UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA AGRARIA

**RECUPERACIÓN DE SUELOS
ACIDIFICADOS Y CONTAMINADOS POR
MINERÍA METÁLICA: ENSAYOS EN
COLUMNAS**

TOMO I

DORA MARÍA CARMONA GARCÉS

2012

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
AGRARIA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN GESTIÓN,
APROVECHAMIENTO Y RECUPERACIÓN DE
SUELOS Y AGUAS

TESIS DOCTORAL

RECUPERACIÓN DE SUELOS ACIDIFICADOS Y
CONTAMINADOS POR MINERÍA METÁLICA:
ENSAYOS EN COLUMNAS

Presentada por
DORA MARÍA CARMONA GARCÉS

Directores
ÁNGEL FAZ CANO
JOSÉ ALBERTO ACOSTA AVILÉS

2012

AGRADECIMIENTOS

A partir de este momento se cierra un importante capítulo de mi vida y mediante estas líneas quiero expresar mi gratitud a todas las personas que de una u otra forma estuvieron durante el tiempo de mi formación Doctoral.

Al Director de esta Tesis Doctoral, Dr. Ángel Faz Cano, por la confianza en un principio para aceptarme como estudiante de Doctorado, su aporte profesional y moral, por su amistad a lo largo de todo este tiempo de mi formación, y sin su apoyo no estaría escribiendo la memoria después de momentos difíciles. Gracias por su energía y optimismo para emprender proyectos que permitieron sacar adelante mi trabajo de investigación y estadía.

A mi Codirector de Tesis, Dr. Jose Alberto Acosta de quien tuve gran apoyo incondicional y aporte para el desarrollo de ensayos en laboratorio, y en la organización de este trabajo para llegar a feliz término.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Doctor A. Mermut quien con su amor a la ciencia y humildad para entregar su conocimiento no dudó en orientarme tras cada visita técnica en Cartagena y congresos en que coincidimos.

Al Doctor Arocena, por su aporte profesional en el desarrollo del tema de eflorescencias salinas y modelación MINTEQA2, y en los buenos ratos que me brindó en compañía de su esposa Josefín, para aliviar mi deseo de estar en familia.

A mis compañeros de GARS-UPCT Jose, Silvia, Andrea, Maria Ángeles con quienes inicié y compartí primeros años de investigación, y a todos aquellos que fueron llegando a formar parte de este gran grupo de trabajo liderado por Ángel: Ana C, Pedro, Jennifer, Tania, Raúl, Sara, Pablo, Melisa, Lola, y finalmente Asuman, Ibrahim y Sebla, quienes me brindaron mucho cariño y compartieron su cultura Turca para animarnos juntos al estar fuera de casa.

A mis sobrinos Juan Miguel, Alejandro y Jerónimo, a quienes no pude disfrutar durante los mejores años de sus vidas, y a mi sobrina mayor David por siempre estar ahí, y en todos ellos mi ilusión de salir adelante.

Mis queridas tías Elvira, Martha y América, y mis cuñados Pedro, Sorelly y Cristina que estuvieron siempre pendientes de cada uno de mis pasos y darme energía positiva para terminar este proceso de formación.

A mis hermanos Robinson, Juan Carlos y Viviana por quererme muchísimo y estar ahí siempre, en especial a mi hermana Vivi que ha estado pendiente de mí y de todas mis cosas, y en estos dos años su apoyo en todo para poder dedicarme a terminar la redacción de esta tesis.

Finalmente, para quienes han sido lo más importante en mi vida, mis padres Berardo (que con tu reciente partida seguro estás a mi lado todo el tiempo y te veo sonreír) y Mariela, agradecerles su buena educación y apoyo para viajar de mi pueblo Alejandría a formarme como profesional, y que orgullosamente ahora les entrego lo máximo a que he podido llegar, sacrificando todo un tiempo sin compartir de su compañía, pero que siempre los sentí tan cerca a pesar de los kilómetros de distancia.

A mi familia por aceptar y comprender años de distancia.

Especialmente a mis Padres, Gracias.

OTROS ASPECTOS DE INTERÉS RELACIONADOS CON LA TESIS

La presente Tesis Doctoral se realizó en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica / Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, en el Grupo I+D+i Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas, pertenecientes a la Universidad Politécnica de Cartagena, España, y fue dirigida por el Doctor Ángel Faz Cano y Coordinada por el Doctor José Alberto Acosta Avilés.

Esta tesis se ha ejecutado en el marco de dos proyectos financiados desde el Ministerio de Educación y Ciencia de España:

PETRI (PTR 1995-0973-OP-02-01) *“Utilización de residuos inertes de la industria del mármol y purines de cerdo para la recuperación de suelos y aguas acidificados y contaminados por metales pesados”*.

PROFIT (CIT -310200-2007-92): *“Dinámica de metales pesados y efluentes ácidos en suelos enmendados con diferentes residuos del sector productivo con vistas a su recuperación mediante fitorremediación”*.

Y gracias a:

- Una Licencia en calidad de docente en comisión de estudios de Doctorado concedida por la Universidad Pontificia Bolivariana de Medellín – Colombia.
- Una Beca asociada a actividades de I+D+i de la Universidad Politécnica de Cartagena, y financiación de los ensayos experimentales.

Respecto a la producción científica de esta tesis doctoral, los datos de la misma han dado lugar a cinco Publicaciones científicas (3 de ellas en revistas incluidas en el *Science Citation Index*), una Patente, una participación como Editor de libro, dos Capítulos de libro con ISBN, 20 contribuciones en Resúmenes de Congresos (Oral y Poster). A continuación se relaciona la producción científica relevante y el detalle puede verse en el ANEXO I.

i) Revistas científicas incluidas en el SCI

J.A. Acosta, A. Faz, S. Martinez-Martinez, R. Zornoza, D.M. Carmona, S. Kabas. 2011. Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behaviour in mine sites for future reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, 109:8-17.

D.M. Carmona, Á. Faz Cano, J.M. Arocena. 2009. Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Secondary Sulphate Minerals in Soils of Mined Areas in Southeast Spain. *GEODERMA*, 150: 150-157.

Faz, A., Carmona, D.M., Zanuzzi, A., Mermut, A.R. 2008. Pig manure application for remediation of mine soils in Murcia Province, SE Spain. *TheScientificWorldJOURNAL*, 8: 819-827.

Otras Revistas:

D.M. Carmona Garcés, Á. Faz Cano, J.M. Arocena. 2008. Dissolved Organic Carbon and Metals Release in Amended Mine Soils. In: González Díez, I.; Romero Baena, A. (Eds.). *macla*, 10: 115-117.

Á. Faz Cano; A. Zanuzzi, D. Carmona. 2007. Riesgos Ambientales, Minimización de Impactos, y Recuperación de Áreas Afectadas por Actividades Mineras. VERTIENTE. Revista de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas. Universidad Católica del Norte, Antofagasta – Chile. 22: 20-26.

ii) Patente

Título: Sistema de Extracción, Envasado, Transporte, Almacenamiento y Preparación de Ensayos en las muestras de Suelo Inalterado.

Autores: Ángel Faz Cano, Dora María Carmona Garcés, Tomás Pérez Revilla.

Nº de solicitud: 201030154 (OEPM - Oficina Española de Patentes y Marcas). Fase examen formal y técnico de la solicitud aprobado el 12-05-2010. Se encuentra en fase de evaluación de requisitos de patente.

Entidad titular: Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).

País de propiedad: España.

iii) Editor de libro

Á. Faz Cano, A.R. Mermut, J.M. Arocena and R. Ortíz. (Chief Editors). A. Faz Cano, J.M. Arocena, A.R. Mermut, R. Ortiz Silla, J.A. Acosta Avilés, D.M. Carmona Garcés, S. Martínez Martínez, M.A. Muñoz García, A. Zanuzzi Gotta (Editorial board). 2009. Land Degradation and Rehabilitation. Dryland Ecosystems. *Advances in GeoEcology* 40, Catena Verlag GMBH. 432 p.

iv) Capítulo de libro

D.M. Carmona, Á. Faz Cano, J.M. Arocena. 2009. Accumulation of Organic Carbon From Pig Manure Added to Surface Soil in Mined Areas, SE Spain. Land Degradation and Rehabilitation. Dryland Ecosystems. *Advances and GeoEcology* 40. A. Faz Cano;

A. R. Mermut, J.M Arocena and R. Ortiz (Chief Editors). Catena Verlag publishers GMBH, 1: 37-51.

DM. Carmona, R. Zornoza, S. Martínez-Martínez, JA. Acosta, Á. Faz. 2011. Reclamation of Contaminated Mine Ponds Using Marble Wastes, Organic Amendments and Phytoremediation. In: *Soil Biology: Detoxification of Heavy Metals*. Irena Sherameti and Ajit Varma (Eds). Springer Berlin Heidelberg, 30: 111-128.

TOMO I

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Objetivo general	8
1.2	Objetivos específicos	9
2.	DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO	11
2.1.	Generalidades de las zonas de estudio	11
2.1.1	Marco biogeográfico	11
2.1.2	Climatología	12
2.1.3	Vegetación	14
2.1.4	Edafología	17
2.2.	Sierra Minera de Cartagena-La Unión: Zona de influencia del depósito “El Descargador”	18
2.2.1	Localización	18
2.2.2	Clima	19
2.2.3	Contexto histórico	19
2.2.4	Geología	22
2.2.5	Vegetación	22
2.3.	Distrito Minero de Mazarrón: Zona de influencia de los depósitos en el Cabezo San Cristóbal	26
2.3.1	Localización	26
2.3.2	Clima	28
2.3.3	Contexto histórico	28
2.3.4	Geología	31
2.3.5	Vegetación	32
3.	MOVILIDAD DE METALES PESADOS Y ACIDIFICACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS MINEROS	35
3.1.	Mecanismos que afectan la movilidad de metales	35
3.1.1	Formas de los metales en el suelo	39
3.1.2	Disponibilidad y movilidad de metales en el suelo	45
3.1.3	Características de los metales estudiados	51
3.1.4	Reacciones en el suelo	55

3.2. Suelos acidificados por minería y generación de aguas ácidas de mina (DAM)	64
3.2.1 Suelos acidificados por minería	64
3.2.2 Drenajes Ácidos de Mina (DAM)	73
3.2.3 Tratamientos del drenaje ácido de minas (DAM)	87
3.3 Agentes neutralizantes en suelos mineros	90
3.3.1 Agentes neutralizantes	91
3.3.2 Métodos de neutralización	91
3.3.3 Consideraciones geoquímicas del uso de materiales alcalinos	95
3.4 Legislación aplicable en suelos y aguas	98
3.4.1 Normativa en Suelos	98
3.4.2 Normativa en Aguas	101
4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN	107
4.1. Conceptos básicos sobre lixiviación	108
4.2. Ensayos de lixiviación	111
4.2.1 Factores que afectan la disolución y lixiviación	112
a) Factores físicos	112
b) Factores químicos y biológicos	115
4.2.2 Tipos de ensayos de lixiviación	120
a) Ensayos tipo batch ó de extracción simple	120
b) Ensayos dinámicos o de extracción múltiple	121
4.3 Ensayos en columnas aplicados a estériles mineros	127
4.3.1 Desarrollo histórico de este tipo de ensayos	127
4.3.2 Ensayos en columnas con residuos mineros	129
4.4 Aplicación de los resultados de lixiviación	131
4.5 Evaluación de los riesgos de lixiviación	132
4.6 Fuentes de variabilidad de los datos en ensayos de lixiviación	134
5. MATERIALES Y MÉTODOS	137
5.1 Muestreo de suelo superficial en las zonas de estudio	137
5.1.1 Delimitación de las zonas	137
5.1.2 Descripción de la toma de muestras de suelo	138
5.1.3 Análisis realizados en suelo	142

5.2 Estudio de eflorescencias salinas	151
5.2.1 Localización y toma de muestras de sales	151
5.2.2 Análisis de las sales	152
5.2.3 Factor de enriquecimiento de metales en sales	153
5.2.4 Composición mineralógica	153
5.2.5 Modelización	154
5.3 Descripción y diseño experimental de los ensayos de lixiviación en columnas	155
5.3.1 Toma de muestras de columnas de suelo inalterado en las zonas de estudio	160
5.3.2 Diseño y construcción del equipo para la extracción “in situ” de columnas de suelo inalterado	162
5.3.3 Extracción de suelo inalterado	166
5.3.4 Protocolo de ensayos de lixiviación	166
5.3.5 Simulación de la precipitación	169
5.3.6 Residuos utilizados como enmienda	171
a) Residuo de la industria porcina	171
b) Residuo de la industria del Mármol	173
5.4 Metodologías de análisis utilizados en los ensayos de lixiviación	177
5.4.1 Análisis en suelos desde columnas	177
5.4.2 Análisis en lixiviados	179
5.5 Tratamiento estadístico de datos	184
 6. ESTUDIO GEOQUÍMICO EN LAS ZONAS DE ESTUDIO	 187
6.1 Distribución de las muestras de suelo aluvial	188
6.2 Características generales en muestras de suelo aluvial	189
6.2.1 Textura	189
6.2.2 pH, Conductividad eléctrica, potencial redox	191
6.2.3 Carbono orgánico, Nitrógeno y Carbonatos	193
6.3 Contenido de metales en suelo aluvial	195
6.3.1 Metales pseudo-totales	195
6.3.2 Metales solubles en agua	201
6.3.3 Metales biodisponibles	203
6.4 Vegetación identificada en las zonas de estudio	207
6.4.1 Vegetación en la zona de Mazarrón	207
6.4.2 Observación de la vegetación en la zona de estudio de El Descargador	212
6.5 Descripción de perfiles edáficos característico de depósitos de lodos	215
6.5.1 Perfil edáfico en el Depósito San Cristóbal	215
6.5.2 Perfil edáfico en el Depósito El Descargador	218

7.	EFLORESCENCIAS SALINAS	221
7.1	Clasificación de grupos de sales	224
7.2	Identificación de minerales en eflorescencias salinas	226
7.3	Extrema acidez y salinidad	230
7.4	Formación de eflorescencias salinas	231
7.5	Composición química de suelos y eflorescencias salinas	232
7.6	Geoquímica de elementos solubles en sales	233
7.7	Composición mineralógica de las sales	236
7.8	Enriquecimiento de metales en eflorescencias salinas	239
7.9	Especiación de Cd, Cu, Pb y Zn en el extracto de eflorescencias salinas	242
7.10	Implicaciones para el manejo ambiental de sales en áreas mineras	244
8.	RESULTADOS DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO INALTERADO ENMENDADAS CON PURÍN DE CERDO	247
8.1	Columnas extraídas en el Distrito Minero de Mazarrón	248
8.1.1	Caracterización de las columnas antes del ensayo y del purín de cerdo	248
8.1.2	Evolución temporal de los lixiviados	251
8.1.2.1	pH, CE y Eh	253
8.1.2.2	Carbono orgánico disuelto (COD) y Nitratos	257
8.1.2.3	Metales pesados y arsénico	260
8.1.2.4	Cationes y Aniones	276
8.1.3	Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona de Mazarrón	286
8.2.	Columnas extraídas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (El Descargador)	294
8.2.1	Caracterización de las columnas originales y purín de cerdo	294
8.2.2	Evolución temporal de los lixiviados	287
8.2.3	Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona El Descargador	326
8.3	Estudio comparativo en las columnas enmendadas con purín de cerdo	332
8.3.1	Calidad de los lixiviados	332
8.3.2	Aplicación del modelo geoquímico MINTEQ a los lixiviados	335
8.3.3	Relación entre el contenido de COD y la lixiviación de metales	341
8.3.4	Evolución de nitratos y carbono orgánico disuelto	347
8.3.5	COD acumulativo en lixiviados y COT remanente en el suelo	351

8.3.6 Destino del carbono orgánico aplicado a las columnas de suelo	354
8.3.7 Caracterización del perfil de suelo en las columnas al inicio y final de la experimentación en las zonas de Mazarrón y El Descargador	356
8.3.8 Balance de masa de metales en las columnas de suelo enmendado con purín al final de los ensayos, para las zonas de Mazarrón y El Descargador	366
9. RESULTADOS DE ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO INALTERADO ENMENDADAS CON LODO DE MÁRMOL	371
9.1 Columnas extraídas en el Distrito Minero de Mazarrón	373
9.1.1 Caracterización de las columnas antes del ensayo y del lodo de mármol	373
9.1.2 Evolución temporal de los lixiviados	377
9.1.2.1 pH, CE y Eh	378
9.1.2.2 Metales pesados y arsénico	381
9.1.2.3 Cationes y Aniones	396
9.1.3 Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona de Mazarrón	409
9.2. Columnas extraídas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (El Descargador)	415
9.2.1 Caracterización de las columnas originales y lodo de mármol	415
9.2.2 Evolución temporal de los lixiviados	418
9.2.3 Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona El Descargador	444
9.3 Estudio comparativo en las columnas enmendadas con purín de cerdo	450
9.3.1 Calidad de los lixiviados	450
9.3.2 Aplicación del modelo geoquímico MINTEQ a los lixiviados	452
9.3.3 Caracterización del perfil de suelo en las columnas al inicio y final de la experimentación en las zonas de Mazarrón y El Descargador	458
9.3.4 Balance de masa de metales en las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol al final de los ensayos, para las zonas de Mazarrón y El Descargador	465
10. CONCLUSIONES	479
REFERENCIAS	487

TOMO II

ANEXOS

ANEXO I. Producción científica

ANEXO II. Modelos de cálculo para enmiendas

- Anexo II.1 Datos de precipitación en las zonas de estudio
- Anexo II.2 Dosis de aplicación de purín de cerdo
- Anexo II.3 Requerimientos de agente neutralizante - lodo de mármol

ANEXO III. Datos de ensayos de lixiviación – Purín de Cerdo

- Anexo III.1 Lixiviados – Purín de Cerdo - Distrito de Mazarrón
- Anexo III.2 Suelos – Purín de Cerdo - Distrito de Mazarrón
- Anexo III.3 Lixiviados – Purín de Cerdo - Sierra Minera Cartagena-La Unión
- Anexo III.4 Suelos – Purín de Cerdo - Sierra Minera Cartagena-La Unión

ANEXO IV. Datos de ensayos de lixiviación – Lodo de Mármol

- Anexo IV.1 Lixiviados – Lodo de Mármol - Distrito de Mazarrón
- Anexo IV.2 Suelos – Lodo de Mármol - Distrito de Mazarrón
- Anexo IV.3 Lixiviados – Lodo de Mármol - Sierra Minera Cartagena-La Unión
- Anexo IV.4 Suelos – Lodo de Mármol - Sierra Minera Cartagena-La Unión

Anexo V. Modelación en MINTEQA2 en lixiviados

- Anexo V.1 MINTEQA2 en Lixiviados - Distrito de Mazarrón
 - Anexo V.2 MINTEQA2 en Lixiviados – Sierra Minera Cartagena-La Unión
-

FIGURAS

1.1. Esquema general del desarrollo de la tesis	9
2.1. Mapa biogeográfico de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.	11
2.2. Climatograma de Murcia para el período 1971 – 2000.	12
2.3. Precipitación acumulada durante el año anterior de inicio de esta tesis.	13
2.4. Imagen satelital de la Sierra de Cartagena-La Unión y localización de la zona de estudio El Descargador.	18
2.5. Imagen satelital de localización del distrito minero de Mazarrón y la zona de estudio en el Cabezo San Cristóbal-Los Perules.	26
2.6. Elementos fisiográficos en el distrito minero de Mazarrón.	27
3.1. Diagramas Eh-Ph para Fe y Mn.	56
3.2. Fenómeno de adsorción de Pb por parte de la goethita.	58
3.3. Esquema simplificado del fenómeno de oxidación de la pirita.	80
4.1. Esquema de un procedimiento de lixiviación tipo batch.	118
4.2. Ensayos en materiales monolíticos.	120
4.3. Esquema simplificado de ensayos de lixiviación en lisímetros instalados en el terreno.	120
4.4. Esquema simplificado de ensayos de lixiviación en columna.	121
4.5. Esquema de factor de atenuación y dilución desde un relleno hacia un pozo.	129
5.1. Delimitación de las áreas de estudio: A- Zona El Descargador en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, y B- Zona del Cabezo San Cristóbal-Rambla las Moreras en el Distrito Minero de Mazarrón.	132
5.2. Distribución de puntos de muestreo para cada zona de estudio, y localización de depósitos de lodos de flotación.	133
5.3. Delimitación de la sub-área para el estudio de eflorescencias salinas en la zona de estudio del Cabezo San Cristóbal –Rambla Las Moreras.	144
5.4. Esquema de la metodología para los ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado	148
5.5. Tratamientos realizados en las columnas de suelo inalterado: Dosis inicial, Control, Efecto Residual (D/C1, C5, C7) y Efecto Acumulativo (D/C2, C3 y C6) en la zona El Descargador	151
5.6. Tratamientos realizados en las columnas de suelo inalterado: Dosis inicial, Control, Efecto Residual (Mz/C3 y C5) y Efecto Acumulativo (Mz/C1, C2 y C4) en la zona de Mazarrón	151
5.7. Vista aérea del depósito El Descargador y área de extracción de columnas de suelo inalterado (izq.) y panorámica frontal desde el punto de extracción de muestras	154
5.8. Vista aérea del depósito San Cristóbal y área de extracción de columnas de suelo inalterado (izquierda), y panorámica de toma de muestras (derecha)	154
5.9. a) Esquema del sistema de extracción “ <i>in situ</i> ”; b) Carcasa de confinamiento con la muestra de suelo extraída	157
5.10. Parte B. a) Esquema del equipo para transporte y conservación de la muestra; b) Partes fabricadas que lo componen: 1- base de transporte, 2- cabeza de transporte, y 3- cabeza de amarre	158
5.11. Parte C. a) Esquema del equipo para ensayos de lixiviación. b) Montaje para ensayos de lixiviación a escala de laboratorio	158

5.12. A) Perfil en un depósito de estériles; B) Columna con perfil de suelo inalterado	159
5.13. Esquema conceptual para ensayos de lixiviación a escala laboratorio	160
5.14. Localización de estaciones meteorológicas en zonas de estudio: CA72 – Cartagena (El Descargador) y AL62 – Cañada Gallego (San Cristóbal-Mazarrón)	162
5.15. Precipitación media anual en zonas de estudio durante el período 2000 – 2005	162
5.16. Precipitación media anual en zonas de estudio durante el período 2000 – 2005	163
5.17. Secciones de toma de muestras de suelo en columnas de lixiviación	169
6.1. Malla de puntos de muestreo en el Distrito Minero de Mazarrón en el sector conocido como el Cerro de San Cristóbal	178
6.2. Malla de puntos de muestreo en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión sector conocido como El Descargador	178
6.3. Distribución espacial del contenido de arena, limo y arcilla de las muestras superficiales (0-10 cm) en las zonas de estudio	180
6.4. Distribución espacial del pH, conductividad eléctrica y el potencial redox en las zonas de estudio en las muestras superficiales	182
6.5. Distribución espacial del contenido pseudo-total para Pb – Zn en suelo superficial (0-10 cm) en Mazarrón (Izq.) y El Descargador (der.)	188
6.6. Distribución espacial del contenido pseudo-total para Cd – Cu en suelo superficial (0-10 cm) en Mazarrón (Izq.) y El Descargador (der.)	189
6.7. Distribución espacial del contenido de metales biodisponibles para las muestras superficiales (0-10 cm) en las zonas de estudio	195
7.1. Sub-área para el estudio de eflorescencias salinas en sierra minera de Mazarrón	214
7.2. Clasificación de grupos de eflorescencias salinas en la zona de Mazarrón	215
7.3. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM) para (A) copiapita, (B) apjohnita y (C) estarkyita	217
7.4. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM) del mineral apjohnita presente en las muestras de sales alrededor de las muestras de suelo M30, M22 y M48	218
7.5. Micrografía electrónica (SEM) del mineral copiapita presente en las muestras de sales formadas alrededor de la muestra de suelo M44	219
7.6. Micrografía electrónica (SEM) de la estarkyita, recolectadas alrededor de la muestra de suelo M56	219
7.7. Contenido medio de metales solubles en agua. A) En las muestras de suelo en superficie y profundidad alrededor de las cuales se recolectaron las eflorescencias salinas. B) En muestras de sales, agrupadas por colores	225
7.8. Media (y desviación estándar) de factores de enriquecimiento para cadmio (Cd), cobre (Cu) y zinc (Zn) en varios grupos de minerales en las eflorescencias salinas obtenidas en la zona de Mazarrón	229
8.1. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo	245
8.2. Evolución del carbono orgánico disuelto (COD) y nitratos (NO₃⁻) en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo	247
8.3. Evolución temporal del contenido de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona de Mazarrón	256
8.4. Relación entre el contenido de metales Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn y As y contenido de SO₄⁼ en los lixiviados generados desde las columnas enmendadas con purín de cerdo y la columna control	261

8.5. Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona de <i>Mazarrón</i>	263
8.6. Evolución temporal del contenido de Ca, Na, K, Mg, SO ₄ = y Cl ⁻ en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Mazarrón	269
8.7. Evolución de la cantidad acumulativa de cationes y aniones en lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control	274
8.8. Evolución temporal del pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación	276
8.9. Evolución del contenido de carbono orgánico total en las columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en la zona de Mazarrón	278
8.10. Evolución de la concentración total de Cd, Cu, Pb, Zn en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación	279
8.11. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo	286
8.12. Evolución del carbono orgánico disuelto (COD) y nitratos (NO ₃ ⁻) en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo	290
8.13. Evolución temporal del contenido de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona Descargador	297
8.14. Relación entre los contenidos de metales Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe y el contenido de SO ₄ = en los lixiviados generados desde las columnas enmendadas con purín de cerdo y la columna control	301
8.15. Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona Descargador	304
8.16. Evolución temporal del contenido de Ca, Na, K, Mg, SO ₄ = y Cl ⁻ en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona Descargador	308
8.17. Cantidad acumulativa de cationes y aniones lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona Descargador	314
8.18. Evolución temporal de pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona Descargador	316
8.19. Evolución del contenido de carbono orgánico total en las columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en la zona El Descargador	317
8.20. Evolución de la concentración total de Cd, Cu, Pb, Zn en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona El Descargador	319
8.21. Evolución de los Índices de Saturación (IS) para algunas fases minerales. IS: Determinados desde el modelo MINTEQ en los lixiviados de las semanas S1, S11 y S21, en las columnas de la zona de Mazarrón	327
8.22. Relaciones entre el contenido de metales y carbono orgánico disuelto en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo en las zonas de Mazarrón (n=63) y el Descargador (n=42) durante el tiempo de experimentación (21 semanas)	332
8.23. Evolución del contenido de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados durante el período de experimentación. Columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en las zonas estudiadas	337

8.24 Carbono orgánico disuelto (COD) acumulativo en lixiviados y carbono orgánico total (COT) retenido en el suelo en los eventos progresivos de lixiviación	341
8.25 Cambios en pH, CE, Eh al inicio y final de los ensayos, en el perfil de suelo en las columnas enmendadas con purín	346
8.26 Comparación del contenido de metales biodisponibles al inicio y final de los ensayos, en la capa de suelo superficial (0-10 cm) entre el suelo original sin enmienda y las condiciones finales en los tratamientos	352

FOTOS

2.1. Panorámicas de zonas de estudio con escasa y nula presencia de vegetación, zonas de El Descargador en La Unión (izq.) y San Cristóbal en Mazarrón (der.).	15
2.2. Zona de estudio en el área de El Descargador	19
2.3. Depósitos de lodos de flotación en la zona El Descargador en 1956 (Izq.) y en 1990 (der.)	21
2.4. Depósito de lodos en la zona El Descargador en el 2007 (izq.) y en el 2010 (der.).	21
2.5. Zona de estudio en el distrito minero de Mazarrón: Cabezo de San Cristóbal-Los Perules.	28
2.6. Edificaciones abandonadas en el Cabezo San Cristóbal	29
2.7. Vista general de los depósitos de lodos de flotación en Cabezo San Cristóbal en 1956.	30
2.8. Vista general de los depósitos de lodos de flotación en el Cabezo San Cristóbal en 2010.	30
3.1. Depósitos de lodos de flotación – formación de capas cementadas	69
3.2. Formación de eflorescencias salinas en la zona minera de Mazarrón.	71
3.3. Generación de drenajes ácido de mina (DAM) alrededor de depósitos y estériles mineros.	72
3.4. Lagunas aerobias	86
3.5. Lagunas anaerobias de flujo horizontal	87
3.6. Canales abiertos recubiertos con caliza	87
3.7. Reactores de flujo vertical con sustrato orgánico	88
3.8. Pozos bifurcados con lecho de caliza	88
5.1. Vista de diferentes grupos de lixiviación en columnas enmendadas con lodo de mármol, purín de cerdo y columnas, control durante todo el período de experimentación	152
5.2. Sistema mecánico de extracción de muestras inalteradas una vez construido	156
5.3. Partes fabricadas que componen la carcasa metálica: 1- tubos de confinamiento, 2- tubo de metacrilato, 3- cabeza de empuje, y 4- base cortante de penetración.	157
5.4. Balsa de deshidratación de purines, y muestra sólida de purín aplicado como enmienda en las columnas de suelo minero	164
5.5. Equipo de filtroprensado de residuos de corte y pulido (Izq). Lodo de mármol seco para aplicación en las columnas de suelo minero (der)	166
6.1. Panorámicas de puntos de muestreo con vegetación autóctona	167
6.2. Muestras de suelo superficial con valores mínimos de pH encontrados para M1 con pH	197
6.3. Muestras de suelo superficial con valores máximos de pH encontrados para M10-M11	198
6.4. Muestras de suelo superficial en puntos con valores máximos de salinidad y formación de costras salinas en periodos secos	198
6.5. se muestra la panorámica en algunos puntos de muestreo donde se observa la vegetación características para este tipo de suelos degradados por minería	201
6.6. Muestras de suelo, D14 con pH: 3,06	202

6.7. Muestras de suelo, D14 con pH: 3,06	202
6.8. Muestras de suelo, D15 con pH:2,91	202
6.9. Panorámica del perfil edáfico en el depósito San Cristóbal	205
6.10. Panorámica del perfil edáfico en el Depósito El Descargador	208
7.1. Sierra minera de Mazarrón - Eflorescencias salinas con espesor entre 2-3 cm	211
7.2. Efecto del agua lluvia en la disolución de las sales - balsa de eflorescencias salinas período seco en la zona de Mazarrón	212
7.3. Coloraciones formadas por disolución de sales	224
8.1. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo –Mazarrón	209
8.2. Evolución del carbono orgánico disuelto (COD) y nitratos (NO_3^-) en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo	211

TABLAS

3.1. Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo	48
3.2. Disponibilidad relativa de los metales pesados, en función de su forma de retención en el suelo.	50
3.3. Minerales secundarios comúnmente encontrados en depósitos de estériles mineros.	68
3.4. Fuentes de generación de aguas ácidas	74
3.5. Minerales del sulfuro generadores de drenajes ácidos	76
3.6. Diferentes minerales y su capacidad tampón.	85
3.7. Resumen de valores guía para el contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn en suelos.	97
3.8. Valores Holandeses de referencia en suelos/sedimentos para metales (mg kg^{-1})	98
3.9. Valores considerados tóxicos para el crecimiento de las plantas	98
3.10. Niveles máximos permisibles de metales en suelos para las formas solubles agua	99
3.11. Calidades de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable según Directiva 75/440/CEE y Organización Mundial de la Salud.	100
3.12. Valores de referencia para aguas subterráneas según legislación Holandesa	101
3.13. Valores indicativos en aguas subterráneas y superficiales para la protección de la salud humana.	102
3.14. Valores indicativos en suelo y aguas superficiales para la protección de ecosistemas.	102
4.1. Factores que afectan la lixiviación	110
4.2. Comparación entre ensayos tipo batch y en columnas.	122
4.3. Métodos de pruebas cinéticas.	123
5.1. Coordenadas X e Y de localización para los puntos de muestreo de suelos en la zona del Distrito Minero de Cartagena-La Unión en el área de El Descargador.	134
5.2. Coordenadas X e Y de localización para los puntos de muestreo de suelos en la zona de San Cristóbal-Rambla de las Moreras en el municipio de Mazarrón.	135
5.3. Descripción de horizontes C1 y 2C2 del perfil en la columna de suelo inalterado	159
5.4. Cálculo del contenido purín de cerdo a aplicar en columnas de suelo equivalente a la dosis de nitrógeno/ha-año	166

5.5. Cálculo de carbonato cálcico equivalente, EqCaCO_3 , para neutralizar la acidez potencial con lodo de mármol	168
6.1. Parámetros estadísticos descriptivos para el tamaño de partículas obtenido en las muestras de superficie y profundidad	179
6.2. Parámetros estadísticos descriptivos para pH, CE y Eh en muestras superficiales	181
6.3. Estadísticos descriptivos para el contenido de <i>nitrógeno</i> , <i>carbono</i> y <i>carbonatos</i> en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales	184
6.4. Estadísticos descriptivos para el contenido de <i>metales pseudo-totales</i> en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales	185
6.5. Estadísticos descriptivos para el contenido de <i>metales solubles</i> en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales	191
6.6. Estadísticos descriptivos para el contenido de <i>metales biodisponibles</i> en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales	193
6.7. Inventario de vegetación en los puntos de muestreo de suelos en la zona de estudio de Mazarrón San Cristóbal	199
6.8. Inventario de vegetación en los puntos de muestreo de suelos en la zona de estudio de El Descargador	203
7.1. Identificación semicuantitativa de minerales en los grupos de sales	216
7.2. Media (desviación estándar) de pH, CE, Eh, contenido total y soluble de Cd, Cu, Pb y Zn en muestras de suelos alrededores de las cuales fueron recolectadas las muestras de costras salinas en la zona de Mazarrón	222
7.3. Media (error estándar) de pH, Conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), contenido de elementos solubles en los grupos de sales obtenidas desde la zona de Mazarrón.	224
7.4. Contenido semicuantitativo (%) (media y desviación estándar) de minerales en las muestras de sales tomadas en la zona de Mazarrón	227
7.5. Factor de Enriquecimiento (FE)	231
7.6. Distribución de masa (%) (media y error típico) calculado desde las especies solubles de Cd, Cu, Pb y Zn	232
7.7. Asimilación de zinc por las plantas (g Zn kg^{-1} biomasa) y contenido de Zn en varios grupos por color de las eflorescencias salinas (g Zn kg^{-1} sal)	235
8.1. Características del suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación	238
8.2. Contenido de metales (total, soluble en agua y biodisponible) en el suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación	239
8.3. Características del purín de cerdo utilizado como enmienda en las columnas de suelo	240
8.4. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	244
8.5. Valores de pH, y concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	247
8.6. Tasas de lixiviación de COD y NO_3^- por semana para la Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto Acumulativo (S12-S21)	249
8.7. Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo y control	250
8.8. Tasas de lixiviación de los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	254

8.9. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, metales y arsénico en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con purín de cerdo y columna control	258
8.10. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en la columna control	262
8.11. Concentraciones de cationes y aniones en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	265
8.12. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	269
8.13. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y la columna control	272
8.14. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	273
8.15. pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10cm), obtenidos en las semanas S1, S11, S21, zona Mazarrón	276
8.16. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con purín	279
8.17. Contenido de metales (mg kg ⁻¹) extraíbles con EDTA (pH<6) ó DTPA (pH>6) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con purín	280
8.18. Características del suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.) (n=2)	282
8.19. Contenido de metales (total, solubles en agua y biodisponibles) en el suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación	283
8.20. Características del purín de cerdo utilizado como enmienda en las columnas	284
8.21. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	286
8.22. Valores de pH, y concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	289
8.23. Tasas de lixiviación de COD y NO ₃ ⁻ por semana para la Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto Acumulativo (S12-S21)	291
8.24. Concentración de metales (mg L ⁻¹) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo y control en las semanas S1, S11 y S21	293
8.25. Tasas de lixiviación de los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	295
8.26. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh y metales en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con purín de cerdo y columna control	300
8.27. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control, en el Descargador	302
8.28. Concentraciones de cationes y aniones (mg L ⁻¹) en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo	305
8.29. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	309

8.30. Matriz de correlaciones (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y la columna control	311
8.31. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	312
8.32. Valores de pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10 cm), Columnas enmendadas con purín, zona El Descargador	316
8.33. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con purín	318
8.34. Contenido de metales (mg kg ⁻¹) extraíbles con EDTA ó DTPA (pH>6) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con purín	320
8.35. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas obtenidas al final de los ensayos de lixiviación, S21, desde columnas enmendadas con purín, con valores de calidad	321
8.36. Distribución de las especies para los lixiviados en las semanas S1, S11 y S21 en los lixiviados con purín de cerdo y en el control	325
8.37. Índices de Saturación calculados para los lixiviados obtenidos de las columnas control y enmendadas en las zonas de Mazarrón y El Descargador	329
8.38. Matriz de correlación de Rho de Spearman entre COD y el contenido de metales en columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo. Correlaciones para los diferentes tratamientos en los ensayos de lixiviación en las zonas de estudio	333
8.39. Tasas de lixiviación de COD y NO ₃ ⁻ obtenidas en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo. Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S11-S21) y Efecto Acumulativo (S11-S21)	339
8.40. Valores medios de las tasas de lixiviación de COD acumulativo en lixiviados y de COT retenido en el suelo en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo en las zonas estudiadas	342
8.41. Balance de carbono en las semanas 1, 11 y 21 de lixiviación en las columnas de suelo extraídas en las zonas de Mazarrón y Descargador, y enmendadas con purín de cerdo	344
8.42. Concentración de metales pseudo-totales en el perfil de las columnas de suelo enmendadas con purín y en el control, al inicio y final de la experimentación, en las zonas de estudio	348
8.43. Contenido de metales biodisponibles en el perfil de suelo de las columnas enmendadas y el control para las condiciones iniciales y al final del período de lixiviación (21 semanas) en los tratamientos: Control, Efecto Residual y Efecto Acumulativo, en las zonas de Mazarrón y El Descargador.	351
8.44. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo en la zona de Mazarrón	355
8.45. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo en la zona de El Descargador	356
9.1. Características del suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación	202
9.2. Contenido de metales (total, soluble en agua y biodisponible) en el suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación	203
9.3. Características del lodo de mármol utilizado como enmienda en las columnas de suelo	204

9.4. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol	208
9.5. Valores de pH, y concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol	211
9.6. Tasas de lixiviación de COD y NO_3^- por semana para la Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto Acumulativo (S12-S21)	213
9.7. Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol y control	214
9.8. Tasas de lixiviación de los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control	219
9.9. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, metales y arsénico en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol y columna control	222
9.10. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en la columna control	226
9.11. Concentraciones de cationes y aniones en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol	229
9.12. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control	233
9.13. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y la columna control	236
9.14. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control	237
9.15. pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10cm), obtenidos en las semanas S1, S11, S21, zona Mazarrón	240
9.16. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol	243
9.17. Contenido de metales (mg kg^{-1}) extraíbles con EDTA ($\text{pH}<6$) ó DTPA ($\text{pH}>6$) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol	244
9.18. Características del suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.) ($n=2$)	246
9.19. Contenido de metales (total, solubles en agua y biodisponibles) en el suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación	247
9.20. Características del lodo de mármol utilizado como enmienda en las columnas	249
9.21. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol	250
9.24. Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol y control en las semanas S1, S11 y S21	257
9.25. Tasas de lixiviación de los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control	259
9.26. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh y metales en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol y columna control	264

9.27. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control, en el Descargador	266
9.28. Concentraciones de cationes y aniones (mg L ⁻¹) en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol	269
9.29. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control	273
9.30. Matriz de correlaciones (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y la columna control	275
9.31. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control	276
9.32. Valores de pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10 cm), Columnas enmendadas con purín, zona El Descargador	290
9.33. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol	292
9.34. Contenido de metales (mg kg ⁻¹) extraíbles con EDTA ó DTPA (pH>6) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con purín	294
9.35. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas obtenidas al final de los ensayos de lixiviación, S21, desde columnas enmendadas con lodo de mármol	295
9.36. Distribución de las especies para los lixiviados en las semanas S1, S11 y S21 en los lixiviados con lodo de mármol y en el control	296
9.37. Índices de Saturación calculados para los lixiviados obtenidos de las columnas control y enmendadas en las zonas de Mazarrón y El Descargador	293
9.38. Matriz de correlación de Rho de Spearman entre COD y el contenido de metales en columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol. Correlaciones para los diferentes tratamientos en los ensayos de lixiviación en las zonas de estudio	297
9.39. Tasas de lixiviación de COD y NO ₃ ⁻ obtenidas en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo. Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S11-S21) y Efecto Acumulativo (S11-S21)	303
9.40. Valores medios de las tasas de lixiviación de COD acumulativo en lixiviados y de COT retenido en el suelo en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo en las zonas estudiadas	306
9.41. Balance de carbono en las semanas 1, 11 y 21 de lixiviación en las columnas de suelo extraídas en las zonas de Mazarrón y Descargador, y enmendadas con purín de cerdo	309
9.42. Concentración de metales pseudo-totales en el perfil de las columnas de suelo enmendadas con purín y en el control, al inicio y final de la experimentación, en las zonas de estudio	312
9.43. Contenido de metales biodisponibles en el perfil de suelo de las columnas enmendadas y el control para las condiciones iniciales y al final del período de lixiviación (21 semanas) en los tratamientos: Control, Efecto Residual y Efecto Acumulativo, en las zonas de Mazarrón y El Descargador.	315
9.44. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo en la zona de Mazarrón	319
9.45. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo en la zona de El Descargador	320

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La importancia de las zonas mineras metálicas en España, en explotación o abandonadas, hace que la contaminación medioambiental derivada de estas actividades constituya un problema de indudable importancia. Este es el caso de los Distritos Mineros de Cartagena-La Unión y Mazarrón, en la Región de Murcia, donde se han llevado a cabo actividades minero-metalúrgicas desde hace más de 2500 años. Como consecuencia, se produce una gran alteración del paisaje, incluyendo procesos erosivos intensos y procesos de acidificación acelerados, lo cual deriva en una gran acumulación de metales pesados en el medio físico y biótico. Del mismo modo en estos espacios alterados existe una deficiencia de nutrientes, ausencia de cobertura vegetal, pérdida de la estructura física del suelo, y lixiviación de metales y sales solubles hacia fuentes de agua superficiales y subterráneas (Backes *et al.*, 1993; Skousen *et al.*, 1998). La destrucción completa del suelo, la vegetación y la modificación del relieve constituyen los efectos más visibles de estas perturbaciones, aunque no se debe olvidar que las repercusiones negativas de estas actividades afectan a menudo tanto a las aguas como a la atmósfera.

En lo que respecta a los impactos que las actividades mineras provocan sobre el recurso suelo se ha de destacar que tanto durante la explotación minera como a posteriori, se produce una destrucción de los suelos naturales y una creación de nuevos suelos, los cuales presentan fuertes limitaciones físicas, químicas y biológicas, lo que dificulta la colonización espontánea de la vegetación. Las consecuencias negativas se reflejan fundamentalmente en una destrucción de la estructura del suelo y una modificación de sus características texturales, frecuentemente acarreado una disminución de la fracción arcilla a favor de fracciones más gruesas; de igual modo se produce una acidificación asociada a los procesos de oxidación de los minerales

presentes que favorece la movilización de especies químicas tóxicas limitantes para la actividad biológica; la desaparición de los horizontes superficiales biológicamente activos es otra de las perturbaciones que se puede observar, lo que conlleva la ruptura de los ciclos biogeoquímicos y la dificultad de enraizamiento; finalmente, como consecuencia de la escasez de materia orgánica y arcilla, se produce una disminución de la capacidad de cambio y de retención de agua en el suelo (Macías, 1996).

La actividad minera en la península ibérica ha ido variando geográficamente a lo largo del tiempo, con el auge y decadencia de los grandes distritos mineros, como son Río Tinto, Almadén, Linares-La Carolina, Sierra Almagrera, y los Distritos de Mazarrón y Cartagena-La Unión, localizados estos dos últimos en la Región de Murcia, y que constituyen la zona de estudio de esta tesis. Los vestigios existentes de lo que en el pasado fueron zonas de intensa actividad minera, en la actualidad lo constituyen ruinas y millones de toneladas de residuos mineros dispuestos en pilas o depósitos.

La Sierra Minera de Cartagena -La Unión, ha sido una de las explotaciones más importantes de hierro, plomo y zinc de toda España. Esta zona, en la que íberos, fenicios, cartagineses y romanos desarrollaron una intensa actividad en la antigüedad, experimentó su mayor auge en el siglo XIX, así como una reactivación tras la Guerra Civil a través de minas a cielo abierto, lo que ocasionó graves problemas medioambientales. La crisis del sector siderometalúrgico en los años 80 provocó un abandono paulatino de la minería hasta su cese definitivo en 1991. La actividad minera realizada en la zona ha provocado una grave alteración del entorno natural, tanto en las zonas directamente explotadas como en las adyacentes, debido principalmente a la roturación, excavación y desmonte del terreno en el caso de las explotaciones a cielo abierto, y a la extracción de roca y mineral mediante pozos y galerías, en el caso de explotaciones subterráneas. Así mismo el vertido y acumulación de grandes volúmenes de residuos mineros en escombreras y balsas de lodos de concentración y flotación ha causado un gran impacto ambiental en la zona. La contaminación existente en estos distritos mineros se debe principalmente a la acumulación de elevadas concentraciones de metales pesados y elementos tóxicos en el suelo, tales como cadmio, cobre, plomo, zinc y arsénico.

Los minerales explotados en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y Mazarrón consisten en menas de hierro tales como oxi-hidróxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y silicatos; sulfuros de plomo (galena- PbS), zinc (blenda- ZnS) y hierro (pirita- FeS_2), y óxidos de plomo y zinc (García *et al.*, 2008; Oen *et al.*, 1975).

El régimen climático del sureste peninsular, caracterizado por elevadas temperaturas y escasa precipitación, condiciona los procesos de alteración y transporte de los metales pesados en el suelo. En estas condiciones climáticas los metales no se desplazan siguiendo los modelos de transporte tradicionales, y son los productos de alteración los que controlan la migración de las formas metálicas en el suelo. Así el riesgo se produce con las primeras precipitaciones debido a la disolución de fases secundarias fácilmente solubles y el lavado de la acidez almacenada en períodos secos.

Las prácticas en las actividades de explotación y beneficio de los minerales llevadas a cabo a lo largo de la historia en los distritos mineros objeto de estudio en muchas ocasiones ha sido de forma incorrecta, ya sea por desconocimiento o bien por la mala planificación de la explotación, incluso con actividades amparadas en una legislación permisiva. Esto conlleva entre otras incidencias, el abandono indiscriminado sobre el terreno de diversos residuos del tipo estériles de mina, depósitos de lodos de flotación, escorias de fundición (gacheros), etc., convirtiéndose, con el paso del tiempo, en focos potenciales de contaminación para el suelo, aguas subterráneas, atmósfera y medio biótico.

En el caso de la Región de Murcia, las actividades minero metálicas han producido gran cantidad de residuos, los cuales se encuentran formando escombreras, pilas de estériles y balsas de lodos de flotación, cuya superficie exterior está expuesta tanto al oxígeno atmosférico como a los agentes de meteorización durante largos períodos de tiempo. Entre los factores que causan la meteorización de estos residuos se incluyen las fluctuaciones de temperatura, los ciclos de invierno/verano, los vientos fuertes, la intensa radiación solar, y las precipitaciones torrenciales. Como resultado de estos factores, se suceden ciclos húmedo/seco que causan una lixiviación repetida de constituyentes, lo que ocasiona un efecto de continuo lavado y, como consecuencia la alteración de las sales minerales solubles y otros minerales secundarios presentes en los

residuos mineros. Debido a estos procesos de lixiviación, las pilas y balsas actúan como un gran depósito de sulfuros, liberando continuamente acidez y metales para reponer los constituyentes lixiviados desde la superficie (Geidel, 2000).

Estas balsas ó depósitos mineros son el resultado de la explotación de sulfuros metálicos: blenda, galena y pirita, principalmente (Gallego y Monllor, 1993), y, como se ya se ha comentado anteriormente, se encuentran en una región semiárida, con un régimen pluviométrico irregular, escasa vegetación colindante, y elevados niveles de escorrentía superficial; por ello, los principales problemas medioambientales que surgen de su presencia son fenómenos de erosión y arrastre de metales pesados, inestabilidad geotécnica de las estructuras, lixiviados ácidos, contaminación de acuíferos, impacto visual, y obstáculo puntual al desarrollo urbanístico e industrial (Akcil y Koldas, 2005). Como muestra de la incidencia que ha tenido la actividad minera en la Región de Murcia basta con el número de depósitos catalogados por el Inventario Nacional de Balsas de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, el cual recoge 85 depósitos de estériles mineros (ITGME, 1999).

Son varios los estudios que se han realizado en los diferentes distritos mineros de la Región de Murcia, y los objetivos de los mismos se han centrado en evaluar el grado de contaminación por metales, identificar los riesgos potenciales sobre la salud y los ecosistemas, estudiar la mineralogía de los residuos, y determinar las alternativas de recuperación del suelo con aplicación de enmiendas, entre otros. Entre ellos destacan los ensayos en parcelas de campo con purín seco y lodo mármol para la rehabilitación de depósitos mineros (Zanuzzi *et al.*, 2009, Zornoza *et al.*, 2012), la evaluación de riesgos ambientales mediante el uso de técnicas geofísicas (Martinez-Pagán *et al.*, 2011) y geoquímicas (Acosta *et al.*, 2011) y la evaluación del uso de especies autóctonas en la fitoestabilización geoquímica de metales (Kabas *et al.*, 2012).

Como se ha expuesto anteriormente, de todos los impactos ambientales que produce una explotación minera, los impactos sobre los suelos y las aguas subterráneas son, posiblemente, de los más importantes. Por esta razón este trabajo se ha centrado en la evaluación de uno de los procesos más preocupantes que ocasiona este tipo de impactos, que trata de la movilidad de metales por lixiviación. Este estudio se ha

enfocado tanto desde el punto de vista de la distribución espacial de los metales y sus riesgos asociados, como de la lixiviación de los mismos, evaluando los efectos de dos enmiendas (purín de cerdo y lodo de mármol) en dicha movilidad y distribución.

Además de las explotaciones mineras, en la Región de Murcia existen otras actividades industriales generadoras de residuos, los cuales se convierten en una problemática para su eliminación final. Entre ellas destacan tanto la industria de la explotación de mármol para extracción de roca ornamental, la cual genera lodos inertes del orden de 135 000 toneladas por año (C.T.M., 2007), como sobre todo el sector productivo de ganado porcino, el cual genera 8 millones de m³ de purín líquido por año (C.A.A.M.A., 2008).

En el caso del lodo de mármol, este es un residuo considerado como inerte que presenta características fuertemente alcalinas, lo que le permite ser considerado como una enmienda potencial en la recuperación de suelos mineros; constituyendo de esta forma una alternativa para la minimización de riesgos tanto para el medio ambiente como para la salud humana.

Así mismo son bien conocidos los problemas medioambientales derivados de las actividades de explotaciones porcinas en la Región de Murcia, en especial el riesgo para el ambiente dado los significativos volúmenes de purín de cerdo (líquido/sólido) que se generan y que requieren un buen manejo y adecuada disposición final. Estos residuos representan un gran potencial para ser utilizados como enmiendas orgánicas en suelos, ya que son fuente de materia orgánica, nutrientes, microorganismos, etc. Es por esto por lo que pueden significar una alternativa sostenible en la recuperación de suelos degradados, siempre que se usen en unas dosis de aplicación basadas en los requerimientos del código de buenas prácticas agrarias de la Región de Murcia y de la legislación existente (RD 261/1996).

Los ensayos de lixiviación en columnas de suelo a escala de laboratorio han sido una herramienta de gran utilidad para los científicos del suelo desde hace varias décadas. Las columnas de suelo inalterado se utilizan frecuentemente como pequeños modelos experimentales que permiten un acercamiento de las condiciones reales del

suelo en el laboratorio. No obstante, tienen sus limitaciones, especialmente aquellas derivadas de las dificultades de escalar los resultados. A pesar de esto, muchas investigaciones se han apoyado en estos experimentos de lixiviación para conocer en detalle los procesos del suelo, y cómo el suelo y la solución del mismo se ven afectados por los cambios ambientales.

En dichas columnas de suelo inalterado se han estudiado en detalle los mecanismos químicos de inmovilización, los cuales se basan en el aumento de la adsorción del metal, la formación de compuestos insolubles metálicos, la precipitación, y las reacciones de óxido-reducción (Simón *et al.*, 2005; Jurjovec *et al.*, 2002). En este sentido, si se consigue reducir la movilidad del contaminante disminuirá el riesgo de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, y mejorará las propiedades del suelo. De esta manera, los estudios en columnas de lixiviación se han utilizado para proporcionar información acerca de la liberación y transporte de elementos en el suelo, la química del suelo y lixiviados, y para estudios de la cinética y balances de masa de los contaminantes (Simón *et al.*, 2005).

De forma particular en zonas mineras, estas columnas constituyen una herramienta básica para el estudio y evaluación de la movilidad de los distintos constituyentes presentes en los residuos mineros, mediante ensayos de lixiviación en condiciones intermitentes del flujo, lo que permite analizar tanto los procesos que ocasionan la contaminación de aguas de escorrentía y subterráneas, como las actividades de remediación que limiten dichos procesos. Jurjovec *et al.* (2002) utilizaron esta técnica para determinar los mecanismos de neutralización y la disolución de metales a partir de depósitos de minas. Por su parte, Ahonen y Tuovinen (1995) lo utilizaron para caracterizar el sulfuro lixiviado de los residuos en presencia de bacterias.

En esta tesis, los experimentos de lixiviación en columnas de suelo inalterado se utilizaron para describir y cuantificar el comportamiento de la lixiviación de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Fe, SO_4^- , Mn, Ca y Mg, así como la evolución de los metales en la capa superficial (10 cm) de la columna de suelo enmendada con purín de cerdo y lodo de mármol.

Diferentes estudios donde se han empleado columnas de suelo inalterado muestran el uso de residuos alcalinos como enmienda para suelos acidificados con el propósito de neutralizar las reacciones de oxidación; entre los materiales utilizados destacan la piedra caliza y lodo de bauxita (Doye y Duchesne, 2003; Komnitsas *et al.*, 2004), lodos de depuradora (Ashworth y Alloway, 2004), cenizas de hornos de cemento (Doye y Duchesne, 2003) y purines de cerdo (Núñez-Delgado *et al.*, 2002). Por otro lado, estudios específicos, basados en ensayos de lixiviación en columnas de suelo, para evaluar la aplicación de purines en suelos han sido desarrollados recientemente (Almadini, 2006; Montoya *et al.*, 2005; Bawatharani *et al.*, 2004; Núñez-Delgado *et al.*, 2002; Sieling *et al.*, 1997).

La adición de materiales alcalinos para la estabilización química de suelos acidificados por minería es una de las técnicas más empleadas para prevenir la producción de acidez y reducir la movilidad de los metales (Nicholson *et al.*, 1988, Mylona *et al.*, 2000). Los mecanismos químicos de inmovilización se basan en el incremento de la adsorción de los metales en el suelo, formación de compuestos metálicos insolubles y precipitación. Con la reducción de la movilidad de los metales se disminuye el riesgo de contaminación de las fuentes de agua, y se mejoran las propiedades del suelo (Camobreco *et al.*, 1996, Temminghoff *et al.*, 1997, Voegelin *et al.*, 2003, Egiarte, *et al.*, 2009). En muchos lugares el uso de estos materiales implica altos costos económicos cuando se trata de un “recurso” y no de un “residuo”. En este sentido, resulta ventajoso en la Región de Murcia, debido a la existencia de la industria extractiva de roca ornamental generadora de un gran volumen de lodos con alto porcentaje de carbonatos (~98%). Su utilización, no solo incrementa el pH sino que también favorece la inmovilización de los metales, reduciendo así su disponibilidad para las plantas (Down, 1975).

Por otro lado, los residuos orgánicos son también utilizados ampliamente como enmiendas del suelo, ya que con su utilización se produce la incorporación de materia orgánica, se incrementa el contenido en nutrientes, se estimulan las poblaciones microbianas, se reduce la disponibilidad de metales tóxicos mediante su complejación (Ye *et al.*, 2002) y se mejoran significativamente las características físicas del suelo. Generalmente son residuos de bajo coste y, desde el punto de vista ambiental, son un

problema por su gran volumen de generación, como es el caso de los purines de cerdo, especialmente en la Región de Murcia, la cual es una de las regiones más importantes en la producción de porcino de España.

Con la aplicación de los residuos orgánicos en los suelos/residuos mineros se espera que se produzcan principalmente cuatro efectos: 1) mejora de las condiciones físicas para el desarrollo radicular, especialmente con el incremento de la capacidad de retención de agua y nutrientes por la presencia de lugares de intercambio catiónico, 2) formación temporal de complejos o quelatos de los metales pesados con la materia orgánica, reduciendo así su fitotoxicidad, 3) aporte de nutrientes de lenta liberación, facilitando el establecimiento de la vegetación, y 4) aportación de una fuente de microorganismos en el suelo, lo cual activará los ciclos biogeoquímicos (McBride, 1994; Stevenson, 1994).

Considerando lo comentado anteriormente, y debido a las grandes extensiones de suelo degradado y contaminado que se ha generado durante años por la actividad extractiva para el beneficio de Pb/Zn, en el Distrito Minero de Mazarrón y en la Sierra de Cartagena-La Unión, y consecuente diferente nivel de afección al medio ambiente, resultaba conveniente y oportuno realizar un trabajo de investigación que aportase información sobre el efecto de la aplicación de enmiendas en la movilidad y lixiviación de algunos elementos tóxicos en los suelos aluviales cercanos a los depósitos de lodos de flotación/concentración, así como la evaluación de la evolución de las condiciones del perfil de suelo enmendado, y con ello contribuir en la toma de decisiones para la recuperación de éstas zonas mineras. Para ello fue necesario definir un objetivo general y una serie de objetivos específicos, así como la formulación de un esquema de trabajo (Figura 1.1.) para la consecución de los mismos, lo cual se detalla a continuación.

1.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis fue evaluar el uso potencial de residuos antropogénicos en la recuperación de suelos degradados por minería metálica mediante ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado bajo condiciones controladas en el laboratorio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Revisión del estado del arte: revisión bibliográfica sobre los mecanismos que afectan la movilidad de metales pesados en suelos acidificados por actividades mineras. Estudio de las metodologías de ensayos de lixiviación en columnas y su aplicación en espacios mineros (Capítulos 3 y 4).

Sistema de extracción de suelo inalterado: Diseño y construcción de un equipo para la extracción y transporte de columnas de suelo inalterado, y accesorios de ensamble para ensayos de lixiviación que permitan simular condiciones de campo a escala de laboratorio (Capítulo 5).

Caracterización geoquímica de las zonas de estudio: determinación de las condiciones edáficas del entono minero en el Distrito de Mazarrón y la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Contaminación por metales pesados y su distribución espacial en el área delimitada para el estudio y en los depósitos de lodos presentes en las mismas. Estudio de la formación de eflorescencias salinas en ambientes mineros, identificación de minerales secundarios y factor de enriquecimiento de metales en las sales (Capítulos 6 y 7).

Ensayos de lixiviación: estudio de la posibilidad de utilizar purín de cerdo y lodo de mármol para la estabilización química de un suelo minero, prevenir la generación de aguas ácidas y la reducción de la lixiviación de contaminantes, mediante ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado. Evaluación de la eficacia de estos residuos para la recuperación de un suelo minero contaminado con Zn, Pb y Cd mediante el estudio de las propiedades fisicoquímicas de la calidad de lixiviados y del suelo enmendado (Capítulos 8 y 9).

Figura 1.1. Esquema general del desarrollo de la tesis

CAPÍTULO 2

DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE ESTUDIO

2.1 Generalidades de las zonas de estudio

2.1.1 Marco biogeográfico

La Sierra Minera de Cartagena-La Unión y el Distrito Minero de Mazarrón se encuentran localizados dentro de la provincia biogeográfica Murciano-Almeriense, con origen en las inmediaciones de Adra y fin en la Hoya de Altea (Figura 2.1). Los límites de esta provincia son: al Norte las Provincias Catalana-Valenciano-Provenzal y al Oeste la provincia Bética. Dentro de la provincia Murciano-Almeriense, la zona de estudio se inscribe en el sector Almeriense, subsector Almeriense-Oriental. Dicho subsector está caracterizado por la presencia de un nutrido número de endemismos e iberoafricanismos (Alcaraz *et al.*, 2000).

Figura 2.1. Mapa biogeográfico de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

2.1.2 Climatología

La posición geográfica de la Región de Murcia, en la costa mediterránea, resguardada por el sistema montañoso de los frentes secos del Sahara, propicia el desarrollo de un clima de tipo mediterráneo, caracterizado por la escasez de precipitaciones, elevadas temperaturas y gran número de horas de sol, por lo que se define como clima semiárido, lo que le convierte en una de las regiones más cálidas y secas de la península ibérica.

Figura 2.2. Climatograma de Murcia para el período 1971 – 2000.

* Fuente: Instituto Nacional de Meteorología [<http://www.inm.es> | www.inm.es]. Datos estadísticos climatológicos del período 1971-2000).

Por lo tanto, la Región de Murcia tiene un clima mediterráneo seco que corresponde en la clasificación climática de Köppen al código BS, de los climas áridos. Su temperatura media anual es de 17,8 °C, con inviernos suaves y veranos calurosos, llegando a tener más de 300 días de sol al año, con pocas precipitaciones concentradas en pocos días, principalmente en otoño. El climatograma de la Figura 2.2 muestra que las temperaturas oscilan entre los 16 °C y 4 °C en enero y los 34 °C y 20 °C en agosto, si bien se superan los 40°C muchos veranos. La precipitación media anual es de 300 mm y se puede producir de cuatro formas: lluvia, nieve, granizo y precipitaciones ocultas, aquellas que no son medidas por los pluviómetros. La lluvia supone el 99 % de la precipitación anual, y su distribución espacial y temporal es muy irregular a lo largo de

todo el año. Las precipitaciones se suelen concentrar en unos pocos días (20-30 al año), y suelen ser de carácter torrencial (Fundación Sierra Minera, 2001).

Figura 2.3. Precipitación acumulada durante el año anterior de inicio de esta tesis. El círculo rojo muestra la zona de estudio. Fuente: Sistema de Información Agraria de Murcia.

La climatología, además de ser un factor edafogenético fundamental (Jenny, 1941), juega un papel importante en el transporte y dispersión de los contaminantes, tanto en superficie como a través del perfil del suelo y la zona no saturada. Por lo que, para la consecución de los objetivos propuestos, se hace necesario conocer en detalle la dinámica climática de la zona de estudio. Este conocimiento debe incluir el análisis tanto de las precipitaciones medias anuales como de las máximas diarias, además de la temperatura media mensual. Por su parte, en zonas áridas el viento desempeña un papel muy importante en la dispersión de los contaminantes y debe de ser tenido en cuenta. No obstante la mayoría de los estudios ambientales no lo contemplan por considerarlo de poca importancia o por no contar con estaciones de medida cercanas a las zonas de estudio.

Es de destacar que debido al régimen pluviométrico, la aridez de la zona y la ausencia de cobertura vegetal efectiva, potencian la formación de avenidas de cauces

fluviales con un alto poder erosivo y de transporte de residuos mineros cargados de metales y sales disueltas. Estas avenidas desembocan en ramblas, que permanecen secas la mayor parte del año, y que conectan directamente hacia el mar. Un factor de gran importancia por su intervención en los procesos de erosión y modelado del terreno es la torrencialidad de las precipitaciones, lo que hace de la lluvia un fenómeno muy irregular, marcado por episodios torrenciales que no siempre ocurren repartidos a lo largo de las 24 horas, sino en eventos de alta intensidad de muy corta duración, generando un efecto erosivo aún mayor.

El viento es uno de los factores climáticos más importantes de la Región de Murcia, debido al trasiego de los centros de acción atmosféricos que rigen el tiempo y el clima a lo largo del año en la Península Ibérica. El efecto de barrera de las Cordilleras Béticas favorece el rumbo del SO (suroeste). El viento es un fenómeno atmosférico casi constante en el litoral; los vientos más importantes son: Levante (húmedo y cuya mayor frecuencia se da en verano), Lebeche (de sur-suroeste, responsable de las olas de calor estivales), Jaloque, (cálido y procedente del sureste) y Maestral o Terral (frío y del noroeste). Los vientos de componente N y NE aparecen con una frecuencia elevada ya que canaliza sus flujos el portillo tectónico que forma el campo de Cartagena y el Mar Menor.

2.1.3 Vegetación

Las formaciones vegetales dominantes en los ambientes costeros en los que se desarrolla esta tesis doctoral son principalmente de matorral. En la evolución y desarrollo de la vegetación, no se puede negar la influencia que la marcada sequía estival y las elevadas temperaturas medias anuales, lo que ha contribuido a que estas especies evolucionen hacia el desarrollo de caracteres xeromórficos, como la reducción del tamaño de las hojas, la curvatura de estas para reducir la exposición al sol o el desarrollo de pilosidad para disminuir la evapotranspiración. Otros hábitos evolutivos de adaptación a estos ambientes semiáridos suelen llevar a las plantas al desarrollo de espinas, formas suculentas o carnosas, así como a la formación de órganos subterráneos de reserva (bulbos, rizomas, etc.), o a la pérdida de hojas en verano por algunas especies para la supervivencia en la estación más desfavorable.

Cabe destacar la importancia que para la vegetación tienen, además del clima, el sustrato sobre el que se asienta, la orografía del terreno, y la influencia humana. Todas estas características y sus variables, están perfectamente presentes en el área estudiada, con alternancia de suelos calcáreos y silicatados, con fuertes contrastes entre la vegetación de solana y la de umbría, y sobre todo, con la importante transformación paisajística que la evolución de la agricultura, así como el desarrollo urbanístico y la industria minera han producido en estas zonas.

Estas razones y otras como la variabilidad microclimática, la indudable influencia biogeográfica norteafricana y la continua evolución y regresión de las comunidades vegetales hacia otras etapas de sucesión, son responsables de la enorme diversidad de especies y hábitats exclusivos a nivel europeo, que atesoran estas zonas litorales y sublitorales del Sureste Ibérico (Conesa, 2005).

La diversidad climática, de materiales litológicos y topográficos son responsables de la presencia en este territorio de diferentes series de vegetación, tanto climatófilas como edafófilas. Dado que en las zonas de estudio predominan tanto la escasez de precipitaciones como condiciones de suelo acidificado, estos constituyen factores decisivos que influyen sobre el tipo de vegetación capaz de colonizar estos ambientes y su desarrollo. Incluso en algunos casos hacen inviable el desarrollo de comunidades climáticas de clima mediterráneo.

Foto 2.1. Panorámicas de zonas de estudio con escasa y nula presencia de vegetación, zonas de El Descargador en La Unión (izq.) y San Cristóbal en Mazarrón (der.).

La alteración drástica del paisaje supone la acumulación de residuos de mina que aleja las áreas de estudio de la dinámica natural propia de las series sobre las que se asienta, apareciendo en la actualidad tan sólo comunidades vegetales propias de ambientes muy degradados y amplias áreas carentes de vegetación (Foto 2.1). Destacar que la vegetación que se observa se desarrolla fundamentalmente sobre sustratos metamórficos sedimentarios y micaesquistos, y está expuesta a la influencia marina.

La nula presencia de especies vegetales en algunas de las áreas más degradadas por la actividad minera ofrece una idea de las condiciones extremas que tienen que llegar a soportar las plantas para poder colonizar estos ambientes. Por este motivo, en las zonas mineras estudiadas, es de especial interés potenciar el desarrollo de taxones vegetales capaces de tolerar altas concentraciones de metales pesados como Pb y Zn (Greger, 1999; García et al., 2001) y de poder instalarse en suelos con limitaciones físicas y químicas de gran importancia. Además de ser altamente tolerantes y de desarrollar una importante biomasa, los taxones empleados deben estar altamente adaptados a estas duras condiciones edafoclimáticas (Baker, 1999).

Particularmente en las zonas afectadas por actividades mineras, como son los depósitos de lodos de flotación, terreras, depósitos de estériles y cortas mineras, la vegetación es casi inexistente, aunque se pueden observar plántulas de *Periploca angustifolia* y algunos elementos de sus comunidades seriales (tomillares) representadas por algunos individuos de *Thymus hyemalis*, en los sitios más edafizados (Foto 2.1).

La vegetación más frecuente en la actualidad la componen plantas halonitrófilas, integradas por especies como *Zigophyllum fabago*, *Lygeum spartum*, *Dittrichia viscosa*, *Foeniculum vulgare*, *Helichrysum decumbens*, *Teucrium carthaginense*, *Moricandia arvensis*, *Piptatherum miliaceum*, *Thymelaea hirsuta*, *Sonchus tenerrimus*, *Atriplex halimus* y *Phagnalon saxatile* entre otras. Las zonas donde se acumulan eflorescencias salinas presentan comunidades halófilas, representadas por albardinares (*Lygeum spartum*) y algunas poblaciones de *Limonium cartaginense* (Faz et al., 2004a,b,c).

2.1.4 Edafología

La Región de Murcia presenta, en general, suelos poco evolucionados, con pocos horizontes y de difícil diferenciación. Su profundidad y características fisicoquímicas vienen determinadas por el tipo de sustrato geológico, así como por la topografía y manejo del terreno; los suelos de mayor profundidad se encuentran sobre sustrato blando y en zonas llanas, y los de menor profundidad sobre sustrato rocoso resistente y en pendiente.

Los suelos de las zonas de estudio en los municipios de Cartagena-La Unión y Mazarrón presentan las características propias de las áreas de clima semiárido y mediterráneo, donde la irregularidad y torrencialidad de las lluvias, con un alto poder erosivo, eliminan el horizonte superficial debido a la ausencia de vegetación y, en consecuencia, conlleva un escaso desarrollo de los suelos.

Según el tipo de sustrato sobre el que aparezca, la cantidad de carbonato cálcico varía. La cantidad de materia orgánica presente en los suelos es, en general, muy escasa. El nitrógeno en los suelos tiene origen orgánico, siendo los niveles bajos. La concentración de fósforo asimilable suele ser, en la mayoría, igualmente, baja. Finalmente, la capacidad de intercambio catiónico de los suelos es, en la mayor parte de los mismos, media.

Dadas las características climáticas de la zona y las actividades extractivas llevadas a cabo en ella, los suelos presentes en las áreas de estudio de la Sierra de Cartagena-La Unión y el Distrito minero de Mazarrón se pueden clasificar de acuerdo a la W.R.B. (2009) como: Haplic Calcisols, Petric Calcisols, Haplic Cambisols (Calcaric), Haplic Regosols (Calcaric), Haplic Regosols (Gypsic), donde los Leptosols han sido substituidos en una gran área por Spolic Technosols (Toxic) (Hernández *et al.*, 2004).

2.2 Sierra Minera de Cartagena-La Unión: Zona de influencia del depósito “El Descargador”

2.2.1 Localización

La Sierra Minera de Cartagena-La Unión es una cordillera litoral que se extiende en dirección Este-Oeste a lo largo de 25 km de costa, desde la ciudad de Cartagena hasta Cabo de Palos, pasando por el término municipal de La Unión, en la Región de Murcia (Figura 2.4). Ocupa una extensión de aproximadamente 100 km² que encierra la mayor concentración de mineralizaciones de Pb-Zn de las Cordilleras Béticas y una de las mayores de España. Las explotaciones mineras de esta zona datan, al menos, de tiempos pre-romanos y finalizaron en el siglo pasado, en el año 1991 (Manteca y Ovejero, 1992).

Figura 2.4. Imagen de satélite de la Sierra de Cartagena-La Unión y localización de la zona de estudio de El Descargador.

Para efectos de esta tesis doctoral el estudio se ha centrado en la zona de minería desarrollada en la máxima cota de la Sierra Minera, a 431 m de altitud, y específicamente desde la parte baja de la ladera del cerro *Sancti Spíritus* hasta las inmediaciones de la Rambla de Las Matildes. La extracción y beneficio de minerales como blenda, galena y pirita, entre otros, dieron origen a acumulaciones de residuos mineros concentrados en el área denominada “El Descargador” (Foto 2.2). Esta zona se

encuentra situada al este de la ciudad de La Unión, aproximadamente a 1 kilómetro, en el paraje conocido como El Descargador, apoyado sobre la parte inferior de la ladera norte del *Sancti Spíritus*; por debajo de las edificaciones del antiguo lavadero Virgen del Carmen, lavadero que dio origen al depósito de lodos de flotación denominado con el mismo nombre. Al Norte se encuentra la carretera de La Unión al El Llano del Beal, la línea de ferrocarril de FEVE, así como los relieves del cabezo de El Descargador, en la máxima cota.

Foto 2.2. Zona de estudio en el área de El Descargador.

2.2.2 Clima

El clima de la sierra minera de Cartagena-La Unión se describe como mediterráneo árido o sub-árido, de abrigo topográfico o subtropical estepario. La posición marítima suaviza las temperaturas, y las precipitaciones rara vez superan los 300 mm anuales, por lo que nos encontramos en una de las zonas más áridas de España. La temperatura media anual se encuentra alrededor de los 17,7 °C (6,8 °C en enero y 30,6 °C en agosto).

2.2.3 Contexto histórico

La Sierra de Cartagena-La Unión ha sido uno de los distritos mineros más importantes de España y el más representativo de la Región de Murcia, debido a sus yacimientos de hierro, plomo y zinc, de especial interés minero. Con más de 2500 años de historia, la Sierra Minera, ha sido objeto de explotación desde la época de cartagineses y romanos hasta finales del siglo XX. El control sobre estos recursos mineros fue una de las principales causas del establecimiento de los cartagineses en esta región y la posterior ocupación romana. La minería resurge en la segunda mitad del

siglo XIX, llegando el distrito a ser uno de los principales productores mundiales de Pb-Zn. Después de la Guerra Civil se desarrolló una explotación extensiva a cielo abierto, lo que generó graves problemas ambientales, hasta el cese definitivo de la actividad minera en 1991 (GEMM, 2010a).

La minería más o menos continuada llevada a cabo a lo largo de veinte siglos, especialmente a finales del XIX y el XX, ha dado lugar a un paisaje donde se pueden encontrar todo tipo de rastros de un pasado minero. La minería “moderna” de la Sierra de Cartagena se puede dividir en dos fases. Una primera, más o menos artesanal, subterránea, que se desarrolló hasta los años 50’s, y una segunda a partir de los años 60’s en los que la Sociedad Minero Metalúrgica Peñarroya España (de capital Francés) comienza a desarrollar una minería intensiva a cielo abierto, lo que dará lugar a la generación de importantes volúmenes de escombreras así como a las cortas abandonadas que se pueden observar actualmente (GEMM, 2010a).

La Sierra de Cartagena, donde emplaza el distrito minero de Cartagena-La Unión, como ya se ha comentado, es una formación montañosa que se extiende en dirección Este-Oeste a lo largo de 25 km de costa, entre la ciudad de Cartagena y Cabo de Palos. Su máxima elevación se encuentra en el cerro *Sancti Spiritu* (431 msnm) en las cercanías de Portman.

Los diferentes depósitos localizados en la zona de estudio de El Descargador, fueron generados desde las actividades desarrolladas en el lavadero de mineral Virgen del Carmen, propiedad de la empresa Minera Celdrán, en el que se trataba el mineral de la mina Belleza situada en el macizo del *Sancti Spiritu*. En dicha mina se explotaba el llamado “segundo manto” en su variedad de “manto piritoso”, dado que era éste el mineral predominante, acompañado en esta zona por abundante magnetita, y por esfalerita y galena. Se trata de un lavadero para sulfuros que empleaba la técnica de flotación diferencial, en la que aprovechando las propiedades superficiales de los distintos materiales, junto con la adición de reactivos químicos, y colectores, después de haber molido muy finamente el mineral, se consigue en las celdas de flotación, separar las menas (que flotan en el agua), de las gangas, que se sedimentan.

Como se puede observar en la Foto 2.3, en 1956 el depósito El Descargador no presenta un contorno muy definido, lo que muestra que en ese momento se encontraba en funcionamiento. En la zona donde se formó el depósito y en las áreas colindantes a este, se pueden apreciar zonas más claras y otras más oscuras debidas al grado de oxidación de los residuos depositados. Por el contrario, en el año 2007, el contorno del depósito de lodos El Descargador está claramente definido, como muestra la Foto 2.4, y en ella se puede ver, a gran escala, la estratificación de los lodos, representados por los taludes norte, este y oeste.

Foto 2.3. Depósitos de lodos de flotación en la zona El Descargador en 1956 (Izq.) y en 1990 (der.)

Foto 2.4. Depósito de lodos en la zona El Descargador en el 2007 (izq.) y en el 2010 (der.).

Otro aspecto a destacar, es la reforestación con *Pinus halepensis* producida años más tarde de la parada de la actividad del lavadero y que se realizó en los alrededores del depósito de lodos, la cual se aprecia claramente en la parte derecha de la Foto 2.4. Esto pone de manifiesto el importante papel de la reforestación como medida de control

de la erosión, reducción del impacto visual y paisajístico, y rehabilitación de zonas fuertemente antropizadas.

2.2.4 Geología

La Sierra de Cartagena se inserta en el Dominio Interno del orógeno Bético. Se caracteriza por estar formada por un basamento constituido por los complejos de Nevado Filábrides (Precámbrico/Paleozoico a Triásico) y Alpujárrides (Pérmico a Triásico) en una serie de mantos de cabalgamiento superpuestos de edad alpina y tardialpina. Durante el Triásico Superior o Jurásico se desarrolló un magmatismo básico que se emplazó como *sills* en las unidades del basamento. Durante el Mioceno Superior el edificio orogénico colapsó gravitacionalmente de manera progresiva, fenómeno que fue acompañado de: 1) un importante vulcanismo calcoalcalino alto en K, intermedio a félsico (andesitas, dacitas, riodacitas); y 2) fácies sedimentarias marinas que cubrieron parcialmente las unidades del basamento. Es en asociación con este vulcanismo Mioceno cuando se formaron las diferentes mineralizaciones de la Sierra de Cartagena (García, 2004).

Desde el punto de vista geológico (Faz *et al.*, 2004a), en la zona sur de El Descargador, se encuentran esquistos grafitosos paleozoicos del complejo Nevado-Filábride, que afloran en las laderas del cerro del *Sancti Spíritu*, mientras que en las partes norte y oeste se encuentran presentes coluviones cuaternarios de pie de monte. Los esquistos grafitosos paleozoicos son materiales relativamente impermeables y con una tasa de escorrentía alta. Debido a ello y a que gran parte de los depósitos de estériles de ésta zona se encuentran próximos al monte del *Sancti Spíritu*, toda la cuenca presenta aportes de agua importantes cuando se producen lluvias torrenciales.

2.2.5 Vegetación

El área limitada por la cuenca de drenaje de la zona minera de El Descargador se ubica en el dominio de la serie termomediterránea murciano-almeriense semiárido-árida del cornical (*Periploca angustifolia*): *Mayteno europaei-Periploceto angustifoliae*. Este dominio se extiende en forma de franja sensiblemente paralela a la costa desde Cabo de Palos hasta Cartagena, continuando después hacia occidente. El límite septentrional de

la serie del cornical se extendería un poco más al norte de *Sancti Spiritu*, aproximadamente en el área de estudio.

La vegetación potencial de esta serie se corresponde en su etapa madura con un matorral espinoso, más o menos denso, dominado por el cornical (*Periploca angustifolia*), en presencia de esparraguera (*Asparagus horridus*), espino negro (*Rhamnus lycioides*), arto (*Maytenus senegalensis*) y palmito (*Chamaerosps humilis*), con pies dispersos de acebuche (*Olea europaea* subsp. *europaea*) y algarrobo (*Ceratonia siliqua*) en zonas donde la humedad del suelo es más elevada.

La presencia de especies como el araar (*Tetraclinis articulata*) y la aliaga (*Calicotome intermedia*), en áreas asociadas con afloramientos de rocas calizas, se ha interpretado como una subasociación propia de la etapa madura de la serie del cornical. Sin embargo, del mismo modo se ha interpretado que la aparición de estas dos especies, junto con el pino carrasco (*Pinus halepensis*) y el palmito (*Chamaerops humilis*), caracterizan la formación madura de la serie termomediterránea semiárido seca inferior de la sabina mora o arar (*Tetraclinis articulata*): *Arisaro simorrhini-Tetraclineto articulatae* S.

La influencia atenuadora del viento marino da origen, en las zonas de mayor altitud, a un microclima caracterizado por un aumento de la humedad relativa y un menor rango de amplitud térmica a lo largo del año, que se constata en las laderas de exposición de umbría menos degradadas, próximas al conjunto de la cuenca y a sotavento. Por tanto, en estos sectores domina el piso termomediterráneo superior, donde son posibles las heladas en los meses de diciembre y enero; perteneciendo las formaciones vegetales allí presentes a la serie termomediterránea superior murciano-almeriense semiárida de lentisco (*Pistacia lentiscus*): *Chamaeropo humilis-Rhamneto lycioidis* S. La vegetación climácica que se corresponde con esta serie es un matorral impenetrable de lentisco (*Pistacia lentiscus*), al que acompañan espino negro, acebuche y esparraguera.

Vegetación en las inmediaciones de los depósitos de lodos

En las inmediaciones de los depósitos de lodos se encuentran formaciones de *Pinus halepensis* con contacto entre copas, lo que condiciona una vegetación de sotobosque dominada por especies de sombra. Es un pinar de repoblación reducido en extensión a la ladera norte del *Sancti spiritu*. La vegetación que acompaña a este pinar está caracterizada por espinares, lentiscales y coscojares, con enredaderas como la zarzaparrilla (*Smilax aspera*), *Rubia peregrina*, *Clematis cirrhosa* y *Lonicera implexa*, diferentes especies esciófilas como el aladierno (*Rhamnus alaternus*), el rusco (*Ruscus aculeatus*) etc., junto a especies colonizadoras como las que conforman los jarales mixtos de *Cistus monspeliensis*, *Cistus albidus* y *Cistus. salviifolius*. Por último, no olvidar el estrato inferior del pinar, constituido por diferentes especies herbáceas, sobre las que se extiende el pastizal de *Brachypodium retusum*.

En los alrededores del pinar anterior, y a medida que el pinar se dispone en orientaciones más soleadas, o sobre suelos más pobres, la densidad del pinar se reduce, permitiendo la instauración de comunidades heliófilas de degradación, como tomillares, romerales y espartizales, que darán paso a espinares y palmitares de *Chamaerops humilis*, con coscojas (*Quercus coccifera*) y lentiscos dispersos.

En las laderas próximas al depósito de lodos El Descargador se tienen, por un lado, matorrales de solana, donde dominan los romerales y tomillares, alternándose con espartizales que pueden llegar a ser dominantes en laderas con cierta pendiente; y por otro lado, en la umbría, destaca el importante desarrollo y densidad que pueden alcanzar los aliagares de *Calicotome intermedia*.

Matorrales costeros de iberonorteafricanismos

En transición o mezclados con el anterior grupo de vegetación, aparecen matorrales de laderas y pie de cantiles, de cobertura variable. Están dominados por el cornical (*Periploca angustifolia*), acompañado por toda una serie de especies heliófilas, entre las que se encuentran numerosos iberonorteafricanismos como *Launaea arborescens* o *Maytenus senegalensis subsp. europaeus*, además de especies como el palmito, el esparto, el romero, la albaida (*Anthyllis cytisoides*) y toda una serie de pequeñas plantas típicas del tomillar cartagenero, con interesantes elementos endémicos

como el rabogato (*Sideritis marminorensis*), *Teucrium carthaginensis* o el tomillo de invierno (*Thymus hyemalis*).

Vegetación de ramblas

Tan solo algunos barrancos de caudal intermitente y vaguadas de cierta humedad junto al *Sancti spiritus* presentan pequeños tramos de vegetación de ramblas, caracterizadas por especies como la adelfa o baladre (*Nerium oleander*), la pegamoscas (*Dittrichia viscosa*) y el mirto (*Myrtus communis*).

Áreas afectadas por actividades mineras y sobre depósitos de lodos

La vegetación es casi inexistente en las cortas, siendo muy escasa o nula en depósitos, terreras y gacheros. Generalmente se reduce a pies aislados de especies primo-colonizadoras típicas de los tomillares y pastizales anuales de la sierra litoral, junto con flora ruderal de carácter nitrófilo. Entre las especies más comunes aparecen gramíneas como *Piptatherum miliaceum*, *Hyparrhenia synaica*, especies del género *Stipa*, *Dittrichia viscosa*, *Paronychia suffruticosa*, *Helichrysum decumbens*, *Lygeum spartum*, *Sonchus tenerrimus*, *Atriplex halimus*, *Zygophyllum fabago*, *Phagnalon saxatile*, *Lygeum spartum*, *Helichrysum decumbens*, etc.

2.3. Distrito Minero de Mazarrón: Zona de influencia de los depósitos del Cabezo San Cristóbal.

2.3.1 Localización

El distrito minero de Mazarrón (Murcia) (Figura 2.5) constituye uno de los sitios de interés geológico y minero más importantes de España, y junto con la sierra minera de Cartagena-La Unión (Murcia) y el distrito minero aurífero de Rodalquilar (Almería), constituye un extraordinario ejemplo de la relación entre el vulcanismo mioceno del sureste peninsular y los procesos metalogénicos. En el distrito minero de Mazarrón se puede observar la presencia de cuerpos mineralizados (Pb-Zn-Ag, alunita) relacionados con aparatos subvolcánicos (pórpidos dacíticos) tipo domo del Mioceno. Existen tres zonas mineralizadas principales en el distrito de Mazarrón (de este a oeste): San Cristóbal-Perules, Pedreras Viejas y Coto Fortuna (Rodríguez y Hidalgo, 1997). Las explotaciones mineras de esta zona datan, al menos, de tiempos pre-romanos y finalizaron en el siglo pasado, en el año 1996, como consecuencia del deterioro de las condiciones de las minas y la disminución en el precio de los metales (Manteca Martínez *et al.*, 2005).

Figura 2.5. Imagen de satélite de localización del distrito minero de Mazarrón y la zona de estudio en el Cabezo San Cristóbal-Los Perules

Los elementos fisiográficos más relevantes (Figura 2.6) los constituyen tres sierras, con altitudes máximas de 400 a 700 m que limitan la cuenca de Mazarrón por el sur con la Sierra de Las Moreras, por el oeste con la Sierra de Almenara, y por el este con la Sierra del Algarrobo. Las sierras definen una cuenca (cuenca de Mazarrón) con forma de herradura abierta hacia el norte e inclinada hacia el sur. Otro rasgo importante lo define la llamada Rambla de Las Moreras (GEMM, 2010b).

Figura 2.6. Elementos fisiográficos en el distrito minero de Mazarrón

La zona de estudio se encuentra situada al oeste del núcleo urbano del municipio de Mazarrón, aproximadamente a 1 kilómetro del mismo, en la carretera Mazarrón-Águilas y a 4 km del Mar Mediterráneo. Específicamente se encuentra comprendida entre la ladera oeste de los relieves formados por el Cabezo de San Cristóbal y Los Perules, a 185 m de altitud, los cuales constituyen una topografía que se corresponde con un domo subvolcánico y toda su área de influencia, descendiendo hacia la Rambla de Las Moreras y cubriendo una extensión de 826 364 m² (Foto 2.5).

El clima propio de Mazarrón es típicamente mediterráneo, con una acusada sequía estival. Desde una perspectiva bioclimática, esta zona se encuentra ubicada en el Piso Termomediterráneo Inferior, cuyos parámetros contemplan una temperatura media anual entre los 18 °C y los 19 °C. En esta zona en concreto los valores medios se sitúan en torno a los 18 °C, aunque son un poco más bajos en el cordón montañoso litoral, al aumentar la altitud y la continentalidad. Las máximas temperaturas pueden superar los

40 °C y las mínimas rara vez descienden de los 0 °C, salvo en las escasas ocasiones en que se produce la llegada de aire polar o ártico (Sánchez y Guerra, 2003).

Foto 2.5. Zona de estudio en el distrito minero de Mazarrón: Cabezo de San Cristóbal-Los Perules

2.3.2 Clima

Su régimen pluviométrico, semiárido, condiciona que las precipitaciones medias anuales se sitúen entre los 200 y 350 mm, con un mayor aporte en otoño y primavera. Es de destacar que en esta zona se presentan habitualmente eventos tormentosos de alta intensidad y poca duración, de carácter torrencial.

2.3.3 Contexto histórico

La minería en el distrito de Mazarrón alcanzó su apogeo a fines del siglo XIX y comienzos del XX. No obstante, cabe mencionar que la historia minera de Mazarrón se extiende más allá de estas fechas, comenzando en el siglo II A.C. durante la expansión del imperio Romano. Posteriormente, durante los siglos XV y XVI se llevó a cabo la explotación de los depósitos de alumbre de la zona. Sin embargo, el desarrollo moderno de Mazarrón no llegó hasta fines del siglo XIX cuando se instalaron allí dos compañías mineras: Unión, constituida en Madrid en 1883, y Águilas, fundada en 1884 con capitales franceses. El distrito minero de Mazarrón fue intensamente explotado hasta los años 60s, especialmente en los yacimientos del Cabezo de San Cristóbal (zona objeto de esta tesis), Perules, Pedreras Viejas y Fortuna para obtener plomo, zinc y plata (GEMM, 2010b).

La minería en Mazarrón fue principalmente subterránea, y los pozos y galerías alcanzaron profundidades de hasta 500 m (San Cristóbal - Perules). En este distrito se llevaron a cabo distintos tipos de operaciones para recuperar minerales y metales, tales

como: 1) Calcinación de rocas alteradas ricas en alunita para la obtención de alumbres, la cual comenzó durante la época romana, con un pico de producción en los siglos XV a XVI. A partir de 1774 se trabajaron los residuos del procesamiento de los alumbres, un material de fuerte color rojo rico en óxidos de Fe, metales (Pb-Zn) y metaloides (As); 2) Concentración de galena por gravedad mediante la utilización de jigs (equipo para el lavado y separación de la mena triturada); 3) Fundición de menas ricas en galena mediante hornos reverberos (finales del XIX); y 4) Extracción de Zn mediante flotación diferencial a partir de 1951 (GEMM, 2010b).

Realizando una evolución de las diferentes poblaciones que explotaron estos yacimientos, es de destacar que los primeros vestigios de una explotación sistemática aparecen con los fenicios y los cartaginenses. Después de estos, y tras el notable impulso dado a la extracción de minerales por los romanos, que llegaron a explotar galerías de hasta 500 m de profundidad en esta zona, sigue una etapa relativamente tranquila, con nuevas actividades mineras durante la ocupación árabe, aunque con algunos períodos de cierta relajación. No obstante, la extracción prosigue en buen número de los sectores hasta su cese alrededor del año 1962 (Arana *et al.*, 1999).

Foto 2.6. Edificaciones abandonadas en el Cabezo San Cristóbal

Las minas más importantes del Cabezo de San Cristóbal son: Santa Ana, Fuensanta, Esperanza, San Juan y Triunfo (Ferrándiz, 2002). Todas ellas disponían de diversas instalaciones para el adecuado beneficio del mineral; entre los restos de estas infraestructuras, destacan las ruinas de las edificaciones localizadas en el Cabezo San Cristóbal (Foto 2.6), en la actualidad en avanzado estado de deterioro.

Al igual que sucedía en los lavaderos de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, el proceso de producción de concentrado de mineral se realizaba mediante la técnica de flotación diferencial, que daba lugar a la generación de residuos de tipo fango (lutíticos), que dieron origen a los depósitos de lodos objeto de este trabajo.

Como ya ha sido comentado, el lavadero para sulfuros empleaba la técnica de flotación diferencial, mediante la cual, de acuerdo a las propiedades superficiales de los distintos materiales, y con la adición de ciertos reactivos químicos, colectores y depresores, después de haber molido muy finamente el mineral, se consigue, en las celdas de flotación, separar las menas (que flotan en el agua), de las gangas, que se sedimentan.

Las imágenes de fotografías aéreas resultado de un vuelo de 1956, mostradas en la Foto 2.7, permiten apreciar como los depósitos de lodos de San Cristóbal no existían en este tiempo; y en su lugar se ubicaba una rambla, cuyo cauce está perfectamente marcado en la base de la misma (zona inferior).

Foto 2.7.- Vista general de los depósitos de lodos de flotación en Cabezo San Cristóbal en 1956.

Comparando las fotografías anteriores con la Foto 2.8. tomada en el año 2010, cabe destacar que los caminos realizados, para el acceso tanto a las distintas minas presentes en el Cabezo San Cristóbal como a los lavaderos del mineral, con anterioridad a 1956 e identificables en la foto del citado año, se mantienen en la actualidad sin cambios significativos; incluso escombreras presentes ya en los años 50 (parte central y derecha de las fotografías) se hallan en condiciones semejantes medio siglo después sin

apenas modificaciones, lo que muestra la poca o nula actuación de restauración de la zona.

Foto 2.8. Vista general de los depósitos de lodos de flotación en el Cabezo San Cristóbal en 2010.

Al elevado impacto antrópico identificable en la Foto 2.7 ya sea por la presencia de escombreras como por deforestación de la zona y creación de un elevado número de caminos etc., se le ha de sumar, años después (Foto 2.8.), la presencia de los depósitos de lodos y estériles mineros, así como la erosión hídrica y eólica, provocada por las aguas de escorrentía o la acción del viento, respectivamente, con el paso de los años. Estos depósitos, generan no solo problemas gravísimos de contaminación, sino un impacto visual y paisajístico importante.

2.3.4 Geología

Al igual que el distrito minero de Cartagena-La Unión, Mazarrón se localiza en la Faja Volcánica de Almería-Cartagena (Mioceno). El marco geológico del distrito incluye un basamento caracterizado por la presencia de los complejos Nevado Filábrides y Alpujárrides, sobre los que se disponen rocas sedimentarias del Mioceno y Plioceno, y volcánicas del Mioceno. Estas últimas forman una estructura en herradura abierta hacia el N-NE. Las unidades volcánicas incluyen mayoritariamente rocas dacíticas con andesitas subordinadas. Las primeras poseen en parte estructura fluidal, aunque los cuerpos más relevantes bajo el punto de vista metalogénico y minero son los domos mineralizados dacíticos, muy alterados, que afloran en tres localidades en el sector sur de la estructura en herradura (Coto Fortuna, Pedreras Viejas y San Cristóbal-Perules) (Rodríguez y Hidalgo, 1997).

Desde el punto de vista geológico (Faz *et al.*, 2004b,c), las rocas que forman el Cabezo San Cristóbal-Los Perules, son rocas subvolcánicas de edad Mioceno terminal o Plioceno, del grupo de las cuarzo-latitas y dacitas, con textura porfídica y una intensa alteración hidrotermal. La alteración hidrotermal es responsable de las variadas coloraciones de la roca (blanco-amarillento-ocre) en función de los diversos minerales de alteración generados: alunita, caolín, jarosita, yeso, baritina, óxidos de Fe o jaspes. Los fenómenos hidrotermales fueron también responsables de la implantación de las mineralizaciones metalíferas (Pb, Zn, Ag y Fe), que aparecen formando filones y *stockworks* en dichas rocas.

2.2.5 Vegetación

Biogeográficamente la costa de Mazarrón se encuentra en la Provincia Murciano-Almeriense, formando parte del Sector Almeriense y dentro de éste del Subsector Almeriense Oriental. La vegetación potencial en este subsector está compuesta por formaciones arbustivas que incluyen palmitos (*Chamaerops humilis*), lentiscos (*Pistacia lentiscus*), acebuches (*Olea europaea* var. *sylvestris*) y *Clematis cirrhosa* (Sánchez y Guerra, 2003).

El horizonte inferior del piso termomediterráneo, en el que se encuentra Mazarrón, se trata de una zona ecológicamente singular que comprende desde Cabo de Gata hasta Cartagena, en donde es posible localizar endemismos de óptimo norteafricano como *Tetraclinis articulata*, *Maytenus senegalensis*, *Periploca angustifolia*, *Withania frutescens* etc., que se constituyen en formaciones de cornical con *Maytenus senegalensis* subsp. *europaea* (Díez-Garretas *et al.*, 2005) y *Periploca angustifolia* (*Mayteno-Periploceto* S.).

La diversidad climática y de materiales litológicos y topografía son responsables de la presencia en este territorio de diferentes series de vegetación, tanto climatófilas como edafófilas. Profusamente extendida en las áreas litorales, la serie *Mayteno europaei-Periploceto angustifoliae sigmetum*, termomediterránea inferior almeriense árida-semiárida del cornical (*Periploca angustifolia*), penetra hacia el interior en las áreas más cálidas. Su vegetación potencial es un matorral abierto dominado por el

cornical (*Periploca angustifolia*) al que acompañan espinos (*Rhamnus oleoides subsp angustifolia*), esparragueras (*Asparagus albus*, *A. horridus*), lentiscos (*Pistacia lentiscus*), bayones (*Osyris quadripartita*), palmitos (*Chamaerops humilis*) etc., que por degradación es sustituido por espartales termófilos (*Lapiedro martinezii-Stipetum tenacissimae*), lastonares (*Teucro pseudochamaepitys-Brachypodietum retusi*) o tomillares ricos en caméfitos (*Saturejo canescentis-Thymetum hyemalis*, *Teucro lanigeri-Sideritetum ibanyezii*).

El área limitada por la cuenca de drenajes de la zona minera de San Cristóbal-Mazarrón se ubica principalmente en el dominio de la serie termomediterránea del cornical (*Periploca angustifolia*): *Mayteno europaei-Periploceto angustifoliae*. La serie termomediterránea almeriense oriental árido-semiárida del azufaifo (*Ziziphus lotus*) *Zizipheto loti sigmetum* sustituye a la anterior en algunas depresiones, en las que desaparecen el cornical y muchos de los elementos que le acompañan. En el matorral, dominado por azufaifos, aparecen también esparragueras (*Asparagus albus*, *Whitania frutescens*, *Ballota hirsuta*, etc. Los estadios de degradación son semejantes a los de la serie anterior, pero las comunidades de albardín (*Dactylo hispanicae-Lygeetum sparti subas. salsoletosum genistoidis*) suelen ser más frecuentes que los espartales en estas áreas deprimidas.

Con aumento de la continentalidad y consiguiente probabilidad de heladas, se presenta, dentro del piso termomediterráneo, en su horizonte superior la serie murciano-almeriense semiárida del lentisco (*Pistacia lentiscus*) *Chamaeropo humilis-Rhamneto lycioidis sigmetum*, cuya potencialidad climática es aún arbustiva, pero con mayor importancia de algunos elementos, como el lentisco (*Pistacia lentiscus*), el chaparro (*Quercus coccifera*), o la *Genista cinerea* subsp. *Valentina*, entre otras. Los estadios de degradación son bastante parecidos a los de los anteriores, con entrada de numerosos nanofanerófitos (*Rosmarinus officinalis*, *Cistus clusii* etc.) en los matorrales.

En las cumbres de las proximidades, por encima de los 580-650 m, la vegetación potencial corresponde a la serie mesomediterránea aragonesa, murciano-almeriense, setabense y manchego-murciana semiárida de la coscoja (*Quercus coccifera*) *Rhamno angustifoliae Querceto cocciferae sigmetum*, y consiste en un matorral denso de

lentiscos (*Pistacia lentiscus*), chaparros (*Quercus coccifera*), efedras (*Ephedra fragilis*), espinos (*Rhamnus lycioides*) etc., en cuya degradación se desarrollan espartales mesófilos (*Helictotricho filifolii-Stipetum tenacissimae*), lastonares (*Teucrio pseudochamaepitys-Brachypodietum retusi*) y tomillares (comunidad de *Helianthemum almeriense* y *Sideritis foetens subsp rivasgodayi*).

Como series edafófilas, interviene en las zonas rocosas y abruptas la *Chamaeropo humilis-Junipereto phoeniceae sigmetum*, edafoxerófila rupícola; en suelos halomorfos por debajo de los depósitos estudiados, la *Inulo crithmoidis-Tamariceto boveana sigmetum*; además las macroseries de dunas ibero-levantinas, en los cordones dunares incipientes, en la desembocadura de la Rambla de las Moreras (*Cypero kalli-Elymetum farcti*; *Medicago marinae-Ammophiletum australis*; *Loto cretici-Crucianelletum maritimae*) y de ramblas murciano-almerienses (*Rubu ulmifolii-Nerietum oleandri*; *Lonicero biflorae-Populeto albae sigmetum*).

En las zonas más afectadas por la minería, sobre todo en las terreras y escombreras próximas al depósito, pistas de acceso, taludes etc., aparecen comunidades muy oportunistas y típicas de ambientes degradados, como la serie *Dittrichio viscosae-Piptatherum miliacei* dominada por *Piptatherum miliaceum* y *Dittrichia Viscosa*; serie *Nicotiano glaucae-Onopordetum macracanthi* dominada por *Onopordum macrocamthum*, *Nicotiana glauca*; serie *Plantagini albicantis-Capparidetum siculae* asociación dominada por *Capparis simula*; serie *Atriplici glaucae-Zigophylletum fabagi* dominada por la presencia de *Zigophyllum fabago*; comunidad de *Cistus monpeiliensis*. Estas zonas tan alteradas en ocasiones no permiten diferenciar una clara comunidad vegetal, existiendo un número limitado de especies que por las características edafoxerófilas, tan marcadas por la altísima actividad antrópica, originan mosaicos de plantas con *Brachypodium retusum*, *Brassica fruticulosa*, *Dianthus malacitanus*, *Eryngium campestre*, *Foeniculum vulgare*, *Helichrysum decumbens*, *Lygeum spartum*, *Moricandia arvensis*, *Paronichya suffruticosa*, *Phagnalon saxatile*, *Sonchus tenerrimus*, *Lavandula dentata*; *Antyllis cytisoides*, *Whitania frutescens*, *Cistus albidus*, *Ruta angustifolia*, *Thymelaea hirsuta* y *Launaea arborescens*, entre otras.

CAPÍTULO 3

MOVILIDAD DE METALES PESADOS Y ACIDIFICACIÓN DE EMPLAZAMIENTOS MINEROS

3.1. Mecanismos que afectan la movilidad de metales

El destino de gran parte de los metales en el ambiente, incluyendo cromo, níquel, cobre, manganeso, mercurio, cadmio y plomo, así como el de los metaloides, destacando arsénico, antimonio y selenio, es una gran preocupación ambiental (Adriano, 1986), particularmente en lugares sometidos a extracciones mineras, tanto abandonadas como activas, y en sus alrededores.

La contaminación de suelos y aguas por metales pesados es un problema a escala mundial debido a la gran cantidad de actividades antropogénicas que se desarrollan actualmente, las cuales incluyen la actividad minera, el tratamiento y almacenamiento de residuos, y la actividad industrial, entre otros. (Asami, 1988). Todas estas actividades generan gran cantidad de metales que cuando se acumulan en la superficie del suelo pueden llegar a alcanzar concentraciones tóxicas para las plantas, humanos y la vida acuática (Martín *et al.*, 1976). De igual modo, el subsuelo puede llegar a contaminarse por metales debido a la lixiviación de los mismos, que incluso pueden alcanzar aguas subterráneas y contaminar fuentes de agua potable (Matschullat *et al.*, 1992).

En particular las zonas afectadas por actividades mineras presentan elevados contenidos de metales pesados, los cuales se encuentran asociados a las fases de minerales primarios y secundarios del suelo; de igual modo pueden encontrarse elevadas concentraciones de estos metales en la vegetación. Por estos motivos, la cuantificación del contenido total en metales pesados de los suelos afectados por la

actividad minera es de especial importancia para evaluar el riesgo potencial sobre la vegetación y la fauna. Además, es necesario conocer los mecanismos de movilidad de estos elementos, con el propósito de diseñar planes de mitigación encaminados a la rehabilitación de estas áreas degradadas. De lo cual se desprende que las técnicas para la recuperación de un lugar específico deben ser seleccionadas de acuerdo con la forma en que se encuentran retenidos los metales en el suelo o residuo.

La migración de los metales pesados desde una zona de acumulación o vertido de residuos a través de la zona no saturada está considerada como uno de los problemas más graves desde el punto de vista medioambiental, y es objeto de estudio de diversas líneas de investigación que contemplan los distintos parámetros implicados: geoquímicos, edafológicos, hidroggeoquímicos relativos a movimiento y transporte de solutos, modelización etc.

El comportamiento, movilidad y destino final de los metales pesados en el suelo o residuo no sólo dependen de las condiciones ambientales y de las propiedades edáficas, sino que también dependen de la forma química y especiación del metal. Todo ello afectará la concentración, solubilidad y composición tanto de la solución del suelo como de la procedencia del residuo/suelo (Kotuby-Amacher y Gambrell, 1988). Diversos mecanismos físicos, químicos y biológicos son los que controlan ciertos aspectos como dispersión, difusión, adsorción, potencial redox etc., los cuales son de especial importancia en la movilidad de los metales.

Los mecanismos de retención incluyen la adsorción del metal en la superficie del suelo y la precipitación. La retención de los metales, de carácter catiónico, está correlacionada con propiedades del suelo tales como pH, potencial redox, superficie específica, capacidad de intercambio catiónico, contenido en materia orgánica, arcilla, óxidos de Fe y Mn y carbonatos. No obstante, además de las propiedades del suelo, también deben considerarse otros aspectos como son el tipo de metal, su concentración, la presencia de iones competitivos y la presencia de complejos.

Los mecanismos por los cuales los elementos traza de los suelos contaminados pueden ser movilizados son (Alloway, 1995):

- Acidificación: se produce como resultado de la oxidación de sulfuros minerales, por la excesiva aplicación de fertilizantes de NH_4^+ , por la fijación biológica de nitrógeno, por precipitación atmosférica ácida (SO_x y NO_x), por descomposición de materia orgánica, por agotamiento de bases debido a su lixiviación y por vertidos de contaminantes ácidos.
- Cambios en las condiciones redox: condiciones oxidantes pueden causar la oxidación y disolución de sulfuros insolubles. Por el contrario, condiciones reductoras pueden conducir a la disolución de óxidos y a la liberación de elementos traza co-precipitados en la solución. Fuertes condiciones reductoras también darán lugar a la precipitación de sulfuros insolubles de elementos traza.
- Complejación de especies metálicas con ligandos orgánicos: los ligandos son constituyentes químicos que se combinan con los metales en un complejo químico. La complejación por la materia orgánica es uno de los procesos que gobierna la solubilidad y la bioasimilación de los metales pesados en el suelo. Su toxicidad se potencia, en gran medida, por su fuerte tendencia a formar dichos complejos organo-metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. No obstante, la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo. La estabilidad de los complejos tiende a seguir la siguiente secuencia: $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$.
- Cambios en la composición iónica de la solución del suelo: estos cambios pueden tener un marcado efecto en la adsorción de los elementos traza y su incorporación en complejos inorgánicos solubles e insolubles. Hay cuatro tipos de efectos: 1) competición por los lugares de adsorción (por ejemplo, Ca^{2+} inhibiendo la adsorción de Cd^{2+}); 2) formación de complejos solubles (con aniones como Cl^- y SO_4^{2-}); 3) formación de compuestos insolubles como $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; 4) efectos de fuerza iónica, de manera que incrementos en la fuerza iónica de la solución del suelo, como resultado de la contaminación o de la aplicación de fertilizantes o salinidad, puede conducir a una adsorción reducida e incluso a la desorción de los metales.
- Metilación: metales como As, Hg, Sb, Se y Sn pueden ser transformados en metil-especies, como CH_3Hg^+ (Fergusson, 1990). La metilación puede afectar a la

movilidad de ciertos elementos traza y también a su toxicidad; de este modo las especies metil-As son menos tóxicas que las formas inorgánicas, mientras que las especies metil-Hg son más tóxicas. Las metil-especies pueden volatilizarse y perderse en la atmósfera o bien pueden acumularse en la materia orgánica del suelo o en tejidos ricos en lípidos de raíces de plantas y fauna del suelo.

Según García y Dorronsoro (2005) los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías:

1. Pueden quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa, ocupando sitios de intercambio o específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo, o ya sea asociados con la materia orgánica del suelo y/o precipitados como sólidos puros o mixtos (Pagnanelli *et al.*, 2004). Desde la base físico-química se sabe que los metales precipitan como resultado de cambios en el pH, potencial redox y otros cambios en su composición química (Novotny, 1995).
2. Pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a la cadena trófica.
3. Pasar a la atmósfera por volatilización.
4. Pueden movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

El transporte de metales en el suelo puede ser potenciado debido a varios factores (Puls *et al.*, 1991):

- Por la facilidad de transporte causado por la asociación del metal con las partículas móviles de tamaño coloidal.
- Por la formación de complejos orgánicos e inorgánicos del metal que no son absorbidos en la superficie sólida del suelo.
- Por Competencia con otros constituyentes, orgánicos e inorgánicos, por los lugares de absorción.

Como ha sido comentado con anterioridad, la movilidad de los metales puede potenciarse debido tanto cambios en las condiciones ambientales con el tiempo, como a la degradación de la fracción orgánica, cambios de pH, potencial redox o cambios en la composición de la solución del suelo, lo cual puede deberse a los diferentes procesos naturales de meteorización del material original y a los planes de rehabilitación

medioambiental. En general, se puede afirmar que la contaminación vertical está íntimamente relacionada con la solución del suelo y la composición química de la matriz de suelo o residuo (McLean y Bledsoe, 1992).

Por su parte, la inmovilización de metales, por mecanismos de adsorción y precipitación, puede prevenir el movimiento de los metales hacia aguas superficiales y subterráneas. La interacción suelo-metal es tal que cuando los metales se introducen en la superficie del suelo, el transporte vertical no ocurre en gran medida a menos que la capacidad de retención del suelo se sature, o la interacción del metal con la matriz del residuo o suelo potencie su movilidad..

3.1.1 Formas de los metales en el suelo

El término metal se refiere en términos generales a 70 elementos electropositivos de la tabla periódica que comparten algunas propiedades químicas, físicas y eléctricas tales como fuerza, maleabilidad y conducción de calor y electricidad. Los metales han sido clasificados tradicionalmente como ligeros, pesados, semi-metales (metaloides), tóxicos o traza, dependiendo de diversos criterios físicos y químicos tales como densidad, peso, número atómico, grado de toxicidad y concentración en el medio (Roberts *et al.*, 2005).

Ciertos metales y metaloides son esenciales para el crecimiento de las plantas; son los llamados micronutrientes entre los que se incluyen el B, Cu, Fe, Zn, Mn y Mo. Estos micronutrientes son requeridos en pequeñas cantidades, y un exceso de su concentración biodisponible en el suelo les convierte en tóxicos para distintos microorganismos, plantas, animales y el ser humano. Además de estos elementos, el As, Co, Cr, F, Ni, Se, Sn y V son también fundamentales para la nutrición animal (Adriano, 2001).

El concepto de metal pesado está relacionado con los conceptos de elemento traza, microelemento y oligoelemento, ya que algunos de los miembros de aquellos grupos son metales pesados. Sin embargo, algunos de los elementos traza no son metales, como es el caso del As (López y Grau, 2005).

El término metal pesado hace referencia a aquellos elementos con densidades mayores a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Este término, generalmente, se asocia con procesos de contaminación ambiental (Adriano, 2001) y hace referencia al riesgo de toxicidad que genera su presencia cuando supera determinados niveles en el suelo (Reid, 2001). Esta relación entre metal pesado y contaminación o toxicidad no siempre está basada en información química o toxicológica, por lo que según Duffus (2002), el término metal pesado carecería de significado en cuanto a toxicidad se refiere. Además, este término se ha venido empleando indiscriminadamente en la bibliografía e incluso en la legislación, asumiendo el error de considerar que todos los comúnmente llamados metales pesados son tóxicos, cuando muchos de estos elementos son nutrientes esenciales para los seres vivos, y sólo lo llegan a ser si sobrepasan ciertos límites de concentración.

Los metales se encuentran de diferentes formas en el suelo, como lo describe Shuman (1991):

- Disueltos en la solución del suelo.
- Ocupando un sitio de cambio sobre constituyentes inorgánicos del suelo.
- Específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo.
- Asociados con la materia orgánica insoluble del suelo.
- Precipitados como sólidos puros o mezclados.
- Presentes en la estructura de minerales secundarios.
- Presentes en la estructura de minerales primarios.

a) Elementos traza

Los elementos traza están presentes en relativamente bajas concentraciones en la corteza terrestre, suelos y plantas. Muchos de ellos pueden ser esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y seres humanos, aunque también pueden ser tóxicos si se superan ciertos umbrales. En general todos los elementos traza son tóxicos si se ingieren o inhalan en cantidades suficientemente altas y durante largos períodos de tiempo. Los elementos traza más abundantes en los suelos pueden clasificarse en cinco categorías, de acuerdo con la forma química en que se encuentran en las soluciones del suelo: cationes (Ag^+ , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} y Zn^{+2}),

metales nativos (Hg y V), oxianiones (AsO_4^{-3} , Hg, CrO , MnO_4^{-2} , HSeO_3^- y SeO_4^{-2}), halogenuros (F^- , Cl^- , Br^- y I^-) y organocomplejos (Ag, As, Hg, Se y Te) (Plant *et al.*, 2001).

Los elementos traza en los suelos pueden ser geogénicos o antropogénicos. Los primeros dependen en gran medida de lo que se ha llamado geodisponibilidad. La geodisponibilidad de un elemento o compuesto químico de un material terrestre es aquella porción de su contenido total que puede liberarse a la superficie o cerca de la superficie (o biosfera) por procesos mecánicos, químicos o biológicos (Plumlee, 1994). Por tanto, los metales pesados geodisponibles son los que pasan de la roca madre a los suelos tras ser liberados por meteorización y constituyen, junto a otros procedentes de emisiones volcánicas y lixiviados de mineralizaciones, los denominados geogénicos. La liberación de los elementos depende de la estructura y estabilidad termodinámica de los minerales de la roca. Las estructuras altamente polimerizadas son más estables y resistentes a la meteorización.

Todos los elementos traza forman complejos bajo condiciones específicas, mientras que los elementos catiónicos forman complejos con ligandos tales como OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- y HPO_4^{2-} . Por lo tanto, la concentración total de un metal en solución incluye su concentración de ión libre y diferentes formas especiadas. La distribución de los elementos traza en constituyentes minerales está determinada tanto por la fisicoquímica del medio como por factores químicos cristalinos, el radio iónico, y el balance y configuración electrónica del metal. Los elementos se pueden categorizar como móviles o no móviles, aunque varios existen en más de una subdivisión; por ejemplo el Cu es químicamente móvil durante la meteorización, pero puede inmovilizarse por su adsorción sobre oxi-hidróxidos de Fe o Mn. Por este motivo, los elementos traza pueden estar asociados con fases o especies sólidas mediante varios mecanismos. Estos mecanismos incluyen las reacciones de intercambio, donde los iones se atraen electrostáticamente por cargas superficiales y cuya unión es lo suficientemente débil como para permitir que sean sustituidos por otros iones. De igual modo, la formación de oxi-hidróxidos secundarios de elementos traza, pueden originarse como resultado de la co-precipitación, adsorción y la formación de complejos en superficie (Spotts y Schafer, 1994).

b) Contenido total de metales

La cantidad total de elementos traza presentes en un suelo constituye una medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal. Resulta fundamental así conocer la forma química bajo la que se presentan, es decir la especiación, ya que la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su estado en el suelo, el cual va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) sino también el grado de toxicidad (Kabata-Pendias y Pendias, 2000). De este modo, la toxicidad de un agente contaminante no sólo va a depender de sí mismo sino de las características del suelo o residuo donde se encuentra.

Las concentraciones totales de metales pesados en el suelo se usan comúnmente en el manejo de suelos contaminados en términos de criterios de calidad del suelo. La concentración total no se relaciona directamente con la disponibilidad y movilidad de los metales y no da información correcta sobre el potencial de lixiviación de los metales pesados del suelo. Sin embargo, permite conocer de forma rápida si el suelo ha recibido una carga contaminante desde actividades antropogénicas (Xin-Lu, 2005). De este modo, la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y solo representa de una manera indirecta y aproximada la toxicidad actual de un suelo. Asimismo, la medición de la concentración total de metales en los suelos es útil para determinar la extensión horizontal y vertical de la contaminación y para valorar cualquier cambio neto (lixiviación a aguas subterráneas, escorrentía superficial, erosión etc.) en la concentración del metal en el suelo con el tiempo.

c) Metales en la fracción soluble

La fracción soluble hace referencia a la concentración de elementos en la solución del suelo. Contiene las especies disueltas en agua, fundamentalmente iones libres o complejados por la materia orgánica soluble, y otros constituyentes. En la extracción de esta fracción se obtiene la liberación de la mayor parte de las sales solubles y solutos atrapados y presentes en el agua intersticial, o en forma de films adheridos a las superficies del sustrato. Dada su naturaleza y la fácil lixiviación de dicha fracción, el contenido es estimado como el más móvil o potencialmente disponible. Por lo general, el contenido de esta fracción con respecto al contenido pseudototal no suele ser superior al 0,5 %. Los procedimientos comunes para llevar a cabo su extracción no

requieren de la utilización de extractantes diferentes al agua, sino únicamente de procedimientos de centrifugación y filtración (Barona *et al*, 2001).

Podría considerarse que en muestras con un porcentaje de humedad bastante reducido, una extracción con agua podría asimilarse al contenido de la solución del suelo; sin embargo, dichos extractos conllevan una serie de cambios como consecuencia de los procesos de re-humificación del material que inducen una falta de similitud con la solución del suelo inicial. Por otra parte, el contenido iónico de una extracción con agua con respecto a la solución del suelo dista mucho de la semejanza, de forma que extracciones alternativas utilizando soluciones salinas neutras como cloruro de calcio o nitrato de sodio son frecuentemente empleadas. No obstante, dichos reactivos no actúan preferentemente sobre la fracción soluble, sino más bien sobre la fracción intercambiable (Pérez-González, 2005).

d) Metales en la fracción biodisponible

Los contaminantes pueden abandonar un suelo por volatilización, disolución, lixiviado o erosión, y pasar a los organismos cuando pueden ser asimilables (bioasimilables), lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma más o menos soluble. En concreto, la posibilidad de que un elemento (contaminante o no) quede libre y pase a la disolución en un suelo se llama disponibilidad o biodisponibilidad. La biodisponibilidad de un elemento es función de: a) la forma química y física en la que se encuentra en el medio y b) la capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo. Estos elementos pueden ser acumulados en el organismo hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive.

Es de destacar que, generalmente, la concentración total del metal no corresponde con la fracción biodisponible del metal. Por ejemplo, los minerales de sulfuro se pueden encapsular en el cuarzo u otros minerales químicamente inertes, y a pesar de que estos minerales presentan concentraciones totales altas de metales, éstos no están fácilmente disponibles para la incorporación en la biota y, por lo tanto, los efectos ambientales asociados pueden ser bajos (Davis *et al.*, 1994).

Los riesgos potenciales y los efectos asociados con la concentración elevada de estos elementos metálicos resultantes de la meteorización natural de los minerales por la acción atmosférica desde los depósitos mineros o desde las actividades mineras, pueden estimarse a partir de la fracción biodisponible. Entendiendo la biodisponibilidad como la proporción de los metales totales que están disponibles para la incorporación en la biota (bioacumulación).

La biodisponibilidad de los metales liberados desde menas de minerales es muy compleja y depende de las interrelaciones físico-químicas, las condiciones ambientales y la actividad biológica (Pilon-Smits, 2005). Estos procesos pueden variar en el tiempo y entre microorganismos, plantas y animales. En el suelo y el agua superficial, el método de extracción de los minerales, la presencia o ausencia de minerales de sulfuro, la cantidad de agua, la capacidad de neutralización, la presencia de materia orgánica, la presencia de óxidos de hierro y manganeso, la especiación del elemento y las concentraciones de otros componentes en el agua, pueden afectar el contenido disuelto y biodisponible de los metales y metaloides. Las extracciones secuenciales y estudios de lixiviación sobre materiales sólidos permiten obtener información sobre el potencial de biodisponibilidad de los elementos (Hammarstrom y Smith, 2004).

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, en la solución del suelo y las formas adsorbidas. Esta fracción asimilable es equivalente a la extraída por DTPA o por EDTA y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Pero debido a las dificultades que presentan los métodos de extracción, las normativas evalúan la cantidad total de elemento tóxico presente, ya que se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente. Lindsay (1979) calcula que al menos el 10 % del total se encuentra en fase soluble. Pero en esta correspondencia intervienen numerosos factores tanto del elemento tóxico en sí mismo como las características del propio suelo. Por ejemplo, para una misma concentración de elementos tóxicos en un suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino.

Por lo que, de forma general, se ha indicado que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y solo representa de una manera indirecta y aproximada la toxicidad actual de un suelo.

3.1.2 Disponibilidad y movilidad de metales en el suelo

En un suelo tanto la movilidad de metales pesados hacia horizontes más profundos como su disponibilidad para las plantas, está condicionado por una serie de factores que influyen en los mecanismos de adsorción de estos elementos, como son textura, contenido de materia orgánica, pH y contenido de carbonatos (Alloway, 1995). De todos ellos es el pH el que en mayor medida determina la mayor o menor facilidad con que los metales pueden ser transportados a través del perfil del suelo o en un residuo.. En general, las condiciones ácidas favorecen la aparición de formas solubles de los compuestos metálicos, y suponen un elevado potencial de lixiviación, que se acentúa en aquellas zonas con presencia de texturas gruesas y constituyentes edáficos con escasa capacidad de adsorción.

La disponibilidad y movilidad de los metales depende de:

- i) Las propiedades químicas, como el pH y el potencial redox del suelo, los cuales afectan la especiación química y solubilidad (Lindsay, 1979)
- ii) Interacciones soluto-soluto, como la complejación de metales con especies orgánicas e inorgánicas (Vulkan *et al.*, 2002).
- iii) Características de la superficie del suelo y las interacciones suelo-metal, que afectan las reacciones de adsorción (Sparks, 2005).
- iv) Propiedades físicas del suelo que afectan el movimiento del agua (Camobreco *et al.*, 1996).
- v) Reacciones de complejación de metales y las interacciones metal-suelo son, a su vez, afectadas por las condiciones de pH y redox, afectando aún más la solubilidad de los metales (McLean y Bledsoe, 1992).

En la retención de elementos tóxicos en la matriz del suelo participan una serie de procesos biogeoquímicos de considerable complejidad y fuertemente interrelacionados con las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Estos

procesos controlan la solubilidad, biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los elementos (Sparks, 1995), y entre ellos destacan los siguientes:

- a) Absorción por la planta.
- b) Retención en la superficie de las fases sólidas del suelo y en la materia orgánica, también llamado complejación superficial.
- c) Transporte a través del perfil del suelo, vía lixiviación o mediante el transporte asociado a los coloides.
- d) Re-precipitación como una nueva fase en el suelo.
- e) Difusión a través de los microporos presentes en la matriz del suelo.
- f) Solubilización en la solución del suelo.
- g) Interacciones con microorganismos a través de reacciones redox y de metilación.

La movilidad de metales en suelos está controlada por muchos factores, incluyendo las reacciones de disolución y precipitación, difusión química, y actividad microbiana; los primeros mecanismos que gobiernan el comportamiento de los metales en el medio edáfico incluyen la reacción de iones dentro de la superficie de minerales de arcilla, oxi-hidróxidos de metal y la materia orgánica (Lindsay, 1979).

La mayoría de los metales actúan como iones cargados positivamente y pueden ser adsorbidos por las arcillas y minerales con carga negativa presentes en el suelo y generalmente aumentan su solubilidad si el pH de la solución disminuye. La solubilidad de algunos metales ha sido atribuida a la formación de una pequeña cantidad de minerales secundarios solubles. De este modo, para el caso de hierro, aluminio y manganeso, tanto la materia orgánica como la arcilla gobiernan su solubilidad en suelos (Salomons y Forstner, 1988).

Los iones metálicos en suelos también forman un número de uniones par-ión, especialmente a valores elevados de pH (8-11). La unión ión-par prevalece especialmente con iones hidroxilo (OH^-), sulfato (SO_4^{2-}) y cloruros (Cl^-) (Stumm y Morgan, 1981), los cuales están a menudo presentes en elevadas concentraciones en soluciones usadas en los procesos mineros. Además, los iones metálicos en el suelo o

residuo pueden formar complejos con ligandos orgánicos solubles, y es un proceso similar al ion-par (Stevenson, 1982).

La movilidad relativa de los elementos traza en suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y potencial para lixiviarse desde el suelo o residuo al agua subterránea y difiere según su origen sea natural o antrópico (Karczewska, 1996; Ma y Uren, 1998; Wilcke *et al.*, 1998) y, dentro de este último, según el tipo de fuente antrópica (Griffin, 1978; Davis *et al.*, 1994; Burt *et al.*, 2003).

Los factores que influyen en la movilización de metales pesados en el suelo son (Sauquillo *et al.*, 2003):

- Características del suelo: pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de cambio, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, etc.
- Naturaleza de la contaminación: origen de los metales y forma de deposición.
- Condiciones medioambientales: acidificación (p.e. lluvia ácida), cambios en las condiciones redox (p.e. encharcamientos), variación de temperatura y humedad.

Factores del suelo que afectan la acumulación y disponibilidad de metales

Los principales factores del suelo que afectan la acumulación y disponibilidad de los metales pesados en el suelo son:

pH

Como ya se ha comentado, el pH es uno de los parámetros más importante para definir la movilidad de los cationes (Wong, 2003). Esencialmente las fracciones más móviles de iones ocurren en los rangos menores de pH. No obstante, aunque la mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, otros elementos traza como el As, Mo Cr y Se, tienden a estar más disponibles a pH básicos (Kabata-Pendias y Pendias, 2000). En medios alcalinos pueden pasar nuevamente a la solución como hidroxicomplejos (López y Grau, 2005). Pero en general, con un aumento del pH del suelo, la solubilidad de muchos metales pesados disminuye y su concentración es así menor en la solución de suelos neutros y básicos que en aquellos que son ligeramente ácidos (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

Condiciones redox (Eh)

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido y del cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} . Generalmente, las condiciones redox afectan indirectamente la movilidad de los metales, siendo más solubles en medios reducidos. Por ejemplo, los hidróxidos de Fe y Mn no son estables a Eh bajos, convirtiéndose en FeS o FeCO_3 (García y Dorronsoro, 2005). Cuando esto ocurre, todos los metales asociados o adsorbidos a estos hidróxidos se movilizan (Tabla 3.1).

La movilidad de metales pesados, especialmente Cd, Cu, Cr y Zn, aumenta en suelos pobremente aireados con un bajo estado de oxidación ($\text{Eh} < 100 \text{ mV}$). Sin embargo, también se ha observado un aumento de la solubilidad del Cd con $\text{Eh} > 200 \text{ mV}$ (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

Tabla 3.1. Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo (Plant y Raiswell, 1983)

Movilidad	Oxidante	Ácido	Neutro y alcalino	Reductor
<i>Alta</i>	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
<i>Media</i>	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
<i>Baja</i>	Pb	Pb	Pb	
<i>Muy baja</i>	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

Textura y estructura

Tanto la estructura como la textura juegan un papel importante en la entrada, infiltración, adsorción y/o pérdida de los metales pesados en el suelo (Alloway, 1995). Las arcillas pueden retener los metales pesados en las posiciones de cambio, impidiendo su paso a niveles freáticos (López y Grau, 2005). Se debe tener en cuenta que cada especie mineral tiene unos determinados valores de superficie específica y descompensación eléctrica, ambas características son las responsables del poder de adsorción de estos minerales y la reducción de su pérdida por lixiviación. Ese hecho es

de vital importancia puesto que gracias a este proceso de adsorción, los cationes están disponibles para la vegetación (Pilon-Smits, 2005).

La capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas (Brady y Weil, 2008). Por tanto, los suelos arcillosos, con un claro predominio de los minerales de arcilla, presentan una mayor capacidad de retención de agua y contaminantes, una mayor microporosidad y, por tanto, una mayor reducción del drenaje interno del suelo. Por el contrario, en los suelos arenosos, con menor capacidad de fijación y una macroporosidad dominante, los metales pesados se infiltran rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos (Domènech, 1995).

Materia orgánica

La materia orgánica tiene una gran importancia en todos los procesos de adsorción del suelo. Actúa como ligando en los complejos de intercambio, mediante la cesión de electrones de ciertas moléculas a los cationes metálicos, que aceptan estos electrones, formando quelatos que pueden migrar con facilidad a lo largo del perfil (Pilon-Smits, 2005). Por tanto, la complejación por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de los metales pesados. Además, la toxicidad de los metales pesados se potencia, en gran medida, por su fuerte tendencia a formar complejos organo-metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión, ya que estos pueden degradarse por los organismos del suelo y por lo tanto los metales quedarían movilizados (Adriano, 1986).

Las reacciones de quelatación producen muchos beneficios en suelos ácidos, en donde existen iones de transición libres como Al^{3+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} , nocivos para el crecimiento de las plantas. Así la presencia de agentes quelantes da lugar a la formación de complejos estables, que liberan en forma gradual los iones de forma compatible con el ambiente. De este modo, la toxicidad del ión Al^{3+} en suelos ácidos puede ser controlada por la presencia de ácidos orgánicos.

Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn

Juegan un papel importante en la retención de los metales pesados. Tienen una alta capacidad de fijar metales pesados e inmovilizarlos. Además, estos compuestos se

presentan finamente diseminados en la matriz del suelo por lo que son muy activos. Los suelos con altos contenidos de *óxidos e hidróxidos* de Fe y Mn tienen una gran capacidad de adsorber metales divalentes, especialmente Cu, Pb y en menor grado Zn, Co, Cr, Mo y Ni (Doménech, 1995).

Carbonatos

La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. Además, el Cd, y otros metales, presentan una marcada tendencia a quedar adsorbidos por los carbonatos (Lopez y Grau, 2005).

Salinidad

Aunque la presencia de salinidad, en general, incrementa el pH del suelo, su aumento puede favorecer la movilización de metales pesados por dos mecanismos. En primer lugar, los cationes asociados con las sales (Na^+ y K^+) pueden reemplazar a los metales de los lugares de adsorción. Y segundo, los aniones Cl^- pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como Cd, Zn y Hg (Norrström y Jacks, 1998).

En resumen, la forma en la cual se encuentre el metal retenido en el suelo, condicionará su disponibilidad relativa por las plantas y, por tanto, su incorporación a los organismos (Tabla 3.2).

Taba 3.2. Disponibilidad relativa de los metales pesados, en función de su forma de retención en el suelo (Galán y Romero, 2008)

Forma de retención en el suelo	Disponibilidad relativa
Iones simples o complejos en solución del suelo	Fácilmente disponible
Ión en complejo de cambio	Relativamente disponibles, por su pequeño tamaño y altas cargas quedan fuertemente adsorbidos.
Metales quelatados por compuestos orgánicos	Menos disponibles
Metales adsorbidos sobre partículas del suelo	Menos disponibles
Compuestos metálicos precipitados/ coprecipitados sobre partículas del suelo	Disponible cuando se disuelve el compuesto
Metal asociado o incorporado a una matriz biológica	Disponible después de la descomposición
Metal asociado o formando parte de la estructura de un mineral	Disponible cuando se meteoriza/destruye el mineral

3.1.3 Características de los metales estudiados

a) Cadmio

Se trata de un metal pesado de muy alta peligrosidad, dada su elevada capacidad de acumulación en los organismos y su fuerte toxicidad. Su origen más frecuente es a partir de sulfuros de zinc, concretamente de la esfalerita (ZnS) y la greenockita (CdS). Como fuente de contaminación se pueden citar las actividades mineras tipo Zn-Cu-Pb y las fundiciones de Pb y Zn.

