

Este trabajo aborda parcialmente la problemática causada por el uso indiscriminado de suelos agrícolas afectados por extracciones mineras de sulfuros metálicos. En concreto, se ha evaluado el grado y tipo de contaminación de los suelos de la mancomunidad de Riotinto (Faja Pirítica Ibérica) y su influencia en la calidad de los productos obtenidos, especialmente en pequeños huertos familiares y en las grandes explotaciones agrícolas de cítricos. Las concentraciones totales de algunos de los elementos analizados superan los valores del fondo geoquímico para suelos de Andalucía, e incluso en ocasiones, los valores del nivel de intervención (percentil 95). Los niveles más elevados de As (994 ppm), Cu (1160 ppm), Pb (4890 ppm) y Zn (897 ppm) se obtuvieron en los suelos agrícolas de pequeños huertos directamente relacionados con las escombreras de Tharsis y Sotiel, por lo que se puede sugerir que tienen una alta contaminación antrópica. Los contenidos en Cr-Ni-Co, son de origen geogénico. La posibilidad de ab/dsorción de los elementos traza presentes es pequeña, debido a la ausencia de carbonatos y a los bajos porcentajes en filosilicatos y en óxidos de hierro existentes en las muestras analizadas y a su textura arenosa. Las hojas de los cítricos, tienen elevados contenidos en elementos traza. El hecho de que la biodisponibilidad para los suelos de la zona, sea media-alta para Cu, Pb y Zn y media para Ni, Cr-Co y As, puede soportar la idea de que para estos elementos la contaminación esté, al menos parcialmente, ligada a los suelos. Sin embargo al tratarse de leptosoles (pizarras), no es fácil que en condiciones de pH neutro estos elementos estén fácilmente disponibles en ésta zona en concreto, por lo que es probable que hayan sido absorbidos por los estomas de las hojas a partir de altas concentraciones en el material particulado. A partir del contenido total en elementos traza y de su biodisponibilidad se ha valorado el riesgo potencial para el uso agrícola de las zonas mineras, y se han definido dos zonas potencialmente peligrosas.

The extraction of mineral resources brings with it a series of environmental alterations that can at times have very negative consequences. Although there has been increasing awareness of this degradation over the last few decades, it is only now that laws are being modified or new laws passed for the protection of ecosystems. In Spain, the exploitation of metallic mineral deposits and its subsequent abandonment in recent years, particularly in the Iberian Pyrite Belt (in the southwest of the Iberian Peninsula), has had broad repercussions. The intensive mining activity in the Riotinto area since prehistoric times has generated large amounts of scoria, pyrite ash and other leaching materials which continue to cause acidic waters and contaminating elements to enter the Tinto and Odiel River basins. In addition to problems of air, water and soil pollution, the abandoning of the mines in the Pyrite Belt (South Portuguese Zone) has had an important socioeconomic impact, as is the resulting great loss of employment. This has led to the search for alternative sources of income with many turning to agriculture as the new base for social development; hence the intensive growing of citrus and other fruit, and the existence, in places, of traditional subsistence agriculture developing on floodplains near to mining sites. The level of soil pollution has not been taken into account in these cases, nor has its impact on the health of the inhabitants of these areas. Therefore, in agricultural areas in the vicinity of abandoned mines, it is of great interest to learn the current state of the soils where this activity has been implanted, and the sources and types of contaminants derived from mining activity in order to programme its decontamination, where appropriate, according to legislation. In order to know the present and future hazard posed by the soils chemical and mineralogical speciation has been carried out, given that the availability of a metal depends on the phase in which it is found. Bioavailability has also been assessed. This will permit the degree of actual contamination to be evaluated for contaminated soils and plants.

Problemática de los Suelos Afectados por la Explotación de Sulfuros

/ ISABEL GONZÁLEZ DÍEZ / MARÍA LÓPEZ PÉREZ / ANTONIO ROMERO BAENA

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41071. Sevilla

INTRODUCCION A LA PROBLEMÁTICA DE LOS SUELOS AFECTADOS POR EXPLOTACIONES DE SULFUROS EN EL MUNDO

La explotación de los recursos minerales ha sido una de las actividades más importantes para el desarrollo de la humanidad. Desde los tiempos prehistóricos hasta la actualidad la explotación y el uso de rocas y minerales han jugado siempre un papel muy importante en el

desarrollo tecnológico e industrial, e incluso ha estado vinculado al poder económico y social de los pueblos. Desde la revolución industrial, el beneficio y el consumo de estos recursos ha aumentado de forma vertiginosa, y se espera que este aumento continúe en el futuro.

La extracción de estos recursos conlleva una serie de alteraciones medioambientales que a veces pueden llegar a ser muy negativas (ITGE, 1995;

González, 2003). Aunque en las últimas décadas se ha tomado conciencia de este deterioro, es en la actualidad cuando se están modificando leyes, y se han creado otras nuevas para la protección de los ecosistemas. Sin embargo esta legislación no afecta a la minería abandonada, que constituye uno de los principales focos de contaminación.

El abandono de las minas, sin adoptar ningún tipo de medidas de recuperación

palabras clave: elementos traza, suelos agrícolas, explotaciones de sulfuros

key words: trace elements, agricultural soils, sulphide exploitation

ambiental, ha originado numerosos focos de contaminación que afectan a los ríos y suelos del entorno (Salomons, 1995; Merefield, 1995; Macías, 1993 y 1996). La actividad minera en su conjunto produce y/o ha producido toda una serie de contaminantes gaseosos, líquidos y sólidos, que de una forma u otra van a parar al suelo. La génesis del drenaje ácido, uno de los principales problemas asociados a la minería de sulfuros metálicos, y los principales factores físicos, químicos y biológicos que intervienen han sido estudiados ampliamente en los últimos años (Nordstrom, 1982; Fernández-Rubio et al., 1986; Nicholson, 1994; Jambor & Blowes, 1994; Monterroso & Macías, 1998; Nordstrom & Alpers, 1999; Jambor et al., 2000a,b), y se han desarrollado modelos que tratan de evaluar el potencial ácido de los residuos, es decir, predecir el tiempo que puede permanecer la acidez en el medio (Paktunc, 1999).

Dentro de estas alteraciones, el impacto de la minería en los suelos, ha adquirido una gran importancia en la última década, tanto por la propia ocupación del suelo fértil por la explotación, escombreras, plantas de tratamiento etc, como por las alteraciones que se producen durante la actividad minera: depósito de partículas sedimentadas o traídas por las aguas de lluvia y el propio drenaje ácido de minas. Las últimas, de carácter físico, físico-químico y químico, ocasionan en general su infertilidad, o en el peor de los casos, mantienen su fertilidad pero permiten el paso de los contaminantes a la cadena alimenticia, incorporándolos a los tejidos de animales y/o vegetales. En este último caso parte de los elementos traza que son adsorbidos por las raíces pueden acumularse en ellas o bien ser transportados rápidamente a las zonas aéreas donde también se almacenan (Reiman et al., 2001). En las especies vegetales que crecen en suelos contaminados la concentración de los elementos traza puede ser alta, no sólo en las hojas sino también en las ramas (Gratton et al., 2000; Reiman et al., 2001; Robinson et al., 2001) y en ocasiones causar riesgos severos en la salud de la población (Lee et al 2006). A pesar del impacto directo de los contaminantes sobre el suelo, el interés social sobre la protección (y más aún, sobre la recuperación) de éste ha sido muy posterior al manifestado por el aire y el agua, probablemente porque los efectos de esta contaminación no son tan evidentes, sino que se ponen de manifiesto más a largo plazo (Lee et al, 2005).

En la actualidad existen numerosos estudios sobre suelos afectados por explotaciones mineras de los que se deduce que la problemática a nivel mundial es acusada. Es evidente que el estudio de todos los factores que pueden afectar a suelos mineros (gases, líquidos, etc.) es un tema muy amplio, por lo que se van a tratar aquellos relacionados con la contaminación de suelos por elementos traza, en zonas afectadas por la minería de sulfuros. En los países asiáticos, debido a la larga historia minera que se desarrolló en este país en la primera mitad del siglo XX, la contaminación que presentan suelos y aguas de dichos lugares cercanos a las minas es muy alta (Zabowski et al, 2001, Lin, et al., 2005; Lee Ch, 2003; Yefang Sun et al. 2006; Lee et al., 2006, Zhou, J. 2007; Chae Jung, 2008 a y b). En el SW de Corea se han encontrado contenidos de Pb y As en suelos, que eran 90 veces superiores a los valores aceptados internacionalmente para su uso agrícola. Los resultados de biodisponibilidad indicaban que la ingestión regular (por inhalación y por las manos sucias de los agricultores) podía suponer una potencial amenaza para la salud de la población local a largo plazo (Chae Jung, M. 2001; Kim et al. 2002).

En EEUU, Australia y Canadá (Gratton, et al . 2000), existen amplias zonas contaminadas por las explotaciones de mercurio y el drenaje ácido de minas es muy acusado en áreas abandonadas, lo que ha llevado a realizar un atlas de suelos contaminados www.statlab.ias-tate.edu/soils/index.htm. En los países sudamericanos con tradición minera existen estudios relacionado con el grado de contaminación de los suelos cercanos a minas. Concretamente en las minas de San Luis de Potosí (Mexico) se ha comprobado que arsénico y otros metales pesados se dispersan de sus fuentes de contaminación (embalses escombreras, vertederos de residuos de roca y los montículos de escoria), principalmente por: (1) transporte fluvial de residuos mineros a través de arroyos, y (2) transporte eólico de partículas minerales (Razo et al, 2004). En la zona minera de Sta. Bárbara, existe altos contenidos en elementos traza pero la poca disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos es una evidencia de que estos suelos y sedimentos contaminados no representan un riesgo ambiental de consideración bajo las condiciones actuales (Gutierrez Ruiz, 2007). En Minas Gerais , Brasil, se ha detectado que la contaminación por elementos

traza, afecta gravemente a la flora y fauna de la zona , llegando incluso a notarse los efectos adversos en un área de 400 km (Veado et al, 2006).

En Europa, existen numerosos estudios relacionados con los suelos, principalmente debido a que en los últimos años los gobiernos de los países de la Unión Europea han definido los niveles de contaminación sobre los que basar sus legislaciones para diagnosticar, prevenir y reducir la contaminación de los suelos. En Suecia, concretamente en la región de Dalarna, existen minas abandonadas de níquel, y el drenaje ácido de minas, ha llegado a contaminar gravemente los suelos con Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, además de acidificarlos notablemente (Herbet, 1997). En el norte de Somerset en Inglaterra existe una gran contaminación de Pb, Zn, Cu y Cd en suelos cercanos a antiguas minas metálicas (Davies, & Bailing, 1990). En Polonia, concretamente en la zona de Alta Silesia, los suelos presentan una alta contaminación por Cd, Zn y Pb (Dudkia et al., 1995). En Portugal también se están realizando estudios sobre el impacto en el agua, suelos y plantas de minas de cobre abandonadas (Abreu et al., 2008). En la mina abandonada de São Domingos, en el SE Portugal, se ha realizado una cartografía de los suelos contaminados por drenaje ácido de minas (Tavares et al 2008).

En España existen numerosos estudios enfocados a conocer el estado de los suelos en minas abandonadas. En Cartagena, Murcia, donde las actividades mineras y metalúrgicas llevan produciéndose desde la época romana, se analizaron los suelos cercanos a unas minas de plomo y zinc y muestran altos valores de todos los metales analizados (Moreno et al., 2001). En los suelos cercanos al Mar Menor existe una contaminación de Pb-Zn, por material particulado procedente de minas abandonadas, pero se mantienen estables debido al alto contenido en carbonatos de estos suelos (Navarro et al 2008). En el distrito de Almadén, otra zona unida históricamente a la minería, se realizaron estudios de la contaminación por mercurio de suelos y plantas. Las concentraciones de fondo (0,13 ppm Hg) son extremadamente anómalas si se comparan con los niveles de referencia para los suelos, que están por lo general dentro del rango 0,01-0,03 (Molina et al., 2006). La intensa actividad minera a lo largo de la historia en el distrito minero de Sierra Almagrera-Las Herrerías ha llevado consigo la generación de grandes volúmenes de residuos (escombreras, fangos

de flotación, escorias de fundición...) depositados de forma indiscriminada. De todos ellos, destaca por su tamaño la masa de fangos de flotación de El Arteal (más de un millón de m³) con altos contenidos medios de Pb (5428 ppm), As (265 ppm), Zn (2200 ppm), Ba (4,9%), Ag (27,5 ppm), etc. Los suelos desarrollados sobre los materiales aluviales en las inmediaciones de las zonas de acumulación de estos residuos presentan contenidos muy elevados de Pb, As, Ba y puntualmente de Zn y Cd en todos sus horizontes como consecuencia no sólo de la dispersión de los contaminantes sino también por las labores agrícolas (Collado et al 2000). Los residuos acumulados en el área de Linares-La Carolina, presentan altos contenidos en Ag, Pb, As, Sb, Cd, los máximos corresponden a los de Pb (37.000 ppm) que se localizan en suelos cercanos a las escombreras, además suele estar en la fracción intercambiable, lo que constituye un alto riesgo ambiental (Mártinez, 2002).

En la zona de Riotinto también son numerosos los estudios referentes al estado actual del suelo alrededor de las minas abandonadas Chopin et al 2003, Fernández Caliani, et al 2005, López, 2006; Chopin & Alloway 2007 a,b; López et al. 2007; Barba, 2007; Barba et al., 2007, González, et al, 2007, González, et al 2008) Los trabajos publicados ponen de manifiesto la gran concentración de elementos traza de estos suelos. En concreto Chopin & Alloway, (2007) caracterizan los suelos de los alrededores de las minas de Tharsis y de Riotinto, y encuentran elevadas concentraciones de elementos traza, pero restringidas a las inmediaciones de las minas y fundiciones, con una dispersión máxima de 2 km de radio. Barba et al., (2007) realizaron un estudio de los suelos de la zona de Riotinto y al igual que los autores anteriores encuentran elevadas concentraciones de elementos traza potencialmente tóxicos, como plomo, cobre, zinc y arsénico, que en casi todos los casos superaban ampliamente los valores de fondo de los suelos de la zona surportuguesa (Galán et al, 2008) y los umbrales de ecotoxicidad.

Por todo lo comentado podemos considerar que la contaminación de suelos por elementos traza es un tema preocupante y que tiene una amplia distribución mundial. Tampoco se limita a zonas de minería activa, sino que persiste en el tiempo y que puede llegar a ser más grave en minas que actualmente están cerradas, ya que la mayoría de

las veces se han abandonado sin ningún tipo de control y son por tanto focos de contaminación. Por ello, se hace necesario elaborar una pauta de trabajo que lleve implícita una adecuada gestión medioambiental, con especial énfasis en los suelos, ya que con frecuencia se han implantado en las zonas afectadas nuevos usos del mismo.

SUELOS AGRICOLAS AFECTADOS POR LAS EXPLOTACIONES MINERAS DE RIOTINTO (ESPAÑA)

Introducción y objetivos

La contaminación de los suelos, sedimentos y aguas superficiales del área que ocupa la Mancomunidad de Riotinto, se viene produciendo desde hace siglos (más de dos mil años) por una actividad minera a veces muy intensa y por la falta de control y gestión de los residuos mineros e industriales derivados (residuos de pirita, cenizas, resultantes de la fabricación de ácido sulfúrico, tobas volcánicas, gossan), que se acumulan en enormes escombreras. A partir de estos residuos se ha generado durante mucho tiempo drenajes ácidos (DAM) cargados de sulfatos, arsénico y metales (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, y otros) móviles por el bajo pH de las aguas, que ha contaminado las aguas de los ríos Tinto y Odiel, los suelos y sedimentos próximos, y los sedimentos estuarinos y marinos (Nelson & Lamothe, 1993; Fernández Caliani & Galán, 1996; Hudson-Edwards et al. 1999; Galán et al. 2002 y 2003; Romero et al. 2006; Rufo et al 2007).

Además de los problemas de contaminación del agua y del suelo, el abandono de las minas de la Faja Pirítica (Zona Surportuguesa) ha tenido importantes repercusiones socioeconómicas, como ha sido una gran pérdida de empleos.

Este hecho ha provocado la búsqueda de otras fuentes de ingresos, recurriendo a la agricultura como nueva base para el desarrollo social. Así se han promovido los cultivos intensivos de cítricos y frutales, y en otras ocasiones existen vegas aluviales próximas a los centros mineros donde se desarrolla una agricultura tradicional de autosubsistencia. En ningún caso se ha tenido en cuenta el grado de contaminación del suelo y su implicación en la salud de la población de las zonas. Por lo tanto, en áreas agrícolas cercanas a minas abandonadas es de enorme interés conocer el estado actual de los suelos donde se han implantado estos cultivos, y las fuentes y tipos de contaminantes derivados de la actividad minera para programar su descontaminación, si fuera necesaria, según la legislación

Por todo ello, se ha realizado una investigación de los suelos agrícolas en un área potencialmente contaminada (Figura 1) ya que está afectada por explotaciones mineras desde la época romana. Se ha evaluado el contenido en elementos traza y se han comparado los valores medios con los resultados obtenidos por otros autores en distintos países y los niveles de fondo para las distintas zonas geológicas de la región (Galán et al 2008). Para conocer la peligrosidad actual y futura de los suelos, se ha completado el estudio químico con datos sobre las fracciones asimilables por los seres vivos. Para ello se ha realizado la especiación química y la especiación mineralógica dado que la disponibilidad de un metal depende de la fase en la que se encuentre (Galán, 2003, Vodyanitskii, 2006, Lee, 2006); también se ha valorado, su biodisponibilidad. Además se determinó el contenido en elementos traza en los cítricos del área, y se valoró la influencia de la contaminación del

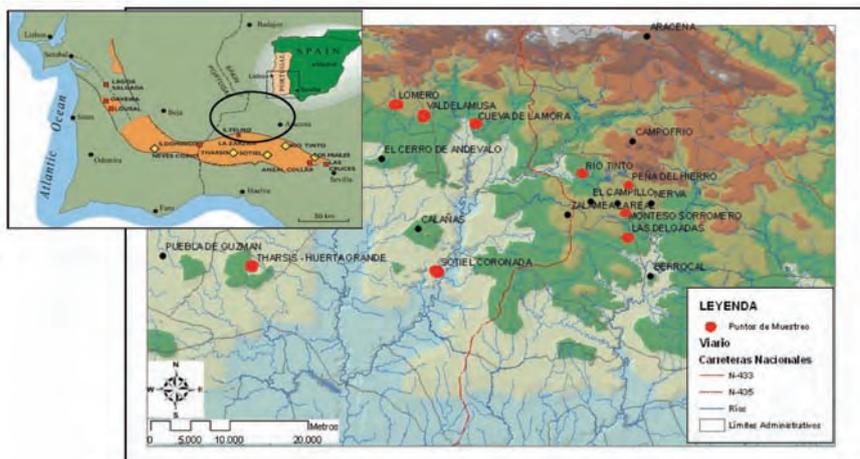


Fig 1. Situación geográfica de las muestras estudiadas.

suelo en las plantas. Todo ello permitirá por un lado evaluar el grado de contaminación real, y por otro ayudará a diseñar estrategias de restauración ambiental de los suelos contaminados.

La finalidad de este trabajo ha sido determinar el contenido total y la movilidad de elementos potencialmente tóxicos en suelos agrícolas y valorar el riesgo que tiene el uso agrícola de estos suelos mediante la realización de una cartografía de las zonas potencialmente más peligrosas. Además se analizó la concentración de elementos traza en las hojas de los cítricos para hacer una comparación con los resultados referentes a suelos.

Materiales y métodos

Se han tomado 28 muestras superficiales (0-20 cm) de suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica (SW peninsular). Las muestras se cogieron en zonas cercanas a las minas (25 muestras) o que pudieran estar afectadas directamente por las mismas (3 muestras). En concreto han tomado en zonas de tradición minera como: Tharsis, Sotiel, Peña del Hierro, Riotinto, Cueva de la Mora, Valdelamusa, Las Delgadas, Monte Sorromero y Embalse del Zumajo.

Dado que la movilidad de los elementos traza depende muy directamente de las características del suelo donde se encuentran (Cambier, 1994; Galán, 2003), se han determinado los siguientes parámetros edáficos: pH, textura, mineralogía de arcillas, para ver su influencia en el comportamiento del suelo. La materia orgánica y el contenido en carbonatos no se han valorado ya que la mayoría de los suelos son leptosoles desarrollados sobre pizarras y rocas volcánicas de la Zona Surportuguesa (Macizo Ibérico). Todos los ensayos se han realizado en la fracción menor de 2 mm, como se detalla en la figura 2.

La determinación de pH se ha realizado mediante un pHmetro microph 2002 (Crisson), calibrado previamente con 2 disoluciones tampón (de pH 4 y pH 7). Para realizar las medidas se han tomado 10 gramos de muestra mezclada con 25 ml de agua destilada, en agitador mecánico durante 10 minutos. El análisis mineralógico se efectuó mediante difracción de rayos-X (DRX), con un equipo Bruker D8 Advance con anticátodo de Cu y condiciones estándar de velocidad 2° $2\theta/\text{min}$ entre 3 y 70° a 30 mA y 40 KV. El estudio de la muestra total se ha efectuado por el método de polvo cristalino

(polvo desorientado) sobre portamuestras de carga lateral. La caracterización de los minerales de la arcilla (filosilicatos) se ha realizado en la fracción menor de 2 micras, por el método del agregado orientado (AO) con tratamientos de etilenglicol (EG), y calentamiento a 550° C. El intervalo estudiado es de 3 a 30° de 2θ . Para estimar los porcentajes minerales identificados en la muestra total y en la menor de $2\mu\text{m}$, se han utilizado los poderes reflectantes propuestos por diversos autores y corregidos para las condiciones de trabajo usadas (Schultz 1964, Barahona 1974, Dinelli y Tateo 2001). Los análisis de elementos mayoritarios se han obtenido mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los análisis de elementos minoritarios se han realizado mediante ICP-OES e INAA (análisis por activación neutrónica).

La especiación química se ha realizado en once muestras de suelos agrícolas, según el esquema metodológico dado por Tessier et al. (1979). La extracción secuencial comprende varias etapas de extracción química en las que se utilizan reactivos de distinta fuerza para separar las especies metálicas en distintas fracciones. El análisis de los elementos traza se realizó mediante técnicas espectrofotométricas. Para la especiación mineralógica, se han seleccionado siete muestras en función de los contenidos en metales traza, óxidos de hierro, filosilicatos y tipo de interstratificados. En ellas, se han identificado por DRX, las fases minerales existentes en los residuos sólidos obtenidos de las distintas extracciones llevadas a cabo según el

protocolo de Tessier. Esas fracciones se han estudiado por microscopía electrónica de barrido (EDAX) y por microsonda de protones (microPIXE).

Biodisponibilidad, para obtener los metales extraíbles en EDTA, las muestras se han tratado con una disolución de EDTA 0.05 M en forma de sal sódica y a pH =7, con agitación continua durante 1 hora. Para obtener los metales extraíbles en agua ácida, las muestras se tratan con agua a pH 1 (acidificada con HNO₃), con agitación continua durante una hora. El extracto, en ambos casos, se analizó mediante técnicas espectrofotométricas.

Con la finalidad de corroborar algunas relaciones observadas entre elementos con similar comportamiento geoquímico en el medio edáfico, se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos mediante un análisis de correlación y un análisis factores principales. También se ha realizado una cartografía con los datos mineralógicos, contenido en elementos mayoritarios, de los potencialmente tóxicos.