El pH afecta sensiblemente la solubilidad del Cd (Alloway, 1995), su retención, por la fase sólida, y aumenta fuertemente al incrementarse el pH. Tiende, en general, a ser más móvil que la mayoría de los metales pesados.

Su comportamiento es similar al Ca^{2+} (Bohn *et al.*, 1985) y está ligado al Zn (Alloway, 1995). Los suelos con CaCO_3 adsorben el Cd y reducen sensiblemente su biodisponibilidad. Al aumentar la materia orgánica y la capacidad de cambio del suelo se incrementa la adsorción del Cd. Con la materia orgánica forma complejos menos estables que los de otros metales pesados, como el Pb o Cu. Los óxidos de Fe también adsorben al Cd (García-Miragaya y Page, 1978).

El Cd puede ser adsorbido por minerales de arcilla, carbonatos o oxi-hidróxidos de Fe y Mn, o puede precipitar como carbonato de cadmio, hidróxido y fosfato. Dudley *et al.* (1988) sugieren que los mecanismos de adsorción pueden ser las fuentes primarias de eliminación del Cd del suelo. Tal como sucede para todos los cationes metálicos, la química del Cd en el ambiente, esta, en gran medida, controlada por el pH. Bajo condiciones ácidas se incrementa la solubilidad del Cd y ocurre muy baja adsorción por los coloides del suelo, oxi-hidróxidos y la materia orgánica. A valores de $\text{pH} > 6$, el Cd puede ser absorbido por la fase sólida del suelo o precipitado, y se reducen significativamente las concentraciones en la solución del mismo (McBride, 1994). El cadmio forma complejos solubles con ligandos inorgánicos y orgánicos, particularmente con los cloruros. La formación de estos complejos aumenta la movilidad del Cd en el suelo (McLean y Bledsoe, 1992).

b) Cobre

El cobre es uno de los elementos más importantes para las plantas y los animales. El exceso de Cu puede producir deficiencia de Zn y viceversa. Las formas asimilables por las plantas son el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para los suelos ácidos y como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los neutros y alcalinos. El Cu está fuertemente fijado en los suelos y, por tanto, es un metal muy poco móvil (Baker y Senft, 1995) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997). La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn son los parámetros más importantes para la adsorción del Cu, siendo las arcillas y la capacidad de cambio acciones mucho menos decisivas. Los ácidos húmicos y fúlvicos se unen fuertemente al Cu^{2+} formando quelatos solubles.

Son muy numerosos los minerales que por alteración liberan Cu, como son los sulfuros, sulfatos y carbonatos; principalmente calcopirita (CuFeS_2), cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) y azurita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$).

En los suelos se puede encontrar Cu como ión soluble, complejo inorgánico soluble, complejo orgánico soluble, formando complejos orgánicos estables, adsorbido por los óxidos de Mn, Fe y Al, adsorbido por la materia orgánica y por la arcilla, y formando parte de las estructuras de los minerales. En general, el Cu se encuentra en mayor proporción unido al complejo de cambio que formando minerales. Los suelos con altos contenidos en materia orgánica son capaces de retener altas concentraciones de Cu.

En solución, el cobre y el plomo se hidrolizan a valores cercanos de pH 7,5; y a bajos pHs están fuertemente unidos a grupos funcionales que contienen oxígeno, formando complejos con la sustancias húmicas y los óxidos de Fe/Al mediante procesos de adsorción. La complejación depende fuertemente del pH, por lo que la movilidad de los iones libres (la forma más tóxica de Cu y Pb) es mayor a pH bajos. Por lo general, para suelos de horizonte orgánico la movilidad de Cu y Pb como iones libres o complejo húmico-metal no es muy dependiente del pH, sino que la solubilidad de las sustancias húmicas son las que gobiernan la movilidad de este metal (Xin Lu, 2005).

El Cu se retiene en el suelo o en un residuo a través de los mecanismos de intercambio y adsorción específica. En suelos naturales el Cu precipitado es inestable, pero en el caso de sistema suelo-residuo-enmienda la precipitación del Cu es un mecanismo importante de retención. El Cu tiene una alta afinidad por ligandos orgánicos solubles y la formación de estos complejos puede incrementar la movilidad del metal. En suelos calcáreos, la adsorción específica del Cu sobre la superficie de CaCO_3 puede controlar la concentración del Cu en solución (Cavallaro y McBride, 1980; Dudley *et al.*, 1988).

c) Plomo

El plomo está en forma natural en yacimientos minerales y no es muy móvil bajo condiciones ambientales normales; sin embargo es más soluble cuando las condiciones son moderadamente ácidas. El plomo soluble está poco afectado por el potencial redox, es fuertemente retenido bajo condiciones fuertemente reductoras por la precipitación de minerales del sulfuro y complejación con la materia orgánica insoluble, y es inmovilizado eficazmente por óxidos de hierro o manganeso que forman precipitados bajo condiciones fuertemente oxidantes (Gambrell *et al.*, 1991).

El plomo se presenta en suelos bajo las formas de Pb^{2+} y Pb^{4+} , predominando especialmente la primera. Su biodisponibilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo y su movilidad es cada vez mayor a medida que va disminuyendo el pH, siendo especialmente móvil para pHs extremadamente ácidos (Prueb, 1997). Los compuestos de Fe, Mn y Al presentan una fuerte afinidad para adsorber Pb. Con la materia orgánica forma complejos más estables a pH altos.

Los quelatos de Pb solubles representan un alto porcentaje entre las especies solubles de Pb. Por otro lado, tiene una fuerte tendencia a unirse a los fosfatos para formar compuestos insolubles como el $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Alloway, 1995).

El Pb soluble adicionado al suelo reacciona con la arcilla, fosfatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos y materia orgánica, por lo que la solubilidad del Pb puede verse reducida significativamente. A pH cercanos a 6, el Pb se fija a la superficie de la arcilla

o forma carbonatos (McLean y Bledsoe, 1992). Kotuby-Amacher y Gambrell (1988) han demostrado que el Pb tiene una fuerte afinidad por ligandos orgánicos y la formación de complejos, por lo que puede incrementarse la movilidad del Pb en el suelo a través de estas interacciones.

d) Zinc

La forma soluble del Zn en soluciones es el Zn^{2+} . Parte de él puede ser adsorbido por arcillas, la materia orgánica y los hidróxidos de Fe y Al. La solubilidad de los distintos compuestos de Zn es muy diferente y depende de las concentraciones de SO_4 , CO_2 , H_4SiO_4 , Fe^{3+} y fosfatos. Cuando la solución se satura, precipita con los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y con otros aniones, como los humatos, pero en general la unión al complejo de cambio es más estable que la de cualquier compuesto mineral. También es de destacar que su comportamiento geoquímico está ligado al Cd.

Su biodisponibilidad y movilidad están fuertemente influenciadas por el valor del pH del suelo/residuo. La movilidad depende fuertemente del pH, de la concentración de sustancias húmicas y de la composición de la solución. Es mucho más móvil en medios ácidos que en los neutros y alcalinos (Prueb, 1997). Su adsorción aumenta con la capacidad de cambio, con la arcilla y materia orgánica. Los fulvatos de Zn juegan un importante papel en la solubilidad del Zn. La retención del Zn en suelos no es tan fuerte como para el Cu y el Pb, comúnmente con una constante de disociación, K_d , en el rango $10 < K_d < 1000$; de este modo el Zn tiene menor tendencia para fijarse a formas orgánicas por adsorción. Los iones libres predominan sobre la especiación del Zn en la solución del suelo en la gama de pH ácidos.

El Zn es fácilmente adsorbido por minerales de arcilla, carbonatos y oxi-hidróxidos. Kuo *et al.* (1983) y Hickey y Kittrick (1984) encontraron que un gran porcentaje del Zn total en suelos y residuos contaminados está asociado a óxidos de Fe y Mn. La precipitación no es el mayor mecanismo de retención de Zn debido a que los compuestos de Zn presentan relativamente una alta solubilidad. Como todos los metales catiónicos, la adsorción del Zn incrementa con el pH. El Zn se hidroliza a $pH > 7,7$, y éstas especies hidrolizadas son fuertemente adsorbidas a la superficie del suelo.

Además, el Zn forma complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos que pueden afectar las reacciones de adsorción.

3.1.4 Reacciones en el suelo

a) Procesos de precipitación/disolución

Los mecanismos de disolución/precipitación son, al igual que los de adsorción/desorción, los que controlan casi de forma exclusiva la concentración de iones en la solución del suelo o residuo. Así, en materiales muy contaminados, donde no existe un equilibrio químico, el proceso de disolución-precipitación es el que controla el proceso de migración de contaminantes, mientras que aquellos que no se encuentran afectados por los procesos de contaminación los mecanismos de adsorción-desorción son los que predominan.

La disolución de un mineral no es un proceso simple, sino una cadena de procesos. En ésta se incluye el transporte de solutos desde la solución hasta la superficie del mineral, la adsorción en la superficie, reacciones químicas superficiales, desorción de solutos desde esta superficie y, finalmente, el transporte de los productos.

En zonas contaminadas puede ocurrir que varias fases sólidas controlen la concentración de un elemento en solución, por lo que al existir varios procesos, también lo hacen varias reacciones de equilibrio. En la práctica estas reacciones pueden estar influenciadas por los fenómenos de adsorción/desorción, reacciones de complejación, etc., si bien el pH y el potencial redox son los que juegan un papel determinante en la solubilidad de los elementos traza. Una herramienta útil para predecir el comportamiento de un determinado elemento se basa en el empleo de los diagramas Eh-pH, los cuales pueden ser consultados en manuales como Garrels y Chirst (1965) y Brookins (1988).

Los elementos que constituyen la contaminación pueden formar compuestos insolubles al ser depositados en el suelo. La naturaleza de tales compuestos insolubles dependerá de la composición del suelo/residuo, de la composición del contaminante, y

otra parte, de las condiciones físico-químicas bajo las que se produce el fenómeno. Por ejemplo, el cadmio soluble precipita en forma de CdCO_3 en presencia de carbonatos en el suelo. En otros casos, la formación de los compuestos insolubles está controlada por las condiciones de oxidación-reducción, de forma que por ejemplo un metal pesado estable en forma de compuesto soluble en condiciones oxidantes puede pasar a formar compuestos insolubles en condiciones reductoras. El mismo caso se produce con el pH, muchos metales pesados forman compuestos solubles a pH ácido, y compuestos insolubles en condiciones de pH alcalino. En este sentido, los diagramas Eh-pH constituyen una herramienta útil para predecir el comportamiento de un determinado elemento.

Este tipo de reacciones de precipitación/disolución están sujetas a limitaciones cinéticas: la formación de una fase sólida puede ser una reacción rápida una vez que todos los componentes que forman la fase sólida se encuentran presentes. El precipitado así formado es generalmente una fase mineral de muy baja cristalinidad, muy lábil frente a cualquier cambio en las condiciones que permiten su formación. Con el paso del tiempo, esta fase va adquiriendo una mayor cristalinidad y estabilidad físico-química (por ejemplo, paso de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{FeO}(\text{OH})$, y finalmente a Fe_2O_3). No obstante, cuando uno de los componentes necesarios para formar la nueva fase se encuentra inicialmente en fase sólida en el suelo, la cinética de la reacción tiende a ser más lenta, condicionando la dinámica global del proceso (Higueras y Oyarzun, 2002).

Factores que influyen en los procesos de disolución/precipitación

pH:

El pH del suelo es un parámetro muy importante, influye directamente en las reacciones de adsorción/desorción, precipitación/disolución, formación de complejos y óxido-reducción. En general, la retención máxima de los metales catiónicos ocurre a $\text{pH} > 7$ y la máxima retención de los metales aniónicos se produce a $\text{pH} < 7$.

El pH es uno de los factores más importantes que controla la solubilidad de los metales en el suelo (Chuan *et al.*, 1996), ejerciendo un efecto mayor que el Eh.

En general, la solubilidad aumenta a pH ácido, excepto para As, Mo, Cr y Se, que lo hacen a pH alcalino (García y Dorronsoro, 2005). Cuando el pH es moderadamente alto precipitan normalmente en forma de hidróxidos, en tanto que si el medio es muy alcalino pueden ser nuevamente movilizadas en forma de hidroxicomplejos.

Condiciones Redox

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Como se ha comentado en el apartado anterior, los diagramas Eh-pH (Figura 3.1) se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales.

Figura 3.1. Diagramas Eh-Ph para Fe y Mn.

Las reacciones redox pueden afectar en gran medida a los procesos de transporte desde ambientes ligeramente ácidos hasta ambientes alcalinos. Algunos metales tóxicos presentes en el suelo presentan la particularidad de poseer varios estados de oxidación (Fe, Mn, Cr, As, Hg, Pb, etc.), y por ello se encuentran afectados por los cambios en el potencial redox del suelo. Así, el Fe^{+3} precipita como hidróxido férrico, transformándose en un adsorbente para otras sustancias, mientras que el Fe^{+2} es muy soluble y no retiene a otros metales. La reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} puede ocasionar no sólo un incremento en la movilidad de este metal, sino también la liberación al medio de las sustancias previamente adsorbidas sobre la superficie de los mismos, con el consiguiente incremento de su movilidad.

Por otro lado, la formación de complejos organo-metálicos puede estabilizar ciertos estados de oxidación de los metales, inhibiendo la reacción redox (McBride, 1989). En general condiciones reductoras favorecen la retención de metales en el suelo, , mientras que un ambiente reductor contribuye a incrementar la movilidad de los mismos (McLean y Bledsoe, 1992).

b) Procesos de adsorción/desorción

Los procesos de adsorción, tanto a través de la complejación como a través del intercambio iónico, juegan un papel importante en el ciclo geoquímico, ejerciendo una gran influencia en la velocidad de transporte de los metales en el suelo. La adsorción ocurre por medio de grupos funcionales en la superficie del mineral, y puede ser específica o no específica. Cuando un metal se encuentra en solución a bajas concentraciones tiende a ser adsorbido en primer lugar por las posiciones de adsorción específicas, formando complejos en los que no es posible su sustitución por cationes mayoritarios (Na^+ , Ca^{+2} y Mg^{2+}) (McLean y Bledsoe, 1992).

El proceso de adsorción puede definirse como la interacción de una fase líquida con una sólida, y comprende tres mecanismos: adsorción, precipitación superficial y absorción (Higuera y Oyarzun, 2002).

- La adsorción consiste en la acumulación de una especie presente en la fase líquida (adsorbato) sobre la superficie de una fase sólida (adsorbente). Es un proceso complejo, en el que se establecen fuerzas de asociación entre ambos componentes de muy diverso tipo: enlaces (covalentes, iónicos, por fuerzas de van der Waals y por puentes de hidrógeno), intercambio de ligandos (energía de orientación dipolo-dipolo y efecto hidrofóbico).
- La precipitación superficial consiste en la formación de un precipitado cristalino sobre el sólido, que puede tener su misma u otra composición.
- La absorción implica la incorporación de la o las fases dentro del sólido, de forma más o menos uniforme en la estructura cristalina.

El desarrollo de estos fenómenos en su conjunto depende de las características del sorbato y del sorbente en varios aspectos: naturaleza de la fase líquida, de la especie o especies implicadas, de las condiciones físico-químicas del entorno, pero, sobre todo, depende de la mineralogía del suelo o residuo, puesto que cada una de las fases minerales presentes tiene características propias frente a este fenómeno. En concreto, las características de la fase sólida que influyen son:

- Área Superficial: el área superficial de una fase mineral a su vez depende de dos factores principales: su tamaño de grano y su naturaleza intrínseca. En lo que se refiere al tamaño de grano, cuanto menor sea, mayor será la superficie específica para un mismo volumen de la fase. En cuanto a la naturaleza de la fase, cada mineral presenta sus propias características en función de sus caracteres cristalográficos y físico-químicos.

Por ejemplo, la adsorción de plomo por parte de la goethita puede ser descrita como un proceso del tipo (Figura 3.2): $\text{Fe-OH} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Fe-OPb}^+ + \text{H}^+$

Figura 3.2. Fenómeno de adsorción de Pb por parte de la goethita.

Esta reacción tiene importancia en lo que se refiere a la fijación de plomo lixiviado y es un proceso del tipo: $\text{PbS} + \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ el cual resulta de la interacción de la galena con el ácido carbónico y oxígeno disuelto en el agua de lluvia. El Pb así lixiviado puede migrar a pH ácido; sin embargo, a medida que este aumenta, el plomo va quedando fijado como catión adsorbido en la goethita, y cuando se supera un pH de 6 todo el plomo quedaría retenido. A su vez, la goethita

puede haberse generado a partir de la precipitación de Fe^{3+} que venía con el drenaje ácido de mina.

- Carga estructural: desarrollada sobre las superficies cristalinas, que puede ser de carácter eléctrico (cargas positivas o negativas no compensadas por la estructura cristalina, o que quedan libres en la superficie del cristal como consecuencia de su carácter finito), o dependiente del pH a través de la asociación o disociación de protones de los grupos funcionales de la superficie cristalina.

- Materia orgánica: la presencia de materia orgánica húmica en el suelo permite el desarrollo de otros mecanismos debido a que está formada por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos, los cuales contienen un gran número de grupos funcionales reactivos (carboxilo, carbonilo, amino, fenol, alcohol y sulfidril), susceptibles de enlazarse por diversos mecanismos con los metales pesados u otros componentes presentes en la fase líquida del suelo, mediante fenómenos de complejación superficial.

Los iones del metal pesado se pueden fijar por adsorción a los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al, a minerales de la arcilla (aluminosilicatos), a otros silicatos, a calcita y a materia orgánica. El grupo funcional inorgánico más importante es el hidroxilo (OH^-). Estos procesos dependen del pH y parámetros espaciales en la matriz del suelo así como de la especiación del metal, la cual depende de muchos factores incluyendo la composición mineralógica del suelo o residuo.

En general se puede afirmar que:

- La afinidad de los metales pesados está vinculado a materiales arcillosos según el orden (Förstner y Wittmann, 1981): $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pb}$.
- La adsorción está vinculada a sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) en el siguiente orden (Jonasson, 1977): $\text{Ni} < \text{Zn} < \text{Ca} \approx \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Hg}$
- La capacidad de absorción de diferentes sustancias sólidas a los metales pesados (Förstner y Wittmann, 1981):

Minerales de arcilla < óxidos de hierro < ácidos húmicos < MnO_2

La adsorción aumenta tanto con la concentración de los metales pesados disueltos como con los lugares superficiales disponibles. Los metales pesados compiten con otros cationes por los sitios de intercambio en la matriz del suelo, lo que da lugar a

la adsorción preferencial, la cual depende fuertemente de la concentración del metal y del tipo de interacción con la superficie sólida.

La capacidad de adsorción de un suelo o residuo, por intercambio y adsorción específica, está determinada por el número y clase de lugares disponibles. Los procesos de adsorción son afectados por varios factores edáficos, por la forma del metal agregado al suelo y por el solvente introducido junto al metal. Los resultados de estas interacciones pueden incrementar ó disminuir el movimiento de los metales en la solución del suelo.

La adsorción de los cationes del metal se correlaciona con propiedades edáficas como pH, potencial redox, contenido de arcilla, materia orgánica, óxidos de Mn y Fe y carbonato cálcico.

Factores que afectan la adsorción de metales por el suelo

pH:

Son numerosos los factores que controlan la adsorción de contaminantes en la solución del suelo: presencia de coloides y/o ligandos orgánicos e inorgánicos, concentración del metal, etc., siendo el pH el factor principal en este tipo de procesos. De este modo, variaciones de pH en el medio propician modificaciones en la carga superficial de las partículas como consecuencia de la protonación de la superficie de los oxígenos y la desprotonación de los hidroxilos. Así, una disminución del pH provoca un incremento en el número de cargas positivas en las superficies del adsorbente, incrementando la capacidad de adsorción de determinados aniones. De manera análoga, un incremento del pH provoca la disminución de la carga protónica hacia valores negativos, aumentando la atracción del adsorbente hacia el catión metálico (Appelo Postma, 1996).

Condiciones Redox:

El potencial de oxidación-reducción del suelo tiene una gran influencia en los procesos de adsorción, afectando tanto al metal, si éste posee diferentes números de oxidación, como a la superficie del adsorbente. De este modo, especies que

“aparentemente” no ofrecen ningún “peligro” por su escasa movilidad, pueden tornarse muy tóxicas y móviles.

Las reacciones redox afectan principalmente a los óxidos de hierro y manganeso. En un ambiente oxidante estos óxidos y oxi-hidróxidos se encuentran precipitados y con ellos los metales que han sido adsorbidos sobre su superficie. Cuando varían las condiciones del suelo por la presencia de compuestos que requieren oxígeno para su descomposición o alteración, tiene lugar la reducción del Fe (III) a Fe (II) liberando a la solución del suelo los metales adsorbidos previamente en su superficie (Bowell, 1994).

c) Complejación y formación de quelatos

La formación de complejos entre la materia orgánica y un metal, complejos organo-metálicos, es otro factor implicado en la movilidad y biodisponibilidad de los metales en el suelo. Estos complejos son definidos por Sposito (1989) como la unión de dos o más grupos funcionales orgánicos de un mismo ligando que coordina al ión metálico de un complejo formando una estructura de anillo interno. Cuando el contenido en materia orgánica del suelo es elevado, se pueden formar complejos organo-metálicos (lábil) que incrementan la movilidad de los metales en el suelo (Becker y Peiffer, 1997; Tosche *et al.*, 2000). Según Stumm y Morgan (1981) el orden de importancia en la formación de complejos está dado por $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$.

La materia orgánica, tanto en su fracción soluble como insoluble, forma complejos con los metales pesados, por su unión con los radicales carbonilos, fenoles, alcoholes, carboxilos, etc. Se considera que los ácidos fúlvicos son la fracción orgánica más importante en términos de fijación y capacidad de transporte en el suelo (Jordan *et al.*, 1997) ya que los ácidos húmicos, por su tamaño y configuración, limitan mucho la movilidad de los complejos en su recorrido a través de los poros del suelo, por lo que se pueden considerar como “inmovilizadores” de los metales o al menos introducen un cierto retardo en la migración.

La formación de complejos, sobre todo de metales pesados, es un factor que puede incrementar de forma muy considerable la solubilidad de éstos. Estas reacciones

pueden darse tanto con moléculas orgánicas (naturales o sintéticas) como con radicales inorgánicos. En lo que se refiere a la complejación orgánica, puede resumirse en la siguiente reacción:

Entre los ligandos inorgánicos, el cloruro es uno de los formadores de complejos más eficaces en la solubilidad de metales pesados, tanto en ambientes naturales como contaminados. Por otra parte, los complejos metal-cloruros son generalmente menos tóxicos y considerablemente más móviles que los cationes metálicos debido a sus cargas neutras o negativas (CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}).

Con respecto a los ligandos orgánicos, algunos confieren una alta toxicidad a los metales pesados ligados a ellos. Su formación está relacionada con la presencia en el suelo de agentes quelatantes, de forma que a mayor contenido del suelo en dichos agentes se tendrá una mayor facilidad de movilización de los metales pesados. En concreto, la presencia en el suelo de lixiviados de materiales orgánicos residuales (compost de RSU, lodos, purines, etc.) es uno de los factores más importantes en la movilización de los metales presentes en esos residuos.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, las reacciones de quelatación producen muchos beneficios en suelos ácidos, en donde existen iones de transición libres como Al^{3+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} , nocivos para el crecimiento de las plantas. Así la presencia de agentes quelatantes da lugar a la formación de complejos estables, que liberan de forma dosificada los iones de modo compatible con el entorno. De esta manera, la toxicidad del ión Al^{3+} en suelos ácidos puede ser controlada por la presencia de ácidos orgánicos. Por otra parte, algunos de los complejos formados son insolubles, lo cual impide el acceso del elemento metálico a las aguas subterráneas. La fuerte adsorción de algunos metales, como el Cu, por la materia orgánica puede incluso provocar carencias en la nutrición vegetal (Domènech, 1995).

3.2 Suelos acidificados por minería y generación de aguas ácidas de mina (DAM).

3.2.1 Suelos acidificados por minería

Los suelos mineros son, desde el punto de vista edafogenético, suelos jóvenes, desarrollados sobre paisajes alterados como resultado de la perturbación de la superficie por actividades mineras, incluyendo la minería del carbón, minería metálica, minería de arena y grava, canteras de piedra ornamental, etc., y tienen propiedades que difieren drásticamente de los suelos evolucionados propios del área.

Inicialmente, la mayoría de los suelos mineros carecen de horizontes, pero generalmente en pocos años se comienza a formar de forma rápida una delgada capa de horizonte A. Por lo tanto, muchos de estos suelos tienen perfiles del tipo A-C ó A-AC-C con epipedon ócrico. También se pueden observar otros horizontes como el móllico, cámbrico ó sulfúrico. La ocurrencia de estos horizontes depende de la forma de extracción, los métodos de recuperación y de las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del material parental.

El perfil original de estos suelos muestra una alteración de no menos de 3 m de profundidad, y en ocasiones, parcial o totalmente sustituidos por materiales de suelo que se encontraban por debajo de los 3 m (Soil Survey Staff, 1993). La exposición de estos suelos a la superficie, y como consecuencia expuestos a las condiciones ambientales reinantes así como a una meteorización acelerada, puede desarrollar suelos cuyas propiedades difieren considerablemente de las del suelo original. Por lo tanto, el tipo de material parental y la velocidad de meteorización son muy importantes en el desarrollo y diferenciación de las propiedades de estos nuevos suelos.

Estos nuevos suelos han sido denominados en la literatura como suelos degradados (“spoils”), suelos mineros (“minesoils”), suelos antropogénicos (“anthropogenic soils”) o suelos influenciados por el hombre (“man-influenced soils”).

Tyner y Smith (1945) fueron los primeros en presentar investigaciones sobre la identificación y propiedades de estos nuevos suelos; sus estudios estaban basados en el

pH, textura, pedregosidad, jocosidad, pendiente de la superficie degradada y los tipos de roca presentes. En la década de los 70's, se incrementó el interés en la clasificación de los suelos mineros por lo que se generaron propuestas para un nuevo suborden en la taxonomía de suelos (Soil Survey Staff, 1975; Ritchie *et al.*, 1978). Finalmente, en los 80's se estableció la serie de suelos mineros "minesoils" (Rubel *et al.*, 1981).

i) Génesis y clasificación

Morfología: los suelos mineros y los nativos contiguos tienen distintas características morfológicas. Son suelos muy jóvenes que se están desarrollando a partir de mezclas de fragmentos de roca y suelo. Por lo tanto, sus propiedades son controladas por la influencia humana más que por procesos naturales. En cambio, la mayoría de suelos naturales del área se han formado por procesos que actúan a través de miles de años y, por lo tanto, han logrado de alguna forma un equilibrio con su entorno. Por otra parte, la minería puede acelerar los procesos de formación del suelo por la fragmentación de la roca consolidada; de este modo el aire, el agua y las raíces de las plantas pueden penetrar más rápidamente en estos materiales.

Textura: las texturas varían de un lugar a otro, dependiendo de la matriz del material del que se está desarrollando el suelo. Las texturas pueden ser desde arenosas hasta arcillosas.

Color: muchos de los suelos mineros tienen colores mezclados o manchas que no están asociados con horizontes pedogénicos (Smith y Sobek, 1978). Gran parte de estas manchas y colores están relacionados con vestigios del material parental o puede ser el resultado de la meteorización y/o las reacciones químicas relacionadas con los procesos de oxidación de la pirita (Fanning y Fanning, 1989).

Estructura: estos suelos presentan una estructura débil desarrollada en los horizontes superficiales, principalmente de tipo granular o sub-angular (Daniels y Amos, 1981).

Génesis del suelo: en los suelos inalterados, los perfiles de los suelos son función del clima, los organismos, la topografía, el material parental y el tiempo. Estos factores son llamados factores de formación del suelo (Jenny, 1941). En el caso de los suelos

mineros, el tiempo es tan corto que los factores activos de formación del suelo han tenido bajo impacto en los procesos de formación. La variabilidad del material no puede explicarse por la aplicación de los comunes modelos geomorfológicos. Grube *et al.* (1982) encontraron que la "agrupación de la información química, geológica y pedológica es la base para predecir la naturaleza de los suelos que se forman en ambientes específicos de roca". Congelación-deshielo, disolución, lixiviación, oxidación, descomposición e incorporación de materia orgánica y la agregación de las partículas del suelo son las principales entradas de los procesos edafogenéticos los cuales diferencian las propiedades y horizontes de los suelos mineros (Daniels *et al.*, 1992).

Formación de horizonte: el horizonte A puede desarrollarse en 5 años (DeMent *et al.*, 1992). Este horizonte puede ser muy delgado (< 33 cm de espesor) pero diferentes propiedades lo diferencian de los horizontes sub-superficiales. La meteorización química y física también puede fragmentar la roca muy rápidamente en ambientes cercanos a la superficie (Ciolkosz *et al.*, 1985), por lo que el horizonte A típicamente tiene más bajo contenido de fragmentos de roca que los horizontes del subsuelo. Diferentes estudios han demostrado que el contenido en carbono orgánico en los primeros 30 cm de los suelos mineros con vegetación puede llegar a los niveles encontrados en suelos cercanos en 30-50 años (Hallberg *et al.*, 1978). Sin embargo, el carbono orgánico se acumula más lentamente a profundidades inferiores a 30 cm, y pueden ser necesarios 300 años o más para llegar a niveles comparables a la acumulación observadas en los suelos naturales.

Las características de los suelos mineros varían dependiendo de la calidad del suelo original, y la cantidad y tamaño del material geológico presente en los estériles mineros. Los fragmentos gruesos dan lugar a espacios vacíos de gran tamaño dentro de la matriz del suelo, tales espacios transportan rápidamente el agua y disminuye la habilidad del suelo para almacenar agua para el crecimiento vegetal. La disminución del pH puede hacer que los metales tóxicos queden disponibles para las plantas. Un pH estable y cercano a la neutralidad sobre el suelo minero permitirá controlar la producción de acidez y la solubilidad de los metales tóxicos.

En general, las características de los suelos mineros antes de la recuperación (bajo pH, bajo contenido de nutrientes y carbono orgánico, pobre estabilidad) limitan la recuperación del ecosistema. Si la recuperación es lenta, estos suelos pueden degradar rápidamente el ecosistema restante a través de la erosión y la generación de drenajes ácidos de mina.

Uno de los objetivos en la recuperación de suelos mineros es el control del pH y la lixiviación. Los restos de material geológico después de explotación no son estables a condiciones de superficie, por lo que las alteraciones de estos materiales pueden impactar la química del ambiente. Por ejemplo, la pirita (FeS_2), una forma reducida del hierro, se oxida a ácido sulfúrico (H_2SO_4) y óxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cuando están expuestos superficialmente (Bohn *et al.*, 1985). La lixiviación del H_2SO_4 desde los suelos mineros, denominados drenajes ácidos de mina (DAM), es una fuente de contaminación superficial y subterránea.

ii) Procesos geoquímicos en ambientes mineros

Minerales primarios: los minerales originales presentes en las zonas de actividad minera son la fuente de metales, acidez y en algunos casos, de la alcalinidad en estos sistemas. Por ejemplo, la presencia de pirita, como una fuente de hierro férrico disuelto, aumenta el potencial de generación de acidez por la meteorización de minerales como la esfalerita o galena (Plumlee, 1999). Este comportamiento de los minerales varía significativamente debido a las características morfológicas y su composición en elementos traza.

Minerales secundarios: en suelos mineros los procesos que pueden conducir a la precipitación de minerales incluyen la evaporación, oxidación, reducción, dilución, mezcla y neutralización. Los minerales secundarios engloban las eflorescencias de sales de sulfatos así como de óxidos de metal, hidróxidos, hidroxi-sulfatos y minerales de sulfuro (Hammarstrom *et al.*, 2003). La disolución y precipitación de minerales secundarios es un importante mecanismo para reciclar los metales y la acidez (H^+) en ambientes superficiales. Los minerales secundarios presentes en un mismo depósito de estériles pueden variar dramáticamente con el clima, y pueden aparecer en diferentes periodos de tiempo y en diferentes partes de las zonas de extracción de minerales. Entre

los minerales secundarios se incluye una gran variedad de oxi-hidróxidos (goetita, maghemita y ferrihidrita), sulfatos (yeso, jarosita, ferrohexahidrita, epsomita, hexahidrita, anglesita y copiapite), y minerales tales como marcasita, covelita y sulfuro nativo (Jambor, 1994).

En la Tabla 3.3 se muestran algunos de los minerales secundarios comúnmente encontrados en depósitos de estériles mineros, agrupados por tipo de mineral. La melanterita es una de las eflorescencias salinas más comúnmente encontradas en diferentes tipos de depósitos. El yeso, el cual no contribuye a la acidez, es ubicuo si el calcio y los sulfatos están disponibles. Los óxidos de hierro hidratados pueden adsorber los metales sobre un sustrato refractario, mientras que las eflorescencias salinas de sulfatos, como la melanterita, son un medio para almacenar metales y acidez de forma temporal en períodos secos, y se disuelven fácilmente durante las precipitaciones, liberando nuevamente los metales y la acidez a la cuenca circundante.

Tabla 3.3. Minerales secundarios comúnmente encontrados en depósitos de estériles mineros (Hammarstrom *et al.*, 2003).

	<u>Sulfate minerals</u>		<u>Carbonate minerals</u>
alunogen*	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	aurichalcite	$(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
alunite	$\text{K}_2\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
anglesite!	PbSO_4	cerussite	PbCO_3
antlerite!	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	hydrozincite	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
argenjojarosite!	$\text{Ag}_3\text{Fe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	malachite!	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
barite!	BaSO_4	smithsonite	ZnCO_3
basaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		<u>Iron oxyhydroxide (ochre) minerals</u>
bassanite*	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	akageneite	$\beta\text{-Fe}^{3+}(\text{O,OH,Cl})$
beaverite!	$\text{Pb}(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$	bernalite	$\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=0 to 0.25)
beudantite	$\text{PbFe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	ferrihydrite	$5\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
bianchite*	$(\text{Zn,Fe}^{2+})\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	goethite	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
bilinite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	hematite	$\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$
brochantite!	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	lepidocrocite	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
chalcantite*	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	maghemite	Fe_2O_3
copiapite*	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$		<u>Other minerals</u>
coquimbite*	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	bindheimite	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O,OH})$
dietrichite*	$(\text{Zn,Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	chalcophanite	$(\text{Zn,Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
epsomite*	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	chlorargyrite group	$\text{Ag}(\text{Cl,Br})$
ferricopiapite*	$\text{Fe}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	chrysocolla	$(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
ferrohexahydrite*	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cinnabar	HgS
fibroferrite!	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	coronadite	$\text{Pb}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
goslarite*	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ferrimolybdate	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{Mo}^{6+}\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(?)$
gunningite*	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ilsemanite	$\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}(?)$
gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	litharge	PbO
hexahydrite*	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	luzonite	Cu_3AsS_4
halothrichite*	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	olivine	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
hinsdalite	$(\text{Pb,Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	psilomelane group	$(\text{Ba,H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_{10}$
jarosite!	$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	scorodite	$\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
jurbanite	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
kornelite	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
leadhillite!	$\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$		
linarite!	$\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$		
melanterite*	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
meta-aluminite	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
paracoquimbite*	$\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
pentahydrite	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
pickeringite*	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$		
plumbojarosite!	$\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$		
rhomboclase*	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
romerite*	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$		
rozenite*	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
schwertmannite	$\text{Fe}^{3+}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
serpierite!	$\text{Ca}(\text{Cu,Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
siderotil*	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
szomolnokite*	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
voltaite	$\text{K}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$		
woodhouseite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$		

[*: altamente soluble; !: relativamente insoluble (la solubilidad del mineral depende del tamaño de partícula y grado de cristalinidad), fórmulas de minerales tomadas de Mandarino, 1999.

iii) Formación de capas cementadas

La formación natural de las capas cementadas, denominadas “*hardpans*”, se observa comúnmente en depósitos de minerales del sulfuro que están expuestos al oxígeno atmosférico y al agua, y que tienen en su composición hidróxidos de hierro no cristalinos, sulfatos metálicos, azufre, jarosita y óxidos. Normalmente, estos *hardpans* están compuestos de granos de pirrotita (FeS) y pirita (FeS₂) cementados en estructura por oxi-hidrato de hierro (goetita) (Blowes *et al.*, 1991). Este fenómeno ocurre debido a la cementación de minerales secundarios derivados de solutos liberados por la oxidación de sulfuros, y ha sido atribuido a la oxidación del Fe²⁺ a oxi-hidratos de hierro que forman estas capas en áreas concretas de los depósitos mineros. La deposición de las fases de hierro y sulfuros ocurre primariamente sobre la superficie de los granos de sulfuros reactivos, los cuales, con el tiempo, se unen entre sí, formando discretas capas sólidas, lateralmente extensas o discontinuas (McSweeney y Madison, 1988), ya sea en la superficie o en profundidad, como puede observarse en la Foto 3.1.

Foto 3.1. Depósitos de lodos de flotación – formación de capas cementadas

Los procesos de coprecipitación y adsorción generan en las capas cementadas un alto contenido de metaloides. Diferentes estudios de laboratorio han demostrado que estas capas duras actúan como barreras en la difusión del oxígeno y en la permeabilidad hidráulica, reduciéndose de este modo el transporte del agua y gases (Gilbert *et al.*, 2003). A su vez, debajo de las capas cementadas se ve reducida la tasa de oxidación de

los sulfuros, donde metales y metaloides quedan retenidos en las fases minerales, dando una mejor calidad de agua intersticial (Chemark y Runnells, 1996). Sin embargo, si se produce la disolución de estas capas, ocurre la contaminación del medio ambiente circundante de forma masiva. Por tanto, en aquellas estructuras donde se encuentran extensas capas cementadas es importante predecir el comportamiento de las mismas con el fin de cuantificar su impacto ambiental actual y los riesgos asociados en el futuro (McGregor *et al.*, 1998). A pesar de la información disponible, la reducción de sulfuros y el secuestro de elementos traza en estas capas todavía deben ser confirmadas en estudios a escala de campo.

iv) Extrema acidez y salinidad

Los estériles y residuos de materiales procedentes de la extracción de minerales presentan un gran contenido de sulfuros, en especial de pirita, que en contacto con el aire y el agua dan lugar a procesos de oxidación y en consecuencia hidruros [H⁺] y sulfatos (SO₄⁼), resultando en una extrema acidez y alta salinidad. El bajo pH en los suelos mineros está dado por la oxidación de los minerales piríticos (por ejemplo, pirita y marcasita) de acuerdo con la reacción (1):

La generación de H₃O⁺ mantiene el pH tan bajo que promueve la movilidad de metales, generando una alta carga de metales solubles (Al³⁺, Mg²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺) y aniones (SO₄²⁻ y Cl⁻), estos últimos responsables de la alta conductividad eléctrica (CE) en los suelos de áreas mineras. El bajo pH y alto contenido de sales crean un ambiente hostil para plantas y organismos, dado que se reduce el potencial de agua y se crea un desequilibrio iónico y toxicidad, generando como consecuencia una reducción en el crecimiento de la vegetación, y limitación de su productividad (Parida y Das, 2005).

v) Formación de eflorescencias salinas

Las eflorescencias salinas son minerales secundarios de sulfatos que se forman a partir de la meteorización de los minerales de sulfuro. Muchas sales son altamente solubles, minerales hidratados que reaccionan con el cambio de las condiciones climáticas. Durante la formación de estas sales muchos metales quedan retenidos en sus

estructuras cristalinas y, por lo tanto, ejercen un importante control sobre la movilidad de metales en los estériles mineros (Foto 3.2).

Foto 3.2. Formación de eflorescencias salinas en la zona minera de Mazarrón.

Las sales se forman en espacios abiertos en climas áridos o durante períodos secos en climas húmedos. Gran parte de las eflorescencias salinas son blancas o amarillas. Sales de colores brillantes (verde, azul y violeta), por lo general, indican un metal de transición, como el hierro o el cobre y, por lo tanto, proporcionan un indicio de que los metales están siendo secuestrados. La disolución de estas eflorescencias salinas contribuye a la acidez y puede incrementar la carga de metales en la escorrentía superficial, incluso alcanzar hasta 50 veces la carga de metales en el flujo base (Dagenhart, 1980).

La variación en las condiciones climáticas en un ambiente local (o microambiente) puede resultar en diferentes especies de minerales y, por lo tanto, en varios grupos de colores en las eflorescencias salinas. Jamieson *et al.* (2005) describieron que las condiciones locales de pH, contenidos en Mg, Al, Fe, etc., afectaron en la precipitación la copiapita en Iron Mountain (California), siendo estas condiciones transitorias y muy localizadas. Estas variaciones en áreas localizadas son de esperar en zonas mineras donde la disposición de los estériles mineros no es uniforme,

ni de naturaleza de estos residuos homogénea (por ejemplo, condiciones de drenaje, composición química, etc.).

El alto contenido de sulfatos generados de la oxidación de la pirita, reacción (1), en combinación con metales como Al, Fe, Mg, Mn y Zn, más disponibles a bajo pH, dan como resultado la acumulación de sulfatos durante los períodos de alta evaporación. En principio, las condiciones donde los productos de la actividad iónica exceden los productos de solubilidad, son favorables para la formación de minerales (McBride, 1994).

3.2.2 Drenajes Ácidos de Mina (DAM)

La explotación minera es una de las actividades más problemáticas medioambientalmente en todo el mundo. La extracción minero-metalúrgica y su procesado son fuente de muchos contaminantes que son introducidos en el ambiente, contaminando agua, suelo y aire.

La pirita (FeS_2), es el sulfuro más abundante sobre la tierra, y se encuentra ampliamente asociado con minas de carbón y una gran variedad de depósitos de minerales metálicos tales como cobre, plomo, zinc, arsénico y oro. La oxidación de la pirita y otros sulfuros en los residuos mineros expuestos al aire, agua, y a los procesos microbianos dan lugar a la formación de aguas extremadamente ácidas, las cuales se conocen comúnmente como drenajes ácidos de mina - DAM (*Acid Mine Drainaje - AMD*) (Evangelou y Zhang, 1995), como se puede observar en la Foto 3.3.

Foto 3.3. Generación de drenajes ácidos de mina (DAM) alrededor de depósitos y estériles mineros.

No obstante, hay muchos minerales del tipo sulfuro, además del sulfuro de hierro, que también pueden producir DAM. La contaminación por metales asociada con los DAM depende tanto del tipo y cantidad de sulfuro oxidado, como del tipo de ganga de minerales presentes en la roca. Los principales promotores de la generación de acidez son: 1) los sulfuros; 2) agua o una atmósfera húmeda; y 3) un oxidante, particularmente del oxígeno de la atmósfera u oxígeno de fuentes químicas. En la mayoría de los casos, las bacterias juegan un importante papel acelerando la velocidad de generación de acidez, lo cual puede impedirse por inhibición de la actividad bacteriana.

Los DAM se caracterizan por un bajo pH, alta conductividad eléctrica, altas concentraciones de sulfatos, hierro, manganeso y elementos tóxicos, estos últimos asociados con la roca o mineral explotado, tales como Pb, Cd, Cu, Hg y As. Bajo estas condiciones se incrementa la disolución de los metales y, como consecuencia, aumenta significativamente su movilidad y la concentración de sólidos disueltos en el agua (Nordstrom, 1982; Evangelou y Zhang, 1995).

Los procesos de generación y control de los DAM han sido extensamente reconocidos como uno de los grandes problemas ambientales en muchas regiones mineras de todo el mundo, como en el caso de estudios realizados por Calvo y Pérez (1994), Monterroso y Macías (1998) y Van Geen (1999) en España; Ahmed (1994) en Canadá; Evangelou y Zhang (1995) en EE.UU, Clark *et al.* (1999), Ahern *et al.* (1998), Lan *et al.* (2002) en Australia; Shu *et al.* (2003) en China; Ginocchio *et al.* (2002) en Chile, Rukezo (2003) en Hungría; etc.

La necesidad de prevenir la formación de DAM ha originado el interés de numerosas investigaciones sobre los mecanismos de oxidación y su prevención (Singer y Stumm, 1970; Kleinmann, 1981; Nordstrom, 1982; Caruccio y Geidel, 1989; Abbott *et al.*, 2001, von Willert y Stehouwer, 2003; Voegelin *et al.*, 2003; Pathan, *et al.*, 2003; Lottermoser y Ashley, 2006; Wisotzky, 2003).

Sin embargo, a pesar de la gran variedad de estudios, la oxidación de los sulfuros es compleja y sus efectos pueden variar considerablemente entre distintos lugares y condiciones ambientales, por lo que una gestión adecuada de los DAM

requiere la comprensión de los diversos procesos que controlan las variaciones espaciotemporales de su calidad. Cuando esta agua contaminada alcanza los cuerpos de agua, y otros suelos, son evidentes las alteraciones de los ecosistemas. Resulta así afectada flora y fauna, y se alteran las características químicas de los cuerpos de agua receptores y suelos, los cuales pueden volverse nocivos. De igual modo, se produce el deterioro de su calidad para un uso potencial como son los usos agrícola e industrial. Así mismo, la infiltración del drenaje ácido puede contaminar suelos y aguas subterráneas.

i) Origen de los drenajes ácidos (DAM)

Existen una gran cantidad de fuentes primarias y secundarias involucradas en la generación de aguas ácidas, y de las que destacan las actividades mineras y sus residuos. Estas fuentes se muestran en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4. Fuentes generadoras de aguas ácidas

Fuentes Primarias	Fuentes secundarias
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vertederos de roca de la mina ▪ Escombreras ▪ Minas activas a cielo abierto y subterráneas ▪ Descarga natural o por bombeo de las aguas subterráneas ▪ Filtración difusa desde áreas rehabilitadas ▪ Roca utilizada en construcción de vías y diques 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tratamiento de lodos ▪ Fragmentos de roca ▪ Carga concentrada ▪ Pilas de material en proceso ▪ Vertidos concentrados a lo largo de las vías ▪ Lagunas de emergencia

Fuente: Akcil y Koldas, 2005.

El inicio y desarrollo de los DAM es un proceso dependiente del tiempo. El pH del agua es un indicador de su formación, y con el tiempo el pH decrece por etapas. En el rango de pH neutro, la oxidación se da por vía química (por oxígeno) y la acidez que se libera se neutraliza por la alcalinidad presente en la roca. Como esta alcalinidad se consume rápidamente, el pH decrece a condiciones ácidas y los valores alcanzados dependen del tipo de minerales alcalinos presentes en la roca y alrededores. Al mismo tiempo se incrementan las concentraciones de sulfatos, hierro y de metales cuya solubilidad está controlada por el pH. A valores de pH alrededor de 4,5 predomina la oxidación catalizada biológicamente, incrementando la velocidad de producción de la

acidez. Esta velocidad depende de factores tales como la temperatura, el pH y la fuerza electromotriz de la solución en contacto, así como de la mineralogía, el área superficial de la partícula de sulfuro y la actividad biológica.

La producción de drenajes ácidos de mina - DAM, ocurre de acuerdo a la reacción generalizada:

Los mecanismos de formación de los DAM son atribuidos a la presencia de sulfuros (S^{2-} y S_2^{2-}), de azufre (S^0) o del ión tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) con el agua y el oxígeno.

Los sulfuros a su vez también pueden contener otros cationes (Hg, Sb, Mo, Co y Cd) y aniones (PO_4^{-2} , AsO_4^{-2} y Cl^{-1}). Entre los sulfuros el más común en los lugares de minería metálica es la pirita (FeS_2). La oxidación de la pirita es la principal causa de la formación de drenajes ácidos (Rose y Cravotta, 1998; Razowska, 2001). No obstante, otros sulfuros también participan en este fenómeno de DAM, aunque en mucha menor proporción, como son la esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), pirrhotita (Fe_7S_8) y arsenopirita (FeAsS).

Los sulfuros se definen como las sustancias cristalinas que contienen sulfuro combinado con un metal o semi-metal pero sin oxígeno. Todos estos minerales están presentes en ambientes fuertemente reducidos. La exposición de estos minerales al oxígeno podrá generar cambios en el estado de oxidación de los sulfuros. De todos los sulfuros metálicos, solamente el sulfuro de hierro contribuye significativamente a la producción de acidez. Los sulfuros de base metálica como la galena (PbS) y esfalerita (ZnS) son oxidables. Sin embargo, estos minerales son generalmente menos reactivos que los sulfuros del hierro, en parte debido a la mayor estabilidad de sus estructuras cristalinas y también por la formación de minerales de baja solubilidad que se encapsulan y previenen su degradación por exposición al ambiente.

Existen dos formas del sulfuro de hierro: pirita y marcasita ortorómbica. La marcasita es un mineral de sulfuro de hierro que se forma a baja temperatura en sustitución a la pirita y que presenta un índice de producción de acidez más alto que la

pirita. Por su parte, la pirita se puede subdividir en dos formas según su morfología: material euhedral y framboidal. La pirita framboidal se refiere al material compuesto por pequeños granos sin o con pocas caras de cristal que presenta significativamente una mayor capacidad de generación de acidez que la pirita de grano grueso, euhedral (Manahan, 1991). La pirita framboidal se forma en ambientes marinos y es más reactiva que otras formas de pirita.

La velocidad de reacción de la pirita está influenciada por una serie de factores entre los que se incluyen:

- pH y temperatura de la solución (Smith y Shumate, 1970)
- concentración de oxígeno en la fase acuosa (Smith y Shumate, 1970)
- actividad química del Fe^{3+}
- formas del sulfuro (Caruccio *et al.*, 1988)
- área de superficie reactiva o expuesta de minerales de sulfuro (Singer y Stumm, 1968)
- sistema de equilibrio iones ferroso /férico
- actividad bacteriana (presencia de microorganismos autótrofos)
- frecuencia de lixiviación (Caruccio *et al.*, 1988)
- temperatura
- contenido de humedad

Algunos sulfuros que pueden aparecer en ambientes mineros y con potencial de generación de drenajes ácidos se muestran en la Tabla 3.5:

Tabla 3.5. Minerales del sulfuro generadores de drenajes ácidos

Mineral	Composición
Pirita	FeS_2
Marcasita	FeS_2
Pirrotita	Fe_xS_x
Calcopirita	CuFeS_2
Chalcocita	Cu_2S
Covelita	CuS
Esfalerita	ZnS
Galena	PbS
Milerita	NiS
Molibdenita	MoS_2
Arsenopirita	FeAsS
Cinnabar	HgS

Fuente: Ferguson y Ericsson (1988) .

En un ambiente no afectado, la oxidación avanza en una velocidad geológica lenta. Por el contrario, tal y como sucede en una zona afectada por la minería, la exposición al ambiente de grandes cantidades de sulfuro unido a la roca puede acelerar la oxidación del sulfuro y la generación del drenaje ácido. El índice de generación es extremadamente importante y está afectado por los componentes químicos, físicos y biológicos de los procesos de generación de acidez. Estos factores son altamente interdependientes y su contribución individual no es fácil de predecir.

Las características físicas de los residuos mineros tales como tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste por la acción atmosférica y permeabilidad también afectan el proceso de generación de acidez. El índice de producción de ácido desde una masa de residuo está dado en función del área superficial de la partícula, ya que ésta determina la cantidad de sulfuro expuesta que puede reaccionar. El material de grano grueso tiene menos superficie expuesta, pero permite la mayor advección del oxígeno, y por lo tanto una mayor profundidad de la generación ácida que los residuos de grano fino. La alteración física del material por acción atmosférica tiende a controlar la permeabilidad del residuo a largo plazo y afecta la transferencia de oxígeno y del agua. Como la permeabilidad disminuye, el índice de generación de acidez también disminuirá.

ii) Influencia bacteriana

La reacción de oxidación de los sulfuros, como la pirita y la pirrotita, es el resultado de una serie de reacciones químicas catalizadas y ayudadas por actividades biológicas. Las bacterias del género *Thiobacillus* se encuentran en ambientes ácidos y ricos en compuestos inorgánicos de azufre y, en particular, en los efluentes de drenajes en yacimientos de sulfuros. La presencia de microorganismos juega un papel significativo en la aceleración de las reacciones de generación de acidez. Las bacterias *Thiobacillus ferrooxidans* y *Thiobacillus thiooxidans* son los principales microorganismos autótrofos que obtienen su energía de la oxidación de los compuestos de hierro y sulfuro. Para optimizar la actividad bacteriana, se requieren condiciones ambientales favorables en humedad, oxígeno y CO₂. Estos organismos se desarrollan preferentemente entre 25 y 35 °C y a un pH ácido. *T. ferrooxidans* son más activos en

un rango de pH entre 2,0-5,0 con un pH óptimo alrededor de 3,2; mientras que *T. thiooxidans* son más tolerantes a la acidez, pH entre 0,5-4,0 (Collon, 2003).

Durante la reacción de oxidación de la pirita, el ión ferroso y el azufre elemental son dos substratos biodisponibles en la solución, mientras que las fases oxidadas del hierro (sulfatos y oxi-hidróxidos de hierro) son substratos desarrollados sobre la superficie del mineral por oxidación química. Las reacciones catalizadas por las bacterias que consumen el oxígeno pueden ser fuertemente retardadas por una capa de agua que limita la difusión del oxígeno a sitios activos.

Dos mecanismos pueden favorecer la oxidación de la pirita en presencia de las bacterias (Boon y Heijnen, 1993; Doye, 2005):

- a) el mecanismo indirecto por oxidación de agentes químicos o minerales (oxígeno molecular disuelto o iones de hierro). En este caso, el papel de la bacteria se limita a regenerar el oxidante y mantener el ciclo oxidativo, el contacto directo entre las bacterias y los minerales no es necesariamente complejo.
- b) el mecanismo directo por oxidación del mineral, implica un contacto entre microorganismo y la superficie del mineral.

Estudios realizados por Boon *et al.* (1995) confirman el carácter indirecto de la oxidación. Estos autores realizaron ensayos sobre la velocidad específica de la utilización del oxígeno por las bacterias y la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la solución, lo que les permitió describir la cinética de la oxidación de la pirita en un cultivo mixto de *Thiobacillus*, concluyendo que el consumo de oxígeno es independiente de la presencia de sulfuros.

Port lo tanto, la degradación (oxidación) de la pirita se logra a través de un mecanismo indirecto ya que la presencia de pirita no aumenta la actividad metabólica de los microorganismos. La pirita es químicamente oxidada por los iones de hierro presentes en la solución; el papel de la bacteria se limita a garantizar la existencia de los iones de hierro y mantener un potencial de óxido-reducción elevado.

iii) Reacciones asociadas al drenaje ácido de mina

Excelentes explicaciones del conjunto de reacciones químicas por las cuales se da lugar la producción de los drenajes ácidos desde materiales piríticos (FeS_2) y otros sulfuros de hierro, son presentadas por Singer y Stumm (1968, 1970), Kleinmann *et al.* (1981), Lovell (1983), Evangelou (1995), Salomons (1995), y Rose y Cravotta (1998). Por otro lado, resultados y discusiones acerca de los factores relacionados con la velocidades de oxidación de la pirita han sido estudiadas por Clark (1965), McKibben y Barnes (1986), Nicholson et al. (1989), Hammack y Watzlaf (1990), Moses y Herman (1991), Watzlaf (1992), Cravotta (1994).

Como se ha visto en el apartado anterior, la oxidación de la pirita es acelerada por acción de la bacteria oxidante del hierro *Thiobacillus ferrooxidans*, la cual prospera en ambientes de bajo pH y oxida el ión ferroso (Fe^{+2}) a ión férrico (Fe^{+3}) (Kleinmann *et al.*, 1979; Evangelou y Zhang, 1995). Bajo condiciones ácidas, el hierro férrico permanece en la solución y puede oxidar directamente la pirita. Así, una vez formado el DAM, la reacción es acelerada por la bacteria y se produce el hierro férrico.

Las reacciones de generación de acidez han sido generalmente ilustradas mediante la oxidación de la pirita (FeS_2). Este proceso de oxidación está regido por una serie de reacciones que se resumen en la reacción (2) (Kleinmann *et al.*, 1979; Salomons, 1995):

La pirita en presencia del oxígeno y del agua se oxida para formar $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ conocidos como “yellowboy”, sulfatos (SO_4^{2-}) y generación de acidez (H^+).

Las siguientes reacciones son fases intermedias en el proceso de oxidación:

Las reacciones químicas (2) y (5) ocurren “naturalmente,” pero la velocidad de la reacción se puede incrementar en varios órdenes de magnitud por la influencia catalítica de las bacterias, principalmente por *Thiobacillus ferrooxidans*.

La primera etapa, reacciones (3.1 y 3.2), es una etapa de iniciación. Esta ocurre en presencia o ausencia de bacterias. El pH es algo superior a 4,5 y se acidifica progresivamente. La reacción (3.1) es relativamente lenta, y la cinética de la reacción (3.2) disminuye a medida que el pH decrece. Estas reacciones están esencialmente controladas por la disponibilidad de oxígeno.

La segunda etapa, reacción (4), es determinante. Esta comienza a dominar sobre la reacción (3.2) con la acidificación progresiva del medio: el pH cae por debajo de 4,5, lo cual permite que el ión férrico permanezca en la solución. La relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la cual es aún baja, incrementa gradualmente. La importancia de esta reacción es que produce ión férrico que será capaz de reaccionar a su vez con la pirita de acuerdo con la reacción (5).

La reacción (5) corresponde a la etapa donde se alcanzan valores de $\text{pH} < 3,0$ y una relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ elevada. La capacidad de respuesta del sistema depende de la rapidez del aporte de Fe^{3+} desde la reacción (4). A este pH, la oxidación del ión ferroso (Fe^{2+}) es una reacción que puede ser catalizada por la bacteria *T. ferrooxidans* (Younger *et al.*, 1998), la cual se desarrolla a pH inferiores a 4,0 y usa la oxidación del Fe^{2+} como fuente de energía.

En resumen, la reacción de oxidación de los iones ferroso y férrico permiten los procesos de producción de DAM como se describe en la Figura 3.3.

Figura 3.3. Esquema simplificado del fenómeno de oxidación de la pirita (Adaptado de Collon, 2003).

iv) Reacciones secundarias en drenajes ácidos de mina (DAM)

La oxidación del sulfuro crea condiciones fisicoquímicas que pueden permitir la solubilidad de los metales pesados por parte de Fe^{3+} . Estas reacciones son del tipo (Mills, 1985):

La liberación de los metales pesados presentes en los sulfuros durante su oxidación también puede explicar la presencia de elementos metálicos en el agua. Así, la disolución de la esfalerita libera zinc, la galena el plomo, la calcopirita libera el cobre y el hierro, la pirrotita el hierro, y la arsenopirita el arsénico y el hierro.

La producción de hierro férrico en estas reacciones conlleva una acidificación adicional por hidrólisis (reacción 7), y la formación de ácido sulfúrico (reacción 8). Las nuevas condiciones fisicoquímicas generadas por los DAM dan lugar a reacciones de oxidación, disolución, precipitación y recristalizaciones sucesivas que producen varios compuestos inorgánicos, por ejemplo: los que se obtienen a partir de las reacciones (9) a la (14) (Hudson *et al.*, 1999; Collon, 2003).

El continuo incremento en la concentración de solutos disueltos, junto con la oxidación del ión ferroso, pueden causar varias fases minerales de óxidos de hierro y oxi-hidróxidos, como goethita y jarosita, los cuales se saturan y precipitan (Lin y Herbert, 1997). En ambientes reducidos, el ion ferroso producido por la disolución de pirrhotita puede precipitar directamente desde la solución como una fase hidratada de sulfato de hierro, como la delanterita (Frau, 2000).

Los óxidos y oxi-hidroxisulfatos secundarios (tipo copiapita) pueden precipitarse en los cauces de drenaje de estas aguas durante las épocas secas, constituyéndose así, en reservas temporales de metales. Posteriormente, durante los eventos de fuertes precipitaciones o inundaciones se produce la disolución y liberación de los contaminantes metálicos y los sulfatos, y como consecuencia la acidificación de las aguas (Hudson *et al.*, 1999).

v) Neutralización de aguas ácidas (DAM)

El pH ácido del suelo en áreas mineras es el resultado tanto de los procesos de producción de acidez como de los de neutralización de la misma. La acidez generada por la oxidación de los sulfuros puede ser neutralizada i) por el agua, en las que se tenga una alta carga alcalina (alta concentración en bicarbonatos), o ii) debido a la disolución de ciertos minerales.

La neutralización de los drenajes ácidos (DAM) puede darse a partir de la disolución de carbonatos como la calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), siderita (FeCO_3), entre otros (Salomons, 1995; Younger *et al.*, 1998). Sin embargo, sólo una fracción de la cantidad total de los carbonatos puede estar disponible para la capacidad tampón, dado que la precipitación de hidróxidos de hierro y sulfato de calcio pueden formar recubrimientos alrededor de las partículas e impedir la neutralización (Salomons, 1995). Estudios de campo y laboratorio reportados por Al *et al.* (2000), evidencian que la disolución de los carbonatos sigue el orden: calcita, dolomita, ankerita y siderita. Aunque inicialmente la siderita puede ejercer el efecto neutralizante, la disolución continua puede producir acidez adicional a través de la oxidación y liberación del ión ferroso y subsecuente precipitación del óxido de hierro (Paktunc, 1999). Mientras que la neutralización de la acidez de los carbonatos es un

proceso relativamente rápido, mayor cantidad de acidez puede ser neutralizada por la lenta reacción de los protones con silicatos (Salomons, 1995).

La disolución de los carbonatos e hidróxidos es simple y generalmente rápida respecto a la velocidad de transporte. La disolución de los carbonatos libera cationes metálicos tales como Ca, Mg, Fe y Mn. Estos cationes participan en la formación de los minerales secundarios como los hidróxidos, que pueden contribuir a la posterior neutralización, pero a un pH mucho más bajo que los carbonatos.

Las reacciones de neutralización de la acidez producen un incremento del pH en el agua en medios porosos (Blowes y Ptacek, 1994). El aumento del pH está acompañado por la precipitación de hidróxidos metálicos y de sulfatos hidratados que eliminan los metales disueltos en el agua. La neutralización de la acidez y de las reacciones de precipitación puede reducir la tasa de oxidación a través de la formación de capas impermeables de minerales.

La adición de materiales alcalinos puede influir positivamente en el drenaje de mina de varias maneras: neutralizando la acidez generada desde la oxidación de la pirita, y elevando el pH, lo que podría tener un efecto inhibitorio sobre las bacterias y facilitando la precipitación del ión férrico (Fe^{3+}), reduciendo así su papel en el proceso de oxidación de la pirita. Las reacciones químicas de generación de acidez pueden ser contrarrestadas en una o más vías. Las alternativas pueden ser:

- evitar que la pirita (FeS_2) sea oxidada
- mantener el agua alejada de la pirita
- neutralización de la acidez por disolución de materiales calcáreos
- inhibir la catálisis bacteriana

La reacción generalizada de neutralización está descrita por:

En la presencia de protones, la calcita tiende a disolverse y neutralizar la acidez siguiendo estas reacciones:

Al contrario de las reacciones de oxidación, la disolución de los carbonatos es significativamente más rápida cuando el agua está saturada.

Si el material neutralizante es la cal viva (CaO) o la portlandita (Ca(OH)₂), la reacción de neutralización es:

En la reacción (16), si el valor de pH excede a 6,3; la acidez (H⁺) se neutraliza y se produce alcalinidad (HCO₃⁻). En la reacción (17) se neutraliza la acidez pero no se genera alcalinidad.

La reacción (16) ó (17) predomina dependiendo de si el sistema está abierto o cerrado a la atmósfera (Guo y Cravotta, 1996); en un sistema cerrado predominará la reacción (16). En términos generales, dos ecuaciones pueden describir el proceso completo de oxidación de la pirita (producción de acidez) y la disolución de carbonatos (neutralización de la acidez) en un sistema cerrado (reacción 19) y en un sistema abierto (reacción 20).

- Si el pH >= 6,3 (el CO₂ no puede ser expulsado en una fase gaseosa) (19)

En la reacción (19), la neutralización de la oxidación de un mol de pirita requiere cuatro moles de calcita, 400 g de calcita para 64 g de pirita, o mejor, 62,5 toneladas de calcita por 1000 toneladas de mineral que contiene 1% de pirita.

- Si el pH <= 5,0 (el CO₂ puede ser expulsado) (20)

En el segundo caso, reacción (19), la neutralización de la oxidación de un mol de pirita requiere dos moles de calcita, 200 g de calcita para 64 g de pirita; de otro modo, 31,25 toneladas de calcita para 1000 toneladas de mineral que contiene 1% de pirita. En la práctica, la cantidad de calcita necesaria para la neutralización del DAM es un valor intermedio comprendido entre éstos dos valores extremos.

Otros minerales, incluyendo los silicatos, pueden neutralizar la acidez producida por la oxidación de sulfuros (reacciones 21 a 23). Estas reacciones son la causa de la disolución de K, Mg, Na, Al, Ca y localmente Fe (Banks *et al.*, 1997).

Haque (1992) ha identificado los principales minerales con gran capacidad tampón. Esta se expresa como “la masa de mineral requerida para alcanzar la misma capacidad de neutralización que 300 g de calcita”. Algunos de los cuales aparecen en la Tabla 3.6, y en la cual se aprecia que varios minerales tienen una capacidad de amortiguación mayor que la calcita.

Tabla 3.6. Diferentes minerales y su capacidad tampón.

Minerales	Formula	Potencial consumo de acidez
Cal viva	CaO, Ca(OH) ₂	57
Calcita	CaCO ₃	300
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	92
Magnesita	MgCO ₃	84
Whiterita	BaCO ₃	396
Gibosita	Al(OH) ₃	26
Brucita	Mg(OH) ₂	29
Ankerita	CaFe(CO ₃) ₂	308
Goetita	FeOOH	89

Fuente: Collon, 2003; Haque, 1992

vi) Reacciones secundarias de la neutralización

En la mayoría de los casos, los sulfatos generados por la oxidación de la pirita permanecen en solución y pueden ser un buen indicador de la cantidad de pirita que ha

sido oxidada. Sin embargo, cuando la calcita y otros minerales ricos en Ca presentan gran abundancia en el ambiente, el yeso puede precipitar ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y ser removilizados los sulfatos, reacción (24), (Brown y Lowson, 1997).

Cuando las soluciones tienen una alta carga en Fe, Al, Mg ó Na, se puede observar igualmente la precipitación de minerales como melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Roussell *et al.*, 2000)

3.2.3 Tratamientos del drenaje ácido de minas (DAM)

Para eliminar la acidez y el contenido de metales del drenaje ácido de mina superficial se pueden emplear dos grupos de técnicas: las activas y las pasivas (Sarna, 2002).

- **Técnicas activas:** se basan en el procesamiento químico del DAM mediante la adición de reactivos neutralizantes tales como carbonato cálcico, hidróxido sódico, bicarbonato sódico o hidróxido amónico. Estos reactivos aumentan el pH a valores aceptables, y favorecen la precipitación de la mayor parte de los metales pesados. El principal problema es que estos reactivos tienen un alto costo, por lo que no siempre pueden emplearse de forma extensiva, para neutralizar grandes volúmenes de DAM. En estos casos se aplican de forma local, como un depurador de las aguas residuales de lavadero o de fondo de corta.

Técnicas pasivas: son las que se emplean para el tratamiento de grandes volúmenes, y se basan en la puesta en contacto del DAM con “reactivos” naturales o con condiciones adecuadas para evitar el desarrollo del proceso acidificante. Estas técnicas pueden ser muy variadas, entre ellas figuran lagunas aeróbicas y anaeróbicas, canales abiertos de caliza, pozos bifurcados, reactores de flujo vertical etc.

- a) Lagunas aerobias (*aerobic wetlands*): una laguna aerobia consiste en un humedal de suficiente extensión con flujo superficial horizontal. En la laguna se

suelen plantar distintas especies, como son los “rabos de gato” (*Trifolium cherleri*) u otras especies propias de este tipo de cuencas. Este sistema se suele utilizar para tratar aguas neutras o alcalinas. Los metales pesados precipitan como consecuencia de reacciones de oxidación, con formación de los correspondientes óxidos o hidróxidos, lo cual tiene su mayor eficiencia a pH mayor de 5,5. La aireación del agua, previa a su paso por la laguna, se produce haciéndola pasar por pequeños saltos y/o rápidos (Foto 3.4). El sistema es eficiente en la reducción del contenido en hierro, donde el pH puede ser incrementado considerablemente debido a las reacciones de oxidación.

Foto 3.4. Lagunas aerobias

b) Lagunas anaeróbicas (*anaerobic wetland*): en este caso se trata de lagunas de flujo horizontal con una delgada lámina de agua sobre un sustrato rico en materia orgánica, que puede estar constituido por turba u otros materiales orgánicos: compost de plantaciones de champiñones, virutas de madera, heno, etc., mezclado con un 10 % de carbonato cálcico (Foto 3.5). A través del sustrato pasan las aguas que contienen oxígeno disuelto, Fe^{3+} , Al^{3+} y con acidez media o baja. El humedal de compost actúa como un reductor donde las sustancias orgánicas promueven los procesos químicos y microbianos que generan alcalinidad y aumentan el pH. El compost elimina el oxígeno del sistema, lo cual permite la reducción de sulfatos en agua y HS, y los metales precipitan como sulfuros metálicos. El ambiente anóxico también incrementa la disolución de la caliza.

Foto 3.5. Lagunas anaerobias de flujo horizontal

c) Canales abiertos de caliza (*open limestone channels*): constituyen la forma más simple de tratar el DAM, y pueden ser de dos tipos: canales recubiertos de caliza a través de los cuales se hace pasar el agua a tratar, o simplemente, añadir trozos de caliza a los canales de desagüe ya existentes. El principal problema que pueden presentar es el de que los cantos de caliza se recubran de una lámina de óxidos e hidróxidos de hierro que los aíslan, reduciendo la efectividad del proceso a medio-largo plazo, lo cual hace necesario utilizar grandes cantidades de caliza. Es también importante la impermeabilización del fondo del canal, para evitar la infiltración del DAM (Foto 3.6).

Foto 3.6. Canales abiertos recubiertos con caliza

d) Reactores de flujo vertical (*vertical flow reactors: VFR*): consisten en celdas de tratamiento con una base de caliza y drenaje basal sobre la que se sitúa una capa de sustrato orgánico y una lámina de agua estática. El agua fluye verticalmente a través del compost y de la caliza, y se recoge y descarga a través de un sistema de tuberías. Este sistema incrementa la alcalinidad mediante la disolución de caliza y la reducción bacteriana de sulfatos. A continuación se requiere un tratamiento

adicional, como puede ser en una laguna aeróbica, para la oxidación y precipitación de los metales pesados (Foto 3.7).

Foto 3.7. Reactores de flujo vertical con sustrato orgánico

e) Pozos bifurcados (*diversion wells*): es otra forma de tratar el DAM con caliza, en este caso se realiza en un “pozo” con circulación forzada de agua donde se acumula la caliza. La turbulencia del régimen y la presencia de partículas finas y abrasivas dificulta la formación de revestimientos aislantes en la caliza (Foto 3.8).

Foto 3.8. Pozos bifurcados con lecho de caliza

3.3. Agentes neutralizantes en suelos mineros

Es bien conocido que en áreas mineras donde existe una abundancia de piedra caliza natural o con estratos alcalinos se genera agua alcalina, incluso en presencia de elevado contenido de sulfuro. Sin embargo, muchos lugares contienen muy bajo o ningún material alcalino y, por consiguiente, producen drenaje ácido con relativamente bajo contenido de sulfuro. Una alternativa para mejorar la deficiencia alcalina es importar el material alcalino para enmendar los escombros, materiales estériles, pilas y depósitos de acumulación del material, con el fin de obtener un sustrato alcalino y

prevenir la formación del drenaje ácido de mina (DAM). En general, los materiales que contienen carbonatos de calcio y magnesio neutralizan la acidez formada por el exceso de sulfatos en la solución del suelo.

Los materiales formadores de acidez pueden ser enmendados con materiales alcalinos, como pueden ser piedra caliza, CaCO_3 , cal, Ca(OH)_2 , cenizas volantes, polvo de hornos de cemento y CaO . La cantidad a aplicar de carbonato cálcico se determina de acuerdo con el contenido total de sulfuro y el contenido de carbonatos de los residuos mineros o material pirítico (Sobek *et al.*, 1978; Cravotta *et al.*, 1990; Skousen, 1991).

3.3.1 Agentes neutralizantes

Para predecir la calidad y los efectos sobre el medio por la generación de drenajes ácidos de mina se han desarrollado diferentes tecnologías y técnicas de recuperación. Estas tecnologías pueden ser utilizadas para: 1) prevenir o retardar la oxidación de la pirita y la producción de acidez y 2) neutralizar la acidez producida o 3) una combinación de ambas. Algunas tecnologías de control de drenajes ácidos son de aplicación en minas activas mientras que otras lo son en áreas mineras abandonadas; no obstante, otras pueden ser usadas indistintamente.

Una alternativa para el control de la liberación de productos ácidos del material pirítico es la de inundar de forma rápida y permanente el material que produce acidez, con lo cual se previene la oxidación de pirita. La inundación sólo se recomienda para lugares en donde el nivel freático puede ser restablecido permanentemente para cubrir éstos materiales (tanto en minas en superficie como subterráneas), o donde los materiales estériles pueden ser dispuestos en un lago. Sin importar el material alcalino que se utilizará, la cantidad a aplicar deberá ser ajustada para reflejar el potencial de neutralización como carbonato de calcio equivalente.

3.3.2 Métodos de neutralización

i) Bactericidas

Los surfactantes aniónicos pueden ser utilizados directamente sobre el material pirítico para destruir las bacterias que catalizan la conversión de Fe^{2+} a

Fe^{3+} , lo que controlaría la oxidación de la pirita (ver reacción 4) (Kleinmann y Erickson, 1983; Kleinmann *et al.*, 1981). Se utilizan principalmente para el control inmediato de la formación de drenajes ácidos, por lo que es óptimo su uso en áreas con la presencia de sulfuros no oxidados. Este método resulta práctico cuando se combina con otro método de control, y puede ser útil para prevenir la generación de acidez en los materiales que están expuestos al ambiente.

ii) Adición alcalina

Recientes estudios han indicado que cierto tipo de enmiendas alcalinas pueden controlar con éxito la formación de DAM generados de residuos y estériles de pirita (Brady y Hornberger, 1990; Perry y Brady, 1995).

La aplicación de las enmiendas alcalinas se puede dividir en varias categorías, incluyendo:

- Mezclado con el material con potencial producción de acidez, con el fin de neutralizar o retardar la acidez, y en algunos casos, prevenir la oxidación de la pirita.
- Incorporado como capas estratificantes a intervalos específicos entre una pila de estériles o dentro de un relleno.
- Aplicado como zanjas o embudos para crear conductos de agua subterránea alcalina a través del área minera en recuperación.
- Aplicado sobre o cerca de la superficie para potenciar el crecimiento de vegetación y crear condiciones alcalinas que pueden migrar hacia el interior del suelo a través de una sobrecarga.
- Aplicado como una capa química para formar una capa endurecida (*hardpan*) sobre la superficie.

a) Piedra caliza

La piedra caliza es económica, de fácil manipulación y una fuente de generación de alcalinidad. Tiene un potencial de neutralización (PN) entre 75 y 100 % y, además, se utiliza para absorber el sulfuro. Según Skousen *et al.* (1997) cerca de la mitad del CaO reacciona con el dióxido de sulfuro para formar yeso y el resto sigue siendo reactivo. La piedra caliza, la cual está compuesta principalmente por el mineral calcita

(CaCO_3), se disuelve más lentamente que el óxido de calcio (CaO) y que la cal hidratada (Ca(OH)_2), las cuales pueden producir pH que alcanzan los 11 o 12 unidades de pH, pero presentan la gran desventaja de que por su alta solubilidad pueden consumirse más rápidamente.

b) Aplicación superficial

Mientras la piedra caliza o la cal se adicionan rutinariamente al suelo para mejorar el crecimiento de la vegetación, también se ha utilizado como una enmienda superficial para mejorar la calidad del agua del suelo (Caruccio y Geidel, 1996). El concepto de la aplicación en superficie estriba en que el agua de lluvia entra en contacto con la cal para generar alcalinidad, y ésta crea un frente húmedo que se mueve a través del perfil de suelo. Esta técnica ha tenido un éxito limitado, ya que es necesario que la infiltración o la descarga presente inicialmente una acidez baja (100 mg/L como CaCO_3), para que la calidad del percolado o lixiviado se mejore. El uso de materiales alcalinos en superficie es menos eficaz debido a la baja solubilidad de la calcita y del contacto limitado con los materiales más profundos generadores de acidez.

c) Óxidos de magnesio y calcio

Dado que la piedra caliza presenta una solubilidad limitada, sólo puede incrementar el pH de un sistema hasta un valor de 8,3. Bajo ciertas situaciones, principalmente cuando los niveles de Mn hayan decrecido, se requiere de un incremento del pH superior. Entre los materiales que pueden aumentar el pH del agua por encima de 8,3 se incluyen los óxido de magnesio y calcio, CaO y Ca(OH)_2 .

d) Cenizas de la combustión (Kiln dust)

Las cenizas de combustión, producidas por hornos de cal y cemento, contienen entre un 15 a 30 % de CaO con un remanente del 70 a 85 % de cal hidratada y piedra caliza. Las cenizas absorben la humedad y también se endurecen con ella. Se utilizan extensamente como un material de estabilización y de barrera. Estas cenizas son materiales que reaccionan más rápidamente que la piedra caliza, aunque no está claro si esto es una ventaja para el caso de la prevención de drenajes ácidos. Estas sustancias tienen también el potencial para crear valores altos de pH por encima de 11, aunque dichos valores se alcanzan con poca regularidad en estudios con aplicación en campo.

e) Roca fosfatada

La roca fosfatada ha sido utilizada en algunos estudios para controlar la generación de drenajes ácidos. Puede reaccionar con el hierro liberado durante la oxidación de pirita para formar capas insolubles (Evangelou, 1995), pero el fosfato es generalmente más costoso que otro tipo de materiales alcalinos, y del cual se requiere aproximadamente las mismas cantidades (Ziemkiewicz y Skousen, 1992). Se han desarrollado ensayos en parcelas de campo pero hasta el momento no se han publicado resultados a gran escala.

f) Residuos orgánicos

Los residuos orgánicos difieren de otro tipo de productos alcalinos en que éstos no generan directamente alcalinidad. Diferentes especies de bacterias pueden obtener energía metabólica por reacción del sulfato con los compuestos orgánicos simples. En este proceso se reduce el sulfato y se forma el bicarbonato. Stalker *et al.* (1994) realizaron estudios de laboratorio con varios materiales orgánicos, en los que determinaron las velocidades de reacción para la reducción del sulfato, y los resultados que obtuvieron indicaron que los materiales de celulosa (aserrín, compost de setas, etc.) presentaban reacciones muy lentas, mientras que los productos lácteos (suero y lactato del queso) resultaron mucho más rápidas. De este estudio se concluyó que las enmiendas de materia orgánica retardan la oxidación de la pirita por el consumo de oxígeno durante el proceso de descomposición. La materia orgánica también fija hierro, aluminio y otros metales por adsorción y complejación.

iii) Recuperación (relleno y vegetación)

Utilizar materiales de relleno y la revegetación en combinación es una buena alternativa para reducir las cargas ácidas, tanto en minas en operación como en minas abandonadas, y de mejorar calidad del agua de efluentes en minería superficial (Skousen *et al.*, 1995). La cobertura del material pirítico o materiales que producen acidez con un suelo de calidad para establecer vegetación tiene un impacto importante en la reducción de concentraciones ácidas en agua, y tiende a disminuir el flujo de agua desde estos lugares promoviendo la infiltración en el suelo y la evapotranspiración por las plantas.

El proceso puede consistir tanto en mezclar el suelo con el residuo como cubrir el residuo con el suelo, se igual modo se puede utilizar después de que el sitio se haya recuperado por otra técnica. Aunque inicialmente se pensó que con este método se aprovecharía la alcalinidad generada por el suelo y crearía un ambiente alcalino, en la mayoría de los proyectos que han empleado solamente esta técnica los resultados no han sido los esperados. Hay al menos tres explicaciones posibles:

- a- La disolución del CaCO_3 y la producción de alcalinidad cerca de la superficie está limitada por la presión parcial del CO_2 . Típicamente, la alcalinidad máxima que se puede alcanzar bajo una capa fina del suelo superficial es aproximadamente 75 a 150 mg/L (Rose y Cravotta, 1998). Esto limita la eficacia del material alcalino próximo a la superficie sin producir, generalmente, suficiente alcalinidad para neutralizar la acidez generada en capas inferiores.
- b- Los residuos mineros no transmiten el agua como un frente húmedo uniforme (Caruccio y Geidel, 1989). Así, las aguas superficiales tienden a infiltrarse preferencialmente por las áreas más conductivas, conectando con el material alcalino sólo cerca de la superficie.
- c- El contacto de la caliza con los materiales generadores de acidez es muy limitado en el ambiente superficial.

iv) Encapsulación

En este proceso se cubre el material generador de acidez con un material impermeable para limitar su exposición al aire y al agua. El material puede ser sintético o un material arcilloso y compactado, que da lugar a una capa con una conductividad hidráulica baja (Meek, 1994; Geidel y Caruccio, 1983). Además, puede utilizarse un material alcalino que rodee el material generador de acidez antes de colocar el material impermeable. Después de la colocación “*ex situ*” y compactación del material alcalino que se va a utilizar, el material generador de ácido se cubre con el mismo, que se compacta de nuevo *in situ*.

3.3.3 Consideraciones geoquímicas del uso de materiales alcalinos

Caruccio (1968) demostró que la composición química de los drenajes ácidos de mina son función: (1) del contenido del carbonato de calcio de los estratos, (2) del pH

del agua subterránea, (3) del modo en que se presenta la pirita ó sulfuro del hierro y (4) de la neutralización o capacidad tampón del agua subterránea.

La presencia de carbonato de calcio determina hasta cierto punto la cantidad de alcalinidad que el agua de infiltración contiene antes de entrar en contacto con el material ácido. De esta manera, si el material alcalino precedente al material que genera la acidez se encuentra en la trayectoria del agua de infiltración es posible que se genere alcalinidad que pueda total o parcialmente neutralizar la acidez producida por los materiales tóxicos (Geidel, 1979).

La disolución del material calcáreo libera cationes (predominantemente Ca^{2+} y/o Mg^{2+}) y alcalinidad, bajo la forma de bicarbonato (HCO_3^-) o carbonato (CO_3^{2-}). El material calcáreo, bajo la forma que sea (piedra caliza, dolomía, cemento calcáreo en pizarras, arenisca, etc.) ocurre naturalmente en muchos estratos asociados a otros materiales de diferentes tiempos geológicos. En cualquier caso, el CaCO_3 cuando está presente en un ambiente acuoso en condiciones atmosféricas alcanza rápidamente las condiciones del equilibrio (la solubilidad) (Plummer y MacKenzie, 1974; Neuhaus, 1986).

En cuanto al pH del agua, este afecta la solubilidad, y cuanto más bajo sea, mayor es la solubilidad del carbonato de calcio. De este modo, en ambientes de minería superficial, el pH bajo resulta generalmente de la oxidación de la pirita, la cual libera el hierro así como acidez. Cuando el pH es bajo, alta cantidad de hierro en solución entra en contacto con el carbonato, se incrementa la disolución del mismo, el pH se eleva y precipita el hierro sobre el carbonato. La precipitación del hierro sobre la superficie del carbonato evita que la caliza esté sujeta a futuras reacciones de disolución (Geidel y Caruccio, 1983).

Desde el punto de vista de la cinética, la mayor parte de la alcalinidad producida se genera durante las reacciones químicas iniciales y la velocidad de reacción declina con el tiempo. Por tanto, una vez que las aguas de infiltración alcancen el equilibrio carbonato-bicarbonato, el contacto con una cantidad de carbonato de calcio adicional no aumenta significativamente la alcalinidad del sistema. Así, sin importar la cantidad de

carbonato de calcio presente en los estratos, la solubilidad del carbonato y, por lo tanto, la alcalinidad del sistema, está limitada por las restricciones geoquímicas impuestas por las condiciones de equilibrio.

No obstante, estos factores dependen de la disponibilidad del agua. Además, no sólo de la calidad o la cantidad del agua superficial o subterránea que entra en contacto con el material sino que también es importante la duración y la frecuencia del contacto material alcalino-agua. Algunos estudios han mostrado que cuanto mayor es la frecuencia de “lavado” del material en contacto con el agua, mayor es la alcalinidad acumulativa. Sin embargo, cada vez que una muestra se expone a un lavado (lixiviación), sin importar el intervalo de tiempo, la alcalinidad en los lixiviados permanece constante.

En cambio, cuando algunas muestras ácidas se han sometido a condiciones de lixiviación en las que se aumenta el intervalo entre los lavados no se produce una disminución de la acidez acumulada, y además, sin importar el intervalo, la acidez acumulada permanece relativamente constante. Esto indica que la oxidación de la pirita es un proceso continuo bajo estas condiciones, y durante su meteorización por condiciones atmosféricas, los productos de oxidación se acumulan. Cuando los residuos generadores de acidez se lixivian, las sales solubles, como el sulfato de hierro, pasan a la solución y se incrementa la acidez, la cual depende de la concentración de estas sales, y es proporcional al tiempo de contacto entre cada ciclo de lavado. Esta proporcionalidad se refleja en los valores de acidez, que muestran que a medida que es mayor el intervalo entre los lavados, mayor es la acidez generada (Caruccio *et al.*, 1988).

3.4. Legislación aplicable en suelos y aguas

En este apartado se presenta de manera resumida la revisión sobre las disposiciones generales a nivel nacional e internacional sobre los límites permisibles o valores mínimos estipulados para establecer el grado de contaminación y la calidad tanto de suelos como de aguas. La normativa sobre aguas se aplicará en esta tesis para evaluar la calidad de los lixiviados obtenidos tras los ensayos en columnas de lixiviación de suelo inalterado con la aplicación de purín de cerdo y lodo de mármol. En cuanto a las disposiciones sobre suelos se valorará el grado de contaminación en que se encuentran los suelos en las zonas abandonadas por actividad minera, objeto de estudio de esta tesis, así como también para evaluar la disminución en el contenido de metales en el suelo, mediante comparación con los valores obtenidos después de la aplicación de los materiales enmendantes utilizados.

3.4.1 Normativa en Suelos

La concentración de metales en suelos no contaminados está relacionada principalmente con la geología de la matriz de material del cual proviene el suelo. Por su parte, la contaminación del suelo está ocasionada fundamentalmente por el desarrollo de las actividades industriales, la agricultura y las actividades extractivas. Generalmente, un suelo contaminado tiene su origen en vertidos incontrolados, afectándolo de manera superficial o subterránea, y de forma puntual o difusa.

La correcta interpretación del grado de contaminación de un suelo es una de las cuestiones de mayor interés en la problemática medioambiental, dado que muchas de los elementos que contiene un suelo pueden pasar al medio ambiente o directamente a la cadena trófica produciendo efectos peligrosos.

Dependiendo de la geología local, la concentración de metales en un suelo puede exceder los valores de intervención definidos en las normativas actuales de diferentes países, y a partir de los cuales deben implementarse medidas correctoras.

Se deben conocer las definiciones para la aplicación de los valores guía:

- Niveles de referencia (valor máximo para suelos normales). Representa el máximo valor admisible para los suelos no contaminados. Normalmente se calcula por el percentil del 90 de los valores correspondientes a los suelos naturales, no contaminados. Conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control.
- Nivel de intervención: A partir de los cuales se admite que el suelo se encuentra contaminado a niveles peligrosos y es necesario un procedimiento urgente de remediación. Obligan a tomar medidas correctoras.

De la revisión sobre la normatividad en relación con valores de referencia y valores de intervención en suelos se observa que hay bastante disparidad entre los distintos umbrales establecidos por las diferentes normativas y publicaciones. La diversidad de los suelos y sus propiedades son los principales responsables de esta variedad, pero también la ausencia de una casuística amplia ha impedido dar lugar a una unificación de criterios para establecer unos niveles generales. Por lo tanto, en la discusión de los resultados en esta tesis se hará referencia a valores o rangos recopilados en las Tablas 3.7 y 3.8.

Tabla 3.7. Resumen de valores guía para el contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn en suelos.

Valores guía para suelos	Cd	Cu	Pb	Zn
<i>mg kg⁻¹</i>				
Suelos normales				
<i>Nivel referencia</i>				
Canadá (ICEQC, 1991)	0,5	x	x	x
Holanda (NMHPPE, 1994)	0,8	36	85	140
Bélgica (BVRHABT GG, 1995)	0,8	17	40	62
Francia (Barth y Hermite, 1987)	2,0	25		
Alemania (Barth y Hermite, 1987)	3,0	100	100	300
R. Unido (Barth y Hermite, 1987)	3,5		550	
Francia (AFNOR, 1985)		100		
Galicia (CICDXI.XG, 1997)	1,0	25	22 - 34	340 - 440
España, Andalucía (CMAJA, 1999)	pH ácidos	< 50	100	200
	pH neutros/ básicos	< 100	200	300
Australia (ANZECC, 1992)	3,0	60	300	200
Francia (Baize, 1997)	0,7 - 2,0	2,0 - 28	9,0 - 50	
Áreas industriales				
<i>Nivel de intervención</i>				
Bélgica (Adriano et al., 1997)	30	800	2500	3000
Holanda (NMHPPE, 1994)	12	190	530	720
España, Andalucía (CMAJA, 1999)	> 30	> 1000	> 2000	> 3000
Italia (GRER, 1996)		100	100	120
Canadá (Sheppard, 1992)	3,0	150	x	x

Tabla 3.8. Valores holandeses de referencia en suelos/sedimentos para metales (mg kg^{-1}). Los valores se expresan como la concentración en un suelo estándar (10 % en materia orgánica y 25 % de arcilla).

Elementos	Riesgo aceptable	Intervención
Antimonio	3	15
Arsénico	29	55
Bario	160	625
Cadmio	0,8	12
Cromo	100	380
Cobalto	9	240
Cobre	36	190
Plomo	85	530
Mercurio	0,03	10
Molibdeno	3	200
Níquel	35	210
Zinc	140	720
Cloruros	n.e.	n.e.

n.e.: no establecido

Con respecto a la evaluación de riesgos por toxicidad de metales para el crecimiento de las plantas, varios autores han sugerido los valores considerados tóxicos basados tanto en el contenido total como en la concentración en el extracto del suelo obtenido con el agente extractante DTPA (*Diethylen Triamine Pentaacetic Acid*), como se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Valores considerados tóxicos para el crecimiento de las plantas

	Toxicidad		
	mg/kg - A	mg/kg - B	mg/kg - C
Arsénico (As)	20	15	.-
Cadmio (Cd)	3 - 8	3	2,5
Cromo (Cr)	75 - 100	.-	.-
Cobre (Cu)	60 - 125	200	5
Cobalto (Co)	25 - 50	.-	.-
Níquel (Ni)	100	90	.-
Plomo (Pb)	100 - 400	100 - 500	5,5
Manganeso (Mn)	1500 - 3000	3000	.-
Zinc (Zn)	70 - 400	400	6,3

A y B: valores considerados tóxicos para el crecimiento de plantas, basados sobre la concentración total del metal. A- Ross (1994) y Singh & Steinnes (1994), B- Kabata-Pendias y Pendias (2001).

C: valores considerados tóxicos basados en el extracto del suelo con DTPA. Chang y Broadbent (1981).

De otro lado, en el estudio de la contaminación de suelos no interesa tanto conocer la cantidad total de elementos contaminantes sino en las formas en las que estos se presentan, especialmente las formas solubles y biodisponibles que son las que podrán movilizarse y ser absorbidas por los organismos (animales y vegetales) que colonizan el ecosistema. Aguilar *et al.* (2004) presenta una tabla resumen de los niveles máximos permisibles para metales en suelos en la forma soluble en agua, como se muestra en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Niveles máximos permisibles de metales en suelos para las formas solubles en agua.

Metales solubles en agua		
Niveles permitidos		
	mg kg⁻¹	Autores
Cd	0,03	Ewers, 1991
Cu	0,7	Ewers, 1991
Pb	1,0	Ewers, 1991
Zn	0,5	Ewers, 1991
As	0,04	Bohn et al., 1985

3.4.2 Normativa en aguas

Superficiales

La normativa europea en calidad de aguas superficiales se recoge en la Directiva 75/440/CEE de 16 de junio de 1975, la cual es una norma con finalidad ambiental (no sanitaria), relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los estados miembros. La presente Directiva se refiere a los requisitos que deberá cumplir la calidad de las aguas continentales superficiales utilizadas o destinadas a ser utilizadas en la producción de agua potable, después de la aplicación de tratamientos apropiados (Tabla 3.11).

Se establecen tres grupos con requisitos mínimos de calidad del agua potable que corresponden con diferentes procesos de tratamiento que permiten transformar las aguas superficiales de las categorías A1, A2 y A3 en agua potable:

Categoría A1: sólo precisan tratamiento físico simple y desinfección, por ejemplo, filtración rápida y desinfección.

Categoría **A2**: tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección, por ejemplo, pre-cloración, coagulación, floculación, decantación, filtración y desinfección (cloración final).

Categoría **A3**: tratamiento físico y químico intensivos, afino y desinfección, por ejemplo, cloración hasta el “*break point*”, coagulación, floculación, decantación, filtración, afino (carbono activo) y desinfección (ozono, cloración final).

Tabla 3.11. Calidades de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable según Directiva 75/440/CEE y Organización Mundial de la Salud (OMS, 1993).

Parámetro	Unids.	Tipo A1	Tipo A2	Tipo A3	OMS
pH		(6,5-8,5)	(5,5-9)	(5,5-9)	No hay directriz
Conductividad	µS/cm	1000	1000	1000	250
Nitratos	mgNO ₃ ⁻ /L	50	50	50	50
Hierro disuelto	mgFe /L	0,3	2	1	No hay directriz
Manganeso	mgMn /L	0,05	0,1	1	0,5
Cobre	mgCu /L	0,05	0,05	1	2
Zinc	mgZn /L	3	5	5	3
Cadmio	mgCd /L	0,005	0,005	0,005	0,003
Plomo	mgPb /L	0,05	0,05	0,05	0,01
Sulfatos	mgSO ₄ ⁼ /L	250	250	250	500
Cloruros	mgCl ⁻ /L	200	200	200	250

Subterráneas

En el ámbito de la Comunidad Europea no se tiene un documento en forma de Reglamentos, Directivas, etc. que estipulen valores guía o límites máximos de concentración de elementos metálicos que indiquen la calidad de las aguas subterráneas, así como tampoco en España, ni en las Comunidades Autónomas. Por esta razón los valores más utilizados en España han sido los estipulados en la normativa Holandesa, mostrados en la Tabla 3.12, en la que define básicamente dos valores de referencia: riesgo aceptable y de intervención.

El valor de *Riesgo aceptable*, se define como la concentración bajo la que se asume la ausencia de riesgos para la salud humana o los ecosistemas y a la que habría que llegar tras una actuación de recuperación. En el otro extremo se encuentra el valor de *Intervención*, por encima del cual se asume que existen riesgos inaceptables para la salud humana o los ecosistemas por lo que habría que proceder con una evaluación de

riesgos para determinar la urgencia de una actuación de recuperación del suelo o rehabilitación del emplazamiento que causa la afección.

Tabla 3.12. Valores de referencia para aguas subterráneas según legislación Holandesa

Elementos	Valores de Referencia			
	Aguas subterráneas < 10m prof. (µg/L)		Aguas subterráneas > 10m prof. (µg/L)	
	Riesgo aceptable	Intervención	Riesgo aceptable	Intervención
Antimonio	n.e.	20	0,15	20
Arsénico	10	60	7,2	60
Bario	50	625	200	625
Cadmio	0,4	6	0,06	6
Cromo	1	30	2,5	30
Cobalto	20	100	0,7	100
Cobre	15	75	1,3	75
Plomo	15	75	1,7	75
Mercurio	0,05	0,3	0,01	0,3
Molibdeno	5	300	3,6	300
Niquel	15	75	2,1	75
Zinc	65	800	24	800
Cloruros	100000	n.e.	n.e.	n.e

n.e.: no establecido

Fuente: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation. Version, februari 4th, 2000. Netherlands. 51 p. http://www.sharedspaces.nl/Docs/internationaal/annexS_I2000.pdf

En España, y concretamente en la Comunidad Autónoma del País Vasco a través del La Sociedad Pública de Gestión Ambiental del Gobierno Vasco (IHOBE S.A.), en el año 1998 se realizó una investigación de la contaminación del suelo por vertederos industriales abandonados, dando como resultado una serie de metodologías y guías técnicas, entre las cuales figura la “Guía técnica para la elaboración de planes de actuación en vertederos abandonados” (IHOBE, 1998). En dicha guía se plantean los criterios para la evaluación de impactos sobre aguas subterráneas y superficiales, y se utilizan como referencia de comparación unos valores indicativos de “calidad” establecidos para la protección de la salud humana y los ecosistemas, como se muestran en las Tablas 3.13 y 3.14.

Tabla 3.13. Valores indicativos en aguas subterráneas y superficiales para la protección de la salud humana

	Subterráneas		Superficiales
	Óptimo	Acción	Tipo A3
	µg/L		µg/L
Arsénico (As)	10	60	100
Cadmio (Cd)	0,4	6	5
Cromo total (Cr)	1	30	50
Cobre (Cu)	15	75	1000
Cobalto (Co)	0,05	0,30	50*
Mercurio (Hg)	15	75	1
Níquel (Ni)	15	75	50*
Plomo (Pb)	20	100	50
Zinc (Zn)	65	800	5000
CN ⁻	10	1500	50
Fenoles	0,2	2000	100
PAH`s	0,2 *	10 *	1
PCB`s	0,01	0,01	5*
AOX/EOX	0,5 *	1000 *	5*

* valor orientativo.

Fuente: Agua subterránea: www.contaminatedland.co.uk. (The new Dutchlist, 16/9/98) Agua superficial: Real Decreto 927/, 29 de julio

Tabla 3.14. Valores indicativos en suelo y aguas superficiales para la protección de ecosistemas

	SUELO		Aguas Superficiales	
	Riesgo		Toxicidad	
	Aceptable-B	Inaceptable-C	Crónica	Aguda
	mg/kg		µg/L	
Arsénico (As)	23	35	190	360
Cadmio (Cd)	0,8	18	1,1	3,9
Cromo (Cr ⁺³)	53	75	210	1700
Cobre (Cu)	24	250	12	18
Cobalto (Co)	20	30,00	.-	.-
Mercurio (Hg)	0,3	3	.-	2,4
Níquel (Ni)	40	280	160	1400
Plomo (Pb)	44	330	3,2	82
Zinc (Zn)	106	840	110	120
CN ⁻	.-	.-	5,2	22
Fenoles	.-	30	110	3600
PAH`s	50*	500*	.-	.-
PCB`s	.-	0,03	.-	2
AOX/EOX	.-	25*	.-	.-

* valor orientativo.

Fuente: Suelo: IHOBE S.A.,1998

B: valor máximo con riesgo aceptable

C: concentración por encima de la cual el riesgo es inaceptable

Agua superficial: U.S. Department of Energy, 1996.

Con respecto a la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por el contenido de nitratos derivados de actividades agrícolas, el Parlamento Europeo estableció la Directiva del Consejo 75/440/CEE del 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas destinadas a la producción de agua potable en los estados miembros según el método de tratamiento (A1, A2 y A3) de $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ (Tabla 3.11). Por otro lado, el Parlamento Europeo considerando que la principal fuente de contaminación originada por fuentes difusas que afectan a las aguas de la Comunidad son los nitratos procedentes de fuentes agrarias, aprobó la Directiva del Consejo 91/676/CEE del 12 de diciembre de 1991, para reducir la contaminación provocada por los nitratos procedentes de fuentes agrarias y así proteger la salud humana, los recursos vivos y los ecosistemas acuáticos.

Esta Directiva ha sido traspuesta a la legislación española a través del Real Decreto 262/1996 del 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación por los nitratos procedentes de fuentes agrarias (BOE número 61, del 11 de marzo de 1996). En dicho R.D. se establece la necesidad de que las Comunidades Autónomas determinen sus zonas vulnerables a la contaminación por nitratos, que realicen un código de buenas prácticas agrarias (de obligado cumplimiento para las zonas vulnerables y voluntario para el resto de zonas) y que establezcan planes o programas de actuación para estas zonas.

En este sentido, la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia mediante Orden del 31 de marzo de 1998 de la Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua, aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Región de Murcia para reducir la contaminación de las aguas producida por los nitratos de origen agrícola. En dicha orden se contempla como contaminación difusa por nitratos la causada por vertido indiscriminado del ión NO_3^- en el suelo y consecuentemente en el agua, hasta alcanzar los $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ de concentración máxima admisible y/o $25 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ como nivel guía o recomendado.

CAPÍTULO 4

ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

El proceso de lixiviación en diferentes materiales se relaciona con varios factores críticos, entre los cuales destaca la solubilidad y disponibilidad específica de los constituyentes y el potencial de liberación desde la fase sólida hacia la fase líquida.

La solubilidad puede estar influenciada por el pH, complejación por especies inorgánicas o materia orgánica disuelta y por el potencial de oxido-reducción. Hesbach *et al.* (2005), Kmet (2003), van der Sloot (1998), Cravotta (1998), Braham y Caruccio (1995), Mills y Downing (1994), entre otros, han identificado más de 100 métodos de lixiviación para eliminar componentes solubles desde una matriz sólida. Todos estos métodos han sido diseñados para diversos escenarios y aplicaciones, algunos de ellos ya desarrollados para su aplicación a residuos sólidos urbanos-RSU, residuos industriales antes de su almacenamiento final, materiales sólidos y suelos contaminados. Por el contrario, otros fueron ideados para simular las condiciones naturales de campo, mientras que de otros se obtiene información acerca de la naturaleza del material extractable dentro de un sólido en concreto. Finalmente, varios métodos tratan de simular los procesos de lixiviación en residuos, suelos o rellenos contaminados, así como para evaluar los riesgos potenciales para la salud humana, el subsuelo y aguas subterráneas.

Los diferentes métodos varían en la cantidad de la muestra usada en el ensayo, el tamaño de partícula, tipo y volumen de la solución lixivante, condiciones ambientales (laboratorio y campo) y el tiempo. Las variables críticas incluyen tamaño de muestra y distribución del tamaño de partícula, volumen y pH del lixivante, y tiempo de duración del ensayo.

Aunque hay una amplia variedad de métodos de lixiviación se pueden resumir en dos categorías o tipos: el primero versa en el modo de aplicación del lixiviante, si se aplica en una sola adición (pruebas estáticas o de extracción), o si el líquido se renueva (pruebas dinámicas). Estos métodos también se pueden clasificar como (1) lixiviación batch, en la cual la muestra se coloca en un volumen dado de líquido lixiviante/extractante; (2) sistemas de flujo horizontal (columnas), ó (3) sistemas con flujo alrededor de la muestra (monolitos o lisímetros).

La selección del método de lixiviación no es simple o trivial. Diferentes comités técnicos para métodos de análisis han desarrollado protocolos o procedimientos con el fin de identificar los métodos disponibles para diferentes tipos de materiales/matrices sólidas. En ausencia de protocolos aceptados, los objetivos del estudio y el tipo de datos deseados determinan la selección del método apoyado en las metodologías expuestas en ASTM-D4874(1995), ECS-CEN (1997), NEN 7343 (1995), Cravotta, 1988, van der Sloot (1998), Kmet (2003) y Kim (2003).

4.1 Conceptos básicos sobre lixiviación

El término lixiviación puede entrar a definirse bajo diferentes disciplinas:

a) Desde el punto de vista químico, se define como el fenómeno de desplazamiento de sustancias solubles o dispersables (arcilla, sales, hierro y humus) causado por el movimiento de agua en el suelo y, por lo tanto, característico sobre todo de climas húmedos. Esto provoca que algunos horizontes del suelo pierdan sus compuestos nutritivos, se vuelvan más ácidos y, a veces, también se origine toxicidad. Por lixiviación pueden perderse grandes cantidades de fertilizantes más allá de donde llegan las raíces de los cultivos. En climas muy húmedos la vegetación natural, sobre todo la forestal, sirve de protección contra la lixiviación. Cuando el hombre la destruye, este proceso se acelera considerablemente y la retención de nutrientes en la zona radical se interrumpe. Otras formas de contribuir a la lixiviación incluyen el empleo de fertilizantes con elevada acidez y el riego excesivo. Otro efecto se produce cuando determinadas concentraciones de sustancias y componentes tóxicos que se encuentran

en el suelo, entran en contacto prolongado con el agua, lo que provoca su difusión al medio y causa efectos adversos en el ecosistema receptor.

b) En geología y edafología se entiende por lixiviación el lavado dentro de los horizontes del perfil edáfico por el agua.

c) Mientras que desde el punto de vista medioambiental la lixiviación es el proceso por el cual los constituyentes de un material sólido, el cual puede ser, suelo contaminado, lodo, sedimento, compost, desecho, residuo o material de construcción, son liberados al ambiente a través del contacto con el agua.

En términos generales la lixiviación es el proceso por el cual los componentes solubles son disueltos a través del material sólido (roca, suelo o residuo) en un líquido gracias a la filtración o la difusión. Así, cuando estos materiales están dispuestos en un relleno, suelo, u otra clase de material, y entran en contacto con un líquido (agua lluvia, agua superficial, agua subterránea u otros líquidos presentes), los componentes en la fase sólida se disuelven en el líquido para formar un lixiviado. El grado en el cual los componentes se disuelven en el líquido depende de las condiciones del lugar específico, factores químicos, físicos y biológicos, y del período de tiempo de contacto. La composición del lixiviado generado desde el material y su impacto potencial sobre la calidad del agua son factores dominantes para evaluar la conveniencia de un material para su uso en rellenos, determinar la peligrosidad de un residuo, etc. (Kmet, 2003).

Los metales pueden ser lixiviados desde materiales geológicos, suelos o residuos incluso bajo condiciones neutras, pero estos procesos son acelerados por materiales que generan acidez, por ejemplo como resultado de la oxidación de sulfuros. Consecuentemente, los ensayos de lixiviación son utilizados para determinar qué constituyentes del suelo/residuo son potencialmente móviles bajo las condiciones ambientales esperadas, como pueden ser la extrema acidez/alcalinidad y las condiciones oxidantes/reductoras.

La disolución de los compuestos minerales y el comportamiento de los constituyentes disueltos está controlado por varios factores entre los que destacan el pH,

potencial redox, la conductividad eléctrica, y las concentraciones de las especies disueltas (Demoupoulos, 1999). La concentración de los metales en los lixiviados depende tanto de la oxidación de las fases potencialmente contaminantes, como de la posible precipitación de fases secundarias o de su adsorción en la superficie de los minerales.

La reacción química que integra la disolución y precipitación puede ser escrita como:

donde AB es el sólido, A es el catión disuelto (metal), y B es el anión disuelto (ligando): si el compuesto AB existe en solución, en el equilibrio, el cociente de reacción, es igual a K, la constante de equilibrio (Stumm y Morgan, 1996).

Reacciones en solución son reacciones homogéneas en una fase. En la lixiviación ocurren reacciones heterogéneas con al menos dos fases, líquida y sólida. El reactante AB es un sólido, y su actividad se considera fijada en la unidad, mientras que para sus compuestos en el equilibrio el producto de solubilidad es:

$$K_{sp} = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

El producto de solubilidad se considera constante para diferentes composiciones de la fase acuosa a temperatura y presión constante para una fase sólida pura. Si K_{sp} y la concentración (mol L^{-1}) de una de las especies se conocen, teóricamente es posible calcular la concentración de las otras especies. Cuando el metal o el ligando se distribuye en más de un mineral, los cálculos de solubilidad son más complejos. No obstante, si se conocen los productos de solubilidad, se puede estimar la solubilidad relativa de varios minerales coexistentes.

La capacidad de lixiviar de un suelo/residuo/matriz sólida está dada por:

- a) Su exposición a un líquido lixivante que se adecua a las condiciones del ambiente en el cual se encuentra dispuesto.
- b) La velocidad específica de la liberación de los constituyentes, en función de:
 - i) la sustancia química y propiedades físicas del material bajo consideración
 - ii) la química de los elementos (componentes) de interés
 - iii) características del ambiente en el que se dispone el material, incluyendo propiedades químicas como pH, potencial de oxido-reducción, presencia de compuestos reactivos tales como el dióxido de carbono y naturaleza de la interacción con el agua (por ejemplo, frecuencia, cantidad y área de contacto interfacial).

4.2 Ensayos de Lixiviación

Un ensayo de lixiviación involucra el contacto del suelo/residuo con un líquido para determinar qué constituyentes pueden ser lixiviados por el líquido y liberados al ambiente. La lixiviación puede ser descrita por una ecuación simple:

$$\text{Material (suelo/residuo)} + \text{solución lixivante} = \text{Lixiviado}$$

Cuando los materiales sólidos/suelo/residuos entran en contacto con un líquido, algunos de los constituyentes se disuelven en mayor o menor grado. El grado de disolución de constituyentes individuales en el líquido en contacto conlleva a una composición de los lixiviados/extracto que son de interés para diferentes propósitos.

La lixiviación de materiales/suelo/residuos puede realizarse en el campo por exposición a la infiltración natural o en el laboratorio donde se diseñan ensayos que simulen la situación en campo de la exposición a la precipitación natural de materiales/residuos/suelos durante períodos largos de tiempo, bajo condiciones controladas, y en las cuales se aceleran los procesos naturales, y de este modo se pueden predecir a largo plazo o en situaciones críticas la capacidad de lixiviación de los constituyentes.

Normalmente, los resultados de los ensayos de lixiviación se representan por ciclos semanales con el fin de obtener una evolución en el tiempo de los lixiviados, esto

se hace tanto en ensayos batch como para lisímetros. Los resultados se expresan comúnmente como la concentración del constituyente en el lixiviado (mg L^{-1}), o como la concentración lixiviada del sólido (mg kg^{-1}). En otros casos, la relación líquido-sólido (L/S) se utiliza para cuantificar el volumen de lixiviado con respecto a la cantidad de muestra sólida, generalmente como L kg^{-1} (Kim, 2003). Los resultados también pueden expresarse como constituyente liberado en mg kg^{-1} , donde “liberado” se define como la masa del contaminante disuelto dividido por la masa inicial del material sometido a lixiviación (van der Sloot *et al.*, 1997).

Hay un número de factores que pueden influenciar la velocidad a la que los constituyentes pueden ser disueltos desde la matriz sólida. Estos factores pueden dividirse en físicos, químicos y biológicos (Townsend *et al.*, 2003; Kmet, 2003).

4.2.1 Factores que afectan la disolución y lixiviación

Los factores que influyen en los procesos que rigen la disolución de los contaminantes y, por lo tanto, la lixiviación de los mismos desde diferentes materiales sólidos/suelo/residuo se presentan de forma resumida en la Tabla 4.1 (obviamente, no todos los factores tienen la misma importancia y dependen del escenario en que se encuentran).

Tabla 4.1. Factores que afectan la lixiviación

Factores Físicos	Factores químicos y biológicos
Tamaño de partícula	pH del suelo/residuo, pH del ambiente
Tiempo de contacto	Potencial redox
Grado de homogenización de la matriz sólida en términos de fases minerales	Complejación con compuestos orgánicos e inorgánicos
Relación líquido/sólido (L/S)	Precipitación
Permeabilidad, Porosidad, tortuosidad de la matriz durante el ensayo o bajo condiciones de campo de la matriz sólida	Efecto de ión común
Temperatura durante la lixiviación	Procesos de adsorción
Flujo del lixivante	Coloides
Condiciones hidrogeológicas	Actividad biológica

Fuente: Townsend *et al.* (2003), van der Sloot *et al.* (1997).

a) Factores físicos*Tamaño de partícula*

La lixiviación es una función de la superficie expuesta al líquido lixivante. De este modo el tamaño de partícula determina el área superficial expuesta a la solución de lixiviado. La relación entre la superficie de área de la partícula y el volumen ocupado por ésta, el tamaño medio de partícula y la estructura interna de poros controlan la superficie de área donde puede ocurrir la disolución desde el sólido al líquido (van der Sloot et al., 1997). Cuando los ensayos se realizan sobre material de tamaño de partícula reducido, se tiene una gran área expuesta a la lixiviación, obteniéndose una mayor oportunidad de lixiviar el contaminante desde el material hacia la solución.

Tiempo de contacto

El tiempo durante el cual una solución de lixivante está en contacto con el material sólido/residuo puede influenciar la cantidad de contaminante lixiviada a menos que se establezcan las condiciones del equilibrio. Por esta razón, el tiempo de contacto para ensayos de extracción debe realizarse hasta que se alcancen las condiciones de equilibrio para los contaminantes de interés. En ensayos tipo batch de extracción, el tiempo de contacto es igual a la duración del ensayo, y en ellos se asume que se alcanza el equilibrio cinético o equilibrio local. En el caso de los ensayos dinámicos, pueden no suponer el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio cinético, por lo que se debe asegurar, de la forma más fiable posible, que el equilibrio cinético haya sido alcanzado durante el período de experimentación.

Relación líquido-sólido, L/S

Se define como la cantidad de solución que lixivia en contacto con la cantidad de residuo analizado ($L\text{ kg}^{-1}$). En ensayos batch la relación típica está en el rango 20 a 10, mientras que para ensayos en columnas se usan relaciones más bajas ($< 0,1$). En general, las concentraciones son más altas a más baja relación L/S y decrecen a medida que se incrementa la relación, dado que hay menos dilución del residuo con la solución lixivante.

Permeabilidad-porosidad-tortuosidad de la matriz sólida

La permeabilidad o conductividad hidráulica determina la velocidad con la que el agua entra en la matriz sólida, y cómo los contaminantes rápidamente pueden ser liberados con el tiempo. La permeabilidad puede ser un problema para los materiales densos y arcillosos ya que el agua tiende a fluir alrededor de materiales con una baja permeabilidad en lugar de entrar en ellos, por este motivo en los materiales con baja permeabilidad los contaminantes tienden a una liberación lenta.

El espacio poroso o porosidad (relación entre el espacio de los poros y el volumen total) es un factor que influye en la tasa de transporte de componentes hacia la fase acuosa. El transporte del agua es más fácil en los materiales con alta porosidad que en los de porosidad media o baja, por lo tanto, una mayor porosidad en general conduce a una mayor liberación de los componentes.

Por otro lado, la tortuosidad es una medida del efecto de la dirección del flujo seguida por una molécula de agua en el medio poroso. Permite determinar la velocidad de difusión (difusión efectiva) de la liberación de los componentes desde el material. Se define como la relación entre la longitud del camino real, sobre el cual un componente se transporta entre dos puntos, y la distancia en línea recta entre estos dos puntos.

Temperatura

Un aumento de la temperatura, por lo general, conduce a una mayor solubilidad. Además, un aumento de la temperatura tiene un efecto creciente en las velocidades de reacción química y, por lo tanto, también un efecto creciente en el transporte de los componentes por difusión.

La meteorización de los minerales se produce más rápidamente a altas temperaturas, por lo que los ensayos de laboratorio tienden a sobreestimar las velocidades de reacción. La temperatura a la cual se realizan los ensayos de laboratorio no son las mismas que las condiciones a las cuales se almacenan o disponen los residuos/suelo/matriz sólida en campo.

b) Factores químicos y biológicos**pH**

Uno de los factores más significativos que influye en la salida o extracción de contaminantes en un proceso de lixiviación es el pH. El pH en los ensayos de lixiviación está controlado por un gran número de reacciones, destacando la disolución del CO₂ atmosférico, la producción de CO₂ como resultado de la actividad biológica y la disolución de minerales presentes en el suelo/residuo. Se ha demostrado que ciertos metales presentan una tendencia a lixiviar más a valores extremos de pH (Goumans *et al.*, 1991; van der Sloot *et al.*, 1997; Jang *et al.*, 2002). Para evaluar el efecto del pH sobre el metal que lixivia, comúnmente se realizan ensayos estáticos ante amplios rangos de pH.

Muchos sólidos igualmente exhiben un marcado incremento en la solubilidad tanto a pHs bajos como altos (comportamiento anfotérico); aunque se debe tener en cuenta que otros sólidos exhiben su máxima solubilidad a pH neutro. El pH del sistema antes de que ocurra la lixiviación se describe como el pH inicial del lixiviado.

El pH en el equilibrio está gobernado generalmente por la disolución de las principales fases solubles en el material sólido. Frecuentemente, los valores de pH inicial y en el equilibrio difieren ampliamente, en particular si la relación L/S es baja y la fase sólida domina en el sistema. Cuando L/S es alta, el pH de la solución inicial está cerca del pH de equilibrio ya que la solución es la fase dominante. Además de la influencia directa del pH en la disolución, éste también afecta a las condiciones redox, complejación y absorción. La disolución de CO₂ (reacciones de carbonatación) y oxígeno (reacciones de oxidación) desde la atmósfera pueden influenciar el pH del sistema expuesto a condiciones ambientales.

La solubilidad de los componentes inorgánicos está afectada fuertemente por el pH y el potencial redox, mientras que en los componentes orgánicos está determinada por la polaridad y los efectos de partición. En éstos últimos también puede estar afectada por la presencia de otros constituyentes; en particular, por fenómenos de adsorción, competición por ligandos (por ejemplo, grupos o iones unidos a un ión

metálico) y por el efecto del ión común. El fenómeno de adsorción juega igualmente un papel importante en la lixiviación de constituyentes orgánicos. Por ejemplo, la capacidad de los óxidos de hierro para fijar los metales por adsorción. De igual forma, la liberación de estos metales fijados a los óxidos afecta las concentraciones de iones en la solución.

De modo similar, la solubilidad de los metales puede estar influenciada por la competencia por ligandos orgánicos con otros metales en la solución. Por ejemplo, la relación entre plomo y hierro, lo cual puede ser determinante en la solubilidad del Pb en agua, y explicar así una solubilidad del Pb mayor de la esperada (Dong *et. al.*, 2000).

Condiciones de oxido-reducción

Las condiciones de óxido-reducción pueden tener un papel muy importante en los compuestos químicos que lixivian desde el residuo o suelo. Dichas condiciones se miden a través del potencial de óxido reducción (POR) que determina la disponibilidad del electrón, de modo que el POR indica la intensidad de oxidación ó reducción en el sistema químico. Para algunos metales pesados, el POR cambia directamente el estado de oxidación y, por lo tanto, determina su movilidad en el ambiente.

En condiciones biológicamente activas, por ejemplo vertederos de Residuos Sólidos Urbanos - RSU, se pueden crear condiciones reducidas (POR menores a -200 mV) y, como consecuencia, los metales pesados quedan inmovilizados dentro del residuo con la precipitación de sulfuros y complejación con los ácidos orgánicos.

Las reacciones redox ocurren como otras reacciones químicas con excepción del hecho de que los electrones y protones, cationes y aniones participan en la reacción. Las reacciones se pueden describir termodinámica (equilibrio) o cinéticamente (velocidad de la reacción).

La presencia o ausencia de oxígeno, o la presencia o ausencia de especies minerales oxidadas o reducidas pueden tener una influencia importante sobre la estabilidad de los sólidos. Bajo condiciones oxidantes, por ejemplo, los óxidos de metal siguen siendo una fase importante para los metales inmovilizados. Bajo condiciones

reducidas, los sulfuros del metal se convierten en una fase importante para la inmovilización de metales.

Las condiciones redox en un sistema también están fuertemente influenciadas por la degradación biológica de constituyentes o contaminantes orgánicos. Algunos componentes orgánicos se degradan solamente bajo condiciones oxidantes; otros, en cambio, bajo condiciones reducidas, mientras que algunos componentes pueden ser degradados bajo ambas condiciones.

En ambientes biológicamente activos (por ejemplo, los vertederos de RSU) se pueden crear condiciones reductoras (generalmente inferiores a -200mV), por lo que los metales pesados pueden quedar inmovilizados dentro de los residuos a través de la precipitación con los sulfuros y la formación de complejos con ácidos orgánicos.

Proceso de complejación

La complejación ocurre cuando un número de moléculas, llamadas ligandos, son unidas por enlaces covalentes a los iones, usualmente metálicos. Un ejemplo común de complejación es el del metal/ácido orgánico. Los metales pesados tienden a complejarse fuertemente con las sustancias húmicas presentes en aguas, suelos y residuos. Las formas complejas de los metales pesados son de forma general altamente solubles y, por lo tanto, se liberan más rápidamente que las formas no complejas (van der Sloot y Dijkstra, 2004).

Frecuentemente, los componentes en la fase líquida de un sistema pueden estar unidos a los componentes de la fase sólida y formar un complejo que permanezca en la solución en estado disuelto. Estos fenómenos, gobernados por reacciones de equilibrio, son susceptibles al pH del sistema, y pueden aumentar la distribución en masa del soluto en la fase de la solución y promover así la solubilidad. En estado complejo, el soluto no está disponible para participar en el equilibrio de la disolución. Los componentes que están formando complejos pueden ser orgánicos e inorgánicos. Los complejos formados entre iones metálicos y ligandos inorgánicos son mucho más débiles que los formados con ligandos orgánicos (Stumm, 1981).

El orden para la estabilidad de los complejos de metales pesados es la siguiente (Jones y Jarvis, 1981)

Precipitación

La precipitación es el inverso de la disolución, incluyendo la formación de nuevas fases sólidas. Este proceso ocurre en dos etapas: la nucleación y el crecimiento de las partículas. La precipitación puede ocurrir en las superficies de los sólidos o en el agua de los poros. Dado que tanto la adsorción como la precipitación se refieren a la eliminación de sustancias desde la fase acuosa, no es fácil distinguir cuál de los procesos está ocurriendo. El pH tanto del suelo como del agua de los poros y la concentración de los solutos son factores importantes que controlan la precipitación. La precipitación se considera como un factor importante en la retención de metales en el suelo.

Materia orgánica y carbono orgánico disuelto-COD

La materia orgánica o sustancias húmicas sólidas y disueltas consisten en moléculas complejas que tienen una alta afinidad para ligar o unirse a metales pesados. La presencia de COD puede potenciar la lixiviación en diferentes órdenes de magnitud. La materia orgánica se encuentra generalmente presente en grandes cantidades en ambientes orgánicos (suelos y/o sedimentos) y en algunos residuos primarios y secundarios como los RSU.

Efecto de ión común

El efecto del ión común es la perturbación de un equilibrio iónico por la adición de uno o más de los iones implicados. Dicha perturbación puede influenciar la solubilidad de uno o más especies en solución, ya que la ligera solubilidad de un compuesto soluble es menor en una solución que contiene un exceso de un compuesto soluble que tiene un ión común, que está como reactivo en el agua. Por ejemplo el PbCl_2 es moderadamente soluble en agua: $\text{PbCl}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Este equilibrio se altera por la adición de un exceso de cloruro soluble (Cl) mediante la adición de NaCl con lo que esta perturbación cambiaría el equilibrio de la reacción hacia la izquierda, precipitando adicionalmente PbCl_2 , lo que limitaría su solubilidad (Kmet, 2003).

Actividad biológica

Los factores biológicos que afectan a la lixiviación incluyen la presencia de microorganismos que, a través de los procesos de biodegradación, pueden cambiar las condiciones de pH y redox en el sistema, afectando la solubilidad de los contaminantes. Los microorganismos también pueden bio-transformar o cambiar los contaminantes en compuestos que son más o menos tóxicos que el contaminante principal. Los microorganismos están primariamente asociados con la fase sólida pero pueden aparecer en el lixiviado. La presencia de los microorganismos puede afectar la degradación de los constituyentes en estudio dependiendo de la degradabilidad de los compuestos bajo las condiciones del sistema. Si son fácilmente degradables, se hace necesario inhibir o minimizar el efecto de los microorganismos. No obstante, aunque la actividad microbiana es difícil de controlar en condiciones de campo, si es posible en experimentos de laboratorio.

Proceso de adsorción

Muchas de las fases sólidas comunes en suelos y residuos son muy absorbentes y son capaces de inmovilizar constituyentes disueltos sobre la superficie sólida a través de un gran número de reacciones que incluyen adsorción, desorción, absorción, intercambio iónico y complejación superficial. Estas reacciones pueden implicar la formación de enlaces, desde relativamente débiles a fuertes. La absorción es un proceso reversible y los procesos de absorción alcanzan relativamente rápido el equilibrio. Muchos de ellos son muy dependientes del pH, ya que un protón o un ión hidroxilo pueden intercambiar muchos componentes absorbentes.

Coloides

La palabra coloide se utiliza para partículas orgánicas e inorgánicas microscópicas suspendidas en una fase de la solución. Los coloides se definen normalmente sobre la base del tamaño de partícula. Las partículas mayores, 10 μm , son el límite superior para coloides, mientras que el límite más bajo es el de 1-10 nm (Stumm, 1992). Los coloides pueden constituir una fase separada en un sistema de lixiviación, y debido al área superficial relativamente grande por unidad de masa, tienen una capacidad de absorción/complejación de la fracción coloide mucho más alta que la de la fase sólida.

La presencia de coloides puede tener los siguientes efectos sobre la lixiviación y transporte de ciertos compuestos y contaminantes:

- La unión de solutos a coloides puede incrementar la distribución en masa del soluto en la fase de solución.
- Los solutos asociados a coloides pueden ser movilizados y, como coloides suspendidos, pueden ser transportados con el agua de poro.
- El transporte de solutos no solo está gobernado por la disolución de los componentes desde la fase sólida sino también por procesos que determinan la estabilidad y propiedades de transporte de los coloides.

4.2.2 Tipos de ensayos de lixiviación

Una característica común en todas las pruebas de lixiviación es la generación de un lixiviado que luego es empleado para evaluar propiedades específicas de los componentes de un residuo/suelo/matriz sólida, o para simular escenarios de lixiviación en campo bajo condiciones ambientales.

Los ensayos cinéticos en el laboratorio se clasifican en dos grandes categorías:

a) Ensayos tipo batch ó de extracción simple

Los ensayos batch, algunas veces referidos como ensayos estáticos, incluyen todos los protocolos en que una cantidad específica del líquido lixivante se pone en contacto con una cantidad conocida del residuo/suelo/matriz sólida. Se agita la mezcla durante un tiempo determinado sin renovación del líquido, y finalmente se realizan los análisis en el lixiviado para determinar la concentración de los contaminantes liberados desde la fase sólida.

La mezcla se efectúa durante cortos períodos de tiempo (horas o días) con el propósito de alcanzar las condiciones de equilibrio al final del tiempo del ensayo, aunque no necesariamente puede ocurrir en la práctica, por lo que resulta crítico predecir el comportamiento de la lixiviación para largos períodos de tiempo o de lo contrario los resultados pueden reflejar concentraciones que pueden ser demasiado bajas ó altas.

Estos ensayos permiten evaluar el potencial de lixiviación de contaminantes en un suelo ó residuo en una amplia gama de condiciones experimentales, por ejemplo, tipo de solución lixivante, pH, cortos períodos de tiempo etc., por lo que los resultados pueden diferir dependiendo del tipo de ensayo empleado. Los resultados de esta prueba deben ser analizados antes de utilizarse con fines legales o de diseño.

El método EPA-1312, *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)* es un ejemplo de éste tipo de ensayos, como se muestra en la Figura 4.1.

Figura 4.1. Esquema de un procedimiento de lixiviación tipo batch (adaptado de Kmet, 2003)

b) Ensayos dinámicos o de extracción múltiple

Este tipo de pruebas implican la incorporación del suelo o residuo en una columna o un lisímetro, y la adición de una solución lixivante para producir el lixiviado. A diferencia de las pruebas batch, la solución se adiciona bajo flujo continuo; por lo que se denomina dinámica y puede ser representativa de las condiciones de campo. Sin embargo, controlar las condiciones experimentales no es fácil.

En los ensayos de extracción múltiple se renueva continua o intermitentemente el líquido de lixiviación para mantener la fuerza requerida para lixiviar. Como consecuencia, proporcionan información sobre la cinética de la movilidad de contaminantes. Estas pruebas tratan típicamente un aspecto importante de la lixiviación como es la variable del tiempo. En ensayos dinámicos, el suelo ó residuo y una cantidad específica de solución lixivante se mezclan y esta última se renueva periódica o

continuamente. La mezcla se conduce por un período de tiempo relativamente largo (días a meses) comparado con las pruebas estáticas (batch).

Un ejemplo de éste tipo de pruebas es la norma ASTM column test, D-4874 *Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus* (ASTM, 1995).

Entre las pruebas dinámicas más conocidas se tienen: ensayos batch en serie (*serial batch tests*), con flujo alrededor (*flow-around tests*) y de flujo horizontal a través del suelo o residuo (*flow-through tests*).

Ensayos batch en serie

Una porción granular de la muestra se mezcla con el líquido en una relación L/S por un período de tiempo específico. Se separa el líquido del sólido y se sustituye el líquido hasta alcanzar el número de extracciones en el período de tiempo deseado.

Flujo alrededor de la muestra

Para los residuos o materiales que son de material granular compactado o monolito, la liberación de los constituyentes a la fase líquida es controlada por la transferencia de masa o por difusión, más que por percolación. Este escenario de transferencia de masa controlado por la infiltración ocurre cuando el agua se desvía alrededor de un material de baja permeabilidad, relleno o monolito. La información necesaria para estimar la liberación de los componentes son: (a) la geometría del campo, (b) la densidad, (c) el contenido inicial de los componentes y (d) difusividad observada de las especies de interés (medida en m^2/s y expresa la liberación acumulativa en función del tiempo). Estos ensayos que involucran la velocidad de transferencia de masa se utilizan para medir la liberación de componentes desde el límite exterior de materiales monolíticos o material granular compactado, la cual es función del área superficial en comparación con su masa (Hoberg *et al.*, 2000).

En la lixiviación de materiales monolíticos, una partícula de geometría regular y área superficial conocida se sumerge en un volumen de la solución lixiviante, el cual se analiza a intervalos definidos y se sustituye por solución fresca (Figura 4.2). Los resultados se expresan como la masa acumulativa liberada sobre la base del área

superficial (mg m^{-2}). Además, permiten el cálculo de coeficientes efectivos de difusión de los contaminantes presentes en el material.

Figura 4.2. Ensayos en materiales monolíticos

Flujo horizontal

El fluido de lixiviación se pasa, continua o intermitentemente, a través de un contenedor abierto que contiene la muestra de suelo o residuo. En el lixiviado se recogen y analizan periódicamente los parámetros de interés. Los resultados se utilizan para evaluar la liberación de contaminantes en el tiempo en función de la relación L/S. Hay dos tipos de pruebas con flujo horizontal: *lisímetros* (Figura 4.3) y *columnas* (Figura 4.4), los cuales se diferencian en el tamaño y el tiempo de duración del ensayo.

i) Ensayos en lisímetros: en los lisímetros de campo se determinan diversos aspectos de la lixiviación, tales como los mecanismos físicos implicados, interacciones químicas entre el suelo o residuo y el líquido lixivante, la cinética y lixiviación en función del pH, tiempo y relación líquido/sólido (L/S) (Kim, 2002).

Un lisímetro de campo es un contenedor que, generalmente, se instala en la zona insaturada para medir la infiltración, lixiviación y pérdidas por evapotranspiración desde el material que está dispuesto (Figura 4.3). Pueden ser de varios tamaños, y pueden ser construidos en el exterior, para permitir la exposición a las condiciones naturales, o en condiciones controladas de laboratorio.

Figura 4.3. Esquema simplificado de ensayos de lixiviación en lisímetros instalados en el terreno (adaptado de Kmet, 2003)

ii) Ensayos en columnas: los ensayos de lixiviación en columna involucran un suelo o residuo dispuesto en un recipiente cilíndrico (columna) al que se adiciona una solución lixivante o extractante para producir o generar el líquido de drenaje denominado lixiviado (Figura 4.4).