Resultados y discusión

Caracterización de los suelos agrícolas

• Parámetros geodáficos

Las muestras tienen porcentajes de grava altos y superan en algunos casos el 50%, por lo que se trata de suelos gravoso-arenosos. Este tipo de suelo tiene baja capacidad de fijación de elementos traza por su carácter arenoso y

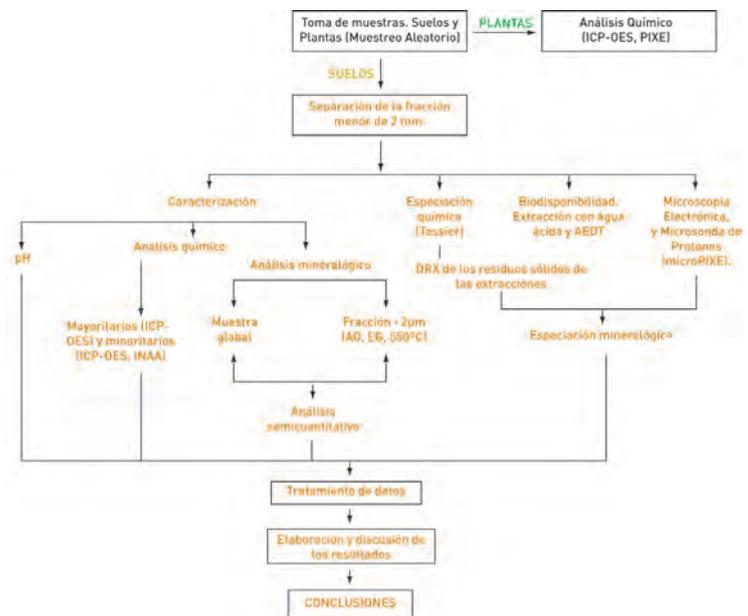


Fig. 2. Esquema metodológico

solamente los correspondientes a la zona de Riotinto, ligeramente más arcillosos, pueden retener una mayor cantidad de estos elementos. El valor de pH es de gran importancia, ya que la concentración de iones hidrógeno modifica la disponibilidad de los elementos traza y de los nutrientes y además puede indicar algunas carencias o alteraciones del suelo (Wen y Allen 1999; Galán 2003). La mayoría de los metales estudiados tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto para As, Mo, y Cr que son más móviles a pH alcalino. En general el contenido en metales divalentes como Cu, Zn, Ni, Co, Cd y Mn decrecen cuando aumenta el pH (Cama, et al. 2005, Abreu, et al 2008). Los valores de pH determinados en esta investigación están comprendidos entre 7.6 y 3.6, los más ácidos corresponden a las muestras tomadas en las inmediaciones de la mina de Peña del Hierro, en Monte Sorromero y en Tharsis (con valores de pH inferiores a 5.5). Estos resultados son comparables a los obtenidos para suelos contaminados de Mexico (Razo et al., 2004) y para los de la zona de Mendips en Inglaterra (Davis et al., 1990).

• *Composición mineralógica y química*

La *mineralogía de las muestras* está formada principalmente por cuarzo, filossilicatos y feldespatos (Tabla 1). Los feldespatos son del tipo plagioclasas cálcicas, esto explica los altos contenidos de calcio obtenidos en los análisis químicos en algunas muestras a pesar de que no se han encontrado carbonatos en las mismas. Hay que destacar también la presencia de hematites y gohética en algunas muestras de Tharsis, Riotinto y Las Delgadas. Los altos valores de óxidos de hierro encontrados en algunas muestras, donde no se ha detectado la presencia de hematites y gohética, hace pensar en la existencia de geles de hierro amorfos, esto es de interés ya que la elevada superficie específica y reactividad química de estos minerales juega un importante papel en la adsorción de elementos traza. La fracción menor de 2µm está constituida por illita y por caolinita/clorita como mayoritarios, aunque también se han identificado esmectitas (Berrocal, Marigenta, Zalamea), en zonas de alteración de rocas volcánicas. En algunos leptosoles (roca madre pizarra) se han identificado interstratificados del tipo clorita-vermiculita (Peña del Hierro y Riotinto) y del tipo illita-esmectitas (Las Delgadas). No se ha detectado la presencia de jarosita en las muestras estudiadas, como ocurre

en otros suelos contaminados, debido a que el pH de las muestras (superior a 3) no permite la formación de este mineral.

	Casos	Media	Mín	Máx	Desviación estándar
Q	28	51.11	16.00	81.00	16.31
Filo	28	33.96	10.00	63.00	12.17
Fds	28	12.28	3.00	50.00	11.84
Dol	28	1.571	0.00	5.00	1.89
Ca	28	0.82	0.00	5.00	1.15
Hem	28	0.39	0.00	5.00	1.03
Sm	28	8.75	0.00	80.00	19.88
V	28	11.85	0.00	60.00	14.32
K	28	9.32	0.00	50.00	13.55
Ch	28	4.28	0.00	15.00	5.22
I	28	64.82	10.00	90.00	24.37
Int Sm/Ch	28	0.71	0.00	20.00	3.77
Int Ch/I	28	0.35	0.00	10.00	1.88

Filo: Filossilicatos; Q: Cuarzo; Fds: Feldespatos; Dol: Dolomita; Hem: Hematites; I: illita; K: Kaolinita; Ch: Clorita; Sm: Esmectitas; Int Ch-Sm: Interstratificados clorita-esmectita; Int I-Ch: Interstratificados illita-clorita.

Tabla 1. Estadística básica de la mineralogía del primer nivel de los suelos estudiados.

Es importante el *contenido en hierro y manganeso* de estos suelos, ya que los óxidos e hidróxidos de estos elementos, si están dispersos en la masa del suelo, pueden ser muy activos, y tienen alta capacidad sorcitiva para algunos metales (Cu, Pb) y As (Galán et al 2003). En las muestras estudiadas el hierro está comprendido entre el 5 y 13% y los óxidos de manganeso están por debajo del 0.30%. Las muestras de las Minas de Tharsis y Sotiel, y algunas tomadas en los alrededores de Riotinto presentan concentraciones de óxidos de hierro superiores a la media (8.18%). Otros óxidos como CaO, K₂O, MgO, Na₂O son inferiores al 5%. La pérdida por calcinación (PC) está comprendida entre el 7 y el 15%. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Chopin et al, 2003, para suelos de Tharsis y con los de Fernández Caliani et al., 2005, Barba et al., 2007 y López et al., 2008, para

otros suelos de la Faja Pírrica con la misma problemática. La distribución espacial de estos elementos permite diferenciar una zona con mayor abundancia de hierro y manganeso en el sur del área de estudio asociado a rocas volcánicas (Figura 3).

Los elementos traza seleccionados para este estudio han sido: As, Cd, Co, Ni, Cu, Pb y Zn, debido a su abundancia en los suelos (Bowen, 1979), a que se movilizan fácilmente (Novotny, 1995), y también porque están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Los contenidos en As están comprendidos entre 19 y 994 ppm. Los valores más altos aparecen en las muestras de Tharsis (994 ppm) y Sotiel (882 ppm) que superan con creces la media (227 ppm), este hecho es lógico ya que estas muestras están afectadas directamente por las escombreras y se pueden considerar como suelos ácidos. Los contenidos en Pb oscilan entre 40 y 4.900 ppm, los valores más altos corresponden a las muestras de Tharsis (2650 ppm) y Sotiel (4.890 ppm). Respecto al Zn, los valores están comprendidos entre 95 y 900 ppm. Los valores de Cu son altos en la mayoría de las muestras, y están comprendidos entre 27 y 1160 ppm, superando el fondo regional (Galán, et al 2008).

Cobalto, Cr, y Ni, que en general no presentan contenidos demasiado altos, superan los del fondo regional en la zona de las Delgadas- Marigenta- Zalamea, estos valores anómalos están posible-

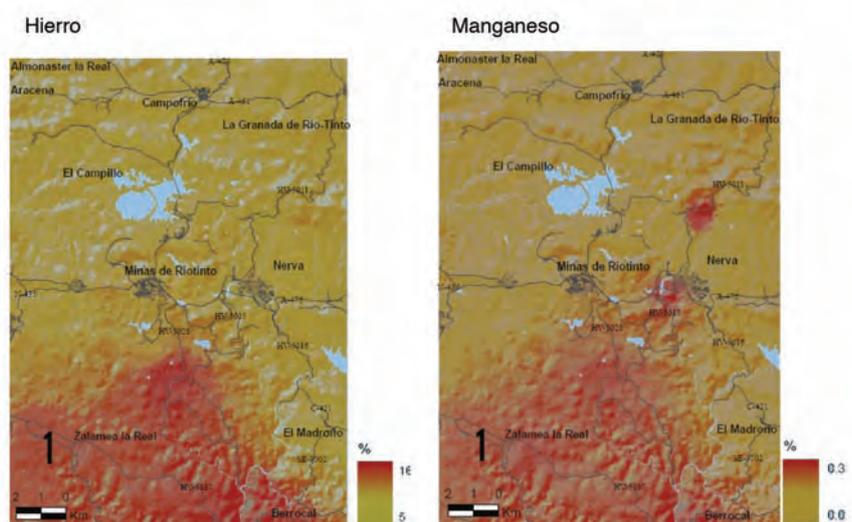


Fig 3. Distribución espacial de óxidos de hierro y manganeso de las muestras estudiadas.

Suelos afectados por explotaciones mineras	As ppm	Cd ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Cr ppm
Corea del Sur (Kim et al., 2002)	23.3-75.9 (47.7)	2.6-6.1(4.3)	40-99 (59)	289-948 (477)	275-568 (384)	—
Corea (Lee, et al., 2006)	64.8-131 (99.6)	—	49.6-50.3 (50)	2-11.3 (6.7)	153-322 (237)	—
China (Zabowski, et al., 2001)	—	4-24 (8)	11-100 (15)	11-380 (15)	33-1600 (52)	48
Somerset, Inglaterra (Davies & Bailing, 1990)	—	0.5-127 (2.1)	2.8-145 (12)	8-1000 (52)	14-8344 (132)	—
Méjico (Razo et al., 2004)	7-1738 (569)	—	—	30-3450 (312)	—	—
"La Unión" España (Navarro et al., 2008)	—	2-322 (41)	36-2255 (332)	0-19 (8)	1.2-53.1 (12.5)	—
"San Quintín" España (Rodríguez, et al., 2008)	—	(3.76)	(57.01)	(393)	(596)	—
"Tharsis" España (Chopin, & Alloway, 2007)	2-1519 (94)	—	20-3090 (216)	18-6350 (172)	45-870 (118)	—
"Riotinto" España (López et al., 2008)	12-204 (68)	0.3-3.2 (0.53)	47-586 (181)	34-605 (177)	72-795 (197)	48-776 (149)
Valores normales mundo (Bowen, 1979)	6	0.35	70	30	35	—
Valores tolerables (Kabata-Pendias & Pendias, 1984)	20	3	100	100	300	54

Tabla 2. Valores mínimos y máximos (media), para algunos suelos cercanos a explotaciones mineras y valores de referencia.

mente asociados a la roca madre (González, et al 2008) . Excepto para el Cd, los valores de los elementos estudiados superan los definidos para el percentil 95 de suelos de Andalucía y el percentil 90 del dominio geológico de la Zona Surportuguesa (Galán, et al 2008).

En los suelos de uso agrícola, no afectados directamente por el drenaje ácido de minas, se puede comprobar que el contenido en elementos traza supera la concentración crítica de ecotoxicidad definida por Kabata-Pendias & Pendias en 1984, excepto para Cd y Zn (Tabla 2). Los valores medios para todos los elementos son del orden de los encontrados para la zona de Tharsis (Faja Pirítica Ibérica) por Chopin & Alloway (2007). Hay que destacar los elevados valores detectados en suelos de Méjico para As y Pb (Razo, et al., 2004), para Pb en Corea del Sur (Kim et al 2002) y para Cu en "La Unión, Cartagena" (Navarro et al 2008). Los suelos que parecen menos afectados por las explotaciones mineras son los de Somerset, Inglaterra y China (Davies, E. & Bailing, 1990; Zabowski, et al., 2001).

Tratamiento estadístico

Los coeficientes de correlación entre los elementos traza analizados, indican que existen asociaciones Cu-Pb-Zn-As y Cr-Ni-Co-Fe (Tablas 3 y 4). Este hecho es muy lógico en la zona Surportuguesa donde existen mineralizaciones de sulfuros masivos asociadas al Complejo vulcanosedimentario, y en ocasiones también existen mineralizaciones filonianas de estos elementos. El análisis de factores pone de manifiesto la existencia de éstas dos asociaciones, que están muy relacionadas con el posible origen de los elementos traza; geogénico para Cr-Ni-Co y antropogénico para Pb-Zn-As-Cu. Hay que destacar que no se han encontrado correlaciones entre los elementos traza analizados y el contenido en filosilicatos como ocurre en suelos con menores niveles de contaminación (Papadopoulos et al. 2007, Bech, et al 2008). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos

para suelos contaminados en Suecia por Herbert, en 1997, donde Pb-Ni-Cu-Zn están asociados a óxidos de hierro cristalino (y/o adsorbidos en la jarosita). En los estudios realizados para suelos contaminados, afectados por las explotaciones mineras, de La Unión (Cartagena, España) se han encontrado asociaciones Pb-Cu-jarosita y Cd-Zn con sulfatos, y no se ha puesto de manifiesto una relación entre los elementos traza y el contenido en filosilicatos. (Navarro, et al 2008).