Dado que la solución lixivante se aplica con flujo continuo pueden ser más representativos de las condiciones de campo. Sin embargo, en estos ensayos no es fácil controlar las condiciones experimentales. Pueden así presentarse problemas de operación tales como flujo preferencial debido a distribución no uniforme del suelo o residuo, obstrucción de la columna, y actividad biológica que puede generar resultados no-reproducibles (Townsend *et al.*, 2003).

Figura 4.4. Esquema simplificado de ensayos de lixiviación en columna (adaptado de Kmet, 2003)

El flujo de la solución lixivante puede ir de arriba a abajo o viceversa, continuo o intermitente (Kim, 2006). La velocidad del flujo generalmente es acelerada cuando se compara a condiciones de flujo natural. Sin embargo, éste debe ser lo suficiente lento como para permitir que se produzcan las reacciones. En la lixiviación en columnas se asume que la distribución de la solución lixivante es uniforme y que todas las partículas están igualmente expuestas a la solución.

Este tipo de ensayos se puede considerar como la simulación del flujo de percolación hacia aguas subterráneas a través del lecho poroso de un material granular, lo que se asemeja hasta cierto punto al proceso de lixiviación cuando se infiltra el agua de lluvia.

Los ensayos en columnas pueden llevarse a cabo para determinar el comportamiento cinético de los residuos/suelo/matriz sólida almacenados en superficie y expuestos a la atmósfera (columnas sub-aéreas) ó almacenados en cobertura de agua (columnas sub-acuosas) (Mills, 1998a). En cualquier caso el objetivo es controlar la calidad del agua de los lixiviados en el tiempo, por ciclos semanal o mensual.

Columnas sub-aéreas: se realizan los ensayos para simular los efectos de la infiltración de la precipitación y el drenaje desde los materiales que están almacenados en la superficie y están expuestos a la atmósfera. La cantidad de agua a aplicar puede o ser fija (simular eventos críticos, precipitación media etc.) o variable y adicionada irregularmente para simular la variabilidad estacional. El líquido lixivante suele ser agua desionizada/destilada, no agresiva, con el fin de que los productos de oxidación se puedan acumular en las superficies de las partículas para eliminarse en el lixiviado.

Columnas sub-acuosas: se utilizan para simular los efectos de lixiviación del agua de infiltración desde los materiales que se almacenan bajo una cobertura de agua, sin la exposición física a la atmósfera. La simulación del flujo se puede lograr por el movimiento lento ascendente del agua desoxigenada a través de la columna, por lo que las condiciones anóxicas se mantienen dentro de la misma. El desplazamiento del agua no se ve afectado por la filtración, sino por los gradientes térmicos y la densidad.

En la Tabla 4.2 se resumen las principales diferencias entre los ensayos de lixiviación más frecuentes: tipo batch y en columnas.

Tabla 4.2. Comparación entre ensayos tipo batch y en columnas (Townsend *et al.*, 2003)

Parámetro	Batch	Columnas
Periodo de ensayo	Corto tiempo (horas - días)	Largo tiempo (días a meses)
Operación	Fácil operación	Difícil operación (Formación de canales, y taponamiento de la columna)
Costos	Relativamente bajo	Relativamente alto
Control de pH	Fácil control de pH con un reactivo apropiado	El residuo o suelo impone su propio ambiente
L/S	Relativamente alta (para estimar la máxima cantidad de contaminantes que pueden lixiviar)	Relativamente bajo (cercano a las condiciones de campo)
Aplicación de los resultados	Dependiendo del tipo de ensayo batch	En un escenario bajo condiciones específicas

A modo de resumen, entre los diferentes métodos para la determinación de la cinética, se aplican comúnmente los protocolos clasificados en la Tabla 4.3. (Kmet, 2003).

Tabla 4.3. Métodos de pruebas cinéticas

Ensayos de extracción simple (batch)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ASTM D 3987 - <i>Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water</i> ▪ ASTM D 6234 - <i>Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure</i> ▪ US EPA Method 1312. SPLP - <i>Synthetic Precipitation Leaching Procedure</i> ▪ US EPA Method 1311. <i>TCLP-Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i> ▪ DRET, <i>Dredge Elutriate Test</i> ▪ SET, <i>Standard Elutriate Test</i> ▪ NEN 7341, <i>Availability Test</i> ▪ EN 12457/1-4, <i>Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges</i>
Ensayos batch en serie (flujo-alrededor/flujo-horizontal)	<p>Ensayos batch en serie</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ ASTM D 4793 - <i>Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water</i> ▪ ASTM D 5744 - <i>Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell</i> ▪ SBLT - <i>Sequential Batch Leachate Test</i> <p>Flujo-alrededor de la muestra sólida</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ NEN 7345 - <i>Tank Leach Test</i> <p>Flow-horizontal</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ ASTM D 4874 - <i>Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus</i> ▪ PCLT - <i>Pancake Column Leach Testing</i> ▪ NEN 7343 - <i>Column Test</i> ▪ prEN 14405 -, <i>Upflow percolation test</i>

4.3 Ensayos en columnas aplicados a estériles mineros

4.3.1 Desarrollo histórico de este tipo de ensayos

Los ensayos cinéticos incluyen experimentos donde los procesos geoquímicos de meteorización de los minerales de la roca ó la disolución de minerales del sulfuro, previamente oxidados por acción de las condiciones ambientales, se miden experimentalmente durante largos períodos de tiempo (Caruccio y Geidel, 1986).

Las primeras investigaciones y el desarrollo de los ensayos cinéticos asociados con la problemática de la generación de drenajes ácidos se realizaron en Estados Unidos y Canadá, ya que estos países sufrieron un auge de la minería del carbón especialmente en la parte este de los mismos (Appalachian Coal Basin, West Virginia, Illinois, Montana, Minnesota, Utah, British Columbia), entre los años 50s y 60s. Muchos de estos trabajos se orientaron hacia el desarrollo de técnicas para la predicción de la calidad de los drenajes utilizando diferentes tipos de ensayos cinéticos (Hornberger *et al.*, 1981).

En este período se empezaron a desarrollar y a aplicar una variedad de ensayos cinéticos tanto a escala de laboratorio como en campo, lo que permitía simular la formación de drenajes ácidos desde materiales apilados en áreas de extracción del carbón. Posteriormente, en los años 80s, estos métodos se aplicaron a minas de metales y depósitos de relaves asociados a la explotación de los minerales con el fin de optimizar la recuperación de metales mediante lixiviación ácida.

Los métodos de ensayos cinéticos que más se usan hoy en día fueron sustancialmente desarrollados y aplicados por Braley (1949) a través de columnas de lixiviación (*leaching columns*), Hanna y Brant (1962) mediante celdas húmedas (*humidity cells*), Pedro (1961) en reactores soxhlet (*soxhlet reactors*) y los ensayos a escala de campo con precipitación real desarrollados por Glover y Kenyon (1962). A partir de 1975, algunos de estos estudios fueron aplicados por la industria de extracción de metales para optimizar la lixiviación ácida y la recuperación de metales desde escombreras y depósitos de relaves.

A partir de los años 90s, los investigadores de universidades, institutos de investigación y la industria de la minería metálica han enfocado su interés en avanzar en los procedimientos y la interpretación de los datos para la predicción de la calidad de los drenajes ácidos teniendo en cuenta una serie de factores que controlan los procesos de su formación, como son los factores físicos, químicos y biológicos, así como la interrelación de las reacciones químicas asociadas con la producción de acidez y alcalinidad que influyen en la composición de los lixiviados en los ensayos cinéticos.

4.3.2 Ensayos en columnas con residuos mineros

En primer lugar destacar que los métodos de ensayos de lixiviación en columnas no se han estandarizado hasta el momento. Por lo tanto, las metodologías utilizadas son altamente flexibles permitiendo una gama de diseños de la columna en diámetro y longitud, así como diferentes características del material de prueba y velocidades del flujo (Mills, 1998b). La duración de los ensayos de lixiviación es, típicamente, de varias semanas o meses. La metodología para estimar el comportamiento cinético de la meteorización del material pirítico y otros minerales en muestras de roca fue establecida por Caruccio y Parizek (1967) y en las cuales se consideraron ciclos de lixiviación cada 7 días.

Estudios realizados por diferentes autores y publicados por Kleinmann (2000) muestran que los ensayos de lixiviación deberían realizarse hasta que los resultados sean consistentes y tiendan a mínimos variaciones, aproximándose a un estado estacionario. El tiempo de prueba puede variar entre 8 y 104 semanas. Los períodos de tiempo más cortos representan muestras que se generan ácido dentro de los ciclos de lixiviación temprana. En muchos casos, un ensayo en el que han transcurrido 12 semanas se puede obtener resultados definitivos y consistentes.

Varios estudios realizados por Lapakko (1991) y Doepker (1990) concluyeron que la pirita se oxida más rápidamente en columnas que permanecen no saturadas entre cada ciclo de lixiviación, produciendo pH más bajo en el lixiviado, que en las columnas que permanecen saturadas. En general, los ensayos en columnas distinguen los materiales potencialmente más reactivos, pero la composición de los lixiviados puede que no reflejen lo que ocurre bajo condiciones naturales.

En la mayoría de los estudios se analiza la tendencia en el tiempo sobre la calidad de lixiviados, incluyendo pH, contenido en sulfatos y metales traza, acidez, alcalinidad, entre otros, para identificar la evolución de drenaje ácido generados en los estériles de mina (Ferguson y Erickson, 1988; Lapakko *et al.*, 1995; Price, 1997; Mills, 1998c). Dado que la tendencia en la composición del lixiviado refleja los cambios en la mineralogía de la muestra y las condiciones geoquímicas en equilibrio, estos deben ser interpretados con sumo cuidado.

La mineralogía de las muestras tiene un papel importante en la calidad de los lixiviados. Cuando el yeso u otros sulfatos solubles están presentes, su disolución proporciona sulfato acuoso que puede enmascarar el sulfato producido por la oxidación del sulfuro (Mills, 1998c). De este modo, en los ensayos cinéticos, altas concentraciones de sulfato acuoso producidas por disolución del yeso pueden retrasar el inicio de la oxidación del sulfuro.

En la mayoría de los ensayos a pequeña escala, se considera que las muestras generan una fuerte acidez si el lixiviado presenta valores de $\text{pH} < 3,0$; o generan acidez con una cierta neutralización si se tienen valores en el rango $3,0 < \text{pH} < 5,0$; y una acidez poco significativa (o la acidez es neutralizada por un exceso de alcalinidad) si la solución excede un pH de 5,0 (Humphreys, 1990).

Estos ensayos deben realizarse por un período de tiempo que sea suficiente para permitir la disolución de los minerales neutralizantes y de los productos de oxidación; igualmente se debe alargar el período que precede el inicio de la oxidación bacteriana. Aunque en la industria de la extracción de metales se estima un tiempo de 20 semanas, hay una tendencia a realizarse por más tiempo. Por ejemplo, Price (1997) recomendó un mínimo de ensayos de 40 semanas, mientras que en estudios realizados por Lapakko *et al.* (1998) algunas muestras de suelo no empezaron a producir drenaje ácido hasta más de dos años.

El tamaño de partícula también influye fuertemente en los resultados de estos ensayos. Tamaños de partícula reducidos utilizados a pequeña escala incrementan la reactividad por la liberación de los sulfuros desde los silicatos (por ejemplo, pirita incluida en cuarzo (Lapakko *et al.*, 1998)). En muestras de tamaño de partícula más grueso estos sulfuros no estarían expuestos a la oxidación. Por otro lado, las partículas de diámetro pequeño incrementan el área superficial total de los minerales expuestos a reacción que generan y neutralizan la acidez, con lo que se afecta la calidad del drenaje.

Finalmente, es importante considerar que las diferencias entre los ensayos de laboratorio y de campo pueden complicar la extrapolación de los resultados de las

pruebas cinéticas. Diferencias como la existente entre temperatura en el laboratorio y condiciones atmosféricas, o entre los ciclos húmedos en el laboratorio y frecuencia de la precipitación natural, o entre flujos completos de lavado en el laboratorio y entre canalizaciones y los flujos preferenciales en las pilas o depósitos de estériles y lodos de flotación conformados en el terreno son citados por Mills (1998b) como factores que requieren ser considerados.

4.4 Aplicación de los resultados de los ensayos de lixiviación

En general, los resultados de los ensayos de lixiviación se comparan con niveles de referencia, o niveles de riesgo (*risk-based*) (por ejemplo, para clasificar un suelo o un residuo). Para ello se realiza bien una comparación directa o indirecta, mediante métodos estadísticos. Igualmente se emplean para predecir la liberación de contaminantes bajo condiciones simuladas de campo en un sitio específico, haciendo uso de modelos que consideran los factores que influyen en los mecanismos de liberación como son pH y relación líquido-sólido en un período de tiempo determinado (Kmet, 2003).

Cada tipo de ensayos está diseñado para tratar algún aspecto específico de la lixiviación. La selección de uno o más ensayos, la forma en la que una prueba(s) es aplicada, el modo en que se expresen los datos y el enfoque para evaluar los resultados, deben considerarse con una base científica, para obtener una buena representatividad de los datos en respuesta a los objetivos de las regulaciones.

En última instancia, los ensayos de lixiviación se utilizan para determinar el comportamiento de la lixiviación en un residuo o suelo, para propósitos legales o para predecir el potencial de lixiviación a largo plazo. Los objetivos normativos pueden incluir la clasificación de un residuo o suelo (por ejemplo, determinar su peligrosidad), evaluar la eficiencia de un tratamiento, alternativas de gestión o caracterización de un lugar.

Los resultados de estos ensayos también han sido ampliamente utilizados como fuente de datos de entrada en modelos de transporte de compuestos o contaminantes

para estudios de evolución de riesgos para la salud humana y riesgos medioambientales, así como para apoyar estudios de un lugar específico y el desarrollo de regulaciones concretas. Los datos obtenidos podrán ser comparados con valores límites establecidos por regulaciones ambientales para estudiar la solubilidad de constituyentes en diferente solución lixivante (por ejemplo, a varias condiciones de pH). Los datos son necesarios para comparar los valores obtenidos a diferentes relaciones líquido-sólido (L/S) y para determinar su disponibilidad. Ésta se refiere al potencial máximo para liberarse un constituyente o contaminante, bajo condiciones ambientales anticipadas, sin considerar un margen de tiempo para que dé lugar la liberación de éste (Kosson *et al.*, 2002).

4.5 Evaluación de los riesgos de lixiviación

Las decisiones que se toman sobre la gestión de suelos y residuos, ya sea en disposición o valorización, frecuentemente dependen de la evaluación del riesgo. Una de las vías de determinar el riesgo para la salud humana y el ambiente es medir el potencial de lixiviación de los contaminantes hacia fuentes de agua superficiales y subterráneas. Para evaluar estos riesgos de lixiviación se han desarrollado y utilizado diferentes protocolos para distintos suelos y residuos en diferentes escenarios, como los mencionados anteriormente en la Tabla 4.3.

Los componentes lixiviados desde un suelo contaminado, residuo ó material de relleno pueden entrar al ambiente a través del transporte de agua subterránea o mediante la descarga directa a aguas superficiales. La posibilidad de que los lixiviados generen impacto sobre la salud humana o el ambiente depende de los contaminantes específicos y sus concentraciones, los mecanismos de liberación, el transporte, la naturaleza de los medios receptores y la presencia de poblaciones potencialmente expuestas.

La formación de lixiviados dentro de los materiales de rellenos, suelos contaminados, residuos dispuestos en el suelo etc., resultan de la disolución de los constituyentes de la fase sólida en el agua de poro, y son transportados en profundidad desde la zona no saturada (o entran inmediatamente en la zona saturada o entra en contacto con el nivel freático) hacia la zona saturada y se transportan en el subsuelo. A medida que el lixiviado se transporta, las concentraciones de contaminantes son

atenuadas por adsorción y degradación. En el acuífero, la dilución por el agua subterránea limpia reduce aún más las concentraciones de los contaminantes antes de llegar a los puntos receptores, tales como pozos para agua potable o aguas superficiales.

El grado de dilución y atenuación está dado por las condiciones hidrológicas, el tipo de contaminante y el flujo de descarga. La dilución puede ocurrir por varias razones, incluyendo el índice de infiltración, velocidad de recarga del acuífero, tamaño de éste y profundidad del acuífero en relación al suelo o residuo contaminado.

Esta reducción en la concentración puede ser expresada por un Factor de Atenuación y Dilución (FAD), y que se describe como un constituyente químico en el lixiviado que se diluye y se atenúa en la superficie durante procesos de transporte del contaminante antes de que se detecte en un punto de gradiente bajo. El FAD se puede calcular por la relación entre la concentración de un componente químico en el lixiviado y la concentración en una muestra de agua en un punto de gradiente bajo (Townsend *et al*, 2003). El valor más bajo posible del FAD es 1, que corresponde a la situación en la que no hay dilución o atenuación de un contaminante (es decir, cuando la concentración en el pozo receptor o agua superficial es igual a la concentración de lixiviados en el relleno). En situaciones en que los lixiviados se liberan directamente de material de relleno/suelo/residuos en las aguas superficiales, un FAD de 1 sería el más protector. Por otra parte, altos valores de FAD se corresponden con una gran reducción en la concentración de contaminantes del relleno con el pozo receptor o agua superficial (Kmet, 2003).

Para explicar la probable dilución y la atenuación de los contaminantes que pueden lixiviar a través del suelo o residuo y que llegan a alcanzar fuentes de agua, la *Environmental Protection Agency* (EPA) de los EEUU ha comparado los análisis del lixiviado con los valores obtenidos tras multiplicar el límite de estándares de agua potable por un “factor de dilución y atenuación” estimado en 100; este valor no ha sido obtenido de ningún modelo o dato empírico, pero la EPA ha estimado que indicaría un peligro substancial (Kmet, 2003). Se debe utilizar un FAD mucho menor para condiciones en las que el residuo o suelo contaminado estén dispuestos en grandes áreas y la dilución proporcionada por la capa superficial sea pequeña.

Figura 4.5. Esquema de factor de atenuación y dilución desde un relleno hacia un pozo.

4.6 Fuentes de variabilidad de los datos en ensayos de lixiviación

La variabilidad de los datos obtenidos en los ensayos de lixiviación de un residuo o suelo puede ser causada por la heterogeneidad inherente del material y por la imprecisión de los métodos utilizados para la toma de muestras y seguimiento y análisis de los diferentes medios durante los ensayos. Los datos que se obtienen, utilizando un mismo método estándar en diferentes laboratorios, no siempre producen resultados comparativos; existen variables externas tales como la sensibilidad analítica y la heterogeneidad de la muestra, que pueden influenciar la reproducibilidad de los resultados.

Algunos de los factores que contribuyen a errores son:

- Heterogeneidad inherente del material: cuanto mayor sea la heterogeneidad del residuo o suelo, mayor será la variabilidad de las muestras de ensayo.
- Toma de muestras: durante el muestreo, transporte, almacenamiento y conservación de muestras se pueden provocar errores por pérdida de muestra representativa o por introducción de otros constituyentes.
- Preparación de las muestras/ensayo de lixiviación: tamaños de partícula muy finos producen gran área superficial lo que incrementa el contacto entre el material sólido y el líquido lixivante dando como resultado un incremento en la liberación de los constituyentes.
- Errores analíticos: estos pueden ocurrir por calibración de equipos, contaminación de las muestras, interferencias no determinadas, etc.

Van der Sloot *et al.* (1997) observaron que la lixiviación de muchos materiales está controlada por la solubilidad, y que los errores de muestreo son menores que los que podrían ser observados cuando se mide la composición total. También indican que los factores principales que controlan el agua de poro son responsables del control de la solubilidad de los elementos traza. Uno de los factores críticos de error está relacionado con el pH final del lixiviado. Por ejemplo, una menor variación en el pH final puede derivar en un gran cambio en las concentraciones analíticas en el lixiviado (Venner y Lowry, 2002), resultando en errores entre el 50 y 100%.

CAPÍTULO 5

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Muestreo de suelo superficial en las zonas de estudio

5.1.1 Delimitación de las zonas

Para la evaluación del estado actual de la calidad del suelo y el grado de contaminación de áreas mineras abandonadas en la Región de Murcia se seleccionaron dos zonas representativas, tanto por el alto impacto paisajístico como por la inexistencia de ningún plan de rehabilitación ambiental. Las zonas seleccionadas para este estudio son la zona de **El Descargador**, en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y la zona comprendida entre el **Cabezo San Cristóbal** y la **Rambla de las Moreras** en el Distrito Minero de Mazarrón. Ambas son ejemplos representativos de cuencas semiáridas en zonas minero-metalúrgicas abandonadas y, por tanto, los resultados obtenidos se pueden extrapolar a cualquier otra zona de semejantes características y predecir el movimiento de los metales con el objetivo final de proponer alternativas de minimización de impactos y su rehabilitación.

En la delimitación de estas zonas de estudio se ha tenido en cuenta tanto las áreas afectadas directamente por la actividad minera, las cuales incluyen varios depósitos de lodos de flotación, como las áreas colindantes a ellos, que posiblemente estén afectadas por metales pesados. Para ello se ha diseñado en cada una de las zonas de estudio, con la ayuda de fotografías aéreas, una malla de muestreo del suelo superficial con el fin de identificar la localización de las potenciales fuentes de contaminación mediante el uso de la distribución espacial de los contaminantes; de igual modo se puede estudiar el posible movimiento de los contaminantes en el sistema

suelo-agua-planta, e identificar las áreas que podrían dar lugar a la generación de drenajes ácidos de mina (DAM).

Las Figuras 5.1.A y 5.1.B muestran la delimitación de las zonas de estudio en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, con un área superficial de 291 931 m² y el Distrito Minero de Mazarrón con un área superficial de 826 364 m².

Figura 5.1. Delimitación de las áreas de estudio: A- Zona El Descargador en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, y B- Zona del Cabezo San Cristóbal-Rambla las Moreras en el Distrito Minero de Mazarrón.

5.1.2 Descripción de la toma de muestras de suelo

La localización espacial de los puntos representativos para cada zona se realizó sistemáticamente usando una malla de muestreo de 100 m x 100m sobre la superficie espacial objeto de estudio; para ello se utilizó la ortofotografía del año 2000 (resolución de píxel 1x1 m) (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación), usando el programa de sistema de información geográfico (ArcView 3.2.). La malla de muestreo dio como resultado un tamaño muestral de n=26 para El Descargador (Cartagena) y n=56 para la Cabezo San Cristóbal-Rambla Las Moreras (Mazarrón), como se muestra en la Figura 5.2 arriba y abajo, respectivamente.

Las muestras de suelo fueron tomadas tanto en superficie de 0-10 cm, como en profundidad de 30-35 cm. Aproximadamente, 1 kg de muestra se secó al aire para su posterior tamizado (<2 mm) y molienda en mortero de ágata (Retsch RM 200). Finalmente se almacenaron en bolsas de polietileno para la determinación de los análisis en el estudio geoquímico del suelo.

Figura 5.2. Distribución de puntos de muestreo para cada zona de estudio, y localización de depósitos de lodos de flotación. *Arriba:* Zona El Descargador (n=26); *abajo:* Zona del Cabezo San Cristóbal-Rambla Las Moreras (n=56).

Por otro lado, se realizó un muestreo específico sobre los depósitos de estériles que se encuentran localizados dentro de cada zona de estudio; los resultados de este muestreo fueron utilizados para determinar su grado de contaminación para diferentes metales, la variabilidad espacial de éstos y el efecto potencial sobre las ramblas ó áreas de escorrentía. En el caso de los depósitos, la malla de muestreo se reduce a 50 m x 50 m, y se tomaron las muestras de suelo de igual forma que en la malla del área de estudio, en superficie (0-10 cm) y profundidad (30-35 cm).

Las coordenadas X e Y de localización de cada punto de muestreo en cada zona de estudio se muestran en la Tabla 5.1 para El Descargador y en la Tabla 5.2 para Mazarrón.

Tabla 5.1. Coordenadas X e Y de localización para los puntos de muestreo de suelos en la zona Zona del Distrito Minero de Cartagena-La Unión en el área de El Descargador.

Código muestra	Coordenada X	Coordenada Y	Código muestra	Coordenada X	Coordenada Y
D1	689311	4166624	D14	688711	4165924
D2	689211	4166524	D15	688811	4165924
D3	689311	4166524	D16	688911	4165924
D4	689111	4166424	D17	688511	4165824
D5	689011	4166324	D18	688611	4165824
D6	689111	4166324	D19	688711	4165824
D7	689211	4166324	D20	688811	4165824
D8	689011	4166224	D21	688611	4165724
D9	689111	4166224	D22	688711	4165724
D10	688911	4166124	D23	688811	4165724
D11	689011	4166124	D24	688511	4165624
D12	688911	4166024	D25	688811	4165624
D13	688611	4165924	D26	688511	4165524

Tabla 5.2. Coordenadas X e Y de localización para los puntos de muestreo de suelos en la zona de San Cristóbal-Rambla de las Moreras en el municipio de Mazarrón.

Código muestra	Coordenada X	Coordenada Y	Código muestra	Coordenada X	Coordenada Y
Mz1	647518	4163198	Mz29	647918	4162698
Mz2	647618	4163198	Mz30	648018	4162698
Mz3	647718	4163198	Mz31	647218	4162598
Mz4	647818	4163198	Mz32	647318	4162598
Mz5	647518	4163098	Mz33	647418	4162598
Mz6	647318	4162998	Mz34	647818	4162598
Mz7	647518	4162998	Mz35	647918	4162598
Mz8	647618	4162998	Mz36	648018	4162598
Mz9	647718	4162998	Mz37	647218	4162498
Mz10	647218	4162898	Mz38	647618	4162498
Mz11	647318	4162898	Mz39	647718	4162498
Mz12	647618	4162898	Mz40	647818	4162498
Mz13	647718	4162898	Mz41	647918	4162498
Mz14	647818	4162898	Mz42	647218	4162398
Mz15	647918	4162898	Mz43	647318	4162398
Mz16	648018	4162898	Mz44	647618	4162398
Mz17	648118	4162898	Mz45	647718	4162398
Mz18	647218	4162798	Mz46	647818	4162398
Mz19	647318	4162798	Mz47	647318	4162298
Mz20	647718	4162798	Mz48	647518	4162298
Mz21	647818	4162798	Mz49	647618	4162298
Mz22	647918	4162798	Mz50	647718	4162298
Mz23	648018	4162798	Mz51	647418	4162198
Mz24	648118	4162798	Mz52	647518	4162198
Mz25	647218	4162698	Mz53	647618	4162198
Mz26	647318	4162698	Mz54	647418	4162098
Mz27	647618	4162698	Mz55	647518	4162098
Mz28	647818	4162698	Mz56	647518	4161998

5.1.3 Análisis realizados en suelo

a) pH

La determinación de la reacción del suelo se expresa en términos de pH. Se realizó a partir de la medida potenciométrica de la concentración de hidrogeniones en una suspensión suelo:agua 1:1, siguiendo el método de Peech (1965) y Thomas (1996). Se pesan 20 g de suelo tamizado y se añaden 20 mL de agua destilada. Se agita manualmente cada 15 minutos por un período de dos horas. Se realiza la medida del pH en el sobrenadante para determinar la acidez actual o $\text{pH}_{(\text{agua})}$.

Por otro lado, se realiza la misma determinación en una suspensión de suelo con adición de una solución de KCl, que se utiliza para enmascarar los efectos que ocurren naturalmente sobre el pH por la concentración de sales solubles (Prasad y Power, 1997). Con la adición de una disolución de KCl se generan iones de H^+ intercambiables en la solución, y la medida de pH es generalmente 0,5 a 1,0 unidades menor que la medida obtenida en agua. En ambos casos, la medida se realizó en un pH-metro modelo CRISON GLP21, calibrado previamente mediante las soluciones tampón 7,00 y 4,10 (Crison) y se expresa como unidades de pH.

b) Conductividad eléctrica (CE)

La salinidad es la propiedad edáfica que se refiere a la cantidad de sales solubles en el suelo. La conductividad eléctrica (CE) mide la salinidad del suelo y es un indicativo de la capacidad de una solución acuosa para transportar una corriente eléctrica. La salinización es generalmente un problema en regiones áridas y semiáridas donde las sales presentes en el suelo no se lavan por la escasez de precipitación.

La determinación de la salinidad consiste en la medida de la conductividad eléctrica en una suspensión suelo:agua 1:5, siguiendo el método de Rhoades (1996). Se pesaron 10 g de suelo tamizado y se añadieron 50 mL de agua destilada. La mezcla se agitó en una placa agitadora (Sartorius-CERTOMAT MO II) durante 1 hora. En el sobrenadante se realizó la medida de la conductividad en el extracto acuoso (CE) con un Conductímetro CRISON Basic 30, y se expresa en dSm^{-1} a 25°C.

c) Potencial Redox– Eh

Se denomina potencial redox de un suelo a la capacidad reductora u oxidativa del mismo. Esta característica está relacionada con la aireación (velocidad de difusión del O₂) y el pH, que también determinan la actividad microbiana. El agua influye en estos procesos al modificar la distribución de la atmósfera del suelo, y por ello la difusión del O₂. El potencial redox afecta a aquellos elementos que pueden existir en más de un estado de oxidación (por ejemplo C, N, S, Fe, Mn y Cu).

El potencial de oxido-reducción (Eh) se determina potenciométricamente mediante un electrodo indicador inerte, comúnmente de oro-platino, y un electrodo de referencia (plata/cloruro de plata). El potencial redox es el voltaje medido entre los dos electrodos y es proporcional a la relación de la concentración de los constituyentes reducidos y oxidados presentes en la solución. Las reacciones redox envuelven la transferencia de electrones desde una especie reducida (electrón donante) y la especie oxidada (electrón receptor). Después de completarse la reacción de óxido-reducción, la especie que se redujo comienza a oxidarse y la especie que fue oxidada empieza a reducirse por la transferencia de electrones (Kolthoff *et al.*, 1969).

Es importante tener en cuenta que el Eh es sólo un indicador de los procesos que ocurren en la solución ya que las mediciones redox son difíciles de interpretar en términos químicos fundamentales. Puede ser útil como un indicador de un ambiente químico, y junto con otros factores como el pH, puede denotar si un metal estaría en forma soluble o precipitado (Snoeyink y Jenkins, 1980).

La medida se realizó en un equipo de medición para el potencial redox CRISON GLP21 con electrodo de referencia (Ag/AgCl). El potencial de oxidación se expresa en milivoltios (mV).

Los cuatro rangos de las condiciones redox que pueden encontrarse en suelos a pH 7 según lo sugerido por Patrick y Mahapatra (1968) son los siguientes:

1. suelos oxidados > 400 mV
2. suelos moderadamente reducidos, 400 a 100 mV
3. suelos reducidos, 100 a -100 mV
4. suelos muy reducidos, -100 a -300 mV.

El estado redox de un suelo, por lo general está estrechamente relacionado con la actividad microbiana y el tipo de sustrato a disposición de los organismos.

d) Metales totales

Entre los métodos para determinar el contenido total de metales pesados destaca la digestión por vía seca, digestión por vía húmeda y la fusión con diferentes tipos de fundentes (Cámara *et al.*, 2002; Tüzen, 2003). Entre ellos, la digestión por vía húmeda es el método más extendido para el estudio de la contaminación del suelo, y fue el utilizado en esta tesis. En todos los casos, el objetivo consiste en transformar la muestra sólida en una solución donde se encuentran disueltos los metales pesados (Scott y Thomas, 1977).

En la digestión por vía húmeda se lleva acabo el calentamiento y descomposición de la muestra en un digestor durante el tiempo en el que se produce la solubilización de los metales contenidos en la muestra de suelo. Los principales inconvenientes de las digestiones en abierto son la mayor pérdida de componentes debido a procesos de volatilización, la contaminación potencial entre muestras por salpicaduras durante el calentamiento y la necesidad de mayores contenidos de ácidos para llevar a cabo la digestión debido a su continua evaporación (Hewitt y Reynolds, 1991), no obstante la utilización de un sistema de reflujo limita todos estos inconvenientes.

La digestión de las muestras de suelo se realizó en un bloque digestor SELECTA-RAT. Se pesó aproximadamente 1 g de suelo molido (con una precisión de $\pm 0,0001$ g) y se añadieron 20 mL de HNO_3 - HClO_4 (1:1), calentando a 210°C durante 90 minutos y evitando el secado total de la mezcla, de acuerdo con el método sugerido por Risser y Baker (1990). Una vez enfriado, se traspasó la muestra desde los tubos a un matraz de 100 mL utilizando HCl 0,5 N para redissolver el residuo y complejar los metales disueltos. La solución resultante se conservó en recipiente estéril, y se almacenó a 4°C hasta su determinación por absorción atómica en un equipo UNICAM SOLAAR 969/989. Los resultados se expresan en $\text{mg (M}^+) \text{ kg suelo}^{-1}$.

e) Metales solubles

El contenido de la fracción soluble de los metales desde la solución del suelo se determinó según el método propuesto por Buurman *et al.* (1996), utilizando una relación 1:5 suelo:extractante (agua destilada) con agitación continua durante 6 horas. Finalmente se centrifugan a 2300 rpm durante 5 minutos en una centrifuga modelo ALRESA. Las concentraciones de los metales solubles se midieron por absorción atómica en un UNICAM SOLAAR 969/989. Los resultados se expresan en $\text{mg (M}^+) \text{ kg suelo}^{-1}$.

f) Metales biodisponibles

Son los metales solubles en agua, más los adsorbidos en los lugares de cambio y parcialmente los complejados con óxidos, hidróxidos, silicatos de aluminio amorfos y sustancias húmicas, las cuales poseen superficies reactivas donde los metales tienden a ser selectivamente unidos. Las soluciones complejantes/extractantes EDTA (ácido etilen disodio diamin tetraacético) y DTPA (dietilen triaminpenta-acético ácido) simulan el efecto que tienen las secreciones de las raíces con respecto a los metales pesados en los procesos nutricionales (Barbafieri *et al.*, 1996). Según diferentes autores (McBride, 1995; Greman *et al.*, 2001), el EDTA es capaz de extraer los metales pesados solubles e intercambiables, así como los unidos débilmente a la materia orgánica.

La fracción biodisponible se determinó de acuerdo con la metodología de Lindsay y Norvell (1978) según el pH del suelo. Para suelos ácidos ($\text{pH} < 4,6$) se utiliza una relación 1:5 usando como solución extractante EDTA, y para suelos alcalinos una solución extractante de DTPA en relación 1:2. Finalmente las muestras se agitaron durante 2 horas, se centrifugaron a 2300 rpm por 15 minutos, y se filtraron para su posterior medición.

La cuantificación de las diferentes fracciones se realizó por método de espectroscopia de absorción atómica UNICAM SOLAAR 969/989 y para concentraciones del orden de ppb se utilizó un espectrofotómetro de masas (ICP-MS) modelo Agilent 7500a; los resultados se presentan en $\text{mg (M}^+) \text{ kg suelo}^{-1}$.

g) Carbono orgánico

El contenido de materia orgánica de las diferentes muestras de suelo se determinó mediante el procedimiento por vía húmeda de Walkley y Black (1934) siguiendo el método de Anne (1945), modificado por Duchaufour (1970). Este método consiste en la oxidación parcial del carbono orgánico oxidable, que se encuentra formando parte de la materia orgánica del suelo, con dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) y una valoración por retroceso con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Se pesaron de 0,5 – 1,0 g de suelo molido y se añadieron 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1N y 20 mL de H_2SO_4 concentrado, dejando reaccionar la mezcla durante 30 minutos. Una vez enfriado, el exceso de dicromato potásico se valoró con sulfato ferroso 0,5 N. Para la valoración se añadieron 150 mL de agua destilada, 0,5 g de NaF y 5 gotas de indicador difenilamina; al tratarse de una valoración por retroceso por diferencia puede determinarse el dicromato potásico consumido y este a su vez es equivalente al carbono orgánico oxidable de la muestra y, por tanto, al contenido de materia orgánica, tras aplicar una serie de factores de corrección.

h) Nitrógeno total

Conocer el contenido en nitrógeno del suelo es de gran importancia ya que se trata de un macronutriente esencial para las plantas. Su contenido, junto con el contenido en carbono orgánico, va a dar una idea completa sobre la materia orgánica del suelo. El proceso de transformación de la materia orgánica fresca, lo que se conoce con el término humificación, conlleva un incremento de los ácidos húmicos, fúlvicos, etc., lo que va a implicar una disminución del contenido en carbono y un relativo incremento de la proporción de nitrógeno. Según esto, relaciones C/N altas, definen un escaso grado de evolución de la materia orgánica del suelo, siendo por tanto su composición mayoritariamente a base de ácidos fúlvicos y precursores de estos, así como ácidos húmicos, pero pardos. Relaciones C/N bajas implican, por el contrario, un porcentaje de humificación alta con una composición eminentemente a base de ácidos húmicos grises. La relación C/N por otro lado, va a dar idea del tipo de humus del suelo; relaciones C/N $\approx$ 10-15 indican un humus tipo mull, mientras que relaciones C/N > 15 indican un humus tipo moder, en este último la evolución es baja y la incorporación de la materia orgánica es limitada (Duchaufour, 1977).

La determinación de nitrógeno total se realizó por el método convencional Kjeldahl, descrito por Duchaufour (1970). En el método Kjeldahl se determina el nitrógeno constituyente de la materia orgánica del suelo y de la fracción mineral, circunstancialmente, también en forma de ión amonio. Para determinación del nitrógeno total se utilizó un equipo BÜCHI – KjelFlex K-360.

El método comienza con la digestión de la materia orgánica con H_2SO_4 concentrado a ebullición, empleando una mezcla de catalizadores (Cu y Se) para aumentar la velocidad de reacción y sales (K_2SO_4 y CuSO_4) para aumentar la temperatura de ebullición del ácido sulfúrico.

En la segunda etapa se determina la cantidad de NH_4^+ presente. Para ello se desplaza el NH_4^+ con una base fuerte.

El NH_3 se valora con un ácido factorado, de modo que según el volumen consumido en la valoración, se determina la concentración de NH_3 , que a su vez proviene del nitrógeno de la muestra.

i) Carbonato de calcio

La determinación se efectuó en un dispositivo cerrado (calcímetro de Bernard) a temperatura y presión constantes, siguiendo el método del MAPYA (1998). El procedimiento consiste en medir el CO_2 que se forma al reaccionar los carbonatos del suelo con ácido clorhídrico y determinar el volumen desplazado en la columna de líquido por el CO_2 desprendido. La reacción se expresa como sigue (1):

Se pesó 0,5 g de suelo molido y se introdujeron en un matraz erlenmeyer que disponía de un tapón para cerrar el sistema, y en él se depositó un tubo con 5 mL de HCl (4N). El ácido se vertió sobre el suelo y se midió el volumen de CO_2 desprendido, a

partir de la variación de la altura en la columna de líquido. Los resultados se expresaron en porcentaje de CaCO_3 respecto a una curva de calibración elaborada con CaCO_3 puro.

j) Análisis Granulométrico (Textura)

La textura del suelo describe la distribución del tamaño de partículas (diámetro) en la porción del suelo menor a 2 mm (tierra fina). La determinación se llevó a cabo por el método de la pipeta de Robinson, mediante un pretratamiento de las muestras cuando fue necesario, la eliminación de sales solubles se realizó mediante ciclos de lavado con agua destilada y sedimentación sucesivos. En el caso que fuera necesario se tendrían que eliminar otros agentes cementantes como los carbonatos, materia orgánica y los óxidos de hierro. Seguidamente se determinaron las diferentes fracciones en la suspensión de suelo y agua, con hexametáfosfato sódico (5%), a diferentes tiempos de sedimentación. La fracción arena (2000 μm a 50 μm) se determinó mediante tamizado en húmedo y las fracciones limo (50 μm a μmm) y arcilla (menor a 2 μm) se separaron por sedimentación discontinua, siguiendo el método del MAPYA (1998). A partir de los porcentaje obtenidos tras el análisis granulométrico, y haciendo uso del triángulo de texturas propuesto por la Guía de Descripción de Perfiles de Suelos de FAO-ISRIC-ISSS (2006) se determinó la clase textural.

k) Distribución espacial de variables edáficas

En el campo de la edafología es común encontrar variables distribuidas espacialmente. El conocimiento de la variabilidad de las propiedades edáficas es esencial para hacer una interpretación y predicción correcta del funcionamiento de los suelos (Acuña y Poch, 2001). Los métodos geoestadísticos de estimación y/o simulación han sido las herramientas más utilizadas por los científicos del suelo en las dos últimas décadas, ya que permiten estudiar la variabilidad y estructura de variación de las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los suelos (Sunet *al.*, 2003). Estos procedimientos geoestadísticos se basan en que a partir de un conjunto de muestras tomadas en localizaciones de un dominio en que se manifiesta un fenómeno a estudiar, y consideradas representativas de su realidad, que por lo general es siempre desconocida, se permite la descripción o caracterización de las variables con dos fines concretos: a) proporcionar valores estimados en localizaciones de interés y b) generar

valores que en conjunto presenten iguales características de dispersión que los datos originales.

Por otro lado, los Sistemas de Información Geográfica (SIG) se están convirtiendo en una herramienta ampliamente aplicada para la integración de la información geoquímica y cartográfica para representar las variables en estudios medioambientales (Zhang y Selinus, 1998).

En esta tesis se utiliza el sistema SIG con el programa Arcview 3.2 aplicando el método de interpolación “IDW” –*inverse distanced weighted method* para la interpolación de los datos (Celine *et al.*, 2006), con el fin de obtener mapas de distribución espacial de diferentes variables. Este método de interpolación está basado en asumir que el valor de un atributo o variable en una zona no muestreada está directamente relacionado con los valores conocidos de los puntos cercanos a ésta. La fórmula de esta interpolación utilizada en trabajos realizados por Burrouh y McDonnell (1998) y Acosta (2008), se ha tomado como referencia y se expresa como sigue:

$$Z(X_0) = \sum Z(X_i) d_{ij}^{-r} / \sum d_{ij}^{-r}$$

Donde:

X_0 : es el valor de la variable en el punto a estimar, y

X_i : son los datos de la variable en los puntos cercanos a la zona a estimar.

Los pesos (r) son relativos a la distancia d_{ij} ; distancia entre el punto a estimar y los puntos muestreados. La fórmula de IDW da un mayor peso a los puntos más cercanos a la zona a estimar, siendo este menor en aquellos más alejados y, por tanto, cuya influencia se supone reducida.

En las zonas mineras de Mazarrón y el Descargador, se elaboraron mapas de distribución espacial para los parámetros edáficos indicadores de contaminación o relacionados con éste en las muestras de suelo tomadas en superficie tales como pH, conductividad eléctrica, potencial redox, carbonatos, carbono total, nitrógeno total y contenido de metales. Esta información permite estudiar la variabilidad espacial de los elementos contaminantes (*p.e.* Cd, Cu, Pb y Zn) e identificar las zonas que presentan

mayor grado de afección y riesgos potenciales para el entorno. Se generaron estos mapas tanto para la totalidad de la unidad espacial de estudio como para cada uno de los depósitos de estériles emplazados en el área de estudio.

l) Identificación de vegetación

Para la identificación de la vegetación se tomó como criterio relacionar las especies existentes en cada punto de muestreo ó en su defecto las que se encuentran alrededor de 1 metro, con el fin de conocer el tipo de especies que pueden ser tolerantes a estas condiciones extremas en áreas afectadas por minería, y las cuales podrían considerarse dentro del conjunto de opciones en planes de rehabilitación de zonas afectadas por actividades mineras.

5.2 Estudio de eflorescencias salinas

5.2.1 Localización y toma de muestras de sales

Para el estudio de las eflorescencias salinas se seleccionó un área específica del Cabezo San Cristóbal-Rambla de Las Moreras en el Distrito Minero de Mazarrón ya que en ella se han observado durante las épocas secas gran cantidad de superficie que presenta eflorescencias salinas de diferentes coloraciones, en comparación con el área de El Descargador, en la que las eflorescencias se localizan solamente en la zona norte de la rambla en un área muy reducida, y mayoritariamente de un color amarillo pálido o blanquecino.

Se realizaron dos muestreos de sales en los veranos del 2006 y 2007. Dentro del área de estudio seleccionada en la zona de Mazarrón se identificó una sub-área en la sección sureste de 250 000 m² (Figura 5.3), sobre la cual predominaba la acumulación de eflorescencias salinas en períodos de alta tasa de evapotranspiración. Estas acumulaciones se observan tanto sobre depresiones del terreno como en zanjas de drenajes o ramblas. Dentro de la sub-área se engloban un total de 16 muestras de suelos de la malla general del estudio de suelos. En áreas cercanas de algunas de ellas se recolectaron, con el uso de una espátula, las eflorescencias salinas formadas sobre la superficie (~300 g), y de esta forma poder realizar una asociación e interpretación de los resultados obtenidos en ambos casos.

Figura 5.3. Delimitación de la sub-área para el estudio de eflorescencias salinas en la zona de estudio del Cabezo San Cristóbal –Rambla Las Moreras (línea de color rojo).

Para la clasificación de las muestras de sales recolectadas por grupos se tomó como base el color, lo cual podría tener una aplicación práctica para el manejo de la salinidad en las zonas de estudio. El color de cada muestra de sales se determinó utilizando la carta de color para suelos Munsell (Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994).

5.2.2 Análisis de las sales

Para los análisis de las costras salinas, una parte se conservó en costra para ensayos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, mientras que otra fracción fue triturada en mortero de ágata y homogenizada para los respectivos análisis fisicoquímicos. Las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno y se sometieron a los análisis en el menor periodo de tiempo posible para minimizar posibles cambios en las mismas. Las determinaciones analíticas de pH, potencial redox (Eh) y conductividad eléctrica (CE) se midieron directamente en la solución salina obtenida del extracto 1:5 agua MiliQ:sal (triturada), tras su agitación por 2 horas en una placa agitadora, centrifugación y posterior filtración. Se utilizaron los mismos equipos descritos en el apartado 5.4.

El contenido total de Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Plomo (Pb) y Zinc (Zn) se determinó en la fracción de sal en polvo, utilizando el procedimiento de digestión nítrico/perclórico sugerido por Risser y Baker (1990). Los metales y iones solubles en agua se midieron siguiendo la relación agua MiliQ/sal molida, 1:5 propuesta por Buurman *et al.* (1996) y Frau (2000).

Para cuantificar los metales Cd, Cu, Pb y Zn y los otros elementos mayoritarios como hierro (Fe), manganeso (Mn), aluminio (Al), cobalto (Co), y níquel (Ni) se utilizó un espectrofotómetro de masas (ICP-MS) Agilent 7500a. El contenido de Potasio (K), sodio (Na), magnesio (Mg), y calcio (Ca), sulfatos (SO_4^{2-}) y cloruros (Cl^-) en la solución salina se midieron por cromatografía iónica, usando un Dionex DX500 ED40.

5.2.3 Factor de enriquecimiento de metales en sales

El enriquecimiento de metales en las eflorescencias salinas fue estimado usando un factor de enriquecimiento (FE) dado por la siguiente expresión (Arocena *et al.*, 1995):

$$FE = [\text{contenido del metal en sal, mg kg}^{-1}]/[\text{contenido del metal en suelo, mg kg}^{-1}]$$

Para los factores de enriquecimiento (FE) los datos obtenidos para cada grupo de sales se compararon usando el factor one-ANOVA de una sola vía, donde se designó como variable dependiente el FE y como variable independiente la clase de color.

5.2.4 Composición mineralógica

La composición mineralógica en las eflorescencias salinas se determinó utilizando un difractómetro de rayos X modelo Bruker D8 con un detector “*General Area Detector Diffraction System*” (GADDS). La difracción por rayos X se determinó tanto *in situ*, de la muestra inalterada como por diagramas de polvo. El diagrama de difracción *in situ* se recogió mediante radiación directa de rayos X de cualquier mineral de interés en la muestra de costra salina inalterada a través de un sistema de enfoque láser; el área de interés puede tener un diámetro de 850 µm. En el diagrama de polvo, las muestras de sales se molieron y colocaron en un soporte de vidrio usando aceite mineral.

El difractómetro de rayos X se configuró a 20 mA y 40 kV para generar una radiación Co-K α a 850 µm. Los difractogramas 2-D DRX fueron recogidos entre 2 y 100° en 2 θ , a cuatro posiciones diferentes del detector; el tiempo de exposición fue de 3 minutos para cada posición del detector y el patrón obtenido fue integrado para generar el valor 2 θ convencional.

La identificación y estimación semicuantitativa de los minerales se realizó por comparación con el patrón de DXR con el JCPDF (*Powder Diffraction Database*) usando un software EVATM (Socabim, 2001).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras de costras de sales se llevó a cabo utilizando un equipo Philips XLS 30 SEM equipado con un EDAX™, sistema de energía dispersiva (EDS) y una ventana de berilio (Be).

La morfología de las eflorescencias se observó usando detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Los especímenes se montaron sobre un porta-muestras de aluminio. Cada soporte se recubrió con oro durante 90 segundos usando un sistema de vacío Denton™ previo a las observaciones al microscopio. El microscopio electrónico de barrido (SEM) se ajustó a las condiciones de operación de 20 kV y 1,94 mA de corriente en el filamento.

La composición química de las sales se obtuvo del espectro EDS mediante un análisis puntual de $\sim 1 \mu\text{m}$ ó en el campo completo de visión entre 200 a 400 segundos.

Para la composición elemental semicuantitativa (incertidumbre $\pm 5\%$) de las sales se utilizó el software EDAX-4 (EDAX, 1995), que corrige el espectro de energía basado en los factores Z (número atómico), A (absorción) y F (fluorescencia).

5.2.5 Modelización

Los datos obtenidos en los diferentes extractos (1:5, sal/agua) de cada grupo de sales estudiados se utilizaron como datos de entrada para realizar una simulación geoquímica utilizando el programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) versión MINTEQA2/PRODEFA2 (US EPA, 1999). La modelización de estos datos se realiza con el fin de determinar la distribución de masas para las especies en solución, en especial para los sulfatos y especies de los metales Cd, Cu, Pb y Zn.

5.3 Descripción y diseño experimental de los ensayos de lixiviación en columnas

La implementación de los ensayos en columnas con perfil de suelo inalterado está representada en la Figura 5.4, la cual se inicia con la toma de muestras en columnas de un perfil de suelo minero inalterado, y sobre las cuales se realizarían los ensayos de lixiviación con simulación de agua lluvia.

Posteriormente, se procedió a la caracterización físico-química del suelo superficial de las zonas de extracción de las columnas y de los residuos a utilizar como enmiendas, lodo de mármol y purín de cerdo deshidratado, para determinar las dosis de aplicación al suelo según el contenido de EqCaCO_3 y de nitrógeno, respectivamente.

Figura 5.4. Esquema de la metodología para los ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado.

Previo a la ejecución de los ensayos de laboratorio con las muestras de suelo inalterado se realizó la adaptación y montaje de accesorios del sistema para comprobar el funcionamiento del sistema de drenaje y selección del material de drenaje a utilizar, así como del sistema de simulación de lluvia para controlar el flujo de entrada para la

adición del volumen de agua equivalente a la precipitación media en las zonas de estudio.

Una vez realizado el montaje de las columnas de suelo inalterado, con el fin de obtener los lixiviados generados a través del perfil de suelo enmendado y en las columnas control, se inició el período de lixiviación con aplicación de riegos semanales (Si) con agua destilada simulando el agua lluvia. Durante el período total de los ensayos se determinó la evolución semanal de la calidad de los lixiviados y de las propiedades del suelo enmendado en los primeros 10 cm superficiales, y finalmente se determinaron las características de todo el perfil de suelo en las columnas.

En las zonas de estudio de la Sierra Minera de Cartagena –La Unión y el Distrito Minero de Mazarrón se realizaron ensayos del potencial de lixiviación de contaminantes de suelos aluviales al pie de los depósitos de lodos de flotación, mediante columnas de suelo inalterado con aplicación de los residuos de interés para evaluar el efecto de la aplicación de enmiendas orgánicas (purín de cerdo) y enmiendas alcalinas (lodo de mármol) sobre el transporte y lixiviación de elementos a través del suelo, la química del suelo y los lixiviados, y el estudio de balances de masa, lo que permitió evaluar el uso potencial de estos residuos en la rehabilitación de suelos degradados por minería. Los tratamientos y las réplicas de cada uno de ellos se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6 para cada zona y se describen a continuación:

Dosis inicial: este tratamiento correspondió a un primer período de ensayos que transcurre desde la semana 1 (S1) hasta la semana 11 (S11). Las columnas una vez enmendadas con la dosis calculada para cada enmienda se someten a una serie de eventos de lluvia de 50 L/m^2 , con una frecuencia semanal.

Un segundo período de ensayos comprendió la selección de unas columnas de la serie de *Dosis inicial* para realizar el tratamiento de *Efecto Residual* y otras para el tratamiento de *Efecto Acumulativo*, con el fin de analizar la evolución en la calidad de los lixiviados y de las propiedades en el perfil del suelo en las columnas a diferentes dosis de enmienda.

Efecto Residual: este tratamiento correspondió al segundo período de lixiviación para aquellas columnas que continuaron desde la dosis inicial sin nueva aplicación de enmienda y sometidas a los riegos de agua semanales (S12-S21), y evolución de parámetros en lixiviados y suelos en superficie.

Efecto Acumulativo: este tratamiento correspondió al segundo período de lixiviación para aquellas columnas que se tomaron de la dosis inicial y se aplicó nueva dosis de enmienda y continuaron sometidas a los riegos de agua semanales (S12-S21), y evolución de parámetros en lixiviados y suelos en superficie.

Control: para cada zona de estudio se extrajo una columna control, en la cual no se aplicaron las enmiendas. Estas columnas se sometieron al mismo número de eventos de lluvia que las columnas enmendadas en el primer período durante 11 semanas (S1- S11) y en el segundo período de lixiviación (S12 - S21).

En las columnas control y enmendadas con purín de cerdo y lodo de mármol al lixiviado de salida se le realizó el seguimiento de su evolución química en el tiempo en cuanto a pH, Eh, conductividad, iones extraídos, metales (Cd, Cu, Pb y Zn) y As.

Zona Sierra Minera de Cartagena-La Unión en el área El Descargador

Lodo de Mármol				Purín de cerdo			
Código Columna	Dosis inicial 12g/kg	Efecto Residual	Efecto Acumulativo	Código Columna	Dosis inicial 7%	Efecto Residual	Efecto Acumulativo
	S1-S11	S12-S21	S12-S21		S1-S11	S12-S21	S12-S21
D/C1	X	X		D/C6	X		X
D/C2	X		X	D/C7	X	X	
D/C3	X		X				
D/C5	X	X					
D/C4	Columna Control - Sin enmienda						

Si: semana de riego de agua

Figura 5.5. Tratamientos realizados en las columnas de suelo inalterado: Dosis inicial, Control, Efecto Residual (D/C1, C5, C7) y Efecto Acumulativo (D/C2, C3 y C6) en la zona El Descargador.

Zona del Distrito Minero de Mazarrón área San Cristóbal

Purín de cerdo				Lodo de Mármol			
Código Columna	Dosis inicial, 7%	Efecto Residual	Efecto Acum./tivo	Código Columna	Dosis inicial 12g/kg	Efecto Residual	Efecto Acum./tivo
	S1-S11	S12-S21	S12-S21		S1-S11	S12-S21	S12-S21
Mz/C1	X		X	Mz/C4	X		X
Mz/C2	X		X	Mz/C5	X	X	
Mz/C3	X	X					
Mz/C4	X	(descartada)					
Mz/C	Columna Control - Sin enmienda						

Si: semana de riego de agua

Figura 5.6. Tratamientos realizados en las columnas de suelo inalterado: Dosis inicial, Control, Efecto Residual (Mz/C3 y C5) y Efecto Acumulativo (Mz/C1, C2 y C4) en la zona del Mazarrón.

Foto 5.1. Vista de diferentes grupos de lixiviación en columnas enmendadas con lodo de mármol, purín de cerdo y columnas control durante todo el periodo de experimentación.

5.3.1 Toma de muestras de columnas de suelo inalterado en las zonas de estudio

En un principio se planteó extraer las columnas de suelo inalterado en la superficie de depósitos de estériles como material representativo para la simulación de los ensayos de lixiviación en este tipo de ambientes. Sin embargo, dado que se producen procesos de cementación y formación de láminas o capas compactadas entre 10-60 cm de profundidad, denominadas “*hardpan*”, no fue posible extraer columnas de suelo con suficiente profundidad para que fueran representativos los ensayos. A modo informativo, destacar que la profundidad máxima extraída fue de tan solo 15 cm, el hecho de esta impermeabilidad manifiesta, resta la importancia de realizar estos ensayos en depósitos de lodos de flotación dado que prácticamente la infiltración del agua no ocurre.

Por lo tanto, se decidió realizar los ensayos de lixiviación en muestras de suelo inalterado extraídas en áreas próximas a los depósitos de lodos; estas zonas estarían formadas por el arrastre de sedimentos desde las zonas de los depósitos afectadas por la erosión, que ocasionan el transporte y acumulación de sedimentos con el tiempo y, por lo tanto, permitirán aproximarnos a las condiciones reales de éstos escenarios mineros y al mismo tiempo conocer el aporte directo de contaminantes por escorrentía superficial, erosión hídrica y posibles efectos de su infiltración y lixiviación hacia aguas subterráneas.

Los suelos que se encuentran alrededor de los depósitos mineros presentan heterogeneidad en cuanto a la porosidad y se encuentran en ambientes no-saturados en los cuales existe una renovación de oxígeno atmosférico, favoreciendo la intensa oxidación de sulfuros con la subsecuente producción de drenajes ácidos de mina - DAM.

Para los ensayos de laboratorio en columnas de suelo inalterado, se seleccionó en cada zona de estudio un depósito como representativo de los presentes en las mismas, intentando seleccionar en cada caso el que presenta más volumen de residuos acumulado y con procesos de erosión activos que afectan a la zona aluvial más próxima.

Estos depósitos corresponden a *El Descargador* en la sierra minera de Cartagena-La Unión y a *El Cabezó San Cristóbal* en el distrito minero de Mazarrón (Figura 5.7 y 5.8), las cuales se describen a continuación.

a) Depósito *El Descargador*

Se encuentra dentro del inventario de depósitos mineros realizado por el ITGME (1999). Corresponde al código 977-4-0027 y su localización en coordenadas UTM está dada por X: 686450 e Y: 4164800. Presenta un área de $\sim 22\,500\text{ m}^2$, perímetro de 590 m, y un volumen de aproximadamente $184\,150\text{ m}^3$ (Faz *et al.*, 2005).

Figura 5.7. Vista aérea del depósito El Descargador y área de extracción de columnas de suelo inalterado (izq.) y panorámica frontal desde el punto de extracción de muestras.

b) Depósito *Cabezó San Cristóbal*

En el inventario de depósitos mineros corresponde al código 976-3-0006, y se encuentra entre las coordenadas UTM X: 647695 e Y: 44162943. Presenta un área de $\sim 11\,200\text{ m}^2$, perímetro de 470 m, y un volumen de aproximadamente $116\,500\text{ m}^3$ (Faz *et al.*, 2005).

Figura 5.8. Vista aérea del depósito San Cristóbal y área de extracción de columnas de suelo inalterado (izquierda), y panorámica de toma de muestras (derecha).

5.3.2 Diseño y construcción del equipo para la extracción “in situ” de columnas de suelo inalterado

Como se ha mencionado anteriormente, los ensayos de lixiviación se realizaron sobre columnas de suelo inalterado, lo cual indica que las muestras de suelo deben ser extraídas *in situ*, de forma que el monolito sufra las menores modificaciones por compresión y percusión, así como mínimas alteraciones por desplazamiento del toma muestras en el terreno, y perturbaciones por rugosidad del material en el que va alojando la muestra de suelo al avanzar en profundidad (Hvorslev, 1949).

La muestra inalterada se define como aquella muestra que prácticamente no ha sufrido modificaciones ni cambios en su naturaleza. El término inalterado es relativo, ya que ninguna muestra puede considerarse como enteramente libre de perturbación. Se obtienen por medio de muestreadores y usando técnicas en las cuales es posible preservar la estructura natural del material de modo que representan fielmente las condiciones del suelo *in situ*. Para estos procedimientos existe una gran variedad de diseños, como diferentes tipos barrenas para muestras poco profundas y/o mediante tubos de perforación con tubos acoplados para muestras más profundas.

En este sentido, y para el desarrollo de esta tesis, se ha diseñado un sistema mecánico para la extracción de muestras de suelo inalterado y la posterior realización de

ensayos de lixiviación a escala de laboratorio. Este diseño lo componen tres conjuntos o partes:

Parte A: sistema mecánico de extracción de muestras inalteradas

Parte B: accesorios para transporte y conservación de la muestra

Parte C: equipo para realizar ensayos de lixiviación a escala de laboratorio

El equipo muestreador diseñado fue patentado ante la Oficina Española de Patentes y Marcas bajo el título “Sistema de Extracción, Envasado, Transporte, Almacenamiento y Preparación de Ensayos en las muestras de suelo inalterado” y en la que participan como inventores Dr. Ángel Faz Cano, Dora María Carmona Garcés, Tomás Pérez Revilla y como entidad titular la Universidad Politécnica de Cartagena. Esta patente fue concedida con examen previo el 25 de febrero de 2011, con N° de publicación **ES 2340834 B2**. En el **Anexo I** se presenta en detalle la patente obtenida de dicho diseño.

Foto 5.2. Sistema mecánico de extracción de muestras inalteradas una vez construido (montaje real).

A continuación se describen de forma somera cada una de las partes, y los planos de diseño con la información sobre las piezas, accesorios y materiales de

construcción que componen el equipo muestreador de suelo inalterado mostrado en la Foto 5.2.

Parte A – Sistema mecánico de extracción de muestras inalteradas

El trípode, ó marco de reacción de una carga de 300 kg, está construido en acero. Lo conforman tres zapatas triangulares y tres barras con perforaciones que permiten el acople y sujeción a la cabeza de rotación (Figura 5.9). Sobre las zapatas se distribuye la carga de reacción (el peso de dos coches), que se requiere para contrarrestar la fuerza de presión suscitada desde el sistema de rotación sobre la carcasa para avanzar en la perforación. En la Foto 5.3 se observan las partes que componen la carcasa metálica.

Parte B – Equipo para transporte y conservación de la muestra

Terminado el trabajo de extracción del suelo *in situ*, se procede a desmontar el sistema que contiene el perfil de suelo y el cual ha sido alojado en el tubo de metacrilato. Para esto se cuenta con un conjunto de accesorios que se acoplan tanto en la

parte superior como en la inferior para asegurarse de no sufrir perturbaciones ni desplazamiento del perfil durante el transporte al laboratorio (Figura 5.10).

Parte C – Equipo para realizar ensayos de lixiviación en el laboratorio

Una vez se han extraído las muestras de suelo inalterado dentro de los tubos de metacrilato y transportadas al laboratorio con los menores riesgos de alteración o perturbación de las mismas, se procede al montaje para realizar los ensayos de lixiviación a escala de laboratorio con el conjunto de piezas diseñados para: i) la simulación de precipitación de lluvia en la zona de estudio, y ii) filtración de lixiviados tras el paso del líquido lixivante (agua destilada) a través del perfil de suelo, como se indica en la Figura 5.11.

Figura 5.10. Parte B. a) Esquema del equipo para transporte y conservación de la muestra; b) Partes fabricadas que lo componen: 1- base de transporte, 2- cabeza de transporte, y 3- cabeza de amarre.

Figura 5.11. Parte C. a) Esquema del equipo para ensayos de lixiviación. b) Montaje para ensayos de lixiviación a escala de laboratorio.

5.3.3 Extracción de suelo inalterado

Las columnas para los ensayos de lixiviación se extrajeron *in situ* en las áreas seleccionadas y presentan un promedio de 35 cm de perfil de suelo inalterado que corresponden con la capa activa de meteorización del material. En particular por encima

de esa capa se realizarían las actuaciones necesarias en planes de rehabilitación con el fin de conseguir el crecimiento de vegetación espontánea.

Como se observa en la Figura 5.12, se obtiene un perfil de suelo que alcanza a cubrir los horizontes **C1** y **2C2**; por debajo de ellos se encuentran los horizontes **3C3** (42 – 63 cm) y **4C4** (> 63 cm). Por lo tanto el perfil de suelo inalterado obtenido en la columna presenta las mismas condiciones físicas, químicas y edáficas del suelo representativo de un suelo minero, y cuyas características morfológicas se presentan en la Tabla 5.3.

Figura 5.12. A) Perfil en un depósito de estériles; B) Columna con perfil de suelo inalterado.

Tabla 5.3. Descripción de horizontes C1 y 2C2 del perfil en la columna de suelo inalterado.

Horizonte		Descripción morfológica
C1	0 - 20 cm	Pardo oscuro (10YR3/3) en estado húmedo y pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en seco. Textura franco arenosa. No se aprecian manchas en la matriz del horizonte por estar húmedo. Estructura laminar, gruesa, fuerte. Extremadamente duro; friable; no adherente; no plástico. Muy pocos poros muy finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación discontinua por óxidos de hierro. No calcáreo. Límite neto, plano.
	20 - 42 cm	Pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en estado húmedo y pardo (10YR5/3) en seco. Textura franco arenosa. Ausencia de estructura edáfica; compacta. Muy duro; friable; no adherente; no plástico. Pocos poros finos y medios, intersticiales; porosidad baja. Compactación continua. No calcáreo. Límite neto, plano.
3C3	42 - 63 cm	
4C4	> 63 cm	

5.3.4 Protocolo de ensayos de lixiviación

Con el fin de evaluar la eficacia de la técnica de aplicación de enmiendas para la rehabilitación se suelos mineros se han realizado ensayos de lixiviación en condiciones dinámicas a escala de laboratorio. Estos se basan en someter a las columnas de suelo inalterado a ciclos húmedo-seco mediante la aplicación de riegos periódicos para evaluar el comportamiento hidroggeoquímico de diferentes especies químicas en los lixiviados obtenidos desde las diferentes columnas enmendadas y columnas control.

El diseño conceptual para realizar los ensayos de lixiviación en columnas de suelo minero inalterado a escala de laboratorio se muestra en la Figura 5.13. Se ha considerado un perfil de suelo como mínimo de 30 cm y con un área superficial de 177 cm² (15 cm de diámetro). Con ello se pretenden reproducir la condiciones de los ensayos encontrados en la revisión bibliográfica a esta escala (Camobreco *et al.*, 1996; Demers *et al.*, 2008), ya que en su mayoría se realizan en columnas experimentales de máximo 7 cm de diámetro y desde 10 cm de longitud; es por esta condición que fue necesario el diseño del equipo de extracción de muestras inalteradas, descrito en el apartado 5.3.2, ya que con los dispositivos comerciales que se tienen disponibles no es posible su extracción en el mismo tubo en el cual poder realizarse los ensayos de laboratorio sin recurrir al traspaso de la muestra y alterar sus condiciones.

Figura 5.13. Esquema conceptual para ensayos de lixiviación a escala laboratorio

Las columnas de lixiviación a escala de laboratorio fueron implementadas como una forma de evaluar el potencial de lixiviación y el comportamiento de los suelos mineros tanto enmendados como no tratados bajo condiciones simuladas de meteorización de los minerales presentes. Los datos obtenidos permiten predecir tanto el potencial de liberación de metales desde los residuos mineros y, por lo tanto, alcanzar la

hidrosfera, como la minimización de impactos que podrían obtenerse tras la aplicación de enmiendas al suelo.

En el esquema conceptual (Figura 5.13) se observa que la columna para los ensayos de lixiviación consta de un tubo donde se aloja el perfil de suelo que ha sido introducido mediante su extracción mecánica *in situ* en las zonas de estudio. El tubo utilizado es de metacrilato transparente con diámetro interior de 150 mm, espesor de 50 mm y una longitud total de 600 mm. Este diseño corresponde con las dimensiones recomendadas en estudios realizados por Bradham y Caruccio (1995), Kim (2006), Giedel *et al.* (2000), quienes realizaron diferentes ensayos de laboratorio con muestras de suelos de zonas de mina y con diferente tamaño de partícula para evaluar los efectos de pared y minimizar el flujo preferencial, y concluyeron que el diámetro de la columna debería medir al menos cuatro veces el diámetro de la partícula más grande, así que recomiendan un rango de diámetro para las columnas entre 76,2 mm y 152,4 mm; y una altura entre 305 mm y 915 mm.

Para la realización de los ensayos se le acopla al tubo con la muestra de suelo inalterado un sistema de suministro de agua en la parte superior y un sistema de filtración en la parte inferior. El sistema de simulación de eventos de lluvia consiste de una bomba peristáltica que permite dosificar un volumen de agua con regulación de flujo, y con una salida que permite simular sobre el área superficial del suelo tanto el efecto de aplicación de agua de riego como de los eventos de lluvia.

En la parte inferior se adapta un sistema de filtración con anillos concéntricos plásticos con un dispositivo que permite el drenaje de lixiviados. Entre el suelo y el sistema de filtración se incluye una capa drenante de arena de sílice lavada, de 1,5-2,0 cm para favorecer el frente de humectación y, por otro lado, evitar la obturación de los anillos y poder retener el material grueso.

5.3.5 Simulación de la precipitación

El volumen de agua para la simulación de la lluvia sobre las columnas de lixiviación se ha determinado a partir de los datos de precipitación anual y precipitación máxima mensual durante un período de 5 años (2000–2005) antes del inicio de los

ensayos. La información meteorológica para las estaciones de monitoreo más cercanas a las zonas de estudio se extrae de los registros publicados por el Servicio de Información Agrario de Murcia (SIAM) (Ver **Anexo 5.2**). En la Figura 5.14 se identifican las estaciones meteorológicas de *CA72-Roche* localizada en Cartagena para la zona de El Descargador y la estación *AL62-Cañada Gallego* ubicada en Mazarrón para la zona de San Cristóbal.

Figura 5.14. Localización de estaciones meteorológicas en zonas de estudio: CA72 - Cartagena (El Descargador) y AL62 – Cañada Gallego (San Cristóbal-Mazarrón).

Realizando el tratamiento de los datos de precipitación obtenidos desde <http://siam.imida.es/informeagrometeorológico> para cada estación se obtiene la Figura 5.15 en la que se determina una precipitación anual de 205 L m⁻² en El Descargador y 365 L m⁻² en Mazarrón, de lo que se infiere un valor medio de precipitación mensual de 17,3 y 30,4 L m⁻² para El Descargador y Mazarrón, respectivamente.

Figura 5.15. Precipitación media anual en las zonas de estudio durante el período 2000 – 2005.

segundo período (S12-S21), tratamientos de *efecto residual* y *efecto acumulativo*, las columnas recibieron una cantidad equivalente a 3 años de precipitación en la zona.

5.3.6 Residuos utilizados como enmienda

a) Residuo de la industria porcina

En las columnas de suelo minero inalterado se aplica como enmienda purín de cerdo en estado sólido, el cual proviene de una balsa de deshidratación por evaporación localizada en una granja de cerdos en Mazarrón (Murcia) (Foto 5.4). Presenta baja humedad y buenas características orgánicas con alto contenido de nitrógeno y carbono orgánico, una relación C/N de 12, y condiciones alcalinas (pH: 7,9), las cuales favorecen la humificación de la materia orgánica, contribuyen a la estructura del suelo, y es fuente de nutrientes.

Foto 5.4. Balsa de deshidratación de purines, y muestra sólida de purín aplicado como enmienda en las columnas de suelo minero.

Dosis de aplicación del purín de cerdo

En suelos con bajo contenido de materia orgánica no es suficiente conservar un nivel que, en principio, sea insatisfactorio sino que habrá que aumentar la dosis para enriquecer el suelo. Por ello hay que satisfacer este doble objetivo tras la aplicación de una enmienda orgánica, es decir, aplicar una dosis de corrección para aumentar el nivel de materia orgánica y nitrógeno y otra dosis de conservación para mantener los niveles que se van consiguiendo (Urbano, 2001).

La determinación de la dosis de aplicación de un residuo orgánico al suelo, en este caso purín de cerdo, se basa en el contenido de nitrógeno y para su aplicación se

tiene en cuenta la máxima tasa de aplicación agronómica para uso agrícola de $170 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, establecida por las directrices del Real Decreto RD 261/1996 para zonas declaradas vulnerables, y también por la Directiva 91/676/CEE sobre la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.

En los ensayos aquí planteados se trata de aplicar purín de cerdo sobre un suelo degradado por minería, el cual presenta extremas condiciones de acidez, salinidad y escaso contenido de carbono y nitrógeno. Por esta razón, a la hora de estimar la cantidad de residuo a aplicar en mezcla con el suelo minero se ha considerado calcular una cantidad adicional de nitrógeno con relación al contenido normal que presentan los suelos con diferentes usos en las proximidades de las zonas de estudio. Partimos de la hipótesis de que estamos suministrando al suelo minero una cantidad equivalente para alcanzar estos niveles y adicionalmente la correspondiente a la tasa agronómica.

Tras la revisión de los datos de los mapas de suelos del proyecto Lucdeme llevados a cabo en la Región de Murcia por Alias *et al.* (1997) en suelos con diferentes usos, se ha determinado que a una profundidad media de 18 cm los suelos presentan un contenido medio de nitrógeno de 0,14 %. Con los datos del tamaño de partículas se obtiene la densidad aparente para calcular un contenido medio de nitrógeno por hectárea de $3570 \text{ kg N ha}^{-1}$. Por otro lado, no existe normativa sobre la máxima cantidad de nitrógeno a aplicar en planes de rehabilitación ambiental, por lo que se podría aplicar cualquier cantidad, no obstante a la hora de plantear los ensayos se ha considerado incrementar una cantidad que corresponde a la tasa permitida para uso agrícola ($170 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$).

Finalmente, como se resume en la Tabla 5.4 (ver modelo cálculo en **Anexo II**), se ha determinado aplicar una dosis de nitrógeno equivalente a $3740 \text{ kgN ha}^{-1} \text{ año}$, que corresponde a una relación purín:suelo de 7% p/p, y fue incorporado hasta 10 cm de profundidad en la columna. La cantidad de purín de cerdo adicionada fue de $76 \text{ ton ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, dicha dosis va en concordancia con los valores recomendados por Gergina (2006) para rehabilitación de zonas mineras mediante aplicación de compost a profundidades de 10-20 cm en una cantidad de $70\text{-}150 \text{ ton ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, respectivamente.

Tabla 5.4. Cálculo del contenido purín de cerdo a aplicar en columnas de suelo equivalente a la dosis de nitrógeno/ha-año.

	Profundidad, cm	Ntot %	Kg N ha ⁻¹	g Ntot en columna	g purín en columna
Datos para suelos agrícolas alrededor de zonas de estudio ^a	18	0,14	3571		
Tasa agronómica ^b			170		
Aplicación en columnas	10		2078	3,7	135 (76 ton ha ⁻¹)

^a: Alias, *et al.* (1997); ^b: Directiva 91/676/CEE; Área columna: 177 cm²; g Ntot/kg purín: 27,5

b) Residuo de la industria del mármol

El lodo de mármol utilizado para esta tesis proviene de los procesos de corte y pulido de la piedra ornamental generado en empresas localizadas en el municipio de Cehegín (Murcia), y el cual fue suministrado por el Centro Tecnológico del Mármol (CTM) (Foto 5.5). Estos residuos están constituidos por un fino lodo blanco que está formado por carbonato cálcico con una pureza de un 98 %, y algunas propiedades fundamentales para su utilización como enmienda de suelos ácidos: elevada capacidad de neutralización de la acidez, tamaño de partícula fino, alta capacidad de retención de humedad y moderada solubilidad en agua.

Foto 5.5. Equipo de filtro prensado de residuos de corte y pulido (Izq). Lodo de mármol seco para aplicación en las columnas de suelo minero (der).

Dosis de aplicación de lodo de mármol

El análisis de la cantidad de sulfuro (S) en las muestras de suelo con la presencia de materiales piríticos (FeS₂) puede ser utilizado para calcular de forma teórica la cantidad máxima de acidez que puede ser generada como resultado de la oxidación completa del sulfuro (Sobek *et al.*, 1978; Ahren *et al.*, 1998). Se asume que todo el

sulfuro presente en la pirita es oxidable y se producen 2 moles de ácido sulfúrico por mol de pirita (ecuación 1).

Existen un gran número de métodos para la determinación de sulfuros disponibles oxidables. En este trabajo se ha seguido el método recomendado por Grube *et al.* (1973) y modificado por Sobek *et al.* (1978), mediante el cual la oxidación con peróxido de hidrógeno permite reducir considerablemente el tiempo requerido para que la pirita se oxide a los productos finales (Ver método de análisis en **Anexo II**). Estos resultados generalmente se expresan como % S ó kg H₂SO₄/ton, y los métodos por valoración en laboratorio normalmente lo reportan como mol de acidez/ton. Estos valores permiten estimar los requerimientos de agente neutralizante para amortiguar toda la acidez que puede ser producida y alcanzar valores de pH en el suelo por encima de 5,5. Sin embargo, el pH de los lixiviados deberá estar por encima de pH 5,5, en todo momento, y según Ahren *et al.* (1998) lo ideal sería estar en el rango 6,5-8,5 para eliminar elementos tóxicos de aluminio y metales pesados.

Ahren *et al.* (1998) recomiendan aplicar un factor de pureza, f_p , el cual permite tener en cuenta la corrección en el cálculo del material neutralizante de acuerdo con la pureza del mismo, y de este modo alcanzar la equivalencia en la cantidad determinada para una pureza del CaCO₃ de 100 (100 % material); ya que el cálculo de carbonato equivalente se basa sobre una matriz suelo:material completamente mezclada y que ha reaccionado por completo.

De otro lado, Dear *et al.* (2002), Ahern *et al.* (1998) y Kania *et al.* (1998) también hacen referencia a la necesidad de utilizar un factor de seguridad, f_s , dado que en la práctica no se obtienen fácilmente mezclas homogéneas suelo/agente neutralizante. Se consideran estos excesos de material alcalino para estar seguros de mantener valores de pH > 5,5 en el suelo y generalmente pH > 6,5.

El factor f_s , se ha considerado en el rango 1,5 a 2,0 veces el valor teórico (aunque en Canadá se ha propuesto hasta 3) obtenido para neutralizar la producción de acidez potencial. La efectividad del agente neutralizante está basado en dos factores: a) carbonato de calcio equivalente y, b) tamaño de partícula del material (área superficial). El mínimo factor se aplica para materiales alcalinos con pureza menor del 100 y que presenten baja reactividad, así como tamaño de partícula fina; y el valor máximo se debe considerar para materiales con textura gruesa ($>0,03$ mm) y en sitios ecológicamente sensibles.

En el caso de esta tesis, se ha obtenido que el suelo minero presenta una media de 0,2 % de S, por lo que se ha estimado 12 g kg^{-1} de carbonato cálcico equivalente (EqCaCO_3) para neutralizar la acidez del suelo (Tabla 5.5). En dicho porcentaje se consideró un primer factor de seguridad (f_s), que es dos veces la producción de acidez teórica dado que no se puede garantizar una mezcla homogénea suelo/lodo mármol; y un segundo factor de pureza (f_p), con el cual se alcanza la cantidad equivalente a la cal pura.

Tabla 5.5. Cálculo de carbonato cálcico equivalente, EqCaCO_3 , para neutralizar la acidez potencial con lodo de mármol.

	C1	C2	C3	C4	C5
$\text{meq H}^+ / 100 \text{ g}$	14,01	12,26	13,76	14,63	15,50
%S	0,18	0,15	0,17	0,19	0,21
$\text{mol H}^+ / \text{t}$	111,4	91,2	108,5	118,6	128,6
CaCO_3 máx equiv., g/kg	5,57	4,56	5,43	5,93	6,44
media CaCO_3 equiv.	5,6 g/kg suelo				
CaCO_3 equiv	f_s		f_p		
Dosis a aplicar	5,6	2,0	1,03	12 g LM / kg suelo	

Ci: suelo superficial en columnas;

f_s : factor de seguridad; f_p : factor de pureza

LM: lodo de mármol

5.4 Metodologías de análisis utilizados en los ensayos de lixiviación

5.4.1 Análisis en suelos desde columnas

En las columnas de suelo inalterado sobre las cuales se realizaron los diferentes ensayos de aplicación de enmiendas y en las columnas control se llevó a cabo una caracterización fisicoquímica tanto al comienzo de los ensayos como al final. Tras cada evento de riego semanal, *Si*, también se analizó el suelo en los primeros 2 cm de la columna. En la Figura 5.17 se muestran las secciones sobre las cuales se tomaron las muestras de suelo, al inicio y final, con el fin de analizar los posibles cambios en superficie y a través del perfil durante el período de los ensayos de lixiviación. Tras cada evento de riego se toman muestras de suelo (~40 g) de la superficie (2 cm) de la columna, *Sm*, que corresponden al suelo enmendado. En las tres secciones restantes de la columna de suelo se toman muestras al inicio y final de los ensayos. Así, *Ss*, suelo de contacto con mezcla de enmienda (2 cm); *Spf*, suelo en medio perfil (15 cm) y, *Sp*, suelo en profundidad (30 cm).

Figura 5.17. Secciones de toma de muestras de suelo en columnas de lixiviación.

Las metodologías utilizadas se corresponden con las descritas en el apartado 5.1.3 de preparación y análisis de suelos en las muestras superficiales de las zonas de estudio, con la variación debida al peso de muestra, ya que hay limitaciones para poder extraer muestra desde los primeros centímetros de suelo y mantener mezcla de suelo enmendado para los sucesivos eventos de lixiviación, aún así se conserva la relación suelo:agua para los análisis.

a) pH, CE y Potencial Redox

El pH y potencial redox (Eh) fueron medidos en el extracto de 5 g de suelo en relación 1:2 (suelo:agua) con agitación por 2h, para alcanzar el equilibrio (Peech, 1965). Para la conductividad eléctrica se utilizó una relación 1:5 (Rhoades, 1996).

b) Contenido de metales

El análisis del contenido total de metales (Cd, Cu, Pb y Zn) se realizó mediante digestión ácida (mezcla 50% nítrico:perclórico), según procedimiento sugerido por Risser y Baker (1990).

La fracción soluble de los metales se determinó tomando 5 g de suelo para obtener el extracto en relación 1:5, con agitación durante 6 h; finalmente fue centrifugado y filtrado (suelo:agua desionizada) (Buurman *et al*, 1996).

La fracción biodisponible se determinó de acuerdo con la metodología de Lindsay y Norvell (1978) según el pH del suelo, como está descrito en el apartado 5.1.3. La determinación de las diferentes fracciones descritas se realizó por espectroscopia de absorción atómica en un AAnalyst 800 con horno de grafito (Perkin Elmer) y en un espectrómetro de masas (ICP-MS) modelo Agilent 7500a.; los resultados se presentan en mg (M⁺) kg suelo⁻¹.

c) Carbono orgánico

El contenido de carbono orgánico total (COT) fue medido por descomposición del carbono total a CO₂ por calentamiento a 900 °C, para ello se ha utilizado el equipo TOC-SSM-5000A Shimadzu (Kyoto-Japan).

d) Nitrógeno total

El nitrógeno total se determina por digestión-destilación Kjeldahl siguiendo el método sugerido por Bremner (1996), mediante el cual se determina el nitrógeno constituyente de la materia orgánica del suelo más el nitrógeno de la fracción mineral circunstancialmente en forma de ión amonio. Para ello se realiza una digestión ácida de la muestra, en presencia de mezcla catalizadora, posterior destilación en un equipo

Buche, recogida del nitrógeno existente en ácido bórico, y posterior valoración con ácido clorhídrico 0,1 N en el valorador automático (702 SM Titrino).

e) Carbonatos

Los carbonatos en las muestras de suelo se determinaron por el método volumétrico del calcímetro de Bernard, basado en la medición gasométrica del CO₂ desprendido al atacar el suelo con HCl 4N.

5.4.2 Análisis en lixiviados

La composición química de los lixiviados se determinó en muestras representativas obtenidas para cada evento de lluvia (Si) con agua destilada. Los parámetros químicos analizados se presentan a continuación:

a) Preservación de muestras

Las muestras representativas de lixiviados obtenidas de cada uno de los riegos durante los ensayos se pasaron a través de filtros de 0,45 mm. Una fracción se preservó con HNO₃ a un pH < 2,0 para cuantificación de las especies metálicas, cationes, SO₄²⁻ y Cl⁻, mientras que en otra parte sin preservar se midió el contenido de nitratos (NO₃⁻) y carbono orgánico disuelto (COD) ya que su medición debe realizarse tan pronto como sea posible, de lo contrario se debe utilizar H₂SO₄ para su preservación.

b) pH

Es una medida del balance entre la concentración de iones hidrógeno (H⁺) e hidroxilo (OH⁻) en la solución. Para la medición del pH se utilizaron un electrodo estándar de hidrógeno y un electrodo de referencia; de este modo se determina la actividad (concentración) de los iones hidrógeno en la solución mediante medida potenciométrica (Clesceri *et al.*, 1998). La medición se realizó sobre las muestras antes de filtrar, y para ello se utilizó un equipo GLP21-CRISON.

c) Conductividad Eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) de una solución es una medida de la habilidad de una solución para conducir una corriente eléctrica; dicha propiedad se atribuye a los iones presentes en la solución. La conductividad se mide en una distancia fija entre dos

electrodos inertes de área superficial conocida. La conductancia es directamente proporcional al área superficial del electrodo e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos (Clesceri *et al.*, 1998). La conductividad medida en los lixiviados generados desde suelos mineros mostrará el incremento o disminución del contenido de sólidos disueltos, sulfatos entre otros iones, y metales. La medida se realizó sobre las muestras antes de filtrar. En el sistema internacional de medidas, la conductividad se presenta en dS m^{-1} . El equipo utilizado para la medida de la conductividad fue un CRISON-Basic30.

d) Potencial redox (Eh)

La medida del potencial redox en estudios de drenajes ácidos de mina puede ser útil para estimar la cantidad relativa de ión ferroso (reducido) y de ión férrico (oxidado) existentes; y para predecir si un metal puede solubilizarse o precipitar bajo diferentes condiciones redox (Pourbaix, 1996).

El Eh se midió sobre las muestras antes de filtrar, se expresa en unidades de potencial eléctrico mV, para su determinación se empleó un GLP21-CRISON con electrodo de referencia (Ag/AgCl).

e) Contenido de metales

El análisis de metales en áreas susceptibles de originar drenaje ácido es un parámetro clave en la evaluación del grado de meteorización de los residuos de rocas o estériles de mina. Por lo que los resultados son necesarios para predecir la calidad del agua que podría entrar en contacto con estos residuos y, por lo tanto, para determinar la calidad de las aguas de lixiviados y escurrentía, y como consecuencia en aguas superficiales y subterráneas receptoras de estas aguas que han estado en contacto con residuos mineros.

La determinación se realiza siguiendo lo recomendado para análisis de aguas por Clesceri *et al.* (1998). En el caso de desarrollarse precipitados después de filtrar y acidificar las muestras, deben digerirse éstos tal como se realiza el procedimiento para determinar metales totales mediante digestión ácida (MEND, 2001).

La determinación de los metales Cd, Cu, Pb y Zn se realizó mediante la técnica de espectroscopia por absorción atómica en un AAnalyst800 con horno de grafito (Perkin Elmer), mientras que Fe y Mn se determinaron en un espectrómetro de masas (ICP-MS) modelo Agilent 7500a. Las unidades se presentan en mg (M⁺) L lixiviado⁻¹.

f) Aniones y cationes

El contenido de aniones y cationes presentes en los lixiviados (Na, K, Ca, Mg, NO₃⁻, SO₄²⁻ y Cl⁻), se midió mediante la técnica de cromatografía iónica utilizando un Dionex DX500-ED40. La determinación se realiza siguiendo lo recomendado para análisis de aguas por Clesceri *et al.* (1998).

g) Carbono orgánico disuelto (COD)

En la fracción de las muestras de lixiviados se determinó el contenido de carbono orgánico disuelto mediante un método directo, en el que primero se elimina el Carbono Inorgánico (CI) acidificando con HCl 2M, de modo que todos los carbonatos y bicarbonatos pasan a CO₂ y éste a su vez, posteriormente, se elimina purgando. Para la determinación de COD se utilizó el equipo TOC-V-CSH Shimadzu (Kyoto-Japan).

h) Cálculos de los datos de lixiviados

Las concentraciones medias obtenidas tras los eventos de riego, Ci, se obtienen mediante la expresión (Gascó *et al.*, 2005):

$$C_{media} = (C_i * V_i) / \sum V_i.$$

Para las muestras de suelo inalterado contenido en las columnas previo al montaje de los ensayos en el laboratorio se determinó su peso inicial, ya que cada análisis relaciona el peso de la muestra con el volumen de lixiviados y con el tiempo de lixiviación.

Para efectos de balances de masa se hace uso de los datos de volumen de lixiviado correspondiente a cada evento de lixiviación y el peso de suelo contenido en cada columna de ensayo, expresándose en términos de mg (M⁺) kg suelo⁻¹.

i) Aplicación del modelo geoquímico MINTEQ a los lixiviados

Se trata de un modelo de especiación de equilibrio químico que puede ser utilizado para calcular la composición de equilibrio de soluciones acuosas diluidas en el laboratorio o en sistemas acuosos naturales. En este caso fue utilizado para la evaluación de la calidad de lixiviados obtenidos en cada ciclo húmedo/seco realizado en las columnas de suelo. Específicamente se puede obtener información de especiación de metales, índices de saturación, actividades, solubilidad etc. La geoquímica de los lixiviados obtenidos de cada una de las columnas de lixiviación y en los diferentes tratamientos, se procesaron mediante la base de datos del programa geoquímico MINTEQ (versión 2.50) (Gustafsson, 2006), considerado como el más adecuado para el análisis de la especiación de metales.

Este programa requiere como datos de entrada las condiciones de pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, concentración de las diferentes sustancias presente en los lixiviados: metales, aniones, cationes, de forma tal que el programa puede estimar las concentraciones y actividades de las especies acuosas más importantes en los lixiviados, lo que permite calcular si un mineral, ó los minerales secundarios presentes en el suelo minero dentro de las columnas se encuentran precipitados o en disolución en función del cálculo del índice de saturación, de la especiación obtenida y de las propiedades termodinámicas de los minerales involucrados en la disolución.

El índice de saturación (IS) para una solución acuosa con respecto a un mineral sugiere las fases que pueden controlar la calidad del agua de poro en el suelo de estudio, e indica la tendencia termodinámica para precipitar o para disolver ciertas fases. El **IS** está definido como (Alpers y Nordstrom, 1999):

$$\mathbf{IS = \log (IAP / K_{sp})}$$

Donde:

IAP: es el producto de actividad del ión calculado de la muestra de agua

K_{sp}: es la constante del producto de solubilidad teórico de los sólidos de interés, ambos ajustados a la temperatura de la muestra.

- Un valor negativo, $IS < 0$ ($IAP < K_{sp}$), significa que la solución está *insaturada* con respecto a una fase sólida (mineral) particular y que la fase sólida podría tender a disolverse si está presente.
- Un valor positivo, $IS > 0$ ($IAP > K_{sp}$), significa que la solución está *sobresaturada*, y la tendencia de un mineral a precipitar bajo esas condiciones.

Valores cercanos a cero, $-0,005 < IS < 0,005$, indica condiciones de aparente equilibrio en la solución y puede ó precipitar ó disolverse.

5.5 Tratamiento estadístico de datos

Las pruebas para comprobar la homogeneidad de la varianza y la normalidad de las variables y el análisis estadístico de los resultados obtenidos para las diferentes muestras de suelos y aguas se realizaron mediante el programa SPSS Statistics versión 17.0 para Windows. La estadística descriptiva (media, mediana, desviación estándar y rango) de las diferentes variables en muestras de suelo y lixiviados se determinó en el programa Excel para Windows.

Antes de realizar el análisis estadístico, se evaluó la distribución del conjunto de datos utilizando el método de Kolmogorov-Smirnov, cuando la distribución no era normal, los datos fueron transformados logarítmicamente (Romic y Romic, 2002).

En los datos obtenidos para las muestras de suelo enmendado y lixiviados la distribución del conjunto de datos aplicando Kolmogorov-Smirnov y la transformación de las variables se obtuvo distribución no normal, por lo que el análisis estadístico se realizó empleando el método para pruebas no paramétricas U de Mann-Whitney.

Para evaluar las interrelaciones entre las propiedades físico-químicas y los metales de interés tanto en las muestras de suelo como en lixiviados se utilizó el método para pruebas no paramétricas la matriz de correlaciones Rho de Spearman (Análisis de correlación lineal). Se consideraron los niveles de significancia $p < 0,05$, $p < 0,01$ y $p < 0,001$, mostrándose en la matriz los valores con $p < 0,001$.

El análisis de la influencia de las variables interrelacionadas de todo el conjunto de datos en las muestras de suelo y lixiviados se cuantificó por el método de Análisis de Componentes Principales (*PCA*). Con este análisis se pretendió evaluar la influencia de cada tratamiento (control, purín, lodo de mármol) y las dosis de las enmiendas (dosis inicial, efecto residual y efecto acumulativo) sobre la calidad de los lixiviados.

La base de este método es que permite las asociaciones entre variables, reduciendo la dimensión de la matriz de datos. Esto se logra mediante la diagonalización de la matriz de correlaciones que transforma las variables originales en el mismo número de las no correlacionadas denominados PCs. Los valores propios

(*Eigenvalues*) de los PCs son una medida de su varianza, la participación de las variables originales está dado por las cargas (*factor load*) y las observaciones individuales transformadas se denominan puntuaciones (*factor score*) (Helena *et al.*, 2000). Este método proporciona información sobre los parámetros más significativos que describen el comportamiento de todo el conjunto de datos, mediante una reducción de los mismos con una pérdida mínima de información (Abollino *et al.*, 2002). Los primeros componentes principales (PC) se obtienen de la matriz de datos con rotación Varimax (Kaiser, 1958), que redistribuye la varianza de cada variable de manera que contribuye fuertemente a cada uno de los componentes y poco a los demás.

CAPÍTULO 6

ESTUDIO GEOQUÍMICO EN LAS ZONAS DE ESTUDIO

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en las zonas de estudio seleccionadas, Distrito Minero de Mazarrón y la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, localizadas en la Región de Murcia. El estudio geoquímico se basó en la determinación de las principales propiedades y características fisicoquímicas de las muestras obtenidas a partir de unas mallas de muestreo dispuestas sobre los suelos aluviales del área de influencia de cada una de las zonas seleccionadas, incluyendo los diferentes depósitos de lodos (también conocidos como balsas) identificados dentro de las mismas zonas; el detalle del diseño de las mallas se especifica en el Capítulo 5.

Las muestras representativas de los suelos mineros fueron tomadas a dos profundidades, en la capa superficial entre 0-10 cm y a una profundidad entre 30-35 cm. Los resultados de las determinaciones geoquímicas fueron utilizados para realizar su distribución espacial, lo que permitió conocer el estado actual de la contaminación superficial, identificar la localización de las potenciales fuentes de contaminación y evaluar los riesgos que suponen estas condiciones geoquímicas. En este capítulo también se muestran los principales estadísticos descriptivos de las diferentes variables analizadas, así como las posibles correlaciones entre los mismos.

Bajo el punto de vista de la problemática ambiental de estas zonas y como base para la consecución de los objetivos de esta tesis doctoral, en primer lugar se plantea la necesidad de estudiar el comportamiento geoquímico de los diferentes parámetros físico químicos en las muestras de suelo superficial. Los resultados de este estudio permitieron incrementar el conocimiento del potencial de lixiviación de los contaminantes bajo condiciones críticas de precipitación (Capítulos 8 y 9). Además, permitió estudiar las condiciones geoquímicas en períodos secos en los que sucede la formación de costras o

eflorescencias salinas por la migración de las sales hidratadas solubles, producto de la oxidación de sulfuros en períodos húmedos (Capítulos 7).

6.1. Distribución espacial de las muestras de suelo aluvial

En la Figura 6.1 y Figura 6.2 se presentan los mapas con las mallas de muestreo para la toma de muestras de suelo aluvial en las zonas de estudio de Mazarrón y El Descargador, respectivamente.

Figura 6.1. Malla de puntos de muestreo en el Distrito Minero de Mazarrón en el sector conocido como el Cerro de San Cristóbal.

La malla de muestreo de 100 m x 100 m aplicada sobre la superficie de influencia en las zonas de estudio dio como resultado un tamaño muestral de $n=56$ para la zona de Mazarrón en el entorno del Cerro San Cristóbal-Rambla Las Moreras con un área superficial de 826 364 m², y de $n=26$ en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión en la zona El Descargador-Rambla Las Matildas para un área superficial de 291 931 m².

En el caso de los depósitos de lodos la malla de muestreo se redujo a 50 m x 50 m, y se tomaron las muestras de suelo de igual forma que en la malla del área de estudio, en superficie (0-10 cm) y profundidad (30-35 cm).

6.2. Características de las muestras de suelo superficial en las zonas de estudio

6.2.1 Análisis granulométrico

Los resultados del análisis granulométrico obtenido para las muestras superficiales y en profundidad tomadas en las zonas de estudio, Tabla 6.1, muestran que en estas zonas afectadas por minería, en su gran mayoría, la textura es franco-arenosa, ya que predominan las partículas de tamaño arena y limo, con valores muy similares en la capa superficial (0-10cm) y en profundidad (30-35cm). De igual modo, presentan un bajo contenido en arcilla, del 16 % y 7 % en Mazarrón y Descargador, respectivamente; a la vez que presentan muy alto contenido de arena (62 % y 71 %), lo que los hace moderadamente permeables y con una baja capacidad de retención de agua.

Tabla 6.1. Parámetros estadísticos descriptivos para el tamaño de partículas obtenido en las muestras de superficie y profundidad.

	%	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
		Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
	(n = 56)								
Mazarrón	Arena	88	20	62	15	90	8	61	18
	Limo	69	7	22	13	84	1	23	16
	Arcilla	33	1	16	7	49	1	17	9
	%	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
		Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
	(n = 26)								
Descargador	Arena	90	17	71	17	87	12	63	19
	Limo	54	8	23	13	77	10	29	16
	Arcilla	34	1	7	7	34	2	9	8

La distribución espacial en superficie mostrada en la Figura 6.3 para las partículas de arena, limo y arcilla, muestra que estas fracciones varían debido al grado de

meteorización de los materiales y la posición topográfica en las zonas de estudio. Por ejemplo, las muestras que se encuentran en las áreas con elevada pendiente presentan texturas más gruesas y en pendientes más bajas texturas más finas, ya que han sido sometidas a procesos de erosión hídrica que causan el lavado de material fino y sedimentos en los suelos aluviales.

Figura 6.3. Distribución espacial del contenido de arena, limo y arcilla de las muestras superficiales (0-10 cm) en las zonas de estudio: A) Mazarrón (n=56) y B) El Descargador (n=26).

6.2.2 pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en suelos superficiales

Los valores que se presentan en la Tabla 6.2 obtenidos para las dos zonas de estudio muestran una gran similitud en cuanto a los valores máximos y mínimos de pH, CE y Eh en las muestras tomadas en superficie (0-10 cm) y en profundidad (30-35 cm). Sin embargo, los valores medios y la desviación estándar muestran una gran heterogeneidad en las muestras, lo cual es debido al arrastre de materiales tanto de los depósitos de lodos como de los estériles mineros, lo que hace que varíen las propiedades edáficas en un espacio de pocos metros.

Tabla 6.2 Parámetros estadísticos descriptivos para pH, CE y Eh en muestras superficiales

			superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Mazarrón	(n = 56)	pH (1:1 H ₂ O)	8,22	1,64	3,74	2,05	8,39	1,66	3,86	2,29
		pH (1:1 KCl)	7,39	1,08	3,36	1,91	8,14	1,14	3,49	2,12
		CE (1:5) dS m ⁻¹	10,82	0,15	3,73	2,64	11,59	0,14	3,87	2,53
		Eh (1:1 H ₂ O) mV	640	179	450	116	667	147	464	132
			superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Descargador	(n = 26)	pH (1:1 H ₂ O)	7,56	1,99	3,64	1,43	7,75	2,15	3,72	1,47
		pH (1:1 KCl)	7,25	1,77	3,34	1,38	7,53	1,95	3,40	1,43
		CE (1:5) dS m ⁻¹	10,28	0,12	2,57	2,42	9,50	0,13	3,30	1,81
		Eh (1:1 H ₂ O) mV	584	133	439	105	627	158	449	113

Los valores de pH en agua varían en un rango entre 1,64 y 8,39 para Mazarrón y entre 1,99 y 7,75 en El Descargador, con valores medios de pH de 3,86 y 3,72, respectivamente. En general se encontraron valores de pH menores que 4,0 en un 80 % de las muestras en Mazarrón y el 77 % en El Descargador. Dichos valores manifiestan condiciones de extrema acidez, producto de la liberación de protones producidos por la oxidación permanente de sulfuros metálicos con la presencia de agua y oxígeno, y como consecuencia la generación de aguas ácidas en la cuenca de drenaje.

La conductividad eléctrica presenta valores en un rango entre 0,15 – 11,6 dS m⁻¹ en Mazarrón, y entre 0,12 – 10,3 dS m⁻¹ en El Descargador, y valores medios de 3,9 y 3,3 dS m⁻¹, respectivamente. Se encontraron valores de CE >4,0 (moderadamente salinos según Soil Survey Staff (1993)) en un 43 % de las muestras en Mazarrón y el 19

% en El Descargador. Los valores de alta salinidad corresponden con pHs ácidos, ya que en estas condiciones las sales hidratadas presentan una mayor solubilidad.

En la Figura 6.4 se observa que en la zona de Mazarrón en el área de tonos más claros (noroeste) es donde se presentan los valores de pH básico ($> 7,0$) en un 14 % de las muestras, igualmente en esta zona existe baja conductividad y condiciones reductoras, correspondiendo con un área sobre la que había sido incorporado una capa de suelo natural para potenciar su uso agrícola.

Figura 6.4. Distribución espacial del pH, conductividad eléctrica y el potencial redox en la zonas de estudio en las muestras superficiales (0-10cm) A) Mazarrón y B) Descargador.

Para la zona de El Descargador las áreas con tendencia a pHs básicos se observan en la parte Norte donde se inicia la Rambla de Las Matildas, donde se producen aportes de pequeños cerros con formaciones de roca calcárea y cubiertos por vegetación.

En la zona Norte para Mazarrón y Sur en el Descargador predominaron las actividades de beneficio de los minerales en épocas activas de explotación, y es donde se observan las áreas con mayor grado de meteorización-oxidación. Espacialmente estas áreas corresponden con los valores de pH más bajos, salinidad alta y condiciones más oxidantes, para Mazarrón (pH~1,6; CE~10,8 dS m⁻¹; Eh~640 mV) y para El Descargador (pH~1,7; CE~11,6 dS m⁻¹; Eh~660 mV). Estas condiciones evidencian que estos materiales han sido acidificados a lo largo del tiempo debido a la oxidación permanente de estériles de sulfuros metálicos debido al beneficio de los minerales como pirita (FeS₂), galena (PbS) y blenda (ZnS).

Esta acidez y salinidad de los estériles mineros restringe el crecimiento y establecimiento de la vegetación. El crecimiento vegetal normal puede ser alcanzado en un rango de pH de 5 a 7, pero a valores de pH < 3 y por encima de pH > 9 suponen efectos adversos sobre el mismo. Por lo general, todas las especies vegetales son capaces de sobrevivir en condiciones de CE en un rango de 0-2 dS m⁻¹. No obstante, algunas especies presentan cierta habilidad para tolerar contenidos salinos más elevados, soportando valores en un rango de 4-8 dS m⁻¹ (Gemmell, 1981; Williamson *et al.*, 1982). Por estos motivos, diferentes estudios sobre recuperación de suelos degradados recomiendan la aplicación de materiales alcalinos para ajustar las condiciones de pH, CE y Eh antes de plantación de especies para el establecimiento de una vegetación sostenible.

6.2.3 Contenido de nitrógeno, carbono orgánico y carbonatos en suelos superficiales

En la Tabla 6.3 se observa que el valor medio del contenido de nitrógeno encontrado en las zonas de estudio fue de 0,04 % y 0,01 % para Mazarrón y El Descargador, respectivamente. Por ello se consideran pobres en nitrógeno, lo cual es fue de esperar por la procedencia de los residuos mineros. Algo más del 60 % de las

muestras estudiadas en Mazarrón y del 96 % en El Descargador se encuentra por debajo de 0,03 % de nitrógeno, lo que se consideran niveles extremadamente pobres según la Soil Survey Staff (1993).

Con respecto al contenido de carbono orgánico, al igual que para el nitrógeno, éste presenta valores bajos. Un 71 % y 77 % de las muestras en superficie están por debajo del 0,5 % en Mazarrón y El Descargador, respectivamente. Además, se sabe que el contenido de materia orgánica en superficie de suelos cultivados del mediterráneo suele variar entre el 1 y 3%; mientras que en las zonas de estudio se encontró un máximo de 2,21 % y 1,13 % de materia orgánica para Mazarrón y El Descargador, respectivamente, por lo que se pueden clasificar, en general, estas áreas mineras, como deficientes en el contenido de materia orgánica, a pesar de observarse algunos puntos muestrales con niveles normales de materia orgánica.

En resumen, se puede afirmar que el contenido de COT y N_{total} son bajos y son el resultado del aporte de materia orgánica procedente de la escasa colonización de vegetación espontánea en los alrededores de los puntos de muestreo. Estos valores están en consonancia con la procedencia de estos residuos, mena de mineral sobre la que se han aplicado diversos procesos físico-químicos para su explotación y beneficio.

Tabla 6.3 Estadísticos descriptivos para el contenido de nitrógeno, carbono y carbonatos en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales.

		superficie, 0-10 cm					profundidad, 30-35 cm			
		<i>n</i> = 56	Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
		g kg ⁻¹								
Mazarrón	N_{total}	g kg ⁻¹	1,76	0,00	0,37	0,38	1,76	0,00	0,37	0,38
	COT	g kg ⁻¹	38,1	0,45	6,60	9,60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	CaCO₃	g kg ⁻¹	196,6	0,0	16,0	33,2	264,8	0,0	17,9	42,1
		superficie, 0-10 cm					profundidad, 30-35 cm			
		<i>n</i> = 26	Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
		g kg ⁻¹								
Descargador	N_{total}	g kg ⁻¹	0,73	0,06	0,14	0,13	0,97	0,05	0,16	0,18
	COT	g kg ⁻¹	19,5	1,0	3,5	4,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	CaCO₃	g kg ⁻¹	58,7	0,0	6,9	11,1	20,0	0,0	4,2	4,3

En cuanto a la presencia de carbonatos, éstos presentan también muy bajo contenido, prácticamente despreciable en la mayoría de las muestras en ambas zonas, obteniéndose un valor medio en superficie de 16 g kg⁻¹ y 7 g kg⁻¹ para Mazarrón y El

Descargador, respectivamente. Sólo 2 puntos de muestreo en Mazarrón tienen valores de 13 y 19 % de CaCO_3 , valores considerados como medios para suelos normales.

Dada la falta de carbonatos heredados de los materiales parentales de los estériles de mina y lodos de flotación/concentración, los suelos mineros tienen una capacidad de amortiguación para neutralizar la acidez almacenada y el potencial de generación de acidez muy pobre.

6.3. Contenido de metales en suelos aluviales

6.3.1 Metales pseudo-totales

Los resultados de los análisis de metales pseudo-totales (Pb, Cu, Zn y Cd) indicaron que las zonas de estudio existen elevadas concentraciones tanto en superficie (0-10cm) como en profundidad (30-35cm), especialmente en Zn y Pb (Tabla 6.4), lo que era de esperarse por estar asociados con el beneficio de pirita, blenda y galena en estas zonas mineras, ya que la galena (PbS) es considerado un mineral fuente de Pb y Cu mientras que la blenda (ZnS) está relacionada con el aporte de Zn y Cd. Como se puede observar en la Tabla 6.4., la mayor abundancia en Cd, Cu, Pb y Zn se encontró en la zona de El Descargador, y en ambas zonas se evidencia una gran heterogeneidad en el contenido de metales, como se corrobora con los valores medios y la desviación estándar.

Tabla 6.4. Estadísticos descriptivos para el contenido de *metales pseudo-totales* en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales

		<i>n</i> = 56	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Mazarrón	Cd	mg kg ⁻¹	52,20	0,17	10,53	12,74	40,33	0,19	9,47	10,41
	Cu	mg kg ⁻¹	1313	12,5	234	282	2037	12,49	323	404
	Pb	mg kg ⁻¹	21489	1563	8370	5438	35746	653	10630	8043
	Zn	mg kg ⁻¹	16286	32,4	3717	2919	14628	22,2	3960	3356
		<i>n</i> = 26	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Descargador	Cd	mg kg ⁻¹	38,97	0,47	10,64	11,39	62,79	0,23	13,24	13,62
	Cu	mg kg ⁻¹	486	51,1	221	117	1128	34,51	259	218
	Pb	mg kg ⁻¹	27514	2738	11107	7404	31385	3699	12752	8092
	Zn	mg kg ⁻¹	15206	3203	7713	3477	19426	4009	8164	3726

Realizando un análisis comparativo entre los valores encontrados en éstas zonas de influencia minera y los suelos naturales de sus alrededores en la Región de Murcia, se puede observar que superan significativamente y por varios órdenes de magnitud los niveles de referencia reportados por Martínez-Martínez (2009) para la Región de Murcia (Zn: 76,2; Pb: 53; Cu: 40,2 y Cd: 0,2 en mg kg⁻¹).

Para las dos zonas en estudio, y según la legislación Holandesa (NMHPPE, 1994) las concentraciones pseudo-totales de Pb y Zn superan en 10 órdenes de magnitud los valores para realizar una inmediata intervención en la zona. En el caso del Cu se sobrepasan ligeramente estos valores límite, (Zn: 720, Pb: 530, Cu: 190, Cd: 12 en mg kg⁻¹). Por otro lado, las concentraciones de Zn y Pb superan los límites máximos para el establecimiento de sitios comerciales e industriales según la legislación Canadiense (ICEQC, 1991) (Zn: 1500, Pb: 1000, Cu: 500, Cd: 20 en mg kg⁻¹).

En la Tabla 6.4 se observa que la contaminación más alta está asociada al contenido de Pb seguido por Zn>>Cu>Cd, tanto en superficie como en profundidad, con una tendencia a disminuir en profundidad, a excepción del Pb. Obteniéndose en superficie valores (máximos y media) para la zona de Mazarrón de Pb (21489; 8370), Zn (16286; 3717), Cu (1313; 234) Cd (52,2; 10,5) en mg kg⁻¹, y en la zona de El Descargador de Pb (27514; 11107), Zn (15206; 7713), Cu (486; 221) Cd (38,9; 10,6) en mg kg⁻¹.

Este rango de valores de concentración de metales también fue encontrado por Oyarzun *et al.* (2011) en las áreas de San Cristóbal- Los Perules y Pedreras Viejas en el Distrito Minero de Mazarrón, y por Navarro *et al.* (2008) en estudios de la zona minera del Cabezo Rajao; Zanuzzi (2007) en las áreas mineras de El Lirio y Brunita y Conesa (2005) en las áreas de El Gorguel y Belleza, las cuales son zonas mineras localizadas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, muy próximas a la zona de El Descargador.

La acusada contaminación ambiental asociada a los altos contenidos de Pb y Zn, proviene, por tanto, de la fácil alteración supergénica y erosión tanto de los materiales apilados en las escombreras, como de los materiales esparcidos en todo el área circundante, y su posterior transporte por las aguas de escorrentía, que los arrastra a través de canales de drenaje a lo largo de las ramblas tanto en suspensión como en

disolución hacia áreas topográficamente más deprimidas, en el caso de Mazarrón en Las Moreras y en El Descargador en Las Matildas.

La distribución espacial del contenido pseudo-total en las muestras superficiales (0-10 cm) para Cd, Cu, Pb y Zn se presenta en las Figuras 6.5 y 6.6 para la zona de Mazarrón y El Descargador, respectivamente.

La distribución espacial para el **Plomo** en la zona de El Descargador muestra que la concentración de Pb es heterogénea (Figura 6.5), y se identifican áreas con alto contenido en la zona norte, alrededor de los puntos D4 y D9 donde inicia la Rambla de Las Matildas, y al Sur en los puntos D13, D16 y D24 en los cuales se tiene influencia directa del depósito de lodos El Descargador. Por su parte, la máxima concentración de Pb se encontró alrededor del punto D9 (27490 mg kg^{-1} ; pH: 7,5; CE: $1,99 \text{ dS m}^{-1}$). En el resto de muestras el aporte proviene de otros 4 depósitos de lodos, escorias y pilas de estériles mineros.

Para la zona de Mazarrón, en la distribución espacial del Plomo se identifican claramente áreas que presentan altos contenidos de este metal distribuidas con gran predominio en el sector este de la zona de estudio, y corresponden con áreas de influencia directa de los diferentes depósitos de lodos y grandes pilas de material estéril. Los contenidos máximos, muy similares entre sí, se encontraron al Noroeste, en el punto M7 (21415 mg kg^{-1} ; pH: 3,2; CE: $2,3 \text{ dS m}^{-1}$), y al Suroeste, en el punto M40 (21489 mg kg^{-1} ; pH: 2,3; CE: $8,0 \text{ dS m}^{-1}$).

Los valores mínimos de Pb en ambas zonas de estudio superan en un orden de magnitud los límites máximos para declarar un suelo como contaminado.

La distribución espacial del **Zinc** en la zona El Descargador indica que en el área norte es donde se presenta la máxima concentración de Zn (Figura 6.5), la cual coincide con el sentido de la pendiente y el área de drenaje hacia Las Matildas, mostrando con ello la alta movilidad de este elemento, con concentraciones elevadas en toda el área alrededor de los puntos D1, D2, D3, D9 y D10, con un máximo alrededor del punto D2 (15207 mg kg^{-1} ; pH: 3,0; CE: $6,65 \text{ dS m}^{-1}$).

Figura 6.5: Distribución espacial del contenido pseudo-total para **Pb** – **Zn** en suelo superficial (0-10 cm) en Mazarrón (Iza.) v El Descargador (der.)

Figura 6.6: Distribución espacial del contenido pseudo-total para **Cd – Cu** en suelo superficial (0-10 cm) en Mazarrón (Izq.) y El Descargador (der.)

En la zona de estudio de Mazarrón, la distribución de Zinc muestra que las altas concentraciones se concentran en el sector centro-oriental alrededor de los puntos M14, M21 M27 y M43, con un máximo en el punto M21 (16285 mg kg^{-1} ; pH: 2,2; CE: $5,9 \text{ dS m}^{-1}$). Por otro lado, se observa que los contenidos máximos de Zn, identificados en tonos azules, están predominando en las áreas de drenajes que van desde altas pendientes en sentido norte a sur por el sector oriental, llevando la contaminación hacia la Rambla de Las Moreras.

Las áreas con tono azul claro exhiben valores inferiores a 1500 mg kg^{-1} que es el límite máximo para suelos de uso industrial, y corresponden al 27 % del total de los puntos.

La distribución en superficie de la concentración de **Cadmio** a lo largo de la zona de El Descargador (Figura 6.6) muestra que espacialmente los máximos contenidos de Cd están presentes en la zona norte en la Rambla de Las Matildas, coincidiendo con los valores más altos del contenido total de Zn. De igual modo, se encontraron las concentraciones de Cd más altas en los puntos D1, D2 y D3, con el máximo correspondiendo con el punto D1 ($38,9 \text{ mg kg}^{-1}$; pH: 5,3; CE: $1,9 \text{ dS m}^{-1}$).

A diferencia de Pb, Zn y Cu, para el Cd se encontró que a lo largo del área centro-sur de la zona de estudio El Descargador la concentración total de este elemento no representa riesgos por toxicidad con valores $< 12 \text{ mg kg}^{-1}$, que representan el 65 % de las muestras.

Para la zona de Mazarrón, la distribución del Cadmio muestra que los altos contenido de este metal están focalizados en la zona centro, a lo ancho de la zona de estudio, en los puntos M21, M22, M27 y M17, obteniéndose la máxima concentración alrededor del punto M22 ($52,2 \text{ mg kg}^{-1}$; pH: 1,8; CE: $10,8 \text{ dS m}^{-1}$). Se evidencian claramente dos zonas en los tonos más claros al norte y sur de la zona de estudio, y en las cuales se encontraron concentraciones inferiores a 12 mg kg^{-1} , correspondientes al 75 % del total de los puntos muestreados.

Con respecto a la distribución espacial del **Cobre**, en la zona de estudio de El Descargador los contenidos más altos se encuentran en la área opuesta al Cd - Zn y similar al Pb, específicamente en la zona sur alrededor de los puntos D11, D24 y D26 muy próximos al depósito El Descargador (Figura 6.6). El máximo contenido de Cu se obtiene en el punto D24 (486 mg kg^{-1} ; pH: 3,2; CE: $4,2 \text{ dS m}^{-1}$). Contrariamente al Cd y el Zn, la zona de la Rambla Las Matildas presenta los contenidos más bajos en Cu. Sin embargo, en la totalidad de las muestras el contenido es inferior a 500 mg kg^{-1} límite para suelos de uso industrial, y el 62 % de los puntos requiere intervención para su recuperación.

La distribución espacial del Cobre en la zona de Mazarrón muestra que los contenidos más altos de Cu están localizados en un sector pequeño al Sur en la cuenca de drenaje hacia la Rambla de Las Moreras, alrededor de los puntos M34, M40, M45 y M48, coincidiendo con concentraciones altas de Pb, cuya máxima concentración se encontró en el punto M34 (1312 mg kg^{-1} ; pH: 4,0; CE: $2,4 \text{ dS m}^{-1}$).

En la Figura 6.6. se evidencian claramente dos zonas con los tonos más claros, al Norte y Centro de la zona de estudio, y en las cuales se encontraron concentraciones de cobre inferiores a 190 mg kg^{-1} , correspondientes al 61 % del total de los puntos muestreados, y para los que se requiere intervención para su recuperación. Por su parte, para uso industrial ($< 500 \text{ mg kg}^{-1}$) 91 % de los puntos muestreados cumpliría con la concentración máxima exigida..

6.3.2 Metales solubles en agua

El bajo contenido de carbonatos, junto con una textura franco-arenosa y pHs muy ácidos, hacen prever que los metales pueden encontrarse de forma significativa en la fracción soluble en agua.

En cuanto a la fracción soluble de los metales, es importante destacar que los valores máximos se encuentran en el orden $\text{Zn} \gg \text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Cd}$ (Tabla 6.5), de igual modo que sucedía con el contenido total. Los elevados contenidos, sobre todo de Zn y Cd) implican un alto riesgo a nivel ambiental, ya que son los que presentan un potencial

de lixiviación y, por tanto, fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Sin embargo, los valores promedio y la desviación estándar sugieren que hay una gran heterogeneidad en las zonas de estudio, lo cual es debido a la gran heterogeneidad en cuanto al tamaño de partículas en los materiales almacenados en toda el área, y las condiciones de pH y salinidad.

Tabla 6.5 Estadísticos descriptivos para el contenido de *metales solubles* en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales

		<i>n</i> = 56	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Mazarrón	Cd	mg kg ⁻¹	36,38	0,0	4,40	7,90	112	0,0	6,50	16,34
	Cu	mg kg ⁻¹	139	0,04	14,5	27,0	221	0,01	17,8	35,6
	Pb	mg kg ⁻¹	323	0,10	11,0	42,9	273	0,02	10,5	36,1
	Zn	mg kg ⁻¹	9565	0,13	1114	1692	10815	0,02	1184	1949
		<i>n</i> = 26	superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Descargador	Cd	mg kg ⁻¹	16,72	0,02	1,91	3,99	18,91	0,03	3,46	5,26
	Cu	mg kg ⁻¹	85,8	0,02	4,49	16,68	82,4	0,05	4,95	16,0
	Pb	mg kg ⁻¹	18,0	0,13	7,91	5,77	15,2	0,25	7,08	4,71
	Zn	mg kg ⁻¹	4363	3,38	405	912	3670	5,42	598	944

Se observa gran diferencia en la fracción soluble en agua para Pb, Cu y Cd, siendo muy superiores en Mazarrón frente al El Descargador.

En ambas zonas se encuentra que en la fracción soluble de los metales no hay diferencias significativas entre las muestras en superficie y en profundidad. La mayor concentración de metales solubles en agua se ha encontrado para el Zn en ambas zonas, con diferencias significativas con respecto al contenido en Cu, Pb y Cd. Los valores máximos obtenidos para el Zn fueron 9565 mg kg⁻¹ y 4363 mg kg⁻¹, para Mazarrón y El Descargador, respectivamente.

El porcentaje de la fracción soluble con respecto al contenido total de los metales, calculado con los valores promedio, mostró que la solubilidad de los metales en la zona de Mazarrón es mayor que en El Descargador, siguiendo el orden Cd(42%) > Zn(30%) >> Cu(6%) > Pb(0,1%); por su parte en la zona de El Descargador el orden fue de Cd(18%) > Zn(5%) > Cu(2%) > Pb(0,1%). De estos resultados se puede concluir

que el elemento más móvil es el Cd seguido por el Zn, los cuales pueden ser movilizados a través del perfil del suelo y/o por escorrentía, bajo las condiciones predominantes de alta acidez y salinidad en los suelos mineros estudiados.

En la zona de El Descargador, se encontró para el Cd que en las áreas de pH ácido ($< 4,5$) correspondientes al 80 % de las muestras, el porcentaje de Cd soluble es del orden del 25 % del total, mientras que en las áreas de pH neutro (> 6) es inferior al 2 %. Con respecto al Zn, para pH ácidos el porcentaje de Zn soluble es del 5,4 % del total y para pH neutros es menor al 0,7 %.

Para la zona de Mazarrón, los resultados obtenidos para el Cd muestran que el 82 % de las muestras presentan pH ácidos y en los que el Cd soluble es del orden del 40 % del total. Por otro lado, para las áreas con pH neutro es casi nulo (0,3 %). Con respecto al Zn, para pH ácidos el porcentaje de Zn soluble es del 32 % del total y para pH neutros es del 3,3 %.

Lo comentado anteriormente refleja la enorme importancia que tiene el pH en la solubilidad y disponibilidad de los metales en el suelo, siendo éste uno de los principales parámetros a tener en cuenta a la hora de planificar acciones de restauración en sitios contaminados por metales pesados.

Aguilar *et al.* (2004) resumen las concentraciones máximas de metales extraíbles en agua para un suelo normal: Cd(0,03); Cu(0,7); Pb(1,0) y Zn(0,5) en mg kg^{-1} . Al compararlos con los valores medios obtenidos para Cd, Cu, Pb y Zn en ambas zonas de estudio (Tabla 6,5), se concluye que la fracción soluble en todos los elementos sobrepasa en varios órdenes de magnitud estos niveles, y significativamente en Zn, lo que supone un alto riesgo de lixiviación de Cd, Pb y Zn en suelos con pHs muy ácidos y condiciones oxidantes, condiciones que predominan a lo largo y ancho de las zonas mineras estudiadas.

6.3.3 Metales biodisponibles

En la Tabla 6.6 se resumen los estadísticos descriptivos para el contenido de metales biodisponibles extraídos con EDTA/DTPA. Las concentraciones más altas, al

igual que en los casos de las concentraciones totales y solubles en agua, se encontraron para Zn y Pb, tanto en superficie como en profundidad. La máxima concentración de Zn biodisponible fue de 11702 mg kg⁻¹ para Mazarrón y 4332 mg kg⁻¹ en El Descargador. Destacar que dada la gran heterogeneidad en las muestras se observaron diferencias significativas en los valores medios en Pb y Zn para las dos zonas de estudio.

La determinación del porcentaje de la fracción biodisponible con respecto al contenido total de los metales indicó que, para el total de las muestras analizadas, la biodisponibilidad de los metales en la zona de Mazarrón es mayor que en la zona de El Descargador en el orden de Cd(43%) > Zn(27%) > Cu(10%) > Pb(3%), y Cd(17%) > Zn(4%) > Cu(1,5%) > Pb(6%), respectivamente. Esto muestra que Cd y Zn exhiben un alto riesgo de movilidad a través de su fracción biodisponible, la cual puede ser tomada por la vegetación y entrar de este modo en la cadena trófica. Por este motivo, su inmovilización debe ser una prioridad en las acciones de recuperación por técnicas de biorremediación de estos suelos mineros.

Tabla 6.6. Estadísticos descriptivos para el contenido de *metales biodisponibles* en muestras de superficie y profundidad para las muestras de suelos superficiales

			superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Mazarrón		<i>n</i> = 56								
	Cd	mg kg ⁻¹	52,6	0,03	5,98	9,48	44,84	0,14	5,72	8,00
	Cu	mg kg ⁻¹	139	0,81	17,0	25,5	234	0,52	20,8	37,6
	Pb	mg kg ⁻¹	1843	0,47	188	347	4613	0,31	300	764
	Zn	mg kg ⁻¹	11702	3,25	1361	2134	9734	1,12	1319	2056
			superficie, 0-10 cm				profundidad, 30-35 cm			
			Max	Min	Media	dv.est	Max	Min	Media	dv.est
Descargador		<i>n</i> = 26								
	Cd	mg kg ⁻¹	12,4	0,02	2,09	3,19	14,32	0,08	3,24	3,98
	Cu	mg kg ⁻¹	67,6	0,16	4,46	12,9	45,6	0,35	4,53	8,74
	Pb	mg kg ⁻¹	1735	0,71	628	503	2244	5,76	697	643
	Zn	mg kg ⁻¹	4332	5,79	391	870	3009	26,30	524	755

De acuerdo con los resultados obtenidos para la fracción soluble y biodisponible, se puede decir que el Cd presenta un alto riesgo para el medioambiente por ser un elemento muy móvil en el suelos, ya que tiene una alta solubilidad y además por su facilidad de entrar a la cadena alimenticia a través de las plantas, lo que también ha sido reportado por Liu *et al.* (2005) y Brümmer *et al.* (1986), entre otros.

Al comparar los valores medios del contenido biodisponible para los elementos estudiados con los niveles considerados como tóxicos para la vegetación según Chang y Broadbent (1981), y los cuales están basados en el extracto del suelo con DTPA/EDTA (Cd: 2,5; Cu: 5,0; Pb: 5,5; Zn: 6,3 en mg kg^{-1}), se puede decir que para la zona de Mazarrón se sobrepasan en 2 órdenes de magnitud para Cd y Cu y se superan en gran magnitud los contenidos biodisponibles para Zn y Pb. Por su parte, para la zona de El Descargador se presenta mayor fracción biodisponible en Pb que en Zn, y en ambas se sobrepasa estos valores de referencia.

La distribución espacial del contenido de metales biodisponibles, representado en la Figura 6.7, indica claramente las áreas sobre las cuales deben dirigirse las actividades de recuperación para la inmovilización de Cd, Zn y Pb en su fracción biodisponible, donde se deben de incluir las técnicas de fitorremediación.

En el caso de la zona de El Descargador se tiene una distribución homogénea de altos contenidos en casi la totalidad de la zona de estudio tanto para Cd como para el Zn, y se identifica el área norte con los valores máximos alrededor de los puntos D1 y D2, coincidiendo con los máximos de su contenido total, en la parte más baja iniciando la Rambla de Las Moreras. Por su parte, el Pb está distribuido a lo largo de la zona de estudio, presentando altos contenidos de forma irregular por áreas muy cercanas a los diferentes depósitos de lodos.

Para la zona de Mazarrón, de forma similar que en El Descargador, la distribución espacial de Zn y Cd identifica un área con los valores más altos de metal biodisponible, localizada en el centro y el sector nororiental, también coincidiendo con una de las áreas con altos contenidos de Pb; en dicha área se localizan los puntos de muestreo M27, M21 y M17, alrededor de los cuales predominan condiciones fuertemente ácidas, oxido-reductoras y formación de eflorescencias salinas.

Figura 6.7. Distribución espacial del contenido de metales biodisponibles para las muestras superficiales (0-10 cm) en las zonas de estudio Mazarrón (Izq.) y El Descargador (der.).

6.4 Vegetación identificada en las zonas de estudio

6.4.1 Vegetación en la zona de Mazarrón

En las observaciones de campo se realizó la identificación del tipo de vegetación existente en un radio de 1 metro para cada uno de los puntos de muestreo, y la cual está asociada a factores edáficos y climáticos. En la Tabla 6.7 se resumen las condiciones de pH, conductividad eléctrica y potencial redox, y la vegetación tolerante a estas condiciones, evidenciando que en el 45 % de los puntos de la malla de muestreo hay ausencia de vegetación, y para el resto se identificaron especies con baja densidad de población. La abundancia de las especies según su aparición en los puntos de muestreo de suelos obedece a este orden de mayor a menor presencia: *Salsola oppositifolia*; *Suaeda vera*; *Launaea arborescens*; *Capparis sicula*; *Piptatherum miliaceum*; *Zigophyllum fabago*; *Brachypodium retusum*; *Lolium perenne*; *Asparagus stipularis* y *Thymus hyemalis*.

En la Foto 6.1 se muestra la panorámica de algunos puntos de muestreo donde se observa la vegetación característica para este tipo de suelos degradados por minería y bajo condiciones semiáridas. Además, se puede observar en las Fotos 6.2 a 6.4 puntos de muestreo con ausencia de vegetación y el aspecto físico de textura y colores que evidencian los procesos de oxidación de estériles mineros a la intemperie.

En general, los valores de pH más bajo y la máxima conductividad eléctrica encontrados en las muestras recolectadas en la capa superficial evidencian la gran acidez y alta salinidad de estos suelos mineros, y como consecuencia de ello la escasa presencia de nutrientes que inhiben el crecimiento y establecimiento de la vegetación. De acuerdo con Williamson *et al.* (1982) estos efectos se presentan bajo condiciones de pH inferiores a 3 y superiores a 9, y condiciones salinas en un rango entre 4 - 8 dS m⁻¹, en el que resultan afectadas las especies sensibles, mientras que las especies tolerantes se ven afectadas cuando se alcanzan valores de CE > 8 dS m⁻¹. Por lo tanto, para el desarrollo de planes de recuperación en suelos bajo condiciones ácidas deberá ajustarse el pH del suelos a un rango de pH entre 5 y 7 y CE en el rango 0-2 dS m⁻¹ mediante

materiales alcalinos, que garanticen unas condiciones que favorezcan el crecimiento espontáneo de vegetación predominante en la zona de estudio.

Foto 6.1. Panorámicas de puntos de muestreo con vegetación autóctona.

Foto 6.2. Muestras de suelo superficial con valores mínimos de pH encontrados para M1 con pH: 1,64 (CE: 5,89 dS m⁻¹) y M13 con pH: 2,00 CE: 6,80 dS m⁻¹).

Foto 6.3. Muestras de suelo superficial con valores máximos de pH en M10-M11 con pH 8,20 y 0,18 dS m⁻¹; M38 un pH 7,76 y 0,31 dS m⁻¹; 7,79 y 2,54 dS m⁻¹.

Foto 6.4. Muestras de suelo superficial en puntos con valores máximos de salinidad y formación de costras salinas en periodos secos: M41 con pH 3,05 y 6,98 dS m⁻¹; M40 un pH 2,34 y 7,97 dS m⁻¹.

Tabla 6.7 Inventario de vegetación en los puntos de muestreo de suelos en la zona de estudio de Mazarrón San Cristóbal. (Prox.: próxima en un radio de 1 m).