Variables	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Co	Cr	Fe
Cu	1.00								
Cd	0.56	1.00							
Pb	0.81	0.39	1.00						
Ni	-0.13	-0.15	-0.07	1.00					
Zn	0.60	0.77	0.67	-0.10	1.00				
As	0.69	0.35	0.92	-0.10	0.75	1.00			
Co	-0.14	-0.10	0.15	0.73	0.25	0.27	1.00		
Cr	-0.26	-0.23	-0.14	0.94	-0.17	-0.19	0.74	1.00	
Fe	0.11	-0.02	0.40	0.56	0.32	0.42	0.85	0.58	1.00

Tabla 3. Matriz de correlación de los elementos traza en las muestras estudiadas.

Elemento	Varimax rotated factor loadings	
	Factor 1	Factor 2
Cu	0.840748	-0.093265
Cd	0.647392	-0.125010
Pb	0.916278	0.067878
Ni	-0.169019	0.870814
Zn	0.882436	0.078646
As	0.910778	0.081364
Co	0.130555	0.892078
Cr	-0.264565	0.883246
Fe	0.340580	0.843938
SiO2	-0.154139	-0.725849
Filosilicatos	-0.350414	0.568918
Expl.Var	3.951898	3.938739
Prp.Totl	0.359263	0.358067

Tabla 4. Análisis de factores de elementos minoritarios, sílice y filosilicatos del primer nivel de las muestras.

Magnitud de las anomalías en las zonas estudiadas

La forma más habitual de representar el enriquecimiento de un suelo en elementos traza, y por lo tanto valorar la magnitud de las anomalías, es mediante la expresión del factor de enriquecimiento (FE) del nivel superior de los suelos. Este puede estar definido por la relación entre la concentración total y el valor del fondo geoquímico regional (Background) de cada uno de los elementos para el dominio geológico correspondiente, en nuestro caso la zona Surportuguesa (Galán et al 2008). Valores de FE iguales a 1, indica un origen natural de ese elemento en el suelo, mientras que valores superiores

indican un enriquecimiento, ya sea por causas geogénicas y/o antropogénicas.

Las muestras correspondientes a las zonas mineras de Tharsis y Sotiel (afectadas directamente por el drenaje ácido), son las que presentan mayor grado de enriquecimiento para As, Cu, Pb y Zn (Tabla 5) especialmente la de Sotiel, que supera casi 200 veces el valor de fondo regional para Pb, y 50 veces para As. El resto de elementos traza aparecen en niveles de concentración más bajos, exceptuando algunas muestras del área de Las Delgadas, que presentan factores de enriquecimiento moderados en Cr, Cu, As y Pb.

Para As-Cu-Pb-Zn, el origen de la contaminación es antropogénico, bien porque los suelos están afectados directamente por el drenaje ácido de minas como en el caso del Tharsis y Sotiel, o por contaminación atmosférica durante la etapa de la actividad minera (Copin & Alloway, 2007), ya que las rocas madre analizadas no presentan anomalías geoquímicas en estos elementos (González et al. 2006, 2007). La contaminación por emisión de partículas, ha sido propuesta también para suelos contaminados de Cartagena (Moreno-Grau et al., 2002) y de Corea (Jung, 2008).

Las causas de los valores ligeramente altos de Cr-Ni-Co, son naturales ya que se desarrollan sobre rocas volcánicas con altos contenidos en estos elementos traza (López et al 2008). En general se observa que los factores de enriquecimiento disminuyen con la distancia a las escombreras como ocurre en áreas mineras de Corea, (Lee, 2006; Sun et al 2006)

Los valores de los factores de enriquecimiento obtenidos son mas altos que los encontrados en suelos contaminados de Corea para Pb-As y Cr (Lee, 2006) y para Pb, Zn y Cd (Song et al., 1999) y del orden de los descritos en suelos de la Faja Pirítica Ibérica (Chopin et al., 2003; Fernández Caliani et al, 2005, Chopin & Alloway, 2007).

Muestras	FE As	FE Co	FE Cr	FE Cu	FE Ni	FE Pb	FE Zn
background	20	16	85	31	27	31	72
Cueva de la Mora	6.76	1.35	1.59	7.23	1.33	7.04	3.98
Valdelamusa	1.78	0.59	0.44	4.09	0.42	7.13	5.00
Lomero	1.32	1.06	0.85	3.05	0.44	3.88	3.00
Tharsis 1	26.12	2.41	1.33	9.00	1.13	52.92	11.70
Tharsis 2	58.47	4.12	1.33	20.14	1.20	11.42	15.74
Sotiel 1	21.24	1.53	1.77	29.45	1.56	58.75	6.25
Sotiel 2	51.88	1.12	1.24	52.73	1.07	203.75	10.26
Peña Hierro 1	2.27	1.06	1.49	4.55	1.18	2.08	2.09
Peña Hierro 2	3.54	1.00	1.37	5.05	1.22	2.75	1.86
Riotinto 1	4.63	1.65	1.41	9.64	0.58	7.25	2.58

Tabla 5. Factor de enriquecimiento para muestras se suelos en zonas mineras de la Faja Pirítica.

Especiación química

Debido a la variabilidad de especies químicas en las que pueden aparecer los metales, la extracción secuencial supone un paso importante para poder valorar el impacto potencial que puede suponer el contenido en un determinado elemento en suelos. Los resultados obtenidos al valorar los elementos traza de las muestras mediante extracciones secuenciales son comparables a los valores obtenidos por las técnicas de INAA, ICP-OES. Aunque para algunos elementos se han encontrado valores diferentes, se han aceptado como satisfactorios aquellos cuya suma de los metales en las distintas fracciones, no supere un rango de variación de +/- 10% del total de la muestra (Pickering, 1986, Yan et al, 1999).

Hay que destacar que de los elementos estudiados, sólo el Cd está presente en alta proporción en la fracción intercambiable. De cualquier modo no resulta peligroso dado sus bajos contenidos totales en las muestras estudiadas. El resto de los elementos traza se encuentran mayoritariamente asociados a oxi-hidroxidos de hierro y en la fracción residual. Estos datos confirman la existencia de numerosas especies de oxihidroxidos amorfos con gran capacidad de incorporación de cationes metálicos (Dold, 2003).

En las muestras que presentan los valores más altos de arsénico, éste se encuentra asociado a la fracción de óxidos de hierro y manganeso y el resto en la fracción residual, y son por tanto muy discretas las cantidades unidas a las fracciones de mayor movilidad (Figura 4, la leyenda de la figura es común para las figuras 5-9). El cromo se distribuye en tres fracciones: óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y en el residuo insoluble. El Ni, aparece en todas las fracciones, excepto en dos muestras que está unido a los óxidos de hierro y manganeso y en fracción residual. El Cu, se encuentra presente en todas las fracciones, pero es de destacar que en casi todas las muestras se encuentra mayoritariamente asociado

a la fracción de óxidos de hierro y manganeso (Figura 5). Pb y Zn, aparecen asociados a óxidos de hierro y manganeso y en el residuo insoluble (Figura 6). El hecho de que Zn, Pb, Cu estén parcialmente ligados a la fracción intercambiable, donde los

definido como medio-alto (Rodríguez, et al. 2008). En conclusión, la mayor parte de los elementos analizados, se encuentran adsorbidos en los oxihidroxidos de hierro o en la fracción residual, por lo que las condiciones físico-químicas actuales de los suelos favorecen la inmovilización de los elementos tóxicos analizados, aunque los niveles de concentración de estos contaminantes comportan un riesgo ambiental que debe ser valorado.

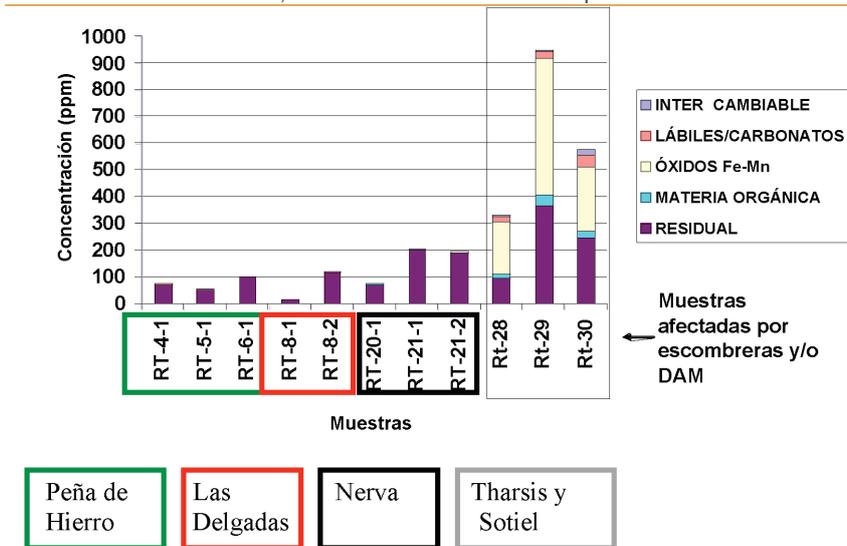


Fig 4. Extracción secuencial de Arsénico en muestras seleccionadas

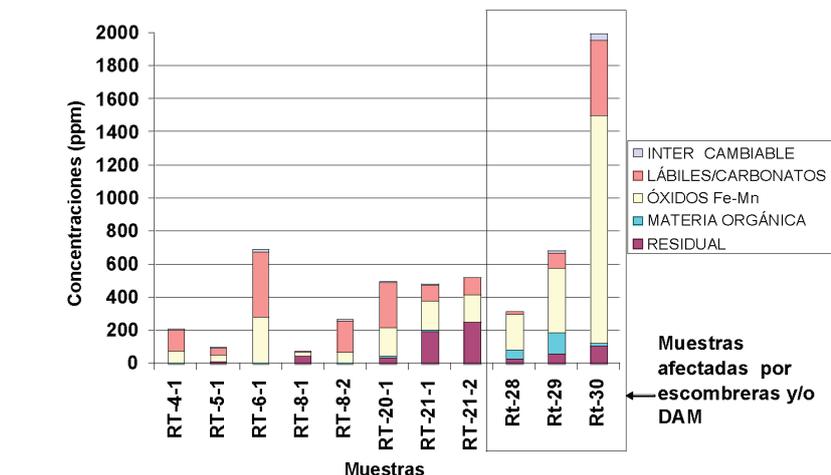


Fig 5. Extracción secuencial de Cobre en muestras seleccionadas

minerales implicados son los filosilicatos y carbonatos, permite suponer que las concentraciones obtenidas se deban a reemplazamientos iónicos de los minerales de la arcilla. Resultados similares se han descrito en suelos afectados por residuos mineros en China y Corea (Zhou, et al, 2007 y Lee, 2006) y en la mina de Pb-Zn de San Quintín (España), en este caso el nivel de riesgo de los suelos, por la alta biodisponibilidad de los elementos analizados, se ha

Ensayos de disponibilidad y biodisponibilidad

Las extracciones con agua ácida han dado positivas para todos los cationes, pero algunos de ellos se presentan disponibles en una concentración prácticamente despreciable. Hay que destacar los altos valores para ciertos metales como el hierro, el manganeso, cinc, cobre y plomo (en algunas muestras alcanza valores de extracción del 40%). Estas altas concentraciones no permiten

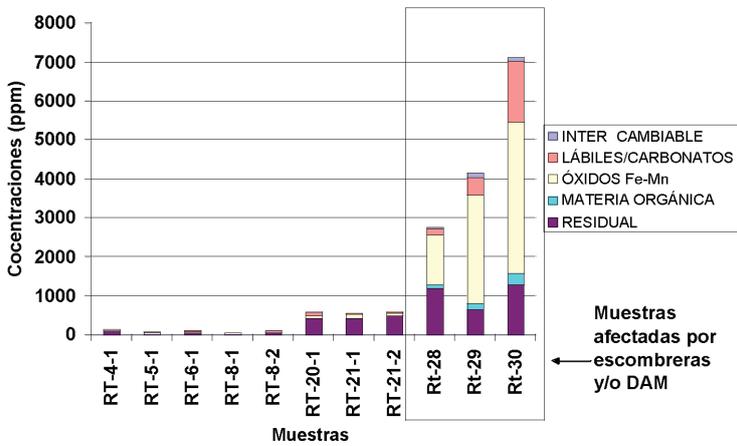


Fig 6. Extracción secuencial de Plomo en muestras seleccionadas

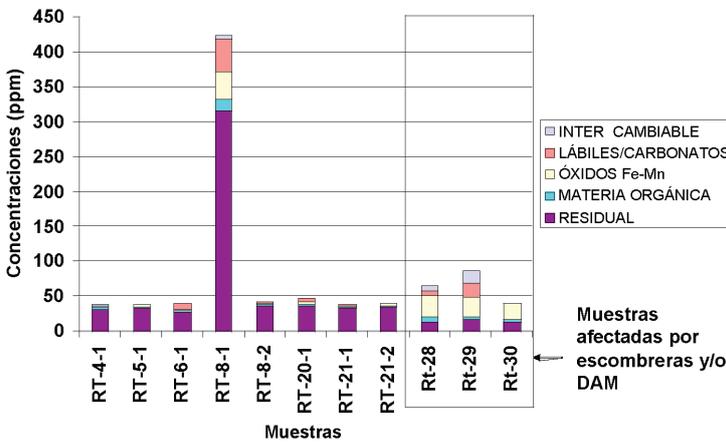


Fig 4. Extracción secuencial de Arsénico en muestras seleccionadas

observar la disponibilidad de los demás metales, por ello se ha realizado una representación, prescindiendo de los elementos mencionados anteriormente (Figura 8). Arsénico y Ni, presentan valores altos de disponibilidad en todas las muestras afectadas directamente por escombreras, posiblemente porque

están asociados a los óxidos de hierro. En las muestras no afectadas por las escombreras, cobalto y níquel son los más móviles, especialmente en la muestra de las Delgadas (RT 8-1), con elevados contenidos en níquel (454 ppm).

Las extracciones efectuadas con EDTA

también han dado positivas para todos los cationes. Como en el caso anterior las cantidades extraídas de ciertos metales como hierro, manganeso, plomo, cinc y cobre son muy altas, por lo que en la representación gráfica se han eliminado las fracciones extraíbles de estos elementos (Figura 9). El As se encuentra disponible en concentraciones elevadas, especialmente en suelos cercanos a las minas de Tharsis (Rt28-29) y Sotiel (Rt-30) que poseían altas concentraciones en elementos traza. En suelos agrícolas y arrozales de Corea, se han encontrado altas concentraciones biodisponibles de As, Cu y Zn, por lo que existe riesgos severos para la salud (Lee et al., 2006).

Especiación mineralógica

Se ha realizado una especiación mineralógica completa, para poder corroborar los resultados obtenidos en la especiación química y biodisponibilidad comentados anteriormente. Para ello se efectuó una caracterización mineralógica por DRX, de cada una de las fracciones extraídas por el método de Tessier, un estudio por SEM en las mismas muestras en las que se ha llevado a cabo la especiación química y biodisponibilidad, y por último, en muestras seleccionadas, se realizó el estudio por microsonda de protones de la fracción menor de 63 micras. La aplicación de la técnica de microsonda de protones en las ciencias del suelo del suelo ha permitido realizar microanálisis químicos cuantitativos que revelan la relación entre los elementos traza y la fase sólida de los suelos. Estudios similares se han llevado a cabo, aplicando la técnica de sincrotrón de tercera generación por Vodyanitskii (2006).

AGUA ÁCIDA

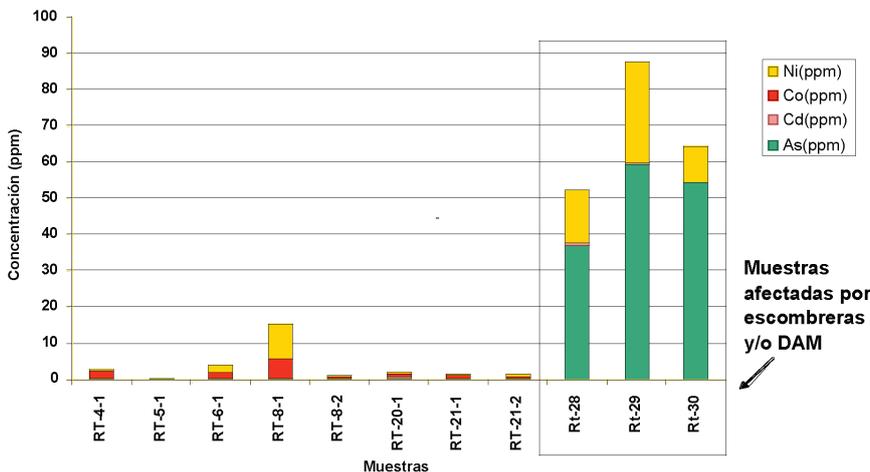


Fig 8. Extracciones con agua ácida en muestras seleccionadas sin Fe, Mn, Pb, Zn y Cu.

Los resultados obtenidos por la caracterización de las distintas facciones por DRX, no han aportado datos que permitan conocer la asociación de los elementos traza a las distintas fases minerales porque la mineralogía de las distintas fracciones es muy similar, y el propio error del método, que oscila en torno al +/- 5%, hace que no se puedan detectar fases minerales presentes en las muestras en bajas proporciones.

El estudio de los suelos mediante SEM ha permitido precisar los resultados obtenidos por DRX, es decir se confirma la presencia de cuarzo, filosilicatos, feldspatos y óxidos de hierro como minerales mayoritarios. Se observa además la presencia de minerales accesorios tales como piritita, barita, zirconio, rutilo, monacita e ilmenita. No se

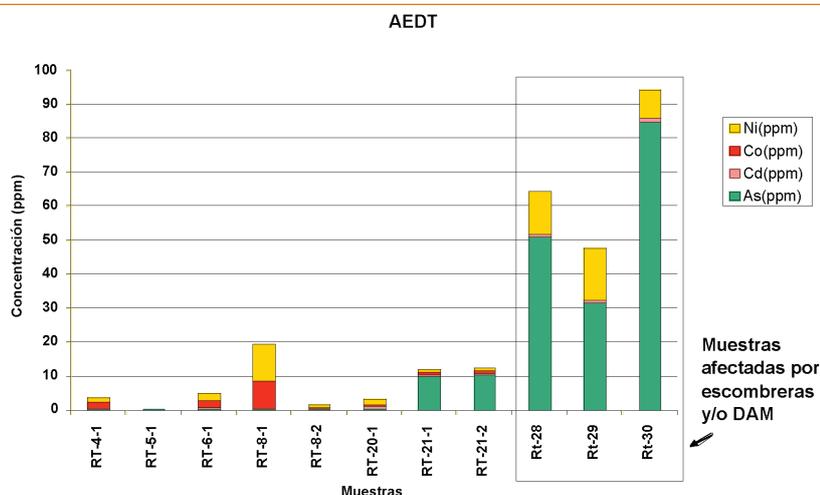


Fig 9. Extracciones con EDTA en muestras seleccionadas sin Fe, Mn, Pb, Zn y Cu.

ha detectado ninguna asociación de los elementos traza con los minerales de la arcilla. Se han encontrado agregados de óxidos de hierro que contienen concentraciones notables de plomo, y en menor proporción de arsénico y antimonio (foto 1). También se han observado cristales aislados de pirita que han sido transformados en óxidos de hierro (hematites) que no llevan asociados elementos metálicos. En algunas muestras se ha identificado galena.

o a cualquiera de los espectros PIXE generados en una región de interés de nuestra elección (generalmente, regiones donde se observa acumulación de elementos). Esto nos permite, cuando se analiza el área de una muestra, donde existe acumulación de un elemento dado, obtener resultados numéricos en esa zona determinada y averiguar así si algún elemento se acumula formando alguna fase mineral. (Tablas 6 y 7),

tras son superiores a 3. El plomo se puede encontrar adsorbido en los óxidos de hierro y manganeso, o adsorbido por las partículas de goetita, pero también formando óxidos de plomo. En suelos contaminados, el Zn se puede encontrar en forma de franklinita $ZnFe_2O_4$ y de willemita Zn_2SiO_4 . (Maskall & Thornton, 1998), en nuestro caso el Zn está fijado a los óxidos de manganeso (birnesita) y a los óxidos de hierro (ferroxihita).

Selección de áreas potencialmente peligrosas para el cultivo

En función de la distribución espacial de los elementos traza estudiados en los suelos, y de su biodisponibilidad, se ha valorado el riesgo potencial para el uso agrícola de las zonas mineras (Figura 11) delimitándose zonas potencialmente peligrosas para el uso agrícola del suelo por los altos contenidos en Cu-Pb-Zn-As en la zona NE y otra zona de riesgo medio por las concentraciones de Cr-Ni-Co en el SW.

Determinación del contenido en elementos traza en las Plantas

En la zona de la Faja Pirítica se ha producido un proceso contrario al de las sociedades modernas, se ha pasado de una sociedad industrializada a una sociedad en la que la agricultura comienza a ser esencial en su economía. Después de superadas las primeras pruebas experimentales y realizados los pertinentes estudios de viabilidad, se puso en marcha del Proyecto Fénix, consistente en la puesta en cultivo de árboles frutales sobre una superficie de 3.000 hectáreas de leptosoles (pizarras) (Ortiz, 2003). La nueva sociedad encargada de la gestión y ejecución del proyecto, se constituyó a finales de 1988, al amparo de los compromisos de ayudas a la inversión provistos en las reuniones tripartitas entre empresa, sindicatos y Junta de Andalucía (www.geocities.com/carrizo.geo). También existen pequeños huertos de particulares donde se cultivan distintos tipos de productos agrícolas. Hay que decir que en ningún caso se realizó un estudio previo, sobre la posible contaminación de los suelos, donde se han implantado estos cultivos. Por ello se ha considerado de interés un estudio foliar para la determinación del contenido en elementos traza en las hojas de las plantaciones de la zona.

La absorción de elementos químicos por las plantas puede realizarse a través de las raíces (principal vía de

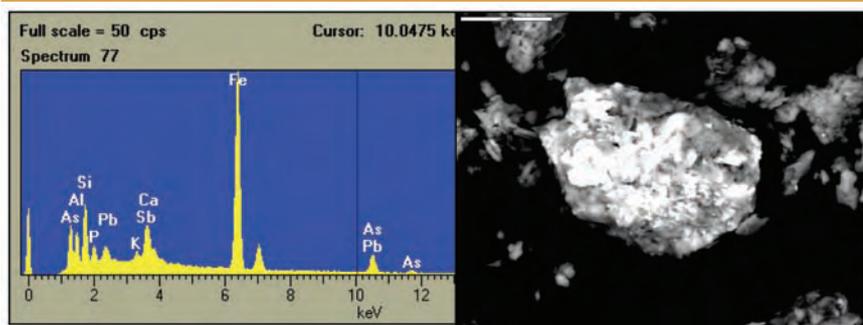


Foto 1. Imagen mostrando un agregado policristalino compuesto por óxidos de hierro, micas, cuarzo y apatito. El espectro muestra picos correspondientes a elementos traza como Pb, Sb, y As.