CODIGO	pH	CE dS/m	Eh mV	Vegetación
	H ₂ O			
M1	1,64	5,89	527	Prox: <i>Artemisia herba alba</i> , <i>Brachypodium retusum</i> , <i>Asteriscus maritimus</i> , <i>Cardium beliceta</i>
M2	2,76	4,21	448	Prox: <i>Echium Vulgare</i> , <i>Diploaxis crassifolia</i> , <i>Asteriscus maritimus</i> , <i>Brachypodium retusum</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Cardium beliceta</i>
M3	2,93	2,71	476	Prox: <i>Sedum sediforme</i> , <i>Fagonia cretica</i> , <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Stipa capensis</i> , <i>Phagnalon saxatile</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Asparagus stipularis</i> , <i>Thymus hyemalis</i>
M4	3,35	3,15	506	Prox: <i>Ballota hispanica</i> , <i>Ferula communis</i> , <i>Cardium beliceta</i> , <i>Stipa tenacissima</i> , <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Asteriscus maritimus</i> , <i>Brachypodium retusum</i> , <i>Withania frutescens</i>
M5	3,34	0,49	483	Ausencia
M6	8,03	0,23	201	<i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Thymus hyemalis</i> , <i>Dianthus malacitanus</i> , <i>Lavandula multifida</i> , <i>Thymelaea hirsuta</i> , <i>Sideritis ibanyezii</i> , <i>Psoralea bituminosa</i> , <i>Launaea arborescens</i> , <i>Teucrium capitatum</i> , <i>Teucrium sp</i> , <i>Capparis sicula</i> , <i>Dactylis Glomerata</i> , <i>Avena sp.</i>
M7	3,25	2,32	497	Ausencia
M8	3,05	3,14	520	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Brachypodium retusum</i> , <i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Thymus hyemalis</i> , <i>Asparagus stipularis</i>
M9	2,73	5,03	535	Ausencia
M10	8,22	0,16	257	<i>Lolium perenne</i> , <i>Eruca Vesicaria</i> , <i>Moricandia arvensis</i> , <i>Anacyclus clavatus</i> . Proximidades: <i>Salsola oppositifolia</i>
M11	8,20	0,18	179	<i>Lolium perenne</i> , <i>Eruca Vesicaria</i> , <i>Anacyclus clavatus</i> , <i>Echium Vulgare</i>
M12	2,03	4,77	501	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Capparis sicula</i> , <i>Asparagus stipularis</i>
M13	2,00	6,80	640	Ausencia
M14	2,08	6,56	526	Ausencia
M15	3,05	3,65	565	Ausencia
M16	2,97	4,05	570	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Limonium caesium</i>
M17	3,15	9,45	391	<i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Limonium caesium</i>
M18	7,63	0,20	240	<i>Moricandia arvensis</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Anagallis arvensis</i> , <i>Papaver rhoeas</i>
M19	7,81	0,15	241	<i>Moricandia arvensis</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Anagallis arvensis</i> , <i>Thymelaea hirsuta</i> , <i>Fagonia cretica</i> , <i>Launaea arborescens</i> , <i>Plantago albicans</i> , <i>Suaeda vera</i>
M20	2,58	2,50	563	Ausencia
M21	2,24	5,88	459	Ausencia
M22	1,83	10,82	518	Ausencia
M23	3,36	2,44	486	Prox: <i>Capparis sicula</i> , <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Limonium sp</i>
M24	3,58	2,53	462	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Limonium sp</i>
M25	2,03	4,96	507	Prox: <i>Euphorbia serrata</i> , <i>Carrichtera annua</i> , <i>Melilotus sucalta</i> , <i>Scorpiurus foetidus</i>
M26	8,22	0,26	234	<i>Euphorbia serrata</i> , <i>Eruca vesicaria</i> , <i>Withania frutescens</i> , <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Carrichtera annua</i>
M27	2,92	5,50	422	Prox: <i>Launaea arborescens</i> , <i>Sonchus tenerimus</i> , <i>Thymus hyemalis</i>
M28	2,59	6,35	569	Ausencia
M29	2,27	3,02	567	Ausencia
M30	4,09	0,31	404	Ausencia

Tabla 6.7 Continuación.

CODIGO	pH	CE dS/m	Eh mV	Vegetación
	H ₂ O			
M31	3,52	2,57	501	Prox: <i>Atriplex albus</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Dittrichia viscosa</i>
M32	7,58	0,90	183	Ausencia
M33	7,78	0,18	303	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Lolium perenne</i> , <i>Euphorbia serrata</i> , <i>Carrichtera annua</i> , <i>Melilotus sucalta</i> , <i>Scorpiurus foetidus</i> , <i>Echium Vulgare</i> , <i>Plantago albicans</i> , <i>Moricandia arvensis</i> , <i>Reseda</i> , <i>Eruca Vesicaria</i>
M34	4,05	2,42	402	Ausencia
M35	2,46	9,46	426	Ausencia
M36	5,02	0,63	387	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Plantago lagopus</i> , <i>Mesembryanthemum nodiflorum</i>
M37	2,32	5,61	466	Ausencia
M38	7,76	0,31	180	<i>Asparagus stipularis</i> , <i>Artemisia herbalba</i> , <i>Artemisia campestris</i> , <i>Launaea arborescens</i> , <i>Thymelaea hirsuta</i> , <i>Hypanthenia hirta</i> , <i>Teucrium capitatum</i> , <i>Salsola oppositifolia</i>
M39	3,28	1,88	461	Ausencia
M40	2,34	7,97	462	Ausencia
M41	3,05	6,98	550	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i>
M42	3,65	2,92	449	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Suaeda vera</i>
M43	2,23	3,79	466	<i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Lamarckia aurea</i> , <i>Salsola oppositifolia</i>
M44	2,42	3,07	570	Ausencia
M45	1,92	6,21	570	Ausencia
M46	3,11	2,45	486	Ausencia
M47	3,11	6,22	484	Ausencia
M48	2,99	2,83	514	Prox: <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Suaeda vera</i> , <i>Phragmites australis</i> , <i>Frankenia corymbasa</i> , <i>Launaea arborescens</i> , <i>Capparis sicula</i> , <i>Scirpus holoschoenus</i> .
M49	2,1	5,43	568	Prox: <i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Phragmites australis</i> , <i>Frankenia corymbasa</i>
M50	3,23	5,32	557	Ausencia
M51	2,71	6,58	450	Ausencia
M52	3,07	1,34	486	Ausencia
M53	3,28	5,33	465	<i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Tamarix canariensis</i> , <i>Mesembryanthemum nodiflorum</i>
M54	7,79	2,54	296	<i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Suaeda vera</i> , <i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Frankenia corymbasa</i> , <i>Atriplex halimus</i>
M55	2,62	3,25	532	Ausencia
M56	2,31	4,74	484	<i>Salsola oppositifolia</i> , <i>Suaeda vera</i> , <i>Tamarix canariensis</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i>

6.4.2 Observación de la vegetación en la zona de estudio de El Descargador

En la Tabla 6.8 se resumen las condiciones de pH, conductividad eléctrica y potencial redox, y la vegetación tolerante a estas condiciones, evidenciando que en el 42 % de los puntos de la malla de muestreo hay ausencia de vegetación, y para el resto se identificaron especies con baja densidad de población. La abundancia de las especies según su aparición en los puntos de muestreo de suelos obedece a este orden de mayor a menor presencia: *Helichrysum decumbens*; *Lygeum spartum*; *Piptatherum miliaceum*; *Dittrichia viscosa*; *Hyparrhenia hirta*; *Dianthus malacitanus*; *Moricandia arvensis*; *Sonchus tenerrimus*; *Thymelaea hirsuta* y *Zigophyllum fabago*.

En la Foto 6.5 se muestra la panorámica en algunos puntos de muestreo donde se observa la vegetación característica para este tipo de suelos degradados por minería y bajo condiciones semiáridas. Adicionalmente se puede observar en las Fotos 6.6 a 6.8 puntos de muestreo con ausencia de vegetación y el aspecto físico de textura y colores que evidencian los procesos de oxidación de estériles mineros a la intemperie.

Foto 6.5. Puntos de muestreo con vegetación.

Foto 6.6 Muestras de suelo, D16 con pH:1,99 - CE: 3,7 dS cm⁻¹ y D25 con pH:2,03 - CE: 8,5 dS cm⁻¹

Foto 6.7 Muestras de suelo, D14 con pH: 3,06 - CE: 1,7 dS cm⁻¹ y D4 con pH:4,2 - CE: 2,1 dS cm⁻¹

Foto 6.8 Muestras de suelo, D15 con pH:2,91 - CE: 0,8 dS cm⁻¹; y D11 con pH:3,6 - CE: 2,4 dS cm⁻¹.

Tabla 6.8 Inventario de vegetación en los puntos de muestreo de suelos en la zona de estudio de El Descargador. (Prox.: próxima en un radio de 1 m).

CODIGO	pH H ₂ O	CE dS m ⁻¹	Eh mV	Vegetación
D1	5,30	1,87	326	<i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Lygeum spartum</i> , <i>Paronychia suffruticosa</i>
D2	3,05	6,65	399	Prox: <i>Dianthus malacitanus</i> , <i>Lygeum spartum</i> , <i>Lolium perenne</i>
D3	5,57	0,45	366	<i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Centaurea aspera</i>
D4	4,22	2,17	374	Prox: <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Aegilops geniculata</i> , <i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Coris monspeliensis</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Lygeum spartum</i>
D5	3,73	2,09	395	Prox: <i>Lygeum spartum</i> , <i>Thymelaea hirsuta</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Moricandia arvensis</i> , <i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Teucrium capitatum</i>
D6	4,76	0,12	362	<i>Lygeum spartum</i> , <i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Dorycnium pentaphyllum</i> , <i>Dactylis Glomerata</i> , <i>Brachypodium retusum</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Paronychia suffruticosa</i> , <i>Coris monspeliensis</i>
D7	3,58	2,65	493	Ausencia
D8	2,74	1,89	529	Ausencia
D9	7,46	1,99	191	Sobre el pantano: <i>Thymelaea hirsuta</i> , <i>Hyparrhenia hirta</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Dittrichia viscosa</i>
D10	3,38	1,32	467	Prox: <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Phagnalon saxatile</i>
D11	3,60	2,36	438	Ausencia
D12	3,22	10,28	462	Ausencia
D13	7,56	2,33	133	<i>Foeniculum vulgare</i> , <i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Moricandia arvensis</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Cardium beliceta</i> , <i>Eryngium campestre</i>
D14	3,06	1,69	493	<i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Brachypodium retusum</i> . Vegetación nitrófila fuera de la zona de escorrenría
D15	2,91	0,77	542	Prox: <i>Foeniculum vulgare</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Teucrium carthaginense</i> , <i>Moricandia arvensis</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Paronychia suffruticosa</i>
D16	1,99	3,66	584	Ausencia
D17	2,87	2,96	503	Ausencia
D18	2,52	1,51	581	Prox: <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Lygeum spartum</i> , <i>Asteriscus maritimus</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i>
D19	3,16	0,82	491	Prox: <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Dianthus malacitanus</i>
D20	3,63	1,38	458	Prox: <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i> , <i>Paronychia suffruticosa</i> , <i>Helichrysum decumbens</i>
D21	2,70	1,13	532	Ausencia
D22	3,08	0,75	475	<i>Dianthus malacitanus</i> , <i>Lygeum spartum</i>
D23	2,74	2,16	449	Ausencia
D24	3,18	4,24	449	Ausencia
D25	2,03	8,53	495	Ausencia
D26	2,61	1,13	430	Ausencia

6.5 Descripción de perfiles edáficos característico de depósitos de lodos

6.5.1 Perfil edáfico en el Depósito San Cristóbal

Situación

Localización: Depósito “Mazarrón - San Cristóbal_ 0976-3-0007

Coordenadas U.T.M: X647383 – Y4162981

Altitud: 110 m

Clima del suelo (U.S.D.A., 2003)

Régimen de Humedad: Árido.

Régimen de Temperatura: Térmico.

Forma del terreno y Topografía

Topografía: Plana (0-0,5%).

Forma del terreno: Montañosa.

Posición fisiográfica: Terraza; parte alta.

Pendiente: Ligeramente inclinado (2-5%); aterrazado.

Vegetación y Uso de la tierra

Uso de la tierra: Sin uso ni manejo

Influencia humana: Vegetación totalmente alterada; adición de residuos minerales y químicos; aterrazado; contaminación y compactación superficial.

Vegetación: Sin vegetación.

Material original

Tipo de material: Depósitos minerales meteorizados *in situ*.

Profundidad efectiva: Muy profundo (> 1,5 m)

Características de superficie

Afloramientos rocosos: Ninguno.

Pedregosidad superficial: Ninguna.

Erosión: Hídrica; laminar; en regueros, túneles y cárcavas; que afecta a todo el área; extrema; activa en el presente y en el pasado reciente.

Grietas: Finas y medias, espaciadas.

Otras características de superficie: Costras de sal; finas; con una cobertura baja (0-15%).

Relación Suelo-Agua

Clase de drenaje: Imperfectamente drenado.

Drenaje interno: Raramente saturado.

Drenaje externo: Rápida escorrentía superficial.

Inundación: Muy escasa.

Agua subterránea: No observada.

Condiciones de humedad: Ligeramente húmedo.

Clasificación: Torriarent Típico (U.S.D.A., 2010); Tecnosol Spólico (Tóxico) (F.A.O.-I.S.R.I.C-I.S.S.S., 2006).

Foto 6.9. Panorámica del perfil edáfico en el depósito San

Descripción de los horizontes:

Horizonte: C1 Prof. cm: 0 - 20

Pardo oscuro (10YR3/3) en estado húmedo y pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en seco. No se aprecian manchas en la matriz del horizonte por estar húmedo. Textura franco arenosa. Estructura laminar, gruesa, fuerte. Extremadamente duro; friable; no

adherente; no plástico. Muy pocos poros muy finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación discontinua, sin estructura. No calcáreo. Límite neto, plano.

Horizonte: 2C2 Prof. cm: 20 - 42

Pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en estado húmedo y pardo (10YR5/3) en seco. No se aprecian manchas en la matriz del horizonte por estar húmedo. Textura franco arenosa. Ausencia de estructura edáfica; compacta. Muy duro; friable; no adherente; no plástico. Pocos poros finos y medios, intersticiales; porosidad baja. Compactación, continua, por óxidos de hierro, sin estructura. No calcáreo. Límite neto, plano.

Horizonte: 3C3 Prof. cm: 42 - 63

Pardo (7,5YR4/4) en estado húmedo y pardo (7,5YR4/4) en seco. No se aprecian manchas por estar húmedo. Textura franco arenosa. Ausencia de estructura edáfica; masivo. Extremadamente duro; friable; no adherente; no plástico. Muy pocos poros muy finos y finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación, continua, por óxidos de hierro, sin estructura. No calcáreo.

Horizonte: C4 Prof. cm: > 63

Pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en estado húmedo y pardo (7,5YR4/4) en seco. No se aprecian manchas en el horizonte por estar húmedo. Textura franco arenosa. Ausencia de estructura edáfica; compacta. Duro; friable; no adherente; no plástico. Pocos poros muy finos y finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación, continua, por óxidos de hierro, sin estructura. No calcáreo.

6.5.2 Perfil edáfico en el Depósito El Descargador

Situación

Localización: Depósito de lodos “Descargador”. La Unión.

Coordenadas U.T.M: X688760 – Y5465700

Altitud: 190 m

Clima del suelo (U.S.D.A., 2003)

Régimen de Humedad: Árido.

Régimen de Temperatura: Térmico.

Forma del terreno y Topografía

Topografía: Plana (0-0,5%).

Forma del terreno: Montañosa.

Posición fisiográfica: Terraza; parte alta.

Pendiente: Ligeramente inclinado (2-5%); aterrazado.

Vegetación y Uso de la tierra

Uso de la tierra: Sin uso ni manejo; en área de espacio natural protegido.

Influencia humana: Vegetación totalmente alterada; adición de residuos minerales y químicos; aterrazado; contaminación y compactación superficial.

Vegetación: Sin vegetación.

Material original

Tipo de material: Depósitos minerales meteorizados *in situ*.

Profundidad efectiva: Superficial: 0 - 50 cm.

Características de superficie

Afloramientos rocosos: Ninguno.

Pedregosidad superficial: Muy pocas gravas medias.

Erosión: Hídrica; laminar; en regueros, túneles y cárcavas; que afecta a todo el área; extrema; activa en el presente y en el pasado reciente.

Grietas: Finas y medias, espaciadas.

Otras características superficie: Costras de sal; finas; con una cobertura baja (0-15%).

Relación Suelo-Agua

Clase de drenaje: Imperfectamente drenado.

Drenaje interno: Raramente saturado.

Drenaje externo: Rápida escorrentía superficial.

Inundación: Muy escasa.

Agua subterránea: No observada.

Condiciones de humedad: Ligeramente húmedo.

Clasificación: Torriarent Típico (U.S.D.A., 2010); Tecnosol Spólico (Tóxico) (F.A.O.-I.S.R.I.C-I.S.S.S., 2006).

Foto 6.10. Panorámica del perfil edáfico en el Depósito El

Descripción de los horizontes:

Horizonte: C1 Prof. cm: 0-12

Pardo oscuro (10YR3/3) en estado húmedo y pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en seco. No se aprecian manchas en la matriz del horizonte por estar húmedo. Textura franco arenosa. Estructura laminar, gruesa, fuerte. Extremadamente duro; friable; no

adherente; no plástico. Muy pocos poros muy finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación discontinua, sin estructura. No calcáreo. Límite neto, plano.

Horizonte: 2C2 Prof. cm: 12-35

Pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en estado húmedo y pardo (10YR5/3) en seco. No se aprecian manchas en la matriz del horizonte por estar húmedo. Textura franco arenosa. Ausencia de estructura edáfica; compacta. Muy duro; friable; no adherente; no plástico. Pocos poros finos y medios, intersticiales; porosidad baja. Compactación y cementación, continua, por óxidos de hierro, sin estructura. No calcáreo. Límite neto, plano.

Horizonte: 3Cm Prof. cm: >35

Pardo (7,5YR4/4) en estado húmedo y pardo (7,5YR4/4) en seco. No se aprecian manchas por estar húmedo. Textura franca. Ausencia de estructura edáfica; masiva. Extremadamente duro; friable; no adherente; no plástico. Muy pocos poros muy finos y finos, intersticiales; porosidad muy baja. Compactación y cementación, continua, por óxidos de hierro, sin estructura. No calcáreo.

CAPITULO 7

EFLORESCENCIAS SALINAS

Este apartado comprende el estudio de la formación de eflorescencias salinas en los suelos estudiados, así como la identificación de minerales secundarios que contribuyen a la formación de eflorescencias salinas bajo condiciones de extrema acidez y salinidad, y sus implicaciones ambientales.

En áreas abandonadas por extracción de minerales localizadas en ambientes áridos y semiáridos se produce la formación de delgadas costras (~ 2-3 cm) de eflorescencias salinas que migran a la superficie del suelo debido a las altas tasas de evaporación durante los meses de verano (Foto 7.1). Estas sales son altamente solubles, hidratadas y formadas por sulfatos que ascienden por capilaridad, además almacenan acidez y una gran cantidad de metales.

Foto 7.1. Sierra minera de Mazarrón - Eflorescencias salinas con espesor entre 2-3 cm

Los minerales que se encuentran presentes en las sales reflejan el ciclo geoquímico del ambiente donde se localizan; dichas condiciones están dadas por el ciclo de evapo-concentración y acumulación de metales durante el verano seguido por la disolución de las sales durante el invierno (Foto 7.2). Esta disolución lleva consigo la liberación de una gran cantidad de metales y acidez, ya sea a través de la cuenca de drenaje ó formando almacenamientos de aguas ácidas en las depresiones sobre las que se forman estas acumulaciones salinas (la concentración del metal en la solución dependerá de la relación sal:agua lluvia), como puede observarse en la Foto 7.2b. Un cambio en la composición mineralógica puede indicar un cambio en la naturaleza de las sales que se forman.

Foto 7.2. Efecto del agua lluvia en la disolución de las sales - balsa de eflorescencias salinas en período seco en la zona de Mazarrón. a) Panorámica de Zona Minera en Mazarrón, b) 20-Agto-07. c) 23-Agto-07 después de un evento de lluvia de 22 L m^{-2} . d) Escorrentía por cuenca de drenaje con disolución de sales.

La importancia de conocer el contenido de sulfatos en minerales evaporíticos presentes en las eflorescencias salinas se debe a que son indicadores de la existencia de condiciones geoquímicas complejas (Fitzpatrick *et al.*, 2003). Estos sulfatos solubles juegan un papel importante en el almacenamiento de elementos (Na, Ca, Mg, Cl y $\text{SO}_4^{=}$), que se disuelven y contribuyen a la formación de sales monosulfídicas negras en los drenajes ácidos de mina (DAM). Los metales concentrados dentro de estas sales (Al,

Fe, Zn, As y Pb, entre otros) indican también un riesgo ambiental ya que muchos pueden ser liberados hacia ambientes receptores durante los eventos de precipitación.

Minerales secundarios de sulfatos tales como estarkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), copiapita [$\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$], goslarita ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hohmannita [$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], se pueden identificar con relativa frecuencia en estas costras salinas formadas durante episodios de clima seco en ambientes mineros (Fitzpatrick *et al.*, 2003; Hammarstrom *et al.*, 2005; Heikkinen y Räisänen, 2007; Joeckel *et al.*, 2005, Ortíz, 1991).

Hammarstrom *et al.* (2005) reportaron que los sulfatos pueden incorporar metales traza como cobalto (Co) y cadmio (Cd), dentro de su estructura compuesta principalmente por hierro (Fe), aluminio (Al), magnesio (Mg), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn) y sulfatos (SO_4^{2-}). Estos sulfatos son altamente solubles y almacenan metales como As, Cd, Cu y Zn durante el tiempo seco y son liberados al ambiente durante periodos húmedos. En Australia, Fitzpatrick *et al.* (2005) mostraron que los sulfatos almacenados transitoriamente durante el verano pueden liberar por disolución niveles significativos de Al, As, Cr, Fe, Mn, Pb y Zn en las aguas de drenaje. Zielinski *et al.* (2001) reportaron que las fuentes de salinidad en las proximidades de las pilas de residuos de materiales en minas de carbón en el Norte-Centro de Colorado se debían a la dispersión en superficie de las sales solubles y metales desde residuos con contenidos de azufre.

Se sabe que el contenido de sales en el suelo incrementa significativamente la conductividad eléctrica (CE) del mismo y puede perjudicar el crecimiento de la vegetación a largo plazo (US Salinity Laboratory Staff, 1954; Parida y Das, 2005; Mermut y Arshad, 1987). La revegetación de los suelos en áreas mineras es, en estos momentos, una de las mejores técnicas disponibles para su recuperación (Norland y Veith, 1995; Freitas *et al.*, 2004; Mendez y Maier, 2008). Sin embargo, el establecimiento de la vegetación en estos suelos es un reto debido a la presencia de los altos niveles de metales, alta salinidad y deficientes propiedades físicas del suelo, entre otras (Mendez y Maier, 2008; Conesa *et al.*, 2007; Ottenhoff *et al.*, 2007; Tordoff *et al.*, 2000).

En este capítulo se pretende identificar de forma semicuantitativa la composición mineral de las costras salinas, y cuantificar el enriquecimiento de los metales en los minerales secundarios en relación a los suelos circundantes. Igualmente se determina la composición química de los suelos alrededor de las costras salinas. Estos resultados permitirán profundizar en el entendimiento de los problemas de salinidad y niveles de toxicidad de metales en los suelos, así como del ciclo geoquímico (precipitación/disolución) de las sales, para discutir las implicaciones sobre el ambiente por enriquecimiento de metales en eflorescencias salinas, transporte eólico, disolución de sales y consecuente liberación de metales al medio hídrico. En la Figura 7.1 se muestra el área seleccionada para el estudio de eflorescencias salinas en la zona de estudio Sierra Minera de Mazarrón.

Figura 7.1. Sub-área para el estudio de eflorescencias salinas en la sierra minera de Mazarrón.

7.1 Clasificación de grupos de sales

En las observaciones de campo se ha podido establecer que las eflorescencias salinas presentan una gran diversidad de colores con un predominio de color blanco y amarillento, aunque también se presentan con intensas coloraciones. Hammarstrom y

Smith (2002) han reportado que muchas de las eflorescencias salinas que presentan colores brillantes (verde, azul y violeta) son debidas a la presencia de un metal en transición, tal como hierro o cobre y, por lo tanto, proporcionan un indicio de que los metales están secuestrados. Las sales amarillentas indican la presencia de copiapita y comúnmente se identifican erróneamente como azufre elemental. Por lo anterior, se podría sugerir que la relación entre el color de las sales y el enriquecimiento en metales darían una idea para una gestión de estas sales en la zona de estudio y la posibilidad de recuperación de metales, en especial por su alto contenido de Zn, además de disminuir el riesgo ambiental tras su disolución o transporte eólico.

Durante los veranos de 2006 y 2007, en el mes de agosto, se recolectaron diferentes muestras de eflorescencias salinas. Para cada muestra se determinó el color de acuerdo con los lineamientos de la carta de color Munsell (Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994), y se agruparon basados principalmente en el color de las sales, Grupo I – Pardo pálido (10YR), Grupo II – Amarillo pálido (2.5-5Y), y Grupo III – Pardo rojizo (5-7.5YR), como se muestra en la Figura 7.2. La composición química y mineralógica, así como los resultados serán discutidos de acuerdo con estos grupos de sales.

Figura 7.2. Clasificación de grupos de eflorescencias salinas en la zona de Mazarrón

7.2 Identificación de minerales en eflorescencias salinas

En áreas mineras se esperan variaciones geográficas en el ambiente dado que los restos de materiales estériles en los depósitos mineros no son uniformes, debido a su naturaleza heterogénea (por ejemplo condiciones de drenaje, composición química, etc.), que puedan dar como resultado diferentes especies de minerales en varios grupos de colores. Jamieson *et al.* (2005) describieron que las condiciones (pH, Mg, Al y Fe) para precipitar la copiapita en Iron Mountain, California, eran temporales y muy localizadas.

La identificación semicuantitativa de los minerales presentes en cada grupo de sales se realizó mediante análisis de Difracción por Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que se resumen en la Tabla 7.1.

En la Tabla 7.1 se observa en términos generales que las eflorescencias salinas están dominadas por sulfatos hidratados de aluminio (Al), hierro (Fe), magnesio (Mg), manganeso (Mn) y zinc (Zn) (o halotrichitas). En todos los grupos de sales se encuentran presentes minerales como Apjohnita ($\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$), sulfato hidratado de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y estarkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). En cambio, la hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se presenta en las acumulaciones de sales amarillo pálido y pardo pálido. Estos sulfatos de magnesio estaban presentes en aglomerados o acumulaciones masivas.

Tabla 7.1 Identificación semicuantitativa de minerales en los grupos de sales.

	Pardo pálido (n=6)	Amarillo pálido (n=4)	Pardo rojizo (n=6)
Apjohnita $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$	+	+	+
Copiapita $\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$	-	+	-
Hexahidrita $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	+	-
Epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	+
Sulfato hidratado de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+	+	+
Estarkeyita $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+	+	+

n= número de observaciones en el grupo; Pardo pálido = 10YR (PP); Amarillo pálido = 2.5-5Y (AP); Pardo rojizo = 5-7.5 YR (PR).

La **copiapita** ($\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$) se identificó solamente en el grupo amarillo pálido (AP) como una sal monomineralica, y estrictamente en las acumulaciones de sales alrededor de la muestra de suelo superficial M44. Igualmente, la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se observó sólo en el grupo pardo rojizo (PR). El predominio de la copiapita en el grupo AP puede ser debida a cantidades significativas de hierro en los sitios de toma de muestras de sales del grupo AP. De forma similar, una alta cantidad de aluminio en los sitios de sales del grupo PR son los responsables de la acumulación localizada de apjohnita.

Dado que la apjohnita y wupatkiita presentaban patrones similares en la difracción por rayos-X, y que los contenidos de Co y Ni fueron no detectables, hace pensar que la apjohnita probablemente está presente en mayor cantidad que la wupatkiita. En las muestras analizadas, la apjohnita ha sido reconocida en las acumulaciones blancas en forma de alfileres agregados dentro de las acumulaciones evaporíticas. La presencia o ausencia de los elementos traza Co y Ni se podría confirmar con otros análisis. Otro mineral que aparece ocasionalmente en las muestras es el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

La morfología de los minerales dominantes observados bajo el análisis de microscopía electrónica varió desde forma tabulada hasta aglomerados (Figura 7.3). La forma en planos o tabular de la copiapita fue desde $\sim 2 \mu\text{m}$ de ancho, $4 \mu\text{m}$ de longitud y $0,5 \mu\text{m}$ de espesor (Figura 7.3A). La apjohnita exhibió forma acicular o fibrosa de $\sim 2 \mu\text{m}$ de ancho a $> 50 \mu\text{m}$ de longitud (Figura 7.3B); la estarkeyita y el sulfato hidratado de zinc muestran una morfología en forma de aglomerado (Figura 7.3C).

Figura 7.3. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM) para (A) copiapita [$\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$] (tabular), (B) apjohnita [$\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$] (fibrosa), marco de longitud = $114 \mu\text{m}$, y (C) estarkeyita [$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (aglomerados), marco de longitud = $285 \mu\text{m}$.

En la Figura 7.4 se muestra la micrografía electrónica de sales de los grupos pardo pálido y pardo rojizo, recogidas alrededor de las muestras de suelos M30, M22 y M48, donde se observa la presencia de **apjohnita**, un mineral de naturaleza fibrosa. Algunas veces este mineral puede alcanzar hasta 3 cm de longitud, ser más fibroso y similar al asbesto. Los sales donde se ha identificado la apjohnita presentan los máximos contenidos de Mn, Al y Zn, lo cual es consistente con lo observado por Ayora *et al.* (2001) en muestras de costras de sales localizadas en balsas de lodos piríticos.

Figura 7.4. Micrografía Electrónica de Barrido (SEM) del mineral apjhnita presente en las muestras de sales alrededor de las muestras de suelo M30, M22 y M48.

La micrografía electrónica obtenida para la muestra de sales localizada alrededor de muestra M44, en el grupo de sales amarillo pálido (AP), permite identificar el mineral casi puro de **copiapita** (Figura 7.5); se trata de un mineral secundario que se forma rápidamente tras la oxidación de sulfuros de hierro presentes en los estériles mineros. La copiapita se observa comúnmente en forma de planos y tabulada; los planos pueden ser de hasta 1 mm de espesor. Los cristales de copiapita mostraron un hábito tabular (010) de 3 μm de longitud y < 0,5 μm de espesor y están apilados en paquetes de 5-10.

Figura 7.5. Micrografía electrónica (SEM) del mineral copiapita presente en las muestras de sales formadas alrededor de la muestra de suelo M44. Se observa la morfología tabulada que presentan los cristales.

La **estarkeyita** es otro mineral secundario encontrado en las zonas de oxidación en depósitos de sulfuros, resultante desde la descomposición de piritita y mascarita. La micrografía de la Figura 7.6 corresponde a una muestra de sal del grupo amarillo pálido (AP), obtenida alrededor de muestra de suelo M56. No se han reportado sus formas comunes, pero típicamente se encuentran como eflorescencias pulverulentas o masivas.

Figura 7.6. Micrografía electrónica (SEM) de la estarkeyita [$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], marco de longitud = 285 μm , recolectadas alrededor de la muestra de suelo M56.

La ocurrencia de sulfatos encontrada en el área de estudio de Mazarrón es consistente con otros estudios en áreas mineras (Jambor *et al.*, 2000; Fitzpatrick *et al.*, 2005; Joeckel *et al.*, 2005). En este sentido, los cristales tabulares de copiapita observados en el grupo de sales amarillo pálido son similares a los reportados por Hammarstrom *et al.* (2005) sobre esquistos con pirita Anakeesta en la cueva Alum y sobre arenas detríticas piríticas en la mina Contrary creek en Virginia, EE.UU. Los minerales de copiapita se observan comúnmente en depósitos de sulfuros oxidados y en ambientes de residuos de minería (Jambor *et al.*, 2000). Jamieson *et al.* (2005) en la mina Richmond, California - EE.UU, observaron copiapita rica en magnesio en forma de cristales planos de 10 a 50 μm de espesor. Joeckel *et al.* (2005) reportaron que la copiapita es el primero de los sulfatos minerales que se forma después de los eventos de lluvia en zonas ricas en pirita, Dakota – Nebraska, EE.UU.

Por otro lado, estudios previos realizados por Ortiz (1991) en la zona de Mazarrón, sobre la ocurrencia de sulfatos en los productos de evaporación de muestras de aguas ácidas identificó, por análisis de difracción por rayos X, una evolución de sulfatos con distintos grados de hidratación con gran abundancia respecto a los sulfatos del grupo de la copiapita y halotrichita.

7.3 Extrema acidez y salinidad

La acumulación de residuos de materiales de la extracción de minerales presenta un gran contenido de sulfuros, en especial de pirita, que en contacto con el aire y agua dan lugar a procesos de oxidación, dando como resultado una extrema acidez y alta salinidad, aportados principalmente por la generación de hidruros $[\text{H}^+]$ y sulfatos (SO_4^-), (ecuación 1). Los restos de minerales explotados en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y Mazarrón consisten en menas de hierro tales como oxihidróxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y silicatos; minerales de plomo (galena- PbS) y zinc (blenda- ZnS ; esfalerita – ZnFeS), y óxidos de plomo y zinc (García *et al.*, 2008; Oen *et al.*, 1975).

El bajo pH en los suelos está dado por la oxidación de los minerales piríticos (por ejemplo, pirita y marcasita) de acuerdo con la siguiente reacción (1):

La generación de H_3O^+ en la reacción mantiene el pH tan bajo que promueve la movilidad de metales, generando una alta carga de metales solubles (Al^{3+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) y aniones (SO_4^{2-} y Cl^-), estos últimos responsables de la alta conductividad eléctrica (CE) en los suelos de áreas mineras. El bajo pH y alto contenido de sales crea un ambiente hostil para plantas y organismos, dado que se reduce el potencial de agua y se crea un desequilibrio iónico y toxicidad, generando como consecuencia una reducción en el crecimiento de las plantas, y limitación de su productividad (Parida y Das, 2005).

7.4 Formación de eflorescencias salinas

La variación en las condiciones en un ambiente local (o microambiente) pueden resultar en diferentes especies de minerales y, por lo tanto, en varios grupos de colores en las eflorescencias salinas. Jamieson *et al.* (2005) describieron que las condiciones (por ejemplo de pH, Mg, Al y Fe etc.) para precipitar la copiapita en Iron Mountain - California, son transitorias y muy localizadas. Estas variaciones en áreas localizadas son de esperar en zonas mineras donde la disposición de los estériles mineros no es uniforme, ni de naturaleza homogénea (por ejemplo, condiciones de drenaje, composición química, etc.) en estos residuos.

El alto contenido de sulfatos generados desde la reacción (1), en combinación con metales como Al, Fe, Mg, Mn y Zn, más disponibles a bajo pH, dan como resultado la acumulación de sulfatos durante los períodos de alta evaporación. En principio, las condiciones donde los productos de la actividad iónica exceden los productos de solubilidad, son favorables para la formación de minerales (McBride, 1994).

La oxidación de los sulfuros presentes genera una gran cantidad de sulfatos en el suelo y cuando reaccionan con los metales pueden dar lugar a la formación de halotrichitas, tales como apiohnita y estarkeyita. Teniendo en cuenta los productos de solubilidad (Kps) de estas sales minerales, probablemente la secuencia cronológica de formación está dada por apjohnita > copiapita > hexahidrita > sulfato hidratado de zinc > estarkeyita. Sin embargo, la cantidad relativa del contenido de metales (Mn, Al, Fe, Mg y Zn) podría influir en la precipitación de halotrichitas.

7.5 Composición química de suelos y eflorescencias salinas

La alta acidez generada de la oxidación de los materiales piríticos moviliza metales como Pb^{+2} y Zn^{+2} (Heikkinen y Räisänen, 2007) y origina altas concentraciones de éstos metales en el suelo, niveles que pueden resultar tóxicos para las plantas y otros organismos (Fitzpatrick *et al.*, 2005).

La caracterización química de las muestras de suelo en superficie (0-10cm) y profundidad (30-35cm) tomadas en la malla de muestreo dentro de la subárea de muestras de eflorescencias salinas se muestra en la Tabla 7.2. En profundidad las condiciones de acidez y salinidad son mayores que en superficie, con valores medios de 2,4 de pH y 6,1 dS m^{-1} , respectivamente. La conductividad eléctrica se corresponde con un alto contenido de iones solubles en el extracto, en especial de aniones $\text{SO}_4^{=}$ y cationes Mn^{+2} y Mg^{+2} .

Tabla 7.2. Media (desviación estándar) de pH, CE, Eh, contenido total y soluble de Cd, Cu, Pb y Zn en muestras de suelos alrededores de las cuales fueron recolectadas las muestras de costras salinas en la zona de Mazarrón (n=7: número de observaciones).

	Muestras de suelo			
	Superficie	Profundidad		
pH	2,66 (0,3)	2,38 (0,2)		
CE (dS m^{-1})	4,96 (1,6)	6,08 (1,0)		
Eh (mV)	492 (23)	512 (34)		
	Metales totales		Metales solubles en agua	
	Superficie	Profundidad	Superficie	Profundidad
<i>mg kg⁻¹ suelo</i>				
Cadmio	10,0 (5,1)	4,7 (1,8)	16,96 (8,2)	7,3 (2,4)
Cobre	484 (177)	413 (191)	35,82 (19,3)	26,6 (8,1)
Plomo	10 557 (3395)	9047 (3837)	2,09 (1,5)	5,4 (2,3)
Zinc	4343 (1066)	3945 (1216)	2650 (1433)	2025 (982)

Las muestras de suelo, tanto en superficie como en profundidad, exhiben un alto contenido de los metales totales plomo y zinc, mientras que la fracción soluble muestra altas concentraciones para la forma iónica del Zn, frente a Cd, Cu y Pb, siendo el Pb el menos soluble. Dada la alta solubilidad encontrada para el Zn en las muestras de suelo minero es de esperar su alto contenido en las eflorescencias salinas formadas por la migración de este elemento.

Estas cantidades de plomo y zinc en los suelos mineros de la zona de Mazarrón exceden los valores de referencia para determinación de suelos contaminados tanto en España como en otros países europeos (Conesa *et al.*, 2006, 2007; García *et al.*, 2005). El contenido de Zn en el suelo minero supera 10 veces el valor máximo permitido en suelos agrícolas de 300mg Zn kg⁻¹, según lo reportado por Kabata-Pendias y Pendias (1992), CMAJA (1999), Barth H y L'Hermite P. (1987). En el suelo del área donde fueron recolectadas las muestras de sales del grupo pardo rojizo exceden los criterios de uso agrícola y urbano (210 y 120 mg Cu kg⁻¹ suelo) respectivamente (Abollino *et al.*, 2002) para suelos en Italia. Por su parte, los valores encontrados en las áreas donde se observaron los grupos de sales de color pardo pálido (PP) y amarillo pálido (AP) presentan contenidos de Cu muy superiores al valor de referencia para suelos naturales, 100 mg kg⁻¹, igualmente también superan los valores para el uso urbano y agrícola.

El contenido total de Cd en áreas donde están presentes eflorescencias del grupo pardo pálido (próximo a M17) y amarillo pálido (próximo a M40) supera los valores de toxicidad (5 mg kg⁻¹) sugeridos por Kabata-Pendias y Pendias (1992).

Los suelos en los que se observaron sales del grupo amarillo pálido presentan los contenidos más altos de Pb (11 190 mg kg⁻¹) y de Zn (5098 mg kg⁻¹); por otro lado los contenidos mínimos de Cd, Cu, Pb y Zn fueron determinados en sitios donde predominaban sales del grupo pardo rojizo de precipitados de halotrichitas.

7.6 Geoquímica de elementos solubles en sales

El pH, CE, Eh y composición química del extracto de las muestras de sales eflorescentes aparecen reflejados en la Tabla 7.3. La alta acidez en todas las costras salinas es evidente, con valores entre pH 3,0 en el grupo pardo pálido (PP) y pH de 2,3 en sales minerales del grupo amarillo pálido (AP). Presentan una CE en el rango de 27 a 36 dS m⁻¹, y potencial redox en el rango entre 389 y 469 mV, reflejando condiciones claramente oxidantes. Estas condiciones muestran que las eflorescencias salinas son altamente solubles y proporcionan una fuente instantánea de aguas ácidas debido a los procesos de disolución e hidrólisis. En la Foto 7.3 se observa la coloración que presenta

la disolución de algunas de las muestras de eflorescencias características de las aguas ácidas de mina.

En cuanto al contenido de elementos solubles en el grupo pardo rojizo (PR) el aluminio (Al) fue el catión dominante ($43\,205\text{ mg kg}^{-1}$) mientras que el hierro ($75\,280\text{ mg kg}^{-1}$) y el zinc ($49\,169\text{ mg kg}^{-1}$) mostraron altos contenidos en los grupos amarillo pálido y pardo pálido, respectivamente. Otros cationes mayoritarios con concentraciones de $\sim 10^3\text{ mg kg}^{-1}$ en los extractos fueron magnesio (Mg) y manganeso (Mn).

Tabla 7.3. Media (error estándar) de pH, Conductividad eléctrica (CE), potencial redox (Eh), contenido de elementos solubles en los grupos de sales obtenidas desde la zona de Mazarrón.

Parámetro	Pardo pálido (n=7)	error estandar	Amarillo pálido (n=5)	error estandar	Pardo rojizo (n=4)	error estandar
pH 1:1 agua	2,6	0,27	1,4	0,33	2,5	0,36
CE 1:5, dS m^{-1}	26	3,6	19	4,2	30	4,7
Eh, mV	424	20	519	24	424	25
<i>Cationes solubles ($\text{mg kg}^{-1}\text{ sal}$)</i>						
Aluminio	27 312	5719	13 032	6766	43 205	7565
Cadmio	220	30	102	36	155	40
Calcio	7139	4510	303	5337	353	5967
Cobalto	35	5,05	15	6,0	33	6,7
Cobre	379	161	1058	190	483	213
Hierro	3517	22 600	75 280	26 740	12 448	29 897
Plomo	16	19	55	23	27	26
Magnesio	24 950	6191	19 455	7326	25 026	8190
Manganeso	22 389	3416	6477	4042	17 132	4519
Níquel	18	7,2	6	8,6	16	9,6
Potasio	904	476	96	563	29	630
Sodio	1940	1290	4073	1527	732	1707
Zinc	49 169	9003	21 282	10 652	37 935	11 910
<i>Aniones solubles ($\text{mg kg}^{-1}\text{ sal}$)</i>						
Sulfatos	443 150	42 370	432 908	50 133	458 364	56 050
Cloruros	7089	3325	5091	3933	18 127	4398
<i>Metales totales ($\text{mg kg}^{-1}\text{ sal}$)</i>						
Cobre	439	124	1405	444	554	537
Plomo	683	525	635	461	537	345

n = número de observaciones en el grupo; Pardo pálido = 10YR; Amarillo pálido = 2.5-5Y; Pardo rojizo = 5-7.5 YR, en notación Munsell.

Foto 7.3. Coloraciones formadas por disolución de sales

Los elementos metálicos que se observaron en concentraciones del orden $\sim 10^2$ mg kg^{-1} fueron cadmio (Cd), cobre (Cu), sodio (Na) y calcio (Ca); y en menor cantidad (~ 10 mg kg^{-1}) fueron potasio (P), cobalto (Co), plomo (Pb) y níquel (Ni). Entre los aniones presentes en los extractos, sulfatos y cloruros dominaron en una relación $\sim 1:40$, $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^-$, con valores de $\sim 10^5$ y $\sim 10^3$ mg kg^{-1} , respectivamente, reportando valores más altos en las sales del grupo pardo rojizo.

Muestras de suelo

Figura 7.7. Contenido medio de metales solubles en agua. A) En las muestras de suelo en superficie y profundidad alrededor de las cuales se recolectaron las eflorescencias salinas. B) En muestras de sales, agrupadas por colores.

Eflorescencias salinas

La Figura 7.7 muestra el contenido medio obtenido para los metales solubles en agua (Cd, Cu, Pb y Zn) en el extracto de los suelos mineros y el contenido en las eflorescencias salinas. Se observa la gran capacidad de almacenamiento o retención de metales, especialmente en alto contenido de Zn, tras la formación de eflorescencias salinas comparado con la cantidad de metales en la solución del suelo; lo que evidencia un papel importante desde el punto de vista ambiental tras la disolución e hidrólisis de éstas sales que se forman en períodos secos y que rápidamente pueden ser liberadas altas cargas de acidez y metales durante los eventos de lluvia, especialmente después de prolongados períodos secos. Sin embargo, también podría verse como una alternativa de eliminación de metales en ambientes áridos durante épocas de alta evaporación.

7.7 Composición mineralógica de las sales

La composición mineralógica de las eflorescencias salinas obtenidas con el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) en la zona de Mazarrón está dominada por sulfatos. Estos minerales fueron halotricitas compuestas por apjohnita ($\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$), copiapita ($\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$), sulfato hidratado de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sulfatos de magnesio como estarkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Otros minerales que contienen sulfuros y que se encontraron en las sales en menor porcentaje fueron la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), coquimbita ($(\text{Fe}_{1.68}\text{Al}_{0.32}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9)$), y hohmannita ($\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4((\text{SO}_4)_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4$).

Apjohnita, copiapita, hexahidrita y sulfato hidratado de zinc fueron observados en los tres grupos de las sales minerales. Mediante el análisis semicuantitativo (Tabla 7.4) se estima un contenido medio significativo de apjohnita, con valores de 60, 42 y 20 % para los grupos pardo rojizo (PR), pardo pálido (PP) y amarillo pálido (AP), respectivamente. El contenido de copiapita fue más alto en la clase AP, con ~ 40 %; seguido por 9 % en PR y 7 % en PP. Específicamente la muestra M44 del grupo AP es una sal mono-mineralica de copiadita. Los contenidos medios de hexahidrita siguieron el orden $\text{PP} > \text{AP} > \text{PR}$ mientras que los contenidos de sulfato hidratado de zinc presente en los tres grupos fueron de 14 % (PR), 11 % (PP) y 5 % (AP).

Epsomita, estarkeyita, y goslarita fueron observadas en los grupos pardo pálido y pardo rojizo mientras que la jarosita estaba presente solo en el grupo pardo rojizo. Adicionalmente, natrojarosita, mirabilita, coquimbita y hohmannita se identificaron solamente en el grupo de sales amarillo pálido. No se identificaron sales minerales de cloruros en las muestras de sales.

Table 7.4. Contenido semicuantitativo (%) (media y desviación estándar) de minerales en las muestras de sales tomadas en la zona de Mazarrón. (Rango de valores en corchetes).

	Pardo pálido (n=6)	Amarillo pálido (n=4) %	Pardo rojizo (n=6)
Apjohnita $\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$	42 (7) [15 – 61]	20 (8) [0 – 48]	60 (7) [45 – 69]
Copiapita $\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}$	7 (9) [0 – 33]	40 (11) [0 – 100]	3 (9) [2 – 5]
Hexahidrita $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16 (7) [0 – 56]	9 (9) [0 – 37]	3 (7) [0 – 16]
Epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8 (4) [0 – 35]	Nd	9 (4) [0 – 21]
Estarkeyita $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6 (3) [0 – 21]	Nd	2 (3) [0 – 15]
Sulfato hidratado de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11 (5) [0 – 23]	5 (6) [0 – 19]	14 (5) [0 – 38]
Goslarita $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10 (5) [0 – 42]	Nd	6 (5) [0 – 16]
Jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Nd	Nd	2 (1) [0 – 13]
Natrojarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Nd	10 (3) [0 – 28]	Nd
Mirabilita $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Nd	9 (4) [0 – 37]	Nd
Coquimbita $\text{Fe}_{1.68}\text{Al}_{0.32}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$	Nd	5 (2) [0 – 19]	Nd
Hohmannita $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4((\text{SO}_4)_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4$	Nd	6 (3) [0 – 24]	Nd

n = numero de observaciones en el grupo; Pardo pálido = 10YR; Amarillo pálido = 2.5-5Y; Pardo rojizo = 5-7.5 YR, en notación Munsell; Nd – no detectable.

Estos resultados semi-cuantitativos de la identificación de minerales en las eflorescencias salinas estuvieron acorde con los minerales identificados por DRX en estudios realizados por López-Aguayo y Arana (1987) y Ortiz (1991) en la zona de

Mazarrón, específicamente en el área de San Cristóbal. Dichos estudios sobre la composición mineralógica y quimismo asociados a diferentes muestras de suelos mineros evidencian que hay una compleja composición mineralógica, con influencia estacional, incrementada por la gran cantidad de fases solubles en agua con diferentes grados de hidratación. Ellos indicaron que las fases solubles predominantes correspondían a los sulfatos de Fe^{+3} (copiapita, botriogeno, coquimbita, hohmanita, fibroferrita etc.), sulfatos de Zn (bianchita, goslarita y gunningita, y a la serie $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (melanterita, rozenita). De modo puntual aparecían epsomita, kieserita y halotrichita y starkeyita. Por otro lado, contemplaron la aparición de fases insolubles en agua tan abundantes como las solubles, siendo la más importante la jarosita, aunque también se encontraron alunita, oxihidróxidos de hierro, en pequeñas cantidades yeso y anglesita, y entre los minerales no sulfatados destacan hematites, goethita y, en menor proporción, esmectita, kandita y cerusita.

7.8 Enriquecimiento de metales en eflorescencias salinas

Los metales presentan un alto grado de enriquecimiento en las sales en comparación con las muestras de suelos. El Cd es el elemento metálico que exhibe el mayor factor de enriquecimiento (FE) en las eflorescencias salinas en el grupo pardo rojizo (PR), con un valor de 62 comparado con el suelo en superficie (0-10 cm), como se observa en la Figura 7.8.

Figura 7.8. Media (y desviación estándar) de factores de enriquecimiento para cadmio (Cd), cobre (Cu) y zinc (Zn) en varios grupos de minerales en las eflorescencias salinas obtenidas en la zona de Mazarrón

El plomo no muestra enriquecimiento en ninguno de los minerales de sulfato en comparación con el suelo. Los factores de enriquecimiento encontrados para el zinc fueron significativamente diferentes ($p > 0.05$) entre todos los grupos de sales, con valores decrecientes en el orden pardo rojizo > amarillo pálido > pardo pálido. Por otro lado, los FE para Cu no fueron significativamente diferentes entre los grupos de sales.

Para los metales Cu y Zn en las sales, éstos fueron enriquecidos en 80 y 130 veces respectivamente, comparados con el contenido de cobre y zinc en las muestras de suelo en profundidad. Los altos valores de FE obtenidos para Cu, Zn y Cd en las sales pueden ser debidos a la incorporación de los metales en la estructura de las halotricitas. Por ejemplo, la copiapita tiene una fórmula general dada por $AR_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot nH_2O$, donde *A* puede ser Na, K, Ca, Cu, Fe^{2+} , Mn, Mg, Zn, Al y Fe^{3+} , y *R* principalmente Fe^{3+} o Al^{3+} (Jamieson *et al.*, 2005).

En este estudio, la composición del extracto obtenido para la costra de sal identificada como M44 corresponde a una muestra mono-minerálica compuesta por copiapita, que reveló la presencia de los metales Fe (265 600 mg kg⁻¹), Zn (9200 mg kg⁻¹), Al (6500 mg kg⁻¹), Cu (2100 mg kg⁻¹) y Pb (150 mg kg⁻¹), con presencia de trazas (< 30 mg kg⁻¹) de Co y Cd. Jamieson *et al.* (2005) reportaron que la copiapita en Iron Mountain, California, podría secuestrar en promedio 1420 mg kg⁻¹ de Zn, 270 mg kg⁻¹ de Cu, y 64 mg kg⁻¹ de As. Fitzpatrick *et al.* (2005) mostraron que los sulfatos pueden actuar como almacenamiento y liberar significativos niveles de As, Cr, Fe, Mn, Pb y Zn, así como algunas tierras raras como lantano (La) y cerium (Ce), en aguas de drenaje tras su disolución.

El enriquecimiento de Zn en las eflorescencias salinas obtenidas en el área de Mazarrón se debe significativamente a la precipitación del sulfato hidratado de zinc. El alto FE obtenido para el Cd en el grupo de sales rojizo pálido podría estar asociado a la presencia de apjohnita como mineral mayoritario.

En la Tabla 7.5 se muestran los valores medios obtenidos del factor de enriquecimiento (FE) de los metales calculados con respecto al contenido en las

muestras de suelo en superficie y profundidad, y determinados para cada grupo de eflorescencias salinas.

Tabla 7.5. Factor de Enriquecimiento (FE)

	Pardo pálido	Pardo amarillo	Pardo rojizo
Superficie			
Cd	62 b	14 b	697 a
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Zn	30 b	5 b	60 a
Profundidad			
Cd	38 b	33 b	189 a
Pb	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Zn	20 b	6 b	171 a

Medias seguidas por letras similares no tienen diferencias significativas ($p > 0.05$).

El factor de enriquecimiento obtenido tanto para Cd como para Zn se obtuvo a partir del contenido de metales solubles, debido a que estos valores eran iguales al contenido total, lo que indicó una disolución completa de las sales. Por el contrario, para Cu y Pb se usó el contenido total tras la digestión ácida para calcular el FE de metales en sales, ya que los valores obtenidos en disolución eran menores que los totales.

Las sales minerales en el grupo pardo rojizo presenta el factor de enriquecimiento más alto para Cd, Zn y Cu en relación con las muestras de suelo, tanto en superficie como en profundidad. Se obtienen valores en un rango que va desde ~ 10 para Cu hasta > 400 para Cd, comparado con lo suelos en superficie. Esta información es de gran importancia con respecto al control de la salinidad y metales en suelos afectados por actividades mineras.

7.9 Especiación de Cd, Cu, Pb y Zn en el extracto de eflorescencias salinas

Los sulfatos de especies de metales (por ejemplo, CuSO_4 (ac)) dominan la distribución de masa de diversas formas de Cd, Cu, Pb y Zn en los extractos (1:5) de las muestras de eflorescencias salinas, como muestran los datos calculados a partir de los contenidos de metal en los diferentes extractos en cada grupo de sales estudiados, mediante una simulación utilizando el programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) versión de MINTEQA2/PRODEFA2 (US EPA, 1999). Los resultados de esta simulación se presentan en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6. Distribución de masa (%) (media y error típico) calculado desde las especies solubles de Cd, Cu, Pb y Zn usando el programa Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) versión de MINTEQA2/PRODEFA2 (US EPA, 1999).

	Pardo pálido (n=4)	Amarillo pálido (n=3)	Pardo rojizo (n=4)
Cadmio (Cd)			
	%		
Cd^{2+}	7 (3)	19 (4)	10 (3)
CdCl^+	13 (11)	16 (11)	28 (7)
CdCl_2 (ac)	2 (2)	2 (3)	7 (2)
CdSO_4 (ac)	24 (3)	31 (4)	21 (3)
$\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	55 (9)	32 (12)	35 (8)
Cobre (Cu)			
Cu^{2+}	21 (4)	33 (6)	31 (4)
CuCl^+	0,8 (0,6)	0,8 (0,8)	2,0 (0,6)
CuCl_2 (ac)	0,009 (0,012)	0,006 (0,016)	0,034 (0,012)
CuSO_4 (ac)	77 (5)	57 (7)	67 (5)
CuHSO_4^+	0,69 (2,4)	9 (3,4)	0,55 (2,4)
Plomo (Pb)			
Pb^{2+}	6 (2)	16 (3)	10 (2)
PbCl^+	5 (3)	5 (5)	12 (3)
PbCl_2 (ac)	0,38 (0,47)	0,27 (0,66)	1,5 (0,47)
PbCl_3^-	0,03 (0,07)	0,02 (0,10)	0,20 (0,07)
PbCl_4^{2-}	Nd	Nd	0,02 (0,01)
PbSO_4 (ac)	44 (2)	53 (3)	44 (2)
$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	45 (6)	26 (8)	32 (6)
Zinc (Zn)			
Zn^{2+}	11 (4)	27 (6)	20 (4)
ZnCl^+	0,69 (0,52)	0,77 (0,73)	1,9 (0,52)
ZnCl_3^-	Nd	Nd	0,02 (0,01)
ZnCl_2 (ac)	0,03 (0,03)	0,02 (0,05)	0,11 (0,03)
ZnSO_4 (ac)	36 (2)	42 (2)	38 (2)
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	52 (6)	30 (8)	40 (6)

Nd: no detectado; ac: acuoso

La determinación de la distribución de masas de Cd, Cu, Pb y Zn en el extracto de las sales revela la predominancia de las especies de SO_4^{2-} para estos metales (>70 %). Dadas las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa etc.), el producto de las actividades de las especies de SO_4^{2-} y Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , y Zn^{2+} posiblemente podría superar los productos de solubilidad de las halotricitas y precipitar como sulfatos minerales durante los períodos estacionales de concentración de metales en las eflorescencias salinas (Carmona *et al.*, 2009).

El cadmio coordinado con SO_4^{2-} constituye el mayor porcentaje del total de Cd contenido en la solución extraída de las sales, obteniéndose valores de 56, 63 y 79 % en los grupos pardo rojizo (PR), amarillo pálido (AP) y pardo pálido (PP), respectivamente. En su orden le sigue el Cd asociado con Cl^- , mientras que el Cd^{2+} fue el de menor contenido (7-19 %) de Cd en las muestras de sales.

Las especies de CuSO_4 (ac) y Cu^{2+} constituyen más del 90 % del contenido total del Cu disuelto en los extractos de las costras salinas (Tabla 7.6). Otras especies de Cu (como por ejemplo, CuCl^+ , CuCl_2 (ac) y CuHSO_4^+) conforman el resto del Cu disuelto. La proporción de CuCl_2 (ac) es insignificante, < 0,1 % en los diferentes extractos de los grupos de sales.

En cuanto al plomo, la suma total de las especies de PbSO_4 (ac) y $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ en solución desde los grupos de sales PR, AP y PP alcanzan valores de 89, 79 y 76 % respectivamente (Tabla 7.6). Las especies de plomo en solución que están en menor cantidad son Pb^{2+} y PbCl^+ , mientras que los contenidos de las especies en forma de PbCl_2 (ac), PbCl_3^- y PbCl_4^{2-} en los extractos son insignificantes (< 0,1%).

El zinc en el extracto de las muestras de sales presenta un contenido mayor al 72 % en las formas de ZnSO_4 (ac) y $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ en todos los grupos de colores (Tabla 7.6). La proporción de las especies Zn^{2+} es del 11, 27 y 20 % para los grupos pardo pálido (PP), amarillo pálido (AP) y pardo rojizo (PR), respectivamente. Las otras especies de Zn que se encontraron en el extracto presentan un contenido < 2 %: ZnCl^+ , ZnCl_3^- y ZnCl_2 (ac).

7.10 Implicaciones para el manejo ambiental de sales en áreas mineras

La precipitación de las sales durante los períodos de alta evaporación en los meses de verano es un fenómeno usual del ciclo geoquímico del Zn (y otros metales como Cd, Cu y Pb) en zonas de extracción de minerales metálicos. La disolución de estas sales en períodos de lluvia libera sulfatos y metales al suelo incrementando así la conductividad eléctrica y niveles elevados de metales en el ambiente. La eliminación/recogida de las eflorescencias salinas formadas durante el verano podría disminuir la salinidad y el contenido de metales en el suelo con el tiempo. Por otro lado, podría pensarse en una alternativa viable para la eliminación de tipo físico de las sales y, como consecuencia, de los metales mayoritarios presentes en éstas como es el caso del Zn (por ejemplo, sulfato hidratado de zinc y copiapita).

Los resultados obtenidos para las sales (Tabla 7.2) muestran que, para el caso del zinc, en el sulfato hidratado de zinc se pueden acumular aproximadamente 450 g kg^{-1} de sulfato de zinc seco, con un contenido de Zn igual a un 45 % del sulfato de zinc. Así, si el contenido de zinc en las muestras de suelo es de aproximadamente 514 mg kg^{-1} , podrían ser eliminados 1,14 g de sulfato de Zn por kg de suelo, y de este modo disminuir el Zn del suelo minero.

Para el caso de Pb y Cu, a pesar de que no se identificaron minerales en el área, su presencia en las sales podría estar asociada con el contenido de hidróxidos de manganeso (Mn-OH) y/o oxi-hidróxidos de hierro (Fe-OH), ya que Pb y Cd tienen una alta afinidad por los grupos Fe-OH (Jurjovec *et al.*, 2002). Entre los minerales secundarios formados tras la oxidación de los sulfuros se identifica la presencia de Fe y Mn como es el caso de la copiapita. Por ejemplo, la muestra M44 (~ copiapita pura), tomada en uno de los depósitos de estériles, presenta los contenidos más altos en el extracto para Pb (149 mg kg^{-1}) y Cu (2026 mg kg^{-1}) de todas las sales analizadas.

Sin embargo, no es viable la propuesta de eliminar el Pb desde estos suelos mediante la remoción física de las eflorescencias salinas como en el caso del zinc, ya que no se identificó ningún mineral que contenga plomo. Por otro lado, al determinar el factor de enriquecimiento (FE) para el Pb se obtiene un valor $< 1,0$, tanto en superficie

como en profundidad en las muestras de suelo, por lo que no es factible una posible eliminación del Pb desde las sales.

En cuanto a una comparativa con la fitoextracción, se ha podido estimar que en los extractos de las eflorescencias salinas el contenido de Zn es mucho mayor comparado con la cantidad reportada para el contenido de zinc que toman las plantas de uso común en ensayos de fitoextracción (Tabla 7.7). La media del contenido de Zn en 1 kg de sal del grupo amarillo pálido (AP) es casi 10 veces la cantidad de Zn en 1 kg de *Paspalum distichum*, una de las especies que extrae mayor contenido de zinc, comparado con otras 11 especies que crecen en suelos de áreas mineras (Shu *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2003; Ye *et al.*, 2001) y otras 5 especies utilizadas para evaluar el potencial en fitoextracción (Stephen y Kochian, 1998). En este estudio las sales en los grupos pardo pálido y pardo rojizo muestra entre 18 y 14 veces más de poder extractante, respectivamente, que la media obtenida para *P. distichum*.

Tabla 7.7. Asimilación de zinc por las plantas (g Zn kg⁻¹ biomasa) y contenido de Zn en varios grupos por color de las eflorescencias salinas (g Zn kg⁻¹ sal).

	Asimilación por plantas ¹	Pardo pálido (n=6)	Amarillo pálido (n=4)	Pardo rojizo (n=6)
Media	1,5	26,9	12,1	34,1
Mínimo	0,5 (<i>Brassica juncea</i>) ²	0	0	0
Máximo	2,7 (<i>Paspalum distichum</i>) ³	56,8	46,1	92,6

¹datos obtenidos desde 16 especies (Shu *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2003; Ye *et al.*, 2001; Stephen y Kochian, 1998); ²Shu *et al.* (2005), ³Stephen y Kochian (1998). *n* = número de observaciones en el grupo.

CAPÍTULO 8

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO INALTERADO ENMENDADAS CON PURÍN DE CERDO

Los ensayos a largo plazo realizados sobre columnas de suelo inalterado permitieron determinar, a grandes rasgos, la evolución de las principales características del suelo y lixiviados. Esto permitió evaluar los cambios sufridos por la aplicación de enmiendas en la superficie del suelo tras la simulación de periódicos eventos de lluvia. De este modo, se pudo evaluar el uso potencial de este residuo orgánico para favorecer la formación de materia orgánica como enmienda en la rehabilitación de suelos mineros.

En este capítulo se presentan de manera conjunta los valores obtenidos de las concentraciones de diferentes elementos de interés en los lixiviados y en el suelo de las columnas de ensayo extraídas desde las zonas de estudio: Distrito Minero de Mazarrón (en adelante Mazarrón) y la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (en adelante El Descargador).

Estas áreas de extracción de minerales presentan gran dificultad para la revegetación debido a las deficiencias en nutrientes, bajo pH y contenido en metales tóxicos (Bradshaw y Johnson, 1992), por lo que la adición de una enmienda orgánica (en este caso purín de cerdo) en éstos emplazamientos podría proveer una fuente de nitrógeno, ya que es uno de los nutrientes que limita el establecimiento de vegetación en suelos mineros (Roberts *et al.*, 1988), así como de otros nutrientes para promover el crecimiento de las plantas (Theodoratus *et al.*, 2000) con el fin de potenciar la producción de biomasa (Pichtel *et al.*, 1994). Por otra parte, se favorecen las propiedades físicas y, posiblemente, se reduce la disponibilidad de metales tóxicos mediante la complejación con la materia orgánica (Ye *et al.*, 2002). El uso de estas enmiendas orgánicas supone una fuente de material mineralizable que mejora los niveles de N, y a su vez aumenta la disponibilidad de nutrientes (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} ,

SO₄⁼), por el incremento en la capacidad de cambio catiónico, y de elementos traza por su mineralización; igualmente mejora la capacidad de neutralización del suelo y reduce la toxicidad de otros elementos (McBride, 1994; Stevenson, 1994). No obstante, el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) en la enmienda puede incrementar la movilidad de los metales incluyendo la formación de complejos o quelatos organo-metálicos solubles en agua, y la disminución del pH del suelo e incremento de la solubilidad de los mismos (Bradshaw y Chadwick, 1980; Guisquiani *et al.*, 1998).

8.1 Columnas extraídas en el Distrito Minero de Mazarrón

En este apartado se presentan los resultados más relevantes que permiten apreciar las diferencias de comportamiento entre las columnas control y aquellas enmendadas con purín de cerdo en los diferentes tratamientos: Control (S1-S21), aplicación de Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21) y Efecto acumulativo (S12-S21). Igualmente se incluyen los gráficos de evolución temporal de los diferentes parámetros de interés. No obstante, si se desean consultar todos los datos obtenidos para cada una de las columnas de lixiviación tanto de lixiviados como de suelos analizados durante el período de experimentación, estos se presentan en el ANEXO III-1.

8.1.1 Caracterización de las columnas antes del ensayo y del purín de cerdo

Las características generales del perfil de suelo contenido en las columnas para los ensayos de lixiviación se resumen en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Características del suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.) (n=3)

Suelo original columnas	pH _{agua}	CE dS m ⁻¹	Eh mV	Ntot	C.O. g kg ⁻¹	CaCO ₃
Sup. (0-10 cm)	2,21±0,07	14,32±2,25	520 ± 30	0,11±0,03	0,75±0,17	0,0
Prof. (20-35 cm)	2,51±0,27	5,87±1,70	582 ± 28	0,05±0,03	1,14±0,63	0,0
	% Arena	% Arcilla	% Limo fino	% Limo grueso		
Sup. (0-10 cm)	74 ± 4	13 ± 2	1 ± 1	11 ± 1		
Prof. (20-35 cm)	68 ± 9	16 ± 6	4 ± 3	12 ± 5		

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total; C.O.: Carbono orgánico.

Las muestras de suelo minero contenidas en las columnas de ensayo se pueden clasificar como ultra ácidas al presentar valores de $\text{pH} < 3,5$ (Soil Survey Division Staff, 1993) y por los valores de conductividad eléctrica, $8 < \text{CE} < 16 \text{ dS m}^{-1}$, como moderadamente salinas (USDA, 2005). El bajo pH que muestra el perfil de suelo puede atribuirse a los iones H^+ generados desde la oxidación de los minerales de sulfuro contenidos en los estériles mineros y disolución de las sales, mientras que la alta salinidad puede ser debida al contenido de sulfatos solubles (Evangelou y Zhang, 1995). Las condiciones altamente oxidantes se reflejan por los valores de potencial redox entre 500-580 mV. Los bajos contenidos en nitrógeno ($< 0,05\%$) (Urbano, 1995) y muy bajos contenidos de carbono orgánico ($< 1\%$) (Porta *et al.*, 1999) indican que estos suelos presentan un ambiente hostil que restringe el crecimiento de las plantas (Johnson y Bradshaw, 1977). La composición granulométrica corresponde con una clase textural franco-arenosa según FAO-ISRIC-ISSS (1990).

Tabla 8.2. Contenido de metales (total, soluble en agua y biodisponible) en el suelo original en las columnas para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.)($n=3$).

Suelo original columnas ($n=3$)	Cd	%	Cu	%	Pb	%	Zn	%
TOTALES								
Sup. (0-10 cm)	14,7 $\pm$ 3,0		234 $\pm$ 12,0		9650 $\pm$ 2235		3404 $\pm$ 13794	
Prof. (20-35 cm)	11,3 $\pm$ 0,9		290 $\pm$ 171,3		24599 $\pm$ 34355		1060 $\pm$ 473	
SOLUBLES								
Sup. (0-10 cm)	10,9 $\pm$ 3,2	74	40,2 $\pm$ 29,7	17	8,4 $\pm$ 0,5	0	1763 $\pm$ 580	52
Prof. (20-35 cm)	7,2 $\pm$ 5,1	67	9,1 $\pm$ 7,4	3	8,9 $\pm$ 1,1	0	655 $\pm$ 472	62
BIODISPONIBLES								
Sup. (0-10 cm)	6,8 $\pm$ 2,6	47	50,4 $\pm$ 17,1	21	76,7 $\pm$ 15,5	1	1734 $\pm$ 646	51
Prof. (20-35 cm)	2,0 $\pm$ 0,9	18	15,0 $\pm$ 5,7	5	1208 $\pm$ 2005	5	480 $\pm$ 270	45
Límites máximos, mg kg^{-1}								
^a Totales	¹ 30 - 12 ²		1000 - 190		2000 - 530		3000 - 720	
^b Solubles	0,03		0,7		1,0		0,5	
^c Biodisponibles	3		200		500		400	

^a nivel de intervención en áreas industriales: ¹ CMAJA (1999); ² Adriano *et al.* (1997)

^b nivel máx. Permitido para las formas extraíbles en agua: Aguilar *et al.* (2004)

^c nivel tóxico para plantas: Kabata-Pendias y Pendias (2001)

En lo que respecta al contenido de metales (Tabla 8.2) es de destacarlas altas concentraciones de Pb, seguidas por $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd}$, siendo más altas en superficie para Zn y Cd, mientras que Cu y, significativamente, Pb aumentan en profundidad. Estos valores indican que en estas áreas se hace necesario realizar acciones de recuperación ya que superan los niveles establecidos por la CMAJA (1999) y Adriano *et al.* (1997) para

la intervención en áreas industriales. En la fracción soluble en agua todos los metales pueden ser movilizados a través del perfil del suelo, presentando mayor solubilidad el Cd, con más de un 70% del contenido total, seguido por Zn (50%), Cu (17%) y Pb (0,1%); todos ellos superan los niveles máximos extraíbles en agua para un suelo normal (Aguilar *et al.*, 2004).

En cuanto al contenido en la fracción disponible, el Zn es el metal que se encuentra en mayor cantidad en todo el perfil y un 50 % del total está en esta fracción, por lo que presenta el mayor riesgo para ser absorbido por las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

El alto contenido en metales totales que presentan estos suelos en comparación con los límites para estimar que un suelo debe ser intervenido, sumado a las condiciones de acidez y salinidad, y ausencia de vegetación, permite catalogar estos suelos como contaminados.

Las características que presenta el purín, Tabla 8.3, corresponden a un material sólido obtenido desde balsas de deshidratación. Presenta valores de pH y contenido de carbonatos que le dan un carácter básico por lo que puede promover la neutralización de la acidez potencial del suelo minero. Y por otro lado, debido al alto contenido en nitrógeno (2,8 %) y carbono (34 %) es una fuente de nutrientes que puede aumentar el contenido de materia orgánica después de su mineralización, ya que presenta un bajo grado de humificación ($C/N > 9$) que potencia la actividad microbiana (Gros y Domínguez, 1992).

Tabla 8.3. Características del purín de cerdo utilizado como enmienda en las columnas de suelo

PURIN DE CERDO			Metales mg kg ⁻¹		^a Max. Concent en	^b Max. Conc.	
			Solubles	Totales	Lodos	Residuos	
pH		7,79	Cd	0,104	1,10	20	39
CE	dS m ⁻¹	9,31	Cu	0,174	1212	1000	1500
Eh	mV	126	Pb	0,657	68,08	750	300
Humedad	%	13,5	Zn	12,14	972,2	2500	2800
Ntot	g kg ⁻¹	28,1					
C.O.	g kg ⁻¹	340,5					
CaCO ₃	g kg ⁻¹	57					

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total, C.O.: carbono orgánico.

^a RD 1310/1990. Utilización de los lodos de depuración en el sector agrario.

^b EIS (2000) (citado por Ram y Masto (2009): máximo contenido de metales en materiales de desecho para aplicación en el suelo.

El purín presenta alto contenido de Cu y Zn total, con el Zn cercano a los niveles de profundidad del suelo, y cinco órdenes de magnitud mayor el contenido en Cu. Sin embargo, es muy baja la fracción soluble en agua, siendo el Zn el que tiene mayor solubilidad (Zn 1% y Cu 0,01% del total). Atendiendo a su catalogación como residuo que puede añadirse al suelo para su recuperación, es de resaltar que los valores en Zn y Cu encontrados en el purín son inferiores para el Zn y cercanos para el Cu a las concentraciones máximas exigidas para la aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas (RD 1310/1990); igualmente están por debajo de los máximos contenidos de metales en materiales de desecho para aplicación en suelos (EIS, 2000).

En resumen, se puede decir que debido a las características que presentan estos suelos, se pone de manifiesto la necesidad de recurrir a la aplicación de diferentes tipos de materiales alcalinos y residuos orgánicos para la inmovilización de metales, así como para mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo potenciándose de este modo el establecimiento de vegetación (Mench *et al.*, 1998). Por otro lado, las características del purín muestran una potencialidad para neutralizar la acidez del suelo, disminuir la movilidad de metales hacia fuentes superficiales y subterráneas de agua, a la vez que suponen un gran aporte de nutrientes, características que en conjunto propician, a medio-largo plazo, la creación de suelos en estas zonas degradadas, donde la acumulación de carbono y nitrógeno serán lentas en estos nuevos ecosistemas (Marrs *et al.*, 1983).

8.1.2 Evolución temporal de los lixiviados

En este apartado se presenta la evolución geoquímica de los lixiviados mediante parámetros indicadores como pH, CE, Eh y contenido en metales, y aniones y cationes solubles; dichos lixiviados se obtuvieron de los ensayos de simulación de eventos críticos de lluvia (50 L m^{-2}) sobre las columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo y la columna control. Durante 21 semanas las columnas recibieron una precipitación acelerada equivalente a 3 años de precipitación en las zonas de estudio, alcanzando en la semana S7 una precipitación media anual de 350 L m^{-2} . Los resultados en los lixiviados generados desde cada columna de ensayo y para los diferentes tratamientos (Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21), Efecto acumulativo (S12-S21) y Control (S1-S21)), se presentan en detalle en el Anexo III-1.

Se ha de destacar que los procesos de oxidación de los estériles mineros (material pirítico) contenidos en las columnas de ensayo no comienzan en los experimentos de lixiviación, sino que éstos ya han sido alterados desde el momento en que se depositaron como consecuencia de su exposición al agua y oxígeno en el lugar desde donde fueron extraídas las columnas. Esto permite explicar que los primeros lixiviados de todas las columnas presentan valores de pH bajos, alta conductividad eléctrica y altas concentraciones de metales dada la disolución de los sulfatos y de otros minerales secundarios existentes en estos procesos. Durante los sucesivos eventos de lixiviación se puede observar que estos componentes tienden a alcanzar condiciones estables, de modo que, al final de la experimentación, en la semana S21, las concentraciones de la mayor parte de los aniones y cationes en los lixiviados presentan leves variaciones en el tiempo.

Los resultados muestran que la concentración de los metales analizados en los lixiviados, tanto en la columna control como en las enmendadas con purín, fue muy significativa durante los primeros eventos de lluvia, lixiviando en mayor concentración desde la columna control, en este orden, Fe, Cu, As y Pb, mientras que las concentraciones de Zn, Mn y Cd en las columnas enmendadas superaron los contenidos obtenidos en el control. Todos los metales se redujeron significativamente a partir de la quinta semana (S5) a valores muy bajos, tendiendo a condiciones estables, a excepción del Pb que presenta un comportamiento opuesto, con fluctuaciones a lo largo del periodo de experimentación, y que mientras disminuye en el control, se incrementa paulatinamente en las columnas enmendadas.

Con respecto a los aniones y cationes, desde las primeras semanas se produce una lixiviación en altas concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$, Mg, Cl^- y Na, mientras que los contenidos de Ca y K incrementan progresivamente en el tiempo. Las concentraciones de Na, Mg, Cl^- y K en las columnas enmendadas superan significativamente las encontradas en el control, mientras que los $\text{SO}_4^{=}$ decrecen significativamente y el Ca aumenta progresivamente de forma paralela con el control.

En relación a las concentraciones obtenidas en los primeros lixiviados de la columna control, se ha de destacar que Cd, Cu, Pb y Zn (0,4; 16; 0,3 y 34 mg kg^{-1} , respectivamente) presentan valores inferiores a la concentración obtenida de la

determinación de la fracción soluble en agua en el extracto 1:5 (suelo:agua) en las muestras de suelo original antes de la lixiviación, y en las que se obtienen, a una profundidad de 35 cm, cuyos contenidos medios fueron de 1,87; 41,63; 0,02 y 446 mg kg⁻¹, respectivamente. Esto sugiere que la estimación de la cantidad lixiviable de los metales en este extracto 1:5 sobreestima realmente lo que podría ocurrir durante eventos de alta precipitación en los que se genera gran acidez y se produce la disolución de metales que se van acumulando en los suelos por procesos de oxidación de los sulfuros metálicos presentes en los estériles mineros.

Por otro lado, el hecho de que después de 4 semanas de eventos de lluvia comiencen a disminuir considerablemente las concentraciones en los lixiviados de Zn, Mn, Fe, Cd y Cu, sugiere que los drenajes ácidos de mina, que son una gran preocupación ambiental global, se producen ante intensas lluvias donde se da la liberación de acidez y de elementos fácilmente intercambiables, originando una acumulación de metales en los suelos.

8.1.2.1 pH, CE y Eh

La Tabla 8.4 permite comparar los resultados obtenidos en las semanas S1, S11 y S21 para los diferentes tratamientos de la experimentación en columnas enmendadas con purín de cerdo.

Tabla 8.4. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento			V lixiv	pH		CE		Eh		COD		NO ₃ ⁻
		n	mL	H ₂ O		dS m ⁻¹		mV		mg L ⁻¹		
Control	S1	1	798	1,64		20,90		487		14,2		0,56
Dosis inicial		3	404 (227)	1,80 (0,1)		18,13 (2,15)		583 (25)		25,2 (1,3)		42,1 (36)
Control	S11	1	871	2,10		5,67		498		5,99		0,00
Dosis inicial		3	898 (88)	2,57 (0,14)		4,79 (0,33)		412 (47)		15,3 (1,6)		4,2 (1,55)
Control	S21	1	665	2,41		3,27		426		4,26		0,61
E. Residual		1	666	2,70		3,51		373		10,3		0,5
E. Acumulativo		2	928 (61)	2,87 (0,19)		4,26 (0,49)		448 (59)		15,0 (2,9)		22,1 (27,5)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación. CE: conductividad eléctrica. Eh: potencial redox, COD: Carbono orgánico disuelto. E. efecto

Durante el período de los ensayos ocurren incrementos en el pH y disminución de la CE y Eh, con diferencias ligeramente superiores (0,5 unidades) en las columnas

enmendadas frente al control. En la semana S1 de lixiviación, se observan las condiciones más críticas de todos los eventos de lixiviación en los diferentes tratamientos. Se tienen condiciones similares de alta acidez para el control y las columnas enmendadas ($\text{pH}_{\text{control}}: 1,6$ y $\text{pH}_{\text{inicial}}: 1,8$) coincidiendo con los valores más altos de salinidad ($\text{CE}_{\text{control}}: 20,9 \text{ dS m}^{-1}$ y $\text{pH}_{\text{inicial}}: 18,1 \text{ dS m}^{-1}$) y de potencial redox ($\text{Eh}_{\text{control}}: 487 \text{ mV}$ y $\text{Eh}_{\text{inicial}}: 583 \text{ mV}$). Por otro lado, los primeros lixiviados presentan coloración amarilla y sedimentos rojizos, lo que indica la disolución del hierro precipitado en el perfil del suelo. Estas condiciones serían las características de los lixiviados desde un suelo no enmendado y del denominado drenaje ácido de minas (DAM).

Durante los eventos de lixiviación entre la semana S1 y S11, los valores de pH en lixiviados incrementan ligeramente permaneciendo en condiciones ácidas, mientras que la CE disminuye significativamente, obteniéndose un pH de 2,1 y 5,7 dS m^{-1} en el control y para la dosis inicial de purín un pH de 2,6 y 4,8 dS m^{-1} . Las condiciones redox permanecen en ambiente oxidante (498 y 412 mV para el control y dosis inicial de purín, respectivamente), lo que favorece los procesos de oxidación de los sulfuros.

En la semana S21, se observa que con la adición de una doble dosis de purín (E. Acumulativo) se logra aumentar el pH 0,2 unidades respecto a lo obtenido en E. Residual y 0,5 unidades frente al control. Lo contrario ocurre con la CE, donde se obtienen valores más altos en E. Acumulativo (4,3 dSm^{-1}) que en E. Residual y el Control (3,5 y 3,3 dSm^{-1} , respectivamente), lo que se debe al aporte de sales solubles contenidas en el purín.

En la Figura 8.1 se puede observar la evolución de las condiciones de pH, CE y Eh tras cada evento de lixiviación en los diferentes tratamientos. El comportamiento del pH es similar para el control y las columnas enmendadas con una dosis inicial de purín; con tendencia lineal, el pH se incrementa progresivamente con el tiempo, alcanzándose en el control un valor máximo de 2,4 en la semana S17, a partir de la cual tiende relativamente a condiciones estables.

En las columnas enmendadas con la dosis inicial, el pH alcanza un máximo de 2,8 en la S10 y continúa con valores fluctuantes en el Efecto Residual (S12-S21)

alrededor de 2,7. Tras la aplicación de la doble dosis de purín (Efecto Acumulativo) se observan diferencias desde la S12 comparado con el Efecto Residual, obteniéndose valores que fluctúan en el rango de pH 2,6-2,7 en E. Residual y entre 2,8 y 3,0 para el E. Acumulativo. Finalmente, en ambos casos, se puede decir que hay una tendencia a alcanzar condiciones estables.

La evolución que muestran pH, CE y Eh sugiere tendencias claras, de modo que la máxima acidez, mayor contenido de sales solubles y condiciones oxidantes se ven favorecidas por una textura franco arenosa del suelo, con material grueso que origina flujos preferenciales y, por tanto, una velocidad de flujo rápida.

Figura 8.1. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo - Mazarrón. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

La CE y el pH tanto gráficamente como según los coeficientes de correlación obtenidos desde los lixiviados en el control de $r=-0,93$, y para columnas enmendadas de $r=-0,66$ (Tabla 8.8), evidencian un comportamiento inverso; es decir, mientras el pH se incrementa ligeramente, la CE disminuye significativamente desde el inicio de los ensayos, con valores máximos de $20,9 \text{ dSm}^{-1}$ en el control y $18,1 \text{ dSm}^{-1}$ en la dosis

inicial de purín. En cambio, a partir de la semana S9 el descenso es más gradual, del tipo exponencial negativo, y se alcanzan valores cercanos a $5,5 \text{ dSm}^{-1}$ en todos los tratamientos (Fig. 8.1).

A partir de la semana S12, el control y la columna de Efecto Residual continúan disminuyendo y registrando valores similares pero inferiores a los obtenidos en el comienzo del Efecto Acumulativo, en el que es visible el aporte de sales solubles del purín, con un máximo de $6,3 \text{ dSm}^{-1}$ en la S17, desde la cual disminuye a valores similares a los demás tratamientos en condiciones relativamente estables.

En cuanto al potencial redox, Eh, su comportamiento no está tan marcado como en el pH y CE. En este caso, se observan cambios con más altibajos dentro del mismo tratamiento. Durante las semanas S1 y S11 la columna control presenta valores fluctuantes en un rango muy estrecho (530-483 mV) mientras que en las columnas de dosis inicial de purín disminuye progresivamente y con fluctuaciones que varían de un valor máximo de 583 mV hasta alcanzar 412 mV en la S11. Desde la semana S12 el control disminuye continuamente hasta 500 mV, pero en el Efecto Residual el Eh experimenta cambios abruptos entre 370-500 mV, mientras que en el Efecto Acumulativo el Eh incrementa gradualmente en el rango de 350-474 mV. Finalmente el Eh no muestra una clara tendencia a estabilizarse en ninguno de los tratamientos.

La matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 8.8) permite visualizar que el Eh en los lixiviados desde la columna control está relacionado de manera inversa con el pH ($r=-0,79$; $p<0,001$) y directa con la CE ($r=0,77$; $p<0,001$). Tras la aplicación del purín las relaciones se ven ligeramente disminuidas a $r=-0,69$ y $r=0,63$ para el pH y CE, respectivamente.

Por otro lado, es de resaltar que la evolución de la CE experimenta una disminución en función del tiempo, lo cual está relacionado directamente con la disminución en la disolución de los sulfatos solubles hidratados de los elementos metálicos presentes en el perfil de suelo, de los cuales la mayoría se liberan rápidamente en las primeras semanas de lixiviación tal como se ve reflejado en las curvas de lixiviación de los elementos metálicos (Fig. 8.3) y de los elementos mayoritarios (Fig. 8.6). De igual forma, en la matriz de correlaciones los coeficientes

encontrados ponen de manifiesto que los sulfatos, con unos valores de correlación SO_4^{2-} – CE de $r=0,99$ ($p<0,001$), son los que contribuyen en gran medida al incremento y disminución de la conductividad eléctrica en los lixiviados. Los sulfatos que se estarían aportando en forma significativa son SO_4^{2-} – Fe ($r=0,98$); SO_4^{2-} – Zn ($r=0,88$); SO_4^{2-} – As ($r=0,84$); SO_4^{2-} – Mn ($r=0,82$); SO_4^{2-} – Mg ($r=0,67$). Sin embargo, puede observarse que tras la adición de purín la relación persiste pero menos significativamente, SO_4^{2-} – CE ($r=0,73$) dado que sólo se ven disminuidos los aportes de sulfatos desde fases minerales de Fe y As.

8.1.2.2 Carbono orgánico disuelto (COD) y Nitratos

El contenido de carbono orgánico disuelto y de nitratos en los lixiviados obtenidos de los diferentes tratamientos se muestra en la Tabla 8.4 de forma comparativa para las condiciones puntuales en las semanas S1, S11 y S21. Las pérdidas por lixiviación de COD y NO_3^- en las columnas enmendadas disminuyen con el tiempo y son superiores a los contenidos en el control. En las columnas enmendadas se observa que durante las semanas S1 y S6 ocurren pérdidas significativas de COD y NO_3^- . En ambos, al final de los ensayos Residual y Acumulativo, se alcanzan valores similares de COD (15 mg L^{-1}) pero con diferencias significativas en el contenido de NO_3^- , mayores en el Efecto Acumulativo (22 mg L^{-1}); no obstante, el contenido final no sobrepasa el valor permitido para diferentes usos (50 mg L^{-1} : Directiva 91/676/CEE).

Tabla 8.5. Valores de pH, y concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento	n	pH	COD	NO_3^-
			mg L^{-1}	
Control	S1 1	1,64	14,2	0,56
Dosis inicial	3	1,80 (0,1)	25,2 (1,3)	42,1 (36)
Control	S11 1	2,10	5,99	0,00
Dosis inicial	3	2,57 (0,14)	15,3 (1,6)	4,2 (1,55)
Control	S21 1	2,41	4,26	0,61
E. Residual	1	2,70	10,3	0,5
E. Acumulativo	2	2,87 (0,19)	15,0 (2,9)	22,1 (27,5)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación. COD: carbono orgánico disuelto. E: efecto.

Figura 8.2. Evolución del carbono orgánico disuelto (COD) y nitratos (NO_3^-) en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

La Figura 8.2 muestra una tendencia similar en la lixiviación de los contenidos de COD y los NO_3^- en los diferentes tratamientos, pero con diferencias significativas en las concentraciones liberadas.

La columna control refleja las condiciones del suelo en ausencia de materia orgánica con bajos contenidos en COD y NO_3^- , alcanzando un máximo en COD de 22 mg L^{-1} ($2,4 \text{ mg kg suelo}^{-1}$) en los primeros lixiviados, permaneciendo a lo largo del experimento en valores cercanos a 5 mg L^{-1} de COD, y resultando la lixiviación de NO_3^- inapreciable. El efecto de la aplicación de purín es evidente, y de forma marcada por los mayores contenidos de COD y NO_3^- liberados en las primeras semanas, tanto en la Dosis Inicial como en el Efecto Acumulativo.

Con la Dosis inicial de purín el COD alcanza un máximo de 43 mg L^{-1} ($4,6 \text{ mg kg}^{-1}$) y desciende progresivamente hasta alcanzar valores cercanos a 15 mg L^{-1} en la S11, continuando la disminución en el Efecto Residual suavemente hasta 10 mg L^{-1} . El COD exhibe el mismo comportamiento en el Efecto Acumulativo con un máximo de $35,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($3,8 \text{ mg kg}^{-1}$), disminuyendo hasta tender a la estabilidad en 15 mg L^{-1} en la S21.

Las correlaciones encontradas en la matriz de Rho de Spearman entre pH en los lixiviados y COD y NO_3^- ($r=-0,5$ y $r=-0,15$, respectivamente) corroboran los resultados encontrados en los que el pH se relaciona inversamente, pero de forma menos significativa con los NO_3^- ; es decir, que al aumentar levemente el pH de los lixiviados

disminuyen los contenidos de COD y NO_3^- , de este modo las pérdidas no se atribuyen solamente al pH sino también a otras propiedades físicas del suelo (textura y estructura) y al contenido de materia orgánica fácilmente soluble aportada con el purín.

Por otro lado, la matriz de correlación muestra una moderada relación positiva entre COD y NO_3^- en las columnas enmendadas, con un coeficiente de correlación de $r=0,65$ ($p<0,001$), mientras en el Control existe una correlación negativa y débil por ausencia de materia orgánica ($r=-0,5$).

De las pendientes de las líneas de regresión que se muestran en la Tabla 8.6 se observa que la mayor tasa de lixiviación de COD, $5,19 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, ocurre tras la dosis inicial, entre la S1 y S11, y tras una nueva dosis de purín en el Efecto Acumulativo; no obstante, la tasa de lixiviación entre S12 y S21 disminuye a la mitad ($2,98 \text{ mg L}^{-1}$). Todo ello indica que las mayores pérdidas de COD por lixiviación ocurren al inicio de las aplicaciones de purín por el lavado de las fracciones de la materia orgánica más solubles y que no pueden ser retenidas en estos suelos con escasa estructura y bajo contenido de arcilla. Sin embargo, puede observarse que tras sucesivas aplicaciones de purín se inician los procesos de humificación y se inicia la actividad microbiana que potencia la fijación de la materia orgánica, disminuyendo en gran medida las pérdidas de COD con el tiempo.

Tabla 8.6. Tasas de lixiviación de COD y NO_3^- por semana para la Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto Acumulativo (S12-S21).

Mazarrón	mg COD L^{-1}	mg $\text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$	mg $\text{NO}_3^- \text{ kg}^{-1}$	mg N kg^{-1}
Dosis inicial	-5,19	-172,10	-17,9	-4,04
E. Residual	-1,04	-2,2	-0,26	-0,06
E. Acumtvo	-2,98	-34,3	-3,97	-0,90
Control S1-S11	-0,6	-1,60	-0,18	-0,04
Control S12-S21	0,40	-0,12	-0,04	-0,01

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L^{-1}) vs tiempo (sem) para cada elemento.

En lo que respecta a la evolución temporal del contenido de nitratos (NO_3^-) en los lixiviados (Figura 8.2.), tras la aplicación de una Dosis inicial de purín se presentan las mayores pérdidas por lixiviación de NO_3^- en las tres primeras semanas después de ser enmendadas, alcanzando así una concentración máxima de 520 mg L^{-1} (54 mg kg^{-1})

en la semana S3, registrando cambios abruptos entre la S3 y la S6 hasta valores mínimos de 13 mg L^{-1} , y continuando con pocas fluctuaciones durante el período de seguimiento del Efecto Residual. Una vez adicionada una nueva dosis de purín en el Efecto acumulativo se presenta el mismo comportamiento asintótico, pero en una concentración 2 veces inferior que en la dosis inicial. Se tiene una máxima concentración de NO_3^- de 262 mg L^{-1} (29 mg kg^{-1}) que disminuye progresivamente hasta alcanzar valores alrededor de 22 mg kg^{-1} en la semana S21.

La concentración de nitratos fue diferente en lo relativo a la dosis aplicada de purín en este suelo franco arenoso, observándose que incrementos en la tasa de aplicación de nitrógeno no implican un aumento proporcional de la concentración de nitratos en los lixiviados a 35 cm de profundidad, sino que se reducen en un 50 % (522 y 262 mg L^{-1} de nitratos para tasas de aplicación de $7,6$ y $15,2 \text{ kg m}^{-2}$, respectivamente); es de resaltar que, específicamente, en los tres primeros eventos de simulación de lluvia, en la columna control se lixivia una concentración muy baja debido al escaso nitrógeno presente en estos suelos mineros (máximo $5,3 \text{ mg L}^{-1}$).

En la Tabla 8.6 se observa una gran diferencia entre las tasas de lixiviación por semana tras la aplicación de las dosis de purín. Así, en la Dosis inicial se liberan rápidamente los NO_3^- a razón de 172 mg L^{-1} en tres semanas, mientras que al aplicar una segunda dosis la lixiviación ocurre gradualmente a una tasa de 34 mg L^{-1} por semana, valor que no supera el máximo de $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ establecido para diferentes usos según lo indicado por la Directiva 91/676//CEE sobre contaminación por nitratos usados en la agricultura.

8.1.2.3 Metales pesados y arsénico

Las concentraciones de los metales presentes en los lixiviados durante el período de experimentación se presentan para los momentos puntuales de la semana S1, S11 y S21 en la Tabla 8.7. Además, en esta misma tabla se muestran las concentraciones finales obtenidas para la columna control y los diferentes tratamientos, que corresponden con el primer evento de lluvia (S1), con el final del tratamiento de Dosis inicial de purín (S11), y con las concentraciones al final de los tratamientos de Efectos Residual y Acumulativo (S21).

Tabla 8.7 Concentración de metales (mg L⁻¹) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo y control.

Tratamiento		n	Metales, mg L ⁻¹											
			Cd		Cu		Pb		Zn		As		Mn	Fe
Control	S1	1	3,93		144		2,36		307		6,64		308	6276
Dosis inicial		3	18,84 (4,63)		99,09 (3,33)		0,75 (0,13)		2497 (409)		1,41 (1,91)		678 (187)	2499 (2586)
Control	S11	1	0,01		1,20		1,05		15,50		0,025		0,66	142
Dosis inicial		3	0,10 (0,01)		3,06 (2,24)		1,84 (0,48)		20,70 (2,25)		0,024 (0,01)		50,50 (41,2)	72,30 (68)
Control	S21	1	0,03		13,98		2,52		22,95		0,020		0,94	23,99
E. Residual		1	0,05		1,43		1,32		4,95		0,019		0,71	48,14
E. Acumulativo		2	0,04 (0,01)		1,16 (0,43)		0,58 (0,78)		5,59 (0,64)		0,011 (0,00)		1,20 (0,26)	16,92 (13)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

En términos de concentraciones, en los primeros lixiviados (S1) se observan diferencias significativas en el contenido de metales entre la columna control y el suelo enmendado, lo cual es debido a que ocurre la disolución de elementos metálicos asociados a los sulfatos hidratados, previamente precipitados en el suelo, y que lixivian fácilmente. Se superan los contenidos del Cd (4,8 veces), Zn (8 veces) y Mn (2,2 veces) en las columnas con purín respecto al control; mientras que se tienen valores inferiores en Pb, As y Fe. Los contenidos de Zn y Mn estarían siendo aportados desde la fracción soluble en el purín y el suelo.

Las altas concentraciones de Fe en la S1 provienen de la disolución del Fe almacenado como producto de la oxidación de sulfuros, y el hecho de que disminuye tras los ciclos húmedo/seco podría indicar que los procesos oxidativos de los sulfuros no ocurren durante el tiempo de experimentación, lo que también se corrobora por la disminución del contenido de sulfatos (Tabla 8.11).

Durante el tratamiento con la Dosis inicial, entre las S1 y S11, se presenta reducción significativa en las concentraciones de todos los metales analizados, tanto en el control como en columnas enmendadas, hasta valores muy bajos, como en el caso del Cd y As; aún así continúan siendo superiores los contenidos de Cd, Cu, Pb, Zn y Mn. Los resultados al final del período de 21 semanas de experimentación muestran que con el tiempo hay una tendencia a alcanzarse condiciones estables en la mayoría de los elementos, y a valores similares entre los tratamientos, a excepción de los contenidos de Zn, Cu y Pb que son superiores en la columna Control.

a) Evolución de la concentración de metales y arsénico

La variación de las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Fe y Mn en los lixiviados en función del tiempo, tanto en las columnas de suelo enmendado como en la columna control se presentan en la Figura 8.3. A excepción del Pb, que presenta un comportamiento fluctuante, el resto de los elementos exhiben una tendencia asintótica con un máximo entre las semanas S1 y S3 y decrecen abruptamente tendiendo a alcanzar el estado estacionario al final de la experimentación, tanto en el control como en las columnas enmendadas con purín.

Este comportamiento estaría indicando la interacción entre la movilización de los metales desde la fase sólida (disolución de minerales primarios y secundarios y desorción) y pérdidas desde las fases disueltas debido a la precipitación de fases secundarias, así como de hidróxidos amorfos de Fe y hidroxisulfatos de Fe (Turner *et al.*, 2009).

La evolución asintótica es similar a la que presenta la conductividad eléctrica (CE), propiedad con la que los metales analizados en la columna Control están correlacionados positivamente ($p < 0,001$) en el siguiente orden Fe ($r=0,96$), Zn ($r=0,87$), As ($r=0,82$), Mn ($r=0,79$), Cu ($r=0,58$), Cd ($r=0,54$), y Pb ($r=0,22$) (Tabla 8.9). Por su parte en las columnas enmendadas se observa una disminución significativa en la relaciones entre la CE y los elementos Fe ($r=0,55$) y As ($r=0,62$), e incremento significativo con Cd ($r=0,70$) y Cu ($r=0,66$), mientras que con el Pb sigue siendo baja, aunque negativa.

De acuerdo con la evolución de las concentraciones de los metales en función del tiempo, mostradas en la Figura 8.3, se puede establecer la movilidad de los metales en términos de las concentraciones y la rapidez en que fueron lixiviados a través del perfil del suelo en las primeras semanas hasta alcanzar un equilibrio dinámico (condiciones estables) por medio de la siguiente secuencia:

$$\mathbf{Fe > Zn > Mn > Cu > Cd > As > Pb}$$

Zn - Cu: en el periodo comprendido entre la S1-S11, en el tratamiento con Dosis inicial de purín, las concentraciones de estos elementos en los primeros lixiviados de las columnas enmendadas (pH_{lix}: 1,8) presentan un máximo de Zn de 2497 mg L⁻¹ (142 mg kg⁻¹ de suelo) y de Cu de 99 mg L⁻¹ (5,3 mg kg⁻¹), y en el control (pH_{lix}: 1,6) con un

máximo de 515 mg L⁻¹ (57 mg kg⁻¹) para el Zn y 144 mg L⁻¹ (16 mg kg⁻¹) para el Cu (Fig. 8.3). Entre las semanas S2 y S5, ambos elementos experimentan un descenso significativo en su concentración, encontrándose tasas de lixiviación semanal para Zn de 634 mg L⁻¹ y para el Cu de 25 mg L⁻¹ en las columnas con purín. Por su parte, en el control se obtienen tasas de 221 mg L⁻¹ y 34 mg L⁻¹ para el Zn y Cu, respectivamente (Tabla 8.8).

A partir de la S5 el cobre y el zinc se liberan a bajas concentraciones, comparadas con los valores iniciales, y permanecen en contenidos similares tanto en el suelo enmendado como en el control. Finalmente, en la S11 se alcanzan, en las columnas con purín (pH_{lix}: 2,6), valores de Zn de 20,7 mg L⁻¹ (2,5 mg kg⁻¹) y de Cu de 3,1 mg L⁻¹ (0,4 mg kg⁻¹); y para el control (pH_{lix}:2,1) valores para el Zn de 15,5 mg L⁻¹ (1,9 mg kg⁻¹) y para el Cu de 1,2 mg L⁻¹ (0,1 mg kg⁻¹).

En los tratamientos de Efecto Residual y Efecto Acumulativo los contenidos de Cu y Zn continúan disminuyendo gradualmente (rango de valores para Zn de 28,5-5,6 mg L⁻¹ y para el Cu de 1,8-1,2 mg L⁻¹; inferiores a los alcanzados en el Control), y éstos tienden a incrementar en ambos tratamientos, como también puede observarse en las tasas de lixiviación obtenidas en cada uno de éstos (Tabla 8.8).

Por otro lado, el comportamiento que experimentan Cu y Zn en los lixiviados, y el hecho de que disminuyan simultáneamente, se corrobora con la fuerte correlación positiva que arroja la matriz de Rho de Spearman de $r=0,80$ ($p<0,001$) para el Control; mientras que dicha correlación disminuye ligeramente con la aplicación del purín, $r=0,74$ (Tabla 8.9).

La relación entre Cu y Zn y el pH muestra una correlación negativa, de manera significativa para el Zn ($r=-0,84$) en el Control y Zn ($r=-0,74$) con aplicación de purín. Sin embargo, con el Cu la relación es más débil en el control ($r=-0,53$) y se incrementa con la adición de purín ($r=-0,73$). Se manifiesta con estas relaciones que el Cu podría ser más móvil que el Zn con ligeros incrementos en pH_{lixiv}, así como incrementarse el contenido de carbono orgánico soluble (McBride y Martínez, 2000).

Cd - Pb: las concentraciones de cadmio y plomo en los lixiviados son significativamente inferiores a los contenidos obtenidos para cobre y zinc. A diferencia de Cd, Cu y Zn, el Pb presenta fluctuaciones en las que generalmente los contenidos son mayores en la columna control (Fig. 8.3). El incremento en la solubilidad del Cd y, especialmente, de Pb puede atribuirse a que pueden formar complejos con la materia orgánica soluble, así como con los aniones Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$ disueltos en el agua de poro, además de favorecerse por las condiciones redox y pH.

En el tratamiento de Dosis inicial de las columnas enmendadas con purín (pH_{lix} : 1,8), en la semana S1 el Cd se libera a una concentración máxima de 19 mg L^{-1} ($1,1 \text{ mg kg}^{-1}$), descendiendo rápidamente hasta $7,4 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en la semana S4, a una tasa de lixiviación de $5,1 \text{ mg L}^{-1}$ por semana (Tabla 8.8). En concentraciones inferiores se libera el Cd en la columna control, con un máximo de $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) y una tasa de lixiviación de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ por semana.

Desde la semana S5, el Cd tanto en la columna control como las enmendadas alcanza condiciones estables en las que se liberan $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd.

Por otro lado, el Pb en la semana S1 presenta un máximo en la columna control de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) y en columnas con purín de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$; a partir de este momento el comportamiento es inverso, disminuyendo gradualmente los contenidos de Pb hasta la semana S8, y de ahí nuevamente se incrementa hasta la semana S11 en la columna Control, mientras que en las columnas enmendadas aumenta gradualmente hasta alcanzar un máximo en la S10 ($1,8 \text{ mg L}^{-1}$). El contenido de Pb disminuye a una tasa de lixiviación semanal de $0,26 \text{ mg L}^{-1}$ en la columna control, mientras se incrementa a razón de $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ por semana en las columnas enmendadas (Tabla 8.8).

Tabla 8.8 Tasas de lixiviación de los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control

Tratamiento	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
				$\text{mg L}^{-1} (\text{sem})$			
Dosis inicial (S1-S11)	-5,10	-24,56	0,12	-634	-0,49	-171	-896
E. Residual (S12-S21)	-0,003	-0,43	-0,24	-2,00	0,003	-0,38	-8,60
E. Acumtivo (S12-S21)	-0,006	-0,31	-0,14	-2,71	-0,003	-1,21	-58,30
Control (S1-S11)	-1,04	-34,28	-0,26	-221	-2,26	-82,1	-3200
Control (S12-S21)	0,002	4,11	0,17	-4,56	0,002	0,20	-11,70

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L^{-1}) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Durante el período de experimentación entre las semanas S12–S21, el Pb en la columna control se incrementa gradualmente hasta alcanzar un contenido máximo de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,23 \text{ mg kg}^{-1}$) con una tasa de lixiviación de $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, sin lograr alcanzar condiciones estables. Por su parte, en las columnas con purín, el tratamiento de Efecto Residual presenta fluctuaciones en la cantidad de Pb lixiviado, terminando finalmente en un máximo de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,12 \text{ mg kg}^{-1}$), 2 veces inferior al Control, y con tendencia creciente. Un comportamiento más claro se observa en el Efecto Acumulativo, con doble aplicación de purín, en el que el Pb disminuye progresivamente a una tasa de lixiviación de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, con tendencia a alcanzar una relativa estabilidad.

Desde la matriz de correlaciones Rho de Spearman (Tabla 8.9), también se evidencia que la relación entre Cd-Pb es positiva y poco significativa ($r=0,29$) en los lixiviados de la columna Control. Por su parte, con la adición del purín esta relación cambia a una relación negativa del mismo orden, y poco significativa ($r=-0,25$). Esto se debe a los efectos producidos por las variaciones del pH y por la adición de materia orgánica soluble que afectan la movilidad del Pb más que al Cd (McBride y Martínez, 2000). Esto puede explicarse por las diferencias en las relaciones Cd-pH y Pb-pH, en las que el Cd se relaciona negativa y el Pb positivamente con el pH. El Cd manifiesta un incremento significativo con la adición del purín con unos coeficientes de $r=-0,46$ (control) y $r=-0,83$ (purín), lo cual se debe a que el incremento del pH disminuye significativamente la concentración de Cd lixiviado. Por otro lado, los coeficientes de correlación entre Pb-pH varían ligeramente y de forma positiva, con $r=0,27$ en el control y $r=0,46$ en el purín.

As: el arsénico es el elemento que lixivia en más bajas concentraciones de los elementos estudiados. En la Dosis inicial, desde la S1 hasta la S4, se presentan mayores concentraciones de As en los lixiviados de la columna control que en las columnas enmendadas, y a partir de este momento las concentraciones son bajas y siempre superiores en el control. El As muestra un máximo de $7,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) en la columna control y de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en las columnas enmendadas, liberándose a una tasa de lixiviación de $2,26 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, respectivamente

(Tabla 8.8). Al final de la Dosis inicial (S11) se alcanzan concentraciones de 0,025 mg L⁻¹ en ambos tratamientos.

Para el período entre las semanas S12-S21, la lixiviación del arsénico se produce con fluctuaciones para la columna Control y el Efecto Residual en valores alrededor de 0,02 mg L⁻¹, mientras que en el Efecto Acumulativo disminuye paulatinamente a valores de 0,01 mg L⁻¹.

El As exhibe una correlación directa y significativa con la CE ($r=0,82$) y de manera inversa con el pH ($r=-0,77$) en el control; estas relaciones disminuyen tras la aplicación de purín (Tabla 8.9). Por otro lado, se encuentran correlaciones significativas y positivas entre As y Fe, Mn, Zn (r : 0,84; 0,83 y 0,81; respectivamente), que igualmente disminuyen con la enmienda. La correlación positiva existente entre Fe y Mn con As, podría tener su origen en un fenómeno de adsorción de As en los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, que son las especies mineralógicas dominantes en el proceso de meteorización de sulfuros en estos suelos mineros (Blowes *et al.*, 1994).

Figura 8.3. Evolución temporal del contenido de **Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe** en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona de Mazarrón. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

Fe - Mn: en el tiempo de experimentación correspondiente a la Dosis inicial, S1-S11, el comportamiento de Fe y Mn en los lixiviados es asintótico, como ocurre tanto para la mayoría de los elementos metálicos como para el $\text{SO}_4^{=}$ y la CE. Las máximas concentraciones se liberan hasta la S4 para el Fe en el control y el Mn en las columnas enmendadas. El Fe presenta un valor máximo de 7275 mg L^{-1} (780 mg kg^{-1}) en el Control ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,6$), y de 2500 mg L^{-1} (264 mg kg^{-1}) en columna con purín ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,8$). Por su parte, el Mn alcanza una máxima concentración de 680 mg L^{-1} (40 mg kg^{-1}) en la columna enmendada, frente a un valor de 308 mg L^{-1} (34 mg kg^{-1}) en la columna Control, disminuyendo rápidamente de forma significativa su concentración en los lixiviados.

Las tasas de lixiviación, calculadas del comportamiento lineal en las primeras semanas, arrojan valores para Fe de 3200 mg L^{-1} y para Mn de 82 mg L^{-1} por semana en la columna control, y valores para Fe de 896 mg L^{-1} y Mn de 171 mg L^{-1} por semana en las columnas enmendadas (Tabla 8.8).

A partir de la semana S5 las concentraciones en los lixiviados decrecen gradualmente hasta conseguir al final del tratamiento de Dosis inicial, S11, valores para Fe de 142 mg L^{-1} (17 mg kg^{-1}) y para Mn de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en la columna Control; en las columnas con purín se obtienen contenidos de 72 mg L^{-1} ($9,0 \text{ mg kg}^{-1}$) y $50,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($6,2 \text{ mg kg}^{-1}$) para Fe y Mn, respectivamente.

Las concentraciones de Fe y Mn en los lixiviados durante las semanas S12 a S21, decrecen gradualmente en valores muy bajos comparados con los iniciales, obteniéndose un contenido en Fe de 24 mg L^{-1} ($2,2 \text{ mg kg}^{-1}$) y en Mn de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en el Control. Con la doble dosis de purín en el Efecto Acumulativo las concentraciones de Fe y Mn se incrementan tras la aplicación comparadas con el Efecto Residual, y continúan con un descenso gradual; finalmente se alcanzan en la semana S21 valores de $48,1 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe y de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para Mn en el Efecto Residual y en el Efecto Acumulativo contenidos de $16,9 \text{ mg L}^{-1}$ y $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Tabla 8.8., las tasas de lixiviación de Fe y Mn durante el período S12-S21 sugieren que se alcanzan condiciones estables al término del período de experimentación.

En la matriz de correlaciones Rho de Spearman (Tabla 8.9) se puede observar una fuerte relación positiva entre las concentraciones de Fe y Mn en los lixiviados de $r=0,84$ ($p<0,001$) en las columnas control; dicha relación se ve disminuida a $r=0,63$ por el efecto de adición del purín. De igual modo se reduce significativamente de forma positiva el coeficiente de correlación entre Fe-CE de $r=0,96$ a $r=0,55$, mientras que la relación Mn-CE no resulta afectada, continuando en relación significativa y positiva ($r=0,79$). Una correlación inversa experimentan Fe y Mn con el pH, mostrando relaciones negativas y más fuertes entre Fe-pH ($r=-0,95$) que entre Mn-pH ($r=-0,79$); igualmente se ven disminuidas ambas por la aplicación del purín.

Tabla 8.9 Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, metales y arsénico en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con purín de cerdo y columna control.

		pH	CE	Eh	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
CE	pc	-0,66*								
	c	-0,93*								
Eh	pc	-0,69*	0,63*							
	c	-0,79*	0,77*							
Cd	pc	-0,83*	0,70*	0,62*						
	c	-0,46	0,54	0,18						
Cu	pc	-0,73*	0,66*	0,46*	0,65*					
	c	-0,53	0,58	0,29	0,81*					
Pb	pc	0,46*	-0,25*	-0,47	-0,25	-0,54*				
	c	0,27	0,22	-0,60	0,29	0,40				
Zn	pc	-0,74*	0,84*	0,49*	0,82*	0,74*	0,21			
	c	-0,84*	0,87*	0,64*	0,65	0,80*	0,05			
Mn	pc	-0,60*	0,74*	0,44*	0,75*	0,52*	0,01	0,83*		
	c	-0,79*	0,79*	0,56	0,56	0,59	0,09	0,81*		
Fe	pc	-0,48*	0,55*	0,22	0,55*	0,49*	-0,09	0,69*	0,63*	
	c	-0,95*	0,96*	0,79*	0,50	0,55	-0,19	0,87*	0,84*	
As	pc	-0,53*	0,62*	0,20	0,56*	0,52	0,02	0,71*	0,66*	0,88*
	c	-0,77*	0,82*	0,52	0,68	0,70*	0,11	0,81*	0,83*	0,84*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a $*P<0,001$. pc: purín de cerdo (n = 63), c: control (n=21). Se ha considerado que existe una correlación significativa cuando r es mayor o igual a 0,7.

En términos generales, la matriz de Rho de Spearman permite comprobar la existencia de correlaciones significativas entre el pH-CE-Eh con las concentraciones de metales en los lixiviados. Todos los metales presentan correlaciones estadísticamente significativas entre ellos mismos y el pH, CE y Eh. Los resultados denotan claramente

que de los metales estudiados, el Pb es el único que muestra una correlación positiva y poco significativa con el pH ($r=0,27$), mientras que el resto se relacionan negativa y significativamente en el orden Fe ($r=-0,95$) > Zn ($r=-0,84$) > Mn ($r=-0,79$) > As ($r=-0,77$), y una significancia débil con Cu > Cd.

Bajo condiciones de suelo enmendado con purín de cerdo se observa un cambio en las relaciones entre pH-metales, en donde se hacen más fuertes las relaciones pH-Cd ($r=-0,83$) y pH-Cu ($r=-0,73$) mientras que en el resto disminuyen. Esta fuerte y negativa correlación del pH con todos los metales a excepción del Pb, puede ser explicado por la alta acidez generada en los lixiviados por la disolución de los sulfatos metálicos hidratados contenidos en el perfil del suelo, y a medida que disminuye el pH incrementa la concentración de los iones metálicos en solución.

Por otro lado, las relaciones entre los metales muestran correlaciones positivas y de mayor significancia entre Fe-Zn-Mn-As; y a su vez todos ellos se relacionan positivamente con la CE. Respecto a las relaciones con el potencial redox (Eh) señalar únicamente correlaciones positivas y significativas con Fe y Zn, y positivas débiles con el resto; el Pb en cambio muestra un comportamiento inverso con el pH, con una débil y negativa relación con el Eh.

La fuerte correlación entre pH y el contenido de As, Fe, Zn y Mn lixiviados en la columna Control son probablemente un efecto combinado de la producción simultánea de protones y metales desde los procesos de meteorización de los sulfuros y los procesos de adsorción a la fase sólida (Ross, 1994); y que tras la adición del purín estos procesos pueden interrumpirse por incremento del pH.

Con respecto a la relación entre la cantidad total lixiviada de sulfatos y el contenido de los metales en los lixiviados (Figura 8.4), destaca que el Pb no presenta ninguna relación con los sulfatos, tanto en la columna control como en las enmendadas.

La cantidad de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados de la columna Control muestran una regresión lineal y positiva con Fe, Mn, As y Cu, para los que se obtienen coeficientes de correlación lineal significativos de Fe ($r=0,98$), Mn ($r=0,82$), As ($r=0,84$), Cu ($r=0,98$);

en cambio el Zn exhibe una débil tendencia lineal ($R^2=0,57$) y una correlación significativa $\text{SO}_4^{=}$ - Zn ($r=0,88$).

En las columnas enmendadas con purín se observan mejores líneas de regresión $\text{SO}_4^{=}$ - Zn>Mn>Cd, y se obtiene una correlación significativa y positiva para $\text{SO}_4^{=}$ - Cd ($r=0,76$) que antes no se reflejaba en el control. Asimismo, se tornan menos significativas las relaciones entre $\text{SO}_4^{=}$ - As ($r=0,53$), y $\text{SO}_4^{=}$ - Fe ($r=0,48$), lo que manifiesta que el purín está promoviendo en el tiempo un efecto de neutralización sobre los procesos oxidativos y, como consecuencia, se están dando lugar procesos de inmovilización metálica como adsorción o precipitación en mayor o menor medida según el metal. Por lo que está disminuyendo la lixiviación de sulfatos hidratados solubles de los metales y se dan ligeros incrementos en el pH de los lixiviados.

Las curvas obtenidas para Cd-Mn-Cu-Fe-Zn, con una buena regresión lineal, sugieren que su contenido en los lixiviados incrementa linealmente con el contenido de sulfatos hidratados solubles, producto de la oxidación de sulfuros metálicos que los contienen y que están remanentes en el perfil de suelo.

Figura 8.4. Relación entre el contenido de metales **Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn y As** y contenido de **SO₄** en los lixiviados generados desde las columnas enmendadas con purín de cerdo y la columna control. Zona de Mazarrón. Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

b) Cantidad acumulativa de metales

La cantidad acumulativa de metales (mg) en los lixiviados tanto en la columna de suelo control como en las enmendadas con purín en el periodo de los ensayos se obtiene en función del tiempo, y tras la adición sucesiva de la cantidad lixiviada (Ruttenset *al.*, 2006; Pérez-de-Mora *et al.*, 2007). La cantidad de metal acumulado en cada lixiviación se obtuvo de multiplicar la concentración en los lixiviados (mg L⁻¹) obtenidas en cada evento de lluvia por el volumen de lixiviado (L) para cada semana del período total de experimentación.

En la Tabla 8.10 se presenta el contenido acumulativo de los metales en los lixiviados de las columnas enmendadas con purín y la control durante el período de dosis inicial (S1-S11) de adición de purín, y en los ensayos de Efecto Residual y Efecto Acumulativo (S12-S21), así como también el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al Control.

Tras 11 semanas de ciclos húmedos/secos en las columnas (con una simulación de 350 mm de agua de lluvia), se obtienen, después de la adición del purín, incrementos significativos en la cantidad lixiviada para Cd>Zn>Mn, comparados con respecto al control, en 4, 3 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente. No obstante, se consigue una reducción para los elementos de Pb (21%), Cu (37%), Fe (72%) y As (87%). Estas reducciones también se pueden visualizar en la Figura 8.5.

Tabla 8.10. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en la columna control.

Tratamiento			mg acumulativos						
		n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
Control	(S1- S11)	1	7,08	245,8	12,02	1147	12,48	560	14909
Control	(S12 - S21)	1	7,30	266,7	25,95	1256	12,73	567	15372
Dosis inicial	(S1- S11)	3	30,41	155,6	9,46	3795	1,63	1291	4197
E. Residual	(S12 - S21)	1	32,85	328,4	46,18	4453	2,28	1399	4858
E. Acumtivo	(S12 - S21)	2	32,53	253,0	61,12	4550	2,30	1499	7485
% Reducción									
D. Inicial			-329,5	36,7	21,3	-231,0	86,9	-130,6	71,9
E. Residual			-350,3	-23,1	-78,0	-254,6	82,1	-146,8	68,4
E. Acumtivo			-345,9	5,1	-135,5	-262,3	81,9	-164,5	51,3

% Reducción calculado respecto al control.

Al final del período de ensayos para los tratamientos de Efecto Residual y Efecto Acumulativo, en la semana S21, se observa que continúa la reducción en As hasta el 82 % y en Fe hasta el 68 y 51 %, para Residual y Acumulativo, respectivamente. Por el contrario, se incrementa la cantidad lixiviada de Pb respecto al Control, mientras que el Cu lixivía en Efecto Acumulativo sólo el 5 % por debajo del control, y en el Efecto Residual la supera ligeramente. El resto de metales (Cd, Zn y Mn) superan significativamente la cantidad lixiviada en la columna control.

En la Figura 8.5 se observa la pendiente de las curvas entre dos puntos corresponde a la cantidad promedio lixiviada del metal por semana (mg sem^{-1}). En la misma se ilustra la evolución temporal de la cantidad acumulativa de los metales (Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn, y Fe en mg) en los lixiviados a través de 35 cm de perfil de suelo como una función de la cantidad total lixiviada en el tiempo de experimentación (21 semanas).

Los elementos Zn-Cd-Mn presentan un comportamiento similar durante todo el período de experimentación, diferenciándose significativamente en la cantidad lixiviada. Sus concentraciones se incrementaron siguiendo una tendencia cóncava en el caso del Zn-Cd y lineal en el caso del Mn, y permanecieron en valores muy similares en el Efecto Residual y Efecto Acumulativo, siempre superando la cantidad acumulada con respecto al Control. Lo contrario se observa en el comportamiento de Fe, Cu y As, donde hay claramente una significativa reducción de la cantidad lixiviada tras la aplicación de purín.

De las curvas de evolución en el tiempo para las concentraciones de los metales en los lixiviados (Fig. 8.3) y de la masa acumulativa lixiviada (Fig. 8.5), se observa claramente que la adición del purín, asociado a las condiciones de los procesos oxidativos, causa efectos notables en el comportamiento de Cd, Pb y As, favoreciendo o no su movilidad, como puede observarse en el siguiente esquema comparativo:

	<i>Por concentración</i>	<i>Por cantidad acumulativa</i>
Control:	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>Cd>As	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>As>Cd
Dosisinicial:	Fe>Zn>Mn>Cu> Cd>Pb>As	Fe>Zn>Mn>Cu> Cd>Pb>As
E. Residual:	Fe>Zn>Cu>Mn> Pb>Cd>As	Fe>Zn>Mn>Cu> Cd>Pb>As
E. Acumtivo:	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>Cd>As	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>Cd>As

Figura 8.5. Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona de Mazarrón. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

La lixiviación de metales se incrementa con la dosis de purín, en unos metales con más efecto que en otros, lo cual tiene un efecto significativo sobre la movilidad de los mismos. Se observa una alta movilidad del Cd, Zn y Mn respecto a la columna control durante todo el período de experimentación, y para el Pb que empieza a ser más móvil a partir de la semana S11 en el E. Residual y E. Acumulativo. Por el contrario, para el resto de metales (Cu, As y Fe) la movilidad es mayor en la columna control.

8.1.2.4 Cationes y Aniones

Con el fin de analizar los cambios en la composición de los lixiviados en función del tiempo tanto en las columnas enmendadas como en la columna control, se presenta la Tabla 8.10 donde se reflejan las concentraciones de los cationes y aniones obtenidos en los lixiviados correspondientes al primer evento de lluvia (S1), al final del tratamiento de dosis inicial de purín (S11), y concentraciones al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo en la semana S21.

Al inicio de los ensayos, la composición de los lixiviados en las primeras semanas muestra altas concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ en comparación con los cloruros y cationes analizados, observándose una disminución en su contenido en función del tiempo, siendo siempre superiores las concentraciones en la columna control respecto a las columnas enmendadas con purín.

Tabla 8.11 Concentraciones de cationes y aniones en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento	n	Cationes y Aniones, mg L ⁻¹						
		Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	
Control	S1	1	162	5	18	342	40651	265
Dosis inicial		3	35,9 (16,1)	12,1 (5,3)	4,9 (2,41)	777 (291)	37285 (8538)	174 (76)
Control	S11	1	12,3	5,1	565	1,7	3736	29,1
Dosis inicial		3	14,3 (5,7)	83,4 (11,7)	462 (25)	64,9 (16,6)	2466 (143)	16,6 (6,0)
Control	S21	1	6,1	2,1	590	3,2	2653	12,2
E. Residual		1	2,4	32,7	743	4,0	515	11,1
E. Acumulativo		2	6,6 (3,6)	227 (41,7)	709 (8,7)	95,8 (4,5)	545 (10,9)	31,8 (26,3)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

En el período de lixiviación de las semanas S1 a S11, dosis inicial, se observa la tendencia a incrementar las concentración en lixiviados de calcio y en valores muy similares en el control y en las columnas enmendadas. Por su parte, K y Mg se incrementan con la aplicación del purín y disminuyen en el control.

Un comportamiento diferente exhibe Na y Cl^- , los cuales disminuyen significativamente en ambos tratamientos.

Los resultados obtenidos al final de las 21 semanas de seguimiento señalan, por un lado, que los sulfatos disminuyen en 5 órdenes de magnitud con respecto al control con la aplicación del purín y, por otro, que los contenidos de K y Mg en parte son aportados por el purín y son liberados más lentamente por las sales solubles presentes en el suelo. Por el contrario, Na y Cl^- presentan concentraciones sin cambios significativos en todos los tratamientos.

De acuerdo con las concentraciones obtenidas al final de los experimentos y realizando una comparación con los valores estipulados para la calidad de aguas prepotables (Directiva 98/83/CE) en cuanto a cationes y aniones, cuyos límites son de Na (200 mg L^{-1}), Cl^- (250 mg L^{-1}) y $\text{SO}_4^{=}$ (250 mg L^{-1}), se puede concluir que el contenido de sulfatos supera en dos órdenes de magnitud en los tratamientos de Efecto Residual y Efecto Acumulativo, y 10 veces en la columna control.

a) Evolución de la concentración de cationes y aniones

Para el análisis de la evolución de las concentraciones de cationes y aniones en los lixiviados en función del tiempo se presentan las curvas para cada uno de los elementos analizados en la Figura 8.6.

La evolución temporal muestra que Na y Cl^- marcan un comportamiento similar con máximos tras la adición del purín, y el resto obedecen a cambios abruptos como en el caso de los $\text{SO}_4^{=}$, incrementos progresivos en Ca, incrementos escalonados en K, y disminución gradual en Mg.

En la Figura 8.6 se puede observar que los sulfatos, que aparecen en primer lugar, corresponden a elementos divalentes; esta rápida liberación puede deberse a que su producto de solubilidad es más bajo. De acuerdo con estas curvas de lixiviación se tiene una secuencia de solubilidad en los cationes dada por: $\text{Mg} > \text{Na} > \text{K} > \text{Ca}$.

Los iones $\text{SO}_4^{=}$ y Mg siguen un comportamiento asintótico similar al que presenta la CE, lo que también se ve reflejado en la matriz de correlaciones, donde la CE exhibe coeficientes positivos y de gran significancia con $\text{SO}_4^{=}$ ($r=0,99$) y Mg ($r=0,85$). Relación inversa y significativa presentan Ca y K, los cuales muestran coeficiente negativo ($r=-0,99$) y positivamente débil ($r=0,18$), respectivamente (Tabla 8.11).

Na – K: son los cationes que se liberan en más baja concentración, pero evolucionan temporalmente de forma diferente y en contenidos superiores a la columna control. Mientras que el Na logra un máximo de concentraciones en la S4 y decrece rápidamente a partir de este momento, el K incrementa paulatinamente y tiene un suave declive permaneciendo en concentraciones fluctuantes en el Efecto Residual, mientras se dan incrementos significativos en el Efecto Acumulativo, con amplias diferencias respecto al control. Este comportamiento lo corrobora la relación Na-K con un coeficiente de correlación negativo y no significativo ($r=-0,05$) y el que tampoco se mejora con la adición del purín ($r=0,13$). De forma congruente, la relación del Na y K con el pH arroja una correlación negativa y poco significativa ($r=-0,53$ y $r=-0,25$), mejorándose con la adición del purín solamente con el caso del K ($r=0,65$), lo que se evidencia también gráficamente con la dosis acumulativa.

En el tratamiento de Dosis Inicial, S1-S11, la máxima concentración de Na en los lixiviados se da en la S4, llegando a $393,3 \text{ mg L}^{-1}$ (48 mg kg^{-1} de suelo), mientras que para el K se alcanza en la S6 con 209 mg L^{-1} (18 mg kg^{-1} de suelo) en las columnas con purín ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,8$), mientras que en la columna control, ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,6$), los máximos se alcanzan antes, concretamente en la S3 con $221,5 \text{ mg L}^{-1}$ y 32 mg L^{-1} para el Na y K, respectivamente. El Na disminuye aceleradamente hasta valores de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ hasta la semana S11, mientras que el K decrece poco a poco hasta 32 mg L^{-1} .

En la Tabla 8.12 se observa que las tasas de lixiviación para el Na disminuyen paralelamente en el control y en la columna enmendada a razón de 110 mg L^{-1} por semana; en cambio el K aumenta a razón de 43 mg L^{-1} por semana en las columnas enmendadas, mientras que en el control se libera a bajas concentraciones y sin cambios.

Tras la aplicación de una doble dosis de purín, Efecto Acumulativo, las concentraciones de Na y K vuelven a incrementarse, mientras que en el control y el E. Residual las concentraciones continúan sin cambios significativos. Esto puede explicarse por el aporte de sales solubles de Na y K contenidas en el purín sólido, así como por la disolución de fases secundarias de los minerales ricos en Na y K almacenados en el suelo minero, que generan sales solubles de producto de solubilidad menor que los otros elementos, especialmente para el K. El origen del Na, así como de los Cl^- , también puede relacionarse con el agua de mar utilizada en los procesos de flotación para el beneficio del mineral.

De la misma forma que en la dosis inicial, en el período de S12 a S21, el máximo contenido en los lixiviados de Na se presenta en las primeras semanas, con un valor de 199 mg L^{-1} (20 mg kg^{-1}), que declina gradualmente a razón de $33,5 \text{ mg L}^{-1}$ por semana (Tabla 8.12) hasta valores finales cercanos a 6 mg L^{-1} , tanto en el control como en el E. Residual. Por su parte el K, muestra fluctuaciones con una tasa de lixiviación de 54 mg L^{-1} por semana, y tendencia a poca estabilidad.

Ca – Mg: estos elementos presentan una evolución en el tiempo de forma inversa. Mientras el calcio aumenta progresivamente, el magnesio decrece gradualmente, correspondiendo con una relación negativa moderada ($r=-0,63$) y la cual se mejora significativamente tras la aplicación del purín ($r=-0,76$). El Ca y Mg presentan una relación antagónica con la CE y el pH, mientras el Ca exhibe una relación negativa y muy significativa con la CE ($r=-0,99$), el Mg se relaciona positiva y algo más débilmente ($r=-0,63$), esta última incrementándose significativamente con el aporte del purín (Tabla 8.13).

Durante los ensayos de Dosis inicial, S1-S11, la concentración de Ca se incrementa gradualmente y de forma similar tanto en el control como en las columnas enmendadas, siendo superiores las concentraciones en el control. Las tasas de lixiviación se incrementan a razón de 80 mg L^{-1} por semana, tanto en las columnas control como enmendadas. Al final del tratamiento, S11, se alcanzan valores máximos de 565 mg L^{-1} (69 mg kg^{-1}) y de 462 mg L^{-1} (55 mg kg^{-1}) para el control y las columnas con purín, respectivamente (Tabla 8.11). Desde la semana S11, las

concentraciones de Ca en los lixiviados permanecen en estos contenidos sin mayores cambios durante el tratamiento de Efecto Residual, en las columnas control y con purín, por lo que puede decirse que alcanzan condiciones estables.

De forma contraria a lo que ocurriría con el calcio, en el caso de la evolución del contenido de Mg en los lixiviados se puede ver que la máxima concentración se libera en las primeras semanas desde las columnas enmendadas con la dosis inicial de purín, 798 mg L^{-1} (83 mg kg^{-1}), y decrece gradualmente hasta la semana S11 a una tasa de lixiviación de 144 mg L^{-1} por semana, superando así, considerablemente, el contenido lixiviado desde la columna control, la cual presenta un máximo de 340 mg L^{-1} y disminuye rápidamente en tres semanas a razón de 108 mg L^{-1} hasta la S4, permaneciendo en valores muy bajos cercanos a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, indicando que se alcanzan condiciones estables al final de la dosis inicial y el Efecto Residual (S21). Tras la aplicación de una nueva dosis de purín se registra un aporte de Mg por parte del mismo en el Efecto Acumulativo, fluctuando en una concentración promedio de 130 mg L^{-1} (Tabla 8.11).

Tabla 8.12. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control

Tratamiento	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
	mg L ⁻¹ (sem)					
Dosis inicial (S1-S11)	-115	43,4	80,4	-144	-18015	-179
E. Residual (S12-S21)	-4,7	-22,3	93,4	-5,0	1,28	-8,7
E. Acumtivo (S12-S21)	-33,5	-54,3	-56,0	-18,8	-95,8	-78,2
Control (S1-S11)	-106	-1,1	82,4	-108	-9428	-79,0
Control (S12-S21)	-8,8	-3,1	3,0	0,13	-181	-5,3

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L^{-1}) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Figura 8.6. Evolución temporal del contenido de **Ca**, **Na**, **K**, **Mg**, **SO₄** y **Cl** en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo - Mazarrón. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

SO₄⁼ – Cl: la evolución en el tiempo de la concentración de sulfatos y cloruros es ligeramente diferente, mientras los sulfatos se liberan desde un máximo en las primeras semanas, los cloruros se liberan con cierto retardo hasta alcanzar el máximo para continuar con decrecimiento; no obstante se observa una relación positiva y significativa ($r=0,78$) entre ellos. Las concentraciones de SO₄⁼ en el control son siempre superiores que en las columnas enmendadas, mientras que los cloruros están por debajo en el control y con diferencias significativas respecto a las columnas enmendadas.

Las altas concentraciones de sulfatos, así como las de Fe, en los primeros lixiviados indican la disolución de oxi-hidróxidos y sulfatos de Fe fácilmente solubles, lo que es debido a la acidez remanente en el perfil del suelo (pH: 2,2). Los sulfatos en los lixiviados muestran una tendencia similar a la CE y el Fe, con valores muy altos en los primeros lixiviados y decrecen abruptamente; con la disminución del contenido de sulfatos disminuyen paralelamente la CE y el contenido de Fe. El bajo pH, la alta conductividad y el alto contenido de sulfatos en los lixiviados evidencian un activo grado de oxidación de sulfuros en el interior del perfil de la columna.

La estrecha relación entre $\text{SO}_4^{=}$ con Fe y CE se confirma por los coeficientes de correlación encontrados, los cuales son muy significativos y positivos, teniendo para la relación $\text{SO}_4^{=}$ -CE de un $r=0,99$ ($*P<0,001$) y para $\text{SO}_4^{=}$ - Fe de un $r=0,98$ ($*P<0,001$), lo que indica que presentan una relación lineal entre ellos (Tabla 8.13). Por otra parte, los iones sulfato y cloruros, de modo opuesto que con la CE, muestran una correlación negativa con el pH, reduciéndose con la adición del purín. Se encuentran coeficientes de correlación entre $\text{SO}_4^{=}$ -pH de $r=-0,95$ y Cl^- -pH de $r=-0,81$.

Durante el período de la Dosis Inicial, los $\text{SO}_4^{=}$ se liberan a altas concentraciones en la S1, con un máximo de $37\,280\text{ mg L}^{-1}$ (2180 mg kg^{-1} de suelo), en tanto que los Cl^- aumentan hasta un máximo en la S3 de 710 mg L^{-1} (74 mg kg^{-1}) en las columnas enmendadas. En la columna control se alcanza una máxima concentración de $\text{SO}_4^{=}$ de $40\,650\text{ mg L}^{-1}$ (4530 mg kg^{-1}) y para cloruros un máximo de 265 mg L^{-1} (30 mg kg^{-1}).

La lixiviación de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- ocurre a altas concentraciones y de forma rápida en las 5 primeras semanas, encontrándose tasas de lixiviación muy altas y superiores en las columnas enmendadas, lo cual indica que con la adición del purín se acelera la lixiviación, mientras en el control ésta es más gradual en el tiempo, como se muestra en la Tabla 8.12.

En el período comprendido entre las semanas S12–S21, en el Efecto Residual y Efecto Acumulativo se observa claramente el efecto de la nueva dosis de purín sobre el incremento de Cl^- , llegando a un máximo de 396 mg L^{-1} y decrece gradualmente a una misma tasa de lixiviación de 78 mg L^{-1} por semana en el control y E. Acumulativo, hasta el final del experimento. Por su parte, los $\text{SO}_4^{=}$ exhiben ligeros incrementos comparados con el E. Residual y una mayor tasa de lixiviación; se incrementan hasta 950 mg L^{-1} en el E. Acumulativo y 590 mg L^{-1} en el E. Residual. Con respecto a la evolución en la columna control, las concentraciones de estos iones continúan en una

concentración media de $\text{SO}_4^{=}$ de 2900 mg L^{-1} a una tasa de lixiviación muy superior a los otros tratamientos (9400 mg L^{-1} por semana), mientras los Cl^- lixivian en concentraciones medias de 12,0 mg L^{-1} , alcanzándose relativamente condiciones estables. De los resultados se podría concluir que gran parte de la fuente de sulfatos en los lixiviados proviene del lavado los sulfatos hidratados solubles ya existentes en el suelo original, y probablemente una fracción puede estar siendo generada a partir de los procesos de oxidación de los minerales de sulfuro que no entran en contacto con el purín de cerdo por la homogenización en la mezcla, y que no aportan suficiente cantidad como para reflejarse este comportamiento en la curva de lixiviación.

En resumen, la matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 8.13) obtenida para los cationes y aniones muestran que el Ca es el único elemento que exhibe una correlación negativa y significativa con la CE ($r=-0,99$), y además el que muestra la más fuerte relación negativa con el Eh y positiva con pH. En sentido contrario, el K no tiene relación alguna con CE-pH-Eh. Sin embargo, la relación de $\text{SO}_4^{=}$, Mg, Cl^- , Na es bastante significativa y positiva con la CE.

Entre los cationes y aniones el K no exhibe relación con ninguno de ellos. Se observa escasa relación entre éstos elementos, mientras que es destacable la gran significancia en la correlación negativa entre $\text{SO}_4^{=}$ -Ca ($r=-0,98$); Ca- Cl^- ($r=-0,84$); y positiva entre $\text{SO}_4^{=}$ - Cl^- ($r=0,78$); $\text{SO}_4^{=}$ - Mg ($r=0,67$).

Tabla 8.13. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y la columna control.

		pH	CE	Eh	Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$
CE	pc	-0,66*							
	c	-0,93*							
Eh	pc	-0,69*	0,63*						
	c	-0,79*	0,77*						
Na	pc	-0,33	0,74*	0,42*					
	c	-0,53	0,62	-0,49					
K	pc	0,65*	-0,25	-0,33	0,13				
	c	-0,25	0,18	0,18	-0,05				
Ca	pc	0,76*	-0,74*	-0,65*	-0,48*	0,48*			
	c	0,94*	-0,99*	-0,79*	-0,57	-0,23			
Mg	pc	-0,65*	0,85*	0,78*	0,78*	-0,14	-0,76*		
	c	-0,58*	0,63	0,34	0,52*	-0,03	-0,63		
$\text{SO}_4^{=}$	pc	-0,64*	0,73*	0,46*	0,47*	-0,37	-0,71*	0,69*	
	c	-0,95*	0,99*	0,78*	0,59	0,24	-0,98*	0,67*	
Cl^-	pc	-0,20	0,57*	0,38*	0,73*	0,05	-0,37	0,57*	0,19
	c	-0,81*	0,78*	0,67	0,41	0,29	-0,84*	0,58*	0,78*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos con * $P < 0,001$). pc: purín de cerdo (n = 63), c: control (n=21).

b) Cantidad acumulativa de cationes y aniones

La Tabla 8.14 muestra el contenido total acumulado (mg) de cationes y aniones que se lixivia en función del volumen de lixiviados generados de las columnas enmendadas con purín y la columna control durante el período de dosis inicial (S1-S11) de adición de purín y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21), de igual modo se presenta el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control.

Comparando la cantidad total lixiviada para cada uno de los aniones durante el periodo de experimentación, se tiene que tras la aplicación del purín se reduce únicamente la cantidad de $\text{SO}_4^{=}$, en un 43 % en la dosis inicial y en un 37 y 32 % en el Efecto Residual y el Efecto Acumulativo, respectivamente. Para el Ca se reduce sólo en la Dosis inicial un 16 % y se incrementa significativamente en el Efecto Residual y en el Efecto Acumulativo respecto al Control.

Es evidente el incremento que se observa en la cantidad lixiviada con el aporte del purín en el Efecto Acumulativo. Los elementos Na, K, Mg y Cl^- incrementan su cantidad respecto a la cantidad lixiviada en el control en 10, 120, 3 y 12 órdenes de magnitud, respectivamente.

La masa acumulativa en los lixiviados al final de la semana S21 fue bastante significativa para los sulfatos y superior al resto, a pesar de que es el único que reduce su cantidad lixiviada respecto al control.

Tabla 8.14. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control.

Tratamiento		n	mg acumulativos					
			Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$	Cl^-
Control	(S1- S11)	1	424	64	2862	655	111665	609
Control	(S12 - S21)	1	514	131	7542	674	136000	708
Dosis inicial	(S1- S11)	3	1096	1077	2410	3447	63666	1684
E. Residual	(S12 - S21)	1	1395	6682	24797	4229	86234	2694
E. Acumtivo	(S12 - S21)	2	5390	15676	24075	8324	92636	9702
			% Reducción					
D. Inicial			-159	-1585	15,8	-427	43,0	-177
E. Residual			-172	-5000	-229	-527	36,6	-280
E. Acumtivo			-949	-11864	-219	-1134	31,9	-1270

La cantidad acumulativa se determinó como la adición sucesiva del producto de la concentración y el volumen en los lixiviados en cada semana durante el período de experimentación. Cantidad acumulada entre S1-S11; cantidad acumulada entre S12-S21 para cada tratamiento.

La evolución de la cantidad acumulativa en los lixiviados en función del tiempo de experimentación se muestra en la Figura 8.7, y en la que se puede observar la misma tendencia en la que se incrementan la cantidad lixiviada de los elementos Na, K, Mg y Cl^- en todos los tratamientos con respecto al control, y con gran diferencia en el E. Acumulativo. Mientras el Ca sólo se incrementa en el E. Residual y en el E. Acumulativo. Por su parte, los $\text{SO}_4^{=}$ disminuyen por debajo de la cantidad lixiviada en el control.

Las curvas de evolución en el tiempo para las concentraciones de los aniones en los lixiviados (Figura 8.6) y para la masa acumulativa lixiviada (Figura 8.7) ilustran que la adición del purín asociado a los procesos de oxidación de los sulfuros causan efectos en la movilización de los aniones como se muestra en el siguiente esquema comparativo:

	<i>Por concentración</i>	<i>Por cantidad acumulativa</i>
Control:	$\text{SO}_4^{=}>\text{Mg}>\text{Na}>\text{Cl}>\text{Ca}>\text{K}$	$\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{Mg}>\text{Cl}>\text{Na}>\text{K}$
Dosis inicial:	$\text{SO}_4^{=}>\text{Mg}>\text{Cl}>\text{Na}>\text{Ca}>\text{K}$	$\text{SO}_4^{=}>\text{Mg}>\text{Ca}>\text{Cl}>\text{Na}>\text{K}$
E. Residual:	$\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{K}>\text{Cl}>\text{Mg}>\text{Na}$	$\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{K}>\text{Mg}>\text{Cl}>\text{Na}$
E. Acumtivo:	$\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{K}>\text{Mg}>\text{Cl}>\text{Na}$	$\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{K}>\text{Mg}>\text{Cl}>\text{Na}$

Figura 8.7. Evolución de la cantidad acumulativa de cationes y aniones en lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona de Mazarrón. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=3); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

8.1.3. Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona de Mazarrón

En este apartado se presentan las condiciones alcanzadas para los diferentes parámetros relativos a la calidad del suelo en momentos concretos del período de los ensayos de lixiviación. Estos corresponden a la semana S1, en la cual se ha realizado el primer evento de lluvia sobre el suelo enmendado con una dosis inicial de purín y el control, la semana S11 en la que finaliza el tratamiento de dosis inicial y se continúa con los tratamientos de Efecto Residual y Acumulativo, y en la semana S21 cuando finalizan los eventos de lixiviación en el tratamiento de Efecto Residual, que es la continuación de la dosis inicial en el tiempo, y el tratamiento de Efecto Acumulativo, con nueva dosis de aplicación de purín.

a) pH, CE y Eh

En todas las columnas enmendadas con purín se observa un incremento del pH en la mezcla inicial en comparación con el control y el suelo original (Tabla 8.15). Este efecto puede ser atribuido a la alcalinidad aportada por el purín utilizado como enmienda.

Las columnas de suelo enmendadas con una Dosis inicial de purín muestran un incremento de pH que va desde 2,18 hasta condiciones neutras de pH (5,99) en el primer evento de lixiviación (S1). Sin embargo, con el tiempo y tras los diferentes eventos de lluvia, el pH del suelo disminuye gradualmente hasta 3,02 en la S21. Lo contrario se obtiene al aplicar una doble dosis de purín en la semana S12, ya que las condiciones neutras (pH~6,3) permanecen durante las 10 semanas siguientes de lixiviación (S21) (Figura 8.8). El cambio en el pH estaría indicando el “efecto alcalino” que puede promover el purín cuando se adicionen dosis sucesivas en los suelos mineros.

Con respecto a la columna control, se observa que el pH exhibe un incremento desde 2,0 a 3,0; indicando así que tras los eventos de lixiviación ocurre un lavado de la acidez almacenada en el suelo. Las condiciones de pH alcanzadas en el control en la S21 son similares a la columna con una dosis de purín, por lo que una dosis agronómica es insuficiente para inhibir la generación potencial de acidez.

El comportamiento de la conductividad eléctrica (CE) en el suelo superficial muestra claramente que ésta disminuye en todas las columnas tras la aplicación de eventos de lluvia, lo que evidencia la disolución de las sales solubles presentes tanto en el suelo como en el purín adicionado (Figura 8.8).

Tabla 8.15. pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10cm), obtenidos en las semanas S1, S11, S21, zona Mazarrón.

Tratamiento		pH	CE	Eh	Ntot	COT	
	n	H ₂ O	dS m ⁻¹	mV	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	
Purín de cerdo	1	7,79	9,31	126	28,1	340,5	
Suelo original	3	2,18 (0,1)	11,28 (6,7)	498 (30)	0,11 (0,03)	0,75 (0,17)	
Suelo orig. +purín	3	5,54 (0,4)	3,29 (0,10)	292 (22)	1,56 (0,17)	20,0 (3,2)	
Suelo Control	1	2,09	5,29	537	0,00	0,00	
Control	S1	1	2,11	3,10	538	0,00	0,73
Dosis inicial	3	5,99 (0,3)	2,57 (0,07)	262 (35)	1,71 (0,30)	16,64 (0,35)	
Control	S11	1	2,30	1,61	527	0,00	0,87
Dosis inicial	3	3,98 (1,5)	1,78 (0,14)	356 (94)	1,14 (0,24)	18,94 (6,9)	
Control	S21	1	3,06	1,07	461	0,01	0,72
E. Residual	1	3,02	1,09	238	1,18	13,84	
E. Acumulativo	2	6,34 (0,1)	1,30 (1,2)	173 (52)	1,40 (0,34)	16,65 (1,9)	

CE:Conductividad eléctrica; Eh:potencialredox. Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), E. Acumulativo (S12-S21). Zona de Mazarrón.

Figura 8.8. Evolución temporal del pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona Mazarrón: Sorig: suelo original, Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=3), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2).

La CE disminuye significativamente en la mezcla de suelo minero y purín de 11,3 hasta 3,29 dS m⁻¹, y al final de la experimentación, en todas las columnas se obtienen condiciones de baja salinidad alrededor de 1,0 dS m⁻¹. En cuanto a las condiciones oxido-reductoras (Eh), gráficamente se visualiza que prevalecen condiciones oxidantes, 520 mV, en la columna control durante las 21 semanas de simulación de lluvia, mientras que en las columnas enmendadas se da una reducción alcanzando valores cercanos a 225 mV en la dosis inicial. En los tratamientos de E. Residual y Acumulativo se da una tendencia hacia condiciones reductoras, que se ven favorecidas por la materia orgánica aportada con el purín.

Estos resultados contradicen estudios en los que se logra inhibir la oxidación de la pirita totalmente al aplicar puntualmente residuos orgánicos como purín y lodos de depuradora (Backes *et al.*, 1987). De este estudio se sugiere la necesidad de realizar aplicaciones sucesivas de purín hasta alcanzar la estabilización y, por otro lado, al no ser suficiente la aplicación de residuos orgánicos como el purín deshidratado para la disminución de la acidez, se plantea la necesidad de estabilizar el suelo minero con materiales alcalinos para producir el efecto neutralizante (Doye y Duchesne, 1990) antes ó en mezcla con estos residuos orgánicos.

b) Nitrógeno total y carbono orgánico total (COT)

La aplicación de purín de cerdo en la superficie del suelo minero incrementa el contenido total de nitrógeno desde 0,11 a 1,71 g kg⁻¹ en la dosis inicial, y cuyo contenido se ve reducido a 1,14 g kg⁻¹ en las primeras semanas, debido a la lixiviación del N soluble del purín, como muestra el contenido de nitratos en los lixiviados, manteniéndose constante esta concentración durante las 21 semanas.

Una nueva dosis de purín en el tratamiento de E. Acumulativo muestra que se alcanzan un contenido de nitrógeno de 1,40 g kg⁻¹ en el suelo, lo cual es ligeramente superior a la dosis inicial. Debido a la decadencia en N mineralizable a lo largo del tiempo, el contenido de N debe controlarse especialmente en los suelos que han recibido una única aplicación de purín. Marrs *et al.* (1983) explica que la acumulación de N es un proceso muy lento en los nuevos ecosistemas y que es primordial mantener el contenido total de N en el suelo de al menos 10 a 20 veces lo requerido anualmente para la absorción por las plantas.

En cuanto al carbono orgánico total, en la mezcla inicial se logra un contenido de 20 g C kg⁻¹ de suelo, y tras los eventos de lluvia en la Dosis inicial se obtienen pérdidas graduales pero no significativas hasta la S11, alcanzándose una retención del 80 % del carbono adicionado (18,9 g kg⁻¹). Para la semana S21, en el E. Residual, se alcanza a retener un 60 % del C adicionado en el purín. Para el ensayo del E. Acumulativo, después de la doble dosis de purín, se tienen mayores pérdidas de carbono que en el Efecto Residual (Figura 8.9), alcanzándose un contenido de 16,6 g kg⁻¹ en la S21 y muy cercano al obtenido en el E. Residual (13,8 g kg⁻¹) (Tabla 8.15).

Figura 8.9. Evolución del contenido de carbono orgánico total en las columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en la zona de Mazarrón (pH_{suelo} inicial: 2,2). Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11), R: Efecto Residual (S12-S21); A: Efecto Acumulativo (S12-S21); Control (S1-S21).

En ambos tratamientos se incrementa significativamente el contenido de carbono orgánico con respecto al contenido en el control (2,4 g kg⁻¹). Tanto en la dosis inicial como en el efecto acumulativo se evidencia la disminución del contenido de carbono en el suelo, lo cual es debido a la acumulación en el perfil de suelo, a las pérdidas de materia orgánica soluble en los lixiviados y a las emisiones de CO₂ a la atmósfera provocada por la actividad microbiana que se inicia con el aporte del purín. Estas pérdidas no resultan ser significativas si se comparan con el contenido de carbono que logra ser retenido en el suelo respecto al inicial, por lo que el potencial de retención de carbono en el suelo está dado principalmente en función de estos factores.

Esta evolución permite sugerir que después de 21 semanas de aplicación del purín se inicia la formación de materia orgánica en el suelo (MOS) potenciándose el incremento en la población microbiana, a la vez que se ven favorecidas la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y de la capacidad de retención de agua (Stevenson, 1994).

c) Contenido pseudo-total de metales

El efecto de la aplicación del purín sobre la concentración de los metales, Tabla 8.16, muestra que las concentraciones totales de Cu, Pb y Zn no cambian significativamente comparadas con el control, especialmente en Zn, para el Pb y Cu se reducen un 18 % y 30 % en el control y en los tratamientos un 30 % y 15 %, respectivamente. Caso contrario ocurre con el Cd, en el control se alcanzan concentraciones mínimas mientras que en los tratamientos se incrementa tres órdenes de magnitud en la S21.

Tabla 8.16. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con purín.

Tratamiento		pH	Cd	Cu	Pb	Zn
				mg kg ⁻¹		
Purín sólido		7,79	1,10	1212	68,1	972
Control inicial		2,09	2,63	288	17599	2555
Control final	S21	3,06	0,12	190	14437	2518
Dosis inicial	S11	3,98	3,78	220	11841	2695
E. Residual	S21	3,02	8,05	250	12115	2634
E. Acumtvo	S21	6,34	8,23	243	11784	2628
Cf/Ci		Control	0,05	0,66	0,82	0,99
		Dosis	1,44	0,77	0,67	1,05
		E. Residual	3,06	0,87	0,69	1,03
		E. Acumtvo	3,13	0,85	0,67	1,03

La evolución en el contenido total de metales en cada semana de experimentación muestra que el comportamiento del Zn es similar en todos los tratamientos, presentando máximos en las tres primeras semanas, y en las siguientes se presentan oscilaciones alrededor de 2600 mg Zn kg⁻¹. El contenido total de Pb en el control durante todo el tiempo de experimentación fue superior a los valores alcanzados en el E. Residual y Acumulativo, mientras que las concentraciones de Cd en el Control siempre fueron inferiores. El efecto de la adición del purín se observa en aportes de Cu, especialmente en la dosis acumulativa. Finalmente, en la semana 21, la adición del purín no reduce los riesgos de fitotoxicidad para las plantas, ya que se superan los umbrales de toxicidad, basados en la concentración total de los metales, propuestos por Tiején (1975), Kabata-Pendias y Pendias (1984) y Ross (1994): Cd_{tot} (8), Cu_{tot} (125) Pb_{tot} (400) y Zn_{tot}(400) en mg kg⁻¹.

Figura 8.10. Evolución de la concentración total de Cd, Cu, Pb, Zn en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona Mazarrón: Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=3), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=2).

La fracción disponible de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en el suelo superficial como resultado de la extracción con EDTA (para pH<5) y con DTPA (para pH>5) simula la cantidad de metales débilmente adsorbidos y que son considerados como lábiles y están disponibles para las plantas (Kabata-Pendias y pendias, 1984). Los resultados obtenidos para la fracción disponible de metales se muestran en la Tabla 8.17.

Como se puede ver en la Tabla 8.17, en la mezcla suelo/purín, donde se produce un incremento de pH, se da una reducción significativa, alcanzándose valores muy bajos en la fracción disponible para $Zn > Cd > Pb$; mientras que para el Cu se tiene un contenido similar al del control.

Transcurridos los eventos de lluvia, al final del experimento, se obtiene en el E. Residual una reducción en la fracción disponible > 90 % en Cd, Cu y Zn, y un 30 % en Pb. Sin embargo, con la adición de una doble dosis de purín el Cu incrementa al valor inicial, mientras que el Pb se reduce en un 70 %, mientras que Cd y Zn lo hacen en un

99 %. En el caso del Cu, se observa que su contenido se incrementa por la adición del purín en la dosis inicial superando el control hasta la S11, aunque se produce una disminución en el tiempo al igual que en el control.

Tabla 8.17. Contenido de metales (mg kg^{-1}) extraíbles con EDTA ($\text{pH}<6$) ó DTPA ($\text{pH}>6$) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con purín.

Tratamiento	n	Cd	% Red	Cu	% Red	Pb	% Red	Zn	% Red	
Suelo original	4	6,83±2,6		50,44±17,1		76,75±15,5		1734±646		
Suelo + purín	3	1,25±0,54		54,42±19,0		8,63±4,7		208±104		
Suelo Control	1	2,59		43,52		20,33		614		
Control	S1	1	0,76	71	25,41	42	1,40	93	244	60
Dosis inicial		3	0,75±0,23	89	68,79±4,1	-36	8,95±4,7	88	153±39	91
Control	S11	1	0,04	98	0,55	99	0,65	97	0,20	100
Dosis inicial		3	0,49±0,45	93	42,40±34	16	14,97±8,6	80	79,9±97	95
Control	S21	1	2,12	18	0,73	98	19,49	4	45,0	93
E. Residual		1	0,00	100	4,69	91	50,50	34	1,40	100
E. Acumulativo		2	0,14±0,1	98	43,43±3,8	14	22,18±20,5	71	22,19±13	99

% Reducción: resultado expresado como porcentaje de reducción comparado con el suelo original (media de las columnas no enmendadas, $n=4$). Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), Efecto Acumulativo (S12-S21).

Utilizando los límites de toxicidad para las plantas propuestos por Chang y Broadbent (1981) basados en mg kg^{-1} metales extraídos con DTPA, y comparándolos con los valores obtenidos al final de la experimentación, se puede concluir que la fracción biodisponible supone un riesgo de toxicidad en la columna control con el Zn_{biod} ($>6,3$) y Pb_{biod} ($>5,5$). Para las columnas enmendadas con purín de cerdo se presentan riesgos de toxicidad por Pb_{biod} ($>5,5$) en el E. Residual, y en el E. Acumulativo se tienen riesgos con la fracción biodisponible en Pb, Cu_{biod} ($>5,0$) y Zn, estos últimos aportados por la nueva dosis de purín. En todos los tratamientos no se presentan riesgos por el contenido de Cd_{biod} ($<2,5$).

Los resultados muestran que se reduce el contenido de metales extraíbles a diferentes niveles de pH, en el E. Residual ($\text{pH } 3,00$) y en el E. Acumulativo ($\text{pH } 6,3$), por lo que puede decirse que otros mecanismos también juegan un papel importante en la inmovilización de los metales, estos mecanismos pueden ser la disolución/complejación y la formación de quelatos estables promovidos por la materia orgánica añadida en el purín (Walker *et al.*, 2003; Ross, 1994).

8.2 Columnas extraídas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (El Descargador).

8.2.1. Caracterización de las columnas originales y purín de cerdo

En la Tabla 8.18 se muestran las características generales del perfil de suelo contenido en las columnas para los ensayos de lixiviación, así como las propiedades del purín de cerdo aplicado como enmienda en mezcla con los primeros 10 cm de suelo superficial.

Tabla 8.18. Características del suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.) (n=2).

Suelo original columnas (n=2)	pH _{agua}	CE dS m ⁻¹	Eh mV	N _{tot}	C.O. g kg ⁻¹	CaCO ₃
Sup. (0-10 cm)	4,24±0,13	2,21±0,13	418 ± 31	0,21±0,11	2,71±0,27	0,0
(10-20 cm)	3,10±0,00	2,35±0,17	500 ± 15	0,16±0,03	n.d	
Prof. (20-35 cm)	3,52±0,04	2,87±0,18	483 ± 17	0,23±0,06	1,06±0,37	0,0
	% Arena	% Arcilla	% Limo fino	% Limo grueso		
Sup. (0-10 cm)	63 ± 8	10 ± 1	13 ± 1	13 ± 4		
Prof. (20-35 cm)	42 ± 10	17 ± 4	22 ± 4	19 ± 2		

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; N_{tot}: nitrógeno total; C.O.: Carbono orgánico.

El perfil de suelo contenido en las columnas de ensayo se puede clasificar como extremadamente ácido al presentar valores en un rango de 3,5<pH<4,4 (Soil Survey Division Staff, 1993) y como muy ligeramente salino debido a los valores de conductividad eléctrica, 2<CE<4 dS m⁻¹ (USDA, 2005). Por otra parte, presenta condiciones altamente oxidantes, con valores de potencial redox entre 400-500 mV. Los bajos contenidos en nitrógeno (<0,05%)(Urbano, 1995) y de carbono orgánico (<1%) (Porta *et al.*, 1999) indican que estos suelos tienen una escasez en nutrientes que inhibe el establecimiento de la vegetación (Johnson *et al.*, 1994). El perfil de suelo en la columna presenta diferentes granulometrías: en superficie corresponde a una clase textural franco-arenosa, y en profundidad, a una textura franca, según FAO-ISRIC-ISSS (1990).

En cuanto al contenido de metales (Tabla 8.19), son de destacar las altas concentraciones totales de Pb y Zn, seguidas por Cu>Cd, las cuales varían a través del perfil, con una tendencia a disminuir en profundidad Pb y Zn, mientras que Cu y Cd aumentan.

Tabla 8.19. Contenido de metales (total, solubles en agua y biodisponibles) en el suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.).

Suelo original columnas (n=2)	Cd	%	Cu	%	Pb	%	Zn	%
TOTALES								
Sup. (0-10 cm)	4,83±3,6		192,7±6,6		7137,5±5697		5439,8±685,9	
(10-20cm)	1,97±0,7		242,6±66,7		4840,0±2060		4824,2±216,6	
Prof. (20-35 cm)	5,18±0,7		227,2±45,9		6508,4±3058		4960,5±211,7	
SOLUBLES								
Sup. (0-10 cm)	1,45±0,3	30	1,24±0,2	0,6	6,0±1,7	0,1	207,9±25,3	3,8
(10-20cm)	0,52±0,1	27	0,66±0,04	0,3	5,7±2,4	0,1	90,3±13,5	1,9
Prof. (20-35 cm)	2,09±0,2	40	1,03±0,1	0,5	8,6±0,6	0,1	329,5±21,7	6,6
BIODISPONIBLES								
Sup. (0-10 cm)	3,4±0,2	70	6,2±1,4	3	1414,1±319	20	479,2±3,1	9
(10-20cm)	0,8±0,1	43	5,0±0,9	2	519,2±460	11	165,6±4,1	3
Prof. (20-35 cm)	3,2±0,2	62	6,9±0,8	3	1282,5±47,9	20	486,9±66,4	10
Límites máximos, mg kg⁻¹								
^a Totales	¹ 30 - 12	²	1000 - 190		2000 - 530		3000 - 720	
^b Solubles	0,03		0,7		1,0		0,5	
^c Biodisponibles	3		200		500		400	

^a nivel de intervención en áreas industriales: ¹ CMAJA (1999); ² Adriano *et al.* (1997)

^b nivel máximo permitido para las formas extraíbles en agua: Aguilar *et al.* (2004)

^c nivel tóxico para plantas: Kabata-Pendias y Pendias (2001)

Las concentraciones totales de Pb y Zn superan los niveles establecidos por la CMAJA (1999) en áreas industriales, mientras que para Pb, Zn y Cu se superan los límites dados por Adriano *et al.* (1997), por lo que estos suelos requieren acciones de intervención para la recuperación de suelos contaminados.

La fracción soluble en agua de los metales, los cuales pueden ser movilizados a través del perfil del suelo, muestra que la mayor solubilidad la presenta el Cd, con un 35 % del contenido total, seguido por Zn (4 %), Cu (0,5 %) y Pb (0,1 %). Sin embargo, solamente Cd y Zn presentan riesgo de movilidad ya que superan los niveles máximos extraíbles en agua para un suelo normal (Aguilar *et al.*, 2004). Respecto a la fracción biodisponible, el Pb es el metal que se encuentra en mayor concentración en todo el perfil, seguido por Zn>Cu>Cd; sin embargo, el Cd es el metal más biodisponible, con un 60 % del total en esta fracción, por lo que presenta el mayor riesgo para ser absorbido por las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Teniendo en cuenta las características del perfil de suelo en las columnas de la zona de El Descargador, y haciendo un análisis comparativo con la zona de Mazarrón, se puede inferir que ambas presentan condiciones edáficas con grandes diferencias, siendo Mazarrón en donde presentan condiciones más oxidantes, alta salinidad por el alto contenido de sales solubles indicadoras de la ocurrencia de procesos oxidativos en los restos de minerales presentes, con pobre o nula estructura de suelo y textura franco-arenosa que facilitan la formación de flujos de agua preferenciales.

Con respecto a las características que presenta el purín, Tabla 8.20, en primer lugar decir que es un residuo ganadero sólido obtenido de balsas de deshidratación. De acuerdo con sus características, presenta un carácter básico con valores de pH fuertemente alcalino y alta concentración de carbonatos, lo que podría favorecer la neutralización de la acidez potencial del suelo minero. Por otra parte, por el alto contenido de nitrógeno (2,5 %) y carbono (25 %) es una fuente de nutrientes que puede aumentar el contenido de materia orgánica después de su mineralización, ya que presenta un bajo grado de humificación ($C/N > 9$), que permite activar los procesos biológicos.

Tabla 8.20. Características del purín de cerdo utilizado como enmienda en las columnas

PURIN DE CERDO			Metales mg kg ⁻¹		^a Max. Concent	^b Max. Conc.	
				Solubles	Totales	en Lodos	Residuos
pH		9,52	Cd	0,000	0,01	20	39
CE	dS m ⁻¹	12,43	Cu	0,064	652,5	1000	1500
Eh	mV	112	Pb	0,002	269,4	750	300
Ntot	g kg ⁻¹	24,7	Zn	0,072	6342,0	2500	2800
C.O.	g kg ⁻¹	253					
CaCO ₃	g kg ⁻¹	46,0					

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total, C.O.: carbono orgánico.

^a RD 1310/1990. Utilización de los lodos de depuración en el sector agrario.

^b EIS (2000) (citado por Ram y Mastro (2009): máximo contenido de metales en materiales de desecho para aplicación en el suelo.

El purín presenta alto contenido de metales totales, Cu, Pb y Zn, Con niveles que superan 3 órdenes de magnitud en el caso del Cu, y un 20 % el contenido de Zn respecto al contenido que presentan los suelos en las columnas. Sin embargo, es de destacar que la fracción soluble de estos metales es baja y su movilidad podría ser afectada sólo en condiciones que promuevan su liberación, por ejemplo condiciones ácidas.

Al comparar los contenidos de metales en el purín con los valores máximos establecidos para la aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas y de materiales de desecho para aplicación en suelos, la aplicación de este purín estaría restringida al superarse los máximos contenidos de Zn. Sin embargo, para efectos de este estudio se ha considerado adecuado su uso ya que los niveles de contaminación del suelo sobre el que se va a aplicar son muy elevados, llegando a ser considerados como suelos contaminados por diferentes legislaciones.

8.2.2 Evolución temporal de los lixiviados

En este apartado se presenta la evolución geoquímica de los lixiviados mediante parámetros indicadores como pH, CE, Eh, contenido de metales, aniones y cationes solubles, obtenidos en los ensayos de lixiviación. Los resultados de los lixiviados generados en cada columna de ensayo en la zona El Descargador, para los diferentes tratamientos, Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21), Efecto acumulativo (S12-S21) y Control (S1-S21), se presentan en detalle en el Anexo III-3.

a) pH, CE y Eh

Los resultados obtenidos para los parámetros pH, CE y Eh en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo se presentan en la Tabla 8.21, detallándose en ella los datos para las semanas S1, S11 y S21 en los diferentes tratamientos. Se observa inicialmente que a pesar de que las columnas tienen la misma textura, franco arenosa en superficie y franca en profundidad, el volumen de lixiviados es siempre inferior en la columna control que en las columnas enmendadas, lo cual puede deberse a diferencias en el flujo preferencial y la conductividad hidráulica.

Durante el período de lixiviación con la Dosis inicial de purín, las condiciones de pH son similares en la semana S11, alcanzándose en ambos tratamientos valores de pH de 3,60; sin embargo, se observan ligeras diferencias en la CE, con 3,5 dS m⁻¹ y 4,1 dS m⁻¹, para el control y columnas enmendadas con purín, respectivamente. Por otra parte, prevalecen condiciones oxidantes en ambas columnas, fluctuando en un rango de 370 – 500 mV. Tras la aplicación de una doble dosis de purín se alcanzan 0,7 y 0,2 unidades de pH por encima del control para el E. Residual y E. acumulativo, respectivamente, en tanto que CE y Eh son mayores en el E. acumulativo respecto al E. Residual debido al aporte de sales solubles contenidas en el purín.

La evolución temporal de los parámetros pH, CE y Eh durante 21 semanas de eventos de lixiviación se muestran en la Figura 8.11. En términos generales se observa que los cambios significativos en las columnas de lixiviación ocurren después de la semana S3.

Tabla 8.21. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento		n	V _{lixiv} mL	pH	CE dS m ⁻¹	Eh mV
Control	S1	1	70	3,38	5,88	425
Dosis inicial		2	266 (6)	3,71 (0,20)	4,81 (1,27)	426 (25)
Control	S11	1	752	3,61	3,47	372
Dosis inicial		2	1004 (45)	3,60 (0,16)	4,12 (0,24)	440 (35)
Control	S21	1	482	3,31	3,23	500
E. Residual		1	840	4,01	3,03	381
E. Acumulativo		1	715	3,57	3,87	442

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación. CE: conductividad eléctrica. Eh: potencial redox.

Durante el período de la Dosis inicial de purín (S1-S11) ocurre una caída del pH en 0,3 unidades debido tanto a la disolución de sales más fácilmente lixiviables presentes inicialmente en el suelo como de las aportadas por el purín, así como por la acidez remanente en el suelo. Entre las semanas S4–S11 se consiguen condiciones estables con pHs cercanos a 3,6 en el control y Dosis inicial. El bajo incremento de pH por adición de purín puede deberse a una mayor retención de la acidez por la mineralización del purín, hecho también corroborado con la lenta liberación de sales.

La CE alcanza un máximo en la S3 en la columna control de 11,1 dS m⁻¹ (pH 3,2) y en columnas enmendadas 8,6 dS m⁻¹ (pH 3,5), decreciendo simultáneamente de forma progresiva a valores cercanos a 4,0 dS m⁻¹ al final de la dosis inicial, S11. En cuanto al potencial redox (Eh), este presenta fluctuaciones en función de los cambios de pH pero con tendencia a un comportamiento inverso.

Figura 8.11. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo. Zona *Descargador*. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

En el período de eventos de lixiviación entre las semanas S12 a S21, se observa una disminución significativa del pH en la columna control, que varía desde 3,6 a 3,3; mientras que en el E. Residual se incrementa a valores que fluctúan en una media de 3,9. Por su parte, en el E. Acumulativo permanecen alrededor de 3,6. Estos bajos valores de pH en el E. Acumulativo son explicables por el incremento de sales solubles procedentes del suelo que aportan acidez, con un máximo de $6,25 \text{ dS m}^{-1}$ frente a una disminución de sales a valores de $3,3 \text{ dS m}^{-1}$ en el E. Residual. En cuanto al Eh, se observa claramente la relación inversa en las curvas de los tres tratamientos sin mostrar una clara tendencia a estabilizarse.

En cuanto a la evolución de la CE, se ha de señalar que la tendencia a su disminución en función del tiempo está relacionada directamente con la disminución en la disolución de los sulfatos solubles hidratados de los elementos metálicos presentes en el perfil de suelo, de los cuales la mayoría se liberan entre las primeras semanas de lixiviación (S1-S5), tal como se ve reflejado en las curvas de lixiviación de los elementos metálicos (Figura 8.13) y de los elementos mayoritarios (Figura 8.16).

Los coeficientes de correlación entre la CE y el pH corroboran una relación inversa y débil en la columna control ($r=-0,12$; $*P<0,001$), la cual se ve incrementada por la adición del purín ($r=-0,65$). Respecto al Eh, también se muestra la relación inversa con el pH y la CE, con correlaciones débiles y negativas (aprox. $r=-0,50$) (Tabla 8.26).

Del mismo modo, de acuerdo con los resultados presentados en la matriz de correlaciones de Rho de Spearman, los coeficientes encontrados ponen de manifiesto que los sulfatos, con una relación SO_4^{2-} -CE de $r=0,99$ ($*p<0,001$), son los que contribuyen en gran medida al incremento y disminución de la conductividad eléctrica en los lixiviados. Los sulfatos que se estarían aportando de forma significativa son SO_4^{2-} -Mg ($r=0,92$); SO_4^{2-} -Cd ($r=0,88$); SO_4^{2-} -Zn ($r=0,82$); SO_4^{2-} -Mn ($r=0,74$).

b) *Carbono orgánico disuelto y Nitratos*

En la Tabla 8.22 se muestra el contenido de carbono orgánico disuelto (COD) y de los nitratos en los lixiviados de los diferentes tratamientos en las columnas de suelo en diferentes momentos de lixiviación: S1, S11 y S21.

Tabla 8.22. Valores de pH, y concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento	n	pH		mg L ⁻¹		
				COD		NO ₃ ⁻
Control	S1	1	3,38	11,5		15,2
Dosis inicial		2	3,71 (0,20)	8,68 (3,2)		6,25 (4,8)
Control	S11	1	3,61	9,85		4,03
Dosis inicial		2	3,60 (0,16)	8,44 (0,3)		31,0 (16,7)
Control	S21	1	3,31	4,81		2,56
E. Residual		1	4,01	7,31		0,38
E. Acumulativo		1	3,57	8,48		52,1

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones.
Si: semana de lixiviación. COD: carbono orgánico disuelto).

Los datos obtenidos para COD en la S1 muestran que no hay diferencias significativas en los lixiviados entre la columna control y columnas enmendadas, presentando bajo contenido de carbono orgánico soluble remanente, lo que indica que las pérdidas de COD desde el purín no se produce de forma inmediata. Los valores finales en las semanas S11 y S21 muestran que después de la aplicación de diferentes dosis de purín ocurren pérdidas de COD en pocas semanas, y la tendencia es a valores

constantes alrededor de $8,5 \text{ mg L}^{-1}$, diferenciándose con el control, el cual alcanza valores de $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ con los lavados sucesivos.

Por otro lado, y como era de esperar, los NO_3^- también se liberan al comienzo de los ensayos con la fracción soluble de la materia orgánica existente, y con diferencias significativas en la primera semana para el control ($15,2 \text{ mg L}^{-1}$) y las columnas de dosis inicial ($6,25 \text{ mg L}^{-1}$). A diferencia del COD, los nitratos aumentan su concentración al final de los tratamientos de E. Residual (31 mg L^{-1}) y E. Acumulativo (52 mg L^{-1}), casi duplicándose con la dosis. Tanto COD como NO_3^- en la columna control entre las semanas S11 y S21 muestran grandes pérdidas que corresponden a las fracciones fácilmente solubles de la materia orgánica; no obstante al final de los 10 eventos de lluvia disminuye su concentración en los lixiviados en un 50 %.

Por otra parte, al final del tratamiento de dosis inicial se alcanzan valores alrededor de 31 mg L^{-1} de nitratos, valores que se ven totalmente reducidos durante el E. Residual ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$), mientras que con la doble dosis de purín se tienen mayores pérdidas por lixiviación, estabilizándose en 52 mg L^{-1} .

No obstante, si se observan los valores obtenidos en las últimas semanas en la dosis inicial y doble dosis de purín no se supera el valor máximo de 50 mg L^{-1} establecido por la Directiva 75/440/CEE, relativa a la calidad de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. Se ha de señalar que para el caso de la columna control este valor se supera en los primeros eventos de lluvia a pesar de que presenta bajo contenido de materia orgánica y no se ha aplicado ninguna enmienda.

La Figura 8.12 muestra la evolución en el tiempo de las concentraciones de carbono orgánico disuelto y nitratos en los lixiviados obtenidos de columnas enmendadas con purín de cerdo. La columna Control refleja las condiciones de un suelo con bajos contenidos de materia orgánica que aporta bajas concentraciones de material soluble a los lixiviados en forma de COD y NO_3^- .

Durante todo el período de experimentación se observa que el material fácilmente soluble se libera en las primeras semanas por efecto de lavado de la cantidad acumulada antes de la extracción, y siempre en valores inferiores al de las columnas

enmendadas. Se alcanza un máximo de COD de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,7 \text{ mg kg suelo}^{-1}$) y una concentración máxima de NO_3^- de 64 mg L^{-1} ($8,1 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de eventos sucesivos que permanecen en valores muy bajos.

Figura 8.12. Evolución del carbono orgánico disuelto (COD) y nitratos (NO_3^-) en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con purín de cerdo. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

El efecto de la aplicación de purín se evidencia en el incremento de la concentración de COD y NO_3^- en los lixiviados respecto a las concentraciones en el control. Las máximas pérdidas por lixiviación de COD y NO_3^- en las columnas enmendadas ocurren durante los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo, contrario a lo esperado, en las primeras semanas, como en el caso de Mazarrón; esto puede deberse a la diferencia de textura, teniendo en El Descargador una textura franca que favorece la mezcla suelo:purín, por lo que la retención de la materia orgánica puede darse en el limo y se libera gradualmente, o por el pH del suelo (4,2), el cual disminuye la disolución de la materia fácilmente soluble.

El comportamiento en la Dosis inicial, S1-S11, para el caso del COD, muestra un máximo de 23 mg L^{-1} ($2,7 \text{ mg kg suelo}^{-1}$), disminuyendo su concentración gradualmente hasta valores de 8 mg L^{-1} , a una tasa de lixiviación de $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ por semana hasta la semana S11 (Tabla 8.23). Durante los tratamientos de E. Residual y aplicación de doble dosis de purín, E. Acumulativo, se observa un comportamiento asintótico, con las mayores pérdidas de COD en la semana S13, y superiores a los exhibidos en la dosis inicial. En el E. Residual se alcanza un máximo de COD de $39,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($4,6 \text{ mg kg}^{-1}$) y 33 mg L^{-1} (4 mg kg^{-1}) en el E. Acumulativo, con diferencias en las tasas de lixiviación de 9 y 4 mg L^{-1} por semana, respectivamente. Las pérdidas por

lixiviación de COD disminuyen hasta valores de 7,3 mg L⁻¹ en E. Residual y 8,5 mg L⁻¹ en el E. Acumulativo en la semana S21.

Tabla 8.23. Tasas de lixiviación de COD y NO₃⁻ por semana para la Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto Acumulativo (S12-S21)

Descargador	mg COD L ⁻¹	mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹	mgNO ₃ ⁻ kg ⁻¹	mgN kg ⁻¹
Dosis inicial	-2,67	-32,01	-3,10	-0,70
E. Residual	-8,98	-2,70	-0,30	-0,07
E. Acumtvo	-4,08	-163,1	-19,10	-4,31
Control S1-S11	-0,86	-27,31	-2,21	-0,50
Control S12-S21	-0,65	-0,74	-0,09	-0,02

El rango de valores de pérdidas de COD en las columnas de El Descargador, al igual que ocurre en las de Mazarrón, se encuentra en un 50 % inferior al registrado por Schwab *et al.* (2007) en ensayos sobre columnas de suelo enmendadas con estiércol vacuno, quienes obtuvieron COD en lixiviados en un rango de 120-200 mg L⁻¹.

En cuanto a la evolución temporal del contenido de nitratos (NO₃⁻) en los lixiviados de la Dosis inicial, se observa que ésta evoluciona en valores similares a los encontrados en el control hasta la semana S7, en la que se inicia un aumento en la liberación de NO₃⁻ alcanzando un máximo de 110 mg L⁻¹, decreciendo gradualmente durante el período del E. Residual a concentraciones inferiores a 50 mg L⁻¹. Las tasas de lixiviación de los nitratos son muy similares en el control y las columnas con dosis inicial, encontrándose valores de 27,3 y 32 mg L⁻¹ por semana, respectivamente, lo que muestra que durante este periodo la liberación de nitratos desde las columnas enmendadas se da de forma gradual y en concentraciones inferiores al valor máximo permitido para la calidad de las aguas (Directiva 98/83/CE).

En el tratamiento del E. Acumulativo se observa un efecto inmediato con la aplicación de doble dosis de purín, de modo que a partir de la S3 las pérdidas de NO₃⁻ incrementan hasta alcanzar un máximo de 560 mg L⁻¹, valores que decrecen progresivamente a 30 mg L⁻¹ en la semana S18, sin embargo, fueron superados los valores máximos indicados en la Directiva (50 mg NO₃ L⁻¹) durante 4 semanas del período de ensayos de E. Acumulativo. Estos altos contenidos hacen pensar que gran parte del nitrógeno de la dosis inicial es retenido en el suelo por la existencia de una

débil actividad biológica, pero que con la aplicación de material fresco que entra en exceso para ser metabolizado (mineralizado) se potencia la lixiviación y, por lo tanto, la fracción soluble de los compuestos nitrogenados en el purín se libera rápidamente (Lindemann y Cárdenas, 1984).

La tasa de lixiviación obtenida durante las semanas S14 a S17, periodo en que ocurren las máximas concentraciones, fue de 160 mg L^{-1} por semana (Tabla 8.23), lo cual indica que en la mayor parte de este período se supera el valor permitido para la calidad de las aguas.

En la Tabla 8.23 se detallan las pérdidas de nitrógeno total después de aplicar un volumen equivalente a una precipitación media anual de 350 L m^{-2} , y que corresponden a la semana S7 de lixiviación en la dosis inicial y S18 en el E. Residual y Acumulativo. Como era de esperar, de acuerdo con la evolución de la Figura 8.12, las pérdidas más importantes de nitrógeno ocurren tras la aplicación de una doble dosis de purín. Se obtiene entonces, que para el período de la dosis inicial, las pérdidas de nitrógeno son equivalentes a $4,9 \text{ mg N kg}^{-1}$ en la S7, mientras que para el E. Acumulativo en la semana S18 se obtiene una cantidad de $30,1 \text{ mg N kg}^{-1}$; mientras que en el E. Residual son inapreciables estas pérdidas. Estos resultados muestran un comportamiento inverso a lo reflejado en las columnas de la zona de Mazarrón, con valores muy similares pero con pérdidas mayores en la dosis inicial ($28,3 \text{ mg N kg}^{-1}$). Sin embargo, las pérdidas que se obtienen en El Descargador también pueden considerarse como poco significativas, al compararse con el contenido inicial de nitrógeno en el suelo enmendado (S1: $1,75 \text{ g N kg suelo}^{-1}$).

Visualizando la matriz de correlaciones obtenida para las columnas de El Descargador se puede decir que existe una relación positiva y débil entre el pH y el COD- NO_3^- en el control, con un coeficiente de correlación similar de $r=0,12$ ($*P<0,001$); con la aplicación de purín estas relaciones varían a correlaciones negativas con el pH, y de forma más significativa con los nitratos ($r=-0,51$). Por otra parte, se tiene que la correlación obtenida para COD- NO_3^- es negativa y muy débil ($r=-0,11$) y no se ve modificada por la aplicación de purín. Todo esto permite concluir que las variaciones en la lixiviación de COD- NO_3^- tienen una mayor relación con las características físicas del suelo que con las condiciones de pH de los lixiviados, ya que

la velocidad de flujo y retención de la materia orgánica soluble en el suelo es mayor cuanto más limosa sea la textura.

c) Metales y arsénico

En la Tabla 8.24 se presentan las concentraciones de los metales obtenidos en los lixiviados durante el período de experimentación, en momentos puntuales de las semanas S1 (primer evento de lluvia), S11 (final del tratamiento de dosis inicial de purín) y S21 (final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo).

Las concentraciones en los primeros lixiviados son muy bajas comparadas con las obtenidas en la zona de Mazarrón, con gran diferencia en el contenido de Fe, Mn, As, Zn y Cu, lo que puede estar indicando que el suelo contenido en las columnas de El Descargador consiste en minerales de menor grado de oxidación por lo que la acumulación de sulfatos hidratados y oxihidróxidos formados es bajo y, como consecuencia, la liberación de metales es menor. Por otro lado, al inicio de los ensayos no hay diferencias significativas en las concentraciones entre la columna control y las enmendadas con purín.

Tabla 8.24. Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo y control en las semanas S1, S11 y S21.

Tratamiento		Metales, mg L ⁻¹									
	n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe			
Control	S1	1	0,93	0,48	1,91	194,9	0,009	87,5	0,13		
Dosis inicial		2	0,46 (0,08)	0,36 (0,14)	3,73 (0,09)	64,20 (0,93)	0,022 (0,0)	45,87 (9,1)	0,34 (0,03)		
Control	S11	1	0,90	0,14	2,08	119,0	0,018	38,8	11,4		
Dosis inicial		2	0,07 (0,0)	0,14 (0,16)	2,37 (0,01)	21,69 (1,34)	0,025 (0,0)	10,20 (0,03)	0,14 (0,10)		
Control	S21	1	0,55	0,29	2,05	94,00	0,005	37,10	0,46		
E. Residual		1	0,03	0,19	1,93	8,08	0,027	6,27	2,52		
E. Acumulativo		1	0,07	0,12	1,79	12,59	0,002	42,37	0,13		

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

Las columnas enmendadas con las diferentes dosis de purín muestran, tras los eventos de lluvia, en las S11 y S21, que la mayoría de los metales tienden a disminuir, obteniéndose mayores concentraciones en el control para Fe, Mn, Zn y Cd. Por el contrario, Pb y As exhiben incrementos con aumentos de pH en los lixiviados como se muestra en el E. Residual, mientras que disminuyen en el E. Acumulativo.

d) Evolución de la concentración de metales y arsénico

La variación en el contenido de los metales (Cd, Cu, Pb, Zn, Fe y Mn) y As en los lixiviados en función del tiempo de las columnas de suelo enmendado y columna control se presentan en la Figura 8.13. En las curvas de lixiviación se observa que las máximas concentraciones corresponden a Zn y Mn, y obedecen a un comportamiento asintótico al igual que Cd y Cu; en dichos elementos los mayores contenidos se dan en la columna control. Por su parte, As y Pb lixivian de una forma gradual en el tiempo pero mientras que As incrementa su concentración, Pb la disminuye en las columnas enmendadas con purín.

El comportamiento asintótico es esta relacionado con la lixiviación de las sales solubles, medido como CE, propiedad con la que los metales analizados en la columna Control están correlacionados positivamente ($p < 0,001$) en el orden Zn ($r = 0,80$), Mn ($r = 0,79$), Cd ($r = 0,72$) y Cu ($r = 0,50$), no presentándose ninguna relación con Pb, Fe y As. Sin embargo, con la adición de las dosis de purín se da una fuerte y positiva relación con el Pb ($r = 0,80$) y muy débil con As ($r = 0,26$) (Tabla 8.26).

Zn - Cu: durante el tratamiento de Dosis inicial, S1-S11, en los primeros lixiviados se presentan máximos de Zn: 355 mg L^{-1} (45 mg kg^{-1} de suelo) y Cu: $0,65 \text{ mg L}^{-1}$ en el control (pH_{lix}: 3,2), alcanzándose en las enmendadas valores de Zn: 265 mg L^{-1} (33 mg kg^{-1} de suelo) y Cu: $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (pH_{lix}: 3,5) (Figura 8.13). En las semanas sucesivas, el Zn disminuye rápidamente su concentración en las columnas con purín hasta la S9, a una tasa de lixiviación de 50 mg L^{-1} por semana hasta alcanzar los 22 mg L^{-1} , mientras que en el control decrece de forma gradual a una tasa de 35 mg L^{-1} por semana hasta valores de 120 mg L^{-1} . En el caso del Cu las concentraciones decrecen suavemente y en contenidos similares alcanzando valores cercanos a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ en la S11 tanto en las columnas control como en las enmendadas.

Entre las semanas de lixiviación S12-S21 no se observa incremento en el contenido de Zn en los lixiviados por efecto de adición de una doble dosis de purín puesto que las concentraciones en E. Residual y E. Acumulativo son similares y con pocas variaciones, a una tasa de lixiviación de $2,7$ y $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, respectivamente, hasta alcanzar condiciones estables en la S21 alrededor de 10 mg L^{-1} .

En el control igualmente se dan pocas fluctuaciones en el contenido de Zn hasta valores de 95 mg L⁻¹.

En el caso del Cu, para el período de lixiviación entre S12-S21 se presentan contenidos máximos en la columna control, mientras que para el tratamiento de E. residual los valores son de 1,3 mg L⁻¹ y 0,8 mg L⁻¹, respectivamente; valores que decrecen abruptamente a concentraciones que fluctúan alrededor de 0,1 mg L⁻¹ en todos los tratamientos.

Por otro lado, la matriz de correlaciones de Rho de Spearman muestra que bajo estas condiciones los elementos Cu-Zn presentan una buena correlación, $r = 0,63$, y que incrementos en el pH de los lixiviados tienden a disminuir la movilidad del Cu-Zn ($r = -0,40$).

Tabla 8.25. Tasas de lixiviación de los metales analizados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control

Tratamiento		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
		mg L ⁻¹ (sem)						
Dosis inicial	(S1-S11)	-0,17	-0,055	-0,28	-49,6	-0,002	-31,5	0,57
E. Residual	(S12-S21)	-0,002	0,094	-0,32	-2,74	-0,001	-0,63	-8,40
E. Acumtivo	(S12-S21)	-0,007	-0,014	-0,25	-1,84	-0,001	7,20	-0,24
Control	(S1-S11)	-0,34	-0,10	-0,07	-34,5	-0,001	-33,8	3,40
Control	(S12-S21)	-0,15	-0,065	-0,30	-3,9	-0,011	-4,28	-11,8

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L⁻¹) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Cd - Pb: los contenidos de cadmio y plomo en los lixiviados disminuyen gradualmente con el tiempo y a bajas concentraciones, presentándose los máximos de Cd en el control y de Pb en las columnas enmendadas (Figura 8.13), observándose de forma particular que la lixiviación del Pb ocurre a una tasa de 0,3 mg L⁻¹ por semana en todos los tratamientos, a excepción del control entre las semanas S7-S11 (Tabla 8.25). Finalmente, en la semana S21 los contenidos de Pb tienden a estabilizarse cerca de 2,0 mg L⁻¹ en todas las columnas de ensayo.

En el período de Dosis inicial (S1-S11) los contenidos máximos ocurren en la S3, obteniéndose para el Cd un máximo de 2,1 mg L⁻¹ (0,3 mg kg⁻¹) en el control y 0,9 mg L⁻¹ (0,1 mg kg⁻¹) en las columnas enmendadas, decreciendo a una tasa de lixiviación

de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ por semana en ambos tratamientos hasta contenidos inapreciables en las columnas con purín. En el caso del Pb, durante este período presenta pocas fluctuaciones en los lixiviados de la columna control, con concentraciones alrededor de $2,1 \text{ mg L}^{-1}$. Con la adición del purín se observa un incremento de la concentración de Pb en los lixiviados, obteniéndose un máximo de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) disminuyendo gradualmente hasta la S11.

Durante el período de lixiviación entre las semanas S12-S21, las concentraciones de Pb continúan en descenso en las columnas de E. Residual hasta valores de $1,9 \text{ mg L}^{-1}$; con la nueva dosis de purín se observa el efecto sobre el incremento en el contenido de Pb en los lixiviados alcanzando un máximo de $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$), decreciendo de forma paulatina hasta $1,8 \text{ mg L}^{-1}$.

Las correlaciones encontradas entre el contenido de lixiviados de Cd y Pb en las columnas enmendadas con purín y control muestran que, en sentido opuesto a lo que ocurre en el control, esta relación se torna significativa y positiva cuando se adiciona el purín ($r=0,88$), hecho contrario a lo encontrado en Mazarrón en condiciones de mayor acidez, lo que ocasiona una mayor disolución de la materia orgánica, que explicaría este comportamiento. Por lo tanto, puede decirse que la relación entre Cd y Pb se ve favorecida con el contenido de materia orgánica ya que las correlaciones pH-Cd y pH-Pb son poco significativas y negativas ($r=-0,45$; $*p<0,001$) (Tabla 8.26).

Figura 8.13. Evolución temporal del contenido de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona Descargador. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para diferentes elementos.

As: la lixiviación de As ocurre en muy bajas concentraciones, pero superiores a las de la columna control. El comportamiento de As es similar al que presenta el Pb, debido posiblemente al efecto de lixiviación del Fe y/o formación de ligandos con la materia orgánica soluble del purín. En el período de lixiviación S1-S11, las columnas enmendadas exhiben concentraciones de As con fluctuaciones entre 0,014 y 0,021 mg L⁻¹, mientras que en el control están en un rango más bajo, entre 0,007 y 0,014 mg L⁻¹.

Durante las semanas S12-S21, en la columna control se observa un incremento progresivo en la concentración de As a una tasa de 0,01 mg L⁻¹ por semana hasta alcanzar un máximo, en la S18, de 0,042 mg L⁻¹. Por su parte, en las columnas de seguimiento del E. Residual y E. Acumulativo las concentraciones permanecen casi constantes en el tiempo en una concentración alrededor de 0,016 mg L⁻¹.

De acuerdo con los resultados de los lixiviados en las columnas tomadas en la zona de El Descargador, el As no exhibe relación con el pH ni con la CE, pero sí una correlación significativa con el contenido de Fe en los lixiviados ($r=0,63$) en la columna control, relación que disminuye con la adición del purín (Tabla 8.26). Asimismo la relación de As-SO_4^- es poco significativa ($r=-0,29$), lo que pone de manifiesto que se obtienen bajas concentraciones de As comparadas con los valores obtenidos en Mazarrón debido a que en las columnas de El Descargador no se evidencia un gran contenido de sulfuros oxidados por los bajos contenido de sulfatos y hierro en los lixiviados. Por lo tanto, se puede decir que el As lixiviado corresponde al almacenado en el tiempo como oxihidróxido y que se libera por disolución y no por formación de ligandos con la fracción orgánica soluble del purín, ya que la relación As-COD no es significativa (Tabla 8.26), y no se ve favorecida por las condiciones de pH en la mezcla suelo:purín.

Fe - Mn: el comportamiento de los lixiviados para Fe y Mn no presenta similitud en su evolución en el tiempo, como muestra la débil y negativa correlación de Spearman Fe-Mn ($r=-0,1$). En el caso del Fe, este presenta grandes variaciones y fluctúa en todos los tratamientos, mientras que el Mn corresponde con el comportamiento asintótico del Cd, Zn y Cu, y éstos a su vez con la CE.

Durante las semanas de la Dosis inicial (S1-S11), las curvas de lixiviación del Mn en el control y columnas con purín exhiben un máximo en la S3, siendo ligeramente mayor el contenido en el control donde se alcanza 195 mg L^{-1} (26 mg kg^{-1}) frente a 170 mg L^{-1} (20 mg kg^{-1}) en el suelo enmendado. Las concentraciones en ambos tratamientos disminuyen ligeramente hasta la semana S7, a una tasa de lixiviación de 30 mg L^{-1} por semana (Tabla 8.25), hasta valores de 10 mg L^{-1} y 39 mg L^{-1} para las columnas control y con purín, respectivamente.

En el caso del Fe, las concentraciones en los lixiviados de la columna control muestran un incremento paulatino, a una tasa de $3,4 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, y los contenidos son significativamente mayores que en las columnas enmendadas; alcanzando un máximo en la S8 con un contenido de 21 mg L^{-1} ($3,7 \text{ mg kg}^{-1}$). En las columnas con dosis inicial de purín la lixiviación del Fe ocurre a bajas concentraciones en las primeras semanas y alcanzan un máximo de $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ en la semana S6, decreciendo desde ese momento hasta llegar a condiciones estables con valores muy reducidos.

Entre las semanas S12-S21, en el E. Residual las concentraciones de Mn permanecen en condiciones estables con valores cercanas a $7,0 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en el E. Acumulativo, tras la adición de nueva dosis de purín, se inicia un incremento progresivo de Mn a una tasa de lixiviación de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ por semana hasta alcanzar un máximo de 48 mg L^{-1} en la semana S20, a partir de la cual hay una tendencia a decrecer. Por su parte, en la columna control el Mn presenta un máximo de $70,2 \text{ mg L}^{-1}$ en la semana S13 y continúa disminuyendo hasta valores cercanos a 35 mg L^{-1} con tendencia a la estabilidad.

En términos generales, de la matriz de correlaciones Rho de Spearman (Tabla 8.26) se pueden identificar las relaciones predominantes bajo las condiciones de las columnas en El Descargador. Como se puede observar, se obtiene una fuerte correlación positiva pH-CE ($r=-0,65$) solamente en las columnas enmendadas, mientras que las relaciones pH con Cd-Cu-Pb-Zn-Mn son poco significativas y negativas, siendo positivas con Fe y As. Sin embargo, sí se tienen significativas y fuertes correlaciones entre CE y los metales Cd, Zn y Mn tanto en las columnas control como enmendadas, y con la adición de purín se da una significativa relación CE-Pb, por lo que se puede decir

que la lixiviación de los mismos se debe a la disolución de los sulfatos que los contienen. Con el potencial redox sólo existe una fuerte relación Eh-Fe ($r=-0,67$) en ambos tratamientos.

Por otro lado, señalar que existen fuertes correlaciones entre los metales Cd-Zn, Cd-Mn, Zn-Mn, y menos fuertes entre Cu-Zn, Fe-As. Es importante notar también que con la adición del purín se tiene una fuerte relación entre Pb-Zn y Pb-Mn.

Tabla 8.26. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh y metales en los lixiviados obtenidos de las columnas de suelo enmendado con purín de cerdo y columna control

		pH	CE	Eh	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
CE	pc	-0,65*								
	c	-0,12								
Eh	pc	-0,51	0,49							
	c	-0,42	-0,54							
Cd	pc	-0,45	0,76*	0,49						
	c	-0,07	0,72*	-0,49						
Cu	pc	-0,38	0,49	0,20	0,46					
	c	-0,40	0,50	0,13	0,65*					
Pb	pc	-0,40	0,80*	0,45	0,88*	0,46				
	c	-0,36	0,19	-0,13	0,94	-0,10				
Zn	pc	-0,40	0,80*	0,24	0,81*	0,61*	0,80*			
	c	-0,02	0,80*	-0,46	0,87*	0,63*	-0,03			
Mn	pc	-0,51	0,78*	0,41	0,77*	0,41	0,68*	0,76*		
	c	-0,13	0,79*	-0,40	0,77*	0,67	-0,10	0,93*		
Fe	pc	0,45	-0,15	-0,64*	-0,31	-0,05	-0,23	-0,08	-0,19	
	c	0,59	-0,01	-0,67*	-0,12	-0,63*	0,19	0,01	-0,12	
As	pc	0,01	0,26	-0,05	0,23	0,29	0,22	0,32	-0,09	0,28
	c	0,19	-0,06	-0,33	-0,30	-0,57	0,34	-0,10	-0,16	0,63*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a $*P < 0,001$.
pc: purín de cerdo (n = 42), c: control (n=21).

En la Figura 8.14 se muestra gráficamente la relación entre la cantidad de sulfatos en los lixiviados y el contenido de los metales. Se observa que la mayoría de los metales analizados no se correlacionan linealmente con los $\text{SO}_4^{=}$, tanto en la columna control como en las enmendadas; especialmente Pb y As presentan una gran dispersión, mientras que con el Cu se consiguen correlaciones débiles. Por ello podría decirse que la movilidad de estos elementos está siendo promovida, en gran parte, por la adición de materia orgánica y no por la disolución de fases secundarias presentes como producto de la oxidación de sulfuros.

Figura 8.14. Relación entre los contenidos de metales **Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe** y el contenido de **SO₄** en los lixiviados generados desde las columnas enmendadas con purín de cerdo y la columna control. Zona del *Descargador*. Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

La cantidad de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados de la columna Control mostró una regresión lineal y positiva con Cd, Mn y Zn, obteniéndose correlaciones significativas: Cd ($r=0,88$), Mn ($r=0,74$) y Zn ($r=0,82$). En el caso de las columnas enmendadas la relación con Cd se hace menos significativa ($r=0,76$) que con el control, mientras que Fe y Zn presentan una buena regresión lineal.

e) Cantidades acumuladas de metales y arsénico

En la Tabla 8.27 se presenta el contenido acumulativo de los metales en los lixiviados de las columnas enmendadas con purín y la columna control en función del tiempo y la adición sucesiva de la cantidad lixiviada. Para cada tratamiento se incluye la cantidad acumulativa durante el período de dosis inicial (S1-S11) de adición de purín, y el de los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21); igualmente también se refleja el porcentaje de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control en cada caso.

Tabla 8.27. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control, en el Descargador.

Tratamiento			mg acumulativos						
		n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
Control	(S1- S11)	1	10,96	2,91	17,23	1539	0,09	785,8	74,99
Control	(S12 - S21)	1	14,67	4,16	27,40	2079	0,16	1007	113,1
Dosis inicial	(S1- S11)	2	3,46	3,13	26,96	995,8	0,17	603,2	6,62
E. Residual	(S12 - S21)	1	5,37	12,25	99,82	1544	0,89	986,7	833,0
E. Acumtivo	(S12 - S21)	1	6,54	9,73	128,8	1692	0,77	1510	21,78
			% Reducción						
D. Inicial			68,4	-7,5	-56,5	35,3	-92,9	23,2	91,2
E. Residual			63,4	-194,2	-264,3	25,7	-455,9	2,0	-636,6
E. Acumtivo			55,4	-133,7	-370,0	18,6	-380,8	-49,9	80,7

% Reducción calculado respecto al control.

Al finalizar el período de experimentación se puede decir que con la adición de purín de cerdo se consigue reducir en todos los tratamientos la cantidad lixiviada respecto al control para Cd, Zn, Mn y Fe, exceptuando el significativo incremento del Fe en el E. Residual y el Mn en el E. Acumulativo. La cantidad acumulada de Cu, Pb y As en los lixiviados muestra un incremento de hasta 3, 5 y 6 órdenes de magnitud, respectivamente, respecto al control (Tabla 8.27).

Durante el período de la Dosis inicial de purín, S11, se obtiene una apreciable reducción en la cantidad lixiviada para Fe (91 %), Cd (68 %), Zn (23 %) y Mn (23 %).

Por el contrario, en el caso del Cu se presenta un incremento de sólo un 7 %. Destacar que el porcentaje de reducción va disminuyendo en el E. Residual y E. Acumulativo progresivamente.

En la Figura 8.15 se observa la evolución en el tiempo de la cantidad acumulativa, indicando que durante la fase de dosis inicial los elementos Cu, Pb y As no presentan un % de reducción frente al control; la cantidad lixiviada es más o menos homogénea con valores ligeramente superiores. Sin embargo, durante el siguiente periodo de experimentación (S12-S21) ocurre un incremento acelerado en la cantidad lixiviada para Cu y As, mientras que el Pb incrementa en el E. Acumulativo al igual que lo hace Fe y Mn.

Las curvas de evolución en el tiempo conseguidas para la concentración de los metales en los lixiviados (Figura 8.13) y la masa acumulativa lixiviada (Figura 8.15), ilustran que la adición del purín asociado a las condiciones de los procesos oxidativos causan efectos notables en el comportamiento de los elementos favoreciendo o no su movilidad, como puede observarse en el siguiente esquema comparativo:

	Por concentración	Por cantidad acumulativa
Control:	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Cd>As
Dosis inicial:	Zn>Mn>Pb>Fe>Cu>Cd>As	Zn>Mn>Pb>Fe>Cd>Cu>As
E. Residual:	Fe>Zn>Mn>Pb>Cu>Cd>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Cd>As
E. Acumtvo:	Mn>Zn>Pb>Fe>Cu>Cd>As	Zn>Mn>Pb>Fe>Cu>Cd>As

Se puede concluir, respecto al control, que la movilidad de Pb, Cu, y Cd está produciéndose en gran medida en función de la dosis del purín, el cual incorpora compuestos solubles orgánicos que favorecen la formación de complejos fácilmente lixiviados. Por el contrario, Zn, Mn y Fe están incrementando su concentración debido a la disolución de hidróxidos de Fe en el agua de poro, cuya acidez acelera la disolución de fases secundarias con alto contenido de Zn y Mn.

Figura 8.15. Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona Descargador. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

f) Cationes y Aniones

La concentración de cationes y aniones obtenidas en los lixiviados de las columnas enmendadas con purín y en la columna control obtenidas de los ensayos de la zona El Descargador se muestran en la Tabla 8.28; correspondientes al primer evento de lluvia (S1) y al final del tratamiento de dosis inicial de purín (S11), y a las concentraciones al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo en la semana S21.

Tabla 8.28. Concentraciones de cationes y aniones (mg L^{-1}) en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo.

Tratamiento		n	Cationes y Aniones, mg L^{-1}					
			Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$	Cl^{-}
Control	S1	1	24,9	20,2	370	414	3560	94,5
Dosis inicial		2	84,8 (18,2)	25,6 (27)	676 (122)	139 (2,7)	3036 (32)	18,5 (3,4)
Control	S11	1	32,6	47,1	573	208	3731	15,5
Dosis inicial		2	144 (86)	224 (92)	475 (79)	156 (6,0)	2839 (169)	3,1 (0,04)
Control	S21	1	13,1	18,1	551	12,5	2548	104
E. Residual		1	26,6	148	580	49,7	2064	8,3
E. Acumulativo		1	38,1	197	553	169	2544	7,2

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

Los lixiviados obtenidos de todos los tratamientos muestran que los iones que presentan una mayor concentración son $\text{SO}_4^{=}$, Ca y Mg. En el período de lixiviación desde la semana S1 hasta la S11 se observa que las concentraciones de Na y K superaron en 4 órdenes de magnitud el contenido de la columna control en la S11, por lo que se estima que los aportes provienen del purín. Caso contrario ocurre para el Ca, Mg y $\text{SO}_4^{=}$ en los que se obtienen concentraciones inferiores y ligeramente significativas alrededor del 20 %, y Cl^{-} un 80 % con respecto a la columna control.

Al final de los eventos de lixiviación, en la semana S21, se obtienen concentraciones similares para Ca ($\sim 550 \text{ mg kg}^{-1}$) y $\text{SO}_4^{=}$ ($\sim 2500 \text{ mg kg}^{-1}$) en todos los tratamientos, mientras que para Mg, Na, K y Cl^{-} las concentraciones son bajas pero con diferencias significativas con respecto al control.

Comparando las concentraciones finales de iones en los lixiviados con los valores establecidos para la calidad de aguas pre-potables (Directiva 98/83/CE) se obtiene que los contenidos de K y $\text{SO}_4^{=}$ superan en 10 veces los límites de calidad, y en Ca 2 órdenes de magnitud, para el resto de iones se encuentran en valores recomendados.

Evolución de la concentración de cationes y aniones

La evolución de las concentraciones de cationes y aniones en los lixiviados en función del tiempo, durante todas las semanas de simulación de precipitación, se presenta en las curvas de la Figura 8.16.

Figura 8.16. Evolución temporal del contenido de **Ca**, **Na**, **K**, **Mg**, SO_4 y Cl^- en los lixiviados. Columnas enmendadas con purín de cerdo – Zona Descargador. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para diferentes elementos.

En dicha figura se observa un comportamiento similar en los iones mayoritarios SO_4^{2-} – Mg con un máximo en los primeros lixiviados seguido de un descenso gradual en las columnas enmendadas y en la control. Para el caso de Ca – K se exhiben incrementos continuos en el tiempo en todos los tratamientos, permaneciendo las

concentraciones altas hasta el final del experimento. Por último, el Na-Cl⁻ presentan un máximo inmediatamente tras la adición del purín, a diferencia del control, por lo que se puede decir que hay un aporte significativo de estas sales fácilmente solubles contenidas en el purín frente al aporte de Na y Cl⁻ almacenados en el suelo, procedente del proceso de beneficio de los minerales con el uso de agua de mar.

De acuerdo a estas curvas de lixiviación, se ha encontrado la misma secuencia de solubilidad de los cationes que en la zona de Mazarrón, con el siguiente orden: Mg > Na > K > Ca.

Cabe señalar que las curvas de lixiviación obtenidas para estos iones presentan las mismas tendencias en las dos zonas de estudio, Mazarrón y El Descargador. No obstante, la disolución de los cationes en el agua de poro ocurre con un período de retardo de aproximadamente 3 semanas en las columnas de El Descargador, existiendo diferencias significativas en el contenido de SO₄⁼, en 4 órdenes de magnitud, y para Na y K en 2 órdenes de magnitud.

Na – K: a lo largo del período de lixiviación (21 semanas) las concentraciones de Na y K fueron muy inferiores en la columna control. Estos elementos evolucionan de forma contraria en las columnas enmendadas, como lo muestra la débil correlación encontrada para Na-K ($r=-0,40$) (Tabla 8.30). De este modo, mientras el Na alcanza un máximo de concentraciones en la S4 y decrece suavemente, la liberación del K se da con un retardo liberándose de forma ascendente progresiva, alcanzando un máximo en la S11 (Figura 8.16.)

En el período de Dosis inicial de purín, S1-S11, el contenido de Na en los lixiviados alcanza un máximo de 770 mg L⁻¹ (98,5 mg kg⁻¹), valor que es diez veces superior al máximo encontrado en la columna control, 77,2 mg L⁻¹, en la que continúan el resto del tiempo concentraciones cercanas a 40 mg L⁻¹. Por otro lado, en las columnas enmendadas los contenidos de Na disminuyen a una tasa de lixiviación de 191 mg L⁻¹ por semana. Con respecto al K, entre las S1-S11 en las columnas enmendadas éste se incrementa progresivamente con una tasa semanal de 41 mg L⁻¹, alcanzándose un máximo de 224 mg L⁻¹. En el control, en cambio el K lixivia en concentraciones con altibajos alcanzando valores máximos de 70 mg L⁻¹.

En el período de lixiviación entre las semanas S12 – S21, las concentraciones de Na en el E. Residual permanecen casi invariables, con valores cercanos a 25 mg L⁻¹, ligeramente superiores a las de la columna control. Por su parte, en el E. Acumulativo los lixiviados vuelven a presentar un máximo tras la adición de la nueva dosis de purín, incrementando en este caso su concentración suavemente hasta un máximo que es el 50 % menor que el de la dosis inicial, 355 mg L⁻¹, disminuyendo a una tasa de lixiviación de 108 mg L⁻¹ por semana (Tabla 8.29).

Las concentraciones de K en los lixiviados decrecen de forma escalonada en todos los tratamientos, siendo significativamente menores en el control, liberándose contenidos medios de 209, 170 y 37 mg L⁻¹ en el E. Acumulativo, E. Residual y Control, respectivamente.

Tabla 8.29. Tasas de lixiviación de cationes y aniones de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control

Tratamiento	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
	mg L ⁻¹ (sem)					
Dosis inicial (S1-S11)	-191	41,0	35,0	-93,7	-1278	-204
E. Residual (S12-S21)	-1,6	-7,3	2,5	-10,20	-136	-0,32
E. Acumtivo (S12-S21)	-108	-13,5	-24,3	19,8	-213	-173
Control (S1-S11)	-5,6	6,9	44,5	-72,0	-1029	-15,5
Control (S12-S21)	-35,8	-17,4	54,0	-26,5	-156	5,1

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L⁻¹) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Ca – Mg: la evolución temporal que exhiben Ca y Mg en los lixiviados indican un comportamiento completamente opuesto en todos los tratamientos, a medida que disminuye rápidamente la concentración de Mg aumenta progresivamente el Ca tanto en las columnas enmendadas como en el control. Esta tendencia es coherente con las variaciones en la conductividad eléctrica, como se observa en una fuerte correlación negativa entre CE-Mg ($r=-0,82$) y no significativa entre CE-Ca ($r=-0,40$) (Tabla 8.30), lo que indica que la disminución de la conductividad eléctrica está favorecida, en parte, por la disminución de la disolución de sales solubles hidratadas de Mg, así como de Ca, y, en menor grado, por el aporte de las sales de Mg y Ca desde el purín.

Para el caso del Mg, durante la Dosis inicial, su contenido en los lixiviados en las primeras semanas se incrementa lentamente en ambos tratamientos hasta alcanzar

valores máximos de 805 mg L^{-1} (104 mg kg^{-1}) en columnas con purín y de 743 mg L^{-1} (94 mg kg^{-1}) en el control (Figura 8.16); paralelamente continúan con un descenso paulatino hasta la S11 a una tasa de lixiviación de 93 y 72 mg L^{-1} por semana, respectivamente (Tabla 8.29).

En los ensayos del período S12-S21, la evolución de los lixiviados muestra que tanto en la columna control como en las columnas de E. Residual de purín continúa disminuyendo el contenido de Mg, con tendencia a la estabilidad a alrededor de 50 mg L^{-1} . Por su parte, en el E. Acumulativo con la nueva dosis de purín se incrementan ligeramente las concentraciones y permanecen con el tiempo en valores de 169 mg L^{-1} .

Respecto al comportamiento del Ca, en la Dosis inicial tanto en la columna control como en las enmendadas este elemento presentó similar comportamiento. En los primeros lixiviados se liberan altos contenidos de Ca, con valores de 675 mg L^{-1} (52 mg kg^{-1}), en las columnas enmendadas, frente a 370 mg L^{-1} en la columna control; descendiendo rápidamente los contenidos hasta un mínimo en la semana S4, a partir de la cual se incrementan nuevamente de forma progresiva, alcanzando máximos en la S11 de 475 mg L^{-1} a una tasa de 35 mg L^{-1} por semana en las enmendadas, mientras que el control incrementa a una tasa de 45 mg L^{-1} por semana (Tabla 8.29) alcanzando un máximo de 570 mg L^{-1} .

Entre las semanas S12-S21, la concentración de Ca en el E. Residual se mantiene en altas concentraciones, valores que fluctúan cerca de 480 mg L^{-1} , mientras que en el control decrecen primero, y aumentan abruptamente hasta estos mismos valores. En el E. Acumulativo, con la adición de purín, se superan los contenidos de Ca respecto a los del E. Residual, pero rápidamente decrecen a valores similares a los del control y E. Residual; finalmente todos los tratamientos permanecen en concentraciones de 550 mg L^{-1} .

$\text{SO}_4^{=}$ – Cl^- : la evolución temporal del contenido de sulfatos y cloruros en los lixiviados muestra una similitud en cuanto a la tendencia asintótica de la lixiviación, se liberan primero los Cl^- y con gran diferencia en concentración respecto a los $\text{SO}_4^{=}$. Ambos aniones muestran la misma tendencia en relación a las curvas de CE, siendo los sulfatos los iones que contribuyen en alto grado a la disminución de la CE, lo que se

confirma con la relación fuertemente significativa entre $\text{SO}_4^{=}$ -CE ($r=0,99$), no siendo significativa la correlación entre $\text{SO}_4^{=}$ - Cl^- (Tabla 8.30), por lo que el aporte de cloruros sería debida a los aportes a la disolución de NaCl presente en el purín.

En los ensayos de Dosis inicial de purín, $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- se liberan en bajas concentraciones en la S1, valores que rápidamente se incrementan hasta alcanzar un máximo en la S4, registrándose valores de $\text{SO}_4^{=}$ de 8764 mg L^{-1} (1130 mg kg^{-1}) y de Cl^- de 643 mg L^{-1} (82 mg kg^{-1}) en las columnas enmendadas con purín. Por el contrario, en las columnas control se obtienen valores ligeramente inferiores para los $\text{SO}_4^{=}$, de 8270 mg L^{-1} (1048 mg kg^{-1}), y significativamente bajos en Cl^- , con una concentración de 175 mg L^{-1} (22 mg kg^{-1}) (Figura 8.16).

A partir de la semana S5, en el caso de los $\text{SO}_4^{=}$, se observa un descenso gradual de las concentraciones, a una tasa de lixiviación de 1278 mg L^{-1} y 1029 mg L^{-1} por semana en las columnas enmendadas y en la columna control, respectivamente (Tabla 8.28), hasta la S8, a partir de la cual lixivian a concentraciones similares, disminuyendo ligeramente hasta la semana S21 tanto en el E. Residual como en el control, tendiendo así a condiciones estables con valores cercanos a 2500 mg L^{-1} . En el E. Acumulativo durante las semanas S12-S21 se observa que los contenidos disminuyen e incrementan alternativamente en un rango que varía entre 2026 y 2640 mg L^{-1} , valores que finalmente tienden a estabilizarse en los mismos valores que en el control y en el E. Residual.

En cuanto a la evolución de Cl^- , a partir de la S4 con una concentración de 643 mg L^{-1} , en las columnas enmendadas, se produce un abrupto descenso hasta valores de $19,8 \text{ mg L}^{-1}$, inferiores a las concentraciones fluctuantes que presenta el control, alrededor de 90 mg L^{-1} . En el E. Residual las concentraciones de Cl^- permanecen en condiciones estables $\sim 4,0 \text{ mg L}^{-1}$, al igual que en el control, para continuar fluctuando entre 40 y 100 mg L^{-1} . Con la adición de una nueva dosis de purín, en el E. Acumulativo, se liberan altos contenidos de Cl^- entre las semanas S13-S17, alcanzando un máximo de 528 mg L^{-1} (65 mg kg^{-1}) (Figura 8.16), a partir del cual hay un descenso gradual a una tasa de lixiviación de 173 mg L^{-1} por semana, con valores similares en el E. Residual, e inferiores a los del control.

En resumen, la matriz de correlaciones de Rho de Spearman, obtenida entre pH-CE-Eh y cationes y aniones, refleja que el Ca es el único elemento que exhibe una correlación negativa y significativa con la CE ($r=-0,99$); además, es el que muestra una fuerte relación negativa con Eh ($r=-0,79$) y positiva con pH ($r=-0,94$). En sentido opuesto K y Na no establecen relación significativa con CE-pH-Eh. Se ha de resaltar la fuerte correlación que exhiben $\text{SO}_4^{=}$ y CE con un coeficiente de $r=-0,99$; así mismo, los $\text{SO}_4^{=}$ se correlacionan con otros elementos de sales solubles como son el Mg ($r=0,92$), Cd ($r=0,88$), Zn ($r=0,82$), Mn ($r=0,74$) y Cu ($r=0,62$).

Tabla 8.30. Matriz de correlaciones (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y la columna control.

		pH	CE	Eh	Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$
CE	pc	-0,65*							
	c	-0,12							
Eh	pc	-0,51	0,49						
	c	-0,42	-0,54						
Na	pc	-0,67*	0,84*	0,43					
	c	0,15	0,60	-0,47					
K	pc	0,23	-0,50	-0,14	-0,40				
	c	0,23	0,26	-0,05	-0,47				
Ca	pc	0,53*	-0,56*	-0,21	-0,57*	0,56*			
	c	0,29	-0,48	0,15	-0,24	0,32			
Mg	pc	-0,60*	0,82*	0,38	0,67*	-0,60*	-0,79*		
	c	0,08	0,82*	-0,52	0,69*	0,14	-0,68*		
$\text{SO}_4^{=}$	pc	-0,47	0,73*	0,28	0,58*	-0,73*	-0,83*	0,91*	
	c	0,16	0,65	-0,55	0,56	-0,06	-0,67	0,92*	
Cl^-	pc	-0,45	0,79*	0,28	0,70*	-0,36	-0,29	0,61*	0,44
	c	-0,26	0,54	-0,07	0,36	-0,09	-0,55	0,53	0,49

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a $*P<0,001$. pc: purín de cerdo (n = 42), c: control (n=21).

Cantidad acumulada de cationes y aniones

La Tabla 8.31 muestra el contenido total acumulado (mg) de aniones y cationes que lixivian en función del volumen de lixiviados generados de las columnas enmendadas con purín y control durante el período de dosis inicial de adición de purín (S1-S11) y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21), así como el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control.

Se observa que tras la adición de purín de cerdo en las columnas de suelo en El Descargador no se consigue reducir la cantidad total lixiviada en ninguno de los

aniones, ya que éstas presentan un incremento a lo largo del periodo de experimentación con respecto al control. Estos incrementos se dan con menos intensidad en la dosis inicial para Mg, Ca y $\text{SO}_4^{=}$ en un orden de magnitud, y para K y Cl^- en dos órdenes de magnitud; en los tratamientos de E. Residual y E. acumulativo, en los que se obtienen claramente incrementos.

Tabla 8.31. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y columna control.

Tratamiento			mg acumulativos					
		n	Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$	Cl^-
Control	(S1- S11)	1	352	375	3017	3489	38206	720
Control	(S12 - S21)	1	478	551	5322	3901	50776	1038
Dosis inicial	(S1- S11)	2	2550	596	3385	3850	47105	1489
E. Residual	(S12 - S21)	1	3659	8130	29050	7850	147397	1672
E. Acumtivo	(S12 - S21)	1	10315	9708	28846	9836	144821	8940
% Reducción								
D. Inicial			-624,6	-58,7	-12,2	-10,3	-23,3	-106,9
E. Residual			-665,6	-1375,0	-445,8	-101,2	-190,3	-61,0
E. Acumtivo			-2058,1	-1661,2	-442,0	-152,1	-185,2	-760,9

La cantidad acumulativa se determinó como la adición sucesiva del producto de la concentración y el volumen en los lixiviados en cada semana durante el período de experimentación. Cantidad acumulada entre S1-S11; cantidad acumulada entre S12-S21 para cada tratamiento.

La evolución de la cantidad acumulativa en los lixiviados en función del tiempo de experimentación se muestra en la Figura 8.17. En ella se puede observar claramente como la cantidad acumulada de los iones de estudio son mayores en los tratamientos con purín que los contenidos liberados en la columna Control. Los iones en las columnas con purín exhiben la misma tendencia: se incrementan los contenidos en las parejas Ca- $\text{SO}_4^{=}$ y Mg-K de forma paralela en los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo. Por su parte, el efecto de la adición de purín es más notable en la cantidad acumulada para Na y Cl^- .

Figura 8.17. Cantidad acumulativa de cationes y aniones lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo y en el control, Zona *Descargador*. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

Las curvas de evolución con el tiempo obtenidas para las concentraciones de los aniones en los lixiviados (Figura 8.16) y la masa acumulativa lixiviada (Figura 8.17) indican que la adición del purín asociado a los procesos de oxidación de los sulfuros causa efectos en la movilización de los aniones tal y como se muestra en el siguiente esquema comparativo:

Por concentración

Control: $SO_4^- > Mg > Ca > Cl^- > Na > K$

Dosis inicial: $SO_4^- > Ca > Mg > Na > Cl^- > K$

E. Residual: $SO_4^- > Ca > K > Mg > Na > Cl^-$

E. Acumtivo: $SO_4^- > Ca > K > Mg > Na > Cl^-$

Por cantidad acumulativa

$SO_4^- > Mg > Ca > Cl^- > K > Na$

$SO_4^- > Mg > Ca > Na > Cl^- > K$

$SO_4^- > Ca > Mg > K > Na > Cl^-$

$SO_4^- > Ca > Mg > K > Na > Cl^-$

8.2.3 Evolución del suelo superficial (0-10cm) en las columnas de lixiviación – Zona El Descargador

A continuación se presentan las condiciones alcanzadas en el suelo superficial durante los ensayos de lixiviación en las columnas de suelos extraídas desde la zona de El Descargador. Estas condiciones corresponden a la semana S1, en la cual se ha realizado el primer evento de lluvia sobre el suelo enmendado con una dosis inicial de purín y el control, a la semana S11 en la que finaliza el tratamiento de dosis inicial y se continúa con los tratamientos de Efecto Residual y Acumulativo, y a la semana S21 cuando finalizan los eventos de lixiviación en el tratamiento de Efecto Residual, que es la continuación de la dosis inicial en el tiempo, y en el tratamiento de Efecto Acumulativo, con nueva dosis de aplicación de purín. Los resultados en detalle se presentan en el Anexo III-4.

a) pH, CE y Eh

En la Tabla 8.32 se muestran los cambios en las condiciones de pH, CE y Eh en el suelo superficial de las columnas enmendadas con purín y su comparación con la columna control, en las semanas S1, S11 y S21 de los ensayos de lixiviación. En la mezcla inicial del suelo minero y el purín se incrementa el pH desde 4,20 a 5,75; y tras un evento de lluvia se incrementa hasta 6,47, experimentando ligeras variaciones en el tiempo hasta alcanzar un pH de 6,55 en el E. Residual y de 6,63 en el E. Acumulativo, lo cual muestra que la dosis aplicada logra mantener la capacidad tampón en el suelo ligeramente ácido por la presencia de carbonato cálcico y cationes básicos en altas concentraciones aportadas en el purín. Por el contrario, en la columna control el pH oscila todo el tiempo entorno a 5,0.

La mezcla inicial presenta un incremento en la conductividad eléctrica debido a la adición del purín, pasando de 2,2 a 4,0 dSm⁻¹, este efecto se observa claramente en la Figura 8.18. El máximo valor se produce en la semana S1 en la dosis inicial (3,59 dS m⁻¹) y en la S12 con la aplicación de nueva dosis para ensayos de E. Acumulativo (3,56 dS m⁻¹).

Tabla 8.32. Valores de pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbono orgánico en el suelo (0-10 cm), Columnas enmendadas con purín, zona El Descargador.

	n	pH H ₂ O	CE dS m ⁻¹	Eh mV	Ntot g kg ⁻¹	COT g kg ⁻¹	
Purín de cerdo	1	9,52	12,43	112	24,7	253,1	
Suelo original	2	4,24 (0,13)	2,21 (0,13)	418 (31)	0,21 (0,11)	2,7 (0,27)	
Suelo orig. + purín	2	5,75 (0,06)	4,02 (0,3)	293 (11)	1,21 (0,11)	25,3 (5,5)	
Suelo Control	1	5,63	2,96	360	0,27	5,5	
Control	S1	1	4,66	2,64	299	0,22	3,0
Dosis inicial	2	6,47 (0,21)	3,59 (0,03)	207 (69)	1,75 (0,34)	30,3 (14,1)	
Control	S11	1	5,17	1,14	215	0,06	4,4
Dosis inicial	2	6,46 (0,28)	1,23 (0,12)	259 (13)	0,97 (0,17)	9,9 (0,34)	
Control	S21	1	5,01	1,90	282	0,11	4,7
E. Residual	1	6,55	0,43	98	1,55	17,3	
E. Acumulativo	1	6,63	1,15	83	2,55	16,2	

CE:Conductividad eléctrica; Eh:potencialredox. Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), Efecto Acumulativo (S12-S21).

Figura 8.18. Evolución temporal de pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) de las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona Descargador:Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=2), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1).

Tras los eventos de lixiviación, en la semana 21, todas las columnas experimentan disminución significativa, aunque es superior en el control ($1,9 \text{ dS m}^{-1}$) comparado con el E. Residual ($0,43 \text{ dS m}^{-1}$) y el E. Acumulativo ($1,15 \text{ dS m}^{-1}$) (Tabla 8.32).

Las condiciones Redox disminuyen significativamente con la adición del purín desde 400 mV a 293 mV en la mezcla con el suelo original.

La evolución en el tiempo para el Eh muestra como en la columna control permanecen las condiciones oxidantes con valores medios de 260 mV, mientras que las columnas enmendadas alcanzan condiciones reductoras generadas por el aporte de la materia orgánica del purín, hasta valores cercanos a 90 mV.

b) Nitrógeno total y carbono orgánico total (COT)

Con la adición de una dosis inicial de purín al suelo minero se logra incrementar el contenido de nitrógeno a un nivel alto de $1,75 \text{ g kg}^{-1}$, casi 10 veces mayor que en el control. Tras los eventos de lluvia realizados hasta la semana S21 el contenido de nitrógeno disminuye hasta $1,55 \text{ g kg}^{-1}$ y con la dosis adicional aplicada en la S12 se obtiene un residual de $2,55 \text{ g kg}^{-1}$ en la S21 (Tabla 8.32). Finalmente, puede decirse que con una dosis del 7 % del purín deshidratado logran mantenerse contenidos altos en nitrógeno en el suelo minero.

En la Figura 8.19 se muestra claramente el aporte de carbono orgánico al suelo por la adición de purín comparado con el control, incrementándose con la dosis inicial a valores próximos a los de un suelo normal de $30,3 \text{ g kg}^{-1}$. Sin embargo, con los eventos de lluvia se observa una pérdida gradual del contenido de carbono, tanto en el E. Residual como en el E. Acumulativo, reduciéndose a niveles deficientes de 17,3 y 16,2 g kg^{-1} , respectivamente. Los resultados anteriores permiten deducir que se producen pérdidas significativas del contenido de carbono por los procesos de lixiviación, por la respiración de la actividad microbiana que se reactiva por la adición del purín y por la rápida mineralización de la materia orgánica.

Figura 8.19. Evolución del contenido de carbono orgánico total en las columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en la zona El Descargador (pH_{suelo} inicial: 4,2). Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2), Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

c) Contenido total de metales

Los resultados de la Tabla 8.33 muestran el efecto de la adición del purín al suelo en el contenido total de metales. Donde al principio de la experimentación se aprecia que los contenidos de Cd (5 g kg^{-1}) permanecen casi invariables, mientras que el Pb disminuye paulatinamente en el tiempo. Al final de la experimentación, S21, se produce una disminución del contenido de Cd en un 70 % para todos los tratamientos con respecto al control, mientras que para el Zn la disminución no es significativa. Por el contrario, el Cu aumenta su concentración. Finalmente, en la semana 21, la adición de purín no reduce los riesgos de fitotoxicidad para las plantas, se superan los umbrales de toxicidad basados en el contenido total de los metales propuestos por Tiején (1975), Kabata-Pendias y Pendias (1984) y Ross (1994) para Cu (125), Pb (400) y Zn (400) en mg kg^{-1} , por su parte el Cd se encuentra en la concentración límite (8 mg kg^{-1}).

Tabla 8.33. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con purín.

Tratamiento	pH	Cd	Cu	Pb	Zn
Purín sólido	9,52	0,013	652	269	6342
Control inicial	5,63	18,30	207	12199	8938
Control final	S21 5,01	10,41	189	9405	7457
Dosis inicial	S11 6,46	4,25	245	7937	6084
E. Residual	S21 6,55	4,98	261	6128	5893
E. Acumtvo	S21 6,63	5,22	278	4573	6655
Cf/Ci	Control	0,57	0,91	0,77	0,83
	Dosis	0,23	1,18	0,65	0,68
	E. Residual	0,27	1,26	0,50	0,66
	E. Acumtvo	0,29	1,34	0,37	0,74

Figura 8.20. Evolución de la concentración total de Cd, Cu, Pb, Zn en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo tras los eventos de lixiviación. Zona El Descargador: Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=2), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1).

En la Figura 8.20 se observa que durante el período total de lixiviación en el suelo superficial, los contenidos de Cd, Pb y Zn en el control son superiores a los de las columnas enmendadas. Para el Cd las concentraciones muestran ligeras variaciones en un rango entre 5,0 y 6,0 mg Cd kg^{-1} en el E. Residual y E. Acumulativo, respectivamente. Por su parte, el Pb (5300 mg kg^{-1}) y el Zn (6200 mg kg^{-1}) se mantienen en concentraciones altas, pero inferiores al control, y el contenido de Pb disminuye gradualmente en un 50 % y 60 % para el E. Residual y E. Acumulativo, respectivamente, mientras que el Zn disminuye en un ~30 % en todos los tratamientos. El Cu es el único que incrementa su contenido en un 30 % a valores de 250 mg kg^{-1} con respecto al control (189 mg kg^{-1}).

La Tabla 8.34 resume los resultados de la fracción disponible en el suelo superficial de las columnas de ensayo. La mezcla inicial de suelo/purín muestra una reducción significativa en los metales disponibles en el orden Pb(88 %)>Cd(67 %)>Zn(39 %), mientras que el Cu se incrementa un 40 %.

En la semana S11 de los eventos de lixiviación se obtiene una disminución en la fracción disponible de Cd (63 %) y significativamente para Pb (76 %) y Zn (80 %), mientras que el contenido de Cu se incrementa un 47 % comparado con el control. Finalmente, después de 21 semanas de ensayos los contenidos de Cd, Pb y Zn disponibles en el E. Residual son inferiores al control excepto en el caso del Cu; y en el E. Acumulativo con nueva dosis de purín aumentan los contenidos de Cu y Zn con respecto al E. Residual, mientras que las concentraciones de Cd y de Pb disminuyen.

Tabla 8.34. Contenido de metales (mg kg^{-1}) extraíbles con EDTA ó DTPA ($\text{pH}>6$) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con purín.

Tratamiento	n	Cd	% Red	Cu	% Red	Pb	% Red	Zn	% Red	
Suelo original	3	3,41±0,18		6,17±1,36		1414±319		479±3,1		
Suelo + purín	2	1,12±0,05		10,57±4,7		162±27		291±0,6		
Suelo Control	1	6,46		7,92		1778		773		
Control	S1	1	2,02	69	1,20	85	659	63	287	63
Dosis inicial		2	0,88±0,86	74	12,81±4,8	-108	448±36	68	184±7	62
Control	S11	1	2,66	59	3,46	56	1393	22	437	43
Dosis inicial		2	1,26±0,38	63	9,10±4,7	-47	342±88	76	96,8±12	80
Control	S21	1	2,56	60	4,05	49	1211	32	206	73
E. Residual		1	1,75	49	11,37	-84	383	73	118	75
E. Acumulativo		1	1,35	60	18,68	-203	177	87	188	61

% Reducción: resultado expresado como porcentaje de reducción comparado con el suelo original (media de las columnas no enmendadas, $n=3$). Control(S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), Efecto Acumulativo (S12-S21).

8.3 ESTUDIO COMPARATIVO EN LAS COLUMNAS ENMENDADAS CON PURÍN DE CERDO

8.3.1 Calidad de los lixiviados

Desde el punto de vista de riesgos ambientales, la concentración que presentan los lixiviados puede servir como punto de referencia para identificar la posible contaminación que puede ser generada hacia aguas superficiales o subterráneas cuando se aplica purín de cerdo como enmienda en suelos de minería. Como punto de comparación de la calidad de estos lixiviados se puede hacer un análisis, de manera ilustrativa, con la composición de los lixiviados a 30 cm de profundidad en las columnas de lixiviación sometidas a condiciones críticas de lluvia, equivalentes a 3 años de precipitación media anual en la zona.

En la Tabla 8.35 se presenta la calidad de los lixiviados obtenidos al final de la experimentación, en la semana 21, para las columnas de suelo inalterado extraídas en las zonas de estudio y sometidas a los tratamientos: control y enmendadas con purín en los tratamientos de efecto residual y efecto acumulativo. Con el fin de evaluar el riesgo de contaminación de los lixiviados, se realiza un comparativo con valores de referencia para la calidad de aguas respecto a diferentes usos.

Tabla 8.35. Comparativo de las propiedades fisicoquímicas obtenidas al final de los ensayos de lixiviación, S21, de columnas enmendadas con purín, con valores de calidad de aguas.

Parámetros	Enmienda: Purín de Cerdo						Agua pre-potable (1)	Agua de riego ⁽²⁾	Aguas subterráñ. ⁽³⁾ UHSM		
	Mazarrón			Descargador					Media	Máx.	
	Control	Residual	Acumtivo	Control	Residual	Acumtivo					
Químicos											
As	mg L ⁻¹	0,020	0,019	0,011	0,005	0,03	0,002	0,01	-	-	-
Cd	mg L ⁻¹	0,03	0,05	0,04	0,55	0,03	0,07	0,005	0,01	0,3	8,0
Cu	mg L ⁻¹	13,98	1,43	1,16	0,29	0,19	0,12	2,00	0,2	-	-
Pb	mg L ⁻¹	2,52	1,32	0,58	2,05	1,93	1,79	0,01	5,0	0,1	2,8
Zn	mg L ⁻¹	22,95	4,95	5,59	94,0	8,08	12,59	5,0	2,0	153	4093
NO ₃ ⁻	mg L ⁻¹	0,61	0,50	22,1	2,56	0,38	52,06	50	50	8,8	136
Indicadores											
pH		2,40	2,70	2,87	3,31	4,01	3,57	6,5 - 9,5	6,5 - 8,4	6,3	7,8
CE	dS m ⁻¹	3,27	3,51	4,26	3,23	3,03	3,87	2,5	0,7 - 3,0	5,1	21,7
Cl ⁻	mg L ⁻¹	12,20	11,10	31,80	104,0	8,30	7,17	250	4,0 - 10,0	757	5756
Mn	mg L ⁻¹	0,94	0,71	1,20	37,10	6,27	42,37	0,05	0,20	26,2	436
Na	mg L ⁻¹	6,10	2,40	6,60	13,10	26,57	38,11	200	3,0 - 9,0	374	1980
SO ₄ ⁼	mg L ⁻¹	2653	515	545	2548	2064	2544	250	-	3068	40310
Fe	mg L ⁻¹	23,99	48,14	16,92	0,46	2,52	0,13	0,20	0,20	19,3	1263
K	mg L ⁻¹	2,10	32,70	227	18,10	148	197	10	-	24,1	320
Mg	mg L ⁻¹	3,20	4,00	95,80	12,50	49,72	169	50	-	397	3550
Ca	mg L ⁻¹	590	743	709	551	580	553	250	-	354	739

(1) Directiva 98/83/CEE (las aguas subterráneas están incluidas en las aguas destinadas al consumo humano)

(2) FAO, 1985.

(3) García C., 2009. (UHSM-Unidad Hidrogeológica de la Sierra Minera; n=108)

En términos generales se puede observar que la calidad de los lixiviados obtenidos en las zonas de Mazarrón y El Descargador es similar en cuanto a los valores de pH, CE y las concentraciones de As, Cd, Pb, Zn, Cl^- , NO_3^- y Ca; mientras que se tienen diferencias significativas en el resto de elementos, siendo superiores en El Descargador para el caso de Mn, Na y K.

Los lixiviados presentan en orden de mayor a menor concentración la siguiente secuencia para las zonas estudiadas:

	Mazarrón	Descargador
Metales	Fe > Zn > Cu > Pb > Cd > As	Zn > Pb > Fe > Cu > Cd > As
Cationes	Ca > K > Mg > Na > Mn	Ca > K > Mg > Na > Mn
Aniones	$\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^-	$\text{SO}_4^{=}$, Cl^- , NO_3^-

Aguas pre-potables: tras comparar los valores obtenidos a las 21 semanas de los ensayos con los propuestos en la Directiva 98/83/CE para aguas pre-potables, se puede concluir que en la zona de Mazarrón, las concentraciones alcanzadas en la columna control para As y Cd fueron ligeramente superiores, mientras que para Cu y Zn se superan en 5 órdenes de magnitud, mientras que para Mn y Fe son 20 y 100 veces superiores a los valores de referencia (As:0,01, Cd:0,005; Cu:2,0; Zn:5,0; Pb:0,01; Mn:0,05; Fe:0,2 en mg L^{-1}). En el caso de las columnas enmendadas con purín, las concentraciones de As, Cd, Cu y Zn experimentan una reducción en concentración hasta lograr contenidos que se encuentran cercanos a los valores de referencia, mientras que los contenidos de Pb, Mn y Fe superan en 20, 100, 120 veces estos límites, respectivamente. En cuanto a cationes y aniones, los contenidos que propone dicha directiva son de Na (200 mg L^{-1}), Cl^- (250 mg L^{-1}) y $\text{SO}_4^{=}$ (250 mg L^{-1}), resaltando que el contenido de sulfatos se supera en dos órdenes de magnitud en los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo, y en 10 veces en la columna control.

Aguas subterráneas: al comparar los resultados de lixiviados con los datos obtenidos por García (2004) en muestras de aguas subterráneas tomadas en la Unidad Hidrogeológica de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (n=108), se observa que para las columnas control y enmendadas los contenidos de Cd, Pb y Zn son inferiores a los valores medios que presentan las aguas subterráneas, a excepción del Cd en el control ($0,55 \text{ mg L}^{-1}$) en

El Descargador. El efecto del purín en cuanto al aporte de nitratos se observa en las columnas de efecto acumulativo por su mayor contenido en los lixiviados, sin embargo, a las 21 semanas de experimentación la concentración de NO_3^- es tres veces inferior a los máximos encontrados en las aguas subterráneas de la zona.

En cuanto al contenido de $\text{SO}_4^{=}$, los valores en los lixiviados son similares a los contenidos medios en las aguas subterráneas (3068 mg L^{-1}) tanto en el control como en las columnas enmendadas, siendo superiores en El Descargador. Para el Fe y Ca se encontró que en la zona de Mazarrón los lixiviados presentan mayor contenido que en El Descargador y superan los valores medios de las aguas subterráneas (Fe: $19,3 \text{ mg L}^{-1}$; Ca: 354 mg L^{-1}). En el caso de los Cl^- , Mn, Na y Mg los contenidos en los lixiviados no superan los valores medios encontrados en las aguas subterráneas.

De acuerdo con los valores de referencia propuestos por Xin-Lu (2005) para evaluar el nivel de contaminación en aguas subterráneas, Cd: $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, Cu: $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, Pb: $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ y Zn: $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, los valores encontrados en los lixiviados superan estas concentraciones para el Cd, Pb y Zn.

En el caso concreto del contenido de NO_3^- cabe resaltar que dada la importancia ambiental de este parámetro no sólo se hace referencia en la Directiva 98/83/CE para aguas destinadas a consumo humano, sino que se tienen en cuenta otras normativas que estipulan un valor máximo de 50 mg L^{-1} , como ha sido establecido por la FAO para aguas de irrigación (FAO, 1985), por la Directiva 75/440/CEE relativa a la calidad de aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, y por la Directiva 2006/118/CE relativa a la contaminación de aguas subterráneas.

Finalmente, se ha de indicar que los lixiviados son una fuente de contaminación difusa que ocurre durante los eventos críticos de precipitación, por lo que debe valorarse el riesgo de contaminación de aguas subterráneas de acuerdo con el efecto de dilución.

8.3.2 Aplicación del modelo geoquímico MINTEQ a los lixiviados

La aplicación de modelos de especiación geoquímica para el estudio de procesos hidrogeoquímicos asociados a suelos de actividad minera y sus residuos no es nueva, y ha sido llevada a cabo con éxito en estudios realizados por Blowes y Jambor (1990), Nordstrom y Alpers (1999), Bussière *et al.* (2004), Hammarstrom *et al.* (2005), entre otros.

La geoquímica de los lixiviados obtenidos tanto en las columnas de suelo inalterado enmendadas con purín de cerdo como en la columna control se procesaron mediante la base de datos del programa geoquímico MINTEQ (versión 2.50) (Gustafsson, 2006). En este programa se requieren como datos de entrada la concentración de las diferentes sustancias presente en los lixiviados, pH, metales, aniones y cationes, de tal forma que el programa puede estimar las concentraciones y actividades de las especies acuosas más importantes en los lixiviados, lo que permite calcular si un mineral, ó los minerales secundarios presentes en el suelo minero dentro de las columnas, se encuentran precipitados o en disolución en función del cálculo del índice de saturación, de la especiación obtenida y de las propiedades termodinámicas de los minerales involucrados en la disolución.

Se ha llevado a cabo la aplicación de este programa a los ensayos de lixiviación en columnas con el objetivo de determinar los índices de saturación (IS), esto permitió conocer las fases que controlan la solubilidad en los lixiviados, principalmente para óxidos y oxi-hidróxidos. El modelo se aplica a las características de los lixiviados obtenidos en tres momentos importantes de la experimentación tanto en las columnas enmendadas como en la columna control, así:

- i) Al comienzo de los ensayos, en la semana S1, cuando se realiza la aplicación de una dosis inicial de purín de cerdo,
- ii) En la semana S11, al terminar el período de ensayos para dosis inicial y antes de la aplicación de una nueva dosis de purín, y
- iii) Al final del periodo de experimentación, semana S21, para los tratamientos: control, E. Residual, E. Acumulativo.

Toda la información detallada de las simulaciones en la base de datos termodinámica MINTEQ se pueden consultar en el Anexo, y los resultados más

relevantes se presentan en forma resumida en las siguientes tablas y gráficos de forma comparativa para las columnas control y enmendadas con purín en las dos zonas de estudio.

En la Tabla 8.36 se muestra la distribución de las especies químicas presentes en los lixiviados para las condiciones de pH-Eh de las diferentes columnas en estudio. La oxidación y subsecuente disolución de los minerales del sulfuro presentes en el suelo son la principal fuente de iones metálicos y sulfatos, los cuales son movilizados al agua de poro (McGregor *et al.*, 1998), y son liberados a través de las columnas en los ciclos de lixiviación. La distribución de las especies para Cd, Cu, Pb, Zn y Fe, disueltos en los lixiviados revela que las especies más dominantes están como catión libre y sulfatos libres, y que en función del tiempo ocurren cambios en su composición tanto en las columnas control como en las columnas enmendadas.

Tabla 8.36. Distribución de las especies para los lixiviados en las semanas S1, S11 y S21 en los lixiviados con purín de cerdo y en el control. Zonas de Mazarrón ($\text{pH}_{\text{suelo},t=0}$: 2,6; $\text{pH}_{\text{suelo},t=\text{S11-S21}}$: 6,34) y Descargador ($\text{pH}_{\text{suelo},t=0}$: 4,2, $\text{pH}_{\text{suelo},t=\text{S11-S21}}$: 6,6).

Especies		MAZARRÓN						DESCARGADOR						
		% del total mComponente						% del total mComponente						
		CONTROL			Enmienda PURÍN			CONTROL			Enmienda PURÍN			
	S1	S11	S21	S11	S21 Residual	S21 Acumtivo		S1	S11	S21	S11	S21 Residual	S21 Acumtivo	
Cd ⁺² Cd ⁺²		5,0	39,2	46,8	50,0	86,8	84,5		45,6	43,4	46,1	48,5	54,7	52,6
	CdSO ₄ (aq)	20,7	42,8	41,3	39,5	11,6	11,8		12,4	15,0	10,0	11,4	7,5	9,1
	Cd(SO ₄) ₂ ⁻²	73,2	16,8	11,3	9,5	0,4	0,5		37,6	41,0	38,3	39,9	37,3	37,8
Cu ⁺² Cu ⁺²		20,0	48,4	53,7	56,4	88,5	87,9		55,3	52,0	55,1	55,4	60,0	58,7
	CuSO ₄ (aq)	80,0	51,5	46,3	43,6	11,5	12,0		44,6	48,0	44,8	44,5	40,0	41,2
Pb ⁺² Pb ⁺²		4,3	27,1	32,5	35,2	77,6	76,2		33,1	30,3	33,5	34,0	39,1	37,4
	PbSO ₄ (aq)	36,9	61,7	60,0	58,3	21,6	22,1		8,4	9,7	6,8	7,5	5,0	6,1
	Pb(SO ₄) ₂ ⁻²	58,4	10,8	7,3	6,3	0,3	0,4		57,2	59,8	58,2	58,4	55,7	56,2
Zn ⁺² Zn ⁺²		7,4	44,0	50,8	54,0	88,7	88,1		51,6	47,9	52,3	52,4	58,2	56,3
	ZnSO ₄ (aq)	28,2	44,7	41,8	39,8	11,0	11,4		8,4	9,9	6,8	7,4	4,8	5,9
	Zn(SO ₄) ₂ ⁻²	64,4	11,3	7,4	6,2	0,2	0,3		39,8	42,2	40,6	40,2	37,0	37,8
Fe ⁺³ Fe ⁺³		0,5	2,5	2,9	3,3	16,6	16,7		3,5	3,0	3,1	3,3	3,8	3,8
	FeSO ₄ ⁺	52,0	84,3	86,8	87,6	82,0	81,7		85,8	85,1	87,1	86,6	88,4	87,5
	Fe(SO ₄) ₂ ⁻²	47,5	13,2	10,2	9,2	1,3	1,4		10,7	12,0	9,7	10,1	7,8	8,7
Ca ⁺² Ca ⁺²		19,9	48,4	53,7	56,4	88,4	87,9		55,3	52,0	55,1	55,4	60,0	58,7
	CaSO ₄ (aq)	79,9	51,5	46,3	43,6	11,5	12,0		44,6	48,0	44,8	44,5	40,0	41,2
Mg ⁺² Mg ⁺²		23,9	54,1	59,3	61,9	90,6	90,1		60,8	57,7	60,6	61,0	65,4	64,2
	MgSO ₄ (aq)	75,9	45,8	40,6	38,0	9,4	9,7		39,0	42,3	39,1	39,0	34,6	35,8
Mn ⁺² Mn ⁺²		24,3	54,7	59,9	62,5	90,8	90,4		61,4	58,3	61,3	61,6	65,9	64,7
	MnSO ₄ (aq)	75,6	45,2	40,1	37,5	9,2	9,5		38,5	41,7	38,7	38,4	34,1	35,3
Na ⁺¹ Na ⁺¹		72,8	94,0	95,4	95,9	99,3	99,3		95,1	94,6	95,6	95,5	96,5	96,1
	NaSO ₄ ⁻	27,1	6,0	4,6	4,1	0,6	0,7		4,8	5,4	4,3	4,5	3,5	3,9
K ⁺¹ K ⁺¹		0,1	92,4	94,2	94,8	99,2	99,0		93,8	93,1	94,4	94,2	95,6	95,0
	KSO ₄ ⁻	67,5	7,6	5,8	5,2	0,8	0,9		6,2	6,9	5,5	5,8	4,4	5,0

La especiación del Cu mostró que las especies predominantes en las columnas control fueron Cu^{+2} y $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ distribuidos en valores cercanos al 50 % en la semana S21, y en las columnas con purín predomina el Cu^{+2} libre en un 80 % en Mazarrón bajo condiciones más oxidantes, mientras que en El Descargador el Cu^{+2} libre alcanza cerca del 60 %.

Cd, Pb y Zn muestran, en la columna control de Mazarrón, que la distribución de especies al inicio de la lixiviación está dominada por los oxi-sulfatos de $\text{Cd,Pb,Zn(SO}_4)_2^{2-}$ en un 73, 58 y 64 %, respectivamente, y con el tiempo pasan a dominar las especies de iones libres Cd^{+2} y Zn^{+2} (~45%) y en ~43 % sus fases acuosas (Cd,ZnSO_4)_{aq}, mientras que el Pb está en abundancia como PbSO_4 (aq) (60 %). En el caso del control en la zona de El Descargador, durante todo el periodo de experimentación las especies dominantes son los iones libres y los oxi-sulfatos.

Tras la adición de purín a las columnas, en Mazarrón, se experimentan cambios significativos en el porcentaje de distribución de las especies después de la semana S11, dominando los iones libres de Cd^{+2} (~85 %), Pb^{+2} (~77 %) y Zn^{+2} (~88 %). Por su parte, en las columnas enmendadas de El Descargador la abundancia de las especies es similar que en el control, para los iones libres y oxi-sulfatos de $\text{Cd,Pb,Zn(SO}_4)_2^{2-}$.

La distribución de especies para el Fe en los lixiviados se produce de forma mayoritaria como sulfatos FeSO_4 , con contenidos cercanos al 85 % durante todo el período de lixiviación en todos los tratamientos.

Las especies dominantes de los cationes divalentes en la zona de Mazarrón experimentan cambios significativos tras la adición del purín de cerdo, ya que en la columna control las especies abundantes están distribuidas en un ~50 % para los cationes libres (Ca^{+2} , Mg^{+2} y Mn^{+2}) y sus formas acuosas, y pasan a ser dominantes en composición de un ~90 % en cationes libres en las columnas enmendadas causado por el ligero incremento del pH del suelo (pH de 6,0) favorecido por la aplicación de purín. En la zona de El Descargador, tanto en el control como en las columnas enmendadas la distribución de las especies es similar en todo el tiempo de lixiviación, dominando los cationes libres (~62 %) frente a las formas acuosas (Ca,Mg, MnSO_4)_{aq}.

La identificación de la distribución de las especies iónicas tiene una particular importancia como contaminantes que pueden afectar aguas superficiales y subterráneas debido al comportamiento químico de estas especies y a la transformación de las mismas en las condiciones pH-Eh. En este estudio, los cálculos de la modelación geoquímica indicaron que de la distribución de las especies químicas obtenidas en los lixiviados, bajo un rango de pH ligeramente neutro y condiciones oxidantes, en las dos zonas de estudio, los iones libres de Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, Ca, Mn y Mg son las especies predominantes que tenderían a movilizarse y podrían estar biodisponibles en la solución del suelo. Esto indicaría que en estas condiciones de experimentación, aún adicionando purín como enmienda, se tendrían riesgos de toxicidad al estar disponibles para las plantas.

En la Tabla 8.37 se muestran los índices de saturación (IS) para las fases minerales que pueden estar afectando la movilidad de los metales y los cationes presentes en las columnas de control y tratadas con purín de cerdo para los lixiviados obtenidos en las semanas S1, S11 y S21, resaltando en negrita aquellas fases cuyos IS mostraron condiciones de aparente equilibrio y otras con tendencia a la disolución, y de las que se muestran gráficamente este comportamiento en la Figura 8.21.

En la zona de Mazarrón el comportamiento de las fases minerales muestra que el $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en las columnas control y enmendadas se encuentra en aparente equilibrio, donde ligeros cambios en el medio podrían precipitar o disolverse. Claramente se observa para las fases $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ los cambios de $\text{IS} > 0$ a $\text{IS} < 0$, lo que indica que las condiciones del suelo son favorables para su disolución, lo que supone ser la fuente de los iones Mn, Zn y As en los lixiviados.

En la zona de El Descargador se encontró que de forma similar en la columna control como en las enmendadas con purín el $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y PbSO_4 están en condiciones de aparente equilibrio y pueden precipitar o disolverse fácilmente, y a diferencia con el control hay un efecto de las dosis de purín en el sentido de que la fase sólida del $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ se estaría disolviendo en la solución del suelo.

Figura 8.21. Evolución de los Índices de Saturación (IS) para algunas fases minerales. IS: Determinados desde el modelo MINTEQ en los lixiviados de las semanas S1, S11 y S21, en las columnas de la zona de Mazarrón: control (n=1) y enmendadas (n=3), y de la zona de El Descargador: control (n=1) y enmendadas (n=2).

Tabla 8.37. Índices de Saturación calculados para los lixiviados obtenidos de las columnas control y enmendadas en las zonas de Mazarrón y El Descargador

Fase Mineral		MAZARRÓN								DESCARGADOR							
		Índice de Saturación								Índice de Saturación							
		CONTROL				Enmienda PURÍN				CONTROL				Enmienda PURÍN			
		S1	S11	S21	S1	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo		S1	S11	S21	S1	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo	
Anglesite	PbSO ₄	-0,22	-0,40	-0,03	-0,71	-0,18	-0,76	-1,10		-0,17	-0,11	-0,13	0,13	-0,07	-0,18	-0,21	
Cotunnite	PbCl ₂	-6,59	-7,85	-8,10	-7,44	-7,93	-8,03	-7,52		-6,52	-8,08	-6,32	-7,59	-9,34	-8,45	-8,68	
	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,47	2,03	3,45	1,14	2,79	4,02	2,27		1,99	2,63	1,97	3,92	3,45	3,69	1,32	
Bianchite	(Zn,Fe ⁺²)(SO ₄)•6(H ₂ O)	-3,40	-4,54	-4,40	-2,48	-4,47	-5,65	-5,58		-3,49	-3,68	-3,80	-3,98	-4,44	-4,91	-4,71	
Goslarite	ZnSO ₄ •7(H ₂ O)	-3,15	-4,30	-4,16	-2,24	-4,22	-5,40	-5,33		-3,25	-3,44	-3,56	-3,73	-4,20	-4,66	-4,46	
Zincosite	ZnSO ₄	-9,09	-10,24	-10,10	-8,18	-10,16	-11,34	-11,27		-9,19	-9,38	-9,50	-9,67	-10,14	-10,60	-10,40	
	Zn ₃ AsO ₄ 2:2.5H ₂ O	5,01	-0,34	0,41	5,90	0,01	-0,58	-1,09		2,10	2,00	1,04	1,69	0,40	-0,43	-2,10	
	ZnCl ₂	-15,57	-17,80	-18,28	-15,02	-18,02	-18,72	-17,80		-15,65	-17,45	-15,79	-17,50	-19,52	-18,99	-18,98	
	CdSO ₄	-7,28	-9,61	-9,11	-6,60	-8,65	-9,48	-9,57		-7,70	-7,67	-7,92	-7,99	-8,80	-9,19	-8,82	
	CdCl ₂	-10,16	-13,56	-13,68	-9,83	-12,89	-13,26	-12,49		-10,55	-12,14	-10,61	-12,21	-14,57	-13,97	-13,79	
Melanothallite	Cu ₂ OCl ₂	-14,66	-18,06	-17,66	-15,19	-18,02	-18,46	-17,68		-17,42	-19,54	-17,48	-18,92	-20,88	-19,80	-20,18	
Chalcanthite	CuSO ₄ •5(H ₂ O)	-2,41	-4,72	-3,71	-2,57	-4,39	-5,30	-5,38		-5,18	-5,69	-5,40	-5,32	-5,72	-5,64	-5,82	
	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ •2H ₂ O	12,96	4,09	7,47	10,62	5,21	5,43	4,50		2,00	0,96	1,21	2,65	1,54	2,36	-0,48	
	CuSO ₄	-7,99	-10,30	-9,29	-8,15	-9,97	-10,88	-10,96		-10,76	-11,27	-10,98	-10,90	-11,30	-11,22	-11,40	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-8,67	-12,23	-13,86	-9,47	-12,95	-14,15	-15,03		-18,40	-14,47	-17,32	-17,59	-18,35	-15,92	-18,47	
Parascorodite	FeAsO ₄ •2H ₂ O	10,50	7,76	7,11	9,17	7,46	8,34	7,54		4,32	6,52	4,79	5,25	4,92	6,42	4,01	
Anhydrite	CaSO ₄	-1,40	-0,13	-0,16	-1,96	-0,29	-0,67	-0,67		-0,38	-0,16	-0,21	-0,12	-0,27	-0,23	-0,24	
Gypsum	CaSO ₄ •2H ₂ O	-1,15	0,12	0,09	-1,71	-0,04	-0,42	-0,42		-0,13	0,10	0,05	0,13	-0,02	0,02	0,01	
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ •4H ₂ O	-5,37	-3,49	-3,25	-8,90	-3,85	-2,02	-2,74		-4,94	-3,80	-4,55	-3,13	-3,47	-2,78	-5,08	
Epsomite	MgSO ₄	-2,05	-4,63	-4,40	-1,69	-3,12	-4,94	-3,55		-2,30	-2,57	-3,82	-2,78	-2,73	-3,28	-2,73	
Manganohornesite	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ •8H ₂ O	8,00	-2,74	-2,11	7,17	2,79	-1,66	-1,63		2,71	2,23	1,46	2,89	1,05	0,83	1,09	
	MnCl ₂ •4H ₂ O	-10,64	-14,66	-15,18	-10,66	-13,16	-15,15	-14,04		-11,51	-13,44	-11,72	-13,17	-15,37	-14,63	-13,99	
	MnSO ₄	-7,15	-10,09	-9,99	-6,81	-8,29	-10,76	-10,51		-8,04	-8,36	-8,41	-8,33	-8,97	-9,24	-8,39	
Halite	NaCl	-6,24	-8,13	-8,80	-7,07	-8,29	-9,20	-8,32		-7,33	-7,99	-7,53	-7,49	-8,03	-8,31	-8,24	
Mirabilite	Na ₂ SO ₄ •10(H ₂ O)	-4,90	-7,61	-8,32	-6,21	-7,62	-9,93	-9,02		-7,10	-6,82	-7,68	-6,06	-5,59	-7,15	-6,80	
Thenardite	Na ₂ SO ₄	-6,34	-9,05	-9,76	-7,65	-9,06	-11,37	-10,46		-8,54	-8,25	-9,11	-7,49	-7,02	-8,58	-8,24	

8.3.3 Relación entre el contenido de COD y la lixiviación de metales

La materia orgánica en el suelo puede contribuir de forma apreciable a la capacidad del suelo para fijar metales por adsorción o la formación de complejos (Bear, 1964). El movimiento de los metales a través del suelo puede ser relacionado con la cantidad de carbono orgánico disuelto (COD) aportado por residuos orgánicos, los cuales contienen algunos ligandos orgánicos que tienen una alta afinidad por los metales y pueden formar complejos solubles (McBride *et al.*, 1997). No obstante, Dowdy y Volk (1993) sugirieron que el movimiento de los metales en el suelo podría ocurrir en suelos ácidos y con bajo contenido de materia orgánica.

La relación entre el contenido de metales (Cd, Cu, Pb y Zn) y As y el carbono orgánico disuelto (COD) en los lixiviados obtenidos desde las columnas enmendadas con purín de cerdo se muestra mediante gráficos de dispersión, teniendo en cuenta todos los datos de las columnas analizadas, y mediante correlaciones bivariadas obtenidas separadamente para cada tratamiento, lo cual permite analizar los efectos de la aplicación de purín en el suelo minero. Los coeficientes de correlación se han obtenido mediante la correlación de Rho de Spearman, debido a que las variables en estudio presentan una distribución de la población no normal.

Considerando los gráficos entre COD y metales de interés presentados en la Figura 8.22, se observa que, en las zonas de Mazarrón y El Descargador, durante todo el período de experimentación (21 semanas) la lixiviación de los metales no se incrementa linealmente con la lixiviación de la materia orgánica, especialmente en el caso de Pb y As, que exhiben una gran dispersión de los datos, lo cual estaría indicando que su movilidad no está siendo afectada fuertemente por la lixiviación del COD. Los elementos Cd, Cu y Zn muestran un comportamiento similar, y diferente al del As y Pb, en los que los valores más dispersos o extremos se corresponden con los contenidos más altos de COD (entre 30-50 mg L⁻¹ en Mazarrón y entre 15-25 mg L⁻¹ en El Descargador) y de metal lixiviado. Esto ocurre durante los primeros eventos de lixiviación, entre las semanas S1-S5, en las que se estaría “lavando” la materia orgánica fácilmente soluble. Por otro lado, la mayor parte de los datos se concentran en valores bajos de COD (<10 mg L⁻¹) y de metales lixiviados, en las sucesivas semanas de lixiviación.

Estadísticamente las correlaciones fueron débiles para ámbos suelos tanto cuando se incluyeron todos los datos de los eventos de lixiviación, como cuando se eliminaron los valores extremos.

Estos resultados ponen de manifiesto que en cierta medida la lixiabilidad del Cd, Cu y Zn se incrementa con el contenido de materia orgánica soluble aportada desde el purín adicionado, con la que se estarían uniendo para formar complejos organometálicos que los mantienen en solución, e impiden que se conviertan en compuestos insolubles por adsorción y precipitación (Ross, 1994). Por otro lado, del comportamiento del Pb puede decirse que una fracción de éste podría estar adsorbido a la superficie de coloides, o tener afinidad con la materia orgánica más humificada formando quelatos poco solubles, lo que esta en consonancia con los resultados presentados por Alloway y Jackson (1991), quienes encontraron que la movilidad del Pb era más baja que la del Zn y Cd debido a la posible formación de complejos orgánicos de Pb insolubles. En el caso del As, Kumpiene *et al.* (2008) ponen de manifiesto que la influencia de la materia orgánica sobre la movilidad de este elemento presenta gran controversia, ya que su comportamiento en la lixiviación depende del tipo de materia orgánica y el pH del suelo, debido a su influencia en el cambio de la especiación del As reduciéndolo de As^{+5} a As^{+3} más tóxico y móvil.

Figura 8.22. Relaciones entre el contenido de metales y carbono orgánico disuelto en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo en las zonas de Mazarrón (n=63) y el Descargador (n=42) durante el tiempo de experimentación (21 semanas).

Con el propósito de realizar un análisis más detallado sobre la relación entre el contenido de COD y la lixiviación de los metales por el efecto de la adición de purín de cerdo en diferentes dosis sobre el suelo minero, se han determinado los coeficientes de correlación por análisis de Rho de Spearman para cada uno de los tratamientos en las columnas de lixiviación, y los cuales se resumen en la Tabla 8.38.

La Tabla 8.38 muestra que las correlaciones entre el COD y metales lixiviados de las columnas control no son significativas en El Descargador, mientras que en Mazarrón, a excepción del Pb, se observan relaciones moderadamente significativas ($r > 0,5$). Esto puede ser debido a las diferencias en las condiciones de pH en el suelo (2,2 y 4,2) y en el contenido de carbono orgánico (0,7 y 2,6 g kg⁻¹) para Mazarrón y El Descargador, respectivamente.

Se observa claramente que las correlaciones entre el contenido de COD y la lixiviación de los metales presentan comportamientos muy diferentes tras la aplicación de las dosis de purín, mostrando relaciones poco significativas para Cd, As, Cu y Pb en El Descargador, debido posiblemente a que en este suelo inicialmente la materia orgánica está más evolucionada y fijada a las partículas de suelo, con mejor estructura para retener el carbono, y una actividad microbiana que permite iniciar el proceso de fijación de la materia orgánica tras su humificación.

Tabla 8.38. Matriz de correlación de Rho de Spearman entre COD y el contenido de metales en columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo. Correlaciones para los diferentes tratamientos en los ensayos de lixiviación en las zonas de estudio.