Con el análisis por microsonda de protones se pueden elaborar los mapas que indican la distribución de los elementos traza. Algunos como el aluminio están uniformemente distribuidos en el área seleccionada (Figura 10). Otros, sin embargo, están acumulados en pequeños gránulos, como por ejemplo silíceo, manganeso, arsénico, cobre, plomo y cinc. Con el fin de dar un carácter cuantitativo a estos resultados, se ha hecho uso del programa de adquisición OMDAQ. Este programa, divide el área analizada en una matriz de 256x256 píxeles, asociando a cada elemento de esta matriz el espectro PIXE correspondiente a esta zona. Así, tenemos acceso al espectro PIXE global de toda la zona estudiada,

En resumen, podemos decir que en algunas de las muestras se ha comprobado que arsénico, plomo y cinc están adsorbidos en los geles de hierro amorfos, este hecho es importante porque no se había puesto claramente de manifiesto con ninguna de las técnicas anteriormente descritas. En otras muestras se ha observado que el Cu, Pb, Zn pueden estar asociados a los óxidos de Mn y Fe, y en ocasiones las asociaciones cobre-azufre y plomo-azufre permite confirmar la presencia de calcopirita y galena. Los datos son comparables con los resultados obtenidos con sincrotrón por Vodyanitskii (2006), para Pb, Zn y As. En nuestro caso el As no se ha encontrado la asociación con jarosita, dado en la jarosita los pH de las mues-

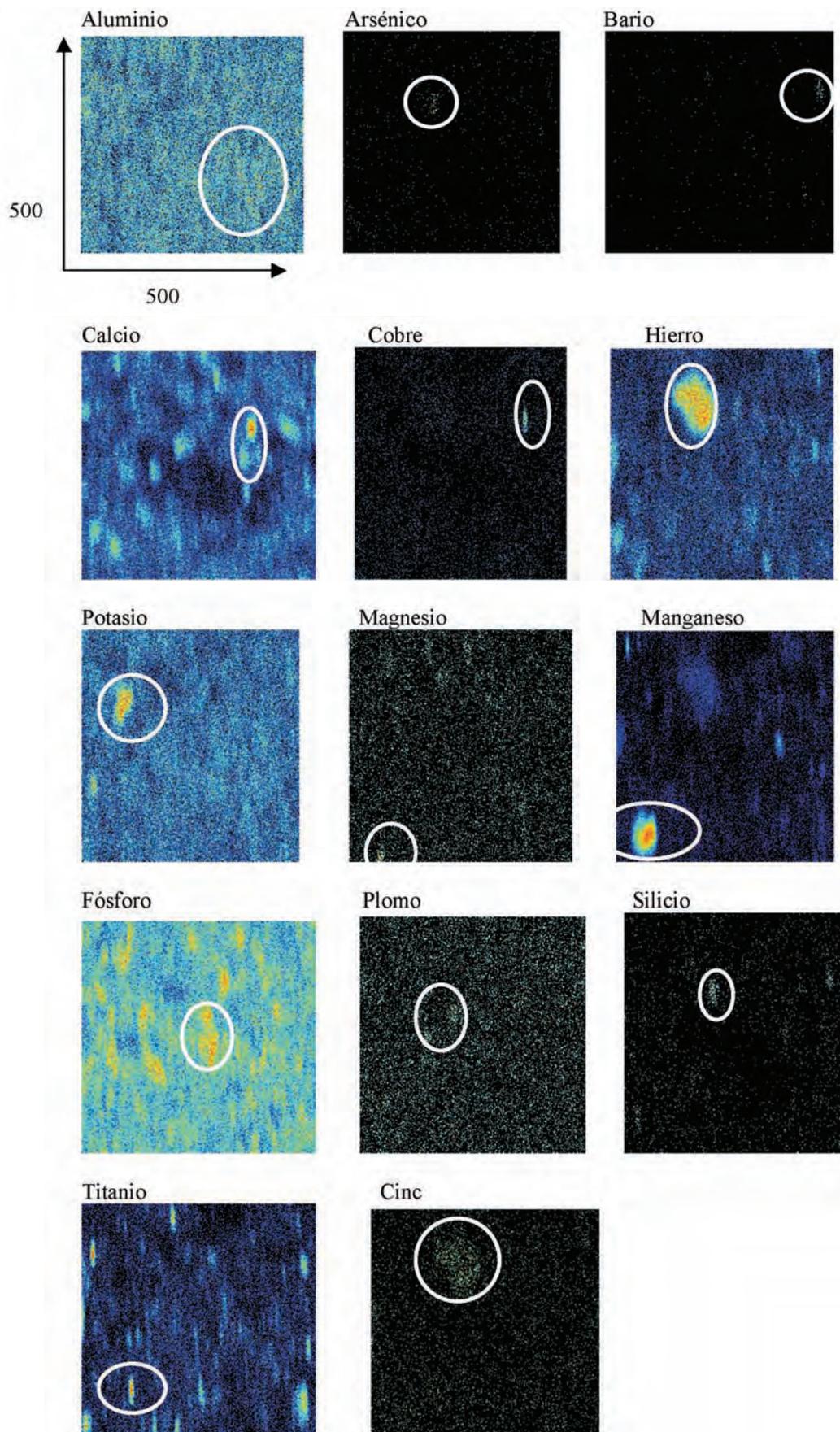


Fig 10. Mapas de composición elemental mediante microPIXE, de la muestra 21

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
RT-21-1 Total	48,6	14,8	7,5	0,2	1,3	1,8	0,4	3,4	0,7	0,8
RT-21-1 Al	49,6	17,1	5,8	0,2	1,2	1,2	0,9	3,7	0,8	0,6
RT-21-1 As	21,2	7,5	31,7	0,1	0,5	1,1	N.D.	1,9	0,4	0,6
RT-21-1 Ca	37,2	14,6	4,7	0,2	1,5	6,0	N.C.	3,3	0,5	1,0
RT-21-1 Cu	37,0	10,5	5,5	0,1	N.C.	1,1	N.D.	2,3	0,4	0,5
RT-21-1 P	31,7	10,1	7,9	0,1	N.C.	3,5	N.D.	2,8	0,5	3,9
RT-21-1 Fe	30,0	9,9	27,9	0,2	1,1	1,3	0,1	2,1	0,5	0,6
RT-21-1 Mg	38,5	6,5	7,2	1,2	5,0	1,3	N.C.	1,6	0,4	N.C.
RT-21-1 Mn	37,7	10,0	9,2	2,6	1,4	2,7	N.C.	2,3	0,6	0,9
RT-21-1 Pb	19,0	6,5	31,4	0,1	0,5	1,0	N.C.	1,7	0,4	0,6
RT-21-1 K	44,2	14,3	3,5	0,1	1,1	1,1	0,2	7,9	0,4	0,6
RT-21-1 Si	69,0	13,3	4,5	0,1	0,9	0,6	N.C.	3,0	0,6	0,5
RT-21-1 Ti	54,1	14,4	7,0	0,2	1,4	1,5	N.C.	3,4	2,8	0,7
RT-21-1 Zn	30,3	9,6	29,8	0,2	1,1	1,4	N.C.	2,0	0,5	0,8

Tabla 6. Análisis químico de los elementos mayoritarios (%) de la muestra global y de las acumulaciones señaladas en los mapas elementales. ND: No determinado N.C.: No cuantificable

Elementos	S	Cu	Zn	As	Zr	Ba	Pb
RT-21-1 Total	1751	496	501	115	157	791	567
RT-21-1 Al	1667	290	452	113	N.C.	N.D.	383
RT-21-1As	1767	658	1837	1849	N.D.	N.D.	4276
RT-21-1 Ba	1800	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	49832	2901
RT-21-1 Ca	1603	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	395
RT-21-1 Cu	14111	5911	N.C.	N.C.	0	N.D.	N.C.
RT-21-1 P	1377	N.C.	579	N.C.	N.C.	N.D.	495
RT-21-1 Fe	1857	472	1362	319	110	820	1061
RT-21-1Mg	N.D.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.D.	N.C.
RT-21-1 Mn	1716	463	530	187	N.C.	N.D.	577
RT-21-1 Pb	N.C.	772	1480	2551	0	N.D.	5806
RT-21-1 Zn	1854	497	1470	355	115	N.C.	1060

Tabla 7. Análisis químico de los elementos minoritarios (ppm) de la muestra global y de las acumulaciones señaladas en los mapas elementales. ND: No determinado, N.C.: No cuantificable

entrada) o a través de los estomas de las hojas, tras adherirse a las mismas por deposición atmosférica (Madejón, 2003). Parte de los elementos traza que son adsorbidos por las raíces pueden acumularse en ellas o bien ser transportados rápidamente a las zonas aéreas donde también se almacenan (Reiman et al., 2001). En las especies vegetales que crecen en suelos contaminados la concentración de los elementos traza puede ser alta, no sólo en las hojas sino también en las ramas (Gratton et al., 2000; Reiman et al., 2001; Robinson et al., 2001). Sin embargo en plantas leñosas, el análisis de los elementos traza se enfoca a las hojas (Puga et al., 2006), por ello el análisis foliar se considera actualmente como una referencia indispensable para determinar tanto las necesidades de abonado de las plantaciones como los estados carenciales de microelementos, e incluso para determinar su posible contaminación. Esto se debe a que dan una indicación precisa de la absorción de los diferentes elementos por la planta, ya que las hojas son muy sensibles a los cambios de composición del medio nutritivo.

		Niveles nutritivos estándar (% peso seco)				
		Muy bajo	Bajo	Normal	Alto	Muy alto
Naranjos	N	<2.30	2.30-2.50	2.51-2.80	2.81-3.00	>3.00
	P	<0.10	0.10-0.12	0.13-0.16	0.17-0.20	>0.20
	K	<0.50	0.50-0.70	0.71-1.00	1.01-1.30	>1.30
Clementinos	N	<2.20	2.20-2.40	2.41-2.70	2.71-2.90	>2.90
	P	<0.09	0.09-0.11	0.10-0.15	0.16-0.20	>0.19
	K	<0.50	0.50-0.70	0.71-1.00	1.01-1.30	>1.30
Satsumas	N	<2.40	2.40-2.60	2.61-2.90	2.91-3.10	>3.10
	P	<0.10	0.10-0.12	0.13-0.16	0.17-0.20	>0.20
	K	<0.40	0.40-0.60	0.61-0.90	0.91-1.15	>1.15

Tabla 8. Niveles nutritivos de nitrógeno, fósforo y potasio en análisis foliares de cítricos.

La interpretación del análisis foliar se realiza comparando los resultados obtenidos con los valores foliares estándar previamente establecidos para cada elemento (Tablas 8, 9 y 10) (Legaz et al., 1995). Los niveles denominados bajos, indican que la planta no está

	Niveles nutritivos estándar (% peso seco)				
	Muy bajo	Bajo	Normal	Alto	Muy alto
Ca	<1.6	1.6-2.9	3.0-5.0	5.1-6.5	>6.5
Mg	<0.15	0.15-0.24	0.25-0.45	0.46-0.90	>0.90
S	<0.14	0.14-0.19	0.20-0.30	0.31-0.50	>0.51

Tabla 9. Niveles nutritivos de calcio, magnesio, y azufre en análisis foliares de cítricos.

absorbiendo el elemento nutriente de forma plenamente satisfactoria y, aun-

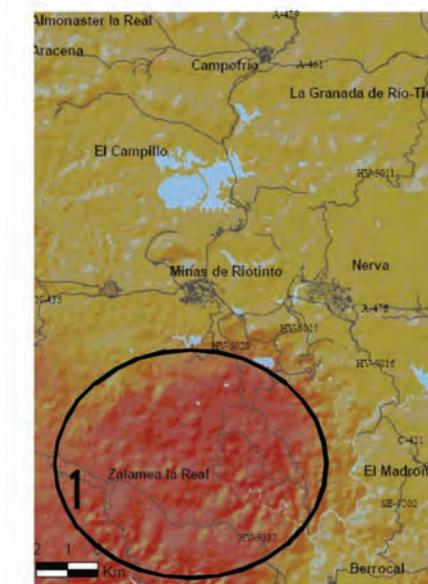
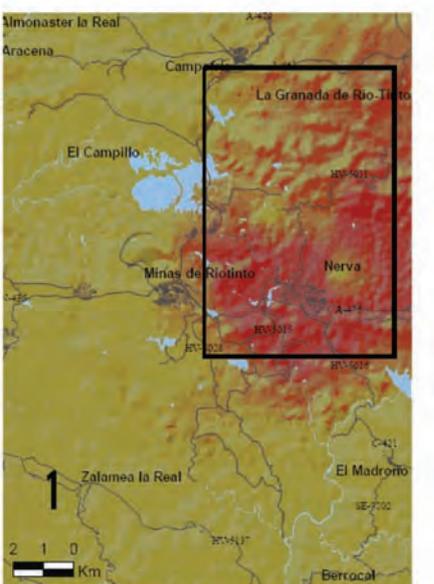


Fig 11. Áreas seleccionadas como peligrosas para el cultivo en la zona afectada por la explotación minera de Riotinto

que no obligatoriamente, deben producirse alteraciones importantes en el desarrollo vegetativo y la productividad.

Los considerados óptimos (por su abundante disponibilidad en el suelo en estado asimilable, por un exceso de fertilización (Legaz et al., 1995) y/o por contaminación). En estas circunstancias puede producirse una disminución de la calidad del fruto y también la aparición de carencias por antagonismos en la absorción de otros nutrientes. Adicionalmente, la acumulación excesiva de algunos elementos en los tejidos puede producir efectos tóxicos,

con graves repercusiones en el desarrollo y la producción e incluso suponer



una potencial amenaza para la salud de la población local a medio y largo plazo.

El análisis de suelo y el análisis foliar son técnicas que deben ir asociadas ya que uno no sustituye al otro. Las dos son herramientas de mucha utilidad en el diagnóstico del estado nutricional de los cultivos. En nuestro caso, el análisis foliar se utilizará como técnica de diagnóstico del estado general de los cultivos en la zona minera de Riotinto.