Zona	Tratamiento		COD					
			Cd	Cu	Pb	Zn	As	pH
Mazarrón	Control	(S1-S21)	0,578 **	0,666**	0,422 ns	0,504*	0,729***	-0,368 ns
	Dosis inicial	(S1-S11)	0,831***	0,672***	-0,745***	0,797***	0,599***	-0,854***
	E. Residual	(S12-S21)	-0,139 ns	0,927 ***	-0,406 ns	0,927***	-0,79 ns	-0,122 ns
	E. Acumulativo	(S12-S21)	-0,57 ns	0,675**	-0,20 ns	0,621**	0,454*	-0,258 ns
	Total datos (n=63)	(S1-S21)	0,487***	0,670***	-0,370**	0,726***	0,534***	-0,496***
Descargador	Tratamiento		COD					
			Cd	Cu	Pb	Zn	As	pH
Descargador	Control	(S1-S21)	-0,121 ns	0,042 ns	0,052 ns	-0,042 ns	0,231 ns	0,107 ns
	Dosis inicial	(S1-S11)	0,387 ns	0,161 ns	0,491*	0,867***	0,033 ns	-0,119 ns
	E. Residual	(S12-S21)	0,576 ns	0,236 ns	0,442 ns	0,673*	-0,345 ns	-0,171 ns
	E. Acumulativo	(S12-S21)	0,127 ns	0,806 **	0,855 **	0,733*	0,467 ns	-0,360 ns
	Total datos (n=42)	(S1-S21)	0,023 ns	0,093 ns	0,209 ns	0,274 ns	-0,164 ns	-0,092 ns

Diferencias significativas entre coeficientes: * $P < 0,05$; ** $P < 0,01$; *** $P < 0,001$; ns: no significativo

En las dos zonas de estudio es de resaltar el hecho de que el Zn es el elemento que presenta correlaciones positivas y significativas con la materia orgánica soluble aportada por el purín en la dosis inicial ($r=0,797$ y $r=0,867$ para Mazarrón y El Descargador, respectivamente, $p<0,001$), lo que sugiere que la facilidad de lixiviación del Zn se incrementa con el contenido de COD, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Boyle y Fuller (1987), quienes encontraron que el Zn lixiviado a través de columnas de suelo se debió a elevados contenidos de carbono orgánico disuelto (COD).

En el caso del Pb, éste no presenta una correlación significativa entre la cantidad lixiviada y la presencia de COD. Sin embargo, en los ensayos acumulativos en El Descargador ($r=0,855$), se muestra que esta relación puede ser significativa por la aportación en el purín de materia orgánica poco humificada a la que se liga el Pb, a lo que se une que la actividad microbiana existente no tiene capacidad de mineralizar la materia orgánica fresca aportada.

Los coeficientes de correlación obtenidos en los tratamientos para la zona de Mazarrón muestran que las correlaciones entre Cu-Zn y COD ($r\approx 0,7-0,9$) son más significativas y positivas que con Cd-Pb, siendo, en general, negativas y no significativas. En este segundo caso esto puede sugerir que los contenidos de Cd y Pb en la solución del suelo pueden formar complejos más estables que con Cu y Zn. Estudios realizados por McBride *et al.* (1997), Hoffmann *et al.* (1998) y Ashworth y Alloway (2004) también encontraron correlaciones significativamente y positivas entre el contenido de carbono orgánico y el contenido de Zn y Cu en lixiviados. Por otro lado, las constantes de estabilidad de los complejos órgano-metálicos, aunque varían mucho según el pH y otras propiedades del suelo, generalmente son más altas para Cu y Pb que para Zn y Cd (McBride y Martínez, 2000; Kabata-Pendias y Pendias, 1984), lo que puede explicar las diferencias en el comportamiento para estos elementos.

El Cd, tras la adición de una dosis inicial de purín, muestra una relación fuertemente significativa con el COD ($r=0,831$), lo que sugiere una gran afinidad por la materia orgánica menos humificada que es más lábil y fácilmente lixiviable. Lamy *et al.*

(1993) también observaron una mayor movilidad del Cd por el incremento del contenido de materia orgánica soluble en el suelo.

Con respecto al arsénico, Shiralipour *et al.* (2002) concluyeron que los efectos de adición de compost sobre la lixiviación del As fue dependiente del pH, de modo que en condiciones ligeramente ácidas del suelo (pH 5,5) la lixiviación del As fue baja debido a su adsorción a la materia orgánica, mientras que en un suelo natural el compost indujo a su reducción a As^{+3} y, como consecuencia, a su mayor lixiviación.

Por otra parte, se muestra que, en general, el COD se relaciona débilmente y de forma negativa con el pH, lo que indica que al disminuir el pH se incrementa de forma poco significativa el contenido de COD en los lixiviados. Sin embargo, ciertas condiciones del medio pueden favorecer esta relación, como se puede observar en la zona de Mazarrón con la dosis inicial de purín ($r=-0,854$), en donde el COD lixiviados se incrementa con la disminución del pH (en donde el mayor contenido de COD en lixiviados se produce a bajos pHs), lo que estaría mostrando que puede existir un efecto indirecto del pH ocasionado por la acidez generada a través del perfil de suelo, o por la presencia de sales en solución.

Schwab *et al.* (2007) encontraron correlaciones positivas y significativas en lixiviados para Pb-pH y negativas entre pH-Cd-Zn, lo que sugiere que la movilidad del Pb puede ser afectada por la materia orgánica soluble en agua, y que el aumento del pH puede causar un incremento en la lixiviación del Pb y disminuir la lixiviación de Zn y Cd. Otros estudios realizados por Tyler (1978); Hornick(1983) y Kuitert y Mulder (1993) mostraron que la movilidad de Pb y Zn se debe a que son solubilizados por la materia orgánica disuelta en suelos enmendados con residuos/compost orgánicos.

En resumen se puede decir que no se puede generalizar el impacto o efecto de la materia orgánica sobre la retención de iones metálicos ya que depende de muchos factores: pH, grado de humificación de la materia orgánica, contenido de arcilla, macroporos, etc. En las áreas abandonadas por actividad minera se presentan horizontes compuestos por restos de minerales, con pobre contenido de materia orgánica, condiciones ácidas y bajo contenido en arcilla. De los resultados obtenidos en las

columnas enmendadas con purín de cerdo, se puede decir que se precisa de largos periodos para lograr retención de materia orgánica en el suelo debido a que su pobre estructura favorece a que inicialmente se lave el COD a la vez que comienza una escasa actividad microbiana que permite iniciar el proceso de fijación de la materia orgánica tras su humificación. Además, por su bajo contenido en arcilla se disminuye la capacidad de retención de la materia orgánica en el suelo, y como consecuencia, la posibilidad de formación de complejos ternarios estables arcilla-metal-materia orgánica que inmovilizaría los metales (Arias *et al.*, 2002).

8.3.4 Evolución de nitratos y carbono orgánico disuelto

Los ensayos a largo plazo realizados sobre columnas de suelo inalterado permitieron dilucidar, a grandes rasgos, la dinámica de la materia orgánica del suelo, particularmente del carbono y nitrógeno en suelos enmendados con purín de cerdo y sometidos a una serie de simulaciones de lluvia; de este modo se pudo evaluar el uso potencial de éste residuo orgánico para favorecer la formación de materia orgánica como enmienda para la recuperación de suelos mineros. Se presentan de manera conjunta los resultados obtenidos en cuanto a la lixiviación de nitratos y carbono orgánico disuelto, así como una aproximación al balance de carbono en el suelo, en las columnas de suelo inalterado extraídas en las zonas de estudio, Distrito Minero de Mazarrón (en adelante Mazarrón) y la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (en adelante Descargador).

Gran parte del carbono orgánico aportado por las enmiendas orgánicas es degradado y transformado por la actividad microbiana dentro de las 4-5 semanas después de la aplicación (Schaumberg *et al.*, 1980). Sin embargo, en ambientes mineros esta acumulación se ve afectada en el tiempo debido a que el escaso contenido de materia orgánica en el suelo (MOS) y el elevado nivel de metales tóxicos obstaculizan la actividad biológica, la cual podría ser potenciada tras la aplicación sucesiva de una enmienda orgánica a dosis controladas. Una fracción del carbono aplicado puede pasar a la solución del suelo (COD) y otra parte acumularse para aumentar la MOS. La velocidad de formación y acumulación de la MOS depende de factores ambientales externos como la temperatura, precipitación y propiedades físico-químicas del suelo (Kalbitz y Knappe, 1997; Temminghoff *et al.*, 1997).

Por otro lado, el nitrógeno es muy móvil y fácilmente lixiviado en el suelo. Este sufre muchos cambios que son favorecidos por los procesos químicos, físicos y biológicos y se mueve libremente en profundidad con el agua de drenaje en el perfil del suelo, especialmente en estos suelos mineros con escasa materia orgánica y bajo contenido en arcilla (Brady y Weil, 1996). El nitrógeno orgánico total adicionado en el purín puede ser importante para incrementar la materia orgánica del suelo. Sin embargo, un alto porcentaje de N potencialmente mineralizable puede ser mineralizado en el primer año de la aplicación y continúa decreciendo a lo largo del tiempo, resultando en un beneficio a corto plazo (1 a 5 años) en el ciclo del N (Barber, 1995).

La evolución temporal presentada en la Figura 8.23 muestra que en las zonas de estudio de Mazarrón y El Descargador se da un comportamiento similar en la evolución de la concentración de NO_3^- y COD en los lixiviados, donde la aplicación de dosis de purín en las semanas S1 y S11 conducen a un aumento en la lixiviación de COD y NO_3^- comparados con las columnas control, y que corresponden con los primeros eventos de lluvia.

Figura 8.23. Evolución del contenido de carbono orgánico disuelto y nitratos en lixiviados durante el período de experimentación. Columnas enmendadas con purín de cerdo y columnas control en las zonas estudiadas (Mazarrón con pH_{suelo} inicial: 2,2 y Descargador pH_{suelo} inicial: 4,2). Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12 - S21); Efecto acumulativo (S12 - S21).

Sin embargo, en las columnas donde se ha aplicado una dosis de purín, E. Residual (S1-S21), para ambas zonas se obtienen las máximas concentraciones en valores cercanos para COD ($\sim 40 \text{ mg L}^{-1}$); estos valores ocurren con un desfase en el tiempo, para Mazarrón en la semana S3 y en El Descargador en la S13, con la doble dosis. Por otro modo, en el E. Acumulativo para Mazarrón y E. Residual para El Descargador se liberan los máximos contenidos de COD ($\sim 35 \text{ mg L}^{-1}$) casi al mismo tiempo. Respecto a la lixiviación de NO_3^- , ambas zonas coinciden con valores máximos de $\sim 520 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^- en los lixiviados, pero diferenciándose, ya que en Mazarrón se liberan rápidamente tras la dosis inicial mientras que en El Descargador ocurre con la aplicación de doble dosis en el E. Acumulativo.

El comportamiento en el E. Residual pone de manifiesto que en ambas zonas, a pesar de alcanzar las mezclas purín:suelo pHs ligeramente neutros (5,5), en el suelo existen minerales que continúan oxidándose y generando acidez ocasionando disminución del pH, lo que favorece la movilidad del COD y NO_3^- . Lo cual está en congruencia con las correlaciones encontradas entre COD-pH (Tabla 8.38) siendo más fuertes en Mazarrón durante la dosis inicial ($r=-0,85$).

Por otro lado, el hecho de que en El Descargador se presente con retardo la lixiviación del COD y NO_3^- puede deberse a que en el perfil de las columnas de Mazarrón aparece menos estructura de suelo con más fisuras, material grueso y macroporos que dan lugar a flujos preferenciales y mayor velocidad de flujo, con la consecuencia de una menor retención de las partículas solubles en la columna de suelo. Por otro lado, en El Descargador el suelo es más estructurado y con condiciones originales de pH (4,2) y cierto grado de humificación (C/N=12), que facilitan una actividad microbiana que controla la incorporación de materia orgánica fresca. No obstante, si se adiciona un exceso, como ocurre en el E. Acumulativo, la población existente para metabolizarla no es suficiente, y aumenta la fracción lábil en el suelo.

Al final del experimento, (21 semanas), los contenidos de NO_3^- decrecieron hasta valores de 22 mg L^{-1} y 52 mg L^{-1} en Mazarrón y El Descargador, respectivamente, los cuales son inferiores a $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$, valor de referencia establecida para nitratos por la Directiva 91/676//CEE.

En este sentido, de la Tabla 8.39, se resalta que la tasa de lixiviación a la que son liberados los NO_3^- durante las 4 semanas siguientes a la aplicación de purín, 170 mg L^{-1} por semana, supera en tres órdenes de magnitud estos valores límites. No obstante, durante el resto del tiempo la lixiviación ocurre a razón de 30 mg L^{-1} por semana, hasta alcanzar condiciones estables.

Tabla 8.39. Tasas de lixiviación de COD y NO_3^- obtenidas en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo. Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S11-S21) y Efecto Acumulativo (S11-S21).

Zona	Tratamiento	mg COD L^{-1}	mg NO_3^- L^{-1}	mg NO_3^- kg^{-1}	mg N kg^{-1}
Mazarrón	Dosis inicial	-5,19	-172,10	-17,9	-4,04
	E. Residual	-1,04	-2,2	-0,26	-0,06
	E. Acumtvo	-2,98	-34,3	-3,97	-0,90
	Control S1-S11	-0,6	-1,60	-0,18	-0,04
	Control S12-S21	0,40	-0,12	-0,04	-0,01
Descargador	Dosis inicial	-2,67	-32,01	-3,10	-0,70
	E. Residual	-8,98	-2,70	-0,30	-0,07
	E. Acumtvo	-4,08	-163,1	-19,10	-4,31
	Control S1-S11	-0,86	-27,31	-2,21	-0,50
	Control S12-S21	-0,65	-0,74	-0,09	-0,02

Después de 7 semanas de la aplicación de purín, cuando se ha adicionado un volumen equivalente a una precipitación acelerada de la media anual (365 L m^{-2}), se puede estimar, considerando las tasas de lixiviación encontradas (Tabla 8.39), que las mayores pérdidas de nitrógeno en los lixiviados, tras la dosis inicial en Mazarrón y con doble dosis en El Descargador, son equivalentes a $\sim 29 \text{ mg N kg de suelo}^{-1}$. Dichas pérdidas pueden considerarse poco significativas al compararse con el contenido inicial de N en el suelo enmendado con purín en ambas zonas (S1: $1,7 \text{ g N kg suelo}^{-1}$). Estos resultados sugieren que las pérdidas de N por lixiviación son muy bajas para un período de simulación de lluvia de 3 años (21 semanas).

Con respecto a los niveles de concentración obtenidos para COD en lixiviados, en ambas zonas de estudio, estos se encuentran dentro del rango de valores obtenidos en varios estudios de lixiviación con diferentes suelos y enmiendas, y de donde cabe resaltar que las máximas concentraciones en este estudio corresponden con los valores por debajo de la media de los rangos encontrados en dichos estudios. Forsberg *et al.*

(2008) obtuvieron una concentración máxima de 150 mg COD L⁻¹ en columnas de suelo de minas de Cu enmendados con lodo de depuradora; Xiu-Zhen *et al.* (2008) encontraron valores entre 25-160 mg L⁻¹ usando Ca(NO₃)₂ como lixivante sobre columnas de suelo extraídas de parcelas de suelo tratadas con purín; Mats *et al.* (2007) reportaron concentraciones entre 40-140 mg L⁻¹ en lixiviados de columnas de suelo enmendadas con corteza de árbol; Urbanek y Horn (2006) obtuvieron entre 15–70 mg L⁻¹ en suelos agrícolas; Riffaldi *et al.* (1998) en estudios de equilibrios de adsorción en ensayos tipo *batch* sobre suelos enmendados con estiércol de ave alcanzaron un rango entre 0-10 mg L⁻¹.

8.3.5 COD acumulativo en lixiviados y COT remanente en el suelo

El comportamiento de absorción de la materia orgánica adicionada al suelo depende, entre otros factores, de las propiedades del suelo tales como el pH. Temmingoff *et al.* (1997) demostraron que se producía una absorción más completa del carbono orgánico añadido al suelo con pH ácido que en los suelos neutros. Según lo publicado por Römken *et al.* (1996), el incremento del pH del suelo tiende a disminuir la adsorción debido a las fuerzas de repulsión asociadas al incremento de las cargas negativas sobre las moléculas de COD y muchas superficies del suelo. Dijkstra *et al.* (2002) también mostraron que altos contenidos de COD en lixiviados ocurren a bajos valores de pH (5,0: rango ácido).

Sukreeyapongse *et al.* (2002) definen la lixiviación acumulativa de carbono orgánico disuelto (COD) como la cantidad total lixiviada por masa de suelo en un tiempo específico.

En la Figura 8.24 se muestra el contenido de carbono orgánico disuelto acumulativo en los lixiviados y el carbono orgánico que es retenido en el suelo durante el período de los ensayos de lixiviación en las columnas enmendadas con purín de cerdo, y extraídas de ambas zonas de estudio.

Comparando los resultados de las columnas control con las enmendadas, se obtiene que la cantidad total de carbono orgánico disuelto acumulado en los lixiviados a lo largo del tiempo está siendo aportada netamente por el purín. Tras la aplicación de

una dosis inicial de purín se observa un retardo en la lixiviación del COD a través del perfil de suelo, mientras que en las columnas de E. Residual y E. Acumulativo (con nueva adición de purín) después de la semana S12 de los ensayos se muestra una alta movilidad en el sistema. Este comportamiento puede ser debido al tiempo que tarda en disolverse la materia orgánica del purín seco en los ciclos húmedo/seco. Por otro lado, se produce un mayor grado de lixiviación en Mazarrón que en El Descargador, lo que sugiere que debido a las condiciones de pH más ácidas hay un potencial significativo para que los componentes orgánicos del purín comiencen a ser mineralizados o adsorbidos a medida que avanzan en el perfil del suelo minero. Resultados contrarios fueron obtenidos por Temminghoff *et al.* (1997) al adicionar lodos de depuradora a suelos agrícolas, en donde incrementos de pH del suelo tienden a disminuir la adsorción de la materia orgánica disuelta debido al incremento en cargas negativas sobre las moléculas de la MOD, particularmente de grupos funcionales como $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$.

Figura 8.24. Carbono orgánico disuelto (COD) acumulado en lixiviados y carbono orgánico total (COT) retenido en el suelo en los eventos progresivos de lixiviación. Tratamientos: Dosis Inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21); Efecto Acumulativo (S12-S21), Control (S1-S21). Zona de Mazarrón (Izq.); Zona Descargador (Der.)

Por otra parte, en estudios semicuantitativos de estos suelos mineros se ha estimado un contenido de óxidos de hierro (p.e. goetita y/o hematites) de un 2,0 %. De estos minerales se sabe que poseen lugares activos para la adsorción del COD, por lo que puede relacionarse que gran parte del COD puede ser adsorbido por las partículas de oxi-hidróxidos de Fe presentes en el suelo minero. Según lo mostrado por Moore *et al.* (1992), quienes afirman que en la medida en que los óxidos de Fe y Aluminio e hidróxidos sean las fuentes más importantes de carga variable en los suelos, la adsorción del COD puede relacionarse, cuantitativamente, con el contenido de oxi-hidróxidos de Fe y Al. Adicionalmente, otros estudios han demostrado que la adsorción de materia orgánica en óxidos de Fe (Gu *et al.*, 1994), hidróxidos de aluminio (Parfitt *et al.*, 1977), aumenta al disminuir el pH como resultado del aumento de cargas positivas en los grupos funcionales hidroxilo.

En la Tabla 8.40 se resumen los valores medios obtenidos para las tasas de lixiviación de COD acumulativo y COT retenido en el suelo, así como los diferentes coeficientes de regresión lineal, obtenidos en las columnas enmendadas con purín de cerdo en las zonas de Mazarrón y El Descargador.

Tabla 8.40. Valores medios de las tasas de lixiviación de COD acumulativo en lixiviados y de COT retenido en el suelo en las columnas de suelo enmendadas con purín de cerdo en las zonas estudiadas.

Zona	Tratamiento	n	COD acumulativo ¹			COT remanente (0-10 cm) ²		
			Tasa g sem ⁻¹	Inicial g	R ²	Tasa g sem ⁻¹	Inicial g	R ²
Mazarrón	Dosis inicial (S1 - S11)	3	0,021	0,010	0,96	-1,434	40,2	0,79
	Control (S1 - S11)	1	0,001	0,002	0,96	0,033	1,01	0,08
	E. Residual (S12 - S21)	1	0,011	0,009	0,97	-0,920	19,7	0,53
	E. Acmtvo (S12 - S21)	2	0,019	0,001	0,97	-3,740	49,6	0,91
	Control (S12 - S21)	1	0,001	0,010	0,99	0,015	0,78	0,02
Descargador	Dosis inicial (S1 - S11)	2	0,011	0,001	0,95	-2,881	52,9	0,81
	Control (S1 - S11)	1	0,004	0	0,94	-0,292	8,39	0,39
	E. Residual (S12 - S21)	1	0,011	0,009	0,96	-1,464	25,36	0,84
	E. Acmtvo (S12 - S21)	1	0,014	0,007	0,95	-2,276	49,4	0,58
	Control (S12 - S21)	1	0,003	0	0,96	-0,165	4,25	0,74

Tasas y contenido inicial determinados desde la pendiente e intercepto de las líneas de regresión. ¹: Curvas de COD acumulado vs tiempo; ²: Curvas de COT remanente vs tiempo. COD: Carbono orgánico disuelto; TOC: Carbono orgánico total. n: número de observaciones.

La tasa de lixiviación de COD en el E. Residual es mayor que en el E. Acumulativo y, por lo tanto, el contenido de COT retenido en el suelo es mayor en este último caso. Los altos valores de COT obtenidos con una dosis doble de purín son apoyados con lo encontrado por Jardine *et al.* (1989), quienes mostraron que una reducción en el contenido de materia orgánica incrementa la adsorción de la misma, y determinaron que hay mecanismos físicos involucrados en la adsorción del COD y que los solutos orgánicos hidrofóbicos son preferiblemente adsorbidos por los suelos en lugar de los compuestos hidrofílicos. En consecuencia, las moléculas hidrofílicas se acumularán en la solución del suelo, debido a su menor afinidad por la fase sólida.

La cantidad que se lixivia de COD incrementó a razón de 0,02 g por semana, valor que es muy bajo si se compara con la cantidad inicial aplicada de C (30 g C kg⁻¹). Después de 11 semanas, la cantidad acumulada de COD lixiviado fue ligeramente más alto en la doble dosis (0,018 g sem⁻¹) que en el E. Residual (0,011 g sem⁻¹).

Estos resultados permiten sugerir que las pérdidas de carbono orgánico adicionado con el purín de cerdo tras cada evento semanal de lixiviación están asociadas a la liberación de COD en los lixiviados, a las emisiones de CO₂ y a la lixiviación como ácido carbónico (McCracken *et al.*, 2002).

8.3.6 Destino del carbono orgánico aplicado a las columnas de suelo

Es conocido que los procesos de descomposición microbiana influyen en la lixiviación o pérdida del carbono orgánico disuelto en los suelos. Christ y David (1996) y Davidson *et al.* (1987) mostraron que el carbono orgánico extraíble en la solución del suelo está “casi en su totalidad disponible”, y es el sustrato inmediato para los microorganismos.

De acuerdo con lo anterior el destino del carbono aportado por el purín de cerdo puede ser dividido en carbono orgánico retenido en el suelo, carbono orgánico soluble liberado en los lixiviados y emisiones de CO₂ evolucionado a partir de la actividad de los microorganismos. En este caso, la cantidad de COT perdido a través de la respiración microbiana (CO₂) se estima indirectamente a partir de la ecuación (1) para el balance de carbono dada por:

$$[\text{COT}_{\text{suelo}} + \text{COT}_{\text{purín}}] = [\text{COT}_{\text{retenido}}] + [\text{COD}_{\text{lixiviado}}] + [\text{COT}_{\text{CO}_2}] \quad (1)$$

COT_{suelo}: Carbono orgánico en el suelo inicial

COT_{purín}: Carbono orgánico aportado por el purín de cerdo

COT_{retenido}: Carbono orgánico retenido en el suelo

COD_{lixiviado}: Pérdida acumulativa de carbono orgánico disuelto en los lixiviados

COT_{CO₂}: Pérdida de carbono orgánico por respiración microbiana como CO₂

En la Tabla 8.41 se presenta el balance de carbono a partir de los contenidos de COD en lixiviados y COT en los suelos enmendados con purín de cerdo tras los ensayos de simulación en las columnas de suelo minero. Se observa que después de 11 semanas, la media de materia orgánica retenida es de 22,1 g COT (75 % de lo adicionado). En el caso de doble dosis, el COT retenido en el suelo fue 2 veces más alto (0,6 kg COT m⁻²) que en la dosis inicial. Se observaron pérdidas significativas por emisiones de CO₂ después de 21 semanas en doble dosis comparado con la dosis inicial. La cantidad de COT remanente después de 21 semanas no fue significativamente diferente entre los tratamientos.

Tabla 8.41. Balance de carbono en las semanas 1, 11 y 21 de lixiviación en las columnas de suelo extraídas en las zonas de Mazarrón y El Descargador, y enmendadas con purín de cerdo.

MAZARRÓN	Dosis Inicial		E. Residual	E. Acumtivo
	S1 (n=3)	S11 (n=3)	S21 (n=1)	S21 (n=2)
COT aplicado, (g/column)	40,29	-	-	50,44
COT remanente, g	32,57	21,9	11,07	13,46
COD acumulado en lixiv., g	0,01	0,23	0,11	0,18
COT liberado como CO₂, g	7,71	6,04	0,0	5,01
% COT remanente		54,4	27,5	26,7
% COD acumulativo		0,57	0,27	0,36
COT, kg m⁻²	2,28	1,27	0,63	0,76
DESCARGADOR	Dosis Inicial		E. Residual	E. Acumtivo
	S1 (n=2)	S11 (n=2)	S21 (n=1)	S21 (n=1)
COT aplicado, (g/column)	51,71	-	-	53,35
COT remanente, g	49,51	16,97	11,29	20,27
COD acumulado en lixiv., g	0,002	0,11	0,12	0,14
COT liberado como CO₂, g	2,19	9,05	0,59	11,63
% COT remanente		32,8	21,8	38,0
% COD acumulativo		0,21	0,23	0,25
COT, kg m⁻²	2,92	0,96	0,64	1,15

Los resultados obtenidos permiten concluir que las pérdidas de materia orgánica soluble, determinada como carbono orgánico disuelto en los lixiviados, ocurren en contenidos muy bajos después de la semana S6. Esto sugiere que el potencial de acumulación de carbono orgánico en el suelo se da en función de la pérdida de carbono orgánico disuelto, y las emisiones de CO₂ por la actividad microbiana. Adicionalmente, la absorción del carbono disuelto sobre superficies minerales es otro proceso responsable para mantener bajas concentraciones de carbono en el suelo (Kaiser y Guggenberger, 2000).

En resumen, la aplicación de purín de cerdo como enmienda en suelos mineros incrementa el contenido de carbono orgánico en el suelo así como la relación C/N. Una vez que se logre alcanzar una cantidad suficiente de materia orgánica con aplicaciones sucesivas de purín de cerdo en estos suelos mineros se tendrá un ambiente propicio para los diversos ecosistemas, incluyendo la colonización vegetal espontánea y una comunidad microbiana que favorecerá la estabilidad física y química de estos suelos. Esto es de especial relevancia ya que el incremento de la materia orgánica puede iniciar cambios en los procesos bioquímicos del suelo, y como consecuencia, la creación de suelo. Por otro lado, las bajas tasas de lixiviación encontradas para el carbono orgánico disuelto y el contenido de nitratos demuestran los mínimos riesgos de contaminación de fuentes subterráneas de agua y máxime en zonas semiáridas.

8.3.7 Caracterización del perfil de suelo en las columnas al inicio y final de la experimentación en las zonas de Mazarrón y El Descargador.

a) pH, CE y Eh

Los resultados de los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en las columnas de suelo minero al inicio y final de los ensayos se presentan en la Figura 8.25 de forma comparativa para las zonas estudiadas.

Se observa que a pesar de que el suelo minero en las dos zonas presenta diferencias significativas en el pH, en un período de 21 semanas se logra corregir la acidez del suelo a valores similares de pH en los 10 cm de suelo enmendado, alcanzando valores cercanos a 6,0; mientras que en profundidad permanecen los valores de pH del inicio.

Para los ensayos de Efecto Residual, bajo una dosis de 3570 kg N/ha-año (7 % purín en la mezcla de 10 cm) y tras 21 semanas de lixiviación, se muestra que en condiciones de $\text{pH} < 4,0$, en las dos zonas, se obtienen resultados contrarios. Mientras que en Mazarrón el pH del suelo enmendado disminuye de 5,0 al mismo valor inicial ($\text{pH}=3,0$), en El Descargador se incrementa desde 4,0 a 6,2 unidades de pH. Lo anterior sugiere que la corrección de la acidez por adición del purín estaría en función del consumo de bases por el tipo de minerales secundarios y el contenido de óxidos de hierro presentes en el suelo minero. Los resultados obtenidos en el Efecto Acumulativo, con una doble dosis, en un período de 11 semanas de lixiviación muestran que el purín logra corregir la acidez potencial del suelo hasta valores alrededor de 6,0 unidades de pH, para las dos zonas de estudio.

El comportamiento observado a profundidad de la columna muestra que las condiciones de pH permanecen casi invariables, lo que sugiere que la aplicación de la enmienda no trasciende en profundidad, por lo que la solución del suelo permanecería en condiciones de acidez y oxidantes, lo que se refleja en los pHs ácidos en los lixiviados.

Con respecto a la conductividad eléctrica (CE), las condiciones al inicio y final de los ensayos en las columnas de lixiviación de las dos zonas de estudio, se observa claramente que en la zona de Mazarrón es donde se presentan condiciones de mayor acidez, se tiene mayor contenido de sales solubles sobre todo a nivel de superficie. La CE en las muestras de suelo superficial disminuye apreciablemente en comparación con las muestras de suelo tomadas en el perfil de la columna. Lo que sugiere que las sales fácilmente solubles se encuentran almacenadas en superficie como producto de la formación de sulfatos por los procesos oxidación de los minerales presentes en el suelo, y del aporte de sales por parte del purín, por lo que se concluye que el contenido de aniones y cationes en los lixiviados provienen mayoritariamente de la disolución de las sales en superficie y que pasan a través del perfil del suelo. Los valores de la CE fueron negativamente correlacionados con el pH lo que indica que la liberación de acidez podría acelerar la disolución de la matriz sólida, causando un incremento de aniones y cationes en la solución.

Figura 8.25. Cambios en pH, CE, Eh al inicio y finalde los ensayos, en el perfil de suelo en las columnas enmendadas con purín. Ss: Suelo superficial (0-10cm); Spf: Suelo perfil (10-20cm); Sp: Suelo profundidad (20-35cm).

(a): zona Mazarrón: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulative (n=2).

(b): zona El Descargador: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulative (n=1).

En el perfil de suelo las condiciones oxido-reductoras al inicio y final de los ensayos en las columnas enmendadas con purín muestran claramente el efecto del purín en promover condiciones ligeramente reductoras en la capa superficial enmendada, mientras que en el perfil de las columnas los valores de Eh casi no varían, prevaleciendo las condiciones oxidantes. Lo cual está en concordancia con lo descrito por Wild (1992), los cuales afirmaron que bajo ciclos seco/húmedo los procesos de reducción son

significativos cuando hay actividad microbiana, es decir, en condiciones en que hay un suministro de materia orgánica degradable. En este caso es el purín quien aporta un contenido de materia orgánica tal que promueve el inicio de actividad biológica en el suelo superficial.

Estos resultados sugieren que el suelo en áreas mineras abandonadas tiene un alto potencial de formación de acidez, la cual puede inhibir la colonización de plantas dada la toxicidad por acidez, salinidad y metales pesados. Con la adición de un residuo orgánico como el purín deshidratado en aplicaciones sucesivas se promueven cambios, en la capa enmendada, para el pH desde condiciones extremadamente ácidas (3,0) a valores ligeramente ácidos (6,0), en el potencial redox se pasa de condiciones oxidantes (450 mV) a ligeramente reductoras (200 mV), sin embargo permanecen condiciones ligeramente salinas, en un rango entre 2,5 y 3,0 dS m⁻¹, indicando que persiste una importante limitación para la colonización de las plantas, y solamente podrán colonizar aquellas especies resistentes a la salinidad.

b) Contenido pseudo-total de metales

En la Tabla 8.42 se muestra la concentración pseudo-total de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en los diferentes tratamientos en el perfil de suelo al inicio y al final de los ensayos de lixiviación con purín de cerdo como enmienda del suelo. Comparando los resultados obtenidos entre las columnas enmendadas y el control, y para las dos zonas, se observa que no se producen cambios significativos en la concentración de Pb, Cu y Zn como efecto de la adición del purín en la capa superficial del suelo minero (10 cm)..

Para las dos zonas en estudio tanto en la capa superficial enmendada como en el control, la concentración total de Pb, Zn y Cu se encuentran por encima de los valores límite en que los suelos deben ser intervenidos según la legislación Holandesa, como es para el Zn:720, Pb:630, Cu:190, Cd:12 (en mg kg⁻¹) (NMHPPE, 1994). Por otro lado, las concentraciones de Zn y Pb superan los límites máximos para establecimiento de sitios comerciales e industriales según la legislación Canadiense (ICEQC, 1991) (Zn:1500, Pb:1000, Cu:500, Cd:20 en mg kg⁻¹).

Tabla 8.42. Concentración de metales pseudo-totales en el perfil de las columnas de suelo enmendadas con purín y en el control, al inicio y final de la experimentación, en las zonas de estudio.

	Tratamiento	Prof. cm	Metales pseudo-totales, mg kg ⁻¹							
			Cd		Cu		Pb		Zn	
			Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
MAZARRÓN	Suelo original	0-10	14,65	-	238	-	9650	-	3404	-
		20 - 35	11,26	-	290	-	24599	-	1060	-
	Control	0-10	2,63	0,0	288	209	17599	16864	2555	2648
		10 - 20	1,04	0,86	184	188	14879	22980	2716	3061
		20 - 35	1,52	3,64	190	167	12806	9209	2733	2492
	Efecto Residual	0-10	5,62	6,33	206	211	11681	10888	3664	2626
		10 - 20	-	7,23	-	148	-	10000	-	2477
		20 - 35	12,27	6,52	187	149	3787	8329	1044	2344
	Efecto Acumtvo	0-10	9,18	1,92	241	288	11546	11883	2868	2647
		10 - 20	-	3,51	-	146	-	7702	-	2336
		20 - 35	10,76	5,27	341	111	35005	26052	1068	2102
	Cf / Ci		sup	prof	sup	prof	sup	prof	sup	prof
	Control		0,00	2,39	0,73	0,88	0,96	0,72	1,04	0,91
	E. Residual		0,43	0,58	0,89	0,51	1,13	0,34	0,77	2,21
	E. Acumtvo		0,13	0,47	1,21	0,38	1,23	1,06	0,78	1,98

Control S1-S21 (n=1); Efecto Residual S12-S21 (n=1); Efecto Acumulativo S12-S21 (n=2); suelo orig (n=3)

	Tratamiento	Prof. cm	Metales pseudo-totales, mg kg ⁻¹							
			Cd		Cu		Pb		Zn	
			Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
DESCARGADOR	Suelo original	0-10	4,83	-	193	-	7138	-	5440	-
		10 - 20	1,97	-	243	-	4840	-	4824	-
		20 - 35	5,18	-	227	-	6508	-	4961	-
	Control	0-10	18,3	8,95	207	195	12199	10535	8938	6305
		10 - 20	2,14	3,26	187	197	5544	5810	5189	4987
		20 - 35	4,78	3,15	191	185	7944	6655	4886	5440
	Efecto Residual	0-10	7,41	4,99	197	244	11166	7032	5925	6027
		10 - 20	1,49	0,97	290	240	6297	5312	4671	5114
		20 - 35	5,68	0,72	260	215	8671	4203	4811	4825
	Efecto Acumtvo	0-10	2,26	5,29	188	258	3109	6167	4955	6156
		10 - 20	2,45	1,12	195	231	3383	3838	4977	4900
		20 - 35	4,68	1,72	195	213	4346	5763	5110	4838
	Cf / Ci		sup	prof	sup	prof	sup	prof	sup	prof
	Control		0,49	0,66	0,94	0,97	0,86	0,84	0,71	1,11
	E. Residual		1,03	0,14	1,26	0,95	0,99	0,65	1,11	0,97
	E. Acumtvo		1,10	0,33	1,34	0,94	0,86	0,89	1,13	0,98

Control S1-S21 (n=1); Efecto Residual S12-S21 (n=1); Efecto Acumulativo S12-S21 (n=1); suelo orig (n=2)

Al final de la experimentación se determinó la relación C_f/C_i , en superficie y profundidad, en todos los tratamientos, donde C_f es la concentración final del metal y C_i es la concentración inicial del metal en los tratamientos: Control, Efecto Residual y Efecto Acumulativo. Analizando los resultados obtenidos en la capa superficial enmendada con purín se obtuvo lo siguiente para cada uno de los metales analizados en las dos zonas estudiadas:

- Cd: en ambas zonas el incremento de la dosis de purín muestra reducción en cadmio, y significativamente en las condiciones ácidas de Mazarrón, disminuyendo 87 % en E. Acumulativo y 57 % en E. Residual, mientras en El Descargador tiende a ligeros incrementos. El control presentó al inicio 7 veces más bajo contenido que suelo original, y finalmente se redujo totalmente el Cd.
- Cu: se presentan incrementos hasta un 30 % del contenido total de Cu con la adición de purín en las dos zonas, a excepción del E. Residual en Mazarrón donde se reduce un 11 % y en el control que disminuye ligeramente.
- Pb: el contenido total de Pb no presenta cambios significativos del contenido inicial tanto en las columnas enmendadas como en el control en El Descargador. Los ensayos en Mazarrón muestran incrementos hasta 20 % con la aplicación de doble dosis de purín.
- Zn: en Mazarrón disminuye ligeramente en superficie y se duplican en profundidad, mientras que en El Descargador no presentan variaciones significativas.

La relación C_f/C_i en el E. Residual y Acumulativo muestra que bajo las condiciones del suelo en la zona de El Descargador se tiene un efecto significativo por la adición del purín en donde se incrementan los contenidos en Cd (10 %), Cu (34 %) y Zn (13 %).

c) Contenido de metales biodisponibles

Se determinó el contenido de metales biodisponibles por extracción con EDTA ($\text{pH}_{\text{suelo}} < 5,0$) y con DTPA ($\text{pH}_{\text{suelo}} < 5,0$) con el propósito de determinar los riesgos por los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn al ser absorbidos por las plantas. En la Tabla 8.43 se presentan los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn en la fracción biodisponible a tres profundidades del perfil en las columnas, y el porcentaje de reducción por la adición del purín, y en la Figura 8.26 se muestra gráficamente las diferencias en los contenidos de la fracción biodisponible de Cd, Cu, Pb y Zn al inicio y fin de la experimentación en la capa superficial (0-10cm), para cada zona de estudio.

En las dos zonas de estudio se observa que las concentraciones de Zn y Pb extraíbles con DTPA son mucho mayores que para Cu y Cd en las condiciones originales del suelo minero, lo que sugiere que estos metales pueden ser absorbidos por las plantas representando así un riesgo potencial para la cadena trófica.

En general, los niveles de los metales biodisponibles encontrados en las columnas de suelos de mina de las zonas de Mazarrón y El Descargador se encuentran en mayor concentración en la capa superficial que en profundidad, lo que se puede relacionar con la mayor capacidad de complejación de los metales desarrollada en las condiciones de superficie.

Comparando los niveles de metales biodisponibles extraídos con DTPA en los suelos superficiales (0-10 cm) de las columnas de suelo con los límites máximos de toxicidad propuestos para suelos de mina por Schafer (1979) (tomados de Monterroso *et al.*, 1993) (Cd:0,1; Cu:40; Pb:10; Zn:40 en mg kg^{-1}) se puede decir que se sobrepasan los contenidos en Cd en 4 órdenes de magnitud en todas las columnas a excepción del control en Mazarrón; para el Cu solamente se supera $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ en el E. Acumulativo en El Descargador; el contenido de Zn se sobrepasa en el control y el E. Acumulativo en El Descargador y, finalmente, para el Pb se tienen contenidos que superan el máximo en todas las columnas pero siendo significativamente más altos en El Descargador que en Mazarrón.

Tabla 8.43. Contenido de metales biodisponibles en el perfil de suelo de las columnas enmendadas y el control para las condiciones iniciales y al final del período de lixiviación (21semanas) en los tratamientos: Control, Efecto Residual y Efecto Acumulativo, en las zonas de Mazarrón y El Descargador

	Tratamiento	Metales Biodisponibles, mg kg ⁻¹							
		Cd		Cu		Pb		Zn	
		inicio	final	inicio	final	inicio	final	inicio	final
MAZARRÓN	Suelo original								
	0 - 10	6,83	-	50,44	-	76,75	-	1734,3	-
	20 - 35	2,00	-	15,01	-	1207,9	-	480,06	-
	Control								
	0 - 10	2,59	0,05	43,52	1,12	20,33	228,3	613,9	4,89
	10 - 20	1,41	0,11	28,47	0,92	54,52	311,0	301,4	4,56
	20 - 35	1,87	0,10	24,07	1,30	159,61	275,6	447,0	5,46
	E. Residual								
	0 - 10	6,43	0,16	41,70	9,72	75,70	47,61	1674,7	4,24
	10 - 20	-	0,42	-	3,14	-	135,2	-	7,51
	20 - 35	1,70	0,45	13,55	3,33	50,06	75,98	433,0	8,66
	E. Acumulativo								
	0 - 10	7,03	0,26	54,84	46,50	77,28	27,71	1764,1	23,61
	10 - 20	-	0,44	-	2,05	-	62,92	-	6,53
	20 - 35	2,15	0,43	15,74	1,96	1786,9	1577,5	503,6	6,99
% Reducción en superficie (0-10 cm)									
Control		97,9		97,4		-1023,1		99,2	
E. Residual		97,5		76,7		37,1		99,7	
E. Acumulativo		96,3		15,2		64,1		98,7	
DESCARGADOR	Suelo original								
	0 - 10	3,40	-	6,17	-	1414,08	-	479,2	-
	10 - 20	0,85		4,95		519,21		165,6	
	20 - 35	3,20	-	6,88	-	1282,5	-	486,93	-
	Control								
	0 - 10	6,46	1,37	7,92	2,80	1778,2	979,1	773,4	221,5
	10 - 20	1,31	0,44	3,88	1,91	150,5	178,9	198,4	64,0
	20 - 35	2,95	0,63	6,52	2,51	2052,3	144,4	398,7	102,4
	E. Residual								
	0 - 10	3,53	0,67	7,13	10,97	1639,5	341,0	477,1	131,8
	10 - 20	0,78	0,06	5,59	1,10	194,2	311,0	162,70	15,66
	20 - 35	3,34	0,10	7,43	1,58	1248,7	182,4	533,9	26,03
	E. Acumulativo								
	0 - 10	3,28	0,50	5,21	14,44	1188,7	195,5	481,4	168,3
	10 - 20	0,91	0,05	4,31	1,47	844,2	237,4	168,5	12,1
	20 - 35	3,06	0,13	6,34	1,43	1316,4	710,4	440,0	26,1
% Reducción en superficie (0-10 cm)									
Control		78,8		64,6		44,9		71,4	
E. Residual		80,3		-77,9		75,9		72,5	
E. Acumulativo		85,3		-134,1		86,2		64,9	

% reducción: resultado expresado como porcentaje de reducción comparado con el suelo original

Figura 8.26. Comparación del contenido de metales biodisponibles al inicio y final de los ensayos, en la capa de suelo superficial (0-10 cm) entre el suelo original sin enmienda y las condiciones finales en los tratamientos.

(a): zona Mazarrón: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulativo (n=2).

(b): zona El Descargador: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulativo (n=1).

En la zona de Mazarrón el comportamiento seguido tras la adición de purín como enmienda en la superficie del suelo (0-10 cm) muestra una reducción significativa en el contenido biodisponible de Cd (98 %) y Zn (99 %) en la columna control y las enmendadas. Por otro lado el Pb se incrementó 10 veces en el control y se redujo en los ensayos de E. Residual (37 %) y E. Acumulativo (64 %), y en el caso del Cu se obtiene una reducción mayor en el control (97 %) que en el suelo con purín en el E. Residual (77 %) y E. Acumulativo (15 %), lo que muestra el efecto de la dosis de purín.

Para la zona de El Descargador se encontró en la superficie de las columnas enmendadas con purín que el contenido de biodisponibles se reduce en Cd (> 81 %). En el caso del Cu se reduce en un 64 % en el control y en las columnas con purín se incrementa significativamente con el aumento de la dosis de purín. Por su parte, para el Zn se reduce más del 65 % en todas las columnas y, finalmente, el contenido de Pb biodisponible se reduce en un 45 % en el control y más del 79 % en las columnas enmendadas.

La reducción en el contenido de Pb biodisponible refleja el hecho de que el Pb puede estar formando compuestos insolubles, principalmente en forma de sulfatos, y ser fácilmente adsorbido en la superficie de óxidos de hierro (Ross, 1994). La disponibilidad del Pb se reduce con diferencias significativas en las columnas con purín frente al control, como consecuencia de la inmovilización del Pb por la materia orgánica presente en el purín, como fue demostrado por Forsberg y Ledin (2006) usando lodos de depuradora en suelos mineros. La cantidad de Pb liberado no es aportado por el purín sino que en gran medida procede del Pb soluble resultante de la oxidación de sulfuros. Por el contrario, el Cu y el Zn proviene en una pequeña proporción del purín y en un alto contenido de las fases minerales de sulfuros. Así mismo, el incremento de la solubilidad del Cu frente al Zn puede ser como consecuencia de la formación de complejos de Cu estables con las moléculas orgánicas solubles que pueden estar presentes en el purín en un rango de pH: 6-7 como han demostrado estudios previos (Rauret, 1998, Walker *et al.*, 2003, Hornburg y Brümer, 1993). Adicionalmente, Stevenson (1976) indicó que el Cu y Pb son más fuertemente adsorbidos que el Zn por la materia orgánica y óxidos de Fe, y la secuencia de afinidad de la materia orgánica por los elementos traza fue en el orden Cu>Pb >Zn. Lo que explica el mayor porcentaje de reducción obtenido para el Zn que para el Cu y Pb, debido a la ya mencionada afinidad con la materia orgánica soluble aportada con el purín.

8.3.8 Balance de masa de metales en las columnas de suelo enmendado con purín al final de los ensayos, para las zonas de Mazarrón y El Descargador.

El balance de masa en las columnas de lixiviación se ha realizado para determinar la cantidad de metales presentes en el suelo que fueron disueltos y lixiviados de cada columna durante el experimento.

El balance de masa de los metales se muestra en las Tablas 8.44 y 8.45 para la zona de Mazarrón y El Descargador, respectivamente, y se calculó considerando: i) el contenido inicial del metal en la capa de 0-10 cm, que corresponde al suelo tratado con purín, y en la capa de 10-35 cm perfil de suelo inalterado, no enmendado, (Total i); ii) la cantidad total acumulada de metales en los lixiviados (Li), y el contenido final de metales en el suelo al finalizar la experimentación en los intervalos de profundidad 0-10 cm, 10-20 cm, y 20-35 cm (Total f) (Gascó *et al.*, 2005).

La proporción de cada metal lixiviado del perfil del suelo de las columnas fue calculado como la diferencia entre la cantidad aproximada del elemento en la columna (basado sobre la concentración del elemento en el suelo inicial ($[M^+]$) multiplicado por la masa de suelo en la columna) y la cantidad acumulativa del elemento lixiviado.

$$M^+_{i, \text{lixiviado}} = [M^+_i] * \text{g suelo (columna)} / Li$$

De los resultados de balance de masa en las columnas de experimentación en las dos zonas de estudio se observa, al comparar los contenidos de los metales en las tres profundidades, que el movimiento de los metales se centra en la capa superficial (0-10 cm), especialmente para el Zn y el Pb.

La cantidad total acumulativa de los metales lixiviados de las columnas de suelo para todos los tratamientos se encuentra en el rango 0,01 - 58 % para Mazarrón y de 0,06 – 11,6 % en El Descargador con respecto al contenido inicial del metal en el suelo enmendado con purín; y en el rango de 0,02 – 50,7 % para Mazarrón y entre 0,04 – 22,3 % en El Descargador con respecto al contenido inicial del metal en el control, correspondiendo el mínimo porcentaje al Pb y el máximo al Cd, en ambas zonas.

Tabla 8.44. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo. Zona de Mazarrón. Efecto Residual: S1-S21 (n=1), Efecto Acumulativo: S1-S21 (n=2), Control S1-S21 (n=1).

Contenido inicial de metales						
	Cd, mg			Cu, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 -10	6,3	13,4	21,9	686	492	575
10 - 35	8,1	65,9	57,8	1018	1003	1830
Total i	14,41	79,27	79,66	1704	1495	2406
Contenido en lixiviados						
	Cd, mg			Cu, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	7,3	46,1	23,2	267	198	164
Contenido final de metales						
	Cd, mg			Cu, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	0,00	15,09	4,57	498	503	688
10 - 20	2,05	17,25	8,37	447	353	349
20 - 35	10,42	18,67	15,09	477	426	319
Total f	12,47	51,01	28,03	1423	1282	1356
Total f / Total i (%)	86,6	64,3	35,2	83,5	85,8	56,4
Lixiviado / Total i (%)	50,7	58,2	29,1	15,7	13,2	6,8
Fijado / Total i (%)	-37,2	-22,5	35,7	0,9	1,0	36,8
Contenido inicial de metales						
	Pb, mg			Zn, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 -10	41986	27866	27544	6095	8741	6842
10 - 35	68740	20328	187894	14669	5603	5733
Total i	110726	48194	215439	20765	14344	12575
Contenido en lixiviados						
	Pb, mg			Zn, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	25,9	13,3	19,5	1256	5059	3326
Contenido final de metales						
	Pb, mg			Zn, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	40231	25976	28349	6318	6265	6314
10 - 20	54823	23856	18373	7302	5909	5573
20 - 35	26363	23845	74582	7135	6711	6017
Total f	121418	73677	121304	20755	18885	17903
Total f / Total i (%)	109,7	152,9	56,3	100,0	131,7	142,4
Lixiviado / Total i (%)	0,02	0,03	0,01	6,05	35,27	26,45
Fijado / Total i (%)	-9,7	-52,9	43,7	-6,0	-66,9	-68,8

Total i : contenido inicial del metal en el suelo

Total f : contenido final del metal en el suelo

Tabla 8.45. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con purín de cerdo. Zona El Descargador. Efecto Residual: S1-S21 (n=1), Efecto Acumulativo: S1-S21 (n=1), Control S1-S21 (n=1).

<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	43,7	17,7	5,4	495	471	449
10 - 20	5,1	3,6	5,8	445	691	466
10 - 35	17,1	20,3	16,7	683	929	697
Total i	65,88	41,56	27,98	1623	2092	1612
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
L i	14,7	4,8	3,0	4,2	3,2	5,8
<i>Contenido final de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	21,35	11,90	12,62	465	582	615
10 - 20	7,78	2,31	2,67	470	574	552
20 - 35	11,27	2,58	6,15	662	771	763
Total f	40,40	16,79	21,45	1597	1926	1929
Total f / Total i (%)	61,3	40,4	76,7	98,4	92,1	119,7
Lixiviado / Total i (%)	22,3	11,6	10,7	0,3	0,2	0,4
Fijado / Total i (%)	16,4	48,0	12,6	1,4	7,8	-20,0
<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	29103	26637	7418	21322	14135	11820
10 - 20	13226	15022	8071	12380	11143	11874
20 - 35	28428	31028	15552	17483	17215	18287
Total i	70756	72688	31041	51184	42493	41981
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
L i	27,4	42,7	44,0	2079	1067	1143
<i>Contenido final de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	25133	16776	14712	15042	14378	14686
10 - 20	13861	12673	9156	11897	12200	11690
20 - 35	23815	15040	20623	19467	17266	17313
Total f	62808	44489	44491	46406	43845	43688
Total f / Total i (%)	88,8	61,2	143,3	90,7	103,2	104,1
Lixiviado / Total i (%)	0,04	0,06	0,14	4,06	2,51	2,72
Fijado / Total i (%)	11,2	38,7	-43,5	5,3	-5,7	-6,8
Total i : contenido inicial del metal en el suelo Total f : contenido final del metal en el suelo						

El contenido de los metales traza en los lixiviados, (Li), tras 21 semanas de ciclos húmedo/seco, mostró un comportamiento similar en las zonas de estudio en cuanto a que se tiene mayor cantidad lixiviada en el E. Residual que para el E. Acumulativo con doble dosis de purín; obteniéndose en el E. Residual para el Cd (46,1; 4,8 mg), Cu (198; 32 mg), Zn (5059; 1067 mg) y Pb (13,3; 42,7 mg) respectivamente para (Mazarrón; El Descargador); y en el E. Acumulativo para el Cd (23,2; 3,0 mg), Cu (164; 5,8 mg), Zn (3326; 1143 mg) y Pb (19,5; 44 mg). Por lo tanto, el total de elementos traza lixiviados depende de las condiciones de acidez (pH) que controla la solubilidad, la cantidad de sulfatos solubles generados de la oxidación de los minerales presentes en el suelo minero, de la dosis aplicada de purín y de la cantidad de metales pesados acomplejados a la materia orgánica soluble.

La relación lixiviado $Li/$ Total i expresada como porcentaje (%) del contenido inicial del metal en cada tratamiento, y comparativamente para las zonas estudio, mostró la siguiente secuencia:

Tratamiento	Mazarrón	El Descargador
Control	Cd (51 %) > Cu (16) > Zn (6) > Pb (0,02)	Cd (22%) > Zn (4) > Cu (0,3) > Pb (0,04)
E. Residual	Cd (58 %) > Zn (35) > Cu (13) > Pb (0,03)	Cd (12%) > Zn (2,5) > Cu (0,2) > Pb (0,06)
E. Acumulativo	Cd (29 %) > Zn (26) > Cu (7) > Pb (0,01)	Cd (11%) > Zn (2,7) > Cu (0,4) > Pb (0,14)

Estos resultados muestran claramente que el Cd fue el metal que presentó mayor porcentaje de lixiviación con respecto al contenido inicial presente en el suelo, tanto en el control como en las columnas enmendadas, siendo el elemento que se encuentra en menor concentración en el suelo. Lo que muestra que es el metal con mayor riesgo de contaminación por lixiviación hacia fuentes naturales, comparado con los altos contenidos del resto de metales analizados, los cuales siguen el orden $Zn > Cu > Pb$. Sin embargo, el riesgo ambiental también dependerá de la cantidad y presencia de fases secundarias solubles en el ambiente de los suelos mineros. La gran movilidad de Cd también ha sido descrita por Schmitt y Sticher (1991), Alloway y Jackson (1991). Por su parte, las concentraciones de Pb fueron inferiores a la movilidad de Zn y Cd debido a la formación de complejos orgánico insoluble-Pb.

Estos resultados muestran que la lixiviación de los metales Cd, Zn, Cu y Pb a través de 35 cm de perfil de suelo sin enmienda presenta comportamiento diferente frente al tratado con purín, especialmente en el caso de la movilidad de Cu y Zn, ya que estos corresponden con los metales aportados por el purín. Por otro lado, se observa que el porcentaje de lixiviación de los metales disminuyó significativamente con el incremento de la dosis de purín en los 10 primeros centímetros de suelo.

Resultados similares en la secuencia de la cantidad lixiviada fueron obtenidos por diferentes investigadores, Egiarte *et al.* (2006) en ensayos en columnas de un suelo ácido forestal enmendado con lodo de depuradora indicaron que la concentración lixiviada seguía un orden de $Zn \gg Cu > Cd > Pb$, relacionada con el nivel de metales en el lodo utilizado. Caso contrario ocurre cuando se adicionan residuos orgánicos con significativo contenido de metales a un suelo natural, como lo muestran estudios realizados por Gascó *et al.* (2003), quienes obtuvieron en suelos agrícolas enmendados con lodo de depuradora que la cantidad lixiviada de metales seguía un orden de $Cd > Cu > Zn > Pb$.

CAPÍTULO 9

RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO INALTERADO ENMENDADAS CON LODO DE MÁRMOL

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación a largo plazo realizados a escala de laboratorio sobre columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol. La evolución de las principales características de suelo y de los componentes en los lixiviados permitirá evaluar los cambios conseguidos tras la aplicación del lodo de mármol como enmienda en la superficie del suelo (0-10 cm) de las columnas, las cuales se someten a ciclos húmedos/secos con una simulación de eventos de lluvia semanales por un período de experimentación de 21 semanas, equivalentes a la precipitación anual en las zonas de estudio de 3 años. Se presentan individualmente los resultados obtenidos para las columnas de ensayo extraídas de las dos zonas de estudio: Distrito Minero de Mazarrón (en adelante Mazarrón) y la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (en adelante Descargador).

Una de las técnicas que han sido desarrolladas para prevenir la formación de drenajes ácidos en escombreras y suelos mineros es la adición de materiales alcalinos, estos permiten inhibir la formación de acidez o neutralizar aquella que es generada *in situ* (Adriano *et al.* 1982; Evangelou, 1995; Rose *et al.*, 1995; Lapakko *et al.*, 1997) e inmovilizar los metales. Diferentes autores han demostrado que los materiales alcalinos como piedra caliza, bicarbonato sódico, cal, dolomita, cenizas volantes de carbón (coalflyash), fosfatos etc., pueden controlar la oxidación de la pirita a través de la combinación de diferentes mecanismos: i) alcanzando pHs altos en el agua de poro (intersticial) que se mueve a través del perfil de suelo (pH: 6,1-8,4), se disminuye la actividad de las bacterias oxidantes del hierro *Thiobacillus ferroxidans* (Nicholson *et al.*, 1988); ii) un aumento en la precipitación del ión férrico en la forma de hidróxido, evitando una mayor participación como agente oxidante en la disolución de la pirita

(Kelley y Tuovinen, 1988); iii) aumento de la precipitación de compuestos oxidados sobre la superficie de los sulfuros. Cuando los carbonatos están disponibles para neutralizar la acidez producida durante la oxidación de la pirita se podría formar una capa protectora de oxi-hidróxidos de hierro alrededor de los granos de los estériles mineros impidiendo su mayor disolución (Nicholson *et al.*, 1988, Dear *et al.*, 2002). Y por otro lado, la efectividad del lodo de mármol puede verse limitada por la precipitación del yeso e hidrox-sulfatos de hierro sobre su superficie, reduciendo la capacidad de disolución del CaCO_3 para reaccionar con la solución ácida de la oxidación de los sulfuros metálicos (Ritsema y Groenenberg, 1993; Al *et al.*, 2000; Simón *et al.*, 2005).

Una vez ocurren las reacciones de neutralización se produce la formación de minerales secundarios como sulfatos, carbonatos e hidróxidos, los cuales pueden inmovilizar los metales disueltos mediante procesos de adsorción o co-precipitación. De forma significativa los hidróxidos estarían precipitando sobre las superficies de los sulfuros generadores de acidez, lo que puede reducir o detener la oxidación (Lapakko *et al.*, 1997, Pérez-López *et al.*, 2007).

9.1 Columnas extraídas en el Distrito Minero de Mazarrón

En este apartado se presentan los resultados más relevantes que permiten apreciar las diferencias de comportamiento entre las columnas control y enmendadas con lodo de mármol en los diferentes tratamientos: Control (S1-S21), aplicación de Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21) y Efecto acumulativo (S12-S21). Los resultados se recogen en gráficos de evolución temporal de concentraciones y la cantidad acumulativa en los lixiviados de los diferentes parámetros de interés, así como también la evolución de las características del suelo en la superficie enmendada y, al final de los ensayos, en el perfil de suelo contenido en las columnas. Los datos obtenidos de cada una de las columnas de lixiviación para los lixiviados y suelos analizados durante el período de experimentación se recogen en el Anexo IV.

9.1.1 Caracterización de las columnas antes del ensayo y del lodo de mármol

Las características generales del perfil de suelo contenido en las columnas para los ensayos de lixiviación se resumen en las Tablas 9.1 y 9.2., así como también las propiedades del lodo de mármol utilizado como enmienda en mezcla con los primeros 10 cm de suelo superficial en las columnas (Tabla 9.3.).

Tabla 9.1. Características del suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.)(n=2).

Suelo original columnas	pH _{agua}	CE dS m ⁻¹	Eh mV	CaCO ₃	C.O. g kg ⁻¹	Ntot
Sup. (0-10 cm)	2,09±0,05	3,89±0,31	587±103	0,0	0,0	0,0
Perfil (10-20cm)	2,13±0,06	4,05±0,96	596±66	0,0	0,0	0,0
Prof. (20-35 cm)	2,20±0,08	3,66±0,20	618±8	0,0	0,0	0,0
	% Arena	% Arcilla	% Limo fino	% Limo grueso		
Sup. (0-10 cm)	72 ± 2	14 ± 1	2 ± 1	12 ± 2		
Prof. (20-35 cm)	73 ± 3	15 ± 2	3 ± 2	10 ± 4		

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total; C.O.: Carbono orgánico.

Los valores obtenidos para el suelo de las columnas reflejan que se trata de un suelo minero bajo condiciones ultra ácidas (pH<3,5: Soil Survey Division Staff, 1993) y muy ligeramente salino (CE<4 dS m⁻¹: USDA, 2005). La carencia en contenidos de

nitrógeno y carbono orgánico limitan su calidad y funciones para soporte de la vegetación (Vega *et al.*, 2004). La ausencia de carbonatos muestra una baja capacidad para neutralizar la acidez generada por la oxidación de los sulfuros metálicos, y posterior precipitación/disolución de los sulfatos y, como consecuencia, la liberación de los metales asociados a los mismos (Evangelou y Zhang, 1995). La distribución del tamaño de partículas muestra que estos suelos presentan contenidos bajos en limo y arcilla (<15 %) y con predominio de la fracción arena (>70 %), por lo que la capacidad de retención de agua en el suelo es baja. Según el triángulo de texturas de la FAO-ISRIC-ISSS (1990) corresponde con una clase textural franco-arenosa.

De la Tabla 9.2 se destaca la elevada concentración de Pb en superficie, superando significativamente en varios órdenes de magnitud al Zn>Cu>>>Cd. Adicionalmente, es el Pb el único elemento que supera los niveles máximos permitidos por diversas legislaciones, y el Zn se encuentra cercano a este valor, por lo que esta zona debe ser sujeta a intervención según la CMAJA (1999). Siendo más estrictos, al comparar con los valores recomendados por Adriano *et al.* (1997) las concentraciones de Cu y Zn encontradas ya se considerarían como en riesgo para cualquier uso del suelo.

Tabla 9.2. Contenido de metales (total, soluble en agua y biodisponible) en el suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.)(n=2).

Suelo original columnas (n=2)	Cd	%	Cu	%	Pb	%	Zn	%
TOTALES								
Sup. (0-10 cm)	1,52±0,12		256,3±59,5		20483±5187		2687±295	
Prof. (20-35 cm)	1,50±0,04		188,5±32,1		7181±2380		2696±93	
SOLUBLES								
Sup. (0-10 cm)	1,03±0,3	68	19,3±0,11	8	2,9±4,0	0,01	273,7±80,5	10
Prof. (20-35 cm)	1,50±0,01	100	18,1±5,4	10	1,4±0,1	0,01	453,0±100,3	17
BIODISPONIBLES								
Sup. (0-10 cm)	1,44±0,4	95	27,5±5,9	11	339,6±454,8	2	300,2±102,6	11
Prof. (20-35 cm)	2,04±0,1	136	28,2±6,5	15	64,4±34,8	1	507,1±41,0	19
Límites máximos, mg kg⁻¹								
^a Totales	¹ 30 - ² 12		1000 - 190		2000 - 530		3000 - 720	
^b Solubles	0,03		0,7		1,0		0,5	
^c Biodisponibles	3		200		500		400	

^a nivel de intervención en áreas industriales: ¹ CMAJA (1999); ² Adriano *et al.* (1997)

^b nivel máx. Permitido para las formas extraíbles en agua: Aguilar *et al.* (2004)

^c nivel tóxico para plantas: Kabata-Pendias y Pendias (2001)

El alto contenido en metales totales que presentan estos suelos en comparación con los límites para estimar que un suelo debe ser intervenido, sumado a las condiciones de acidez y salinidad, y ausencia de vegetación, permite catalogar estos suelos como contaminados.

Cadmio, Cu y Zn presentan pocas variaciones en sus contenidos en profundidad con respecto al Pb, cuya fracción soluble en agua muestra su baja solubilidad para moverse por el perfil del suelo. En este sentido, el porcentaje del contenido de metales solubles respecto a su contenido total refleja que la solubilidad está dada en el orden $Cd(68\%) \gg Zn(10\%) > Cu(8\%) > Pb(0,01\%)$ y que no está directamente relacionado con la abundancia que presentan en el suelo, sino a otras propiedades del mismo como pH, Eh, CIC, contenido de arcilla etc. En la fracción soluble en agua todos los metales superan los niveles máximos extraíbles para un suelo normal (Aguilar *et al.*, 2004).

En cuanto al contenido en la fracción extraíble con DTPA, el Pb sólo tiene un 2 % disponible del contenido total, seguido por $Zn=Cu(11\%) \ll Cd(95\%)$. Sin embargo, en términos de concentraciones, los elementos Zn y Pb biodisponibles son los que, sin superar los límites tóxicos, podrían implicar un riesgo ambiental al ser absorbidos por las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

En resumen, las características encontradas en los suelos de las diferentes columnas de ensayo reflejan que en las áreas alrededor de los depósitos se encuentran suelos mineros altamente acidificados y salinos bajo condiciones oxidantes, presentando altos porcentajes de arena, escasez en nutrientes, elevados niveles de metales pesados, específicamente Pb y Zn, que limitan la calidad, funciones y capacidad para soportar la vegetación. Además, los resultados muestran que el Cd es uno de los metales más ecotóxicos, y tiene mayor movilidad que el Zn en ambientes ácidos, lo que va acorde con lo comentado en Kabata-Pendias y Pendias (2001).

Las acciones de recuperación de estos suelos mineros se han basado en diferentes técnicas, las cuales incluyen la adición de enmiendas para neutralizar la acidez y mejorar las propiedades físicas y químicas del suelo. Una de ellas es la adición de materiales alcalinos para la modificación del pH del suelo, con el fin de alcanzar

valores que puedan generar efectos positivos sobre el suelo debido a la precipitación de los metales con los minerales con los que co-precipitan. De este modo, se reduce la movilidad y disponibilidad de los metales lo que conllevaría tanto a la disminución de los contenidos en los lixiviados, como a la disminución de la concentración que podría ser absorbida por las plantas.

Los ensayos de lixiviación que se presentan en éste apartado corresponden a columnas de suelo inalterado enmendadas con un material alcalino, el cual se genera desde las actividades de explotación de roca ornamental en la Región de Murcia, y cuyos volúmenes implican una problemática para su disposición ambientalmente segura. Estos residuos se han denominado “lodo de mármol”, y sus características generales se presentan en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3. Características del lodo de mármol utilizado como enmienda en las columnas.

LODO MÁRMOL			Metales mg kg ⁻¹		^a Max. Conc. Residuos
			Solubles	Totales	
pH		8,39	Cd	0,07	39
CE	dS m ⁻¹	1,6	Cu	0,00	1500
Eh	mV	160	Pb	0,59	300
Humedad	%	0,5	Zn	0,00	2800
Ntot	g kg ⁻¹	0,13			
C.O.	g kg ⁻¹	0,0			
CaCO₃	g kg ⁻¹	975			

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total, C.O.: carbono orgánico.

^a EIS (2000) (citado por Ram y Masto (2009): máximo contenido de metales en materiales de desecho para aplicación en el suelo.

El lodo de mármol tiene un potencial como agente alcalino ya que contiene un 97,5 % en CaCO₃, que mediante su disolución en el suelo puede promover la neutralización de la acidez almacenada y potencialmente generada de los procesos de oxidación de los sulfuros metálicos presentes en el suelo minero.

De acuerdo con los valores guía del contenido de metales en los residuos destinados a la aplicación en suelos según EIS (2000), el lodo de mármol presenta contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn significativamente inferiores, por lo que no incrementan el contenido total del suelo en estudio.

9.1.2 Evolución temporal de los Lixiviados

En este apartado se presenta la evolución geoquímica de los lixiviados mediante parámetros indicadores como pH, CE y Eh , contenido de metales, aniones y cationes solubles obtenidos de los ensayos de simulación de eventos críticos de lluvia (50 L m^{-2}) sobre las columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol y en la columna control (sin enmienda). Tras 21 semanas, las columnas recibieron una precipitación acelerada equivalente a 3 años, correspondiendo la semana S7 a una precipitación media anual de 350 L m^{-2} .

Los resultados en los lixiviados generados desde cada columna de ensayo en la zona de Mazarrón y para los diferentes tratamientos: Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21), Efecto acumulativo (S12-S21) y Control (S1-S21) se presentan en detalle en el Anexo IV-1.

Los procesos de oxidación de los estériles mineros (material pirítico) contenidos en las columnas de ensayo no comienzan en los experimentos de lixiviación, sino que éstos ya han sido alterados como consecuencia de su exposición al agua y oxígeno en el sitio desde donde fueron extraídas las columnas. Lo anterior permite explicar el por qué los primeros lixiviados de todas las columnas se caracterizan por valores de pH bajos, alta conductividad eléctrica y altas concentraciones de metales para la mayoría de los elementos analizados, debido a la disolución de los sulfatos y otros minerales secundarios originados en estos procesos. En los sucesivos eventos de lixiviación puede observarse que estos componentes alcanzan relativamente condiciones estables ya que al final de la experimentación, en la semana S21, las concentraciones de la mayor parte de los aniones y cationes en los lixiviados presentan únicamente leves variaciones en el tiempo.

9.1.2.1 pH, CE y Eh

En la Tabla 9.4 se muestran los resultados obtenidos en las semanas S1, S11 y S21 para los diferentes tratamientos en las columnas de experimentación con lodo de mármol y el control. En la semana S1 de lixiviación, se registran las condiciones más críticas de pH (1,6) en el control y columnas enmendadas, coincidiendo con los valores más altos de salinidad (CE_{control} : $20,9 \text{ dS m}^{-1}$ y CE_{inicial} : $23,6 \text{ dS m}^{-1}$).

Tabla 9.4. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol.

Tratamiento		V _{lixiv}		pH	CE	Eh
		n	mL	H ₂ O	dS m^{-1}	mV
Control	S1	1	798	1,64	20,90	487
Dosis inicial		2	513 (91)	1,62 (0,02)	23,65 (0,78)	581 (9)
Control	S11	1	871	2,10	5,67	498
Dosis inicial		2	833 (81)	2,30 (0,12)	4,55 (0,47)	513 (47)
Control	S21	1	665	2,41	3,27	426
E. Residual		1	836	2,56	3,60	487
E. Acumulativo		1	770	2,58	3,49	495

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación. CE: conductividad eléctrica. Eh: potencial redox.

Figura 9.1. Evolución de pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con *lodo de mármol* – Zona Mazarrón. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=2); E. Residual (S12-S21)(n=1); E. Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

A lo largo del experimento se observa que se mantiene una diferencia de sólo 0,2 unidades de pH entre el control y las columnas con mármol, y valores similares para los efectos residual (12 %) y acumulativo (24 %), mientras que en el pH del suelo se alcanzan incrementos significativos (pH: 7,5) respecto al control (pH: 2,5). De igual modo, las condiciones de CE y Eh en los lixiviados no muestran diferencias significativas respecto a la columna control a lo largo del período de lixiviación, prevaleciendo condiciones oxidantes. Estas condiciones en los lixiviados estarían poniendo de manifiesto que la neutralización de la acidez ocurre inicialmente en la superficie del suelo enmendado pero existen minerales secundarios, sales de sulfatos relativamente insolubles, en el perfil de suelo que almacenan acidez (Schaaf, 2003), la cual se libera lentamente según la disponibilidad de Ca soluble en la solución del suelo procedente de la disolución de los carbonatos.

En la Figura 9.1 se puede observar la evolución en el tiempo de las condiciones de pH, CE y Eh tras cada evento de lixiviación en los diferentes tratamientos. Desde la semana S1 a la semana S6 el comportamiento del pH es similar para el control y las columnas enmendadas con una dosis inicial de lodo de mármol (12 %), sólo a partir de la semana S7 se observa ligeramente el efecto del lodo respecto al control, con una diferencia de 0,3 unidades de pH en las columnas de E. Residual hasta el final de los ensayos (S21), donde se alcanzan valores de 2,4 en el control y 2,6 en Residual. Sin embargo, en las columnas con una nueva adición de lodo de mármol en la semana S12, E. Acumulativo, muestran altibajos en el pH de los lixiviados con valores similares al control, terminando en igual valor que en el E. Residual (2,6). Al final de los ensayos, en la S21, en todos los tratamientos tiende a estabilizarse el pH, obteniéndose en el control un pH de =2,41, menor que en E. Residual (pH=2,70) y del E. Acumulativo (pH=2,87).

Contrariamente al pH y Eh, se observa que la conductividad eléctrica (CE) desde la semana S1 hasta S11 se lixivia la mayor cantidad de sales disueltas y fácilmente solubles, alcanzando valores de 5,7 dS m⁻¹ en el control y en las enmendadas de 4,6 dS m⁻¹, reduciéndose en 4 y 5 veces el contenido inicial, respectivamente. La alta salinidad va acorde con las altas concentraciones de los metales y elementos mayoritarios en las curvas de lixiviación de las Figuras 9.3 y 9.5, respectivamente. Desde la semana S12

hasta S21, se observa que, con el tiempo, la CE continúa decreciendo y se alcanzan valores similares entre el control ($3,3 \text{ dS m}^{-1}$) y E. Residual y E. Acumulativo ($3,6 \text{ dS m}^{-1}$).

Respecto al potencial redox, la evolución en el tiempo exhibe un comportamiento inverso al pH, con valores superiores en las columnas enmendadas con dosis inicial (590 mV) respecto al control (530 mV) en los primeros lixiviados, y que disminuyen ligeramente a lo largo del tiempo hasta la S21 en el control a 426 mV y en las columnas enmendadas, con poca diferencias en el E. Residual (487 mV) y en el E. Acumulativo (495 mV) bajo condiciones ácidas de los lixiviados.

Desde la matriz de correlaciones de Rho de Spearman obtenida para los diferentes parámetros medidos en los lixiviados (Tabla 9.7) se puede apreciar que los coeficientes de correlación también corroboran lo observado gráficamente con respecto a la relación inversa y significativa entre el pH-CE ($r=-0,96$) y pH-Eh ($r=-0,83$) en las columnas enmendadas con lodo de mármol, en las cuales leves incrementos en el pH de los lixiviados están relacionados con disminuciones significativas la CE. Así mismo, la matriz de Spearman muestra una relación directa entre CE-Eh ($r=-0,80$).

Por otro lado, de las relaciones obtenidas en la matriz Rho de Spearman para aniones, Tabla 9.11, se puede observar que la disolución de los sulfatos solubles son los que contribuyen al incremento/disminución de la conductividad eléctrica, puesto que los coeficientes de correlación exhiben una relación directa y muy significativa entre ambos SO_4^{2-} -CE de $r=0,99$, ($p<0,001$) en la columna control. De igual modo se puede apreciar que los sulfatos que estarían actuando de manera más relevante son las parejas SO_4^{2-} -Fe ($r=0,98$) y SO_4^{2-} -Zn ($r=0,88$); seguido por SO_4^{2-} -As ($r=0,84$), SO_4^{2-} -Mn ($r=0,82$); mientras que en las columnas enmendadas con lodo de mármol no existe ninguna relación significativa, SO_4^{2-} -CE ($r=0,30$), pero si cabe destacar relaciones débiles que permanecen entre SO_4^{2-} -Cl⁻ ($r=0,49$) y SO_4^{2-} -Zn ($r=0,45$) que estarían contribuyendo a la salinidad presente en los lixiviados.

9.1.2.2 Metales pesados y arsénico

Las concentraciones de los metales presentes en los lixiviados durante el período de experimentación se presentan para los momentos puntuales de las semanas S1, S11 y S21 en la Tabla 9.5, y en las que se muestra las concentraciones finales obtenidas para la columna control y los diferentes tratamientos. Correspondiendo S1 con el primer evento de lluvia, S11 al final del tratamiento de dosis inicial de lodo de mármol, y S21 las concentraciones al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo.

Los resultados muestran que durante el primer evento de lluvia, en la semana S1, se presentan los contenidos más altos de metales en los lixiviados, y que disminuyen significativamente durante el período de los ensayos, en concordancia con la disminución de la conductividad eléctrica. Los resultados están representando un hecho natural en el que después de un período seco tras una lluvia intensa ocurre la lixiviación de sales solubles almacenadas en el perfil de suelo, y tras ciclos húmedo/seco sucesivos disminuye el contenido de metales en los lixiviados, lo que permite pensar que los procesos de oxidación ocurren muy lentamente.

Durante el primer evento de lluvia, S1, los contenidos de Mn y Fe son similares en las columnas control y enmendadas, mientras que se observa que las concentraciones de Zn, As y Cd en las columnas de mármol se superan en un 450 %, 33 % y 16 % respectivamente respecto al control, por el contrario para el Pb y Cu se produce una disminución de 66 % y del 38 % respectivamente.

Tabla 9.5 Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol y la columna control.

Tratamiento		Metales, mg L^{-1}							
		n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
Control	S1	1	3,93	144,2	2,36	307,2	6,64	308	6276
Dosis inicial		2	4,56 (0,4)	89,14 (0,3)	0,81 (1,3)	1389 (32)	8,86 (0,27)	316 (21)	6614 (0,02)
Control	S11	1	0,01	1,20	1,05	15,50	0,025	0,66	142,2
Dosis inicial		2	0,02 (0,1)	3,94 (0,5)	0,77 (0,5)	12,09 (56)	0,019 (0,00)	0,68 (42)	67,51 (1,8)
Control	S21	1	0,03	13,98	2,52	22,95	0,020	0,94	23,99
E. Residual		1	0,00	8,02	0,71	17,84	0,007	0,44	15,46
E. Acumulativo		1	0,01	1,95	0,40	3,21	0,007	0,19	19,99

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

Durante el tratamiento con la dosis inicial, entre las semanas S1 y S11, se presenta una reducción significativa en las concentraciones de todos los metales analizados tanto en el control como en columnas enmendadas, hasta valores muy bajos en los elementos más tóxicos como Cd y As en ambas columnas, mientras que continúan siendo superiores los contenidos de Pb, Zn y Fe en las columnas con lodo de mármol pero en bajas concentraciones. Los resultados al final del período de 21 semanas de experimentación muestran que con el tiempo hay una tendencia a alcanzarse condiciones estables en la mayoría de los elementos, manteniendo un comportamiento similar para las columnas control y enmendadas, pero con contenidos más altos en el control y más bajos en el tratamiento con doble dosis de mármol.

a) Evolución de la concentración de metales y arsénico

Las concentraciones de los metales Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe en los lixiviados en las columnas de suelo enmendado y la columna control se muestran como una función del tiempo en la Figura 9.2. Todos los elementos, a excepción del Pb, tanto en la columnas control como enmendadas, muestran una fase inicial altamente dinámica en la que durante los primeros lixiviados, S1-S2, se tiene la mayor concentración de los elementos y disminuyen abruptamente hasta la semana S5 (tras 250 mm precipitación), y a partir de la cual tienden a niveles estables en bajas concentraciones.

En el caso del Pb, durante todo el período de lixiviación el contenido de este elemento en la columna control fue más alto que en las dosis de mármol aplicadas, obteniéndose un mayor efecto de inmovilización en la dosis acumulativa.

Contrariamente al Pb, se observa que Zn, As y Cd presentan mayor contenido en la solución de los lixiviados para las columnas enmendadas con lodo de mármol, lo que estaría mostrando que inicialmente el incremento del pH del suelo alrededor de 7,5 no favorece las condiciones para la precipitación de Zn, As y Cd en forma de hidroxisulfatos hasta que no se de la neutralización de la acidez retenida, por lo que podría prevalecer la movilización de estos metales desde la fase sólida por disolución de minerales secundarios.

Este comportamiento asintótico en la mayoría de los metales ocurre de forma similar a la conductividad eléctrica (CE), propiedad con la que los metales analizados en la columna control muestran una fuerte y positiva relación: CE-Fe ($r=0,96$) ($p<0,001$), CE-Zn ($r=0,87$), CE-As ($r=0,82$), y CE-Mn ($r=0,79$), y más débil con CE-Cu ($r=0,58$) y CE-Cd ($r=0,54$), y nula con CE-Pb ($r=0,22$) (Tabla 9.7). Una vez adicionado el lodo de mármol, se observa una disminución significativa en las relaciones entre CE-Zn ($r=0,58$), CE-Cu ($r=0,48$) y CE-Pb ($r=-0,56$), e incrementos significativos entre CE-Cd ($r=0,77$) y CE-Mn ($r=0,87$).

De acuerdo con la evolución de las concentraciones de los metales en función del tiempo, mostradas en la Figura 9.2, se puede establecer la movilidad de los metales teniendo en cuenta sus concentraciones y la rapidez en que fueron lixiviados a través del perfil del suelo en las primeras semanas hasta alcanzar condiciones estables, en la siguiente secuencia: Fe > Zn > Mn > Cu > As > Cd > Pb.

Zn - Cu: las máximas concentraciones de Zn se obtienen en las columnas enmendadas con lodo de mármol, mientras que para el Cu se obtuvieron en el control durante las semanas S1-S3, continuando con un comportamiento similar en el control y enmendadas tanto en Cu como en Zn. Durante la dosis inicial de lodo de mármol, S1-S11, los lixiviados registraron los máximos contenidos de Zn en las columnas de mármol de 1389 mg L^{-1} (125 mg kg^{-1} de suelo) con $\text{pH}_{\text{lix}}: 1,62$, y un valor de 307 mg L^{-1} ($34,3 \text{ mg kg}^{-1}$) en la columna control ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,64$). En el caso del Cu, se obtienen un máximo de 144 mg L^{-1} (16 mg kg^{-1}) en el control y 89 mg L^{-1} (8 mg kg^{-1}) en las columnas enmendadas (Figura 9.2).

Entre las semanas S1-S5 en las que Cu y Zn experimentan un descenso significativo en la concentración, se registran tasas de lixiviación semanal para Zn de 348 mg L^{-1} y para Cu de 21 mg L^{-1} en las columnas con mármol. Por su parte, en el control se obtienen tasas de lixiviación de 221 mg L^{-1} y 34 mg L^{-1} para el Zn y Cu, respectivamente (Tabla 9.6). A partir de la S5 el cobre y el zinc se liberan a bajas concentraciones, comparadas con los valores iniciales, y permanecen en contenidos similares en las columnas enmendadas con mármol y el control. Al final del período de lixiviación con la dosis inicial de mármol (12 %), S11, las concentraciones bajaron a

valores de Zn: 12 mg L⁻¹ y Cu: 3,9 mg L⁻¹ en las columnas enmendadas (pH_{lix}:2,3), y en la columna control (pH_{lix}: 2,1) se obtienen valores de 15,5 mg L⁻¹ y 1,2 mg L⁻¹ para Zn y Cu, respectivamente.

En los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo los contenidos de Cu y Zn continúan disminuyendo gradualmente en concentraciones ligeramente superiores en las columnas enmendadas con mármol respecto al control. Finalmente, tras 21 semanas de lixiviación en la columna control (pH_{lix}: 2,41), se presentan contenidos de Zn: 22,9 mg L⁻¹ (2,1 mg kg⁻¹) y para Cu: 13,4 mg L⁻¹ (1,3 mg kg⁻¹), superiores a las obtenidas en las columnas con E. Residual (pH_{lix}: 2,58) para el Zn: 17,8 mg L⁻¹ (1,7 mg kg⁻¹) y en el Cu: 8,0 mg L⁻¹ (0,8 mg kg⁻¹), y en las de E. Acumulativo (pH_{lix}: 2,56) para el Zn: 3,2 mg L⁻¹ (0,3 mg kg⁻¹) y para el Cu: 1,95 mg L⁻¹ (0,2 mg kg⁻¹).

Por otro lado, en la matriz de Rho de Spearman, Tabla 9.7, se observa que la relación entre Cu y Zn en los lixiviados se hace más fuerte con la adición del lodo de mármol, mostrando una correlación Cu-Zn de $r=0,95$ ($p<0,001$) en comparación con el control ($r=0,80$), y adicionalmente, entre el resto de metales estudiados ambos presentan relaciones débiles y positivas. Las correlaciones con respecto al pH muestran que el Cu está relacionado débil y negativamente en ambos tratamientos, mientras que la relación con pH-Zn se hace más débil con adición del lodo de mármol, pasando de $r=-0,84$ a $r=-0,53$. Lo que pone de manifiesto que la movilidad del Zn resulta más dependiente de las condiciones de pH que el Cu, en la medida en que puede precipitar con hidróxidos y carbonatos.

De forma individual, el Cu sólo exhibe buena correlación con Zn y As, y débilmente con Mn en las columnas enmendadas. En el caso del Zn, está fuertemente relacionado con el resto de elementos analizados, y tras la adición del mármol la relación con el Cu se hace más fuerte, mientras que con el resto disminuye ligeramente..

Cd - Pb: la evolución del contenido de Pb en los lixiviados, a diferencia del Cd, Cu y Zn, ocurre de forma paulatina y en concentraciones más altas en el control frente a las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol (Figura 9.2). Por su parte el Cd presenta las máximas concentraciones en las primeras semanas siendo ligeramente

superiores en las columnas enmendadas, y disminuyen paralelamente con tasas de lixiviación similares a la columna control. Adicionalmente, cabe mencionar que los máximos contenidos de Cd y Pb son inferiores a los registrados para el As en ambos tratamientos.

Durante el período de lixiviación de dosis inicial, en la semana S1 el contenido de Cd en los lixiviados de las columnas con mármol ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,62$) exhibe un máximo de $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,45 \text{ mg kg}^{-1}$) y desciende rápidamente hasta $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ en la semana S4, a una tasa de lixiviación de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ por semana (Tabla 9.6). Para la columna control ($\text{pH}_{\text{lix}}: 1,64$), se obtiene un máximo contenido de Cd en la S1 de $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$) y la tasa de lixiviación es igual que en las columnas enmendadas. Desde la semana S5 hasta el final de la semana S21 la evolución de los lixiviados muestra que se alcanzaron condiciones estables con contenidos en Cd cercanos a $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ en el control ($\text{pH}_{\text{lix}}: 2,1$) y columnas enmendadas ($\text{pH}_{\text{lix}}: 2,3$).

En el caso del Pb, su comportamiento muestra un efecto positivo en su inmovilización con la adición de lodo de mármol, tal y como muestran los máximos en las semanas S1 y S12. En los primeros lixiviados se alcanza un máximo en la columna control de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) y en las columnas de mármol de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), en ambos casos disminuyen ligeramente a una tasa de lixiviación de $0,4$ y $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, respectivamente, hasta alcanzar valores mínimos en la S5, para incrementar nuevamente hasta la S11 en ambos tratamientos.

En el período de las semanas S12 a S21, el control muestra una tendencia en aumento de la disolución del Pb, a una tasa de lixiviación incrementándose a una tasa de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ por semana, alcanzando un máximo de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) en la semana S21. Comparativamente las columnas enmendadas presentan una disminución en los contenidos de Pb, especialmente con la doble dosis. En el tratamiento de E. Residual el Pb disminuye paulatinamente desde $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ hasta $0,7 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en el E. Acumulativo incrementa hasta un máximo de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ en la S17 y desciende finalmente hasta $0,4 \text{ mg L}^{-1}$.

De la matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 9.7) se evidencia que la relación entre Cd-Pb no es significativa ($r=0,29$) en la columna control, y con la adición del mármol la relación cambia a negativa y poco significativa ($r=-0,46$). La evolución en los lixiviados con el tiempo, muestran que con el incremento del pH el Cd tiende a disminuir (Cd-pH: $r=-0,76$) mientras que el Pb aumenta su disolución (Pb-pH_{control}: $r=0,27$; Pb-pH_{mármol}: $r=0,59$). En relación con el resto de metales, el Pb muestra correlaciones muy débiles, mientras el Cd está bien relacionado en la columna control con Cu ($r=0,81$), As ($r=0,68$) y Zn ($r=0,65$), y en las columnas enmendadas se mantiene una fuerte correlación con As ($r=0,72$) y se hacen más fuertes con Fe ($r=0,78$) y Mn ($r=0,74$).

Tabla 9.6 Tasas de lixiviación para los metales analizados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en la columna control.

Tratamiento		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
		mg L ⁻¹ (sem)						
Dosis inicial	(S1-S11)	-1,37	-21,4	-0,20	-348,0	-3,01	-79,2	-2044
E. Residual	(S12-S21)	-0,003	2,42	-0,07	-4,21	-0,002	-0,32	-7,51
E. Acumtivo	(S12-S21)	-0,003	-0,005	0,14	-0,09	-0,002	-0,09	-6,00
Control	(S1-S11)	-1,26	-34,28	-0,40	-220,5	-2,26	-82,1	-3200
Control	(S12-S21)	0,002	4,11	0,17	-4,56	0,003	0,20	-11,70

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L⁻¹) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Figura 9.2. Evolución temporal del contenido de **Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe** en los lixiviados. Columnas enmendadas con lodo de mármol – Zona de Mazarrón. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=2); E. Residual (S12-S21)(n=1); E. Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

As: el comportamiento del As en los lixiviados es similar al que presentan Fe y Mn, pero con diferencias significativas en concentración, y con máximos en las primeras semanas de lixiviación. En la Figura 9.2 se observa que en las columnas con mármol se tienen concentraciones máximas de As en la S1 de $8,8 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$), y ligeramente superiores con respecto al control, $6,6 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Las concentraciones de As disminuyen abruptamente hasta la semana S4 a razón de $3,0$ y $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ cada semana en las columnas con mármol y control, respectivamente, hasta valores mínimos que tienden a condiciones estables hasta la semana S11, obteniéndose valores de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ en el control y $0,019 \text{ mg L}^{-1}$ en la dosis inicial de mármol.

Durante el período entre las semanas S12 a S21, el contenido de As en los lixiviados de las columnas enmendadas con E. Residual y E. Acumulativo permanecen en valores bajos y con tendencia a condiciones estables, con valores que oscilan entre $0,28\text{--}0,007 \text{ mg L}^{-1}$. Entre tanto, para el control se obtienen concentraciones ligeramente superiores en el rango $0,037\text{--}0,020 \text{ mg L}^{-1}$.

En la matriz de correlaciones se obtiene que el As exhibe fuertes relaciones con la CE de forma directa ($r=0,82$) y con el pH de forma inversa ($r=-0,77$), estas relaciones no sufren cambios apreciables tras la adición del lodo de mármol (Tabla 9.7). Por otro lado, se encuentra que el As presenta muy buena correlación y de forma positiva con el Fe, Mn y Zn (r : $0,84$; $0,83$ y $0,81$; respectivamente), y menos fuerte con Cu ($r=0,70$) y Cd ($r=0,68$). Tras la aplicación del mármol la relación del As con Fe, Mn y Cd se conserva, mientras que se hacen más débiles con Cu ($r=0,52$) y Zn ($r=0,64$). La correlación positiva existente entre el Fe y Mn con As podría tener su origen en un fenómeno de adsorción de As en los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, que son las especies mineralógicas dominantes en el proceso de meteorización de sulfuros en estos suelos mineros.

Fe - Mn: la evolución de la concentración de Fe y Mn en los lixiviados en función del tiempo se comporta de forma similar, con máximos en las primeras semanas y disminución rápidamente hasta la semana S4, en contenidos ligeramente superiores para las columnas control frente a las enmendadas, y 20 veces mayor la concentración de Fe respecto al Mn.

En el período de experimentación se presenta un comportamiento similar en el tiempo para las concentraciones de Fe y Mn en los lixiviados, como en la mayoría de los elementos metálicos, $\text{SO}_4^{=}$ y CE. Las concentraciones en Fe son mayores en los lixiviados en la columna control, mientras que en Mn son ligeramente superiores en las columnas enmendadas. En la Figura 9.2, entre las semanas S1-S11 de lixiviación con aplicación de dosis inicial de mármol se tienen concentraciones máximas en el que alcanzan un valor en Fe de 6614 mg L^{-1} (417 mg kg^{-1}) con lodo de mármol (pH_{lix} : 1,62), y en la columna control 6276 mg L^{-1} (700 mg kg^{-1}) (pH_{lix} : 1,64). Para el caso del Mn se alcanza una máxima concentración con mármol de 316 mg L^{-1} (31 mg kg^{-1}) frente a un valor de 308 mg L^{-1} (34 mg kg^{-1}) en la columna control.

Los contenidos de Fe y Mn disminuyen rápidamente y de forma significativa entre las semanas S1 y S4. Las tasas de lixiviación calculadas del comportamiento lineal en las primeras semanas disminuyen a razón de 3200 mg L^{-1} por semana para Fe, y 82 mg L^{-1} para Mn en la columna control, mientras que en las columnas enmendadas con mármol los valores son de Fe: 2044 mg L^{-1} y Mn: 79 mg L^{-1} por semana (Tabla 9.6).

A partir de la semana S5 las concentraciones en los lixiviados decrecen paulatinamente hasta conseguir, al final de la dosis inicial, S11, valores en Fe: 142 mg L^{-1} (17 mg kg^{-1}) y para Mn: $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en la columna control, mientras que en las columnas con mármol los contenidos son de 67 mg L^{-1} ($7,1 \text{ mg kg}^{-1}$) y $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) para Fe y Mn, respectivamente.

En los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo, entre las semanas S12 y S21, los contenidos de Fe y Mn en los lixiviados continúan en descenso paulatino con valores muy bajos comparados con los iniciales (S1-S4). En el E. Residual el contenido de Mn disminuye desde $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ y 71 mg L^{-1} en Fe a tasas de lixiviación muy bajas, alcanzando mínimos de $0,4$ y $15,5 \text{ mg L}^{-1}$ para Mn y Fe, respectivamente, en la última semana. En el caso del E. Acumulativo, se alcanzan mínimos ligeramente inferiores, de $0,2$ y 20 mg L^{-1} para Mn y Fe, respectivamente.

En la columna control los contenidos de Fe y Mn disminuyen a una tasa de lixiviación de $11,7 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente; y en la que se alcanzan

finalmente valores para Fe: 24 mg L⁻¹ (2,2 mg kg⁻¹) y para Mn: 0,9 mg L⁻¹ (0,1 mg kg⁻¹) en la semana S21. Estos resultados sugieren que relativamente se alcanzan condiciones estables al término del período de experimentación en las columnas enmendadas y en el control.

En la matriz de correlaciones (Tabla 9.7) se puede observar una fuerte relación positiva entre Fe-Mn en los lixiviados, con una correlación de $r=0,84$ ($p<0,001$) en las columnas control, y ligeramente se incrementa ($r=0,91$) por el efecto del mármol, así como también es más fuerte la relación Mn-CE ($r=0,87$). Por lo que se deduce que la rápida disolución de los sulfatos solubles de Fe y Mn remanentes en el suelo contribuyen significativamente a la disminución de la CE, y por lo tanto ligeros incrementos en pH, ya que la relación Zn-CE se hace más débil (desde $r=0,87$ a $r=0,58$), y un comportamiento inverso con el pH.

Tabla 9.7 Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh y metales en los lixiviados obtenidos desde las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol y en la columna control.

		pH	CE	Eh	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
CE	lm	-0,96*								
	c	-0,93*								
Eh	lm	-0,83*	0,80*							
	c	-0,79*	0,77*							
Cd	lm	-0,76*	0,77*	0,64*						
	c	-0,46	0,54	0,18						
Cu	lm	-0,42	0,48	0,38	0,47					
	c	-0,53	0,58	0,29	0,81*					
Pb	lm	0,59*	-0,56*	-0,75*	-0,40	-0,46				
	c	0,27	0,22	-0,60	0,29	0,40				
Zn	lm	-0,53*	0,58*	0,45	0,52*	0,95*	-0,09			
	c	-0,84*	0,87*	0,64*	0,65	0,80*	0,05			
Mn	lm	-0,83*	0,87*	0,70*	0,74*	0,63*	-0,38	0,77*		
	c	-0,79*	0,79*	0,56	0,56	0,59	0,09	0,81*		
Fe	lm	-0,93*	0,93*	0,72*	0,78*	0,51	0,44	0,65*	0,91*	
	c	-0,95*	0,96*	0,79*	0,50	0,55	-0,19	0,87*	0,84*	
As	lm	-0,80*	0,81*	0,50	0,72*	0,52*	-0,24	0,64*	0,79*	0,90*
	c	-0,77*	0,82*	0,52	0,68	0,70*	0,11	0,81*	0,83*	0,84*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a * $P<0,001$. lm: lodo de mármol (n = 42), c: control (n=21). Se ha considerado que existe una correlación significativa cuando r es mayor a 0,6.

En términos generales, la matriz Rho de Spearman muestra coeficientes de correlación significativos y de orden inverso entre el pH y la CE y Eh, y que se hacen

más fuertes con la aplicación del mármol. Las concentraciones de Zn, Mn, Fe y As en los lixiviados del control presentan una fuerte y negativa relación con el pH, y positiva con la CE, y en las columnas enmendadas se hacen débiles las relaciones pH-Zn-CE ($r=-0,53$ y $0,58$) ($p<0,001$); mientras que se vuelven significativas las correlaciones pH-Cd-CE ($r=-0,76$ y $0,77$) y se promueve una débil y contraria relación respecto a los demás metales entre pH-Pb-CE ($r=0,59$ y $-0,56$). De estas relaciones se puede interpretar que con ligeros incrementos del pH por adición del mármol se movilizan el Pb y Cd, y que sus aportes provienen de especies diferentes a los sulfatos fácilmente solubles de Pb, especies como $PbCl$ y Cd.

Con independencia de la aplicación del lodo de mármol las relaciones entre los metales Zn-Fe-Mn-As permanecen positivas y significativas, de igual modo entre Cu-Zn-As, mientras que el Pb no se relaciona con ninguno de los metales. Contrariamente, el Cd es el metal que tras la enmienda se hacen más fuertes sus relaciones con Fe ($r=0,78$) y Mn ($r=0,74$), mientras que se debilita con Zn.

La fuerte correlación entre el pH y la cantidad de As, Fe, Zn y Mn lixiviados en la columna control son probablemente un efecto combinado de la producción simultánea de protones y metales desde los procesos de meteorización de los sulfuros y los procesos de adsorción a la fase sólida (Ross 1994), y que tras la adición del lodo de mármol estos procesos pueden interrumpirse por incremento del pH, a excepción del Zn.

Con respecto a la relación entre la cantidad total lixiviada de sulfatos ($SO_4^{=}$) con el contenido de los metales en los lixiviados, se pueden analizar desde la representación gráfica de la Figura 9.3. El análisis de regresión lineal resalta que el Pb no presenta ninguna relación con los sulfatos tanto en la columna control como en las enmendadas, sin embargo, se nota que a las mismas concentraciones de sulfatos se tiene mayor contenido de Pb en los lixiviados del control. Por su parte, el análisis de regresión lineal para el Cu es similar en ambos tratamientos.

Las concentraciones de $SO_4^{=}$ en los lixiviados de la columna control mostraron una fuerte relación lineal positiva con Fe, Mn y Cd, con coeficiente de correlación $R^2=0,98$, seguidas en su orden para As y Cu ($R^2=0,95$), mientras el Zn exhibe una débil

tendencia lineal ($R^2=0,57$) y una estrecha correlación $\text{SO}_4^{=}$ - Zn ($r=0,88$). En la columnas enmendadas con lodo de las relaciones lineales se observan altos coeficientes de correlación para Cd y Zn ($R^2=0,94$) con las concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$, seguidos por Fe, As y Mn ($R^2=0,92$). Sin embargo, los contenidos de sulfatos no muestran buena relación con los metales tras la adición del mármol con $r<0,50$ ($p<0,001$). Del análisis de regresión lineal que relaciona las concentraciones de sulfatos y metales, Figura 9.3, también se puede inferir, de acuerdo con los valores de las pendientes, que los metales presentan una movilidad en la secuencia de mayor a menor $\text{Fe}>\text{Zn}>\text{Mn}>\text{Cu}>\text{As}>\text{Cd}>\text{Pb}$.

b) Cantidad acumulativa de metales

La cantidad acumulativa de metales (mg), en los lixiviados de las columnas de suelo control y enmendadas con lodo de mármol al final de los ensayos, se obtiene en función del tiempo y de la adición sucesiva de la cantidad lixiviada (Ruttens *et al.*, 2006; Pérez-de-Mora *et al.*, 2007). La cantidad de metal acumulado en cada lixiviación se obtuvo de multiplicar la concentración en los lixiviados (mg L^{-1}) por el volumen de lixiviado (L) obtenido en cada evento de lluvia semanal.

La cantidad acumulada de los metales en los lixiviados de las columnas enmendadas con lodo de mármol y el control se presenta en la Tabla 9.8, de forma separada para cada uno de los tratamientos de dosis inicial (S1-S11), y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21). Igualmente, se muestra el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada en las columnas enmendadas con respecto al control.

Tabla 9.8. Contenido acumulativo de metales (mg) en los lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en la columna control.

Tratamiento			mg acumulativos						
		n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
Control	(S1- S11)	1	7,08	245,84	12,02	1147	12,48	560	14909
Control	(S1 - S21)	1	7,30	266,70	25,95	1256	12,73	567	15372
Dosis inicial	(S1- S11)	2	6,49	150,91	3,53	1952	10,60	457	10232
E. Residual	(S1 - S21)	1	7,23	334,08	52,54	2524	11,44	494	12239
E. Acumtivo	(S1 - S21)	1	7,37	195,01	25,35	2061	11,42	482	12264
			% Reducción						
D. Inicial			8,3	38,6	70,7	-70,2	15,1	18,4	31,4
E. Residual			1,0	-25,3	-102,5	-101,0	10,1	12,8	20,4
E. Acumtivo			-1,1	26,9	2,3	-64,1	10,3	15,0	20,2

Al final de 11 semanas de ciclos húmedos/secos en las columnas enmendadas con lodo de mármol (12 %), se obtiene que el Zn es el único metal que incrementó un 70 % la cantidad acumulada en los lixiviados con respecto al control, y para el resto de metales analizados la adición de lodo de mármol supone una reducción en la cantidad lixiviada en un 71 % para el Pb, seguido por Cu (39%), Fe (31%), Mn (18%), As (15%) y Cd (8%). En la Figura 9.4 se puede observar como entre las semanas S1 y S5 se da la mayor acumulación de metales disueltos en los lixiviados, además las curvas del control y de las columnas enmendadas presentan leves incrementos tendiendo a alcanzar condiciones estables, y con mayor cantidad de metal lixiviado en el control que en las columnas enmendadas, a excepción del Zn que alcanza en la S11 un máximo de 1952 mg frente a 1147 mg en el control.

Figura 9.4.Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, Zona de Mazarrón. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

Al finalizar la experimentación, con los ensayos de E. Residual y con una nueva dosis de lodo de mármol en el E. Acumulativo, en la semana S21, se encontró que en las condiciones del E. Residual los mg acumulados incrementan en 100 % para Pb y Zn y un 25 % para el Cu respecto al contenido acumulado en el control, mientras que el resto de metales experimentan una reducción menor al 20 %, en su orden para Fe>Mn=As. En el ensayo de E. Acumulativo la cantidad acumulada de Zn supera en un 64 % lo obtenido en el control, mientras que los mg de Cd y Pb acumulado son similares al contenido en el control, y con muy pocas diferencias para Fe, Mn y As, los cuales se reducen en la misma proporción que en el E. Residual.

En la Figura 9.4 se observa la evolución de la masa acumulativa de los metales en los lixiviados de las columnas enmendadas con lodo de mármol y la control, y claramente muestra que aunque tienen gran diferencia en los mg acumulados, el comportamiento es similar en los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo para los metales Cd, As Mn y Fe. Esto sugiere que con la dosis inicial de lodo de mármol se obtiene una reducción en la cantidad de metal lixiviado comparado con el control, mostrando condiciones estables hasta la S21. Las curvas de seguimiento para el E. Residual y E. Acumulativo muestran una continuación de las condiciones de la dosis inicial de lodo y no hay diferencias significativas en el contenido acumulado de metales entre ellos. Por lo anterior, se puede decir que no se requiere de nueva dosis de lodo de mármol y que la dosis inicial podría estar sobreestimada para lograr el efecto en la reducción de la movilidad para los metales Cd, As, Mn y gradualmente para el Fe, pero no sucede lo mismo en el caso de Pb, Cu y Zn.

Para el caso del Zn, con el tiempo el efecto de la dosis inicial permanece en condiciones estables y con la adición de nueva dosis de lodo de mármol se incrementa la solubilización del Zn mientras que en la columna control tiende a la estabilidad.

El comportamiento para Pb y Cu es similar, el contenido en los lixiviados sigue incrementando gradualmente durante el E. Residual pero en cantidad inferior al control, y contrariamente con nueva dosis se incrementa significativamente su movilidad llegando a superar los mg acumulados en el control.

Estudios comparativos con nuestros resultados en los que se realizaron ensayos de lixiviación en suelos contaminados con metales aplicando diferentes enmiendas alcalinas muestran que no hay un patrón de comportamiento de los metales por el efecto de adición de este tipo de enmiendas.

Un comparativo con las reducciones obtenidas en la cantidad acumulada en los lixiviados puede hacerse con los estudios realizados por Álvarez-Ayuso y García Sánchez (2006) en columnas de lixiviación con la adición de Paligorskita en suelos contaminados con metales, quienes encontraron reducciones en Zn (52%), Cd (66%), Cu (59%) y Pb (50%).

En el siguiente esquema se muestra la movilidad de los metales en concentración y mg acumulados en los lixiviados:

	Por concentración	Por cantidad acumulativa
Control:	Fe>Zn>Mn>Cu> As>Cd>Pb	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>As>Cd
Dosisinicial:	Fe>Zn>Mn>Cu> As>Cd>Pb	Fe>Zn>Mn>Cu> As>Cd>Pb
E. Residual:	Fe>Zn>Cu> Pb>Mn>Cd=As	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>As>Cd
E. Acumtvo:	Fe>Zn>Cu> Mn=Pb>Cd=As	Fe>Zn>Mn>Cu> Pb>As>Cd

9.1.2.3 Cationes y Aniones

Con el fin de analizar los cambios en la composición de los lixiviados con el tiempo tanto en las columnas enmendadas como en la columna control, en la Tabla 9.9 se resumen las concentraciones de los cationes y aniones obtenidos para el primer evento de lluvia (S1) y al final del tratamiento de dosis inicial de lodo de mármol (S11), y al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo en la semana S21.

La composición de los lixiviados en las primeras semanas evidencia las altas concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$, producto de la oxidación de sulfuros, en comparación con los cloruros y cationes analizados, mostrando una disminución significativa en el contenido en función del tiempo, y siendo siempre superiores las concentraciones en la columna control con respecto a las columnas enmendadas con lodo de mármol.

Tabla 9.9 Concentraciones de cationes y aniones en lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol.

Tratamiento		Cationes y Aniones, mg L ⁻¹						
	n	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	
Control	S1	1	162	5,35	17,66	342	40651	265
Dosis inicial	2	134 (13)	23,31 (9,8)	17,85 (4,2)	379 (51)	29235 (713)	74,9 (0,3)	
Control	S11	1	12,34	5,07	565	1,68	3736	29,1
Dosis inicial	2	9,60 (1,7)	3,92 (1,8)	563 (1,3)	9,38 (0,7)	1553 (177)	6,14 (1,5)	
Control	S21	1	6,07	2,09	590	3,19	2653	12,2
E. Residual	1	6,33	0,82	572	3,63	2170	4,87	
E. Acumulativo	1	10,41	0,27	579	5,13	9552	4,05	

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

En el período de lixiviación de las semanas S1 a S11, dosis inicial, se observa la tendencia a incrementar las concentraciones liberadas de Ca y en valores muy similares en el control y la columna enmendada. Por su parte, los contenidos de Na y Mg disminuyen significativamente tanto en las columnas enmendadas como en el control. Un comportamiento diferente exhibe el Na y los Cl⁻, los cuales presentan concentraciones bajas y disminuyen en todos los tratamientos. Para los SO₄⁼ se tiene un comportamiento diferente a los demás iones, en el sentido en que lixivian en altas concentraciones en la semana S1, siendo 1,5 veces mayor en el control que en las columnas enmendadas con lodo de mármol y disminuyen en la misma relación hasta la semana S11.

Los resultados obtenidos al cabo de 21 semanas de seguimiento muestran que SO₄⁼ y Ca son los iones que permanecen en altas concentraciones en los lixiviados, y con la adición de lodo de mármol no se observa un aporte significativo de Ca por la disolución de carbonatos comparado con las concentración de Ca lixiviado en el control. Para los sulfatos, se obtienen concentraciones superiores en el control pero con poca diferencia con respecto al E. Residual, contrariamente en el E. Acumulativo se tiene que los SO₄⁼ sobrepasan en 3,5 veces el contenido con respecto al control. Las concentraciones de Na, K, Mg y Cl⁻ alcanzan valores bajos y similares al control.

De acuerdo con los valores estipulados para la calidad de aguas pre-potables (Directiva 98/83/CE) en cuanto a iones y cationes: K(10), Mg(50), Na(200), Ca(250), Cl⁻ (250) y SO₄⁼ (250) en mg L⁻¹, si comparamos las concentraciones obtenidas al final

de los experimentos encontramos que para el Ca se superan en 2 órdenes de magnitud y para el contenido de $\text{SO}_4^{=}$ se sobrepasa en más de 4 veces en el control y en los ensayos de E. Residual y 38 veces en el E. Acumulativo.

a) Evolución de la concentración de cationes y aniones

Para el análisis de la evolución de las concentraciones de cationes y aniones en los lixiviados en función del tiempo durante todas las semanas de simulación de precipitación, se presentan las curvas para cada uno de los elementos analizados en la Figura 9.5. La evolución temporal muestra que los $\text{SO}_4^{=}$, Mg y Cl^- marcan un comportamiento similar en todos los tratamientos con máximos en el primer ciclo (S1) y disminuyen rápidamente hasta alcanzar condiciones estables en todos los tratamientos; contrariamente el Ca es el elemento que exhibe un incremento gradual en el control y en las columnas enmendadas superando las concentraciones del control. En el caso de Na y K se presentan altibajos en las concentraciones durante todo el período de experimentación.

En coherencia con las concentraciones (mg L^{-1}) observadas en las curvas de lixiviación se tiene una secuencia de solubilidad en los cationes dada por: $\text{SO}_4^{=}>\text{Ca}>\text{Mg}>\text{Cl}^->\text{Na}>\text{K}$.

Los iones $\text{SO}_4^{=}$, Cl^- y Mg siguieron un comportamiento asintótico similar al que presenta la CE, y la relación entre ellos bajo las condiciones del control y las columnas enmendadas se puede visualizar mediante la matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 9.11). En la cual se tiene que la conductividad eléctrica exhibe coeficientes positivos y de gran significancia entre Cl^- -CE ($r=0,85$; $r=0,78$) para las columnas enmendadas con lodo de mármol y la control, respectivamente, mientras que la relación entre $\text{SO}_4^{=}$ -CE es bastante significativa en el control ($r=0,99$) ($P<0,001$), ésta se torna débil y poco significativa tras la adición del lodo de mármol ($r=0,30$). De forma inversa se da la correlación entre Mg-CE ($r=0,92$) ya que con la adición del mármol se vuelve muy significativa frente al control ($r=0,63$).

Figura 9.5. Evolución temporal del contenido de **Ca**, **Na**, **K**, **Mg**, **SO₄** y **Cl** en los lixiviados. Columnas enmendadas con *lodo de mármol* – Zona Mazarrón. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=2); E. Residual (S12-S21)(n=1); E. Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para los diferentes elementos.

Na – K: son los cationes que se liberan en los lixiviados en menor concentración, siendo el Na más estable desde la semana S6 y permanece en bajas concentraciones en todos los tratamientos. Por su parte, el K presenta máximos y mínimos durante todo el período de ensayos tanto en el control como en las columnas enmendadas, y finalmente tiende a concentraciones fluctuantes, siempre en concentraciones más altas en el control (Figura 9.5).

Los coeficientes de correlación de la matriz Rho de Spearman (Tabla 9.11) muestran que la relación es poco significativa con la adición del mármol entre Na-K ($r=0,54$). No obstante se obtiene un coeficiente de correlación positivo y ligeramente significativo para Na-CE ($r=0,79$) y K-CE ($r=0,61$). De forma inversa, se alcanza una correlación negativa y poco significativa con el Na-pH ($r=-0,77$) y K-pH ($r=-0,54$).

En el tratamiento de dosis inicial, S1-S11, la máxima concentración de Na en los lixiviados se da en la semana S4 con 170 mg L^{-1} ($6,6 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) y para el K se alcanza en la S7 con 24 mg L^{-1} ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) en las columnas con mármol ($\text{pH}_{\text{lix}}: 2,3$), en tanto que en la columna control, ($\text{pH}_{\text{lix}}: 2,4$), los máximos para Na y K se alcanzan en la misma semana S3 con 221 mg L^{-1} y 32 mg L^{-1} , respectivamente

En la Tabla 9.10 se observa que para las primeras semanas de la dosis inicial de lodo donde lixivía el mayor contenido de Na ocurre a una tasa de 70 mg L^{-1} por semana y de forma paralela en el control a una tasa de 106 mg L^{-1} por semana. Contrariamente el K muestra que su disolución en los lixiviados se hace paulatinamente a una tasa de lixiviación de 6 mg L^{-1} por semana en el lodo y a razón de 14 mg L^{-1} por semana durante toda la experimentación.

En el ensayo de E. Residual y con la aplicación de una doble dosis de mármol, las concentraciones de Na y K continúan lixiviando a bajas concentraciones, pero con valores más altos en el control. Lo que puede estar indicando que no estaría ocurriendo la disolución de fases secundarias de los minerales ricos en Na y K, y que los aportes iniciales a los lixiviados proceden de las formas solubles almacenadas en el suelo minero. Para el período entre las semanas S12 a S21, se presentan en los lixiviados bajas concentraciones y fluctuantes para Na y K. Para el Na se obtienen máximos de 29 y $12,7 \text{ mg L}^{-1}$ en el E. Residual y E. Acumulativo, respectivamente, y con tasa de lixiviación de 1 mg L^{-1} por semana (Tabla 9.10). El control presenta un máximo para Na de 28 mg L^{-1} . En el caso del K, se alcanza un valor máximo de 18 mg L^{-1} en el E. Acumulativo y declina gradualmente a razón 5 mg L^{-1} , mientras en el control el valor más alto ocurre en la S14 con 32 mg L^{-1} y disminuye hasta valores similares a las columnas enmendadas.

Tabla 9.10. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y la columna control.

Tratamiento	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
	mg L ⁻¹ (sem)					
Dosis inicial (S1-S11)	-70,80	-6,15	115,2	-101,4	-6800	-12,00
E. Residual (S12-S21)	-1,30	-0,77	20,56	-0,51	-493	-0,60
E. Acumtivo (S12-S21)	-1,03	-5,50	11,20	-0,19	2137	-2,70
Control (S1-S11)	-106,4	-14,20	82,40	-108,2	-9428	-79,00
Control (S12-S21)	-8,80	-12,55	3,00	0,13	-181	-5,90

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L⁻¹) vs tiempo (sem) para cada elemento.

Ca – Mg: estos elementos presenta una evolución en el tiempo de forma inversa, mientras el calcio aumenta rápidamente en las primeras semanas en las columnas control y enmendadas, el magnesio decrece, y para el Ca y Mg las concentraciones son ligeramente inferiores en la columna control (Figura 9.5).

Esta relación inversa también se evidencia con una correlación negativa moderada ($r=-0,63$) y la cual se mejora significativamente tras la aplicación del mármol ($r=-0,80$). El Ca y Mg presentan una relación antagónica con la CE y el pH. En el control la relación Ca-CE ($r=-0,99$) ($P<0,001$) es negativa y fuerte y disminuye con la adición del mármol ($r=-0,85$), mientras que la relación es positiva y fuerte para Ca-pH ($r=0,94$) y disminuye con el mármol ($r=0,82$). Para el caso del Mg, la relación Mg-CE ($r=0,63$) se mejora con la adición del mármol a una relación fuerte y positiva ($r=0,92$) y para la relación débil y negativa entre Mg-pH ($r=-0,58$) se mejoró con lodo de mármol ($r=-0,94$) (Tabla 9.10).

Durante los ensayos de dosis inicial, S11-S11, Figura 9.5, la concentración de Ca se incrementa rápidamente hasta la S6 alcanzando un valor de 520 mg L⁻¹ (41 mg kg⁻¹ suelo) a una tasa de lixiviación de 115 mg L⁻¹ por semana (Tabla 9.10), y en el Control se tiene un máximo de 398 mg L⁻¹ y el Ca lixivia a razón de 82 mg L⁻¹ por semana. A partir de la S7 la concentración de Ca en los lixiviados de las columnas control y con mármol siguen incrementando gradualmente hasta valores alrededor de 560 mg L⁻¹ en la semana S11.

Desde la semana S12, las concentraciones de Ca en los lixiviados permanecen en valores similares para los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo y en el control, como se observa gráficamente, se alcanzan condiciones estables en concentraciones de $580 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ (59 mg kg^{-1} suelo), a una tasa de lixiviación por semana de 20 mg L^{-1} en el E. Residual, 11 mg L^{-1} en el E. Acumulativo y 3 mg L^{-1} en el Control.

De forma contraria a lo que ocurría con el calcio, se muestra la evolución del contenido de Mg en los lixiviados, el cual presenta las máximas concentraciones al inicio de los ensayos de dosis inicial de lodo de mármol y declinaron sobre las primeras 5 semanas a niveles relativamente constantes, ligeramente inferiores en el control.

La concentración máxima de Mg para la dosis inicial de lodo de mármol en la S1 corresponde a 379 mg L^{-1} (36 mg kg^{-1} suelo) y para el control de 342 mg L^{-1} , y en ambos tratamientos el contenido de Mg en los lixiviados decrece gradualmente hasta la semana S5 a una tasa de lixiviación de 100 mg L^{-1} por semana, y a partir de esta semana disminuían lentamente a valores muy bajos cercanos a 9 mg L^{-1} indicando que se alcanzan condiciones estables al final de la dosis inicial. Tras la aplicación de nueva dosis de lodo para el ensayo de E. Acumulativo no se observan cambios sustanciales en la concentración de Mg, como tampoco en el E. Residual y la columna control, y en todos los tratamientos fluctúa en 4 mg L^{-1} .

$\text{SO}_4^{=}$ – Cl^- : la evolución en el tiempo de la concentración de sulfatos y cloruros muestran que desde el inicio de los ensayos se da el máximo aporte de estos iones a los lixiviados por efecto de la disolución de las formas fácilmente solubles almacenadas con anterioridad en el suelo minero. Se observa una diferencia significativa en la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- tanto en la columna control como en las enmendadas, siendo moderadamente superiores en el control. Los coeficientes de correlación de la matriz Rho de Spearman, Tabla 9.10, muestran que entre los iones $\text{SO}_4^{=}$ - Cl^- se da una relación positiva y significativa ($r=0,78$) y con la adición del lodo de mármol la relación se debilita ($r=0,49$).

Las altas concentraciones de sulfatos, así como las de Fe, en las primeras semanas de obtención de lixiviados indican que puede darse la disolución de oxi-hidróxidos y

sulfatos de Fe fácilmente solubles debido a la acidez remanente en el perfil del suelo. La evolución temporal del contenido de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados muestran un comportamiento similar de la CE y el Fe, en cuyas curvas se observan valores muy altos en lixiviados y decrecen abruptamente hasta la S5, para continuar en concentraciones relativamente constantes.

Con la disminución del contenido de sulfatos disminuyen paralelamente la CE y el contenido de Fe. Este comportamiento puede confirmarse analizando los coeficientes de correlación obtenidos en los lixiviados de las columnas enmendadas y el control. Para las condiciones del control se tienen relaciones positivas y significativas para $\text{SO}_4^{=}$ -CE ($r=0,99$) ($P<0,001$) y para $\text{SO}_4^{=}$ -Fe un $r=0,98$, que indican que con el incremento del contenido de sulfatos y hierro en los lixiviados se incrementa la conductividad eléctrica y disminuye el pH ($\text{SO}_4^{=}$, Fe - pH, $r=-0,95$); y tras la adición del lodo de mármol estas relaciones muestran ser positivas y poco significativas entre $\text{SO}_4^{=}$ -Fe y $\text{SO}_4^{=}$ -CE y negativa entre $\text{SO}_4^{=}$ -pH con coeficiente cercanos a $r=0,25$.

La estrecha relación entre sulfatos con el Fe y CE también se confirma por los coeficientes de correlación encontrados, los cuales son muy significativos y positivos teniendo para la relación $\text{SO}_4^{=}$ -CE un $r=0,99$ ($P<0,001$) y para $\text{SO}_4^{=}$ -Fe un $r=0,98$ ($P<0,001$), lo que indica que se presenta una relación lineal entre ellos (Tabla 9.12). Por otra parte, los iones sulfato y cloruros, de modo opuesto que con la CE, muestran una correlación negativa con el pH, reduciéndose con la adición del purín. Se encuentran coeficientes de correlación entre $\text{SO}_4^{=}$ -pH de $r=-0,95$ y para Cl^- -pH un $r=-0,81$.

Durante el período de la dosis inicial, la lixiviación de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- ocurre a altas concentraciones y de forma rápida en las 5 primeras semanas, encontrándose tasas de lixiviación muy altas y superiores en las columnas control comparados con las enmendadas con mármol (Tabla 9.10). Los $\text{SO}_4^{=}$ se liberan a altas concentraciones en la semana S1, con un máximo de $29\,234\text{ mg L}^{-1}$ (1836 mg kg^{-1} suelo) y a una tasa de lixiviación de 6800 mg L^{-1} por semana, y para el control se encontró que la máxima concentración de sulfatos en lixiviados también se da en la S1 pero significativamente mayor, alcanzando $40\,651\text{ mg L}^{-1}$ (4533 mg kg^{-1} suelo) a razón de 9428 mg L^{-1} por semana.

En el caso de los cloruros, muestran comportamiento similar a los sulfatos pero en concentraciones significativamente inferiores, en la columna control se presenta la máxima concentración en la S1 de $265 \text{ mg Cl}^- \text{ L}^{-1}$ (30 mg kg^{-1}) y se liberan a una tasa de 79 mg L^{-1} por semana, y en las columnas enmendadas se obtiene un máximo de 75 mg L^{-1} (5 mg kg^{-1}) a una baja tasa de lixiviación (Tabla 9.10).

Para los ensayos de E. Residual y E Acumulativo, entre las semanas S12–S21, se observa que la lixiviación de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- disminuye gradualmente y tienden a permanecer en valores con pocas variaciones, y en concentraciones altas para los sulfatos, 2700 mg L^{-1} en el control y 2100 mg L^{-1} en el E. Residual y con la adición de doble dosis de lodo se incrementan la lixiviación de sulfatos en 6500 mg L^{-1} . En el caso de los cloruros el contenido en lixiviados disminuyen a concentraciones muy bajas en todos los tratamientos a valores $\sim 6 \text{ mg L}^{-1}$ en las columnas enmendadas y $\sim 12 \text{ mg L}^{-1}$ en el control.

Los resultados de los lixiviados con bajos pHs, la alta conductividad y el alto contenido de sulfatos en los lixiviados evidencian que se da un lavado de sulfatos fácilmente solubles almacenados en el perfil de la columna, y por otro lado, que con la adición del lodo de mármol se están inhibiendo procesos de oxidación de sulfuros metálicos en la capa superficial enmendada en condiciones de ciclos húmedos/seco de los ensayos. Así como también, la disolución de CaCO_3 desde el lodo de mármol estaría dando lugar a la formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), como lo muestra el modelo geoquímico de los lixiviados con $\text{IS} < 0$ que muestran tendencia a la disolución del yeso precipitado (Tabla 9.31), el cual puede retardar o reducir la lixiviación de sulfatos y la efectividad de CaCO_3 .

El efecto de neutralización del suelo repercute en la disminución de la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ en la solución del suelo como una consecuencia del incremento del pH y precipitación de parte de sulfatos solubles como el CaSO_4 (Komnitsas *et al.*, 2004). Sin embargo, las concentraciones de sulfatos continúan altas y similares al control debido posiblemente a que los sulfatos y óxidos de Fe insolubles estarían recubriendo los granos de mármol y reducen su área de superficie efectiva para reaccionar con la solución ácida del suelo (Catalan *et al.*, 2002).

En resumen, la matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 9.11) obtenida para el comportamiento de los cationes y aniones en los lixiviados de la columna control y las enmendadas, muestran que el Ca es el único elemento que exhibe una correlación negativa y significativa con la conductividad eléctrica tanto en el control Ca-CE ($r=-0,99$) como en las columnas enmendadas, $r=-0,85$, y por otro lado exhibe una fuerte relación positiva con pH y moderadamente negativa con el Eh.

Se observa cambios significativos de las relaciones entre elementos por efectos de adición del lodo de mármol, en donde se mejoran los coeficientes de correlación entre Mg-Na y Mg-Ca en $r=0,80$ ($p<0,001$) y se tiene relación significativa para mejorar las condiciones de acidez y salinidad por incremento en coeficientes entre Mg-pH ($r=-0,94$), Mg-Eh ($r=0,75$) y Mg-CE ($r=-0,92$). Caso contrario ocurre con los sulfatos, donde el efecto del lodo de mármol hace que las relaciones sean menos significativas entre SO_4^{2-} -Ca ($r=-0,28$); SO_4^{2-} - Cl^- ($r=0,49$); SO_4^{2-} -Mg ($r=0,28$); y las condiciones de acidez y conductividad en la solución del suelo también se ven mejoradas por efecto de la disminución del contenido de sulfatos, como indica la débil relación entre SO_4^{2-} -pH ($r=-0,27$); SO_4^{2-} -Eh ($r=0,20$) y SO_4^{2-} -CE ($r=0,30$).

En general, las condiciones de pH, CE y Eh en la solución del suelo están controladas por la presencia de sales hidratadas de fácil disolución, y tras la adición de lodo de mármol se tiende a reducir su formación desde la oxidación de sulfuros. Este comportamiento se corrobora al observar los coeficientes de correlación positivos y más significativos con la conductividad eléctrica CE-Mg ($r=0,92$), CE-Na ($r=0,79$), CE-K ($r=0,61$), CE- Cl^- ($r=0,85$), lo que indica que al disminuir estos iones en solución se favorecerá el incremento del pH.

Tabla 9.11. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y la columna control.

		pH	CE	Eh	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼
CE	lm	-0,96*							
	c	-0,93*							
Eh	lm	-0,83*	0,80*						
	c	-0,79*	0,77*						
Na	lm	-0,77*	0,79*	0,63*					
	c	-0,53	0,62	-0,49					
K	lm	-0,54*	0,61*	0,44	0,54*				
	c	-0,25	0,18	0,18	-0,05				
Ca	lm	0,82*	-0,85*	-0,71*	-0,77*	-0,59*			
	c	0,94*	-0,99*	-0,79*	-0,58	-0,23			
Mg	lm	-0,94*	0,92*	0,75*	0,82*	0,52*	-0,80*		
	c	-0,58	0,63	0,34	0,52	-0,03	-0,63		
SO₄⁼	lm	-0,27	0,30	0,20	0,30	0,08	-0,28	0,28	
	c	-0,95*	0,99*	0,78*	0,59	0,24	-0,98*	0,67	
Cl⁻	lm	-0,79*	0,85*	0,66*	0,67*	0,62*	-0,76*	0,71*	0,49
	c	-0,81*	0,78*	0,67	0,41	0,29	-0,84*	0,58	0,78*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos con * $P < 0,001$).
lm: lodo de mármol (n = 42), c: control (n=21). Se ha considerado que existe una correlación significativa cuando r es mayor a 0,6.

b) Cantidad acumulativa de cationes y aniones

La Tabla 9.12 muestra el contenido total acumulado (mg) de cationes y aniones que se lixivia en función del volumen de lixiviados generados desde las columnas enmendadas con purín y la control durante el período de dosis inicial (S1-S11) de adición de purín y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21), así como el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control.

Comparando la cantidad total lixiviada (mg acumulados) para cada uno de los aniones durante el periodo de experimentación se tiene que tras la aplicación del lodo de mármol se presentan reducciones significativas con respecto a lo acumulado en el control sólo en el ensayo de dosis inicial, en el que se reducen los SO₄⁼ en un 50 %, Cl⁻ (60 %) y Na (9,8 %), lo cual también se puede observar claramente en la Figura 9.6.

Tabla 9.12. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control.

Tratamiento			mg acumulativos					
		n	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
Control	(S1- S11)	1	424	64	2862	655	111665	609
Control	(S1 - S21)	1	514	131	7542	674	136000	708
Dosis inicial	(S1- S11)	2	382	65	3423	720	56931	244
E. Residual	(S1- S21)	1	844	186	28560	993	245009	602
E. Acumtivo	(S1 - S21)	1	694	176	29047	1161	215870	708
			% Reducción					
Dosis inicial			9,8	-2,1	-19,6	-10,0	49,0	60,0
E. Residual			-64,3	-42,2	-278,7	-47,3	-80,2	15,0
E. Acumtivo			-35,1	-34,4	-285,1	-72,2	-58,7	0,1

La cantidad acumulativa se determinó como la adición sucesiva del producto de la concentración y el volumen en los lixiviados en cada semana durante el período de la experimentación. Cantidad acumulada entre S1-S11; cantidad acumulada entre S12-S21 para cada tratamiento.

La evolución de la cantidad acumulativa en los lixiviados en función del tiempo de experimentación de 21 semanas se muestra en la Figura 9.6, y en la que se puede observar que durante el ensayo de dosis inicial (S1-S12) la cantidad acumulada en los lixiviados de la columna control superan significativamente los contenidos de Cl⁻, SO₄⁼, y Na, y la cantidad acumulada para Ca, Mg y K es muy parecida, con respecto a las columnas enmendadas. Después de 12 semanas de episodios húmedos/secos, en el E. Residual y el E. Acumulativo, se observa un incremento significativo con respecto al control para Ca, Mg, SO₄⁼ y Na, debido a que los principales productos de la disolución de carbonatos en el lodo de mármol son Ca y Mg, los cuales se encuentran en exceso y son lavados a través del perfil antes de reaccionar con la acidez del suelo.

La tendencia a la movilidad de los aniones se muestra en el siguiente esquema comparativo:

	Por concentración	Por cantidad acumulativa
Control	SO ₄ ⁼ >>Ca >Mg >Cl ⁻ =Na> K	SO ₄ ⁼ >Ca >Cl ⁻ >Mg >Na> K
Dosis inicial	SO ₄ ⁼ >>Ca>Mg >Na >Cl ⁻ > K	SO ₄ ⁼ >Ca>Mg> Na >Cl ⁻ > K
E. Residual	SO ₄ ⁼ >>Ca >Na> Cl ⁻ > Mg>K	SO ₄ ⁼ > Ca >Mg > Na>Cl ⁻ >K
E. Acumtivo	SO ₄ ⁼ >>Ca >Mg > Cl ⁻ > Na>K	SO ₄ ⁼ > Ca >Mg > Cl ⁻ = Na> K

Figura 9.6. Evolución de la cantidad acumulativa de cationes y aniones en lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, Zona de *Mazarrón*. Tratamientos: Dosis inicial (S1-S11)(n=2); Efecto Residual (S12-S21)(n=1); Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1).

9.1.3. Evolución del suelo superficial (0-10cm) en las columnas de lixiviación – Zona de Mazarrón

Finalizados los ensayos de lixiviación de los 21 episodios de simulación de agua de lluvia se realiza la caracterización del perfil de suelo en las columnas control y enmendadas con lodo de mármol. El análisis de los diferentes parámetros relativos a la calidad del suelo se muestra a continuación para momentos concretos del período de los ensayos de lixiviación. Estos corresponden a la semana S1, en la cual se ha realizado el primer evento de lluvia sobre el suelo enmendado con una dosis inicial de purín ($n=3$) y el control ($n=1$), la semana S11 en la que finaliza el tratamiento de dosis inicial y se continúa con los tratamientos de Efecto Residual y Acumulativo, y en la semana S21 cuando finalizan los eventos de lixiviación en el tratamiento de Efecto Residual, que es la continuación de la dosis inicial en el tiempo, y el tratamiento de Efecto Acumulativo, con nueva dosis de aplicación de lodo de mármol. Los datos completos se presentan en detalle en el Anexo IV-2.

a) *pH, CE, Eh y Carbonatos*

En la Tabla 9.13 se observa el efecto inmediato de la neutralización del suelo por la adición del lodo de mármol, en la mezcla inicial el pH en el suelo superficial aumenta desde 2,09 a 6,88, y con el primer evento de lluvia, en que se promueve la disolución de CaCO_3 , incrementa a un valor de $\text{pH}=7,64$, y en los episodios sucesivos se promueve la reacción de los carbonatos con la acidez almacenada en el suelo. Un análisis de las variaciones del pH en los tratamientos muestra que es suficiente la dosis inicial de 12% para mantener un “efecto alcalino” para neutralizar la acidez remanente y la potencial, puesto que sólo fue consumido un 3,5 % de carbonatos adicionado para alcanzar un $\text{pH}=7,7$ en el E. Residual, y a las 21 semanas se obtiene un pH similar en los Efectos Residual y Acumulativo quedando un gran cantidad en exceso.

Con respecto a la columna control, la curva del pH en la Figura 9.7 muestra, en el primer evento de lixiviación, que el pH mínimo del suelo es generado por la existencia de productos de oxidación que dan lugar a depósitos transitorios de acidez, que se libera tras el lavado sucesivo originando pHs de 2, que se mantienen por un período de 13

semanas, luego se dan ligeros incrementos tendiendo a condiciones estables en valores alrededor de 3 unidades de pH.

Tabla 9.13. pH, CE, Eh, nitrógeno total y carbonatos en el suelo (0-10cm), obtenidos en las semanas S1, S11, S21, zona Mazarrón.

Tratamiento		pH	CE	Eh	Ntot	CaCO ₃
	n	H ₂ O	dS m ⁻¹	mV	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹
Lodo de mármol	1	8,39	1,60	160	0,13	975
Suelo original	2	2,09 (0,05)	3,89 (0,31)	587 (103)	0,0	0,0
Suelo orig. + LodoM	2	6,88 (0,02)	2,65 (0,31)	192 (21)	0,0	101 (2,8)
Suelo Control	1	2,09	5,29	537	0,0	0,0
Control	S1	1	2,11	3,10	0,0	0,0
Dosis inicial	2	7,64 (0,01)	2,27 (0,02)	144 (30)	0,10 (0,07)	99 (4,3)
Control	S11	1	2,30	1,61	0,0	0,0
Dosis inicial	2	7,77 (0,01)	1,06 (0,35)	130 (11)	0,0	92 (0,2)
Control	S21	1	3,06	1,07	0,01	0,0
E. Residual	1	7,65	1,65	156	0,0	85
E. Acumulativo	1	7,64	1,60	186	0,03	161

CE: Conductividad eléctrica; Eh: potencial redox. Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), E. Acumulativo (S12-S21). Zona de Mazarrón.

Figura 9.7. Evolución temporal del pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol tras los eventos de lixiviación. Zona Mazarrón. Sorig: suelo original, Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=2), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1).

El comportamiento de la conductividad eléctrica (CE) del suelo en superficie muestra una disminución gradual en el control y columnas enmendadas con la aplicación de eventos de lluvia, lo que evidencia la disolución de las sales fácilmente solubles en episodios de lluvia, y en caso contrario, en épocas secas estas sales migran a la superficie formando costras salinas o eflorescencias salinas.

La CE en la mezcla inicial con lodo se reduce desde 3,89 hasta 2,65 dSm⁻¹ y el control inicia en 5,3 dSm⁻¹, con los sucesivos eventos de lluvia en 11 semanas la CE disminuye gradualmente y se obtiene que se da una gran lixiviación de sales en el control pasando de 5,3 a 1,6 dSm⁻¹ y sigue disminuyendo en el tiempo hasta condiciones de baja salinidad. En la columna de mármol la disolución de sales es mucho menor, desde 2,65 a 1,0 dSm⁻¹ hasta la semana S11, pero tiende a incrementarse la CE en el E. Residual y con nueva dosis de mármol hasta niveles de 1,6 dSm⁻¹.

En cuanto a las condiciones oxido-reductoras (Eh), gráficamente se visualiza que prevalecen condiciones oxidantes en la columna control (520-460mV), durante las 21 semanas de simulación de lluvia, mientras que en las columnas enmendadas se favorecen condiciones moderadamente reductoras en el rango 140-225mV en los tratamientos de E. Residual y Acumulativo.

b) Contenido pseudo-total de metales

El efecto de la aplicación del lodo de mármol sobre la concentración de los metales se resume en la Tabla 9.14, y muestra que en condiciones ligeramente alcalinas (pH~7,7) en el suelo enmendado sólo se ve incrementado el contenido total de Zn en cerca del 15% con respecto al control en todos los tratamientos. Contrariamente para Cd, Cu y Pb ocurre una inmovilización por procesos de adsorción o co-precipitación, disminuyéndose el contenido total con la adición del lodo pero responden de modo diferente a las dosis aplicadas (dosis inicial y E. Acumulativo). Por otro lado, la reducción en el contenido total observado para Cd, Cu y Pb podría ser causado por la homogenización del suelo y el efecto de dilución con el aporte del lodo de mármol.

En el caso del Cd, en la columna control bajo condiciones ácidas, se reduce en un 95 % el contenido total pasando a su forma biodisponible (2,12 mg kg⁻¹) aumentándose

su toxicidad, mientras en las columnas con una dosis inicial de mármol se reduce un 25 % el contenido total, como también se reduce con el tiempo en el E. Residual 69 %, y con nueva dosis en el E. Acumulativo, se obtiene una inmovilización del Cd en 67 %.

Para Cu y Pb se obtiene una mejor reducción del contenido total con el incremento de la dosis de lodo, en el E. Acumulativo, período en el que disminuyen en un 52 % y 62 %, respectivamente.

Tabla 9.14. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol.

Tratamiento		pH	Cd	Cu	Pb	Zn
mg kg ⁻¹						
Lodo de mármol		8,39	1,64	6,69	6,24	2,74
Control inicial		2,09	2,63	288	17599	2555
Control final	S21	3,06	0,12	190	14437	2518
Dosis inicial	S11	7,77	2,01	165	9435	2933
E. Residual	S21	7,65	0,81	190	13712	2866
E. Acumtvo	S21	7,64	0,88	139	6775	2906
Cf/Ci	Control		0,05	0,66	0,82	0,99
	Dosis inicial		0,76	0,57	0,54	1,15
	E. Residual		0,31	0,66	0,78	1,12
	E. Acumtvo		0,33	0,48	0,38	1,14

Figura 9.8. Evolución de la concentración total de Cd, Cu, Pb, Zn en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol tras los eventos de lixiviación. Zona Mazarrón: Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=2), Efecto Residual (S12-S21)(n=1), Efecto Acumulativo (S12-S21)(n=1).

Basados en la concentración total de los metales, los umbrales de toxicidad propuestos por Tiején (1975), Kabata-Pendias y Pendias (1984) y Ross (1994) son para Cd_{tot} (8), Cu_{tot} (125) Pb_{tot} (400) y Zn_{tot} (400) en $mg\ kg^{-1}$, y al comparar los resultados obtenidos en la semana S21 al final de los ensayos se puede decir que la adición del lodo de mármol reduce los riesgos de fitotoxicidad para Cu y Cd, y se mantienen los riesgos para Pb y Zn.

La evolución en el contenido total de metales en cada semana de experimentación se presenta en la Figura 9.8, donde se observa que el Zn aumenta su solubilidad con el incremento del pH (7,7) con la adición del lodo de mármol. Lo cual se ve reflejado en los pulsos de concentración de Zn con un máximo de $3700\ mg\ kg^{-1}$ en el E. Residual y en la doble dosis un máximo de $3100\ mg\ kg^{-1}$; mientras en el control se alcanza $2900\ mg\ kg^{-1}$.

El contenido total de Pb y Cu muestra un comportamiento similar en respuesta a la aplicación de lodo, la evolución en el contenido total muestra que en la mayor parte del período de experimentación los contenidos en el control superaron con diferencia significativa la cantidad total en las columnas enmendadas, mostrando una tendencia a mayor inmovilización con el incremento de la dosis. Lo anterior es debido a que las condiciones reductoras y alcalinas promueven la formación de co-precipitados de $PbSO_4$ y $CuSO_4$, u oxi-hidróxidos de Pb y Cu. En la columna control los contenidos totales de Cu y Pb oscilaron en un rango entre $311\text{--}150\ mg\ kg^{-1}$ y $22\ 200\text{--}7300\ mg\ kg^{-1}$, respectivamente. En las enmendadas el Cu la mayor parte del tiempo se mantuvo en el rango $160\text{--}200\ mg\ kg^{-1}$ y en el E. Acumulativo $180\text{--}128\ mg\ kg^{-1}$.

Con respecto al cadmio, durante todo el tiempo de lixiviación el contenido de Cd total es inferior a $1,5\ mg\ kg^{-1}$ tanto en la columna control como en el E. Acumulativo de mármol, sin embargo, para el E. Residual se tienen fluctuación de la concentración entre $2,9\text{--}0,6\ mg\ kg^{-1}$.

La fracción biodisponible de los metales Cd, Cu, Pb y Zn determinados en el suelo superficial como resultado de la extracción con EDTA (para $pH < 5$) y con DTPA (para $pH > 5$) simula la cantidad de metales débilmente adsorbidos y que son considerados como lábiles y están disponibles para las plantas (Kabata-Pendias y pendias, 1984).

Los resultados obtenidos para la fracción disponible de metales se muestran en la Tabla 9.15, se observa que en la mezcla inicial suelo/lodo mármol se da una reducción del ~60 % en Cd, Cu y Zn y un 75 % en Pb. Transcurridos los eventos de lluvia en 21 semanas del experimento, se tiene en la columna control que la fracción biodisponible de Cd y Pb es similar a su contenido inicial, mientras que ocurren cambios para Cu y Zn a formas no biodisponibles o fácilmente solubles, al igual que en las columnas enmendadas, alcanzando una reducción de >95 %.

El efecto del lodo de mármol sobre la fracción biodisponible es significativo en la reducción del Pb tanto en el E. Residual como en el E. Acumulativo (70 %) al compararlo con el control (4 %).

Tabla 9.15. Contenido de metales (mg kg^{-1}) extraíbles con EDTA ($\text{pH}<6$) ó DTPA ($\text{pH}>6$) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol.

Tratamiento	n	Cd	% Red	Cu	% Red	Pb	% Red	Zn	% Red	
Suelo original	3	1,44±0,38		27,52±5,9		340±455		300±103		
Suelo + mármol	2	0,62±0,21		11,05±1,8		78±82		176±56		
Suelo Control	1	2,59		43,52		20,33		614		
Control	S1	1	0,76	71	25,41	42	1,40	93	244	60
Dosis inicial		2	0,48±0,86	67	1,29±0,5	95	81,6±18	76	11,1±11	96
Control	S11	1	0,04	98	0,55	99	0,65	97	0,20	100
Dosis inicial		2	0,10±0,36	93	1,19±0,02	96	73,7±6,1	78	4,29±1,5	99
Control	S21	1	2,12	18	0,73	98	19,49	4	45,0	93
E. Residual		1	0,10	93	1,17	96	100	71	2,79	99
E. Acumulativo		1	0,11	92	0,99	96	109	68	4,14	99

% Reducción: resultado expresado como porcentaje de reducción comparado con el suelo original (media de las columnas no enmendadas, n=2). Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21), Efecto Acumulativo (S12-S21).

Utilizando los límites de toxicidad para las plantas propuestos por Chang y Broadbent (1981) basados en mg kg^{-1} de metales extraídos con DTPA, y comparándolos con los valores obtenidos al final de la experimentación, se puede concluir que la fracción biodisponible supone un riesgo de toxicidad en la columna control con el $\text{Zn}_{\text{biod}}(>6,3)$, con el $\text{Pb}_{\text{biod}}(>5,5)$ en el control y las columnas enmendadas, y no se tienen riesgos con el contenido en $\text{Cd}_{\text{biod}}(<2,5)$, $\text{Cu}_{\text{biod}}(<5,0)$ en todos los tratamientos, y en Zn en los suelos enmendados con lodo de mármol.

9.2 Columnas extraídas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión - El Descargador.

9.2.1 Caracterización de las columnas originales y lodo de mármol

En la Tabla 9.16 se muestran las características generales del perfil de suelo contenido en las columnas para los ensayos de lixiviación en la zona de El Descargador, y sobre las cuales se realizarán los ensayos de aplicación de lodo de mármol como enmienda para la neutralización de suelos mineros y reducción de la toxicidad en los lixiviados.

Tabla 9.16. Características del suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.) (n=5).

Suelo original columnas	pH _{agua}	CE dS m ⁻¹	Eh mV	CaCO ₃	C.O. g kg ⁻¹	Ntot
Sup. (0-10 cm)	3,63±0,80	2,21±0,71	453±66	7,11±0,95	0,0	0,12±0,08
Perfil (10-20cm)	3,36±0,13	2,89±0,15	480±10	2,58±2,79	0,0	n.d
Prof. (20-35 cm)	3,47±0,15	2,89±0,25	472±9	5,64±1,11	0,0	0,11±0,10
	% Arena	% Arcilla	% Limo fino	% Limo grueso		
Sup. (0-10 cm)	81±4	8±1	3±1	8±2		
Prof. (20-35 cm)	76±10	9±1	5±3	10±5		

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total; C.O.: Carbono orgánico.

El perfil de suelo contenido en las columnas de ensayo se pueden clasificar como extremadamente ácidos al presentar condiciones en un rango de $3,5 < \text{pH} < 4,4$ (Soil Survey Division Staff, 1993) y como muy ligeramente salinos por los valores conductividad eléctrica, $2 < \text{CE} < 4 \text{ dS m}^{-1}$ (USDA, 2005). Estos suelos mineros presentan condiciones oxidantes con valores de potencial redox entre 400-500 mV. Los bajos contenidos en nitrógeno ($<0,05\%$, Urbano (1995) y de carbono orgánico ($<1\%$, Porta *et al.*, 1999), indican que estos suelos tienen una escasez en nutrientes que inhibe el establecimiento de vegetación (Johnson *et al.*, 1994). El perfil de suelo en la columna presenta homogeneidad en la granulometría de las partículas y corresponde con una clase textural franco-arenosa, según el triángulo de texturas de la FAO-ISRIC-ISSS (1990).

En cuanto al contenido de metales (Tabla 9.17), destacan las altas concentraciones totales de Pb y Zn, seguido por Cu>>Cd, las cuales varían a través del perfil con una tendencia a disminuir en profundidad el Pb y Zn, mientras que para Cu y Cd presentan concentraciones similares.

Tabla 9.17. Contenido de metales (total, soluble en agua y biodisponibles) en el suelo original de las columnas de suelo para los ensayos de lixiviación (media y desv. est.)(n=5).

Suelo original columnas (n=4)	Cd	%	Cu	%	Pb	%	Zn	%
mg kg ⁻¹								
TOTALES								
Sup. (0-10 cm)	3,91±2,44		191,9±2,1		6794±1213		5821±453	
Perfil (10-20cm)	4,14±2,16		196,3±23,6		6023±528		5177±597	
Prof. (20-35 cm)	4,87±3,09		182,2±7,5		5875±909		5257±222	
SOLUBLES								
Sup. (0-10 cm)	0,69±0,48	18	0,55±0,37	0,3	9,71±2,51	0,1	55,3±47,0	1,0
Perfil (10-20cm)	0,73±0,28	18	1,06±0,23	0,5	8,35±3,12	0,1	93,7±42,5	1,8
Prof. (20-35 cm)	0,92±0,42	19	1,17±0,03	0,1	10,04±1,65	0,2	130,2±63,8	2,5
BIODISPONIBLES								
Sup. (0-10 cm)	1,34±1,41	34	2,91±0,59	1,5	570,1±332,3	8,4	129,0±122,0	2,2
Perfil (10-20cm)	0,90±0,23	22	4,17±0,22	2,1	906,2±520,5	15,0	143,1±60,3	2,8
Prof. (20-35 cm)	1,19±0,38	24	5,21±0,88	0,4	851,5±407,6	14,5	194,9±80,3	3,7
Límites máximos, mg kg⁻¹								
^a Totales	¹ 30 - 12 ²		1000 - 190		2000 - 530		3000 - 720	
^b Solubles	0,03		0,7		1,0		0,5	
^c Biodisponibles	3		200		500		400	

^a nivel de intervención en áreas industriales: ¹ CMAJA (1999); ² Adriano *et al.* (1997)

^b nivel máx. permitido para las formas extraíbles en agua: Aguilar *et al.* (2004)

^c nivel tóxico para plantas: Kabata-Pendias y Pendias (2001)

La concentración total en Pb y Zn superan los niveles estimados por la CMAJA (1999), y para Pb, Zn y Cu se superan según los límites dados por Adriano *et al.* (1997), en ambos casos para niveles en áreas de uso industrial, por lo que estos suelos requieren ser intervenidos para su recuperación como suelos contaminados.

La fracción soluble extraíble en agua de los metales que pueden ser movilizados a través del perfil del suelo, muestran que la mayor solubilidad se da en el Cd con un 18 %, seguido por Zn (2,5 %), Cu (0,5 %) y Pb (0,2 %) del contenido total. Sin embargo, el Cd, Pb y Zn presentan riesgo de movilidad ya que superan los niveles máximos extraíbles en agua para un suelo normal (Aguilar *et al.*, 2004). Con respecto a la fracción biodisponible, el Pb es el metal que se encuentra en mayor concentración en

todo el perfil, de modo que supone un riesgo de toxicidad. Sin embargo, el Cd es el metal cuya fracción biodisponible es un 30 % del contenido total en el suelo, seguido por el Pb con un 15 %, lo que indica que son fácilmente extraíbles y representa el mayor riesgo para ser absorbidos por las plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

De acuerdo con las características de los perfiles de suelo en las columnas de la zona de El Descargador, y haciendo un análisis comparativo con la zona de Mazarrón, se puede inferir que presentan condiciones edáficas con grandes diferencias, siendo Mazarrón donde se presentan condiciones más oxidantes, alta salinidad derivada de la disolución de sales hidratadas, con pobre estructura de suelo, escasez de nutrientes y textura franco-arenosa que facilitan los canales preferenciales.

En la Tabla 9.18 se muestran las características del lodo de mármol utilizado como enmienda alcalina para la neutralización del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación. Como se puede observar, presenta una buena capacidad tampón con un pH de 8,39, baja salinidad y muy bajos contenidos de metales totales y solubles en agua, por lo que su aporte en metales es insignificante en comparación con los contenidos en el suelo minero.

Tabla 9.18 Características del lodo de mármol utilizado como enmienda en las columnas de suelo.

LODO MÁRMOL			Metales mg kg ⁻¹		^a Max. Conc. Residuos
			Solubles	Totales	
pH		8,39	Cd	0,07	1,64
CE	dS m ⁻¹	1,6	Cu	0,00	6,69
Eh	mV	160	Pb	0,59	6,24
Humedad	%	0,5	Zn	0,00	2,74
Ntot	g kg ⁻¹	0,13			2800
C.O.	g kg ⁻¹	0,0			
CaCO ₃	g kg ⁻¹	975			

CE: conductividad eléctrica; Eh: potencial redox; Ntot: nitrógeno total, C.O.: carbono orgánico.

^bEIS (2000) (citado por Ram y Masto (2009): máximo contenido de metales en materiales de desecho para aplicación en el suelo.

9.2.2. Evolución temporal de los lixiviados

En este apartado se presenta la evolución geoquímica de los lixiviados mediante parámetros indicadores como pH, CE y Eh, contenido de metales, aniones y cationes solubles obtenidos de los ensayos de lixiviación. Los resultados en los lixiviados generados en cada columna de ensayo en la zona El Descargador, y para los diferentes tratamientos: Dosis inicial (S1-S11), Efecto residual (S12-S21), Efecto acumulativo (S12-S21) y Control (S1-S21) se presentan en detalle en el Anexo IV-3.

a) pH, CE y Eh

En la Tabla 9.19 se presentan los resultados obtenidos para las condiciones de pH, CE y Eh en los lixiviados en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol para las semanas S1, S11 y S21 en los diferentes tratamientos. En la semana inicial, S1, de la lixiviación se obtiene un pH de 3,38 en el control y 4,07 en columnas enmendadas, que corresponden con el lavado de la acidez remanente en el perfil del suelo, como también lo corrobora la alta CE en el control y en las columnas enmendadas, 5,88 y 4,57 dS m⁻¹, respectivamente. Para la semana S11 se obtiene una diferencia de 0,3 unidades de pH entre el control y el lodo de mármol, con una reducción significativa en la CE en los tratamientos obteniéndose valores similares y cercanos a 3,3 dS m⁻¹.

Tabla 9.19. Valores medios de pH, CE y Eh en lixiviados desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol.

Tratamiento		n	V _{lixiv} mL	pH H ₂ O		CE dS m ⁻¹		Eh mV	
Control	S1	1	70	3,38		5,88		425	
Dosis inicial		4	59 (82)	4,07 (0,2)		4,57 (0,1)		371 (29)	
Control	S11	1	752	3,61		3,47		372	
Dosis inicial		4	695 (260)	3,92 (0,2)		3,35 (0,7)		378 (44)	
Control	S21	1	482	3,31		3,23		500	
E. Residual		1	857	3,70		3,68		404	
E. Acumulativo		2	615 (42)	3,81 (0,3)		3,24 (0,5)		449 (19)	

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación. CE: conductividad eléctrica. Eh: potencial redox.

Para el período de E. Residual y E. Acumulativo, entre S12-S21, con la doble dosis de mármol se mantiene en los lixiviados una diferencia de 0,5 unidades de pH con respecto al control y con CE similar entre E. Acumulativo y el control (3,2 dS m⁻¹), mientras que las condiciones oxidantes prevalecen en todos los tratamientos con valores

mayores a 400 mV. Las condiciones finales obtenidas en los lixiviados muestran que en un período de 21 semanas la disolución de carbonatos en la capa superficial no ha sido suficiente para reaccionar con la solución ácida del suelo en profundidad y permanecen condiciones oxidantes a través del perfil del suelo.

La evolución temporal de las condiciones de pH, CE y Eh durante 21 semanas de eventos de lixiviación se muestran en la Figura 9.9. Se observa para el pH una misma tendencia en los lixiviados pero siempre superior ($\sim 0,3$ unidades) en las columnas con dosis inicial de lodo de mármol, presentándose valores mínimos de pH en las primeras semanas, y como es de esperar un comportamiento inverso en la CE, se tiene máxima lixiviación de sales fácilmente solubles de elementos metálicos y cationes, alcanzando un valor duplicado de conductividad en el control ($11,1 \text{ dS m}^{-1}$) con respecto a las columnas enmendadas ($5,5 \text{ dS m}^{-1}$).

Figura 9.9. Evolución del pH, CE y Eh en los lixiviados en función del tiempo. Columnas enmendadas con lodo de mármol. Zona Descargador. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=4); E. Residual (S11-S21)(n=1); E. Acumulativo (S11-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

Durante 21 semanas de lixiviación, se observa una disminución gradual de la conductividad con valores superiores en el control y alcanzándose en la semana S21 valores similares en todos los tratamientos, mientras que las condiciones de pH mantienen una diferencia entre las columnas enmendadas con respecto al control, con pHs más estables en el E. Acumulativo alrededor de pH:3,8. Con respecto al potencial redox, Eh, se tienen condiciones oxido-reductoras muy fluctuantes en función de los cambios de pH, No habiendo tendencias a estabilizarse en ningún tratamiento, prevaleciendo condiciones oxidantes especialmente en el ensayo de doble dosis, E. Acumulativo.

Los coeficientes de correlación obtenidos en la matriz Rho de Spearman muestran que la adición de lodo de mármol en la superficie del suelo no genera efectos significativos en la relación entre el pH con CE y Eh en los lixiviados. La relación inversa y débil en la columna control ($r=-0,12$, $P<0,001$) continúa débil pero positiva ($r=0,15$). La relación del Eh con la CE y pH en los lixiviados sigue siendo inversa y más débil. Eh-CE ($r=-0,36$) y Eh-pH ($r=-0,18$). En cuanto a la relación del pH con el contenido de metales continúan débiles y negativas con Fe y Pb, y débiles y positivas con Cu, Cd, Zn y As. La relación pH-cationes continúa débiles y positivas (Tabla 9.22). Claramente se observa que los cambios en las condiciones de los lixiviados están dados por la disolución de sulfatos hidratados que mantienen relación directa y fuerte con la CE, especialmente mostrado por las relaciones entre CE-SO₄⁼ ($r=0,78$), CE-Mg ($r=0,86$), CE-Zn ($r=0,84$), CE-Cd ($r=0,82$), CE-Mn ($r=0,82$),

b) Metales y arsénico

En la Tabla 9.20 se reflejan las concentraciones de metales obtenidos en los lixiviados durante el período de experimentación para momentos puntuales en las semanas S1 en el primer evento de lluvia, S11 al final del tratamiento de dosis inicial de purín, y S21 al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo.

Tabla 9.20. Concentración de metales (mg L^{-1}) en los lixiviados obtenidos desde columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol y control en las semanas S1, S11 y S21.

		Metales, mg L ⁻¹														
		n	Cd		Cu		Pb		Zn		As		Mn		Fe	
Control	S1	1	0,93		0,48		1,91		195		0,009		87,5		0,13	
Dosis inicial		4	0,76	(0,4)	0,43	(0,3)	3,60	(1,3)	120	(32)	0,006	(0,00)	57,9	(21)	0,05	(0,02)
Control	S11	1	0,90		0,14		2,08		119		0,018		38,8		11,4	
Dosis inicial		4	0,24	(0,1)	0,48	(0,5)	1,97	(0,5)	58,9	(56)	0,009	(0,00)	36,9	(42)	1,98	(1,8)
Control	S21	1	0,55		0,29		2,05		94,0		0,005		37,1		0,46	
E. Residual		1	0,11		0,02		1,45		32,2		0,008		18,2		11,2	
E. Acumulativo		2	0,07	(0,02)	2,26	(3,0)	2,42	(0,3)	22,7	(1,1)	0,005	(0,00)	9,9	(3,8)	0,23	(0,01)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

En la columna control y las enmendadas se observa que en los primeros lixiviados se tiene el mayor contenido de metales disueltos, los cuales estarían asociados a los sulfatos hidratados asociados a su vez a los metales liberados de los procesos de oxidación de los sulfuros. El Zn es el elemento que lixivia en mayor cantidad seguido de Mn y Pb, y en concentraciones muy bajas el As.

Con la adición del lodo de mármol y tras los diferentes eventos de lixiviación en la semana S11 disminuyen las concentraciones de Zn (70%), Mn (58%) y Cd (74%) y en el control sólo disminuyen Zn (39 %) y Mn (56 %). La solubilización del Fe se presenta después de 10 semanas y en bajas concentraciones en ambos tratamientos, y el Pb tiende a ligeros incrementos en todas las columnas. En los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo a 21 semanas de lixiviación se observa que en Cd (88 %), Mn (80 %) y Zn se reducen moderadamente las concentraciones con respecto a la columna control. Mientras que Pb y Cu tienden a incrementos con doble adición de lodo de mármol.

b) Evolución de la concentración de metales y arsénico

La evolución de las concentraciones de los metales Cd, Cu, Pb, Zn, As, Fe y Mn en los lixiviados como función del tiempo en las columnas de suelo enmendado y la columna control se presentan en la Figura 9.10.

En las curvas de lixiviación para el período de dosis inicial, S1-S11, se observa que Cd, Zn y Mn exhiben un comportamiento asintótico al presentarse las máximas

concentraciones en los primeros lixiviados y descienden rápidamente hasta la S10, y siempre en concentraciones mayores en la columna control respecto a las enmendadas. En los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo, las concentraciones de Cd, Zn y Mn no muestran cambios significativos con la adición del lodo de mármol, teniendo la misma tendencia y manteniendo concentraciones similares, e inferiores al control.

Por su parte, el Cu, As y Pb tienen un comportamiento muy similar en el tiempo de la dosis inicial, S1-S11, las concentraciones fluctúan en un rango estrecho en todas las columnas, y con la adición de nueva dosis de mármol, el As sigue la misma tendencia en las columnas enmendadas pero en el control incrementa en varias semanas, mientras que el Cu incrementa en el E. Acumulativo. Las concentraciones de Fe en los lixiviados se van incrementando de forma escalonada tanto en el control como en las columnas enmendadas durante las 21 semanas de lixiviación, y tras la doble dosis de lodo disminuyen moderadamente con respecto al control.

El comportamiento asintótico para Cd, Zn y Mn se corresponde con la curva de lixiviación de sulfatos y la CE (asociada con la disolución de sales), relación que se corrobora con los coeficientes de correlación de la matriz de Rho de Spearman, Tabla 9.22. La CE exhibe una relación directa (positiva) y fuerte con estos mismos metales tanto en las columnas control como en las enmendadas, en su orden Zn ($r=0,84$), Mn=Cd ($r=0,82$) ($p<0,001$), y la relación con Pb, Cu, Fe y As son muy débiles.

De acuerdo con la evolución de las concentraciones de los metales en función del tiempo, mostradas en la Figura 9.10, se puede establecer la movilidad de los metales en términos de las concentraciones y la rapidez en que fueron lixiviados a través del perfil del suelo en las primeras semanas hasta alcanzar un equilibrio dinámico (condiciones estables), por medio de la siguiente secuencia:

$$\mathbf{Zn > Mn > Fe > Pb > Cd > Cu > As}$$

Zn - Cu: las curvas de lixiviación para Zn y Cu muestran comportamientos diferentes. Durante el tratamiento de dosis inicial S1-S11 con lodo de mármol, en los primeros lixiviados se presenta un máximo de Zn: 355 mg L^{-1} (45 mg kg^{-1} suelo) en el control ($\text{pH}_{\text{lix}}: 3,2$) y en las columnas enmendadas ($\text{pH}_{\text{lix}}: 4,0$) una concentración más baja de

Zn: 165 mg L⁻¹ (13 mg kg⁻¹ suelo) (Fig. 9.10). En las semanas sucesivas hasta la S11 el contenido de Zn disminuye gradualmente a tasas de lixiviación de 35 mg L⁻¹ y 17 mg L⁻¹ por semana, para la columna control y las enmendadas, respectivamente, hasta concentraciones de 118 mg L⁻¹ en el control (pH_{lix}: 3,6) y 31 mg L⁻¹ en lodo de mármol (pH_{lix}: 3,9).

En el período de lixiviación desde la semana S12 a la S21 las concentraciones en todos los tratamientos continúan en descenso con ligeros cambios, con contenidos 5 veces mayores en el control que en las columnas con mármol. La adición de doble dosis de lodo de mármol no muestra diferencias entre el E. Residual y E. Acumulativo, en las que se alcanzan condiciones estables en concentraciones alrededor de 25 mg L⁻¹.

En el caso del Cu, la lixiviación ocurre de forma paulatina en el período de experimentación tanto en el control como en las columnas enmendadas, y la mayor parte del tiempo ligeramente superiores en el control. Durante todo el período de las semanas S1- S21 las concentraciones de Cu oscilan en el rango de 0,0 a 0,8 mg L⁻¹ en el E. Residual y en el control, y con la aplicación de doble dosis de lodo de mármol (E. Acumulativo) se incrementan entre 0,7–2,3 mg L⁻¹.

En la matriz Rho de Spearman se observa que la correlación entre los elementos Cu-Zn ión es directa y significativa ($r=0,63$), mientras que con la adición del mármol la relación no es significativa ($r=0,13$). Por otro lado, el ligero incremento en la concentración de Cu en los lixiviados al adicionar lodo de mármol también puede verse reflejado en los cambios de los coeficientes de correlación, donde la relación Cu-pH es inversa en el control ($r=-0,40$) y se torna positiva o directa en columnas enmendadas con lodo ($r=0,42$).

Cd - Pb: las concentraciones de cadmio y plomo en los lixiviados se presentan en valores inferiores a 4 mg L⁻¹ y superiores en el control para el Cd, mientras que para el Pb las concentraciones son similares en ambos tratamientos. Las curvas de lixiviación para Cd y Pb exhiben comportamientos diferentes, mientras el Cd presenta máximos en las primeras semanas, el Pb lixivia con ligeras fluctuaciones durante el período de experimentación (Figura 9.10).

En el período de dosis inicial, S1-S11, el Cd presenta su máxima lixiviación en las primeras 4 semanas, alcanzándose un máximo de $2,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) en el control y $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) en las columnas enmendadas, desde el cual decrecen gradualmente hasta valores muy bajos, a una tasa de lixiviación de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ por semana para el control y las columnas enmendadas, respectivamente. Entre las semanas S12-S21, el Cd continúa disminuyendo gradualmente hasta alcanzar valores alrededor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, y en las columnas de E. Residual y E. Acumulativo se alcanzan condiciones estables desde la semana S13 en valores inferiores a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 9.21. Tasas de lixiviación de los metales analizados en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control.

Tratamiento		Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
		mg L ⁻¹ (sem)						
Dosis inicial	(S1-S11)	-0,15	-0,07	-0,44	-17,4	0,0008	-14,7	-2,44
E. Residual	(S12-S21)	-0,02	-0,20	0,60	-3,97	-0,0005	-2,70	-3,24
E. Acumtivo	(S12-S21)	-0,02	-0,47	0,73	-4,06	-0,0005	-4,55	-4,62
Control	(S1-S11)	-0,34	-0,10	-0,06	-34,5	-0,001	-33,8	3,40
Control	(S12-S21)	-0,15	-0,065	1,39	-3,93	-0,011	-4,28	-11,80

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L^{-1}) vs tiempo (sem) para cada elemento.

En el caso del Pb, se tiene un máximo en la S3 con un valor de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) para el control y en las enmendadas en la S1 alcanza un máximo de $3,6 \text{ mg L}^{-1}$, después de la S3 en ambos tratamientos las concentraciones de Pb presentan fluctuaciones hasta la S11, variando en un rango entre $2,3$ - $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, mostrando que no hay diferencias en concentración de Pb en los lixiviados con la adición de lodo de mármol en superficie del suelo. Durante el período de lixiviación entre las semanas S12-S21, en todos los tratamientos, el Pb experimenta cambios muy abruptos en las concentraciones de Pb, sin mostrar tendencia a condiciones estables, y con concentraciones superiores en las columnas con doble dosis de mármol, indicando que un exceso de carbonatos incrementó el pH a valores en que se incrementa la solubilidad el Pb, y por otro lado el modelo geoquímico muestra la tendencia a la disolución de la anglesita (PbSO_4). Las correlaciones encontradas entre el contenido en los lixiviados de Cd y Pb en relación con el pH, se confirma lo observado en las curvas de lixiviación, en el sentido en que con la adición de mármol la relaciones son poco significativas entre

pH-Pb ($r=-0,20$), y entre pH-Cd ($r=0,23$) se torna positiva. Entre Cd-Pb la relación pasa de ser directa y muy significativa en el control ($r=0,94$) ($p<0,001$), mientras que con la adición de mármol esta relación no es significativa ($r=0,02$) (Tabla 9.22).

Figura 9.10. Evolución temporal del contenido de Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe en los lixiviados. Columnas enmendadas con lodo de mármol – Zona Descargador. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=4); E.Residual (S11-S21)(n=1); E.Acumulativo (S11-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

As: la lixiviación del As ocurre en muy bajas concentraciones en las columnas control y enmendadas con la dosis inicial en las semanas S1-S11 y tras la adición de nueva dosis en las semanas S12-S21 disminuye el contenido de As con respecto al E. Residual, y en el control se experimenta un incremento paulatino después de 12 semanas de lixiviación, superando significativamente las columnas enmendadas.

En el período de lixiviación entre S1-S11 en las columnas enmendadas y en el control se obtienen concentraciones de As con fluctuaciones en el rango 0,007- 0,018 mg L⁻¹. Con la adición de lodo de mármol se observa un efecto positivo al reducirse la concentración y permanecer en condiciones estables en 0,005 mg L⁻¹ mientras el efecto residual muestra tendencia a incrementar desde la semana S18 en un máximo de 0,014 mg L⁻¹. En el control se experimenta efectos retardados en la lixiviación de As, con incrementos progresivos a una tasa de lixiviación de 0,01 mg L⁻¹ por semana hasta un máximo en S18 de 0,042 mg L⁻¹.

En los resultados de los lixiviados de El Descargador el As no tiene relación significativa con el pH pero si una relación directa y significativa entre As-Fe ($r=0,63$) ($p<0,001$) de la columna control, y esta relación pasa a ser débil con la adición del lodo, por el contrario se hacen más significativas las relaciones As-CE ($r=0,45$), As-SO₄⁼ ($r=0,51$), As-Zn ($r=0,49$) y As-Mn ($r=0,44$) (Tabla 9.21). Lo anterior puede explicar que al disminuir significativamente la CE y el contenido de estos elementos en los lixiviados de las columnas enmendadas frente al control, estaría mostrando que directamente disminuyen los aportes As desde fases minerales secundarias de Zn y Mn que estarían precipitando. Mientras que en el control se incrementa por disolución de fases sólidas poco cristalinas de Zn, Mn y Fe almacenada, como muestra el modelo geoquímico con la tendencia a la disolución de la fase mineral Zn₃(AsO₄)₂·2,5H₂O.

Fe - Mn: el comportamiento de los lixiviados para Fe y Mn no presentan similitud en la evolución en el tiempo, como también lo muestra la correlación débil y negativa y Rho de Spearman Fe-Mn ($r=-0,12$). En el caso del Fe muestra incrementos progresivos en la columna control y en E. Residual, mientras en el E. Acumulativo disminuye hasta condiciones estables a baja concentración. Por su parte, el Mn disminuye en todos los

tratamientos en las 21 semanas de lixiviación. Su comportamiento corresponde con el comportamiento asintótico del Cd, Zn y sulfatos, y éstos a su vez con la CE.

Durante las semanas de la dosis inicial (S1-S11), para el caso del Fe, en todas las columnas las concentraciones en los lixiviados exhiben un incremento progresivo hasta alcanzar máximos en la S8 (Figura 9.10). Para el control el Fe se libera a una tasa de 3,4 mg L⁻¹ por semana alcanzando un máximo de 21 mg L⁻¹ (3,6 mg kg⁻¹ suelo), valores superiores a lo observado para las columnas enmendadas, en las que se da la lixiviación a una tasa de 2,4 mg L⁻¹ por semana alcanzando un máximo de 15 mg L⁻¹ (1,8 mg kg⁻¹).

En el período de S12-S21 en el ensayo de E. Residual las concentraciones de Fe siguen incrementando a una tasa de lixiviación de 3,2 mg L⁻¹ por semana (Tabla 9.21), superando ligeramente las del control, alcanzando un máximo de 21 mg L⁻¹, mientras que para el control se alcanza un máximo de 41 mg L⁻¹. Con la aplicación de doble dosis de lodo (E. Acumulativo) se obtiene una disminución significativa en la concentración de Fe comparado con el control y E. Residual, y donde decrecen hasta alcanzar condiciones estables en la semana S16, en valores muy bajos.

En las curvas de lixiviación para el Mn se observa un comportamiento similar para la columna control y las columnas enmendadas, pero con diferencia significativa en las concentraciones en el lixiviado. En el período de dosis inicial, S1-S11, en ambos tratamientos se alcanzan las máximas concentraciones en las primeras semanas hasta alcanzar un máximo de 195 mg L⁻¹ (26 mg kg⁻¹ suelo) en el control y en las columnas enmendadas un valor de 107 mg L⁻¹ (8 mg kg⁻¹ suelo). A partir de la semana S3 las concentraciones de Mn disminuyen gradualmente hasta la S11 a tasas de lixiviación de 33 y 14 mg L⁻¹ por semana para el control y enmendadas, respectivamente (Tabla 9.21).

Entre las semanas S12-S21, la columna control presenta altibajos en la concentración de Mn y en valores superiores a las columnas de E. Residual y E. Acumulativo, hasta la S18 que tiende a estabilizarse cerca de 40 mg L⁻¹. Con la aplicación de doble dosis de lodo de mármol no se obtienen diferencias en la lixiviación del Mn para las columnas de E. Residual y E. Acumulativo, en las cuales se alcanzan condiciones estables en valores alrededor de 10±5 mg L⁻¹.

Tabla 9.22 Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh y metales en los lixiviados obtenidos en las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol y columna control.

		pH	CE	Eh	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
CE	lm	0,15								
	c	-0,12								
Eh	lm	-0,18	-0,36							
	c	-0,42	-0,54							
Cd	lm	0,23	0,82*	-0,38						
	c	-0,07	0,72*	-0,49						
Cu	lm	0,42*	-0,03	0,0	-0,04					
	c	-0,40	0,50	0,13	0,65*					
Pb	lm	-0,20	0,17	0,11	0,02	0,23				
	c	-0,36	0,19	-0,13	0,94	-0,10				
Zn	lm	0,34	0,84*	-0,37	0,94*	0,13	0,02			
	c	-0,02	0,80*	-0,46	0,87*	0,63*	-0,03			
Mn	lm	0,23	0,82*	-0,26	0,89*	-0,09	0,02	0,90*		
	c	-0,13	0,79*	-0,40	0,77*	0,67	-0,10	0,93*		
Fe	lm	-0,14	0,06	-0,52*	-0,52	-0,06	-0,32	0,04	-0,08	
	c	0,59	-0,01	-0,67*	-0,12	-0,63*	0,19	0,01	-0,12	
As	lm	0,35	0,45*	-0,24	0,33	0,16	-0,36	0,49*	0,44*	0,39
	c	0,19	-0,06	-0,33	-0,30	-0,57	0,34	-0,10	-0,16	0,63*

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a $*P < 0,001$. lm: lodo de mármol (n = 63), c: control (n=21).

En términos generales, en la matriz de correlaciones Rho de Spearman (Tabla 9.22) se observan efectos en las relaciones entre diferentes propiedades y elementos contenidos en los lixiviados, bajo las condiciones de experimentación en la columna control y en las enmendadas con lodo de mármol. La matriz muestra correlaciones poco significativas entre el pH-Eh-metales y que en algunos la relación se vuelve ligeramente significativa por adición de lodo de mármol, como en el caso de una correlación negativa entre pH-Cu ($r=-0,40$) en el control y $r=0,42$ con mármol, y para pH-Zn mejorando la correlación de $r=-0,02$ a $r=0,34$, para control y enmendadas, respectivamente. Caso contrario ocurre con la conductividad eléctrica, que presenta correlaciones positivas y muy significativas entre CE-Cd ($r=0,82$); CE-Zn ($r=0,84$); CE-Mn ($r=0,82$), por lo que se puede decir que la lixiviación de Cd, Zn y Mn se debe a la disolución de los sulfatos y sales fácilmente solubles que los contienen. Con el potencial redox sólo existe una fuerte y negativa correlación Eh-Fe ($r=-0,67$) en el control y que varía ligeramente con el lodo de mármol, $r=-0,52$.

Por otro lado, cabe destacar las fuertes y positivas correlaciones en la columna control entre los metales Cd-Zn, Cd-Mn y Zn-Mn y que con la adición de lodo se hacen más significativas. Los elementos Cu, Fe y As en el control mostraron correlación significativas sólo con un elemento, Fe-Cu ($r=-0,63$), Fe-As ($r=0,63$) y Cu-Cd ($r=0,65$) y con adición del lodo las correlaciones son débiles, y contrariamente se obtienen correlaciones positivas y significativas para As-Zn y As-Mn.

En la Figura 9.11 se muestra gráficamente la relación entre la cantidad de sulfatos en los lixiviados con el contenido de los metales. Se observa que los metales Cu, As y Pb no se correlacionan linealmente con los $\text{SO}_4^{=}$ tanto en la columna control como en las enmendadas, y exhiben una gran dispersión sin ninguna tendencia.

En las columnas con lodo de mármol los sulfatos están correlacionados linealmente con Fe, Zn y Cd pero con débil linealidad, $\text{SO}_4^{=}$ -Zn ($R=0,75$), $\text{SO}_4^{=}$ -Cd ($R=0,71$) y $\text{SO}_4^{=}$ -Fe ($R=0,69$). Por lo que podría decirse que la movilidad de estos elementos está siendo promovida débilmente por la disolución de fases secundarias más solubles almacenadas en el tiempo como producto de la oxidación de sulfuros, y que constituyen depósitos transitorios de contaminantes.

La cantidad de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados de la columna control mostraron buena regresión lineal y positiva así $\text{SO}_4^{=}$ -Cd ($R=0,912$), $\text{SO}_4^{=}$ -Mn ($R=0,903$) y $\text{SO}_4^{=}$ -Zn ($R=0,887$); lo que sugiere que su contenido en los lixiviados incrementa linealmente con el contenido de sulfatos hidratados solubles producto de la oxidación de sulfuros metálicos que los contienen y que están remanentes en el perfil de suelo.

Figura 9.11. Relación entre los contenidos de metales **Cd, Cu, Pb, Zn, As, Mn y Fe** y el contenido de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados generados desde las columnas enmendadas con lodo de mármol y la columna control. Zona de El Descargador.

b) Cantidad acumulativa de metales

En la Tabla 9.23 se presenta el contenido acumulativo (mg) de los metales en los lixiviados en las columnas enmendadas con lodo de mármol y la columna control en función del tiempo y la adición sucesiva de la cantidad lixiviada. Para cada tratamiento se obtiene la cantidad acumulativa durante el período de dosis inicial (S1-S11) de adición de lodo de mármol, y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21), así como también el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control.

Al finalizar el período de ciclos húmedos/secos en las columnas (con una simulación de 350 mm H₂O de lluvia), se obtiene, después de la adición de lodo de mármol, una reducción significativa de la cantidad acumulada de metales en lixiviados comparado con respecto al control, en su orden para Cd(75%)>Mn(63%)>Zn(61%)>Fe(60%)>As(46%), aumentando esta reducción directamente con el incremento de la dosis, como lo corrobora la disminución en los porcentajes en el ensayo de E. Residual. Por el contrario, se incrementa con la doble dosis la cantidad acumulada en Cu (86%) y Pb (28%), y para el Fe (29%) en el E. Residual.

Tabla 9.23. Contenido acumulativo de metales (mg) lixiviados en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control.

Tratamiento			mg acumulativos						
		n	Cd	Cu	Pb	Zn	As	Mn	Fe
Control	(S1- S11)	1	10,96	2,91	17,23	1539	0,086	786	75,0
Control	(S1 - S21)	1	14,67	4,16	27,40	2079	0,160	1007	113,1
Dosis inicial	(S1- S11)	4	4,02	3,10	19,02	763	0,060	377	46,8
E. Residual	(S1 - S21)	1	6,56	4,47	25,14	1183	0,135	562	145,6
E. Acumtivo	(S1 - S21)	2	3,67	11,92	35,04	805	0,086	376	45,5
			% Reducción						
D. Inicial			63,3	-6,7	-10,4	50,4	30,1	52,1	37,5
E. Residual			55,3	-7,4	8,2	43,1	15,3	44,2	-28,8
E. Acumtivo			75,0	-186,3	-27,9	61,3	46,3	62,6	59,7

% Reducción calculado respecto al control.

De acuerdo con la cantidad acumulada de los metales en los lixiviados bajo las condiciones de las columnas de ensayo se puede inferir que la solubilidad, es decir, el elemento que ha sido lixiviado más rápidamente del suelo sigue el orden **Zn>Mn>>Fe>Pb>Cd>Cu>>As.**

Las curvas de evolución en el tiempo realizadas para las concentraciones de los metales en los lixiviados (Figura 9.10) y de la masa acumulativa lixiviada (Figura 9.12), ilustran que la adición del lodo de mármol a las condiciones de los procesos de oxidación, causan efectos notables en el comportamiento de los elementos favoreciendo o no su movilización, como puede observarse en el siguiente esquema comparativo:

	<i>Por concentración</i>	<i>Por cantidad acumulativa</i>
Control	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As
Dosis inicial	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As
E. Residual	Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Cd>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cd>Cu>As
E. Acumtvo	Zn>Mn>Pb>Cu>Fe>Cd>As	Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Cd>As

Se puede destacar que con la adición de lodo de mármol se tienen efectos sobre la movilidad del Pb, Cu y Cd y que está ocurriendo en gran medida en función de la dosis de lodo y la disolución de carbonatos que favorecen la formación de sales fácilmente lixiviables, mientras que el Zn y Mn están incrementando tras la disolución de oxi-hidróxidos de Fe remanente en el suelo y el agua de poro, y por otro lado que los carbonatos no logren inhibir reacciones en partículas más pequeñas de minerales del sulfuro que reaccionan rápidamente.

La Figura 9.12, que representa la evolución de la cantidad acumulativa en el tiempo, permite visualizar el comportamiento de forma comparativa entre las columnas enmendadas y el control, para cada uno de los tratamientos. Durante la fase de dosis inicial los elementos Cu, Pb, As no presentan un % de reducción frente al control, por lo que la cantidad lixiviada ocurre de forma paralela y ligeramente superior. Sin embargo durante el siguiente periodo de experimentación (S12-S21) ocurre un incremento acelerado en la cantidad lixiviada para Cu y As, mientras el Pb se incrementa en el E. Acumulativo al igual que Fe y Mn.

Figura 9.12. Evolución de la cantidad acumulativa de metales lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, Zona Descargador. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=4); E. Residual (S11-S21)(n=1); E. Acumulativo (S11-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

c) *Cationes y Aniones*

La concentración de cationes y aniones obtenidas en los lixiviados de las columnas enmendadas con lodo de mármol y en la columna control en la zona de El Descargador se muestran en la Tabla 9.24, y corresponden al primer evento de lluvia (S1), al final del tratamiento de dosis inicial de lodo (S11), y las concentraciones al final de los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo (doble dosis) en la semana S21.

Tabla 9.24. Concentraciones de cationes y aniones en lixiviados obtenidos en columnas de suelo inalterado enmendadas con lodo de mármol.

		Cationes y Aniones, mg L ⁻¹									
		n	Na	K		Ca		Mg		SO ₄ ⁼	Cl ⁻
Control	S1	1	24,9	20,2		370		414		3560	94,5
Dosis inicial		4	20,6 (1,8)	53,1 (59)		469 (93)		299 (92)		2934 (440)	105 (43)
Control	S11	1	32,6	47,1		573		208		3731	15,5
Dosis inicial		4	44,9 (18)	56,7 (25)		575 (85)		147 (78)		3120 (644)	91,3 (96)
Control	S21	1	13,1	18,1		551		12,5		2548	104
E. Residual		1	15,5	42,4		723		77,0		2391	115
E. Acumulativo		2	7,1 (3,4)	43,1 (30)		640 (46)		13,0 (13)		1741 (413)	59,5 (63)

Valores en paréntesis (desviación estándar). n: número de observaciones. Si: semana de lixiviación.

Las concentraciones en los lixiviados muestran que los iones que presentan una mayor solubilidad y en mayor concentración son SO₄⁼, Ca y Mg, mientras que Na y K lixivian a muy bajas concentraciones y con diferencias poco significativas con respecto al control. En las concentraciones de Ca se observa el efecto directo de la adición del mármol, por su aporte desde la disolución de los carbonatos, incrementando con la dosis disolución de carbonatos, y el ligero incremento en el control puede atribuirse a posible precipitación de sales.

De acuerdo con los valores estipulados para la calidad de aguas pre-potables (Directiva 98/83/CE) en cuanto a iones y cationes: K(10), Mg(50), Na (200), Ca(250), Cl⁻(250) y SO₄⁼(250) en mg L⁻¹, si comparamos las concentraciones que presentan los lixiviados al final de los experimentos (S21), se encuentra que para los SO₄⁼ se sobrepasa en 10 veces el límite máximo en todos los tratamientos. En caso del Ca se supera en 2 y 3 órdenes de magnitud en el control y las columnas enmendadas, respectivamente.

Evolución de la concentración de cationes y aniones

El comportamiento de los cationes y aniones en los lixiviados en función del tiempo durante las 21 semanas de simulación de precipitación de lluvia se muestra en la Figura 9.13. La evolución en las curvas de lixiviación exhiben un comportamiento similar en los iones mayoritarios $\text{SO}_4^{=}$ y Mg, en las cuales se da mayor solubilidad en las primeras semanas, con máximos en la S3, y descienden gradualmente en las columnas enmendadas y el control, hasta alcanzar condiciones estables.

Para el caso de Ca y Cl^- , estos exhiben incrementos continuos en el tiempo en todos los tratamientos y permanecen en concentraciones superiores en las columnas de dosis inicial con respecto al control y, finalmente, tienen comportamiento similar al control. Por último, Na y K presenta fluctuaciones en concentraciones en todos los tratamientos sin tendencias a conseguir condiciones estables.

Na – K: a lo largo del período de lixiviación (21 semanas) las concentraciones de Na y K fueron ligeramente inferiores en la columna control y sus contenidos oscilaron en valores menores a 100 mg L^{-1} . Presenta una mejor relación con la conductividad eléctrica y potencial redox las sales de Na que las de K, y ambas muestran relaciones débiles con el pH. El Na se libera en concentraciones muy bajas y poco cambiantes, mientras que el K lixivia con un retardo progresivo en las columnas enmendadas con mármol, y finalmente tiende a concentraciones con pequeñas cambios mientras el control muestra grandes altibajos (Figura 9.13.)

En el período de dosis inicial, S1-S11, las concentraciones de Na en los lixiviados de las columnas enmendadas fluctúan en el rango $20\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$, con valores inferiores al control donde se liberan en un rango entre $20\text{-}77 \text{ mg L}^{-1}$. Con la adición de nueva dosis de lodo no se observan cambios en los contenidos de Na entre el E. Residual y E. Acumulativo, y ambos tienden a condiciones en equilibrio en concentraciones de $10\pm 5 \text{ mg L}^{-1}$. En la columna control se obtiene un comportamiento similar a las enmendadas pero en concentraciones moderadamente superiores, oscilando en un rango entre $1\text{-}118 \text{ mg L}^{-1}$.

Con respecto al K, entre las S1-S11, en las columnas enmendadas y el control, el contenido en lixiviados se incrementa progresivamente hasta alcanzar máximos en la semana S8 de 63,7 y 73,4 mg L⁻¹, respectivamente; disminuyendo rápidamente a contenidos bajos y que incrementan lentamente con el tiempo en el E. Residual y ligeramente inferiores en el E. Acumulativo. Por el contrario, la columna control experimenta incrementos elevados alcanzando un máximo de 113 mg L⁻¹.

Figura 9.13. Evolución temporal del contenido de **Ca**, **Na**, **K**, **Mg**, **SO₄** y **Cl** en los lixiviados. Columnas enmendadas con lodo de mármol – Zona Descargador. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=4); E. Residual (S11-S21)(n=1); E. Acumulativo (S11-S21)(n=1); Control (S1-S21)(n=1). Nótese la diferencia de escalas en el eje Y para diferentes elementos.

Ca – Mg: la evolución temporal que exhiben Ca y Mg en los lixiviados deja ver un comportamiento completamente opuesto en todos los tratamientos y en el que a medida que disminuye rápidamente la concentración de Mg aumenta progresivamente el Ca, este último aportado por la disolución de carbonatos desde el lodo de mármol y que solubilizará rápidamente como CaSO_4 sin que haya reaccionado con la acidez del suelo o con las partículas de fases minerales oxidadas. El hecho de darse también incrementos de Ca en el control puede explicarse por la posible precipitación de sales solubles (Gil-Sotres *et al.*, 1989). El coeficiente de correlación encontrado muestra también esta relación inversa y significativa entre Ca-Mg ($r=-0,68$) ($p<0,001$) y como se hace menos significativa con la adición de lodo, Ca-Mg ($r=-0,21$) (Tabla 9.26). Por otro lado, la relación fuerte y positiva entre CE-Mg ($r=0,86$) muestra que en gran medida la disolución de sales solubles hidratadas de Mg contribuyen a la conductividad eléctrica de los lixiviados.

En el caso del magnesio, durante la dosis inicial, la curva de lixiviación muestra que la solubilización del Mg ocurre paulatinamente y con gran diferencia con el control, partiendo de un máximo de 339 mg L^{-1} ($7,7 \text{ mg kg}^{-1}$ suelo) y disminuyendo a una tasa de lixiviación de 25 mg L^{-1} por semana, la cual se mantiene durante los ensayos de E. Residual terminando en una concentración final de 18 mg L^{-1} . Con la adición del lodo la liberación del Mg ocurre en concentraciones con pocas variaciones, alrededor de 18 mg L^{-1} . Mientras tanto en el Control se libera la mayor concentración de Mg hasta la semana S3 alcanzando un máximo de 743 mg L^{-1} (94 mg kg^{-1}), disminuyendo a una tasa de lixiviación de 72 mg L^{-1} por semana hasta alcanzar condiciones similares después de la semana S1 y a concentraciones similares con el E. Residual de lodo.

Respecto al comportamiento del Ca, con la dosis inicial de lodo se incrementa la concentración de Ca en los lixiviados por encima del control. Entre las semanas S1-S11 las concentraciones de Ca aumentan gradualmente a una tasa de 21 y 44 mg L^{-1} por semana, alcanzando máximos de 616 y 574 mg L^{-1} (92 mg kg^{-1}) para las columnas enmendadas y el control, respectivamente.

Durante el período de ensayos de E. Residual y E. Acumulativo, S12-S21, la concentración de Ca en todos los tratamientos decrece rápidamente hasta la S15 a

mínimos de 320 mg L^{-1} para el E. Residual y el control, mientras que en columnas con doble dosis de mármol disminuyen hasta 200 mg L^{-1} . A partir de la S16 se incrementan de nuevo las concentraciones de Ca a una tasa de lixiviación de 55 mg L^{-1} por semana en el E. Residual y el control, y a una tasa de 120 mg L^{-1} para el E. Acumulativo; obteniendo en los tres tratamientos máximos de $600 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ (38 mg kg^{-1}), y mostrando tendencias a no alcanzar condiciones estables en el tiempo.

Tabla 9.25. Tasas de lixiviación de cationes y aniones desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control.

Tratamiento		Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$	Cl^-
		$\text{mg L}^{-1} (\text{sem})$					
Dosis inicial	(S1-S11)	3,18	9,27	21,03	-25,4	-405	-10,7
E. Residual	(S12-S21)	-3,04	8,50	57,16	-27,7	-168	-30,0
E. Acumtivo	(S12-S21)	-5,17	-5,34	119,9	-5,66	-94	-26,1
Control	(S1-S11)	-5,60	6,90	44,5	-72,0	-1029	-15,5
Control	(S12-S21)	-35,8	-17,4	54,0	-26,54	-156	5,1

Tasas estimadas desde la pendiente de las líneas de regresión en los gráficos de concentración (mg L^{-1}) vs tiempo (sem) para cada elemento.

$\text{SO}_4^{=}$ – Cl^- : la evolución temporal del contenido de sulfatos y cloruros en los lixiviados muestran que los $\text{SO}_4^{=}$ se solubilizan rápidamente en las primeras semanas y en concentraciones muy altas en el control y con diferencia significativa con respecto a las columnas enmendadas con lodo de mármol. Los Cl^- presentan una tendencia a disminuir muy fluctuante en ambos tratamientos pero en concentraciones superiores con la adición de mármol. El bajo pH, la alta conductividad y alto contenido de sulfatos en los lixiviados evidencian procesos de oxidación de sulfuros en el suelo con anterioridad a los ensayos.

La curva de lixiviación de los $\text{SO}_4^{=}$ presenta similitud con la de la CE con un comportamiento asintótico, y de acuerdo con las relaciones fuertemente significativas entre $\text{SO}_4^{=}$ y diferentes elementos metálicos estaría mostrando que las fases minerales secundarias que contienen Zn, Mg, Cd y Mg son las que contribuyen a la disolución de los sulfatos hidratados de estos elementos y aportaría la CE en la solución. Lo que puede inferirse de la fuerte y positiva correlación entre $\text{SO}_4^{=}$ -Zn ($r=0,90$), $\text{SO}_4^{=}$ -Mn ($r=0,83$), $\text{SO}_4^{=}$ -Mg ($r=0,88$), y $\text{SO}_4^{=}$ -Cd ($r=0,91$) ($p<0,001$). La relación entre $\text{SO}_4^{=}$ -CE ($r=0,78$) muestra que con la adición del mármol se da la disminución de los sulfatos y

decrece significativamente la CE. Los aniones Cl^- estarían siendo aportados por sales de Cd, Zn y Mn según la directa y significativa relación encontrada para Cl^- -Cd ($r=0,72$), Cl^- -Zn ($r=0,82$), Cl^- -Mn ($r=0,69$) (Tabla 9.26).

De los ensayos de dosis inicial, entre S1-S11, se puede observar que la lixiviación de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- se incrementa rápidamente hasta alcanzar máximos en la S3 para el control 8764 mg L^{-1} (1130 mg kg^{-1} suelo) y 2 veces menos en las columnas con mármol 4606 mg L^{-1} (340 mg kg^{-1}). A partir de la semana S3 la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ decrece rápidamente a una tasa de lixiviación de 1030 mg L^{-1} en el control y 400 mg L^{-1} por semana en las columnas enmendadas. Las concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ en los lixiviados entre las semanas S12-S21 disminuyen gradualmente, con valores ligeramente superiores en el control respecto a las columnas enmendadas en el ensayo de E. Residual tendiendo a condiciones estables en contenidos de $1900 \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que en las columnas con doble dosis de mármol disminuyen a concentraciones de $1400 \pm 100 \text{ mg L}^{-1}$, inferiores al control y el E. Residual.

Tabla 9.26. Matriz de correlación (Rho de Spearman) entre pH, CE, Eh, cationes y aniones analizados en los lixiviados de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y la columna control.

		pH	CE	Eh	Na	K	Ca	Mg	$\text{SO}_4^{=}$
CE	lm	0,15							
	c	-0,12							
Eh	lm	-0,18	-0,36						
	c	-0,42	-0,54						
Na	lm	0,25	0,41*	-0,53*					
	c	0,15	0,60	-0,47					
K	lm	0,40	0,12	-0,31	0,40*				
	c	0,23	0,26	-0,05	-0,47				
Ca	lm	0,34	-0,14	0,10	-0,14	0,32			
	c	0,29	-0,48	0,15	-0,24	0,32			
Mg	lm	0,21	0,86*	-0,45*	0,67*	0,16	-0,21		
	c	0,08	0,82*	-0,52	0,69*	0,14	-0,68*		
$\text{SO}_4^{=}$	lm	0,33	0,78*	0,33	0,62*	0,18	-0,07	0,88*	
	c	0,16	0,65	-0,55	0,56	-0,06	-0,67	0,92*	
Cl^-	lm	0,18	0,59*	-0,51	0,39	0,12	-0,06	0,64*	0,74*
	c	-0,26	0,54	-0,07	0,36	-0,09	-0,55	0,53	0,49

CE: conductividad eléctrica, Eh: potencial redox. Valores significativos a $*P<0,001$. lm: lodo de mármol (n = 63), c: control (n=21).

En cuanto a la evolución de Cl^- , en las semanas de ensayo de dosis inicial de mármol, S1-S11, se presentan concentraciones muy fluctuantes no uniformes en un

rango entre 175–15 mg L⁻¹ para el control, y entre 184 – 49 mg L⁻¹ en las columnas enmendadas. Para el período de lixiviación entre S12-S21, las concentraciones Cl⁻ continúan oscilantes en contenidos más bajos alcanzando en la semana S21 un valor de 100 mg L⁻¹ en el control, 115 mg L⁻¹ en E. Residual y 60 mg L⁻¹ en E. Acumulativo.

En resumen, la matriz de correlaciones de Rho de Spearman (Tabla 9.26) obtenida entre pH-CE-Eh y cationes-aniones refleja que los aportes a la conductividad eléctrica provienen principalmente de la presencia de fases minerales secundarias de las que solubilizan SO₄⁼ y sales de Mg, dada su relación directa y significativa con la CE según los coeficientes CE- SO₄⁼ ($r=0,78$) y CE- Mg ($r=0,86$). Con respecto al pH y Eh no se dan relaciones significativas con los aniones y cationes, lo que sugiere que las condiciones ácidas y oxidantes son generadas de los oxi-hidróxidos de Fe y fases minerales de metales.

Cantidad acumulativa de cationes y aniones

La Tabla 9.27 muestra el contenido total acumulado (mg) de cationes y aniones que lixivian en función del volumen de lixiviados generados en las columnas enmendadas con lodo de mármol y la control durante el período de dosis inicial (S1-S11) y en los ensayos de E. Residual y E. Acumulativo (S12-S21), así como el porcentaje (%) de reducción de la cantidad lixiviada con respecto al control.

Tabla 9.27. Contenido acumulativo de cationes y aniones (mg) lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y columna control.

Tratamiento			mg acumulativos					
		n	Na	K	Ca	Mg	SO ₄ ⁼	Cl ⁻
Control	(S1- S11)	1	352	375	3017	3489	38206	720
Control	(S1 - S21)	1	478	551	5322	3901	50776	1038
Dosis inicial	(S1- S11)	4	314	310	3693	2046	26300	893
E. Residual	(S1- S21)	1	453	520	6004	3312	45999	1267
E. Acumtivo	(S1 - S21)	2	359	384	6547	1951	35553	1211
% Reducción								
Dosis inicial			10,8	17,5	-22,4	41,4	31,2	-24,1
E. Residual			5,14	5,62	-12,8	15,1	9,41	-22,1
E. Acumtivo			24,9	30,3	-23,0	50,0	30,0	-16,6

La cantidad acumulativa se determinó como la adición sucesiva del producto de la concentración y el volumen en los lixiviados en cada semana durante el período de la experimentación. Cantidad acumulada entre S1–S11; cantidad acumulada entre S12-S21 para cada tratamiento.

En la columna control la cantidad acumulativa de todos los iones aumenta con respecto a las condiciones iniciales (S1), mientras que en las columnas enmendadas se reduce la lixiviación de Na, K, Mg y $\text{SO}_4^{=}$ en todos los tratamientos con respecto al contenido inicial en el control, siendo más significativa la disminución en el E. Acumulativo, y en el orden: $\text{Mg}(50\%) > \text{SO}_4^{=} > \text{K}(30\%) > \text{Na}(25\%)$.

El incremento en el contenido de Ca es más que evidente tras el aporte por la disolución del lodo de mármol. En cuanto a los cloruros se incrementa en el control en un 44 % y en las enmendadas en un ~20 %, mostrando una reducción por efecto del lodo. Los resultados en el E. Residual muestran que para reducir la lixiviación de Na, K, Mg y $\text{SO}_4^{=}$ se requiere una dosis adicional de lodo ya que con el tiempo bajo una dosis inicial tienden a lixiviar en cantidades similares al control.

La evolución de la cantidad acumulativa de aniones y cationes en los lixiviados en función del tiempo de experimentación se muestra en la Figura 9.14, y en la que se puede observar la misma tendencia en la columna control en que incrementan significativamente los contenidos de $\text{SO}_4^{=}$ y Mg y moderadamente de Na y K, superando los valores de las columnas enmendadas con mármol. Contrariamente se muestra el incremento en Ca y Cl^- , mostrando que por la adición del mármol se estaría aportando por disolución el Ca, y para los Cl^- se estaría favoreciendo su movilidad desde fases minerales fácilmente solubles formadas por la interacción de minerales de la roca y Cl^- aportados por el agua de mar usada en el beneficio de minerales.

Las curvas de evolución con el tiempo realizadas para las concentraciones de los aniones en los lixiviados (Figura 9.13) y de la masa acumulativa lixiviada (Figura 9.14) ilustran que la adición del lodo de mármol promueve la inmovilización de cationes en los residuos como muestra el siguiente esquema:

	<i>Por concentración</i>	<i>Por cantidad acumulativa</i>
Control	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg}$	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cl}^- > \text{K} > \text{Na}$
Dosis inicial	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Cl}^- > \text{K}$	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cl}^- > \text{K} = \text{Na}$
E. Residual	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cl}^- > \text{K} > \text{Na}$
E. Acumtvo	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Cl}^- > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$	$\text{SO}_4^{=} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Cl}^- > \text{K} = \text{Na}$

Figura 9.14. Cantidad acumulativa de cationes y aniones lixiviados desde las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, Zona Descargador. Tratamientos: dosis inicial (S1-S11)(n=4); E. Residual (S11-S21)(n=1); E. Acumulativo (S11-S21)(n=2); Control (S1-S21)(n=1).

De acuerdo con estas curvas de lixiviación se ha encontrado una secuencia de solubilidad en los cationes de los ensayos en la zona de Mazarrón, con el siguiente orden: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$.

9.2.3 Evolución del suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de lixiviación – Zona El Descargador

En esta apartado se muestran las características del suelo superficial durante los ensayos de lixiviación en las columnas de suelo extraídas de la zona de El Descargador, y que corresponden a la semana S1, en la cual se ha realizado el primer evento de lluvia sobre el suelo enmendado con una dosis inicial de lodo de mármol (n=3) y el control (n=1), la semana S11 en la que termina el tratamiento de dosis inicial y se continúa con los tratamientos de Efecto Residual (n=1), que es la continuación de la dosis inicial en el tiempo, y Efecto Acumulativo (n=2), con nueva dosis de aplicación de mármol. En la semana S21 finalizan los eventos de lixiviación para todos los tratamientos. Los resultados detallados para cada columna se presentan en detalle en el Anexo IV-4.

a) pH, CE, Eh y carbonatos

En la Tabla 9.28 se observa que la mezcla inicial de los suelos mineros con lodo de mármol promueve un cambio significativo de pH desde 3,6 a 7,1, condiciones ligeramente alcalinas, notándose también condiciones menos oxidantes pasando de 450 a 189 mV. El contenido de carbonatos en el suelo enmendado se incrementa desde 0,7 % a un 10 % como CaCO_3 . Es de resaltar el efecto con el primer evento de lluvia en el que se inicia la disolución de carbonatos incrementando aún más el pH a 7,5 mientras que en el control se libera acidez disminuyendo a pH=4,7.

Los episodios sucesivos de simulación de lluvia hasta la semana S11 promueven la reacción de los carbonatos para neutralizar la acidez almacenada en el suelo; manteniéndose un “efecto alcalino” con pH~7,6 consumiendo un 1,7 % del carbonato de la dosis inicial (12%). Este pH continúa con poca variación hasta el final de la experimentación (S21) con un agotamiento muy bajo en carbonatos, 2,9%, en el E. Residual mientras que en el E. Acumulativo se consumió un 2,4%, estos resultados sugieren que es suficiente la dosis inicial de 12% para neutralizar la acidez remanente y potencial a largo plazo.

La evolución en el tiempo para pH, CE y Eh se muestra en la Figura 9.14, donde se observa la liberación de acidez almacenada en la columna control disminuir el pH desde 5,6 a 4,7 unidades y durante las 21 semanas de lixiviación en un valor medio de pH~5,0. En las columnas con lodo de mármol se alcanzan condiciones alcalinas y estables en el tiempo con pocas diferencias entre el E. Residual y E. Acumulativo en valores cercanos a pH= 7,5.

Tabla 9.28 Valores de pH, CE, Eh y Carbonatos en el suelo superficial en columnas enmendadas con lodo de mármol.

Tratamiento		pH	CE	Eh	Ntot	CaCO ₃	
	n	H ₂ O	dS m ⁻¹	mV	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	
Lodo de mármol	2	8,39	1,60	160	0,13	975	
Suelo original	4	3,63 (0,8)	2,21 (0,71)	453 (66)	0,12 (0,08)	7,1 (1,0)	
Suelo orig. + LodoM	4	6,71 (0,11)	2,58 (0,04)	189 (28)	0,05 (0,10)	101 (7,1)	
Suelo Control	1	5,63	2,96	360	0,27	5,6	
Control	S1	1	4,66	2,64	299	0,22	5,3
Dosis inicial		4	7,50 (0,05)	2,39 (0,3)	253 (31)	0,12 (0,08)	112 (8,2)
Control	S11	1	5,17	1,14	215	0,06	3,4
Dosis inicial		4	7,57 (0,07)	1,44 (0,5)	168 (49)	0,34 (0,5)	96,1 (5,1)
Control	S21	1	5,01	1,90	282	0,11	2,0
E. Residual		1	7,45	2,42	198	0,11	85,2
E. Acumulativo		2	7,47 (0,04)	0,87 (0,2)	163 (10)	0,06 (0,04)	192 (9,4)

CE: Conductividad eléctrica; Eh: potencia redox. Control (S1-S21), Dosis inicial (S1-S11), E. Residual (S12-S21), E. Acumulativo (S12-S21).

La lixiviación de sales solubles en las primeras semanas disminuye de forma similar en el control y columnas enmendadas alcanzando valores de 1 dS m⁻¹ en la semana S3, y a partir de la cual se dan altibajos en la conductividad eléctrica, siendo mayores en el control y en la que alcanza nuevamente un máximo de 2,2 dS m⁻¹ en S8, disminuyendo gradualmente hasta la S11. Con el E. Residual de lodo de mármol se tiene una tendencia a incrementar el contenido de sales por encima del control obteniéndose valores similares al inicial, mientras que con nueva dosis de lodo tiende a condiciones estables alrededor de 1 dS m⁻¹.

Figura 9.15. Evolución temporal del pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en el suelo superficial (0-10 cm) en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol tras los eventos de lixiviación. Zona Descargador: Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=4), E. Residual (S12-S21)(n=1), E. Acumulativo (S12-S21)(n=2).

Con la adición de lodo de mármol se incrementa la alcalinidad y como consecuencia se favorecen condiciones reductoras en valores cercanos a 180 mV, en comparación con la columna control en las que permanecen condiciones más oxidantes durante todo el tiempo de experimentación oscilando en valores cercanos a 280 mV.

c) Contenido pseudo-total de metales

En la Tabla 9.29 se muestra el efecto de la aplicación del lodo de mármol sobre la concentración de los metales, y donde muestra que en la columna control disminuyen en mayor contenido que en las columnas enmendadas en el orden $Cd > Pb > Zn$. En la semana S11, en el control se reducen en un 43%, 23% y 17% con respecto a la concentración inicial en Cd, Pb y Zn, respectivamente mientras que en las columnas con mármol sólo se libera 28% en Cd y 10% en Pb y Zn. Lo que sugiere una retención de estos elementos por procesos de adsorción o co-precipitación por un lado, y

por otro que se esté dando sólo un efecto de dilución y homogenización. En el E. Residual (S12-S21) se incrementa el contenido total en Cd, (87 %), significativamente frente al E. Acumulativo, aún manteniéndose un pH similar en ambos tratamientos.

Basados en la concentración total de los metales, los umbrales de toxicidad propuestos por Tiején (1975), Kabata-Pendias y Pendias (1984) y Ross (1994) se tienen las siguientes concentraciones para Cd_{tot} (8), Cu_{tot} (125) Pb_{tot} (400) y Zn_{tot} (400) en $mg\ kg^{-1}$, y al comparar los resultados obtenidos en la semana S21, al final de los ensayos, se puede decir que la adición del lodo de mármol reduce los riesgos de fitotoxicidad para Cu y Cd, y se mantienen los riesgos para Pb y Zn.

Tabla 9.29. Concentración de metales totales en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol.

Tratamiento		pH	Cd	Cu	Pb	Zn
			mg kg ⁻¹			
Lodo mármol		8,39	1,64	6,69	6,24	2,74
Suelo original		3,63	3,90	192	6794	5821
Control inicial		5,63	18,30	207	12199	8938
Control final	S21	5,01	10,40	189	9405	7457
Dosis inicial	S11	7,57	2,80	171	6047	5273
E. Residual	S21	7,45	7,30	171	5500	4911
E. Acumtvo	S21	7,47	3,00	132	5508	4385
Cf/Ci	Control		0,57	0,91	0,77	0,83
	Dosis inicial		0,72	0,89	0,89	0,91
	E. Residual		1,87	0,89	0,81	0,84
	E. Acumtvo		0,77	0,69	0,81	0,75

En la Figura 9.16 se observa más claramente el comportamiento de los metales tras cada evento de lixiviación, y resalta la disminución significativa en el contenido total de todos los elementos con la adición de lodo de mármol frente al control. Sin embargo, aunque existe un contenido remanente de carbonatos para el E. Residual, se aprecia que hay un incremento de concentración para Cd, Pb y Zn, y mientras que el Cd incrementa a hasta condiciones estables de 7 $mg\ kg^{-1}$. Pb y Zn disminuyen gradualmente hasta la semana final, S21, mostrando con ello una removilización ó debido a los eventos de lluvia pueden quedar descubiertas partículas de minerales que no reaccionan con el lodo, aunque se tengan condiciones alcalinas. Lo que no ocurre con una nueva dosis de lodo, con la cual continúan disminuyendo y se consiguen condiciones estables para Cd, y en altas concentraciones para Pb y Zn.

Figura 9.16. Evolución de la concentración total de **Cd**, **Cu**, **Pb**, **Zn** en el suelo superficial (0-10cm) en las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol tras los eventos de lixiviación. Zona Descargador: Control (S1-S21)(n=1), Dosis inicial (S1-S11)(n=4), E. Residual (S12-S21)(n=1), E. Acumulativo (S12-S21)(n=2).

El Cu exhibe un comportamiento diferente al resto de elementos, las concentraciones fluctúan todo el tiempo de experimentación tanto en el control como en las enmendadas, y no resulta tener un efecto del lodo en reducir su concentración con respecto al contenido inicial y respecto al control, puesto que disminuyen un 11 %, y sólo un ligero cambio ocurre con la dosis acumulativa de lodo.

La Tabla 9.30 resume los resultados de la fracción biodisponible en el suelo superficial (10 cm) de las columnas de ensayo. La mezcla inicial de suelo original/lodo de mármol muestra una reducción significativa en los metales disponibles en el orden Zn(83 %)>Cd(81 %)>Cu(72 %)>Pb(60 %).

Después de 11 semanas de eventos de lixiviación se obtiene que la fracción disponible en el suelo superficial se reduce en mayor porcentaje para las columnas

enmendadas comparado con el control, y en concentraciones muy inferiores respecto a Pb y Zn.

Tabla 9.30. Cantidad de metales (mg kg^{-1}) extraíbles con EDTA ó DTPA ($\text{pH}>6$) en las muestras de suelo superficial (0-10 cm) en las semanas S1, S11 y S21 después del tratamiento con lodo de mármol.

Tratamiento	n	Cd	% Red	Cu	% Red	Pb	% Red	Zn	% Red	
Suelo original	4	1,34±1,41		2,91±0,59		570±332		129±122		
Suelo + mármol	4	0,25±0,23		0,81±0,15		230±60		22±16		
Suelo Control	1	6,46		7,92		1778		773		
Control	S1	1	2,02	69	1,20	85	659	63	287	63
Dosis inicial		4	0,11±0,14	92	0,14±0,13	95	46,9±69,1	92	8,15±9,1	94
Control	S11	1	2,66	59	3,46	56	1393,00	22	437,00	43
Dosis inicial		4	0,32±0,49	76	1,03±1,25	65	128±201	78	19,5±29,0	85
Control	S21	1	2,56	60	4,05	49	1211	32	206	73
E. Residual		1	0,47	65	3,22	-11	353	38	23,90	81
E. Acumulativo		2	0,07±0,0	95	0,19±0,02	93	158±30,1	72	2,77±0,13	98

En el E. Residual la fracción disponible de todos los elementos se incrementa con respecto a las concentraciones obtenidas en la semana S11 tras la dosis inicial, mientras que con la nueva dosis en el E. Acumulativo se reduce en Cd (95 %), Cu (93 %), Pb (72 %) y Zn (98 %). Para el control la biodisponibilidad del Zn disminuye un 73 % y menor al 60 % en su orden para Cd>Cu>Pb.

De acuerdo con los límites de toxicidad para las plantas propuestos por Chang y Broadbent (1981) en mg kg^{-1} de metales extraídos con DTPA, para Zn_{biod} (6,3 mg kg^{-1}), Pb_{biod} (5,5), Cd_{biod} (2,5), Cu_{biod} (5,0); comparados con los valores obtenidos al final de la experimentación, se puede concluir que la fracción biodisponible en los suelos enmendados con doble dosis de lodo de mármol (E. Acumulativo), logra reducirse a concentraciones que no suponen un riesgo para las plantas en Zn (2,8 mg kg^{-1}), Cd (0,07 mg kg^{-1}) y Cu (0,19 mg kg^{-1}), mientras que para el E. Residual la fracción disponible de Zn se sobrepasa 4 veces el límite y en Pb (353 mg kg^{-1}) está en niveles muy tóxicos. En la columna control la fracción disponible para Cd y Cu se encuentra en concentraciones próximas al límite máximo, mientras que los contenidos de Pb (1211 mg kg^{-1}) y Zn (206 mg kg^{-1}) suponen un alto riesgo de toxicidad para las plantas.

9.3. ESTUDIO COMPARATIVO EN LAS COLUMNAS ENMENDADAS CON LODO DE MÁRMOL

9.3.1 Calidad de los lixiviados

Desde el punto de vista de los riesgos ambientales, la calidad de los lixiviados obtenidos de las columnas de suelos mineros enmendados con lodo de mármol permiten evaluar el efecto de un material alcalino en la inmovilización de constituyentes tóxicos y reducir la lixiviación hacia aguas superficiales o subterráneas. Como punto de comparación de la calidad de estos lixiviados se puede hacer un análisis, de manera ilustrativa, con la composición de los lixiviados a 30 cm de profundidad en las columnas de lixiviación sometidas a condiciones críticas de lluvia, equivalentes a 3 años de precipitación media anual en la zona.

En la Tabla 9.31 se presenta los análisis obtenidos en los lixiviados al final de la experimentación, semana S21, y obtenidos de las columnas de suelo inalterado extraídas en las zonas de estudio y sometidas a los tratamientos: control y enmendadas con lodo de mármol para los ensayos de Efecto Residual y Efecto Acumulativo. Se realiza un comparativo con valores guía para la calidad de aguas respecto a diferentes usos con el fin de evaluar el riesgo de contaminación de los lixiviados.

Tabla 9.31 Comparativo de las propiedades fisicoquímicas obtenidas al final de los ensayos de lixiviación, S21, desde columnas enmendadas con lodo de mármol, con valores de calidad de aguas.

Parámetros	Enmienda: Lodo de mármol						Agua pre-potable	Agua de riego ⁽²⁾	Aguas subterráñ. ⁽³⁾		
	Mazarrón			Descargador					UHSM	Media	Máx.
	Control	Residual	Acumtivo	Control	Residual	Acumtivo					
Químicos											
As	mg L ⁻¹	0,020	0,007	0,007	0,005	0,008	0,005	0,01	-	-	-
Cd	mg L ⁻¹	0,03	0,001	0,01	0,55	0,11	0,07	0,005	0,01	0,3	8,0
Cu	mg L ⁻¹	13,98	8,02	1,95	0,29	0,02	2,26	2,00	0,2	-	-
Pb	mg L ⁻¹	2,52	0,71	0,40	2,05	1,45	2,42	0,01	5,0	0,1	2,8
Zn	mg L ⁻¹	22,95	17,84	3,21	94,0	32,2	22,60	5,0	2,0	153	4093
Indicadores											
pH		2,40	2,58	2,56	3,31	3,70	3,81	6,5 - 9,5	6,5 - 8,4	6,3	7,8
CE	dS m ⁻¹	3,27	3,49	3,60	3,23	3,68	3,24	2,5	0,7 - 3,0	5,1	21,7
Cl ⁻	mg L ⁻¹	12,20	4,87	4,05	104,0	115,0	59,5	250	4,0 - 10,0	757	5756
Mn	mg L ⁻¹	0,94	0,44	0,19	37,10	18,2	9,91	0,05	0,20	26,2	436
Na	mg L ⁻¹	6,10	6,33	10,41	13,10	16,5	7,05	200	3,0 - 9,0	374	1980
SO ₄ ⁼	mg L ⁻¹	2653	2170	3658	2548	2391	1741	250	-	3068	40310
Fe	mg L ⁻¹	23,99	15,5	20,0	0,46	11,2	0,23	0,20	0,20	19,3	1263
K	mg L ⁻¹	2,10	0,82	0,27	18,10	42,4	43,1	10	-	24,1	320
Mg	mg L ⁻¹	3,20	3,63	5,13	12,50	77,0	12,6	50	-	397	3550
Ca	mg L ⁻¹	590	573	580	551	723	640	250	-	354	739
Eh	mV	426	495	487	500	404	449	-	-	-	-

(1) Directiva 98/83/CEE (las aguas subterráneas están incluidas en las aguas destinadas al consumo humano)

(2) FAO, 1985. (3) García C., 2009. (UHSM-Unidad Hidrogeológica de la Sierra Minera; n=108)

De los indicadores de calidad como pH se puede observar que en los lixiviados está relacionado con el pH del suelo, es así como en El Descargador con un $pH_{suelo}=3,63$ y en Mazarrón $pH_{suelo}=2,1$, se obtienen lixiviados con pHs cercanos al del perfil del suelo, y se esperaría que con la adición de enmiendas al suelo el efecto en el pH de la solución del suelo se viera directamente influenciado. Sin embargo, los resultados en nuestras condiciones de ensayo muestran que aunque el suelo superficial alcance pH alcalinos de 7,5, en lixiviados logra ligeros incrementos pero permanecen en condiciones ácidas ($pH<3,8$) y oxidantes (~ 450 mV) y alta salinidad ($CE \sim 3,6$ dS m^{-1}).

El comportamiento general, muestra que en El Descargador ocurre mayor lixiviación de los contenidos de elementos metálicos en $Zn > Pb > Cd$ y en Mazarrón en Fe, Cu y As. En contenido de iones, las concentraciones son mayores en El Descargador para Ca, Cl^{-} , Mn, Mg, Na, y K, y en Mazarrón para $SO_4^{=}$ y Fe.

En general, los lixiviados presentan en orden de mayor a menor concentración la siguiente secuencia para las zonas estudiadas:

	Mazarrón	Descargador
Metales	Fe > Zn > Cu > Pb > Cd > As	Zn > Pb > Fe > Cd > Cu > As
Iones	$SO_4^{=}$ > Ca > Na > Cl^{-} > Mg > K > Mn	$SO_4^{=}$ > Ca > Cl^{-} > Mn > K > Mg > Na

Aguas pre-potables: una comparación de los valores obtenidos a las 21 semanas de los ensayos con los presentes en la Directiva 98/83/CE para aguas pre-potables muestran que en la zona de Mazarrón, las concentraciones alcanzadas en la columna control para As y Cd fueron ligeramente superiores, mientras que para Cu y Zn se supera en 5 órdenes de magnitud y para Mn y Fe en 20 y 100 veces los valores guía (As:0,01, Cd:0,005; Cu:2,0; Zn:5,0; Pb:0,01; Mn:0,05; Fe:0,2 en $mg\ L^{-1}$). En el caso de las columnas enmendadas con purín, las concentraciones de As, Cd, Cu, Zn experimentan una reducción en concentración hasta lograr contenidos que se encuentran cercanos a los valores guía, mientras que los contenidos de Pb, Mn y Fe superan 20, 100, 120 veces estos límites, respectivamente. En cuanto a cationes y aniones, cuyos contenidos son Na ($200\ mg\ L^{-1}$), Cl^{-} ($250\ mg\ L^{-1}$), y $SO_4^{=}$ ($250\ mg\ L^{-1}$), es de resaltar que el contenido de sulfatos lo supera en dos órdenes de magnitud en los tratamientos de E. Residual y E. Acumulativo, y 10 veces en la columna control.

Aguas subterráneas: al comparar los resultados de lixiviados con los datos obtenidos por García (2004) en muestras de aguas subterráneas tomadas en la Unidad Hidrogeológica de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (n=108), se observa que para las columnas control y enmendadas los contenidos de Cd, Pb y Zn son inferiores a los valores medios que presentan las aguas subterráneas.

En cuanto al contenido de $\text{SO}_4^{=}$, los valores en lixiviados son similares a los contenidos medios en las aguas subterráneas (3068 mg L^{-1}) tanto en el control como en las columnas enmendadas con mármol, siendo superiores en Mazarrón.

Para K, Mn y Ca se encontró que en la zona de El Descargador los lixiviados presentan mayor contenido que en Mazarrón y superan los valores medios de las aguas subterráneas (K: $43,1 \text{ mgL}^{-1}$; Mn: $37,1 \text{ mgL}^{-1}$; Ca: 723 mgL^{-1}). En el caso de los Cl⁻, Na y Mg los contenidos en los lixiviados son muy bajos comparados con los valores medios encontrados en las aguas subterráneas.

De acuerdo con los valores de referencia propuestos por Xin Lu (2005) para evaluar el nivel de contaminación en aguas subterráneas, en mg L^{-1} para Cd: 0,005, Cu: 4,0, Pb: 0,005 y Zn: 0,7, los valores encontrados en los lixiviados se superan para el Cd, Pb y Zn.

9.3.2 Aplicación del modelo geoquímico MINTEQ a los lixiviados

La aplicación de modelos de especiación geoquímica para el estudio de procesos hidrogeoquímicos asociados a suelos de actividad minera y sus residuos no es nueva, y ha sido llevada a cabo con éxito en estudios realizados por Blowes y Jambor (1990), Nordstrom y Alpers (1999), Bussière *et al.* (2004), Hammarstrom *et al.* (2005), entre otros.

Se ha llevado a cabo la aplicación de este programa a los ensayos de lixiviación en columnas con el objetivo de determinar los índices de saturación (IS) para conocer las fases minerales que controlan la solubilidad en los lixiviados, principalmente para óxidos y oxi-hidróxidos. El modelo se aplica a las características de los lixiviados

obtenidos en tres momentos importantes de la experimentación tanto en las columnas enmendadas como en la columna control, así:

- i) Al comienzo de los ensayos, en la semana S1, cuando se realiza la aplicación de una dosis inicial de lodo de mármol.
- ii) En la semana S11, al terminar el período de ensayos para dosis inicial y antes de la aplicación de una nueva dosis de lodo de mármol.
- iii) Al final del periodo de experimentación, semana S21, para los tratamientos: control, E. Residual, E. Acumulativo.

Toda la información detallada de las simulaciones en la base de datos termodinámica MINTEQ aparecen en el Anexo V, y los resultados más relevantes se presentan en forma resumida en las siguientes tablas y gráficos de forma comparativa en las dos zonas de estudio para las columnas control y enmendadas con lodo de mármol.

En la Tabla 9.32 se muestra la distribución de las especies químicas presentes en los lixiviados para las condiciones de pH-Eh de las diferentes columnas en estudio. La oxidación y subsecuente disolución de los minerales del sulfuro presentes en el suelo son la principal fuente de iones metálicos y sulfatos, los cuales son movilizados al agua de poro (McGregor *et al.*, 1998), y son liberados a través de las columnas en los ciclos de lixiviación. La distribución de las especies para Cd, Cu, Pb, Zn y Fe disueltos en los lixiviados revela que las especies más dominantes están como catión libre y sulfatos libres, y que en función del tiempo ocurren cambios en su composición tanto en las columnas control como en las columnas enmendadas.

La especiación del Cu en términos del porcentaje (%) del total mostró que las especies predominantes en las columnas control fueron Cu^{+2} y $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ distribuidos en valores cercanos al 50 % entre las semanas S11 y S21, y en las columnas con lodo de mármol en Mazarrón predominó el Cu^{+2} libre en un 57 % para E. Residual y en un 65 % como $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ en E. Acumulativo (bajo condiciones más oxidantes), mientras que en El Descargador predomina el Cu^{+2} libre cerca del 60 % en ambos tratamientos.

Cadmio, Pb y Zn muestran en la columna control de Mazarrón que la distribución de especies al inicio de la lixiviación está dominada por los oxi-sulfatos de

$\text{Cd,Pb,Zn(SO}_4\text{)}_2^{2-}$ en un 73, 58 y 64 %, respectivamente, y con el tiempo de lixiviación pasan a dominar las especies de iones libres Cd^{+2} y Zn^{+2} y sus fases acuosas ($\text{Cd,ZnSO}_4\text{)}_{\text{aq}}$ en un ~50 %, mientras que el Pb está en abundancia como $\text{PbSO}_4\text{ (aq)}$ (60%). En el caso del control en la zona de El Descargador, todo el tiempo las especies dominantes son los iones libres y como oxi-sulfatos.

Tabla 9.32. Distribución de las especies para los lixiviados obtenidos en las semanas S1, S11 y S21 en los lixiviados de columnas con lodo de mármol y en el control. Zonas de Mazarrón ($\text{pH}_{\text{suelo,t=0}}:2,6$; $\text{pH}_{\text{suelo,t=S11-S21}}:7,6$) y Descargador ($\text{pH}_{\text{suelo,t=0}}:4,2$, $\text{pH}_{\text{suelo,t=S11-S21}}:7,5$).

Especies	MAZARRÓN						DESCARGADOR					
	% del total mComponente						% del total mComponente					
	CONTROL			Enmienda Lodo Mármol			CONTROL			Enmienda Lodo Mármol		
	S1	S11	S21	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo	S1	S11	S21	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo
Cd^{+2} Cd^{+2}	5,0	39,2	46,8	62,0	51,5	18,3	45,6	43,4	46,1	44,9	51,1	56,9
$\text{CdSO}_4\text{ (aq)}$	20,7	42,8	41,3	33,1	39,6	36,2	12,4	15,0	10,0	38,7	34,6	33,5
$\text{Cd(SO}_4\text{)}_2^{2-}$	73,2	16,8	11,3	4,5	8,6	45,4	37,6	41,0	38,3	11,9	7,6	5,4
Cu^{+2} Cu^{+2}	20,0	48,4	53,7	65,7	57,1	34,2	55,3	52,0	55,1	54,2	60,1	63,4
$\text{CuSO}_4\text{ (aq)}$	80,0	51,5	46,3	34,3	42,9	65,8	44,6	48,0	44,8	45,7	39,8	36,5
Pb^{+2} Pb^{+2}	4,3	27,1	32,5	45,7	36,2	13,5	33,1	30,3	33,5	32,4	38,4	42,6
$\text{PbSO}_4\text{ (aq)}$	36,9	61,7	60,0	51,0	58,1	55,4	8,4	9,7	6,8	58,4	54,4	52,4
$\text{Pb(SO}_4\text{)}_2^{2-}$	58,4	10,8	7,3	3,1	5,6	31,1	57,2	59,8	58,2	8,0	5,3	3,8
Zn^{+2} Zn^{+2}	7,4	44,0	50,8	64,9	55,0	23,1	51,6	47,9	52,3	50,8	57,9	62,2
$\text{ZnSO}_4\text{ (aq)}$	28,2	44,7	41,8	32,3	39,4	42,5	8,4	9,9	6,8	40,9	36,7	34,1
$\text{Zn(SO}_4\text{)}_2^{2-}$	64,4	11,3	7,4	2,8	5,5	34,5	39,8	42,2	40,6	8,1	5,2	3,6
Fe^{+3} Fe^{+3}	0,5	2,5	2,9	4,6	3,3	1,5	3,5	3,0	3,1	3,2	3,9	4,3
FeSO_4^{+}	52,0	84,3	86,8	89,7	88,1	71,5	85,8	85,1	87,1	86,1	87,8	89,1
$\text{Fe(SO}_4\text{)}_2^{2-}$	47,5	13,2	10,2	5,8	8,6	27,0	10,7	12,0	9,7	10,7	8,1	6,6
Ca^{+2} Ca^{+2}	19,9	48,4	53,7	65,7	57,1	34,2	55,3	52,0	55,1	54,2	60,0	63,4
$\text{CaSO}_4\text{ (aq)}$	79,9	51,5	46,3	34,3	42,9	65,8	44,6	48,0	44,8	45,7	39,8	36,4
Mg^{+2} Mg^{+2}	23,9	54,1	59,3	70,7	62,6	39,5	60,8	57,7	60,6	59,7	65,3	68,5
$\text{MgSO}_4\text{ (aq)}$	75,9	45,8	40,6	29,3	37,3	60,5	39,0	42,3	39,1	40,0	34,4	31,3
Mn^{+2} Mn^{+2}	24,3	54,7	59,9	71,2	63,2	40,1	61,4	58,3	61,3	60,4	66,0	69,1
$\text{MnSO}_4\text{ (aq)}$	75,6	45,2	40,1	28,8	36,8	59,9	38,5	41,7	38,7	39,5	33,9	30,8
Na^{+1} Na^{+1}	72,8	94,0	95,4	97,4	96,2	86,7	95,1	94,6	95,6	95,1	96,3	97,0
NaSO_4^{-}	27,1	6,0	4,6	2,6	3,8	13,3	4,8	5,4	4,3	4,8	3,6	2,9
K^{+1} K^{+1}	0,1	92,4	94,2	96,7	95,1	83,5	93,8	93,1	94,4	93,8	95,3	96,2
KSO_4^{-}	67,5	7,6	5,8	3,3	4,9	16,5	6,2	6,9	5,5	6,1	4,6	3,7

La distribución de especies para el Fe en los lixiviados está presente en mayor contenido como sulfatos FeSO_4 , en contenidos cercanos al 85 % durante todo el período de lixiviación en todos los tratamientos.

En cuanto a los cationes divalentes en las columnas control se encontró que las especies dominantes están distribuidas en ~55 % para los cationes libres (Ca^{+2} , Mg^{+2} y Mn^{+2}) y ~45 % en sus formas acuosas, $\text{Ca,Mg,MnSO}_{4(\text{aq})}$, y en las columnas

enmendadas los cambios fueron pocos significativos con predominancia de los cationes libres en contenidos en ~60 % y ~70 %, para Mazarrón y El Descargador, respectivamente.

En la Tabla 9.33 se muestran los índices de saturación (IS) para las fases minerales que pueden estar afectando la solubilidad de metales y cationes en las columnas control y las tratadas con lodo de mármol, para los lixiviados obtenidos en las semanas S1, S11 y S21, resaltando en negrilla aquellas fases minerales cuyos IS mostraron condiciones de aparente equilibrio y otras con tendencia a la disolución, y de las que se muestran gráficamente este comportamiento en la Figura 9.17.

Mazarrón

Descargador

A: $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

B: $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C: $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D: $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

E: $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$

F: $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

G: PbSO_4

Figura 9.17. Evolución de los Índices de Saturación (IS) para algunas fases minerales secundarias. IS: Determinados desde el modelo MINTEQ en los lixiviados de las semanas S1, S11 y S21, para las columnas con lodo de mármol de la zona de Mazarrón: control (n=1) y enmendadas (n=2), y de la zona de El Descargador: control (n=1) y enmendadas (n=1).

El modelo geoquímico (Figura 9.17) sugiere que en los lixiviados obtenidos durante el período de lixiviación en las columnas de suelo minero de Mazarrón y El Descargador se tenían condiciones de saturación con respecto al yeso ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Mazarrón y estaría saturado con respecto al yeso y la anglesita (PbSO_4) en El Descargador. Para las fases minerales secundarias con $\text{IS} \gg 0$ estaría indicando que el ambiente geoquímico favorece la precipitación de la fase sólida de $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la zona de Mazarrón el comportamiento de las fases minerales secundarias muestra que el $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en las columnas control y enmendadas se encuentra en aparente equilibrio en donde con ligeros cambios en el medio podría precipitar o disolverse. Claramente se observa que con la adición del lodo de mármol $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permanece en equilibrio mientras que para las fases minerales de $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ se dan cambios en el IS hacia valores negativos, lo que estaría indicando que el ambiente geoquímico es favorable para su disolución, y que estas fases minerales podrían ser las fuentes mayoritarias en aporte de iones Mn, Zn, Pb y As en los lixiviados.

Para la zona de El Descargador se encontró que tanto en la columna control como en las enmendadas con lodo de mármol el $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y PbSO_4 se encuentran en condiciones de aparente equilibrio y que podrían precipitar o disolverse fácilmente. Con la adición del lodo de mármol se crean condiciones favorables en el suelo para que las fases minerales del $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiendan a disolverse en la solución del suelo, aportando iones de Zn, Cu y As en los lixiviados.

Tabla 9.33. Índices de Saturación calculados para los lixiviados obtenidos de las columnas control y enmendadas en las zonas de Mazarrón y El Descargador

Fase Mineral		MAZARRÓN								DESCARGADOR							
		Índice de Saturación								Índice de Saturación							
		CONTROL				Enmienda LODO MÁRMOL				CONTROL				Enmienda LODO MÁRMOL			
		S1	S11	S21	S1	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo		S1	S11	S21	S1	S11	S21 Residual	S21 Acumtvo	
Anglesita	PbSO ₄	-0,22	-0,40	-0,03	-0,57	-0,62	-0,60	-0,85		-0,17	-0,11	-0,13	0,09	-0,15	-0,31	-0,11	
Cotunnita	PbCl ₂	-6,59	-7,85	-8,10	-7,73	-9,00	-9,37	-10,45		-6,52	-8,08	-6,32	-6,09	-6,51	-6,34	-6,59	
	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,47	2,03	3,45	4,60	2,62	1,17	-2,09		1,99	2,63	1,97	2,66	2,17	2,09	2,60	
Bianchita	(Zn,Fe ⁺²)(SO ₄)•6(H ₂ O)	-3,40	-4,54	-4,40	-2,63	-4,79	-4,54	-5,24		-3,49	-3,68	-3,80	-3,72	-4,00	-4,31	-4,50	
Goslarita	ZnSO ₄ •7(H ₂ O)	-3,15	-4,30	-4,16	-2,38	-4,55	-4,29	-4,99		-3,25	-3,44	-3,56	-3,48	-3,76	-4,07	-4,25	
Zincosita	ZnSO ₄	-9,09	-10,24	-10,10	-8,32	-10,49	-10,23	-10,93		-9,19	-9,38	-9,50	-9,42	-9,70	-10,01	-10,19	
	Zn ₃ AsO ₄ 2:2.5H ₂ O	5,01	-0,34	0,41	8,50	0,16	-0,58	-5,17		2,10	2,00	1,04	1,28	0,68	0,17	-0,49	
	ZnCl ₂	-15,57	-17,80	-18,28	-15,59	-18,98	-19,12	-20,64		-15,65	-17,45	-15,79	-15,71	-16,17	-16,14	-16,78	
	CdSO ₄	-7,28	-9,61	-9,11	-7,06	-9,42	-23,65	-9,67		-7,70	-7,67	-7,92	-7,80	-8,27	-8,66	-8,87	
	CdCl ₂	-10,16	-13,56	-13,68	-10,72	-14,31	-28,92	-15,77		-10,55	-12,14	-10,61	-10,49	-11,14	-11,19	-11,86	
Melanothallita	Cu ₂ OCl ₂	-14,66	-18,06	-17,66	-15,76	-18,66	-18,64	-19,88		-17,42	-19,54	-17,48	-17,33	-17,42	-18,53	-16,97	
Chalcanthita	CuSO ₄ •5(H ₂ O)	-2,41	-4,72	-3,71	-2,72	-4,39	-3,98	-4,40		-5,18	-5,69	-5,40	-5,26	-5,18	-6,62	-4,60	
	Cu ₃ (AsO ₄) ₂ •2H ₂ O	12,96	4,09	7,47	13,20	6,36	6,06	2,33		2,00	0,96	1,21	1,65	2,14	-1,77	4,17	
	CuSO ₄	-7,99	-10,30	-9,29	-8,30	-9,97	-9,56	-9,98		-10,76	-11,27	-10,98	-10,84	-10,75	-12,20	-10,18	
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-8,67	-12,23	-13,86	-8,71	-13,18	-14,30	-13,75		-18,40	-14,47	-17,32	-19,28	-16,03	-14,62	-18,07	
Parascorodita	FeAsO ₄ •2H ₂ O	10,50	7,76	7,11	11,07	7,92	6,60	5,62		4,32	6,52	4,79	3,81	5,56	6,47	4,70	
Anhydrita	CaSO ₄	-1,40	-0,13	-0,16	-1,50	-0,31	-0,21	0,00		-0,38	-0,16	-0,21	-0,30	-0,18	-0,14	-0,23	
Yeso	CaSO ₄ •2H ₂ O	-1,15	0,12	0,09	-1,25	-0,06	0,04	0,25		-0,13	0,10	0,05	-0,05	0,07	0,11	0,02	
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ •4H ₂ O	-5,37	-3,49	-3,25	-4,49	-2,78	-3,98	-5,85		-4,94	-3,80	-4,55	-4,84	-4,23	-3,69	-4,08	
Epsomita	MgSO ₄	-2,05	-4,63	-4,40	-2,12	-4,08	-4,39	-4,01		-2,30	-2,57	-3,82	-2,47	-2,74	-3,09	-3,92	
Manganohornesita	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ •8H ₂ O	8,00	-2,74	-2,11	8,85	-2,04	-3,80	-6,71		2,71	2,23	1,46	1,95	1,73	1,03	-0,01	
	MnCl ₂ •4H ₂ O	-10,64	-14,66	-15,18	-11,54	-15,78	-16,26	-17,22		-11,51	-13,44	-11,72	-11,55	-11,88	-11,92	-12,68	
	MnSO ₄	-7,15	-10,09	-9,99	-7,26	-10,28	-10,36	-10,50		-8,04	-8,36	-8,41	-8,25	-8,40	-8,78	-9,08	
Halita	NaCl	-6,24	-8,13	-8,80	-6,81	-8,87	-9,16	-9,15		-7,33	-7,99	-7,53	-7,35	-7,07	-7,39	-8,03	
Mirabilita	Na ₂ SO ₄ •10(H ₂ O)	-4,90	-7,61	-8,32	-5,26	-8,15	-8,35	-7,50		-7,10	-6,82	-7,68	-7,31	-6,58	-7,56	-8,37	
Thenardita	Na ₂ SO ₄	-6,34	-9,05	-9,76	-6,70	-9,58	-9,79	-8,94		-8,54	-8,25	-9,11	-8,75	-8,02	-8,99	-9,80	

9.3.3 Caracterización del perfil de suelo en las columnas al inicio y final de la experimentación en las zonas de Mazarrón y El Descargador.

a) pH, CE y Eh

La evolución de las condiciones de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh) en las columnas de suelo minero al inicio y final de los ensayos se presentan en la Figura 9.18 de forma comparativa para las zonas estudiadas.

Las condiciones iniciales de los suelos en las columnas presentan una diferencia en pH, siendo más ácidas en Mazarrón (pH=2,1) que en El Descargador (pH=3,6), sin embargo, con una dosis del 12 % de lodo de mármol se obtiene efectos similares en la capa de suelo enmendado (10 cm), incrementándose con el primer evento de lluvia a valores de 7,5 y 7,6 para Mazarrón y El Descargador, respectivamente. Tras las 11 semanas de lixiviación con dosis inicial permanece en estos valores, e igualmente con el tiempo prevalecen esas condiciones medianamente alcalinas en el E. Residual y tras la adición de nueva dosis en el E. Acumulativo (S12-S21), lo que estaría indicando que la dosis de 12 % de mármol adicionada fue suficiente para garantizar que el pH del suelo superficial se mantenga entre 7,5–7,6, condiciones que pueden inhibir los procesos de oxidación de los sulfuros.

Este incremento en el pH se debe a la interacción entre CaCO_3 y la solución ácida del suelo en superficie, lo que induce a una co-precipitación con casi todos los elementos disueltos a un pH alrededor de 6,5.

Por su parte, en profundidad (10-30 cm) ocurre un ligero incremento en el pH debido a la liberación de la acidez almacenada en las sales fácilmente solubles, y finalmente se tienen valores cercanos a 3,0 tanto en las columnas de Mazarrón como en El Descargador. Lo cual indica que no se da un efecto del lavado de carbonatos en la solución del suelo hacia capas inferiores a la enmendada y, por tanto, se mantienen condiciones de acidez y oxidantes, lo que se refleja en los pHs ácidos en los lixiviados.

Con respecto a la conductividad eléctrica (CE), las condiciones al inicio y final de los ensayos en las columnas de lixiviación de las dos zonas de estudio, se observa claramente que en la zona de Mazarrón es donde se presentan condiciones de mayor acidez, teniendo un mayor contenido de sales solubles en todo el perfil. La CE en el

suelo superficial disminuye apreciablemente en comparación con las muestras tomadas a profundidad de la columna.

Figura 9.18. Cambios en pH, CE, Eh al inicio y final de los ensayos, en el perfil de suelo en las columnas enmendadas con lodo de mármol. Ss: Suelo superficial (0-10cm); Spf: Suelo perfil (10-20cm); Sp: Suelo profundidad (20-35cm).

(a): zona Mazarrón: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulative (n=1).

(b): zona El Descargador: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulative (n=2).

En todos los tratamientos se observa que la liberación de sales solubles ocurre en mayor proporción en las capas inferiores a los 10 cm enmendados y donde se alcanza una salinidad de $2,5 \text{ dS m}^{-1}$, lo que va en concordancia con la mayor acidez mostrada por las condiciones de pH y de sales fácilmente solubles almacenadas. Por su parte, en la superficie el lodo de mármol promueve la precipitación de sulfatos y la conductividad

eléctrica disminuye desde $3,0 \text{ dS m}^{-1}$ a 2 dS m^{-1} en el E. Residual y hasta $1,5 \text{ dS m}^{-1}$ en el E. Acumulativo. Los valores de la CE fueron negativamente correlacionados con el pH lo que indica que la liberación de acidez podría acelerar la disolución de la matriz sólida, causando un incremento de aniones y cationes en la solución.

En el perfil de suelo las condiciones de oxido-reducción al inicio y final de los ensayos en las columnas enmendadas con lodo de mármol muestran el efecto significativo para promover condiciones ligeramente reductoras en la capa superficial enmendada de $\sim 200 \text{ mV}$ para las dos zonas de estudio, mientras que en las capas en profundidad prevalecen condiciones oxidantes de 600 y 500 mV en Mazarrón y El Descargador, respectivamente, y en valores similares al control.

b) *Contenido pseudo-total de metales*

En la Tabla 9.33 se resume la concentración pseudo-total de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en los diferentes tratamientos en el perfil de suelo al inicio y al final de los ensayos de lixiviación en columnas enmendadas con lodo de mármol. Comparando los resultados obtenidos entre las columnas enmendadas y el control, y para las dos zonas, se observa que no se producen cambios significativos en la capa superficial (10 cm) para los elementos Pb y Zn, mientras que Cd y Cu se reducen ligeramente.

Para las dos zonas en estudio, tanto en la capa superficial enmendada como en el control la concentración total de Pb, Zn y Cu (ligeramente) se superan los valores límite en que los suelos deben ser intervenidos según la legislación Holandesa, como lo es para el Zn:720, Pb:630, Cu:190, Cd:12 en mg kg^{-1} (NMHPPE, 1994). Por otro lado, las concentraciones de Zn y Pb sobrepasan los límites máximos para establecimiento de sitios comerciales e industriales según la legislación Canadiense, ICEQC (1991) (Zn:1500, Pb:1000, Cu:500, Cd:20 en mg kg^{-1}).

Tabla 9.33. Concentración de *metales pseudo-totales* en el perfil de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, al inicio y final del período de lixiviación (21 semanas), en las zonas de estudio.

	Tratamiento	Prof. cm	Metales pseudo-totales, mg kg ⁻¹							
			Cd		Cu		Pb		Zn	
			Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
MAZARRÓN	Suelo original	0-10	1,52	-	256	-	20483	-	2687	-
		10 - 20	1,98		188		10672		2708	
		20 - 35	1,50	-	189	-	7181	-	2696	-
	Control	0-10	2,63	0,12	287	209	17599	16864	2555	2648
		10 - 20	1,04	0,86	184	188	14879	22980	2716	3061
		20 - 35	1,52	3,64	190	167	12806	9209	2733	2492
	Efecto Residual	0-10	1,60	0,81	214	211	16815	15333	2896	2763
		10 - 20	1,09	0,40	189	300	11079,2	36892	2484	2625
		20 - 35	1,53	1,54	166	164	5498	9950	2762	2375
	Efecto Acumtvo	0-10	1,43	0,35	298	156	24151	12035	2478	2392
		10 - 20	2,88	3,96	187	152	10264,4	10246	2933	2849
		20 - 35	1,47	0,00	211	178	8864	23747	2631	2395
	Cf / Ci	sup	prof	sup	prof	sup	prof	sup	prof	
	Control	0,05	2,40	0,73	0,88	0,96	0,72	1,04	0,91	
	E. Residual	0,53	1,03	0,83	0,87	0,75	1,39	1,03	0,88	
	E. Acumtvo	0,23	0,00	0,61	0,95	0,59	3,31	0,89	0,89	

Control S1-S21 (n=1); Efecto Residual S12-S21 (n=1); Efecto Acumulativo S12-S21 (n=1); sueloorig (n=2)

	Tratamiento	Prof. cm	Metales pseudo-totales, mg kg ⁻¹							
			Cd		Cu		Pb		Zn	
			Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final	Inicio	Final
DESCARGADOR	Suelo original	0-10	5,26	-	193	-	7466	-	6085	-
		10 - 20	2,86	-	184	-	6166	-	5009	-
		20 - 35	3,89	-	186	-	6367	-	5198	-
	Control	0-10	18,3	8,95	207	195	12199	10535	8938	6305
		10 - 20	2,14	3,26	187	197	5544	5810	5189	4987
		20 - 35	4,78	3,15	191	185	7944	6655	4886	5440
	Efecto Residual	0-10	7,35	8,16	193	183	8494	5875	6463	5287
		10 - 20	1,47	2,07	181	175	6570	5289	5245	5035
		20 - 35	2,74	2,02	193	201	6961	4989	5211	4683
	Efecto Acumtvo	0-10	3,16	3,91	193	178	6439	4793	5707	4032
		10 - 20	4,25	2,56	186	214	5762	5249	4774	4691
		20 - 35	5,04	5,19	180	230	5773	6148	5185	4661
Cf / Ci			sup	prof	sup	prof	sup	prof	sup	prof
Control			0,49	0,66	0,94	0,97	0,86	0,84	0,71	1,11
E. Residual			1,55	0,52	0,95	1,08	0,79	0,78	0,87	0,90
E. Acumtvo			0,74	1,33	0,92	1,24	0,64	0,97	0,66	0,90

Control S1-S21 (n=1); Efecto Residual S12-S21 (n=1); Efecto Acumulativo S12-S21 (n=2); sueloorig (n=3)

Al final de la experimentación se determinó la relación Cf/Ci , en superficie y profundidad, en todos los tratamientos, donde Cf es la concentración final del metal y Ci es la concentración inicial del metal en los tratamientos: Control, Efecto Residual y Efecto Acumulativo. Analizando los resultados obtenidos en la capa superficial enmendada con lodo de mármol se obtuvo lo siguiente para cada uno de los metales analizados en las dos zonas estudiadas:

- Cd: incrementó en el E. Residual un 18 % en Mazarrón mientras que en El Descargador se duplicó el contenido en el E. Acumulativo.
- Cu: se observa incrementos en ambas zonas para el E. Residual (0 %, 15%) y en E. Acumulativo (20%, 10%) para Mazarrón y El Descargador, respectivamente.
- Pb: El contenido de Pb varió ligeramente en Mazarrón, pero en El Descargador se presentó un incremento del 90 % en el E. Acumulativo.
- Zn: En Mazarrón disminuye ligeramente en superficie y se duplican en profundidad, mientras que en El Descargador no presentan variaciones significativas.

La relación Cf/Ci en el E. Residual y E. Acumulativo muestra que bajo las condiciones del suelo en la zona El Descargador se tiene un efecto significativo por la adición del lodo de mármol, en el E. acumulativo, en donde se incrementan los contenidos en Cd (134 %), Cu(37 %), Pb(98 %) y Zn(24 %).

c) *Contenido de metales biodisponibles*

Se determinó el contenido de metales biodisponibles por extracción con EDTA ($\text{pH}_{\text{suelo}} < 5,0$) y con DTPA ($\text{pH}_{\text{suelo}} > 5,0$) con el propósito de determinar los riegos por los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn a ser absorbidos por las plantas. En la Tabla 9.34 se presentan los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn en la fracción biodisponible a tres profundidades del perfil en las columnas, y el porcentaje de reducción por la adición del lodo de mármol, y en la Figura 9.19 se muestra gráficamente las diferencias en los contenidos de la fracción biodisponible de Cd, Cu, Pb y Zn al inicio y fin de la experimentación en la capa superficial (0-10cm) para cada zona de estudio.

En las dos zonas de estudio se observa que las concentraciones de Zn y Pb extraíbles en DTPA son mucho mayores que para Cu y Cd en las condiciones originales del suelo minero, lo que sugiere que estos metales pueden ser absorbidos por las plantas representando así un potencial riesgo para la cadena trófica.

Los niveles de los metales biodisponibles encontrados en las columnas de suelos mineros de las zonas de Mazarrón y El Descargador se encuentran en mayor concentración en la capa superficial que en profundidad, lo que se puede relacionar con la mayor capacidad de complejación de los metales desarrollada a las condiciones en superficie.

Tabla 9.34. Contenido de *metales biodisponibles* en el perfil de las columnas de suelo enmendadas con lodo de mármol y en el control, al inicio y final del período de lixiviación (21 semanas) en las zonas de estudio.

	Tratamiento	Metales Biodisponibles, mg kg ⁻¹							
		Cd		Cu		Pb		Zn	
		inicio	final	inicio	final	inicio	final	inicio	final
MAZARRÓN	Suelo original								
	0 - 10	1,44	-	27,52	-	75,1	-	300,2	-
	10 - 20	2,24		36,06		88,62		512,0	
	20 - 35	2,04	-	28,22	-	64,42	-	507,1	-
	Control								
	0 - 10	2,59	0,05	43,52	1,12	20,33	228,3	613,9	4,89
	10 - 20	1,41	0,11	28,47	0,92	54,52	311,0	301,4	4,56
	20 - 35	1,87	0,10	24,07	1,30	159,61	275,6	447,0	5,46
	E. Residual								
	0 - 10	0,06	0,05	0,79	0,58	56,70	66,06	14,0	12,25
	10 - 20	2,97	0,13	44,25	0,67	8,90	89,5	685,87	25,33
	20 - 35	2,08	0,12	32,82	0,58	39,80	96,40	478,1	23,44
	E. Acumulativo								
	0 - 10	0,62	0,04	11,05	0,50	78,29	73,51	176,5	10,69
	10 - 20	1,51	0,15	27,87	1,28	168,40	162,20	338,17	31,20
	20 - 35	1,99	0,10	23,63	1,29	89,1	71,1	536,0	5,51
	% Reducción en superficie (0-10 cm)								
	Control		97,9		97,4		-1023,1		99,2
	E. Residual		97,8		98,4		25,5		97,6
	E. Acumulativo		98,2		98,6		17,1		97,9
DESCARGADOR	Suelo original								
	0 - 10	1,34	-	2,91	-	570,10	-	129,0	-
	10 - 20	0,90		4,17		906,20		143,1	
	20 - 35	1,19	-	5,21	-	851,5	-	194,86	-
	Control								
	0 - 10	6,46	1,37	7,92	2,80	1778,2	979,1	773,4	221,5
	10 - 20	1,31	0,44	3,88	1,91	150,5	178,9	198,4	64,0
	20 - 35	2,95	0,63	6,52	2,51	2052,3	144,4	398,7	102,4
	E. Residual								
	0 - 10	0,60	0,43	1,03	1,44	305,4	361,0	45,0	23,0
	10 - 20	1,23	0,09	4,25	1,14	163,6	156,0	230,80	4,80
	20 - 35	1,70	0,10	5,32	1,21	561,7	151,0	311,9	17,10
	E. Acumulativo								
	0 - 10	0,04	0,05	0,32	0,22	192,5	198,0	4,0	4,9
	10 - 20	0,80	0,27	4,03	1,63	1062,0	282,0	120,5	35,30
	20 - 35	0,94	0,36	4,59	1,93	871,0	562,0	154,7	53,80
	% Reducción en superficie (0-10 cm)								
	Control		78,8		64,6		44,9		71,4
	E. Residual		67,8		50,5		36,7		82,2
	E. Acumulativo		96,3		92,4		65,3		96,2

% reducción: resultado expresado como porcentaje de reducción comparado con el suelo original (n=3)

Figura 9.19. Comparación del contenido de metales biodisponibles al inicio y final de los ensayos, en la capa de suelo superficial (0-10 cm) entre el suelo original sin enmienda y las condiciones finales en los tratamientos.

(a): zona Mazarrón: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulativo (n=1).

(b): zona El Descargador: Control (n=1), Efecto Residual (n=1), Efecto Acumulativo (n=2).

Comparando los niveles de metales biodisponibles extraídos con DTPA en los suelos superficiales (0-10cm) de las columnas de suelo con los límites máximos de toxicidad propuestos para suelos de mina por Schafer (1979) (tomados de Monterroso *et al.*, 1993) (*Cd:0,1; Cu:40; Pb:10; Zn:40 en mg kg⁻¹*) se tiene que se sobrepasan los contenidos en Cd en 4 órdenes de magnitud en todas columnas a excepción del control en Mazarrón; para el Cu solamente se supera 0,6 mg kg⁻¹ en el E. Acumulativo en El Descargador; en el contenido de Zn se sobrepasa en el control y el E. Acumulativo en El Descargador y, finalmente, para el Pb se tienen contenidos que superan el máximo en todas las columnas pero siendo significativamente más altos en El Descargador que en Mazarrón.

En la zona de Mazarrón el comportamiento seguido tras la adición del lodo de mármol como enmienda en la superficie del suelo (0-10 cm) muestra una reducción significativa en el contenido biodisponible de Cd (95 %) y Zn (99 %) en la columna control y las enmendadas. Mientras que el Pb se incrementó 10 veces en el control y se redujo en los ensayos de E. Residual (Pb: 37 %) y E. Acumulativo (Pb: 64 %), y en el caso del Cu se obtiene una reducción mayor en el control (Cu: 97 %) que en el suelo con lodo de mármol en el E. Residual (Cu: 77 %) y E. Acumulativo (Cu: 15 %).

Para la zona de El Descargador se encontró en la superficie de las columnas enmendadas con lodo de mármol que el contenido de biodisponibles se reduce en Cd (>81 %). En el caso del Cu sólo se reduce en un 64 % en el control y en las columnas enmendadas se incrementa significativamente el contenido con el aumento de la dosis de lodo de mármol. Para el Zn se reduce más del 65 % en todas las columnas, y en el contenido de Pb biodisponible se reduce en un 45 % en el control y más del 79 % en columnas enmendadas.

9.3.4 Balance de masa de metales en las columnas de suelo enmendado con lodo de mármol al final de los ensayos, para las zonas de Mazarrón y El Descargador.

El balance de masa en las columnas de lixiviación se ha realizado para determinar la cantidad de metales presentes en el suelo que fueron disueltos y lixiviados de cada columna durante el experimento.

El balance de masa de los metales se muestra en las Tablas 9.36 y 9.37 para la zona de Mazarrón y El Descargador, respectivamente, y se calculó considerando: i) el contenido inicial del metal en la capa de 0-10 cm que corresponde al suelo tratado con lodo de mármol, y en la capa de 10-35 cm perfil de suelo inalterado, no enmendado, (Total i), ii) la cantidad total acumulada de metales en los lixiviados (Li), y iii) el contenido final de metales en el suelo al finalizar la experimentación en los intervalos de profundidad 0-10 cm, 10-20 cm, y 20-35 cm (Total f) (Gascó *et al.*, 2005).

La proporción de cada metal lixiviado en el perfil del suelo de las columnas fue calculado como la diferencia entre la cantidad aproximada del elemento en la columna (basado sobre la concentración del elemento en el suelo inicial ($[M^+]$) multiplicado por la masa de suelo en la columna) y la cantidad acumulativa del elemento lixiviado.

$$M^+i, \text{ removido} = [M^+i] * \text{g suelo (columna)} / Li$$

De los resultados de balance de masa en las columnas de experimentación en las dos zonas de estudio se observa, al comparar los contenidos de los metales en las tres profundidades, que el movimiento de los metales se centra en la capa superficial (0-10 cm), especialmente para el Zn y el Pb.

La cantidad total acumulativa (lixiv./totali) de los metales lixiviados de las columnas de suelo para todos los tratamientos se encuentra en el rango de 0,01-61 % para Mazarrón y de 0,04–21 % en El Descargador con respecto al contenido inicial del metal en el suelo enmendado con lodo de mármol; y en el rango de 0,02–51 % para Mazarrón y entre 0,04– 2,3 % en El Descargador con respecto al contenido inicial del metal en el control, correspondiendo el mínimo porcentaje al Pb y el máximo al Cd, en ambas zonas.

Tabla 9.36. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con lodo de mármol. Zona de Mazarrón. Efecto Residual: S1-S21 (n=1), Efecto Acumulativo: S1-S21 (n=1), Control S1-S21 (n=1).

<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	6,27	3,81	3,42	686	511	712
10 - 20	2,48	2,59	6,86	440	452	447
20 - 35	5,42	5,47	5,25	679	593	756
Total i	14,2	11,9	15,5	1805	1556	1914
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	7,30	7,25	5,99	267	207	147
<i>Contenido final de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	0,00	17,89	0,83	498	505	371
10 - 20	2,05	0,95	9,44	447	716	362
20 - 35	20,18	5,51	0,00	596	589	638
Total f	22,23	24,35	10,27	1542	1809	1371
Total f / Total i (%)	156,9	205,2	66,1	85,5	116,2	71,6
Lixiviado / Total i (%)	51,5	61,1	38,6	14,8	13,3	7,7
Fijado / Total i (%)	-108,4	-166,2	-4,7	-0,2	-29,5	20,7
<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	41986	40115	57615	6095	6908	5911
10 - 20	35497	26431	24487	6479	5925	6997
20 - 35	45827	19676	31719	9780	9884	9413
Total i	123310	86222	113821	22354	22717	22321
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	25,9	13,0	6,8	1256	2349	1688
<i>Contenido final de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	40231	36580	28711	6318	6591	5707
10 - 20	54823	88012	24444	7302	6261	6797
20 - 35	32954	35606	84977	8919	8500	8572
Total f	128008	160198	138132	22539	21351	21076
Total f / Total i (%)	103,8	185,8	121,4	100,8	94,0	94,4
Lixiviado / Total i (%)	0,02	0,02	0,01	5,62	10,34	7,56
Fijado / Total i (%)	-3,8	-85,8	-21,4	-6,4	-4,3	-2,0

Tabla 9.37. Balance de masa (mg) de metales en las columnas de suelo tratadas con lodo de mármol. Zona El Descargador. Efecto Residual: S1-S21 (n=1), Efecto Acumulativo: S1-S21 (n=2), Control S1-S21 (n=1).

<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	43,7	17,5	7,5	494	460	460
10 - 20	5,1	3,5	10,1	446	432	444
20 - 35	17,1	9,8	18,0	683	691	644
Total i	65,88	30,85	35,72	1623	1583	1548
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	14,7	6,56	3,67	4,16	4,47	11,92
<i>Contenido final de metales</i>						
	Cd, mg			Cu, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	21,35	19,47	9,33	465	437	425
10 - 20	7,78	4,94	6,11	470	417	511
20 - 35	11,27	7,23	18,57	662	719	823
Total f	40,40	31,64	34,01	1597	1573	1759
Total f / Total i (%)	61,3	102,6	95,2	98,4	99,4	113,6
Lixiviado / Total i (%)	22,3	21,3	10,3	0,3	0,3	0,8
Fijado / Total i (%)	16,4	-23,8	-5,5	1,3	0,3	-14,4
<i>Contenido inicial de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
Capa, cm	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	29103	20264	15361	21323	15418	13615
10 - 20	13226	15674	13746	12379	12513	11389
20 - 35	28427	24910	20659	17484	18647	18554
Total i	70756	60848	49766	51186	46578	43558
<i>Contenido en lixiviados</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
L i	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
	27,40	25,14	35,04	2079	1183	805
<i>Contenido final de metales</i>						
	Pb, mg			Zn, mg		
	Control	E.Resid	E. Acmtvo	Control	E.Resid	E. Acmtvo
0 - 10	25133	14016	11434	15042	12613	9619
10 - 20	13861	12618	12522	11897	12012	11191
20 - 35	23815	17853	22000	19467	16758	16679
Total f	62809	44487	45956	46406	41383	37489
Total f / Total i (%)	88,8	73,1	92,3	90,7	88,8	86,1
Lixiviado / Total i (%)	0,04	0,04	0,07	4,06	2,54	1,85
Fijado / Total i (%)	11,2	26,8	7,6	5,3	8,6	12,1

Total i: contenido inicial del metal en el suelo

Total f: contenido final del metal en el suelo

El contenido de los metales traza en los lixiviados, (Li), tras 21 semanas de ciclos húmedo/seco, mostraron un comportamiento similar en las zonas de estudio en cuanto a que se tiene mayor cantidad lixiviada en el E. Residual que para el E. Acumulativo con doble dosis de lodo de mármol; obteniéndose en el E. Residual para el Cd (7,2; 6,5 mg), Cu (207; 4,5 mg), Zn (2349; 1183 mg) y Pb (13; 25 mg) respectivamente para (Mazarrón; El Descargador); y en el E. Acumulativo para el Cd (6,0; 3,7 mg), Cu (147; 12 mg), Zn (1688; 805 mg) y Pb (6,8; 35 mg). Por lo tanto, el total de elementos traza lixiviados depende de las condiciones de acidez (pH) que controla la solubilidad, la cantidad de sulfatos solubles generados desde la oxidación de los minerales presentes en el suelo minero, y de la dosis aplicada de lodo de mármol.

La relación lixiviado $Li/Totali$ expresada como porcentaje (%) del contenido inicial del metal en cada tratamiento, y comparativamente para las zonas estudio, mostró la siguiente secuencia:

Tratamiento	Mazarrón	El Descargador
Control	Cd (51 %) > Cu (15) > Zn (6) > Pb (0,02)	Cd (22%) > Zn (4) > Cu (0,3) > Pb (0,04)
E. Residual	Cd (61 %) > Zn (10) > Cu (13) > Pb (0,02)	Cd (21%) > Zn (2,5) > Cu (0,3) > Pb (0,04)
E. Acumulativo	Cd (39 %) > Zn (8) > Cu (8) > Pb (0,01)	Cd (10%) > Zn (1,8) > Cu (0,8) > Pb (0,07)

Estos resultados muestran claramente que el Cd fue el metal que presentó mayor porcentaje de lixiviación con respecto al contenido inicial presente en el suelo, tanto en el control como en las columnas enmendadas con lodo de mármol, siendo el elemento que se encuentra en menor concentración en el suelo, lo que representa ser el metal con mayor riesgo de contaminación por lixiviación hacia fuentes naturales. Por su parte, Pb y Zn presentan las mayores concentraciones, obteniéndose el siguiente orden en porcentaje $Zn > Cu > Pb$. La gran movilidad de Cd también ha sido descrita por Schmitt y Sticher (1991) y Alloway y Jackson (1991). Destacar que las concentraciones de Pb fueron inferiores a las de Zn y Cd posiblemente debido a la formación de complejos orgánico insoluble que contienen este metal.

Estos resultados muestran que la lixiviación de los metales Cd, Zn, Cu y Pb a través de 35 cm del perfil de suelo sin enmienda presenta comportamiento diferente

frente al tratado en la movilidad del Cu y Zn, ya que estos corresponden con los metales aportados por el purín., ya que se observa que el porcentaje de lixiviación de los metales disminuyó significativamente con el incremento de la dosis de purín en los 10 primeros centímetros de suelo.