Los análisis químicos de las hojas de cítricos estudiadas tienen valores excesivamente altos para algunas muestras (Tablas 11 y 12). En aquellas hojas en las que se obtuvieron valores anormalmente elevados se realizó un segundo muestreo, para descartar un posible contaminación puntual derivada de un abuso de fertilizantes en la época del muestreo. Como se puede observar, los resultados en ambos casos son del mismo orden y anómalos, ya que los valores normales para las hojas de cítricos se superan ampliamente.

	Niveles nutritivos estándar (% peso seco)				
	Muy bajo	Bajo	Normal	Alto	Muy alto
Fe	<35	35-60	61-100	101-200	>200
Zn	<14	14-25	26-70	71-300	>300
Mn	<12	dic-25	26-60	61-250	>250
B	<21	21-30	31-100	101-260	>260
Cu	<3	3-5	6-14	15-25	>25
Mo	<0.06	0.06-0.09	0.10-0.30	3.1-100	>100

Tabla 10. Niveles nutritivos de hierro, zinc, manganeso, boro, cobre y molibdeno en análisis foliares de cítricos.

Los contenidos elevados en aluminio, magnesio, y calcio en las muestras de hojas de cítricos de Nerva y Peña de Hierro (RT- 25, 26 y 27), tienen que

839 ppm), Cd (hasta 2.16 ppm) y As (hasta 5 ppm), pueden proceder de los suelos donde se desarrollan los cultivos (Tabla 14), y/o de la contaminación atmosférica de partículas procedentes de escombreras cercanas situadas el NE de la zona mues-

treada.

El hecho de que la biodisponibilidad para los suelos de la zona, sea media-alta

dirección NW-SE, por lo que también pueden estar afectados por el material particulado atmosférico. En Corea se ha estudiado el contenido en elementos traza en suelos agrícolas con cultivos de arroz y de hortalizas, y en las plantas y granos de arroz, en zonas afectadas por explotaciones mineras, y no han encontrado correlación entre el nivel de contaminación de las plantas y la distancia a las escombreras, pero el índice de contaminación de los suelos era muy elevado (Kim et al, 2002; Lee et al 2006). En conclusión el origen de los elevados contenidos en elementos no está claro y será objeto de estudios posteriores pero se puede pensar que al menos parcialmente existe una contaminación por partículas atmosféricas en esa zona en concreto.

CONCLUSIONES

Los suelos agrícolas del entorno de Riotinto presentan elevadas concentraciones de elementos traza como As, Cu, Pb y Zn, que superan ampliamente los valores del fondo geoquímico regional y local. Esto indica la existencia de una contaminación antropogénica, especialmente en pequeños huertos privados de Tharsis y Sotiel. Otros elementos de origen geogénico presentan concentraciones similares a la de los fondos geoquímicos locales.

La posibilidad de adsorción de los elementos traza presentes es pequeña, debido a la ausencia de carbonatos y a los bajos porcentajes en filossilicatos y en óxidos de hierro existentes en las muestras analizadas y a su textura arenosa. La mayoría de los elementos minoritarios se encuentran en la fracción residual o están ligados a la fracción de óxidos de hierro y manganeso, por lo que las condiciones físico-químicas actuales de los suelos favorecen la inmovilización de los elementos tóxicos analizados. No obstante, la biodisponibilidad que presentan algunos elementos como As, Cu, Ni, Pb y Zn indican un riesgo potencial para la agricultura, lo que ha permitido delimitar dos áreas potencialmente peligrosas para el uso agrícola del suelo

En efecto, algunos cultivos de cítricos, tienen elevados contenidos en elementos traza como As, Cd, Co, Ni y Zn. El hecho de que estos elementos presentan cierta biodisponibilidad indica que pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas, si bien, también pueden proceder del material particulado atmosférico y ser absorbidos por los estomas de las hojas. El origen

Elementos Unidades	Na %	Mg %	Al ppm	Si %	K %	Ca %	Sc ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe %
Campillo 1	0.01	0.26	9	<0.2	0.48	1.5	3	<1	13.9	0.01
Campillo 2	0.01	0.53	37	<0.2	0.17	2.6	3	<1	18.0	0.01
Peña de Hierro 4	0.09	0.19	211	<0.2	0.44	0.2	7	<1	200.0	0.02
Peña de Hierro 5	<0.01	0.19	4	<0.2	0.41	2.5	2	<1	36.4	0.02
Peña de Hierro 6	<0.01	0.31	<2	<0.2	0.70	0.5	2	<1	4.2	<0.01
Las Delgadas 7	0.01	0.19	19	<0.2	0.82	1.4	4	<1	24.3	0.01
Las Delgadas 8	<0.01	0.33	6	<0.2	0.66	1.7	4	<1	14.8	0.01
Zumajo 9	<0.01	0.30	<2	<0.2	0.45	1.7	3	<1	4.5	<0.01
Marigenta 14	<0.01	0.31	<2	<0.2	0.45	1.8	3	<1	14.6	0.01
Nerva 25	0.36	3.83	1530	0.4	1.60	32.5	63	5	585	0.22
Peña de Hierro 26	0.43	4.83	1420	0.3	1.60	24.7	109	4	348	0.25
Peña de Hierro 27	0.27	7.92	1630	0.2	1.60	28.3	67	4	291	0.24
Nerva 25(2)	0.2	3.84	1590	< 0.2	1.60	32.8	63	3	240	0.25
Peña de Hierro 26 (2)	0.23	6.96	1060	< 0.2	1.60	30.0	87	2	216	0.22
Peña de Hierro 27 (2)	0.32	7.05	1310	< 0.2	1.60	32.4	101	2	282	0.27

Tabla 11. Análisis químicos de elementos mayoritarios en las muestras de las hojas de cítricos en Riotinto. En gris oscuro se dan los valores anormalmente altos y gris más claro los correspondientes al segundo muestreo.

Elementos Unidades	Co ppm	Ni ppm	Sr ppm	Ba ppm	Ag ppm	Cd ppm	Zn ppm	As ppm	Se ppm	Rb ppm
Campillo 1	0.05	<5	19.1	37	<0.2	<0.01	15	<1	<1	1.52
Campillo 2	0.06	<5	114.0	52	<0.2	<0.01	27	<1	<1	0.35
Peña de Hierro 4	0.29	<5	2.8	10	<0.2	0.03	21	<1	<1	1.38
Peña de Hierro 5	0.11	<5	45.5	110	<0.2	1.06	23	<1	<1	0.86
Peña de Hierro 6	0.04	<5	27.3	44	<0.2	<0.01	8	<1	<1	9.47
Las Delgadas 7	0.08	<5	17.4	60	<0.2	<0.01	25	<1	<1	5.56
Las Delgadas 8	0.07	13	46.0	56	<0.2	<0.01	5	<1	<1	1.69
Zumajo 9	0.05	12	35.1	8	<0.2	<0.01	4	<1	<1	3.42
Marigenta 14	0.07	<5	56.4	74	<0.2	<0.01	8	<1	<1	0.76
Nerva 25	1.20	27	352.0	446	< 0.2	2.16	839	2	< 1	20.7
Peña de Hierro 26	1.15	33	444.0	1210	< 0.2	0.07	310	5	< 1	93.7
Peña de Hierro 27	2.79	50	1610.0	1130	< 0.2	0.19	205	3	< 1	91.3
Nerva 25(2)	1.33	39	420.0	526	< 0.2	1.46	453	3	2	26.1
Peña de Hierro 26 (2)	1.00	38	890.0	1220	< 0.2	0.2	273	2	< 1	90.8
Peña de Hierro 27 (2)	1.95	55	829.0	1160	0.2	0.4	434	3	1	60.5

Tabla 12. Análisis químicos de las muestras de las hojas de cítricos en Riotinto. En gris oscuro se dan los valores anormalmente altos y gris más claro los correspondientes al segundo muestreo.

estar relacionados con los fertilizantes, y/o plaguicidas añadidos, especialmente el Ca, ya que tanto los suelos (Tabla 13) como las escombreras del entorno presentan muy bajos contenidos de este elemento (Romero et al 2006).

para de Cu, Pb y Zn y media para Ni, Cr-Co y As, puede soportar la idea de que para estos elementos la contaminación puede proceder directamente de los suelos al ser absorbidos por las plantas. Por otra parte se ha detectado una correla-

Muestras Unidades	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
Nerva 25	61.04	18.85	4.86	0.012	0.48	0.22	0.41	3.60	0.93
Peña de Hierro 26	58.82	18.16	7.08	0.035	0.96	0.09	0.41	3.05	0.94
Peña de Hierro 27	56.74	19.62	7.50	0.059	1.04	0.52	0.45	3.41	1.00

Tabla 13. Concentración de elementos mayoritarios en los suelos correspondientes a las muestras de plantas con altos contenidos en elementos traza.

Muestras Unidades	Cu (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Co (ppm)	Cr (ppm)
Nerva 25	170	0.8	108	18	79	88	5	100
Peña de Hierro 26	317	0.3	174	44	89	142	14	97
Peña de Hierro 27	250	0.5	116	46	108	81	19	89

Tabla 14. Concentración de elementos traza de los suelos correspondientes a las muestras de plantas con altos contenidos en trazas.

Los elevados contenidos en Mn (216-585 ppm), Cr (5 ppm), Co (hasta 2.69 ppm), Ni (hasta 55 ppm), Sr (1610 ppm), Ba (hasta 1220 ppm), Zn (hasta

ción directa entre el grado de contaminación de las plantas y la distancia a las escombreras, así como a la dirección de los vientos predominantes en la zona con

de los elevados contenidos en elementos traza no está claro y será objeto de estudios posteriores pero se puede pensar que al menos parcialmente existe una contaminación por partículas atmosféricas en esa zona en concreto.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto "Evaluación de la contaminación de suelos afectados por actividades mineras: Problemática ambiental existente en el área de Riotinto (España)", subvencionado por el Ministerio (CTM2005-05832).

REFERENCIAS

Abreu, M.M., Matias, M.J., Clara, M., Magalhães, F., & Basto, M.J. (2008): Impacts on water, soil and plants from the abandoned Miguel Vacas copper mine, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 161-170.

Barba, C. (2007): Especiación química y mineralógica de elementos traza de origen minero en suelos agrícolas. Trabajo realizado para la obtención del Diploma de Estudios avanzados, Universidad de Huelva.

Barba Brioso C, Sánchez Blanco E & Fernández Caliani JC (2007): Efectos del drenaje ácido de minas sobre la composición química y mineralógica de suelos agrícolas. Una aproximación experimental. In: Bellinfante N, Parrales IA, Jordán A and Martínez-Zavala L (eds). *II Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo*. Huelva, Spain, 61.

Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 398 pp

Bech, J., Tume, P., Longan, L., Reverter, F., Bech, J., Tume, L. & Tempio, M. (2008): Concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Al, and Fe in soils Manresa, NE Spain. *Environmental Monitoring and Assessment*. DOI 10.1007/s1061-007-0035-2.

Bowen, HJM. (1979): *Plants and the chemical elements*. Academic Press, London. 324 pp

Cama J, Ayora C, Querol X & Moreno N (2005): Metal adsorption on caliz from pyrite contaminated soil. *Journal of Environmental Engineering* 131, 1052-1056.

Collado Fernández, D., Sánchez Garrido J., Navarro Flores, A. & del Moral Torres, F. (2000): Suelos desarrollados sobre materia-

les aluviales afectados por actividades mineras en la zona de El Hártela (Cuevas de Almanzora, Almería). *Edafología*. Volumen 7-3. 217-225.

Chae Jung, M. (2001): Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry* 16,1369-137.

-, (2008a): Contamination by Cd, Cu, Pb, and Zn in mine wastes from abandoned metal mines classified as mineralization types in Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 205-217.

-, (2008b): Heavy metals concentrations and factor affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korea Cu-W mine. *Sensors*, 8, 2413-2423.

Chopin, E., Black S, Hodson, M.E., Coleman, M.L. & Alloway B.J. (2003): A preliminary investigation into mining and smelting impacts on trace element concentrations in the soils and vegetation around Tharsis, SW Spain. *Mineralogical Magazine*, 67, 279-288.

Chopin, E.I.B. & Alloway, B.J. (2007): Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of The Total Environment*, 373, 488-500

Davies, E. & Bailing, R. (1990): Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environmental Geochemistry and Health*, 12, 291-300.

Dinelli E., Tateo T. (2001): Sheet silicates as effective carriers of heavy metals in the ophiolitic mine area of Vigonzano (Northern Italy). *Mineralogical Magazine*, 65, 121-132.

Dold, B. (2003): Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*. 80, 55-68.

Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A., & Witek, T. (1995): Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland. *Journal of Geochemical Exploration*, 52,237-250.

Fernández Caliani, J.C. & Galán, E. (1996): Impacto ambiental de la minería en el devenir histórico de la comarca de Riotinto (Huelva). *Geogaceta* 20,1168-1169.

-, González, I., Aparicio, P., Barba, C., & Galán, E. (2005): Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica, *Macla* 3, 73-74

Fernández Rubio, R., Fernández Lorca, S., & Arlegui, J.E., (1986): Abandono de minas. Impacto hidrológico. ITGE, Madrid, 267 pp.

Galán, E. (2003): *Mineralogía Aplicada*. Síntesis, S.A, Madrid, 429 pp.

-, Gómez Ariza, J.L., González, I., Fernández Caliani, J.C., Morales, E. & Giraldez, I. (2003): Heavy metals partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18:409-421.

-, Fernández Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., & Romero, A. (2008): Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*. 1, 1-18

González, I. (2003): Impacto ambiental provocado por la extracción de minerales. In: Galán E (ed) *Mineralogía Aplicada*. Síntesis S.A., Madrid. 225-249.

-, Romero, A., & Galán, E. (2004): Environmental aspects of waste dumps at the Peña de Hierro Mine (Iberian Pyrite Belt SW Spain). In: *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*. Pecchio, M., Andrade, F.R., D'Agostino, L.Z., Kahn, H., Sant Agostino, L.M., & Tasinari, M.I. (Eds.). Volumen I. pp: 419-422 .

-, López, M. & Galán, E. (2006): Contaminación por metales en suelos agrícolas afectados por la actividad minera de sulfuros polimetálicos (Faja Pirítica Ibérica), *Macla* 6, 245-248.

-, -, Romero, A. & Galán, E. (2007): Consideraciones químico-mineralógicas sobre la movilidad de elementos tóxicos en suelos afectados por explotaciones mineras de sulfuros (Faja Pirítica Ibérica). *Libro de Resúmenes Reunión SEA*. 22-24.

-, -, -, -, Fernández Caliani, J.C. & Aparicio, P. (2008): Consideraciones mineralógicas sobre la movilidad de elementos tóxicos en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de sulfuros (Faja Pirítica Ibérica). *Geotemas*, 25, 72-78

Gratton, W.S., Nkongolo, K.K., Spiers, G.A., (2000): Heavy metal accumulation in soil and Jack pine (*pinus Banksiana*) needles in

- Sudbury, Ontario, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 550-557.
- Gutierrez Ruiz, M. (2007): Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 24, 170-184
- Herbet R.B., (1997): Partitioning of heavy metals in podzol soils contaminated by mine drainage waters, Dalarna, Sweden. *Water, Air, & Soil Pollution*, 96, 39-59
- Hudson Edward, K., Schell, Ch. & Mackl, M. (1999): Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030
- Huigueras, P. & Oyarzun, R. *Curso de Minería y Medio Ambiente.*
<http://www.uclm.es/users/higueras/mam/>
- ITGE (1995): Contaminación y depuración de suelos. *Publicaciones del ITGE.* 330 pp.
- Jambor, J.L. & Blowes, D.W., (1994): *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Short Course Handbook, Vol. 22. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, 438 pp.*
- _, _, & Ptaceck, C.J. (2000a): Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. En: Vaughan, D.J., Wogelius, R.A., (Eds.). *Environmental Mineralogy. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, 2. Eötvös University Press, Budapest, 255-290.*
- _, Nordstrom, D.K., & Alpers, C.N. (2000b): Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. En: Alpers, C.N, Jambor, J.L, Nordstrom, D.K. (Eds.) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance. The Mineralogical Society of America, Washington, 305-350.*
- Kim, J., Kim, K., Lee, J., Lee, J. & Jenny Cook, J. (2002): Assessment of As and Heavy Metal Contamination in the Vicinity of Duckum Au-Ag Mine, Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 24, 213-225
- Kabata-Pendias, A. (2001): Trace elements in soils and plants. CRC Press. 436 pp.
- Lee, Ch. (2003): Assessment of contamination load on water, soil and sediment affected by the Kongjujeil mine drainage, Republic of Korea. *Environmental Geology* 44:501-515
- Lee, S. (2006): Geochemistry and partitioning of trace metals in paddy soils affected by metal mine tailings in Korea *Geoderma*, 135, 26-37
- Lee, J., Chon, H.T., & Kim, K. (2005): Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environmental Geochemistry and Health*; 27, 185-191
- Lee, S., Lee, B., Kim, J. Kim, J. & Lee, J. (2006): Human Risk Assessment for Heavy Metals and as Contamination in the Abandoned Metal Mine Areas, Korea *Environmental Monitoring and Assessment*, 119, 233-244
- Legaz, F., Serna, M.D., Ferrer, P., Cebolla, V. & Primo-Milla, E. (1995): Análisis de hojas, suelos y aguas para diagnóstico nutricional de plantaciones de cítricos. *Procedimiento de toma de muestras. Generalitat Valenciana. Conselleria d'Agricultura, Pesca i Alimentació. Generalitat Valenciana, 26 pp.*
- Lin, C., Tong, X., Lu, W., Yan, L., Wu, Y., Nie, C., Chu, C. & Long, J. (2005): Environmental impacts of surface mining on mined lands, affected streams and agricultural lands in the Dabaoshan mine region, southern China. *Land Degradation and Development*, 16: 463-474
- López, M. (2006): Estudio de la contaminación por metales pesados en suelos agrícolas de la comarca minera de Riotinto. Trabajo de investigación, para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados, Universidad de Sevilla.
- _, González, I. & Romero, A. (2008): Trace Elements Contamination of Agricultural Soils Affected By Sulphide Exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environmental Geology*, 54, 805-818
- Macías, F. (1993): Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. En: Ortiz Silla, R., (Ed.). *Problemática Geoambiental y Desarrollo*, Tomo I. 53-74. V Reunión Nacional de Geología. Ambiental y Ordenación del Territorio. Murcia.
- _, (1996): Los suelos de mina: Su recuperación. En: Aguilar, J., Martínez, A. y Roca, A., (Eds.). *Evaluación y Manejo de Suelos*, 227-243.
- Madejón, P. (2003): Elementos traza y nutrientes en álamo blanco tras el vertido tóxico de las minas de Aznalcollar. *Invest. Agrar.; Sist. Recur. For.* 12, 19-32.
- Martínez, J. (2002): Caracterización geoquímica y ambiental de los suelos del sector minero de Linaes. Tesis doctoral de la Universidad Politécnica de Madrid
- Maskall, J.E. & Thornton, I. (1998): Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks as historical lead smelting sites. *Water, Air & Soil pollution*, 108, 435.
- Monterroso, C & Macías, F. (1998): Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): Composition and mineral stability. *The Science of the Total Environment* 216, 121-132
- McLean, J.E.; Bledsoe, B.E. (1992): Behaviour of metals in soils. *USEPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018.*
- Merefield, JR. (1995) Sediment mineralogy and the environmental impact of mining. In: Foster IDL, Gurnell AM and Webb BW (Eds) *Sediment and water quality in river catchments*, Wiley, 145-160.
- Molina, J.; Oyarzun, R.; Esbrí, J.M.; & Higuera, P. (2006) Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: one of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health*, 28, 487-498
- Moreno Grau, S., Cascales Pujalte J. A., Martínez García M. J., Angosto, J. M., Moreno J., Bayo J., García Sanchez, A. & Moreno Clavel, J. (2002): Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). *Water Air, & Soil pollution*, 137, 365-383.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. & Bech, J. (2008): Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 183-193.
- Nicholson, R.V. (1994): Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies. En: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.). *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Short Course Handbook, 22. Mineralogical Association of Canada, Waterloo, Ontario, pp. 163-183.*
- Nordstrom, D.K. (1982): Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: Kittrick, J.A., Fanning, D.S., Hossner, L.R. (Eds.). *Acid Sulfate Weathering. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 37-46*
- _, & Alpers, C.N. (1999): Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for

- environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA* 96, 3455-3462.
- Novotny, V. (1995): Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters in "heavy metals". W. In: Salomon, U. Förstner & P. Madre (Eds). Springer-Verlag. Berlin. 33-35 pp.
- Ortiz, M. (2003): Aproximación a la minería y metalurgia de Minas de Riotinto desde la antigüedad hasta el siglo XX. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid
- Papadopoulos, A., Prochaska, F., Papadopoulos, F., Gantidis, N. & Metaxa, E. (2007): Determination and evaluation of cadmium, copper, nickel and zinc in agricultural soils of western Macedonia, Greece. *Environmental management*, 40, 719-726
- Pickering, W.F. (1986): Metal ion speciation-Soils and sediment. *Ore Geology Reviews* ,1,83-146
- Porta, J., López Acevedo, M., & Roquero, C. (1999): Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. 849 pp
- Paktunc, A.D. (1999): Characterization of mine wastes for prediction of acid mine drainage. En: Azcue, J.M. (Ed.) *Environmental impacts of mining activities*. Springer, Berlin, pp. 19-40.
- Puga, S., Sosa, M., De La Mora, A., Pinedo, C., & Jiménez, J. (2006): Concentraciones de As y Zn en vegetación nativa cercana a una presa de Jales. *Rev. Int. Contm. Ambient.* 22, 75-82.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J. Díaz-Barriga, F., & Monroy, M. (2004): Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution*, 152, 129-152
- Reimann, C., Koller, F., Kashulina, G., Niskavaara, H., & Englmaier, P. (2001): Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. *Environ. Pollut.* 115, 239-252.
- Robinson, B., Mills, T.M., Petit, D., Fung, L.E., Green, F.S. & Clothier, B.E. (2001): Natural and induced cadmium accumulation in poplar and willows; implications for phytoremediation. *Plant Soil* 227, 301-306
- Rodríguez, L., Ruiz, L., Alonso Azcárate, J. & Rincón, J. (2008): Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* doi:10.1016/j.jenvman.2008.04.007
- Romero A, González I, & Galán E (2006): Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *Applied Geochemistry* 21:1093-1108
- Rufo, L., Rodríguez, N., Amils, R., de la Fuente, V. & Jiménez Ballesta, R. (2007): Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, Spain). *Science of the Total Environment*, 378, 223-22
- Salomons W. (1995): Environmental impact of metals derived from mining activities. *Journal of Geochemical Exploration* 53:53-56
- Schultz, L.G., (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, 391-C, 1-31.
- Soil Survey Division, Natural Resources Conservation Service, United State. Department of Agriculture. *Official Soil Series Descriptions* [Online WWW]. Available URL:"<http://www.statlab.iastate.edu/soils/osd/>" [Accessed 23 Mar 2001].<http://www.statlab.iastate.edu/soils/index.html/>
- Song Y, Wilson M.J., Moon H.S., Bacon J.R. & Bain D.C. (1999): Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry* 14:621-633
- Sun, Y., Xie, Z., Li, J., Xu, J., Zuliang Chen, Z., & Naidu, R. (2006): Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure. *Environmental Geochemistry and Health*; 28, 73-78.
- Tavares, M.J., A.J. Sousa, J. & Abreu, M.M. (2008): Ordinary kriging and indicator kriging in the cartography of trace elements contamination in São Domingos mining site (Alentejo, Portugal) *Journal of Geochemical Exploration*, 98, 43-56,
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., & Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 57,; 844-851.
- Veado, M.A., Arantes, I.A., Oliveira, A.H., Almeida, M.R., Miguel, M. I., Severo, M.I. & Cabaleiro, H.L. *Metal Pollution in the Environment of Minas Gerais State – Brazil, Environmental Monitoring and Assessment*; 117, 157-172
- Vodyanitskii, N. (2006): Arsenic, lead, and zinc compounds in contaminated soils according to EXAFS spectroscopic data: A review. *Eurasian Soil Science*, 39, 611-621
- Wen, X. & Allen, E.H. (1999): Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *The science of the total environment*, 227. 101-108.
- Yan, X.P., Kerrich, R. & Hendry, M.J. (1999): Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Sakatchewan, Canada: implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology* 158:53-79
- Zabowski, D., Henry, C.L., Zheng, Z. & Zhang, X. (2001): Mining Impacts on Trace Metal Content of Water, Soil and Stream Sediments in the Hei River Basin, China. *Water, Air, & Soil Pollution*. 131, 261-273
- Zhou, J, Dang, Z., Cai, M.F. & Liu, C. (2007): Soil Heavy Metal Pollution Around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China. *Pedosphere*, 17, 588-594