Resultados similares en la secuencia de la cantidad lixiviada fueron obtenidos por diferentes investigadores, Egiarte *et al.* (2006) en ensayos en columnas de un suelo ácido forestal con lodo de depuradora seguía un orden de $Zn \gg Cu > Cd > Pb$, consistente con el nivel de metales en el lodo original. Caso contrario ocurre cuando se adicionan residuos orgánicos con significativo contenido de metales a un suelo natural, como lo muestran estudios realizados por Gascó *et al.* (2003) quienes obtuvieron en suelos agrícolas enmendados con lodo de depuradora que la cantidad lixiviada de metales seguía un orden de $Cd > Cu > Zn$

9.3.5 Análisis de componentes principales (PCA)

a) Evaluación de las enmiendas utilizando el análisis PCA

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica exploratoria multivariante en la que las nuevas variables se calculan como combinaciones lineales de los valores originales de las mismas. Las nuevas variables, llamadas componentes principales (PC), tienen dos características principales: (i) están correlacionados entre sí, (ii) los primeros componentes principales mantienen gran parte de la varianza de los datos originales. De este modo, es posible mostrar la información mediante gráficos de proyección entre los dos o tres PCs. La proyección o el gráfico de las puntuaciones combinadas (coordenadas de los objetos en las nuevas variables) y las cargas (pesos en la combinación lineal de las variables originales a partir de las que se construye los PC) se puede utilizar para reconocer los grupos de muestras con un comportamiento similar y las correlaciones entre las variables originales, lo que sería más difícil de detectar por una simple observación de los números en las tablas de datos (Abollino *et al.*, 2002).

El análisis PCA se ha aplicado para todo el conjunto de datos originales obtenidos de los ensayos de lixiviación en las columnas de suelo inalterado tras la

aplicación de los residuos de lodo de mármol y purín de cerdo como enmiendas en los 10 cm de suelo superficial. Se realiza separadamente para las muestras de lixiviados y del suelo extraído desde la superficie de las columnas durante todo el período de experimentación (21 semanas) en las dos zonas de estudio, Mazarrón y El Descargador. Este análisis permitirá identificar las características comunes o efectos de la aplicación de enmiendas para los suelos estudiados, así como las posibles asociaciones que se dan entre variables.

b) Análisis de PCA en Lixiviados

El análisis de PCA en los lixiviados se realizó para el conjunto de datos obtenidos desde las columnas de ensayo para los tratamientos de dosis inicial (S1-S11), Efecto Residual (S12-S21) y Efecto acumulativo (S12-S21) y las diferentes réplicas de columnas enmendadas y el control. Para el análisis comparativo entre zonas de estudio los valores correspondientes a carbono orgánico disuelto (COD) y NO_3^- no fueron considerados como variables que afectan la variabilidad debido a que en los ensayos con purín de cerdo y lodo de mármol no eran parámetros comunes, por lo que no aparece su contribución a la varianza. Para el caso del análisis del efecto de la enmiendas en cada zona en particular sí se han tenido en cuenta como variables para la matriz de puntuación con el purín de cerdo.

En la matriz de componentes principales que arroja el conjunto de datos para los lixiviados, Tabla 9.38, aparecen los valores propios (*eigenvalues*) y los correspondientes componentes principales o factores que explican la varianza. Se extrajeron cuatro componentes que explican el 82 % de la variabilidad del conjunto de datos originales de los lixiviados. El primer PC1 representa el 26 % del total de la varianza y al cual están asociadas las variables As y Fe con cargas mayores a 0,9; seguidos por Cu, $\text{SO}_4^{=}$ y CE (cargas~0,7). Desde el componente PC2 se explica el 23 % de la variabilidad de los datos por los contenidos de Cd, Mn y Zn (cargas>0,8), mientras que los componentes PC3 y PC4 sólo explican el 17 % y 16 % de la varianza total, respectivamente. Lo anterior indica que las 16 variables originales pueden ser reducidas a dos componentes principales que podrían explicar el 49 % de la varianza total.

Tabla 9.38. Matriz de componentes principales (Varimax-rotada), para las variables analizadas en las muestras de lixiviados en las zonas de Mazarrón (n=6) y Descargador (n=7). Variables con mayor peso en los componentes están indicadas en negrita.

Variables	Componentes			
	PC1	PC2	PC3	PC4
As	0,97	0,06	-0,01	0,10
Fe	0,94	0,22	0,03	0,18
Cu	0,76	0,49	0,13	0,28
SO ₄ ⁼	0,73	0,59	0,12	0,13
CE	0,70	0,43	0,37	0,36
Cd	0,25	0,86	0,26	0,20
Mn	0,41	0,80	0,34	0,08
Zn	0,41	0,80	0,26	0,20
K	-0,04	-0,49	0,34	0,07
Na	0,09	-0,09	0,87	-0,05
Cl	0,15	0,24	0,83	-0,01
Mg	0,15	0,51	0,74	-0,14
Ca	-0,44	-0,40	-0,45	-0,22
Pb	-0,02	0,02	0,13	-0,88
pH	-0,29	-0,06	-0,04	-0,88
Eh	0,22	0,23	0,02	0,76
Valores propios	4,2	3,6	2,7	2,5
% Varianza	26,1	22,7	17,1	15,8
% Acumulada		48,7	65,8	81,7

La proyección de las puntuaciones de los componentes principales PC1 y PC2 se muestra en la Figura 9.20, y en la que se distingue una separación de los datos entre las zonas de estudio, siendo el componente PC2 el responsable de esta separación, y muestra alta correlación con los contenidos de Cd, Mn y Zn, (carga>0,80).

Figura 9.20. Proyección de las puntuaciones de componentes principales, PC1 y PC2, para los datos de lixiviados en las zonas de Mazarrón y el Descargador. Se resalta el efecto de los factores individuales en las columnas enmendadas con purín (T1) en las tres dosis (D1, D2 y D3) y en la zona Descargador (Z2).

Los valores positivos y más altos se identifican en la zona de El Descargador, mientras que en Mazarrón se obtienen valores bajos y negativos. Observándose claramente que gran parte de los valores negativos en El Descargador son similares con los encontrados en Mazarrón, y que se corresponden con la aplicación de purín de cerdo (series en color verde). Esto muestra que los contenidos de Cd, Mn y Zn disminuyen en los lixiviados con el incremento de la dosis de purín, es decir en las columnas de efecto acumulativo (D3). Lo anterior estaría indicando que en el suelo se está disminuyendo la movilidad de Cd, Mn y Zn.

Para el Ca y K se encuentra que no se correlacionan significativamente con ninguno de los componentes principales, por lo que no contribuyen en la variabilidad de los datos de lixiviados.

Estos resultados van en congruencia con el análisis de correlaciones (Rho de Spearman) obtenidas en los lixiviados de las columnas enmendadas con purín, donde se muestra que para ambas zonas los elementos Cd, Mn y Zn están altamente correlacionados entre ellos (Cd-Zn: $r=0,81$ y Cd-Mn: $r=0,77$).

Las puntuaciones obtenidas para cada zona de muestreo también se proyectaron en los componentes principales PC1 y PC2 de modo tal que permitieran evaluar la importancia relativa de cada grupo de elementos respecto a los diferentes tratamientos, como se puede observar en la Figura 9.21.

Las muestras de lixiviados obtenidas de las columnas con incorporación de purín de cerdo, en las dos zonas de estudio, están localizadas de forma similar en la parte negativa del componente PC2, mostrando una tendencia a disminuir los valores de Cd, Mn y Zn conforme incrementa las dosis de purín, y con valores más altos en Mazarrón. Mostrando también esta zona que por las variables asociadas a PC1 se generan lixiviados con mayor contenido de éstos elementos en Mazarrón.

Figura 9.21. Proyección de las puntuaciones de componentes principales, PC1 y PC2, para los datos de lixiviados en las zonas de Mazarrón (Z1) y en el Descargador (Z2) para cada enmienda en particular: Purín (T1) y lodo de mármol (T2). (D1, D2 y D3: dosis).

Por otro lado, las muestras de lixiviados desde el control presentan contenidos de Cd, Mn y Zn más altos y positivos con respecto a PC1 y PC2 en El Descargador que en Mazarrón, ya que en esta última zona los valores son más centrados y negativos en PC1. Con la incorporación de las enmiendas se observa que con purín de cerdo las muestras se desplazaron hacia valores más negativos en PC2 respecto al control, esto significa que disminuye el contenido de Cd, Mn y Zn en ambas zonas, pero se tienen valores más bajos en El Descargador. Por otro lado, con la adición de lodo de mármol los valores disminuyen ligeramente y de forma similar en las dosis aplicadas en Mazarrón respecto al control, mientras que en El Descargador sólo es mayor el efecto con la dosis acumulativa.

Lo anterior nos permite concluir que el efecto de las enmiendas para la disminución del contenido de Cd, Mn y Zn en los lixiviados es más efectivo en la zona

de El Descargador (pH:4,2) que en Mazarrón (pH:2,2) con el incremento de la dosis en el tiempo, tanto con la aplicación de purín como del lodo de mármol, lo que significa que estos metales estarían siendo retenidos en mayor medida en el suelo con características menos ácidas, y en los que se favorecen procesos como precipitación, o complejación con la materia orgánica.

c) c) Análisis de PCA en suelos

De igual modo que en los lixiviados también se llevó a cabo el análisis de componentes principales para el conjunto de datos de las muestras de suelo extraídas de la superficie de las columnas de estudio para los tratamiento de dosis inicial, efecto residual y efecto acumulativo con purín y lodo de mármol.

La matriz de componentes principales y las puntuaciones para las diferentes variables obtenida del conjunto de datos de suelos se presenta en la Tabla 9.39. Se obtiene una extracción de tres componentes principales que explican el 61 % de la variabilidad de los datos originales. El primer componente PC1 revela el 23 % de la varianza total y al cual están asociadas las variables B-Cd, B-Pb y B-Zn, y T-Zn que muestran una alta correlación (carga>0,8). Con el componente PC2 se explica el 21 % de la variabilidad de los datos por influencia positiva del Ntot, COT, B-Cu y T-Cu, con altas correlaciones en nitrógeno y carbono, cargas > 0,9. Y finalmente, el PC3 es responsable de un 17 % de la varianza total con influencia negativa del pH y positiva del Eh (cargas>0,9).

La distribución de las 15 variables originales indica que es posible reducir la información obtenida del conjunto de datos en los dos primeros componentes que pueden explicar el 50 % de la varianza sin perder información sustancial.

Los componentes principales más significativos, PC1 y PC2, se pueden representar como una proyección de sus puntuaciones como se muestra en la Figura 9.22, y de la cual se distinguen muy bien los datos para cada zona por la influencia de las variables asociadas al componente PC2, con excepción de un grupo de muestras en El Descargador que las separa al componente PC1 con valores altos positivos, y otro grupo en Mazarrón que lo separa al PC2 con valores altos positivos

Tabla 9.39. Matriz de componentes principales para las variables analizadas en las muestras de suelo, en Mazarrón (n=6) y el Descargador (n=7). Variables con mayor peso en los componentes están indicadas en negrita. (n: columnas de ensayo). (B: biodisponible, S: soluble, T:total).

Variables	Componentes		
	PC1	PC2	PC3
B_Cd	0,92	0,12	0,05
B_Pb	0,91	-0,14	0,02
T_Zn	0,82	-0,16	-0,32
B_Zn	0,78	0,20	0,14
T_Cd	0,62	0,33	-0,01
S_Cd	0,58	0,02	0,24
Ntot	0,04	0,95	-0,05
COT	0,07	0,94	0,02
B_Cu	-0,17	0,85	0,10
T_Cu	0,16	0,71	0,25
CaCO ₃	-0,34	-0,64	-0,57
pH	-0,12	-0,16	-0,90
Eh	-0,03	-0,12	0,89
T_Pb	-0,15	0,16	0,69
S_Pb	0,06	0,19	0,53
S_Zn	0,22	-0,14	0,10
S_Cu	0,26	-0,04	0,29
CE	-0,31	0,24	0,24
Valores propios	4,1	3,8	3,1
% Varianza	22,9	21,1	17,1
% Acumulada		44,1	61,2

Figura 9.22. Proyección de las puntuaciones de componentes principales, PC1 y PC2, para los datos de suelos desde las columnas de ensayo en las zonas de estudio, Mazarrón y el Descargador.

Figura 9.23. Proyección de las puntuaciones de componentes principales, PC1 y PC2, para los datos de suelos en las zonas de Mazarrón (Z1) y en el Descargador (Z2) para cada enmienda en particular: Purín (T1) y lodo de mármol (T2). (Dosis: D1, D2 y D3).

Los dos primeros factores extraídos del análisis de componentes explican el 70 % de la varianza de los datos originales en los lixiviados y el segundo componente el 45 %, Figura 9.23. El factor PC1 es estadísticamente dominante, y esto permite reconocer fuertes puntuaciones y opuestas, un tratamiento positivo y otros mayores valores negativos.

Las muestras de suelo no enmendadas se localizaron en el lado izquierdo del gráfico, esto significa que en el control se presentan los contenidos más altos de las variables (ej. Pb, Cu, Zn soluble) asociadas a PC2 y los valores más bajos para el resto de variables, que aumentaron con la incorporación de residuos orgánicos del purín, desplazando las muestras de suelo enmendado a la derecha con respecto a las muestras en el control.

Los tratamientos correspondientes a la enmienda orgánica se localizaron al lado derecho del gráfico, sobre la parte más positiva de eje PC1, mostrando que tienen los valores más altos para sus variables, mientras que los valores más bajos son para las variables en PC2.

CAPÍTULO 10

CONCLUSIONES

Las conclusiones de la presente tesis se detallan a continuación de acuerdo con los objetivos específicos planteados para el desarrollo de este trabajo:

1.-Análisis geoquímico de las zonas mineras

Las dos zonas mineras objeto de este estudio presentan condiciones geoquímicas muy heterogéneas, superando los niveles de referencia de metales pesados de acuerdo con la normatividad consultada y propuestos por diferentes autores, donde se establecen los diferentes límites tanto para considerar un suelo “contaminado” como para realizar tareas de intervención inmediata. De acuerdo con las concentraciones de metales encontradas tanto en superficie como en profundidad, estos suelos pueden ser calificados como contaminados donde son de destacar especialmente por las concentraciones de Pb, con una media de 8400 mg kg^{-1} , y de Zn con una media de 3700 mg kg^{-1} . Atendiendo a la distribución espacial del contenido de metales, los mayores riesgos de transporte y movilidad de los mismos (Cd, Cu, Pb y Zn) se identificaron en las zonas que presentan mayor acidez y condiciones oxidantes, con pHs $< 3,7$ y 600 mV, y en las que los metales pueden ser fácilmente movilizados por arrastre en las aguas de escorrentía y por infiltración hacia aguas subterráneas.

Los resultados del estudio de la distribución espacial de los contaminantes indican que en las redes de drenaje que constituyen las cuencas donde se encuentran las zonas estudiadas, el agua de escorrentía estaría afectando a las zonas agrícolas próximas, y movilizándose a través de la Rambla de Las Moreras, en Mazarrón, y por la Rambla de Las Matildas, en El Descargador, aportando por lo tanto una alta carga de contaminantes y sedimentos a humedales y áreas de recreo localizadas en sus áreas de

influencia, que finalmente confluyen al Mar Mediterráneo y al Mar Menor, respectivamente.

Por otro lado, las concentraciones promedio para Pb (188, 628 mg kg⁻¹) y Zn (1361, 391 mg kg⁻¹) en la fracción biodisponible, para Mazarrón y El Descargador, respectivamente, superan los valores normales en suelos propuestos por diferentes autores, lo que estaría indicando que existe un riesgo de asimilación por las plantas y la entrada de los mismos a la cadena trófica.

Tanto las características meteorológicas como los resultados del análisis geoquímico de las zonas de estudio sugieren que las variaciones estacionales son un factor decisivo en el comportamiento y movilidad de los metales pesados. En este sentido, en estos suelos mineros, con una alta carga de sulfatos derivados de los procesos oxidativos de sulfuros metálicos, se promueven, por un lado, la migración de los metales asociados a dichos sulfatos a través del perfil del suelo formando eflorescencias salinas en épocas secas, las cuales pueden ser transportadas por el viento; y del otro, potenciando su transporte por erosión hídrica y disolución de dichas sales, formando aguas ácidas y lixiviados altamente contaminantes, en períodos húmedos.

Por todo ello se hace prioritario establecer medidas urgentes para disminuir los riesgos asociados a la contaminación por metales pesados y metaloides contenidos en los suelos mineros, con lo que la utilización de técnicas convencionales de estabilización química mediante la adición de materiales alcalinos que disminuyan la solubilidad de los metales y favorezcan los procesos biogeoquímicos ayudarían al establecimiento de vegetación mediante la incorporación de material orgánico.

2.-Estudio de eflorescencias salinas

Los tipos de eflorescencias salinas son un indicador integrado de las complejas condiciones biogeoquímicas y las transformaciones que se producen en el ambiente de los suelos mineros, y desempeñan un papel importante en el almacenamiento transitorio de componentes, en los procesos de erosión del suelo y en el aporte de contaminantes tanto al agua de drenaje como a la atmósfera. La oxidación de los minerales de sulfuro

(por ejemplo, pirita) contribuyen a la generación de una gran cantidad de sulfatos ácidos y metales, Los minerales presentes son un indicativo de los cambios en el ambiente local y las variaciones de pH, Eh, la disponibilidad de sulfuros y enriquecimiento de otros elementos.

Los resultados del estudio de eflorescencias salinas realizado en el Distrito de Mazarrón mostraron que se encuentran enriquecidas por minerales de sulfatos hidratados de Fe, Mg, Mn, Al y Zn (o halotricitas), siendo los más observados en las muestras analizadas el sulfato hidratado de zinc (Zn), la apjohnita (Mn, Al), copiapita (Fe), y hexahidrita y estarkeita (Mg), por lo que podrían ser las responsables del almacenamiento los elevados niveles de estos elementos metálicos en las aguas de disolución de las costras salinas.

Los datos obtenidos para las eflorescencias salinas mostraron que estos minerales secundarios están altamente enriquecidos de metales comparados con los contenidos encontrados en las muestras superficiales del área de estudio. El enriquecimiento de Cd y Cu en las sales pueden ser atribuidos a la presencia de copiapita y apjonita, mientras que la alta acumulación de Zn se debe al sulfato hidratado de zinc y goslarita; por su parte el Pb al ser menos soluble su contenido en sales es bajo comparado con el total en suelos Para el caso del zinc, se encontró que en el sulfato hidratado de zinc se pueden acumular aproximadamente 450 g kg^{-1} de sulfato de zinc seco, con un contenido de Zn igual a un 45% del sulfato de zinc. De este modo, si el contenido de zinc en las muestras de suelo es de aproximadamente 514 mg kg^{-1} , indica que podrían ser eliminados 1,14 g de sulfato de Zn por kg de suelo, con lo que se estaría disminuyendo gran cantidad de Zn del suelo minero.

El estudio y comprensión de la geoquímica de las eflorescencias salinas en relación con el ciclo natural de acumulación y liberación de los metales, estaría mostrando como una alternativa viable en estas zonas con intensos veranos, propios de clima semiárido, la eliminación física (o “recolección”) de las sales acumuladas en épocas secas ya sea para el aprovechamiento del Zn o bien para el adecuado manejo de estas sales contaminantes. La estimación de la cantidad de sales formadas durante los meses de verano nos permiten concluir que se podría extraer 20 veces más la cantidad

de Zn comparado con la eficiencia de varias especies vegetales que han sido usadas como fitoextractoras en zonas mineras. Con la propuesta de la recolección de las sales se estaría disminuyendo el contenido de metales (especialmente Zn como sulfato hidratado de zinc, goslarita), y por lo tanto se podría prevenir su transporte eólico durante épocas secas o su disolución hacia aguas superficiales y aguas subterráneas en períodos húmedos. Por otro lado, al disminuir la salinidad y acidez en superficie se tendrían mejores condiciones para la colonización espontánea de vegetación.

3.-Ensayos de lixiviación

Como parte del desarrollo de esta tesis, se realizó el diseño y construcción de un equipo de extracción *in situ* de muestras inalteradas de suelo minero, y se puso a punto la metodología para realizar a escala de laboratorio ensayos de lixiviación en columnas de dicho suelo inalterado extraído de zonas degradadas por actividades minero-metalúrgicas. Estos ensayos permitieron evaluar la efectividad de la aplicación de un residuo orgánico (purín de cerdo) y un residuo alcalino (lodo de mármol), como enmiendas potenciales para su uso en la recuperación de suelos contaminados, evitando la formación de drenajes ácidos por un lado, y del otro la inmovilización de metales.

En este trabajo se dio una visión global del sistema de lixiviación, sin entrar en detalle de la dinámica de las fases minerales secundarias que contienen los metales ni de la especiación geoquímica de los mismos tras la adición de enmiendas, los cuales serían temas de interés para desarrollar en otros trabajos de investigación que darían continuidad y complementarían a esta tesis doctoral.

El comportamiento geoquímico de los lixiviados obtenidos en los ensayos de lixiviación para suelos aluviales representativos de las zonas mineras de Mazarrón y El Descargador permite concluir que después de los primeros ciclos húmedo/seco los lixiviados presentan gran acidez y altas concentraciones de la mayoría de los metales, aniones y cationes analizados, lo que evidencia que en la superficie de éstos suelos mineros siguen produciéndose procesos de mineralización de sulfuros que dan lugar a la movilización de sulfatos y metales, principalmente, y que mientras estos suelos permanezcan sin aislamiento se seguirá produciendo la movilización de contaminantes

en el medio. Estas altas concentraciones iniciales pueden probablemente estar relacionadas con una rápida disolución de las partículas ultrafinas presentes en los suelos mineros, y además, puede deberse a la presencia, con anterioridad a la ejecución de los ensayos, de sulfuros oxidados. Estos sulfuros estarían en un primer momento adsorbidos en la superficie de las partículas del suelo y, posteriormente, podrían ser rápidamente liberados cuando éstas entran en contacto con el agua de lixiviación.

Los ensayos de lixiviación en columnas de suelo minero enmendadas con purín de cerdo, con aplicaciones del 7% y 14 % (w/w), muestran beneficios potenciales de esta enmienda para la recuperación de suelos abandonados por minería. Durante el período de experimentación el pH alcalino del purín (7,8) no fue suficiente para neutralizar la acidez de los lixiviados, manteniéndose en 2,6 para una dosis del 7% y 2,9 para una doble dosis; si se consigue mantener un pH alrededor de 6,3 en el suelo con una dosis de 14%, se produce un leve incremento del contenido total de nitrógeno y en retención de carbono. Esto es relevantedado que con el tiempo se lograría un incremento de materia orgánica en el suelo que favorecerá otros procesos bioquímicos importantes como son la mejora de las propiedades físicas, el incremento de la población microbiana, el incremento de la capacidad de cambio, la disminución de la movilidad de metales por la formación de complejos órgano-metálicos etc. Por otro lado, es de destacar que el contenido de metales (Cu y Zn) presentes en el purín no implica un riesgo al aplicarlo en estos suelos, ya que el suelo minero presenta concentraciones de estos metales que superan hasta en 150 veces el contenido en el purín de cerdo.

De acuerdo con la evolución de la cantidad acumulativa de metales en las columnas con purín se encontró una secuencia de mayor movilidad en el orden Fe>Zn>Mn>Cu>Pb~Cd>As para Mazarrón y Zn>Mn>Pb>Fe>Cu>Cd>As en El Descargador. Las concentraciones obtenidas para Cd y As fueron muy próximas a los valores de calidad en agua pre-potables, mientras que para Zn y Pb se superan en varios órdenes de magnitud. Con la adición del purín se logra una reducción del contenido de Zn>Cu>Pb en comparación con la columna control, en tanto que Cd y As no tienen cambios significativos.

En cuanto a la lixiviación de nitratos, el comportamiento observado a las dosis utilizadas en estos ensayos ha mostrado que los riesgos de generación de lixiviados con altos contenidos de nitratos ocurrirían únicamente durante las primeras semanas de eventos de lluvia, por lo que se sugiere para una aplicación responsable del purín de cerdo deshidratado el seguimiento del código de las buenas prácticas agrarias. De otro lado, tras aplicar la enmienda, se está favoreciendo el incremento de la actividad microbiana, lo que redundará en una reducción de la lixiviación de nitratos. Se recomienda, por lo tanto, una aplicación sucesiva (gradual) de purín de cerdo teniendo en cuenta los niveles tanto de materia orgánica como de nitrógeno que presenta el purín así como la relación C/N que se estaría obteniendo con el tiempo.

El uso del purín de cerdo como enmienda de suelo lograría resolver dos problemas simultáneamente, como son la valorización ambiental de un residuo “sustrato” orgánico y la recuperación de suelos degradados.

De estos ensayos destacar que sería recomendable realizar estudios futuros que permitan evaluar la movilidad y transformación del nitrógeno en sus diferentes formas químicas, así como determinar mediante un balance de carbono la capacidad de retención de la materia orgánica en el suelo con el tiempo y la pérdida de carbono orgánico soluble a través de los lixiviados. Con dicha información podría cuantificarse el almacenamiento de carbono tras la aplicación de purín de cerdo en suelos no productivos y como obtener a largo plazo nuevos suelos con ecosistemas funcionales a partir de suelos degradados por actividades mineras, con especial mención a regiones semiáridas.

Los ensayos de lixiviación en columnas de suelo minero enmendadas con lodo de mármol con una dosis inicial de 12% (w/w) y una doble aplicación (24%) muestran que una incorporación del 12% es suficiente para incrementar el pH desde valores de 2,5 a 7,5 y mantenerlo por un período de 21 semanas sometidos a eventos de lluvia. De la evolución de la cantidad acumulativa de metales en las columnas enmendadas con lodo de mármol se encontró una secuencia de mayor movilidad en el orden $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd}$ para Mazarrón y $\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cd} \sim \text{Cu} > \text{As}$ en El Descargador. Las concentraciones obtenidas para Cd y As estuvieron muy cercanas a

los valores de calidad en agua pre-potables, mientras que para Zn y Pb se superan en varios órdenes de magnitud, siendo más bajas en Mazarrón. Con la adición del lodo de mármol se logra una reducción del contenido de Zn>Cu>Pb en comparación con la columna control, en tanto que los valores de Cd y As permanecen poco variables.

Finalmente resaltar, de acuerdo a los ensayos de esta tesis, que para la recuperación de suelos degradados por minería debe desarrollarse una primera etapa de estabilización química con materiales alcalinos para reducir la oxidación de sulfuros metálicos, neutralizar la acidez real y potencial por la oxidación y dar lugar a la inmovilización de metales disueltos mediante procesos de adsorción o co-precipitación. Sin embargo,, la efectividad de estos materiales puede verse limitada por homogenización de los materiales y por la precipitación de yeso e hidroxisulfatos de hierro sobre las partículas del suelo, reduciendo así la capacidad de disolución de los CaCO_3 . De forma complementaria, la aplicación de materiales orgánicos también puede prevenir la oxidación de sulfuros y adicionalmente favorecer la acumulación de materia orgánica para la formación gradual de un nuevo suelo con la adición de nutrientes y microorganismos que potencian el establecimiento de vegetación.

REFERENCIAS

- Abbott, D.E.**, M.E. Essington, M.D. Mullen, y J.T. Ammons. 2001. Fly ash and lime-stabilized biosolid mixtures in mine spoil reclamation: Simulated weathering. *J. Environ. Qual.* 30:608–616.
- Abollino, O.**, Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., and Barberis, R. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental pollution* 119: 177-193.
- Adriano, D.C.** 1986. Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, N.Y., 533 p.
- Adriano D.C.**; Chlopecka A; Kaplan D.L.; Clijsters H; Vangronsveld J. 1997. Soil contamination and remediation: philosophy, Science and Technology. In: Prost (ed). Contaminated Soils. Ed. INRA, Paris.
- Adriano, D.C.** 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- AFNOR.** 1985. Qualité des sols. Recueil de normes françaises. Paris-La Défense. Paris. En: Baize D. (1997). Teneur totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA éditions. Paris. Francia.
- Aguilar, J.**, Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J. García, I., Martín, F., Simón, M. 2004. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132: 395-401.
- Ahern CR.**, Stone, Y. y Blunden B. 1998. Acid Sulfate Soils Management Guidelines. In Acid Sulfate Soil Manual. Acid Sulfate Soil Management Advisory Committee, Wollongbar, NSW, Australia.
- Ahmed, S.M.** 1994. Surface chemical methods of forming hardpan in pyrrhotite tailings and prevention of the acid mine drainage. In: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. p. 54-60. April 24-29, 1994. Pittsburg, PA.
- Akcil, A.** y Koldas, S. 2005. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production. Article in press.
- Al, T.A.**, y C.J. Martin, y D.W. Blowes. 2000. Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:3933-3948.
- Alcaraz, A., F.J.**, Ríos, S., Sánchez de Lorenzo, J.M. 2000. Aproximación a la diversidad de la flora vascular de la Región de Murcia. En: Biodiversidad. Contribución a su conocimiento y conservación en la Región de Murcia. Calvo, J.F., Esteve, M.A. y López-Bermúdez, F. (coord.). Universidad de Murcia, págs.: 27-37.
- Alloway B.J.** 1995. Heavy Metals in soils. Blackie Academic and Profesional. Londres.
- ANZECC/NHMRC** (National Health and Medical Research Council) 1992. Australian and New Zealand Guidelines for the Assessment and Management of Contaminated Sites.
- Appelo, C.** y Postma, J. 1996. Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema. 536 pp.
- Arana, R.**, Rodríguez, T., Mancheño, M.A., Guillén, F., Ortiz, R., Fernández, M^a T. Y Ramo, A. 1999. El Patrimonio Geológico de la Región de Murcia, Consejería de Educación y Cultura, Fundación Séneca, Murcia.

- Arias, M.**, Barral, M.T., Mejuto, J.C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere* 48 (10):1081-1088.
- Asami, T.** 1988. Soil pollution by metals from mining and smelting activities. In *Chemistry and Biology of Solid Waste*, eds. W. Salomons and U. Forstner, 143-169. New York, USA Springer-Verlag.
- Ashworth, D.J.** y Alloway, B.J. 2004. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*, 127: 137 – 144.
- ASTM-D4874.** 1995. Standard Test Method for Leaching Solid in a Column Apparatus. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, v.11.04, pp 78-84.
- Ayora, C.**, Baretino, D., Domènech, C., Fernández, M., López-Pamo, E., Olivella, S., de Pablo, J., W. Saaltink, M. 2001. Meteorización de los lodos piríticos de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero*. Vol. Especial, 137-162.
- Backes, C.A.**, Pulford, I.D., Duncan, H.J, 1987. Studies on the oxidation of pyrite in colliery spoil. II. Inhibition of the oxidation by amendment treatments. *Reclamation Revegetation Res.* 6, 1–11.
- Baize, D.** 1997. Teneur totales en elements traces metalliques dans les sols (France). INRA editions. Paris. Francia.
- Baker AJM**, McGrath SP, Reeves RD. 2000. Metal Hyperaccumulator Plants: A Review of the Ecology and Physiology of a Biological Resource for Phytoremediation of Metal-Polluted Soils. In: Terry N, Banuelos G, editors. *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. Boca Raton: Lewis Publishers, pp. 85–108.
- Baker, D.E.** y Senft, J.P. 1995. In: *Heavy Metals in soils*. Alloway BJ (ed). Capitulo 8. Blackie Academic and Profesional. Londres.
- Banks, D.**, P.L. Younger, R.T. Arnesen, E.R. Iversen, y S.B. Banks. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*: 32:157-174.
- Barber, S.A.** 1995. Nitrogen p. 180-201. In S.A. Barber (ed.) *Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach*. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY.
- Barona, A.** Aranguiz, I. y Elías, A. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. *Environ. Pollut.* 113(1):79-85.
- Barth H** y L'Hermite P. 1987. Scientific Basis for Soil Protection in the European Community. Commission of the European Communities. Elsevier Applied Science. Londres.
- Bear, FE.** 1964. *Chemistry of the Soil*. Reinhold Publishing Corporation, New York, USA.
- Becker, U.** y Peiffer, S. 1997. Heavy metal ion complexation by particulate matter in the leachate of solid waste: a multi-method approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 24, pp 313-344.
- Blowes, D.** y Jambor, J. 1990. The pore water geochemistry and the minerality of the vadose zone of sulfide tailing, Waite Amulet, Québec, Canada. *Appl. Geochemistry*, vol 5, pp. 427 – 446.
- Blowes, D.W.**, Reardon, E.J., Jambor, J.L. y Cherry, J.A. 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p
- Blowes, D.W.**, Ptacek, C.J., 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Sulfide-mine wastes, Short Course, Handbook*, vol. 22. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 149–204.

- Bohn** H.I., McNeal B.L. y O'Connor G.A. 1985. Soil Chemistry. Wiley Interscience, Wiley, Nueva York.
- Boon**, M. y J.J. Heijnen. 1993. Mechanisms and rate limiting steps in bioleaching of sphalerite, chalcopyrite and pyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*. Biohydrometallurgical Technologies, Vol. 3, Bioleaching process, Torma, A.E. et J.E. Wey Lakshmanan (eds.), V.I, Publication of T.M.S. Minerals Metals Materials, pp. 237-235.
- Boon**, M., G.S. Hansford y J.J. Heijnen. 1995. The role of bacterial ferrous iron oxidation in the bio-reduction of pyrite. In: C.A. Jerez, T. Vargas, H. Toledo, and J.V. Wiertz (eds.), Biohydrometallurgical Processing, Vol. 2, University of Chile Press, Santiago, Chile, pp. 353-363.
- Bowell**, R. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, Vol 9, pp 279-286.
- Boyle**, M., Fuller, W.H., 1987. Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration through soils. *Journal of Environmental Quality* 16: 357-360.
- Bradham**, W.S. y Caruccio, F.T. 1995. Sensitivity Analysis of Laboratory Based Mine Overburden Analytical Techniques for the Prediction of Acidic Mine Drainage. Pittsburgh, PA: US Department of Interior/OSM, 267 p.
- Bradshaw**, A.D. y M.J. Chadwick. 1980. The Restoration of Land: The ecology and reclamation of derelict and degraded land. University of California Press, Los Angeles, CA. 317p.
- Bradshaw**, A.D., Johnson, M.S. 1992. Revegetation of metalliferous mine waste: the range of practical techniques used in Western Europe. In: Minerals, Metals and the Environment. Institute of Mining and Metallurgy, London, 481 pp.
- Brady**, K.B.C. y R.J. Hornberger. 1990. The prediction of mine drainage quality in Pennsylvania. *Water Pollution Control Assoc. of PA Magazine*, 23(5): 8-14.
- Brady**, N.C., y R.R., Weil. 1996. The nature and properties of soils. 11th ed. Prentice - Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.
- Brady**, N.C. y Weil, R.R. 2008. The nature and properties of soils, 14th Edic. Prentice Hall, Upper Saddle River, New York.
- Braley**, S.A. 1949. Annual summary report of Commonwealth of Pennsylvania, Dept. of Health Industrial Fellowship No. B-3. Pittsburgh: Mellon Institute of Industrial Research.
- Brookins**, D.G. 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin, 176 p.
- Brown** P.L. y Lowson R.T. 1997. The use of kinetic modelling as a tool in the assessment of contaminant release during rehabilitation of a uranium mine, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 26, p. 27-34.
- Brummer**, G.W., Gerth, J. and Herms, U. 1986. Heavy Metal species, mobility and availability in soils. *Soil Geology*, 149: 382 – 398.
- Burt**, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., y Lindahl, J.A. 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8, pp. 51-67.
- Bussire** B., Benzaazoua, M., Aubertin, M. y Mbonimpa, M. 2004. A laboratory study of covers made of low-sulphide tailings to prevent acid mine drainage. *Environmental Geology* 45: 609-622.
- BWRHABTGG**. 1995. Besluit van de Vlaamse Regering houdende Achtergrondwaarden.

- Calvo, R.**, y Pérez, A. 1994. Soil affected by acid mine waters in Galicia (NW Spain). *Water Air Soil Pollut.* 73: 247-263.
- Camobreco, V.J.**, Richard, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H., Murray, M.B. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenised soil columns, *Soil Sci.* 161:740-750.
- Carmona, D.M.**, Faz Cano, Á. and Arocena, J.M. 2009. Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Secondary Sulfate Minerals in Soils of Mined Areas in Southeast Spain. *Geoderma*, 150: 150-157.
- Caruccio, F.T.** y Parizek, R.R. 1967. An evaluation of factors influencing acid mine drainage production from various strata of the Allegheny Group and the Ground Water Interactions in selected areas of Western Pennsylvania. Coal Research Board Special Research Report, SR-65, University Park: Pennsylvania State University, College of Earth and Mineral Sciences, Coal Research Section, 213 p.
- Caruccio, F.T.** 1968. An evaluation of factors affecting acid mine drainage production and the ground water interactions in selected areas of western Pennsylvania. Second Symposium on Coal Mine Drainage Research, Pittsburgh, PA, pp 107-151.
- Caruccio, F.** y Geidel G. 1986. An evaluation of mine waste overburden analytical techniques. P. 147-153. In: 1986 National Symposium on Mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation. December 1986. University of Kentucky.
- Caruccio, F.T.** y Geidel, G. 1989. Water management strategies in abating acid mine drainage - is water diversion really beneficial? In: Proceedings Multinational Conference on Mine Planning and Design, Lexington: University of Kentucky, pp. 167 - 172.
- Caruccio, F.T.**, L.R. Hossner y Geidel, G. 1988. Pyritic materials: acid drainage, soil acidity, and liming. p. 159-190. In: Reclamation of Surface-Mined Lands. Vol 1. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL. 250 pp.
- Caruccio, FT.** y Geidel, G. 1996. Limestone additions to affect changes in loading to remediate acid mine drainage. In: Proceedings, Thirteenth American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, May 18-23, 1996, Knoxville, TN.
- Cavallaro, N.** y M.B. McBride. 1980. Activities of Cu^{2+} and Cd^{2+} in soil solutions as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:729-732.
- Chang FH** y Broadbent FE. 1981. Influence of trace metals on carbon dioxide evolution from a Yolo soil. *Soil Science.* 132:416-421.
- Chemark, JA.** y Runnells, DD. 1996. Self-sealing hardpan barriers to minimize infiltration of water into sulfide-bearing overburden, ore, and tailing piles. In: Tailings and mine waste 96'. Balkema, Rotterdam, pp 265-273.
- Christ, M.J.**, David, M.B., 1996. Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biology & Biochemistry* 28:1191-1199.
- Chuan, M.C.**, Shu, G. y Liu, J.C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water Air Soil Pollut.* 91:543-556.
- CICDXIXG.** 1997. Estudio sobre a actualización do Inventario de Solos Contaminados, Xeraquización e Desenvolvemento dunha Lexislación para protección de Solo en Galicia. Consellería de Industria e Comercio. Dirección Weral de Industria. Xunta de Galaxia.
- Ciolkosz, E.J.**, R.C. Cronce, R.L. Cunningham, y G.W. Petersen. 1985. Characteristics, genesis, and classification of Pennsylvania minesoils. *Soil Sci.* 139:232-238.
- Clark, A.H.** 1965. The composition and conditions of formation of arsenopyrite and löllingite in the Ylöjärvi copper-tungsten deposit, southwest Finland. Bull Comm. Geol. Finlande, 217, 56 p

- Clark, M.W., Walsh S.R, y Smith, J.V.** 1999. The distribution of heavy metals in an abandoned mining area; a case study of Strauss pit, the Drake mining area, Australia: implications for the environmental management of mine sites. *Environmental Geology* 40 (6), 655-663.
- CMAJA.** 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Consejería de Medioambiente de la Junta de Andalucía, Junta de Andalucía. 257 p.
- Collon, Pauline.** 2003. Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ. Tesis Doctoral. Institut National Polytechnique de Lorraine. Francia.
- Conesa Alcaraz, Héctor Miguel.** 2005. Restauración estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de actividades mineras en la zona de cartagena y la unión. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, Universidad Politécnica de Cartagena.
- Conesa, H.M., Faz Cano, A. and Arnaldos, R.,** 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union mining district (SE Spain). *Sci Total Environ.*, 366: 1-11.
- Conesa, H.M., Faz Cano, A. and Arnaldos, R.,** 2007. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere*, 66: 38-44.
- Cravotta, C. A. III, K. B. C. Brady, y R.L. Beam,** 1990. Effectiveness of the addition of alkaline materials at surface mines in preventing or abating acid mine drainage: Part 1. Theoretical considerations. In: Proceedings: 1990 Mining and Reclamation Conference and Exhibition, Charleston, WV, pp. 221-225.
- Cravotta, CA.** 1994. Secondary iron-sulphate minerals as sources of sulphate and acidity. In: Alpers CN, Blowes DW (eds) The environmental geochemistry of sulphide oxidation. American Chemical Society, ACS Symposium Series 550, Ontario, pp 345-364.
- Cravotta, C.A.III** 1998. Effect of sewage sludge on formation of acidic ground water at a reclaimed coal mine. *Ground Water* 36 (1): 9-19.
- Dagenhart, T.V.** 1980. The acid mine drainage of Contrary Creek, Louisa County, Virginia-factors causing variations in stream water chemistry. MS Thesis, Univ. Virginia, Charlottesville.
- Daniels, W.L. y D.F. Amos.** 1981. Mapping, characterization and genesis of mine soils on a reclamation research area in Wise County, Virginia. p. 261-265. In Symposium on surface mining hydrology, sedimentology and reclamation. University of Kentucky, Lexington, KY.
- Daniels, W.L., M.H. Genthner, y R.L. Hodges.** 1992. Soil development in sandy tailings derived from mineral sands mining in Florida. p. 37-47. In Proc. of the 9th Annual Meeting of the Am. Soc. for Surf. Mining and Reclam. Princeton, WV.
- Davidson, E.A., L.F. Galloway, y M.K. Strand.** 1987. Assessing available carbon: Comparison of techniques across selected forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 18:45-64.
- Davis, Andy, Ruby, M.V., y Bergstrom, P.D.** 1994. Factors controlling lead bioavailability in the Butte mining district, Montana, USA: *Environmental Geochemistry and Health*, v. 3/4, p. 147-157.
- DeMent, J.A., S. Cooney y J. Demnan.** 1992. Development of a Prime Farmland Minesoil in Selectively Cast Overburden in Northeast Texas. Proceedings of the 1992 National Symposium on Prime Farmland Reclamation. (St. Louis, MO) August 10-14, 1992).

- Demoupoulos**, George. 1999. Leaching Fundamentals. Course notes for the short course "Leaching Fundamentals and Industrial Practice," TMS Annual Meeting, San Diego, CA, Feb. 27-28, 1999, 93 pp.
- Directiva 2006/118/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
- Directiva 75/440/CEE**. 1975. Relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los estados miembros de la Comunidad Económica Europea.
- Directiva 91/676/EEC**. 1991. Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Ofic..J.L 375, 31.12. European Union, Bruselas.
- Directiva 98/83/CE**. 1998. Relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. L 330/32.
- Doepker**, R.D. y O'Connor, W.K. 1990. Column Leach Study: Heavy Metal Dissolution Characteristics from Selected Copper Mine Tailings, Symposium on Planning, Rehabilitation, and Treatment of Disturbed Lands, Billings, MT, 1990, 13 pp.
- Doménech**, X. 1995. La Química del Suelo. El impacto de los contaminantes, Ed. Mirahuano-Madrid.
- Dong**, Y., L.Q. Ma, y R.D Rhue. 2000. Relation of Enhanced Pb Solubility to Fe Partitioning in Soils. *Environmental Pollution* 110, 51: 5-522.
- Dowdy**, H., V. Volk, 1983. Movement of heavy metals in soils. 229-240. In D.W. Nelson et al. (ed.) Chemical mobility and reactivity in soil systems. SSSA spec. pub. 11, SSSA and ASA. Madison, WI.
- Doye**, I. y Duchesne, J. 1990. Column leaching test to evaluate the beneficial use of alkaline industrial wastes to mitigate acid mine drainage. In Proceedings of the Mining and Reclamation Conference, April 23–26, 1990. West Virginia University, Morgantown. pp. 1–2.
- Doye**, Isabelle. 2005. Évaluation de la capacité de matériaux industriels alcalins à neutraliser des résidus et stériles miniers acides. Tesis Doctoral. Université Laval. Canadá.
- Dudley**, L. M., J. E. McLean, R. C. Sims y J. J. Jurinak. 1988. Sorption of copper and cadmium from the water soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Sci.* 145:207- 214.
- Duffus**, J.H. 2002. "Heavy metals"- A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74:793-807.
- EIS Suppl. Report**, 2000. Waste Management. Bundaberg 2K+ Industrial Development. Sinclair Knight, Merz, p. 11.3.
- European Committee for Standardization (CEN)**. 1997. Characterization of waste – Methodology for the determination of the leaching behavior of waste under specific conditions. European Prestandard (ENV) 12920:1997 E.
- Evangelou**, V.P. 1995. Pyrite Oxidation and its Control. CRC Press, N.Y., 293 p.
- Evangelou**, V.P., y Y.L. Zhang. 1995. A Review – Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid-Mine Drainage Prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25: 141 – 149.
- Fanning**, D.S. y M.C.B. Fanning. 1989. Soil morphology, genesis, and classification. John Wiley and Sons. New York, NY. 395 p.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación)**. 2009. Guía para la descripción de suelos. Trad. R.Vargas. Ed. Roma. 99 p.

- FAO-Food and Agriculture Organization of the United States.** 1985. Water quality for agriculture. R.S., Ayers and D.W., Westcot. Irrigation and drainage paper 29 Rev.1.FAO, Rome, 174 pp.
- FAO-ISRIC-ISSS.** 1990. Food and Agriculture Organization-International Soil Reference and Information Centre. Guidelines for soil description. 3rd Edition (Revised). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma, 70 pp.
- Faz Cano, A.; Acosta Avilés, J. A.; Aracil Ávila, E.; Alcaraz Aparicio, M.; Carmona Garcés, D. M.; Conesa Alcaraz, H.; García García, C.; Manteca Martínez, I.; Martínez Martínez, S.; Martínez Pagán, P.; Martínez Segura, M. A.; Rodríguez Pacheco, R.; Trigueros Tornero, E.; Zanuzzi, A. 2004a.** Evaluación de riesgos y definición de medidas correctoras en depósitos de lodos abandonados procedentes de procesos de actividades extractivas en la Región de Murcia. Aplicación al Depósito “El Descargador” (Nº 0977-4-0027). Universidad Politécnica de Cartagena. Consejería de Economía, Industria e Innovación. Dirección General de Minas. p234.
- Faz Cano, A.; Acosta Avilés, J. A.; Aracil Ávila, E.; Alcaraz Aparicio, M.; Carmona Garcés, D. M.; García García, C.; Manteca Martínez, I.; Martínez Martínez, S.; Martínez Pagán, P.; Martínez Segura, M. A.; Rodríguez Pacheco, R.; Trigueros Tornero, E.; Zanuzzi, A. 2004b.** Evaluación de riesgos y definición de medidas correctoras en depósitos de lodos abandonados procedentes de procesos de actividades extractivas en la Región de Murcia. Aplicación al Depósito “Cerro San Cristobal” (Nº 0976-3-0007). Universidad Politécnica de Cartagena. Consejería de Economía, Industria e Innovación. Dirección General de Minas. p219.
- Faz Cano, A.; Acosta Avilés, J. A.; Aracil Ávila, E.; Alcaraz Aparicio, M.; Carmona Garcés, D.M.; García García, C.; Manteca Martínez, I.; Martínez Martínez, S.; Martínez Pagán, P.; Martínez Segura, M. A.; Rodríguez Pacheco, R.; Trigueros Tornero, E.; Zanuzzi, A. 2004c.** Evaluación de riesgos y definición de medidas correctoras en depósitos de lodos abandonados procedentes de procesos de actividades extractivas en la Región de Murcia. Aplicación al Depósito “Cerro San Cristobal” (nº 0976-3-0006 y 0976-3-0005). Universidad Politécnica de Cartagena. Consejería de Economía, Industria e Innovación. Dirección General de Minas. p239.
- Fergusson, K.D. y Erickson, P.M.** 1988. Pre-Mine Prediction of Acid Mine Drainage. In: Dredged Material and Mine Tailings. Edited by Dr. Willem Salomons and Professor Dr. Ulrich Forstner. Copyright by Springer-Verlag Berlin Heidelberg .
- Fergusson, J.E.** 1990. The Heavy Elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Primera Edición. Pergamon Press. New York.
- Ferrándiz, C.** 2002. Los Almazarrones. Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena, 285 pp.
- Fitzpatrick R.W., Merry R.H., Cox J.W., Rengasamy P. & Davies P.J.** 2003. Assessment of physico-chemical changes in dryland saline soils when drained or disturbed for developing management options. CSIRO Land and Water Technical Report 02/03. Available at <http://www.clw.csiro.au/publications/technical2003/tr2-03.pdf>.
- Fitzpatrick, R.W., Baker, A.K.M., Raven, M., Rogers, S., Degens, B., George, R. and Kirby, J.,** 2005. Mineralogy, biochemistry, hydro-pedology and risks of sediments, salt efflorescences and soils in open drains in the wheatbelt of western Australia. pp. 97-101 In: I.C. Roach (Ed). Regolith 2005 – Ten Years of CRC LEME. CRC LEME.
- Forsberg, L.S y Ledin, S.** 2006. Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidising sulphide mine tailings. *Science of the total environment*. 358: 21-35.

- Forsberg, L.S., Gustafsson, J.P., Kleja, D.N. Ledin, S.** 2008. Leaching metals from oxidising sulphide mine tailings with and without sewage sludge application. *Water Air soil Pollut* 194:331-341.
- Förstner, U y Wittmann G.T.W.** 1981. Metal pollution in the Aquatic Environment, Springer-Verlag (Berlin), p. 197-270
- Frau F.** 2000. The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineral Mag.* 64:995–1006.
- Freitas, H., Prasad M.N.V. and Pratas J.,** 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environ. International*, 30: 65–72.
- Fundación Sierra Minera.** 2001. Medio ambiente y empleo en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Fundación Sierra Minera. 256 pp.
- Galán, E. y Romero, A.** 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10: 48-60.
- Gambrell, R.P., Wiesepepe, J.B., Patrick, W.H., Jr., y Duff, M.C.,** 1991, The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment: *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 57-58, p. 359-367.
- García, Cristóbal.** 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia, España). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. ISBN: 0-496-96550-6. Edit: Proquest, Madrid. 424 pp.
- García, G., Faz, A., Arnaldos, R. y Conesa, H.M.** 2001. Autoctonous plant species selection from SE Spain that accumulate or tolerate Pb pollution. Proceedings of the First European Bioremediation Conference. Technical University of Crete, 497-500.
- García, I. y Dorronsoro, C.** 2005. Contaminación por metales pesados. En: Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>.
- García, G., Zanuzzi A.L. and Faz, Á.,** 2005. Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program. *Biodegradation*, 16:187–194.
- García, G., Peñas J.M. and Manteca, J.I.,** 2008. Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental Research*, 106: 333–339.
- García-Miragaya J y Page AL.** 1978. Water, Air and Soil Pollution. 289-299. INRA editions. Paris.
- Garrels, R. y Christ, C.L.** 1965. Solutions, Minerals and Equilibrium. Harpers, New York 450p.
- Gascó, G., Lobo, M.C., Guerrero, F.** 2005. Land application of sewage sludge: a soil columns study. *Water SA*. 31 (3): 309–318.
- Gascó, G., Lobo, M.C., Guerrero, F.** 2003. Heavy metals mass balance in a typic xerofluvent treated. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 2 (3): 356-364.
- Geidel, G.** 1979. "Alkaline and Acid Production Potentials, The Rate of Release," Reclamation Review, Vol. 2, pp. 101-107.
- Geidel, G. y F.T. Caruccio,** 1983, "An Evaluation of a Surface Application of Limestone for Controlling Acid Mine Discharges from Abandoned Surface Mines, Sewellsville, Ohio," EPA 600/2-84-004, NTIS, Springfield, VA 22161.
- Gemmell, R.P.** 1981. The Reclamation of Acidic Colliery Spoil. II. The Use of Lime Wastes. The Journal of Applied Ecology, Vol.18, No.3, pp. 879-887.

- GEMM.** 2010a. El Distrito Minero de La Unión, plomo, zinc, plata y estaño en la Sierra de Cartagena. Geoguías GEMM. Serie Distritos Mineros 3. www.aulados.net/GEMM/GEMM.html.
- GEMM.** 2010b. Mazarrón: la minería olvidada del plomo, zinc, plata y alumbres. Geoguías GEMM. Serie Distritos Mineros 2. www.aulados.net/GEMM/GEMM.html.
- Gilbert, S.E., Cooke, D.R., Hollings, P.,** 2003. The effects of hardpan layers on the water chemistry from the leaching of pyrrhotite-rich tailings material. *Environ. Geol.* 44, 687– 697.
- Ginocchio R., Toro I., Schnepf D. y Macnair M.R.** 2002. Copper tolerance testing in populations of *Mimulus luteus* var. *variegatus* exposed and non-exposed to copper mine pollution. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2(2), 151-156.
- Goumans, J., van der Sloot, H., y Aalbers, Th.** 1991. Waste Materials in Construction, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Greger, M.** 1999. 'Screening of heavy metal tolerance and accumulation in higher plants for different phytoremediation purposes'. In Proceedings of the First Meeting of Working Group 2 of COST 837, Swiss F.I.T., Lausanne.
- GRER.** 1996. Giunta a Regionale dell'Emilia-Romagnan. 1183 del 24/5/96. LR 27/94. Art . 33.
- Griffin, R.A. y N.F. Shimp.** 1978. Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals. EPA-600/2-78-157.
- Gros, A. y Domínguez, A.** 1992. Abonos guía práctica de la fertilización. 8va. edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 450 p.
- Grube, W.E. Jr., R.M. Smith, y J.T. Ammons.** 1982. Mineralogical properties that affect pedogenesis in minesoils from bituminous coal overburdens. p. 209-233. In Acid Sulfate Weathering. *Soil Sci. Soc. Am.* Special Publication No. 1
- Gu, B., J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, y J. F. McCarthy.** 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28:38-46.
- Guisquiani, P.L., Concezzi, L., Businelli, M., Macchioni, A.** 1998. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental Quality* 27: 364-371.
- Guo, W. y C.A., Cravotta III.** 1996. Oxygen transport and pyrite oxidation in unsaturated coalmine spoil. Proceedings 13th Annual Meeting American Society for Surface Mining and Reclamation, May 18-23, 1996, Knoxville, TN, pp. 1-14.
- Gustafsson, J.P.** 2006. Visual Minteq ver 2.4b. KTH, Department of Land and Water Resource Engineering, Stockholm, Sweden. <http://www.lwr.kth.se/english/oursoftware/vminteq/>
- Hallberg, G.R., N.C. Wollenhaupt, y G.A. Miller.** 1978. A century of soil development on spoil derived from loess in Iowa. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:339-343.
- Hammack, R.W. y Watzlaf, G.R.** 1990. The effect of oxygen on pyrite oxidation. In: Proceedings of the 1990 Mining & Reclamation Conf. and Exhibition, Vol. 1, Morgantown: West Virginia University, pp. 257 - 264.
- Hammarstrom, J.M. and Smith, K.S.** 2002. Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments. P 8-54 In: Robert R. Seal II and Nora K. Foley (Eds) Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types. U.S. Geological Survey. Available on-line <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/OF02-195B.pdf>. Date accessed: 9 September 2008.

- Hammarstrom, J.M., P.L. Sibrell y H.E. Belkin.** 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania USA. *Applied Geochem.*, 18: 1705-1721.
- Hammarstrom, J.M. y Smith, K.S.** 2004. Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments – Chapter B. In: Robert R. Seal II and Nora K. Foley, Editors. Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types. U.S. Geological Survey. Online Version 1.0. <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/index.html>.
- Hammarstrom, J.M., Seal II, R.R., Meier, A.L. and Kornfeld, J.M.,** 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215: 407– 431.
- Hanna, G.P. y Brant, R.A.** 1962. Stratigraphic Relations to Acid Mine Water Production. Purdue University Engineering Experiment Series No. 112, pp. 476-492.
- Haque, K.E.** 1992. Amendments for the control of acid mine drainage. Rapport CANMET MSL 92-14, Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, Ontario.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L.,** 2007. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention, *Journal of Geochemical Exploration*, doi:10.1016/j.gexplo.2007.09.001.
- Hernández J, García G, Conesa H, Faz Cano, A.** 2004. Polluted soils by mining and industrial activities in the “Campo de Cartagena” county (Murcia) En: Faz A, Ortiz R, Garcia G (eds). Fourth International Conference on Land Degradation. Excursion Guidebook: 67-83.
- Hesbach, P.; Beck, M.; Eick, M.; Daniels, W.L.; Burgers, C.; Greiner, A. and Hassett, D.** 2005. Inter-laboratory Comparison of Leaching Methods. World of Coal Ash, April 11-15, 2005, Lexington, KY.
- Hickey, M.G. y J.A. Kittrick.** 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 13:372-376.
- Higuera, P. & Oyarzun, R.** 2002. Curso de Minería y Medio Ambiente. UCLM-UCM. Manual. <http://www.uclm.es/users/higuera/mam/index.html>
- Hoberg, I., de Groot, G.J., van der Veen, A.M.H. y Wassing, W.** 2000. Development of A Leaching Protocol For Concrete. *Waste Management*, v. 20: 177-184.
- Hoffman, C., Marschner, B. y Renger, M.** 1998. Influence of DOM-quality, DOM-quantity and water regime on the transport of selected heavy metals. *Phys. Chem. Earth* 23:205-209.
- Hornberger, R.J., Parizek, R.R. y Williams, E.G.** 1981. Delineation of Acid Mine Drainage Potential of Coal-Bearing Strata of the Pottsville and Allegheny Groups in Western Pennsylvania. Final Report, Office of Water Research and Technology Project B-097-PA, University Park: Pennsylvania State University, 359 p.
- Hornburg, V. y Brümer, G.** 1993. Heavy Metals in Soil. 1. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 156:467–477.
- Hornick S.B.** 1983. The interaction of soils with waste constituents. Pp 4-19. In Land Treatment of Hazardous Wastes Parr, J.F., Marsh, P.B. and Kila, J.M. (eds) Noyes Data Corp., Park Ridge.
- Hudson Edwards K.A., Shell C., Macklin M.G.** 1999. Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, Vol. 14, p. 1035-1030.
- Humphreys, R.D.** 1990. Report to the Legislature on Acid-Generation Potential Tests, Water Resources Control Board, State of California, Report 90-18CWP, 19 pp.

- ICEQC.** 1991. Interin Canadian Environmental Quality Criteria. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- IHOBE, S.A.** 1998. Guías metodológicas para la investigación de la contaminación del suelo.
- Jambor, J.L.** 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (eds.): Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste. Mineralogical Association of Canada, Nepean, v. 22, p. 59-102.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N.,** 2000. Metal-sulphate salts from sulfide mineral oxidation. In: C.N., Alpers, J.L., Jambor, and D.K., Nordstrom, (Eds.), Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40: 303–350.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K. y Peterson, R.C.** 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, 215: 387–405.
- Jang, Y., Townsend, T., Ward, M., and Bitton, G.** 2002. Leaching of Arsenic, chromium, and copper in a contaminated soil at a wood preserving site, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69: 808-816.
- Jardine, P.M., N. L. Weber, y J. F. McCarthy.** 1989. Mechanism of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1378-1385
- Jenny, H.** 1941. Factors of soil formation. A system of quantitative pedology. McGraw-Hill. New York, 281 p.
- Joekel, R.M., Ang Clement, B.J. and Van Fleet Bates, L.R.,** 2005. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota Formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska. *Chemical Geology*, 215: 433–452.
- Johnson, M.S., y Bradshaw, A.D.** 1977. Prevention of heavy metal pollution from mine wastes by vegetative stabilisation. *Trans. Inst. Min. Metall.* A 86: 47±55.
- Jonasson I.** 1977. The fulvicial Transport of Sediment-Associated Nutrients and Contaminants UC/PLUARG Windsor, Ont 22: 255-271
- Jones, L.H.P. y Jarvis, S.C.** 1981. The fate of heavy metals. In Greenland D.I. & Hayes, M.H.B. (eds), Chemistry of soil Processes. John Wiley & Sons Ltd. 593-620.
- Jordan, R., Yonge, D. y Hathhorn, W.** 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 29, pp. 59-80.
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W.** 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 9, pp. 1511–1523.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H.** 1984. Trace elements in soils and Plants. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- Kabata-Pendias, A.,; Pendias, H.** 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. CRC Press, Boca Raton. FL.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H.** 2000. Trace Elements in Soils and Plants. (3rd edition) CRC Press. Boca Ratón, Florida, EEUU. 412 pp.
- Kabata-Pendias y Pendias,** 2001. Trace elements in soils and plants. CRC Press (Boca Raton, Fla) 3rd ed. English, 413 p.
- Kaiser, K., Guggenberger, G.,** 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* 31: 711 –725.

- Kalbitz, K.**, y S. Knappe. 1997. Influence of soil properties on the release of dissolved organic matter (DOM) from the topsoil. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* 160:475-483.
- Karczewska, A.** 1996. Metal species distribution in top and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Applied Geo-Chem.*, 11: 35-42.
- Kim, A.G.** 2003. Leaching Methods Applied To CUB: Standard, Regulatory And Other. 15th International Symposium on Management and Use of Coal combustion Products, January 27-30, 2003; St. Petersburg, FL, pp. 29-1 to 29-12.
- Kim, Ann G.** 2002. CCB Leaching Summary: Survey of Methods and Results, in Proceedings of Coal Combustion By-Products and Western Coal Mines: A Technical Interactive Forum held April 16-18, 2002, Golden, Colorado. U.S. Department of Interior, Office of Surface Mining, Alton, Illinois and Coal Research Center, Southern Illinois University, Carbondale.
- Kimmell, T.A.** y D.A. Friedman. 1986. Model Assumptions and Rationale Behind the Development of the EPIII. Hazardous and Industrial Solid Waste: Fourth Symposium, ASTM STP 886. J.K. Petros, Jr., W.J. Lacy, and R.A. Conway, Eds., ASTM, Philadelphia. Pp.36-53.
- Kleinmann, R.L.P.** y Crerar, D.A. 1979. Thiobacillus ferrooxidans and the formation of acidity in simulated coal mine environments. *Geomicrobiology Journal*, v. 1, pp. 373 - 388.
- Kleinmann, R.L.P.**, D.A. Crerar y R.R. Pacelli. 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, March, 1981, v. 33 p. 300 - 306.
- Kleinmann, R.L.P.** y P.M. Erickson. 1983. Control of acid drainage from coal refuse using anionic surfactants. Bur. Mines RI 8847, 16 p.
- Kleinmann, R.P.** 2000. Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines. The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University in Morgantown. Pp 254.
- Kmet, P.** 2003. An assessment of laboratory leaching tests for predicting the impacts of fill material on ground water and surface water quality. Washington State Department of Ecology. Toxics Cleanup Program. Publication No. 03-09-107. <http://www.ecy.wa.gov/programs/tcp/cleanup.html>.
- Kosson, D.S.** and H.A. van der Sloot, F. Sanchez, and A.C. Garrabrants. 2002. An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Envi. Engineering Science*. Vol. 19, No. 3. pp. 159-203. <http://www.epa.gov/science1/pdf/kossonleaching.pdf>
- Kotuby-Amacher, J.** y R. P. Gambrell. 1988. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. Editor. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. U. S. Environmental Protection Agency. EPA/600/2-88/ 036.
- Kuiter y Mulder.** 1993 Kuiters A.T., Mulder W. (1993) "Water-soluble organic matter in forest soils" *Plant Soil* 152, 215-235
- Kumpiene, J.**, Lagerkvist A., Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review. *Waste Management* 28, 215-225.
- Kuo, S.**, P. E. Heilman y A. S. Baker. 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135:101-109.
- Lamy, I.**, Bourgeois, S. y Bermond, A. 1993. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *J. Environ. Qual.* 22: 731-737.
- Lan, Y.**, Huang, X., Deng, B. 2002. Suppression of pyrite oxidation by Iron 8-hydroxyquinoline. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* 43:168-174.
- Lapakko, K. A.** y Antonson, D. A. 1991. Mixing of limestone with acid producing rock. In: Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Montreal, Canada, September 16-18, pp. 343-358.

- Lapakko**, K.A., Wessels, J. y Antonson, D.A. 1995. Long Term Dissolution Testing of Mine Waste. USEPA Grant. Minnesota Department of Natural Resources, 85 p.
- Lapakko**, K., Haub, J., y Antonson, D. 1998. Effects of Dissolution Time and Particle Size on Kinetic Test Results, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Preprint, 98-114, 9 pp.
- Lin Z**, Herbert R.B. 1997. Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden. *Environ Geol.* 33:3-32
- Lindemann** WC, Cardenas M. 1984. Nitrogen mineralization potential and nitrogen transformation of sludge amended soil. *Soil. Sci. Am. J.* 48: 1072-1077.
- Lindsay**, W.L. 1979. Chemical equilibria in soils, John Wiley and Sons, New York. 449 p.
- López**, M. y Grau, J.M. 2005. Metales pesados, Materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de los pastos de la España peninsular. II Resultados por Provincias. Ministerio de Educación y Ciencia e Instituto Nacional de Tecnología Agraria y Alimentaria.
- López-Aguayo**, F. y Arana, R. 1987. Alteración supergénica de sulfuros en algunos yacimientos del SE de España. Nota preliminar. *Estudios Geol.* 43: 117-125.
- Lottermoser**, B.G., y Ashley, P.M. 2006. Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. *Environ. Geol* 50:835-846.
- Lovell**, H.L., 1983. Coal mine drainage in the United States - an overview. *Wat. Sci. Tech.*, 15:1-25.
- Ma Y.B.** y Uren, N.C. 1998. Transformations of heavy metals added to soil – application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*, 84:157-168.
- Macbeth** Division of Kollmorgen Instruments Corporation. 1994. Munsell color charts. 1994 edition. New Windsor, NY.
- Manahan**, S.E. 1991. Environmental chemistry. 5th ed. M1: Chelsea, Lewis: Publishers.
- Manteca** JI., Ovejero G. 1992. Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética Oriental. *Col. Textos Universitarios* 15:1085-1110.
- Manteca** Martínez JI, Pérez de Perceval Verde MA, López-Morel MA. 2005. La industria minera en Murcia durante la época contemporánea. En: Bocamina, AAVV (Ed). Patrimonio Geológico y Minero de la Región de Murcia, Museo de la Ciencia y el Agua, Murcia, pp. 123-134.
- Marrs**, R.H., Roberts, R.D., Skeffington, R.A., y Bradshaw A.D. 1983. Nitrogen and the development of ecosystems. In J.A. Lee *et al.* (ed.) Nitrogen as an ecological factor. Blackwell Sci. Publ., Oxford.
- Martínez**, S. 2009. Niveles de fondo y de referencia de metales pesados en suelos desarrollados de material parental volcánico, metamórfico y sedimentario en la Región de Murcia. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, España.
- Martin**, W.P., Gast, R. G. y Meyer, G. W. 1976. Land application of waste materials: unresolved problems and future outlook. In Land Application of Waste Materials, 300-309. Ankeny, Iowa, USA: Soil Conservation Society of America.
- Mats** L., Öborn, I. y Gustafsson, P. 2007. Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils. *Water Air Soil Pollut* 183:69-83.
- Matschullat**, J., Andreae, H., Lessmann, D., Malessa, V. y Siewers, U. 1992. Catchment acidification-from the top down. *Environmental Pollution*, 77:143-150.

- McBride**, M.B. 1989. Surface chemistry of soil minerals. p. 55-67. In J.B. Dixon and S. B. Weed (eds.) Minerals in soil environments. 2nd ed. Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI.
- McBride**, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York. 416 pp.
- McBride**, M.B., Richards, B.K., Steenhuis, T., Russo, J.J., Sauve, S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, Vol. 162, pp. 487–500.
- McBride**, M.B., Martinez, C.E., 2000. Copper phytotoxicity in a contaminated soil: Remediation tests with adsorptive materials. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4386 - 4391.
- McGregor**, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D. 1998. Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environ. Geol.* 36, 305–319.
- McKibben** M.A., Barnes H.L. 1986. Oxidation of pyrite in low temperature acid solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 50, p. 1509-1520.
- McLean**, J.E. y Bledsoe, B.E. 1992. Behavior of Metals in Soils. United States Environmental Protection Agency. Report: Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018. 25 pp.
- McSweeney**, K. y F.W. Madison. 1988. Formation of a cemented subsurface horizon in sulfidic minewaste. *J. Environ. Qual.* 17:256-262.
- Meek**, F.A. 1994. Evaluation of acid prevention techniques used in surface mining. p.41-48. In: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, 24-29 April 1994, USDI, Bureau of Mines SP 06B-94, Pittsburgh, PA.
- Mench**, M., Vangronsveld J., Lepp, N.W., y Edwards, R. 1998. Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In J. Vangronsveld and S.D. Cunningham (Eds.), Metal-contaminated soils: In-situ inactivation and phytoremediation. pp. 151–182. Berlin-Heidelberg: Springer.
- Mendez**, M.O. and Maier, R.M., 2008. Phytostabilization of Mine Tailings in Arid and Semiarid Environments—An Emerging Remediation Technology. *Environmental Health Perspective*, 116: 278–283.
- Mermut**, A. R. and Arshad M.A., 1987. Significance of sulfide oxidation in soil salinization in southeastern Saskatchewan, Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 247-251.
- Mills**, A.L. 1985. Acid mine waste drainage: Microbial impact on the recovery of soil and water ecosystems. In Soil reclamation processes: Microbiological analyses and applications. R.L. Tate and D.A. Klein (eds.). Marcel Dekker, New York.
- Mills**, C. 1998a. *Kinetic Testwork Procedures*, Report posted on the Enviromine worldwide web site, <http://www.enviromine.com/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm>.
- Mills**, C. 1998b. *Metal Leaching Test Procedures*, Report posted on the Enviromine worldwide web site, http://www.enviromine.com/ard/Acid-Base/Accounting/metal_leaching.htm.
- Mills**, C. 1998c. *Kinetic Testwork Interpretation*, Report posted on the Enviromine worldwide web site, <http://www.enviromine.com/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20examples.htm>.
- Mills**, C. and Downing, B.W. 1994. An Investigation of Trace Element Geochemistry of Pyrite and Pyrrhotite Regarding Acid Rock Drainage Generation and its Impact on the Environment, unpublished proposal to MEND Prediction Committee, 8p.
- Ministerie** van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation. Version, februari 4th, 2000. Netherlands. 51 p.

- Monterroso, C., Álvarez, E., Macías, F.** 1993. Caracterización de los suelos de la escombrera de la mina Puentes (La Coruña) en proceso de restauración ambiental. Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña. Vol 18, 307-316.
- Monterroso, C. y Macías, F.** 1998. Aguas de drenaje de mina afectadas por la oxidación de sulfuros. Variaciones estacionales de su composición. Edafología. Volumen 5. Diciembre 1998. pag 71-82.
- Moore, T. R., W. Desouza, y J. F. Koprivnjak.** 1992. Controls on the sorption of dissolved organic carbon in soils. *Soil Sci.* 154:120-129.
- Moses, C.O. y Herman, J.S.** 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, pp. 471-482.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, 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.
- NEN7343.** 1995. Leaching characteristics of solid earth and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. Nederlandse Normalisatie-instituut, Delft, Netherlands.
- Neuhaus, Chris,** 1986, Unpublished Master's Thesis, Univ. of South Carolina, Columbia, S.C.
- Nicholson R.V., Gillham R.W., y Reardon E.J.** 1989. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution : 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, p. 395-402.
- NMHPPE.** 1994. Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Enviroment. Leidschendam, Holanda.
- NMHPPE.**1998. Netherlands Ministry of Housing, Physical Planning and Enviroment. Leidschendam, Holanda.
- Nordstrom D.K.** 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. Acid Sulfate Weathering, *Soil Sci. Soc. Amer., Spec. Publ.* 10. p. 37-56.
- Norland, M.R. and Veith, D.L.,** 1995. Revegetation of coarse taconite iron ore tailing using municipal waste compost. *J. Hazard Mater.*, 41: 123-134.
- Norrström, A.C. y Jacks, G.** 1998. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *The Science of Total Environment* 218: 161-174.
- Novotny, V.** 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. En: Heavy Metals. Problems and Solutions. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 414 pp.
- Oen, I.S., Fernandez J.C. and Manteca, J.I.,** 1975. The lead-zinc and associated ores of La Union, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.*, 70: 1259-1278.
- OMS (Organización Mundial de la Salud).** 1993. Guidelines for drinking water quality. Segunda edición. Volumen 1. Recomendaciones. Ginebra.
- Ortiz González, Roque.** 1991. Quimismo de los productos de alteración supergénica en el Distrito Minero de Mazarrón (Murcia). Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Ottenhof, C.J.M., Faz Cano, A., Arocena, J.M., Nierop, G.J., Verstraten, J.M. and van Mourik, K.J.M.,** 2007. Soil organic matter from pioneer species and its implications to phytostabilization of mined sites in the Sierra de Cartagena (Spain). *Chemosphere*, 69: 1341–1350.
- Oyarzun, R., Lillo, J., López-García, J.A., Esbrí, J.M., Cubas, P., Llanos, W., Higuera, P.** 2011. The Mazarrón Pb–(Ag)–Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal

- contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream. *J. Geochem. Explor.* vol. 109 (1):113-124.
- Pagnanelli, F.**, Moscardini, E., Giuliano, V., Toro, L. 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132, pp. 189-201.
- Paktunc, A.D.** 1999. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology* 39:303-332.
- Parfitt, R. L.**, A. R. Fraser, and V. C. Farmer. 1977. Adsorption on hydrous oxides III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* 28:289-296.
- Parida, A.K.** and Das, A.B., 2005. Salt tolerance and salinity effects on plants: a review *Ecotox. Environ. Safety*, 60: 324–349.
- Pathan, S.M.**, Aylmore, A.G., y Colmer, T.D. 2003. Properties of Several Fly Ash Materials in Relation to Use as Soil Amendments. *J. Environ. Qual.* 32: 687 – 693.
- Pedro, G.** 1961. An experimental study on the geochemical weathering of crystalline rocks by water. *Clay Mineral Bull.*, v 4, pp. 266-281.
- Pérez-de-Mora, A.**, Burgos P., Cabrera F., Madejón E. 2007. “In Situ” Amendments and revegetation reduce trace element leaching in a contaminated soil. *Water Air Soil Pollut* 185: 209–222
- Pérez-González, Gustavo.** 2005. Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Disertación Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona – Departamento de Química. 378 pag.
- Perry, E.F.**, y K.B., Brady. 1995. Influence of neutralization potential on surface mine drainage quality in Pennsylvania. In: Proceedings, Sixteenth Annual Surface Mine Drainage Task Force Symposium, April 4-5, 1995, Morgantown, WV.
- Pichtel, J.R.**, Jick, W.A. y Sutton, P. 1994. Comparison of amendments and management practices for long-term reclamation of abandoned mine lands, *Journal of Environmental Quality* 23:766–772.
- Pilon-Smits, E.** 2005. Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant. Biol.* 56:15-39.
- Plant, J.A** y Raiswell, R. 1983. Principles of environmental chemistry. En: Thornton I (ed). *Applied Environmental Geochemistry*. 1-39. Academic Press. Londres.
- Plant, J.**, Smith, D., Smith, B. y Williams, L. 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16:1291-1308.
- Plumlee, G.** 1994. Environmental geology models of mineral deposits. *SEG Newsletter*, 16:5-6.
- Plumlee, G.S.** 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M.J. (Eds.) *Reviews in Economic Geology, The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*, v. 6A, p. 71-116.
- Plummer, N.C.** y MacKenzie. 1974. "Predicting Mineral Solubility from Rate Data" *American Journal of Science*, Vol. 274: 61-83.
- Porta, J.**, López, M., Roquero, C. 1999. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Madrid. 849 pp.
- Price, W.A.** 1997. DRAFT- Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia, British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, (April), 143p.

- Prueb A.** 1997. Action values for mobile (NH_4NO_3 - extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. 415-423. En Prost R. (ed). Contaminated Soils. INRA editions. Paris.
- Puls, R. W., R. M. Powell, D. Clark, y C. J. Eldred.** 1991. Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58:423-430.
- Razowska L.** 2001. Changes of groundwater chemistry caused by the flooding of iron ine (Czestochowa Region, Southern Poland), *Journal of Hydrology*, Vol. 244: 17-32.
- Real Decreto 1310/1990**, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario.
- Reid, R.** 2001. Mechanisms of micronutrient uptake in plants. *Australian Plant Physiology*. 28, 659-666.
- Riffaldi. R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Benetti, A.** 1998. Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 69: 113 - 119.
- Ritchie, A., J.R. Bauder, R.L. Christman, y P.W. Reese.** 1978. Soil survey of Portage County, Ohio. USDA-SCS. U.S. Govt. Print. Office. Washington, DC.
- Roberts, D.R., Nachtegaal, M., Sparks, D.L.** 2005. Speciations of metals in soils. chemistry of soil processes. Soil Science Society of America Journal, Madison, WI.
- Roberts, J.A., W.L., Daniels, J.C., Bell, and J.A., Burger.** 1988. Early stages of mine soil genesis in a Southwest Virginia spoil lithosequence. *Soil Sci. Soc. J.* 52:716-723.
- Rodríguez P, Hidalgo R.** 1997. Valoración de los recursos minerales en el núcleo minero de Mazarrón. En: Navarro Flores A, García-Rosell Martínez L (Eds): Recursos Naturales y Medio Ambiente en el Sureste Peninsular, Instituto de Estudios Almerienses, Almería. pp 253-267.
- Römken, P.F., Bril, J. y Salomons, W.** 1996. Interaction between Ca^{+2} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Applied Geochemistry*, Vol. 11, 109-115.
- Rose A.W., Cravotta C.A.** 1998. Geochemistry of coal-mine drainage, In: Brady K.B.C., Smith M.W., Schueck, J., (eds). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., Pennsylvania Department of Environmental Protection, 5600-BK-DEP2256, p. 1.1-1.22.
- Ross, S.M.,** 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (Ed.), Toxic Metals in Soil-Plant Systems. John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, pp. 63-152.
- Ross, S.M.,** 1994. Toxic Metals in Soil-Plant Systems. John Wiley, New York.
- Ross, SM.** 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. In: Ross SM, editor. Toxic metals in soil-plant system. Chichester: John Wiley & Sons Ltd:3-25.
- Roussel C., Bril H., y Fernandez A.** 2000. Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *J. Environ. Qual.* 29, 182-188.
- Rubel, N., P.C. Jenny, y M.K. Plunkett.** 1981. Soil survey of Belmont County, Ohio. USDA-SCS. U.S. Govt. Print. Office. Washington, DC.
- Rukezo, Gift.** 2003. Drainage geochemistry of the Reckslahoca mining area, Matra mountains Hungary. Master Thesis. International Institute for Geoinformation Science and Earth Observation. Netherlands.
- Ruttens, A. Mench, M., Colpaert, J. V., Boisson, J., Carleer, R., & Vangronsveld, J.** 2006. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil I: Influence of compost and/or inorganic

- metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and availability of metals. *Environmental Pollution*, 144: 524–532.
- Salomons, W.** y Forstner, U. 1988. Chemistry and biology of solid wastes: dredged material and mine tailings. Springer-Verlag. 305 p.
- Salomons, W.** 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.* 52:5-23.
- Sánchez Gómez, P.** y Guerra Montes, J. 2003. Nueva Flora de Murcia –Plantas Vasculares–. Ed. Diego Marín, Murcia, 499 pp.
- Sarna, Punnet.** 2002. An investigation of use of limestone and lignite for the treatment of acid mine drainage. Master Thesis. Department of Civil Engineering, Indian Institute of Technology. Kanpur-India.
- Sauquillo, A., Rigol, A.** y Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, pp. 152-159.
- Schafer, W.M.** 1979. Variability of minesoils and natural soils in Southesternn Montana. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 12071212.
- Schaumberg, G.D., LeVesque-Madroe, C.S., Sposito, G., Lund, L.J.,** 1980. Infrared spectroscopic study of the water-soluble fraction of sewage sludge-soil mixtures during incubations. *J. Environ. Qual.* 6 : 47-52.
- Schwab P., Zhu, D.** y Banks, M.K. 2007. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments. *Bioresource Technology* 98: 2935–2941.
- Sheppard, S.C,** Gaudet, C., Sheppard, ML, Cureton, PM y Wong, MP. 1992. The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils - a review of the science. Can.
- Shiralipour, A., Ma, L., Cao, R.** 2002. Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida. Gainesville, Florida. Report #02-04.
- Shu, W.S., Z.H. Ye, C.Y. Lan, Z.Q. Zhang, y M.H. Wong.** 2003. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environment International* 26:389-394.
- Shu, W.S., Ye, Z.H., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y. and Wong, M.H.,** 2005. Natural Colonization of Plants on Five Lead/Zinc Mine Tailings in Southern China. *Restoration Ecology*, 13: 49–60.
- Shuman, L.M.** 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In J. J. Mortvedt (ed.). Micronutrients in agriculture. Soil Soc. Soc. Amer. Book Series #4. Soil Sci. Soc. Amer., Inc., Madison, WI.
- Simón, M.,** Martín, F., García, I., Bouza, P., Dorronsoro, C., Aguilar, J. 2005. Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings, *Environ. Pollut*, 135: 65-72.
- Singer, P.C.** y Stumm, W. 1968. Kinetics of the oxidation of ferrous iron. In: Proceedings Second Symp. Coal mine Drainage Research. Bituminous Coal Research Inc., Monroebille, Pennsylvania, pp. 32-34.
- Singer P.C.** y Stumm W. 1970. Acidic Mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167:1121-1123.
- Singh BR,** Steinnes E. Soil and water contamination by heavy metals. In: Lal R, Stewart A, editors. Soil processes and water quality. Advances in soil science. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1994:233-271.

- Skousen, J.** 1991. Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment. *Green Lands* 21:30-35.
- Skousen, J.G., B.B. Faulkner, and P. Sterner.** 1995. Passive treatment systems and improvement of water quality. In: *Proceedings, Fifteenth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium*, 4-5 April 1995, West Virginia University, Morgantown, WV.
- Skousen, J., D. Bhumbra, J. Gorman, y J. Sencindiver.** 1997. Hydraulic conductivity of ash mixtures and metal release upon leaching. p. 480-495. In: *1997 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*, 10-15 May 1997, Austin, TX.
- Smith E.E. y Shumate K.S.** 1970. Sulfide to sulfate reaction mechanism. *Water pollution control research series*, report 14 010 FPS.DAST-40, 110 p.
- Smith, R.M. y A.A. Sobek.** 1978. Physical and chemical properties of overburdens, spoils, wastes, and new soils. p. 149-172. In F.W. Schaller and P. Sutton (eds.). *Reclamation of drastically disturbed lands. American Society of Agronomy*. Madison, WI. p. 149-172.
- Sobek, A.A., W.A. Schuller, J.R. Freeman, y R.M. Smith,** 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. U.S. E.P.A. Report EPA-600/2-78-054. 216 pag.
- Soil Survey Staff.** 1975. *Soil Taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. USDA-SCS Agriculture Handbook No 436. U.S. Gov. Print. Office, Washington D.C.
- Soil Survey Division Staff.** 1993. *Soil Survey Manual*. Soil Conservation Service. U.S. Department o Agriculture Handbook 18. <http://soils.usda.gov/technical/manual>.
- Sparks, D.L.** 1995. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, 267p.
- Sparks, D.L.** 2005. Toxic metals in the environment: the role of surfaces. *Elements*, 1: 193-197.
- Sposito, G.** 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press. 277 p.
- Spotts, E. y Schafer W.** 1994. Determination of metal adsorption capacity of soils for disposal of mining process solutions by land application. In: *Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Pittsburgh, PA. 237-243.
- Stalker, J., A.W. Rose, y L.H. Michaud.** 1994. Remediation of acid mine drainage within strip mine spoil by sulfate reduction using waste organic matter. In: *Proceedings American Society for Surface Mining and Reclamation*, Knoxville, TN, pp. 321-335.
- Stevenson, F.J.** 1976. Stability constants of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Cd^{+2} complexes with humic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40:665-672.
- Stevenson, F.J.** 1982. *Humus chemistry: genesis-composition-reactions*. Wiley-Interscience, New York. 443 p.
- Stevenson, F.J.** 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd ed. Wiley, New York.
- Stumm, W. y Morgan, J.J.** 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 780pp.
- Stumm, Werner, y Sulzberger, Barbara.** 1992. The cycling of iron in natural environments--considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 3233-3257.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P.E., Strobel, B.W., Panichsakpatana, S., Magid, J. y Bruun Hansen, H.C.** 2002. pH-Dependent Release of Cadmium, Copper, and Lead from Natural and Sludge-Amended Soils. *J. Environ. Qual.* 31:1901-1909.

- Temminghoff**, E.J.M., S.E.A.T.M. Vander-Zee, y F.A.M. de Haan. 1997. Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31:1109-1115.
- Theodoratus**, A. Moirou, A. Xenidis and I. Paspialanis. 2000. The use of sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities.
- Tietjen**, C. 1975. Principal problems of the use of city wastes for crop production and soil conservation. FAO, *Soil Bulletin* 27, 221-226.
- Tordoff**, G.M., Baker, A.J.M. and Willis, A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41: 219-228.
- Tosche**, K. Wilcker, W. Körber, M. Kobza, J. y Zech, W. 2000. Evaluation of fluoride-induced mobilization in soil column. *Journal of Environmental Quality*, vol. 29, n° 2, pp 454-459.
- Townsend**, T., Yong-Chul, J., Tolaymat, T. 2003. A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making. Department of Environmental Engineering Sciences. University of Florida. Report #03-01(A). www.floridacenter.org.
- Turner** A., Braungardt C., Worsfold P., Rieuwerts J., Williamson B., y Potter H. 2009. Dynamic up-flow percolation tests - A model for mining waste leachate generation. Abstracts of the International Mine Water Conference. Pretoria, South Africa.
- Tyler**, G. 1978. Leaching of metals from the A-horizon of spruce forest soil. *Water Air Soil Pollut.* 15:353-357.
- Tyner**, E.H. y R.M. Smith. 1945. The reclamation of strip-mined coal lands in West Virginia withforage species. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 10:429-436.
- U.S. Environmental Protection Agency**, 1999. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0. Athens, Georgia.
- U.S. Department of Energy**. 1996. **Toxicological Benchmarks for Screening Potential Contaminants of Concern for Effects on Aquatic Biota.**
- United States Soil Salinity Laboratory Staff**, 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. USDA Handbook No. 60, United State Department of Agriculture, Washington, D.C., USA.
- Urbanek** E. y Horn R. 2006. Changes in soil organic matter, bulk density and tensile strength of aggregates after percolation in soils after conservation and conventional tillage. *Int. Agrophysics* 20: 245-254.
- Urbano** Terrón, P. 1995. Tratado de fitotecnica general. Mundi-Prensa Libros, 2ª ed. rev. y amp., reimp. 895 p.
- USDA** 2005. U.S. Department o Agriculture. Natural Resources Conservation Service. National Soil Survey Handbook, Tittle 430- VI. <http://soils.usda.gov/technical/handbook>.
- USDA**. 2006. US Department of Agriculture. Keys to Soil Taxonomy. Tenth ed. Unites States Department of Agriculture-NRCS, Washington, USA.
- van Geen**, A., R. Takesue, y Z. Chase. 1999. Acid mine tailings in southern Spain. *The Science of the Total Environment*, 242:223-229.
- vanderSloot**, H.A. 1998. Quick Techniques for Evaluating the Leaching Properties of Waste Materials: Their Relation to Decisions on Utilization and Disposal. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 17, pp. 298-310.
- vanderSloot**, H.A., L. Heasman, y Ph. Quevauviller. 1997. Harmonization of Leaching/Extraction Tests. Studies in Environmental Science 70. Elsevier.

- vanderSloot**, H.A. y **Dijkstra**, J.J. 2004. Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials. Report ECN-C-04-060. Amsterdam: Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Soil Water and Rural Environment Directorate. 56pp.
- Venner**, B. y **J. Lowry**. 2002. Amplification of Sampling Variability due to Non-linearity in the TCLP Test. Proceedings of the 18th Annual Waste Testing & Quality Assurance Symposium, August 10 – 15, 2002, Arlington, Virginia.
- Voegelin**, A., **Barmettler**, K., y **Kretzschmar**, R. 2003. Heavy Metal Release from Contaminated Soils: Comparison of Column Leaching and Batch Extraction Results. *J. Environ. Qual.* 32: 865 – 875.
- von Willert**, F.J., y **Stehouwer**, R.C. 2003. Compost and calcium surface treatment effects on subsoil chemistry in acidic minespoil columns. *J. Environ. Qual.* 32: 783 – 788.
- Vulkan**, R., **Mingelgrin**, U., **Ben-Asher**, J., **Frenkel**, H. 2002. Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture, *J. Environ. Qual.* 31:193-203.
- Walker DJ**, **Clemente R**, **Roig A** y **Bernal MP**. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.* 122: 303–312.
- Watzlaf**, G.R. 1992. Pyrite oxidation in saturated and unsaturated coal waste. In: Proceedings of the 1992 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, pp. 191-203.
- Wilcke**, W., **Kretzschmar**, S., **Bundt**, M., **Saborio**, G., y **Zech**, W. 1998. Aluminum and heavy metal partitioning in A horizon of soils in Costa Rican coffee plantations. *J. Soil Sci.* 163, 463–471.
- Wild**, A. 1992. Condiciones del Suelo y Desarrollo de las Plantas según Russel. Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 1044 p.
- Williamson**, N.A., **Johnson**, M.S., **Bradshaw**, A.D. 1982. Mine wastes reclamation London: Mining Journal Books.
- Wisotzky**, F. 2003. Prevention of Acidic Groundwater in Lignite Overburden Dumps by the Addition of Alkaline Substances: Pilot –scale Field Experiments. *Mine Water and the Environment*, 20:322 – 328.
- Wong**, M.H. 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere* 50: 775-780.
- Xin Lu**. 2005. The risk for heavy metal mobility from corrosion products to soil and groundwater. Master Thesis. ISSN 1651-064X. TRITA-LWR.LWR-EX-05-6.
- Xiu-Zhen**, H., **Zhou D.M.**, **Chen H.M.** y **Dong Yuan-Hua**. 2008. Leaching of Copper and Zinc in a Garden Soil Receiving Poultry and Livestock Manures from Intensive Farming. *Pedosphere* 18(1): 69–76.
- Yang**, B., **Shu**, W.S., **Ye**, Z.H., **Lan**, C.Y. and **Wong**, M.H., 2003. Growth and metal accumulation in vetiver and two *Sesbania* species on lead/zinc mine tailings. *Chemosphere*, 52: 1593-1600.
- Ye**, Z.H., **Yang**, Z.Y., **Chan**, G.Y.S. and **Wong**, M.H., 2001. Growth response of *Sesbania rostrata* and *S. cannabina* to sludge-amended lead/zinc mine tailings: A greenhouse study. *Environmental International*, 26: 449-455.

- Ye, Z.H.**, Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., y Wong, M.H. 2002. Evaluation of major constraint to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. *Chemosphere* 47: 1103-1111.
- Younger P.L.**, Banwart S.A., Nuttal C., Jarvis A.P. 1998. Mine waste and minewater pollution – Short course, The Mining Institute, Newcastle Upon Tyne.
- Zanuzzi** Gotta, Andrea. 2007. Reducción de impactos ambientales asociados a suelos contaminados por metales pesados mediante el uso de residuos antropogénicos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. España.
- Zielinski R. A.**, Otton, J. K. and Johnson, C. A., 2001. Sources of Salinity Near a Coal Mine Spoil Pile, North-Central Colorado. *J. Environ. Qual.*, 30: 1237-1248.
- Ziemkiewicz, P.F.** y J.G. Skousen. 1992. Prevention of acid mine drainage by alkaline addition. *Green Lands*, 22(2): 42-51.

ANEXO I

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp

Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation

J.A. Acosta^{a,b,*}, A. Faz^b, S. Martínez-Martínez^b, R. Zornoza^b, D.M. Carmona^b, S. Kabas^b

^a Earth Surface Science, Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV, Amsterdam, Netherlands

^b Sustainable Use, Management and Reclamation of Soil and Water Research Group, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena. Murcia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2010

Accepted 21 January 2011

Available online 28 January 2011

Keywords:

Heavy metal

Multivariate analysis

GIS

Reclamation

Tailing pond

Soil pollution

ABSTRACT

Soil contamination by metals has become a widespread serious problem in many parts of the world. Two tailing ponds (Lirio and Gorguel) from an abandoned Pb–Zn mine for a future reclamation were selected, surface samples were taken and analyzed for waste properties and total, extractable by DTPA and water-soluble Pb, Cu, Zn and Cd content. Results showed that both ponds were polluted by Cd, Pb, and Zn. High total concentrations of Zn and Pb and high percentage of extractable-Cd in both ponds suggested high risk of mobility via plants uptake. Due to high concentrations of soluble Zn and percentages of soluble Cd, especially in Lirio pond, these metals could be mobilized by runoff water and reach streams or leach to waste deep layers and contaminate soil and even groundwater. Thus, the immobilization of these metals should be a priority in reclamation actions.

Statistical analyses showed that, for Lirio pond, soluble Cd and Zn and extractable Cd, Zn and Pb concentrations were increased by the presence of organic matter, due likely to formation of soluble organic ligands. Clay and electrical conductivity also increased soluble and extractable Zn concentrations, which could be attributed to adsorption of metals for clays combined by the effect of competition for sorption sites with cations and metal-complexation with anions. Finally, soluble Pb was controlled by pH. Therefore, it is recommended the use of alkaline amendment, which will increase the pH and immobilize the metals preventing the effect of organic matter. However, in Gorguel pond, the concentration of soluble and extractable Zn, Pb and Cd were dependent on pH and salinity. Since the pH of this pond is high, it is not necessary to increase it. Oppositely, the reclamation program should include actions to reduce soluble salts generated by oxidation process, which would reduce heavy metal mobility.

A GIS-based approach was adopted to identify highest risk sites, where main efforts of reclamation and monitoring should be realized. Three locations in the Lirio pond and two in the Gorguel pond were selected according to their environmental risk, north, south and west edges for Lirio and west and center for Gorguel.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Soil contamination by metals has become a widespread serious problem in many parts of the world, including the Mediterranean environments. Heavy metals in soil may come from agricultural activities, urbanization, industrialization, and mine activities. Among these, mine activity is considered as one of the most dangerous anthropogenic activities in the world. This results in changes in landscapes, destruction of habitats, contamination of soil and water, and degradation of land resources (European Environmental Bureau, 2000). Even after the cessation of the mining works, huge tailing ponds as a result of the accumulation of the wastes in pyramidal structures remain in the area with the consequent environmental risk.

In order to reduce the damages against environment that these tailings produce, reclamation actions are necessary. These must be based on preliminary studies about waste properties, heavy metals content and their relation to the free environment. Markus and McBratney (2001) and Ferguson (1998) suggest that the determination of the level of pollution and understanding of spatial variability of topsoil heavy metal concentration in tailing ponds is critical for environmental management and remediation. The evaluation of the spatial variability of waste properties is essential to achieve a better understanding of complex relations between the factors (Goovaerts, 1998). This is very importance for successful land management (Burgos et al., 2008).

With the rapid growth of computer technology and new statistical methods of analysis such as the geostatistic (Burgos et al., 2008), geographical information system (GIS) is becoming one of the most important tools for studying environmental geochemistry problems (Zhang and Selinus 1998). This is due to the spatial heterogeneity of the soil and the wastes, in terms of covariates, such as its characteristics, affecting the contaminating process.

* Corresponding author.

E-mail address: j.a.acostaaviles@uva.nl (J.A. Acosta).

Multivariate analysis methods provide techniques for classifying the interrelationship of waste properties and heavy metals. One of the most commonly used technique in environmental studies, included in multivariate statistical methods, is the principal component analysis (Mendiguchia et al. 2004; Tariq et al. 2006). Principal component analysis is a technique whereby a complex data set is simplified by creating one or more new variables or factors, each representing a cluster of interrelated variables within the data set. This technique has been widely used to evaluate the relations between metal concentration and soil properties (Acosta et al., 2009; Gutiérrez-Galindo et al., 2007; Peris et al., 2008), and could be used to understand the influence of waste properties in the behavior of metals in tailing ponds.

In Murcia province, southeast of Spain, past mining activities have generated large amounts of unconfined wastes, where there are 85 mine tailing ponds due to intensive mining activities that occurred during last century, especially in the Sierra de Cartagena-La Unión. Although mining activity was abandoned several decades ago, however, tailing ponds still remain in the area. The environmental impact of such structures, generally results from their low pH, high metal content, low organic matter and scarce or null vegetation (Conesa et al., 2006; Ottenhof et al., 2007). High incidence of wind and water erosion events (Zanuzzi et al., 2009), negatively affect soil, water, vegetation, fauna, and human populations in the surrounding areas.

In the area studied, several researches have been addressed, both under laboratory (Conesa et al., 2007, 2009) and field conditions (Ottenhof et al., 2007; Zanuzzi et al., 2009) for reclamation of these areas. However, these researches were pilot experiments realized in pots or plots. For large scale reclamation of the tailing ponds, and using the recommendations arisen from previous studies, it is essential to evaluate the spatial distribution of metals, which will allow identify vulnerable areas where the main remediation efforts and monitoring should be focused.

The objectives of this research were to: 1) evaluate the degree of residual contamination of heavy metals by comparison with guideline values in two representatives tailing ponds of the Cartagena-La Unión mining district, 2) analyze the relationship between waste properties and total, extractable heavy metals by DTPA and water and, 3) locate

hotspots of environmental risk by spatial analysis, where remediation efforts and monitoring should be focussed.

2. Material and methods

2.1. Study area and sampling

Mine tailings are located in Cartagena-La Unión Mining District (Murcia Province, SE Spain), where great mining activities had been carried out for more than 2500 years, stopping its activity in the nineties.

The climate of the area is semiarid Mediterranean with mean monthly temperature ranges from 9.3 °C in January to 24.4 °C in July. Mean annual precipitation is 275 mm, with rainfall events occurring mostly in autumn and spring. The potential evapotranspiration rate surpasses 900 mm year⁻¹.

Two tailing ponds were selected, Lirio and Gorguel. The selection of these two ponds was based on their access facilities (both are easily accessible for sampling and carried out future reclamation actions), physico-chemical characteristics (both ponds present the common characteristics of the ponds located in the mine district: salinity, absence of vegetation, high metal concentrations and low organic carbon content), hydrological conditions (both ponds are located in dry watercourse and are affected by runoff water as most of the pond in the mine district), slope (the slope of the pond surface is flat which will allow futures reclamation activities), distance from towns (the distance from towns is less than 2 km, and therefore is easily accessible for population which would be interested to visit these areas after reclamation) and surrounding landscapes (the surrounding area of the ponds) is very attractive with high biodiversity of vegetation including *Zygophyllum fabago*, *Brachypodium retusum*, *Phragmites communis*, *Stipa tecnacissima*, *Calicotome intermedia*, *Dorycnium pentaphyllum*, *Thymus hyemalis*, and *Lavandula dentate* etc.

For the physico-chemical characterization of wastes at the two ponds, a sampling was carried out in April 2009 according to a regular sampling grid with a distance between samples of 100 m using Geographic Information System – GIS. Aerial orthophotos were used to design the grid so that sampling was representative of all the surface area of each pond (Fig. 1). Samples were taken from the 0–15 cm depth.

Fig. 1. Design of soil sampling grids for Lirio (left) and Gorguel (right) tailing ponds.

Table 1
Waste properties and heavy metals concentration of the selected tailing ponds.

	Lirio tailing pond			Gorguel tailing pond		
	Mean (S.D.) [†]	Median	Range	Mean (S.D.) [†]	Median	Range
pH	5.39(1.33)a	5.46	3.71–7.67	7.41(0.43)b	7.59	6.54–7.9
EC (dS m ⁻¹)*	3.63(1.39)a	2.93	2.53–7.39	4.8(2.3)a	3.90	2.67–9.35
TN (%)*	0.01(0.01)a	0.01	0.00–0.02	0.02(0.02)a	0.01	0.00–0.06
OC (%)*	0.37(0.16)a	0.37	0.13–0.67	0.42(0.23)a	0.40	0.15–0.71
CEC (cmol kg ⁻¹)*	18.8(8.78)a	15.5	8.75–34.8	8.39(5.18)b	5.24	3.73–18.1
Sand (%)	60.2(26.2)a	62.0	3.00–87	60.4(17.8)a	58.1	33.7–88.9
Silt (%)	32.5(21.9)a	30.5	8.55–1.11	30.1(15.3)a	32.5	6.15–54.8
Clay (%)	7.35(6.89)a	5.21	1.11–26.1	9.55(6.74)a	8.21	3.16–29
<i>Soluble metal concentration (mg kg⁻¹)</i>						
Cadmium	1.37(1.53)a	0.80	0.01–4.54	0.23(0.40)b	0.04	0.00–1.22
Copper	0.24(0.15)a	0.21	0.11–0.62	0.49(0.08)b	0.50	0.36–0.59
Lead	2.90(2.83)a	1.30	0.06–7.11	0.20(0.16)b	0.15	0.05–0.56
Zinc	336(551)a	169	1.14–2010	24.8(60.1)b	1.46	0.33–204
<i>DTPA extractable metal concentration (mg kg⁻¹)</i>						
Cadmium	5.71(7.47)a	2.91	0.11–24	4.48(4.10)a	3.00	0.77–13.7
Copper	7.43(8.47)a	4.30	0.33–28	7.39(8.45)a	3.84	1.05–25.9
Lead	463(461)a	283	70–1403	178(298)a	30.0	2.34–982
Zinc	1951(2499)a	953	74–7578	1121(1626)a	531	121–5344
<i>Total metal concentration (mg kg⁻¹)</i>						
Cadmium	14.9(16.3)a	11.7	0.34–53	16.3(9.07)a	14.1	3.95–31.0
Copper	166(40.3)a	154	130–281	156(55.4)a	154	65.9–256
Lead	6322(4265)a	4535	1426–14,252	7923(5197)a	7548	1501–18,565
Zinc	16,397(11,151)a	14,650	4995–43,021	18,075(7536)a	18,870	4790–28,657
<i>Guidelines of maximum allowed concentration of heavy metals and local background (mg kg⁻¹)</i>						
Spain ^a	Denmark ^b	Netherlands ^c	Local background ^d			
Cadmium	1–3	5	12	0.32		
Copper	50–210	500	190	12.6		
Lead	50–300	400	530	9.3		
Zinc	150–450	1000	720	41.4		

*E.C.: electrical conductivity, T.N.: total nitrogen, O.C.: organic carbon, C.E.C.: cation exchange capacity.

[†]Within the same row, different letters indicate significant differences ($P < 0.05$) between means in the different tailing ponds after a *T*-test.^a Real Decreto, 1310/1990, allowed level in agricultural soil, interval: soil pH < 7 and pH > 7.^b Ministerial Decree (1999), intervention values.^c Ministry of Housing (1994), intervention values.^d Martínez and Pérez (2007), background values.

2.2. Analytical methods

The samples were air-dried for 7 days in the lab, passed through a 2-mm sieve, homogenized, and stored in plastic bags at room temperature prior to laboratory analyses.

The analyses for this study were determined as follow: pH and electrical conductivity (EC) were measured in a 1:1 and 1:5 deionised water/soil ratio solution, respectively, according to [Peech \(1965\)](#); organic carbon (OC) and total nitrogen (TN) according to [Duchaufour \(1970\)](#), cation exchange capacity (CEC) following the method of

Table 2
Pearson correlation coefficients between metals and waste properties in Lirio tailing pond.

Cu-soluble	−0.58*												
Pb-soluble	−0.30	0.21											
Zn-soluble	0.56	−0.25	0.15										
Cd-DTPA	0.92**	−0.33	−0.32	0.55									
Cu-DTPA	0.78**	−0.48	−0.12	0.83**	0.79**								
Pb-DTPA	0.43	−0.09	0.39	0.80**	0.43	0.62*							
Zn-DTPA	0.86**	−0.45	−0.17	0.78**	0.89**	0.98**	0.61*						
Cd-total	0.63*	0.01	−0.38	0.70*	0.80**	0.68*	0.44	0.75**					
Cu-total	0.55	−0.28	0.18	0.88**	0.48	0.76**	0.57	0.69*	0.58*				
Pb-total	−0.32	0.24	0.64*	0.23	−0.24	−0.02	0.05	−0.11	−0.06	0.40			
Zn-total	0.76**	−0.25	−0.35	0.79**	0.84**	0.91**	0.57	0.92**	0.88**	0.69*	−0.17		
pH	0.34	−0.08	−0.70*	0.15	0.44	0.28	0.06	0.32	0.56	0.02	−0.56	0.58*	
E.C.	0.55	−0.40	0.00	0.84**	0.43	0.74**	0.48	0.66*	0.54	0.63**	0.21	0.68*	
T.N.	0.29	−0.42	0.17	0.57	0.23	0.51	0.38	0.43	0.20	0.56	0.47	0.32	
O.C.	0.72**	−0.71**	−0.43	0.67*	0.61*	0.79**	0.41	0.76**	0.54	0.57	−0.25	0.76**	
C.E.C.	0.01	−0.26	0.09	0.27	0.03	0.36	−0.07	0.28	0.10	0.39	0.33	0.17	
Sand	−0.23	0.08	0.18	−0.59*	−0.25	−0.60*	−0.17	−0.47	−0.48	−0.72**	−0.37	−0.60*	
Silt	0.11	0.01	−0.22	0.45	0.17	0.51	0.05	0.38	0.39	0.58*	0.33	0.52	
Clay	0.52	−0.35	0.01	0.83**	0.43	0.64*	0.51	0.58*	0.59*	0.89**	0.37	0.61*	
LIRIO	Cd-s.	Cu-s.	Pb-s.	Zn-s.	Cd-d.	Cu-d.	Pb-d.	Zn-d.	Cd-t.	Cu-t.	Pb-t.	Zn-t.	

*Significant correlation to $p < 0.05$; **Significant correlation to $p < 0.01$, s :soluble, d:DTPA, t: total.

*Significant correlation to $p < 0.05$, **Significant correlation to $p < 0.01$, s: soluble, d: DTPA, t: total.

metals and properties within each factor are more highly correlated with metals and properties in that factor than with metals and properties in other factors. In this case, varimax rotation was applied because it minimizes the number of metals and properties with a high loading on each component and facilitates the interpretation of results (Micó et al., 2006). Statistical calculations were performed using SPSS 15.0 for Windows (Norris, 1993).

Metals concentrations and waste properties were used as the input data for distribution maps. The software used for the mapping and spatial analysis was Arcview 3.1. An interpolation method called the inverse distance weighted method was adopted for the interpolation of the data (Burrough and McDonnell, 1998; Celine et al., 2006).

3. Results and discussion

3.1. Tailing ponds characterization and degree of pollution

As shown in Table 1, pH values of the samples from Lirio were statistically lower than those from Gorguel pond, being strongly acid (5.39) and slightly alkaline (7.41), respectively (Soil Survey Division Staff, 1993). The wastes from Lirio are depleted in bases (Cobertera, 1993), corroborated by the absence of calcium carbonate on both ponds (Conesa et al., 2006). The rest of properties were similar for both ponds, except for cation exchange capacity, being higher in Lirio pond and due to different mineralogical composition, since the amount of organic carbon is low (Urbano 2001) and equal for both ponds. According with the results from Conesa (2006), in Gorguel only three minerals were identified: quartz (SiO_2), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and chlorite ($(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$); oppositely, Zanuzzi (2007) reported the following minerals in Lirio:

quartz (SiO_2), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), clinoclhorite ($(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), faujasite ($\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$) and magnetite (Fe_3O_4). According to Soil Survey Division Staff (1993), these ponds were considered as saline ($\text{EC} > 2 \text{ dS m}^{-1}$). The mean values of the particle size fractions ranged from 60.2 to 60.4% sand, 32.5–30.1% silt, and 7.35–9.55% clay; being classified as sandy loam (F.A.O.-I.S.R.I.C., 2006), which makes it moderately permeable, with low water retention capacity.

There were no significant differences in total and DTPA-extractable concentrations of trace-element between the Lirio and Gorguel; only significant higher concentrations of soluble Cd, Zn, and Pb were observed in the Lirio, due likely to the lowest pH of this pond. The mean metal total concentrations provided a broad assessment of waste quality of the ponds. Concentrations for all samples and metals in both ponds were higher than those reported as local background by Martínez and Pérez (2007) (Table 1). In addition, mean Pb ($6322\text{--}7923 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($16,397\text{--}18,075 \text{ mg kg}^{-1}$) and Cd ($14.9\text{--}16.3 \text{ mg kg}^{-1}$) total concentrations in both ponds (Lirio–Gorguel) were markedly higher than Spanish, Dutch, and Danish intervention values. However, values for Cu ($166\text{--}156 \text{ mg kg}^{-1}$) did not exceed those levels (Table 1). Lirio and Gorguel ponds were especially high in Pb and Zn compared with mentioned guideline values. Total Pb, Cu and Cd were lower and Zn content was higher to those reported by Rodríguez et al. (2009) in the tailings of a Pb–Zn mine from Ciudad Real, Spain. However, they were slightly higher to those found by Conesa et al. (2006) from the same ponds; this can be due to the surface covered for the sampling in that study was much smaller than the one used in our study, which allowed us to found samples with higher metal concentrations.

In both tailings, the concentrations of Zn and Pb extractable by DTPA were found high compared to other metals, and suggested that

Fig. 2. Spatial distribution of waste properties in Lirio tailing pond.

high concentrations of these metals can be taken by plants creating risk for the food chain (Pastor et al., 2007). After calculating the percentages of DTPA-extractable metals with respect to their total concentrations, the highest percentages were reported for Cd, 38 and 27% in the Lirio and Gorguel; while for Zn were 11.9 and 6.2%, and for Pb they were 7.3 and 2.3%. This means that Cd is the metal with highest risk as it is more mobile to enter food chain. With regards to Cu, the percentage extracted by DTPA reached 4.5% and the mean concentration was $<10 \text{ mg kg}^{-1}$ in both ponds, indicating that this metal is not environmentally problematic in the area studied. However, due to some factors would be able to affected the complexing capacity of the DPTA, such as organic matter, content of oxides and hydroxides of metals, pH and others (Sims and Johnson, 1991), the results of DTPA-extracted metals in the acid and heavy polluted samples must be carefully interpreted (National Research Council, 2003).

As observed for metals concentrations extracted by DTPA, mean values of soluble Zn were the highest for both tailings, 336 and 24.8 mg kg^{-1} . In the case of Pb, an opposite trend was observed. Despite the high total and extractable concentration of Pb in both ponds, the soluble fraction was very low, even lower than Cd in the Gorguel pond; this shows the low solubility of this metal, also reported by other authors (e.g. Burgos et al., 2006; Conesa et al., 2008), demonstrating that Pb is not highly mobilized in the environment. The

amounts of DTPA extractable Cd showed the highest percentage in comparison with its total concentration, 9.19 and 1.41% for the Lirio and Gorguel respectively, followed by the $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ sequence. Autier and White (2004) concluded that Cd is more mobile in soil than most of other heavy metals, and Liu et al. (2005) also reported that Cd and Zn were more mobile than Cu in an area affected by Pb/Zn mine spill.

3.2. Behavior of heavy metals and their relation with waste properties

The results of Pearson correlation and the PCA (principal component analysis) for the Lirio pond are reported in Tables 2 and 3. According to the PCA results, 5 factors were considered since their eigenvalues were higher than one unit. The communalities shown by the variables, considering these 5 factors, ranged from 78% for total nitrogen to 99% for total Zn, therefore all the elements were consequently well represented.

The Cu, Pb, Cu and Zn extracted by DTPA method, total Cu, Cd and Zn, soluble Cd and Zn, EC and OC were associated in the first principal component (PC1), which explained 35% of the total variance. Since many variables were included in this factor, it is not easy to interpret the relations between them. However, the correlation matrix (Table 2) allowed reaching some conclusions. 1) Total Zn, Cd and Cu were positively correlated, indicating a common behavior in the pond (Manta et al., 2002). 2) As the correlation coefficients reported in

Fig. 3. Spatial distribution of heavy metals in Lirio tailing pond.

Table 2, an increase of total Zn and Cd concentrations promoted an increase in the concentrations of soluble and extractable fractions of these metals. 3) The positive correlation between OC and soluble Cd and Zn indicated that an increase of concentration of the soluble fraction of these metals is associated to an increase in OC, due likely related to the formation of soluble organic ligands which would increase the solubility of these elements (Almas et al., 1999). 4) Soluble Zn was also positively affected by clay (not present in PC1) and EC, while negatively affected by sand (not present in PC1), which could be attributed to the effect of competition for the sorption sites of clay by cations and metal-complexation with anions coming from salts that increases soluble Zn concentration (Hatje et al., 2003; Paalman et al., 1994).

Supported by correlation coefficients (Table 2), an increase of organic matter also enhanced a higher concentration of Cd, Cu and Zn extractable by DTPA (Rauret, 1998). DTPA-extracted Zn and Cu were also positively affected by the increase of clay (not present in PC1) and salinity. An increase of clay percentage in the soil increases the amount of sorption sites for cation (Norvell, 1984).

PC2 explained 22% of the total variance and loaded positively on total Cu, clay, silt and negatively on sand (Table 3), supported by the correlation coefficients between total Cu and those soil constituents (Table 2). This suggests that Cu is mainly bound to clay and silt in Lirio pond.

PC3 was positively correlated with total and soluble Pb and negatively with pH. As shown in Table 2, there is a significant negative correlation between pH and soluble Pb ($r = -0.75$, $p < 0.05$), which means that Pb solubility tends to increase at lower pH. pH is generally acknowledged to be the main factor governing concentrations of soluble metals (Brallier et al., 1996; Ross, 1994), however, no correlation was found with the rest of the metals.

PC4 was dependent upon OC, TN and soluble Cu, and accounted for 11.2% of the total variance (Table 3). The negative correlation with soluble Cu is due to the formation of strong association of Cu in organic complexes (Alvim et al., 2000), which causes a decrease in the concentration of soluble form. PC 5 only included the cation exchange capacity (CEC) indicating that the variability of this property is not associated with any other property or metal. This trend was not expected, since CEC is normally strongly correlated with organic matter and clay content, with variable charges able to adsorb cations (Bhagat and Verma, 1991; Ganuza and Almendros, 2003; Oorts et al., 2003).

Data from the Gorguel pond was treated in the same way as for Lirio (Tables 4 and 5). With regards to PCA, four factors or components were retained, accounting for more than 85% of the total variance. The communalities showed that the variables displayed high values.

The first component, which explained 37% of the total variance, was positively correlated with Cu, Pb and Zn extractable by DTPA, soluble Zn, Pb and Cd, and negatively correlated with pH. The negative correlation between pH and EC ($r = -0.57$, $p < 0.05$) (data not shown) is explained by the fact that when the pH decreases the salts are increased (Wong, 2003). However, the low range of pH and the high amounts of EC (Table 2) suggest that the salinity is not only dependent on pH, and its variability is affected by other factors (e.g. topography of the pond).

The absence of total metals concentrations in PC1, and the lack of correlation between them and pH (Table 4) indicated that only soluble and extractable forms of the metals depended on pH and salinity. However, as it has been shown previously (Table 2), the pH of this pond is quite high. Therefore no current actuation to increase pH will be necessary; however a monitoring plan should be carried out in order to prevent the decrease of pH. The reclamation program should

Fig. 4. Spatial distribution of waste properties in Gorguel tailing pond.

include activities to reduce the salinity, which would influence the amount of both heavy metal mobility and the stress on vegetation.

The PC2 (Table 5) presented positive scores for total Cu, Pb and Zn, clay and silt, and negative for soluble Cu and sand. These results are supported by the correlation coefficients shown in Table 4. Likely the minerals in the clay and silt fractions have elements such as Cu, Pb and Zn in their composition. In the mining district of Cartagena-La Union, Pb and Zn occur mainly in galena, sphalerite, sulfates, and Pb- or Zn-bearing oxide minerals (manganese and iron) (Oen et al., 1975). Heavy metals and trace elements are generally more strongly retained in the fine fractions than in coarsest ones (Adriano, 2001). A higher clay content may increase metal retention and thus enhances the

natural attenuation capacity of the soil (Burgos et al., 2008). The presence of negative score of soluble Cu in this component could indicate that Cu is bound to clay and silt.

The PC3 included organic carbon (OC), total nitrogen (TN) and cation exchange capacity (CEC), indicating that organic matter is the main constituent affecting the adsorption capacity of the soil (Brady and Weil, 2001); in addition, the presence of OC and TN in this component (PC3) indicates that most amount of nitrogen in this pond is associated to the organic matter.

The PC4 loaded on total and extractable Cd, accounted for 11.6% of the total variance. Pearson correlation coefficient between these variables ($r=0.66$, $p>0.05$) showed that when extractable Cd

Fig. 5. Spatial distribution of heavy metals in Gorguel tailing pond.

increases its concentration is mainly due to an increment in its total concentration.

3.3. Spatial variability of waste parameters and identification of environmental risk areas

As shown in the previous section, the physicochemical properties of the mine tailing (i.e. pH, OC, EC, and clay) control the presence of most of the soluble and extractable metals in the ponds. The Lirio pond maps (Figs. 2 and 3) showed similar distribution for electrical conductivity, organic carbon, clay, and silt with both high contents in the north and east edges of the pond (Fig. 2). This pattern was also the same for total and extractable concentration for all the metals and soluble Zn and Cd. On contrast, the highest concentrations of soluble Pb are located in the south side of the pond associated with the lowest pH values (Fig. 3). In the west side, available concentrations for all metals were high.

The topography of the pond surface contributed to the distribution of the metals. The most depress part of the pond is located in the north and east where fine particles such as clay, silt and organic matter are accumulated, likely transported by water transport. In addition, the effect of the main direction of flows of the surface water streams following the slope enhances the pollution spreading due to acidic drainage to these parts of the pond.

The geographic distribution of characteristics and heavy metals for the Gorguel tailing pond are shown in Figs. 4 and 5. The pH and EC showed a similar distribution pattern with inverse values; i.e. the lowest pH and the highest EC values were reported in the center of the pond. The spatial variations of clay and silt were also similar. The highest percentages of clay and silt were found in the west and the lowest in the east (Fig. 4).

The variations in total concentrations for all the metals showed a very similar pattern (Fig. 5). The heavily contaminated areas occur in the west of the pond, associated with high percentages of clay and silt. However, the highest soluble and extractable concentrations for all the metals, except soluble Cu, were located in the center of the pond, associated to the lowest pH values, high salinity, and low organic matter. The main mechanism affecting the metal distribution in the Gorguel tailing pond is its physicochemical properties, especially the pH and EC for soluble and extractable metals, and the texture (clay, silt and sand) for the total concentration. The topography of the pond surface affects the particle sizes distribution and as a consequence the distribution of total metal concentration in the west part of the pond. No relation was found between the main runoff directions with soluble and extractable concentration for all the metals.

4. Conclusions

Most of the waste properties of the ponds studied were similar, although pH values from the Lirio were lower than those from the Gorguel pond. This characteristic is responsible for higher concentrations of soluble Cd, Zn, and Pb in the Lirio than in Gorguel, showing a higher risk of heavy metals mobility. Total and extractable concentrations of all metals were similar in both ponds. Total Pb, Zn, and Cd were markedly higher than the threshold values, suggesting that reclamation programs should be carried out in both ponds.

Concentrations of Zn and Pb extractable by DTPA and percentage of extractable Cd were very high, which suggests high risk of mobility via plants uptake with the subsequent risk for the food chain. Mean concentration of soluble Zn and percentage of soluble Cd were the highest in both ponds, especially for the Lirio. These metals could be transported by runoff water that may reach streams or contaminate soils and even groundwater under the ponds and surrounding areas.

In the Lirio tailing pond, concentrations of soluble Cd and Zn and extractable Cd, Zn and Pb were increased by organic matter, likely forming organic ligands. Soluble and extractable Zn is also positively

affected by clay and electrical conductivity, which could be attributed to adsorption of metals by clays combined with the effect of competition for cation sorption sites and metal-complexation with anions, causing an increase in soluble and extractable metal concentrations. Soluble Pb is controlled by pH.

In the Gorguel pond, soluble and extractable forms of Zn, Pb, and Cd depend on pH and salinity. However, the pH of this pond is rather high. Measures should be taken to prevent a decrease in pH. Reclamation program should include activities to reduce the salinity, so that the heavy metal mobility could be reduced.

Spatial distribution analysis in the Lirio tailing pond are: (1) Concentrations of all metals and soluble concentrations of Cd and Zn are in the north edge; (2) Extractable concentrations of all the metals were in the west edge; and (3) The soluble Pb concentrations were in south edge. For the Gorguel tailing pond: (1) The highest total concentrations for all metals were found in the west edge and (2) Highest extractable concentrations for all metals and the highest soluble Pb, Cd and Zn concentration were in the center. The spatial distribution of metals in the ponds is affected by the physicochemical properties and topography of ponds surface.

Acknowledgements

This work has been supported by the Project no: CP-IP 213968–2 IRIS, funded by the European Union FP7. J.A. Acosta acknowledges a grant from Fundación Seneca of Comunidad Autónoma de Murcia (Spain). R. Zornoza acknowledges a “Juan de la Cierva” contract from the Ministry of Science and Innovation of the Government of Spain.

References

- Acosta, J.A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., 2009. Identification of heavy metal sources by multivariable analysis in a typical Mediterranean city (SE Spain). *Environmental Monitoring and Assessment* 169, 519–530.
- Adriano, D.C., 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, second ed. Springer-Verlag, New York.
- Almas, A., Singh, B.R., Salbu, B., 1999. Mobility of cadmium-109 and zinc-65 in soil influenced by equilibration time, temperature, and organic matter. *Journal of Environmental Quality* 28, 1742–1750.
- Alvim, M., Ferraz, C.M., Lourenco, J.C.N., 2000. The influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals. *Environmental Progress* 19, 53–58.
- Autier, V., White, D., 2004. Examination of cadmium sorption characteristics for a boreal soil near Fairbanks, Alaska. *Journal of Hazardous Materials* 106, 149–155.
- Bhagat, R.M., Verma, T.S., 1991. Impact of rice straw management on soil physical properties and wheat yield. *Soil Science* 152, 108–115.
- Bowman, W.S., Faye, G.H., Sutarso, R., McKeague, J.A., Kodama, H., 1979. Soil Samples SO-1, SO-2, SO-3 and SO-4. Certified Reference Materials. CANMET Report 79–3. CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, ON. 34 pp.
- Brady, N.C., Weil, R.R., 2001. *The Nature and Properties of Soils*, 13th ed. Prentice Hall, Englewood, NJ. 960 pp.
- Brallier, S., Harrison, R.B., Henry, C.L., Dongsan, X., 1996. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air, and Soil Pollution* 86, 195–206.
- Burgos, P., Madejon, E., Perez-de-Mora, A., Cabrera, F., 2006. Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma* 130, 157–175.
- Burgos, P., Madejon, E., Perez-de-Mora, A., Cabrera, F., 2008. Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 10, 11–25.
- Burrough, P.A., McDonnell, R.A., 1998. Creating continuous surfaces from point data. In: Burrough, P.A., Goodchild, M.F., McDonnell, R.A., Switzer, P., Worboys, M. (Eds.), *Principles of Geographic Information Systems*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Celine, S.L., Xiangdong, L., Wenzhong, S., Sharon, C., Iain, T., 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. *The Science of the Total Environment* 356, 45–61.
- Chapman, H.D., 1965. Cation exchange capacity. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, 2. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, U.S.A., pp. 891–900.
- Cobertera, E., 1993. *Edafología aplicada*. Ediciones Cátedra S.A, Madrid. 326p.
- Conesa, H.M., 2006. Restauración/estabilización de suelos contaminados por metales pesados como consecuencia de actividades mineras en la zona de Cartagena y la Unión. PhD Thesis, Technical University of Cartagena, Spain. 398 pp.
- Conesa, H.M., Faz, A., Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *The Science of the Total Environment* 366, 1–11.

- Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B., 2007. Growth of *Lygeum spartum* in acid mine tailings: response of plants developed from seedlings, rhizomes and at field conditions. *Environmental Pollution* 145, 700–707.
- Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B., 2008. Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry* 23, 1232–1240.
- Conesa, H.M., Moradia, A.B., Robinson, B.H., Kühn, G., Lehmann, E., Schulin, R., 2009. Response of native grasses and *Cicer arietinum* to soil polluted with mining wastes: implications for the management of land adjacent to mine sites. *Environmental and Experimental Botany* 65, 198–204.
- Duchaufour, P., 1970. *Précis de Pedologie*. Massou et Cie (Ed.), Amazon Publisher, Paris.
- Ernst, W.H.O., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry* 11, 163–167.
- European Environment Bureau (EEB), 2000. The Environmental Performance of the Mining Industry and the Action Necessary to Strengthen EU Legislation. In: Hontelez, J. (Ed.), Document no. 2000/016, Brussels, p. 28 http://www.eeb.org/publication/2000/Environmental_Performance_of_Mining_Industry.pdf.
- F.A.O.-I.S.R.I.C., 2006. Guidelines for Soil Description, 4th ed. revised. F.A.O, Roma. 97 pp.
- Ferguson, C.C., 1998. Techniques for Handling Uncertainty and Variability in Risk Assessment Models. Umweltbundesamt, Berlin.
- Ganuza, A., Almendros, G., 2003. Organic carbon storage in soils of the Basque Country (Spain): the effect of the climate, vegetation type and edaphic variables. *Biology and Fertility of Soils* 37, 154–162.
- Goovaerts, P., 1998. Geostatistical tools for characterizing the spatial variability of microbiological and physico-chemical soil properties. *Biology and Fertility of Soils* 27, 315–334.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Muñoz-Barbosa, A., Walter, L., Macías-Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A., 2007. Sources and factors influencing the spatial distribution of heavy metals in a coastal lagoon adjacent to the San Quintín volcanic field, Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 54, 1962–1989.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International* 29, 619–629.
- Linsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42, 42–428.
- Liu, H., Probst, A., Liao, B., 2005. Metal contamination of soils crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *The Science of the Total Environment* 339, 153–166.
- Manta, D.S., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M., 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment* 300, 229–243.
- Markus, J., McBratney, A.B., 2001. A review of the contamination of soil with lead: II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead. *Environmental International* 27, 399–411.
- Martínez, Pérez, 2007. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Murcia. 304 pp.
- Mendiguchia, C., Moreno, C., Galindo, R.M.D., García-Vargas, M., 2004. Using chemometric tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River (Spain). *Analytica Chimica Acta* 515, 143–149.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65, 863–872.
- Ministerial Decree, 1999. Italian Official Gazzette no. 293, 15. December 1999.
- Ministry of Housing, 1994. Spatial Planning and the Environment. Intervention and Target Values—Soil Quality Standards. The Netherlands.
- National Research Council, 2003. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Process, Tools and Applications. The National Academies Press, Washington, DC.
- Norusis, M.J., 1993. SPSS for Windows Base System User's Guide Release 6.0. SPSS Inc.
- Norvell, W.A., 1984. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. *Soil Science Society of America Journal* 48, 1285–1292.
- Oen, I.S., Fernández, J.C., Manteca, J.L., 1975. The lead–zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Economy Geology* 70, 1259–1278.
- Oorts, K., Vanlauwe, B., Merckx, R., 2003. Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 100, 161–171.
- Ottenhof, C., Faz, A., Arocena, J., Nierop, K., Verstraten, J., van Mourik, J., 2007. Soil organic matter from pioneer species and its implications to phytostabilization of mined sites in the Sierra de Cartagena (Spain). *Chemosphere* 69, 1341–1350.
- Paalman, M.A.A., van der Weijden, C.H., Loch, J.P.G., 1994. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major seawater ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 73, 49–60.
- Pastor, J., Martín-Aparicio, A., Gutiérrez-Maroto, A., Hernández, A.J., 2007. Effects of two chelating agents (EDTA and DTPA) on the autochthonous vegetation of soil polluted with Cu, Zn and Cd. *The Science of the Total Environment* 378, 114–118.
- Peech, M., 1965. Hydrogen-ion activity. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*, 2. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, U.S.A. pp. 914–916.
- Peris, M., Recatalá, L., Micó, C., Sánchez, R., Sánchez, J., 2008. Increasing the knowledge of heavy metal contents and sources in agricultural soils of the European Mediterranean region. *Water, Air, and Soil Pollution* 192, 25–37.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soils and sediment. *Talanta* 46, 449–455.
- Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se Regula la Utilización de los Lodos de Depuración en el Sector Agrario. BOE nº 262 de 1 de noviembre de 1990, Madrid, 32339–32340 pp.
- Risser, J.A., Baker, D.E., 1990. Testing soils for toxic metals. In: Westerman, R.L. (Ed.), *Soil Testing and Plant Analysis*, 3rd ed., Soil Science Society of America Publisher, 3. Madison, Wisconsin, pp. 275–298.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rincon, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90, 1106–1116.
- Romic, M., Romic, D., 2002. Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology* 43, 795–805.
- Ross, S.M., 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (Ed.), *Toxic Metals in Soil–Plant Systems*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, pp. 63–152.
- Sims, J.T., Johnson, G.V., 1991. Micronutrients soil tests. In: Mortvedt, J.J., Cox, F.R., Shuman, L.M., Welch, R.M. (Eds.), second ed. *Micronutrients in Agriculture*, vol. 4. Soil Science Society of America Inc, Madison, Wisconsin, United States, pp. 427–476.
- Soil Survey Division Staff, 1993. Soil survey manual. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.
- Tariq, S.R., Shah, M.H., Shaheen, N., 2006. Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: a case study from Peshawar, Pakistan. *Journal of Environmental Management* 79, 20–29.
- Urbano, P., 2001. Tratado de fitofecnia general. Mundi Prens, Madrid. 895 pp.
- Wong, M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere* 50, 775–780.
- Zanuzzi, A., 2007. Reducción de impactos ambientales asociados a suelos contaminados por metales pesados mediante el uso de residuos antropogénicos. PhD Thesis, Technical University of Cartagena, Spain. 468 pp.
- Zanuzzi, A., Arocena, J.M., van Mourik, J.M., Faz, A., 2009. Amendments with organic and industrial wastes stimulate soil formation in mine tailings as revealed by micromorphology. *Geoderma* 154, 69–75.
- Zhang, C., Selinus, O., 1998. Statistics and GIS in environmental geochemistry some problems and solutions. *Geochemical Exploration* 64, 339–354.

Cadmium, copper, lead, and zinc in secondary sulfate minerals in soils of mined areas in Southeast Spain

D.M. Carmona^a, Á. Faz Cano^a, J.M. Arocena^{b,*}

^a Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52. 30203 Cartagena, Murcia, Spain

^b Canada Research Chair in Soil and Environmental Sciences, University of Northern British Columbia Prince George, BC Canada V2N 4Z9

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 June 2008

Received in revised form 15 January 2009

Accepted 24 January 2009

Available online 27 February 2009

Keywords:

Halotrichites

Enrichment factor

Salinity

ABSTRACT

Soils in mined areas in southeastern Spain are commonly characterized by extreme acidity, high salinity, and metals. These present challenges to establish vegetation as a management option for these environmentally-problematic landscapes. We collected salt efflorescence and the corresponding soil materials to better understand the geochemical cycling of Cd, Cu, Pb, and Zn in soils of mined areas. Mineral composition was identified and quantified using powder X-ray diffraction analysis while the morphology of minerals was observed using scanning electron microscope with energy-dispersive system. Chemical composition was determined using atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. Salt efflorescence is dominated by hydrated sulfate minerals of Al, Fe, Mg, Mn, and Zn (or halotrichites). Apjohnite, copiapite, zinc sulphate hydrate, and hexahydrite are observed in all salt samples. Apjohnite are fibrous of ~1 µm wide and ~10 µm long. In some cases, apjohnite fibers coalesced to form mat-like accumulations. Euhedral copiapite crystals have tabular {010} habits of ~3 µm long and <0.5 µm thick and stacked in layers consisting of 5–10 plates. Zinc sulphate hydrate has crumb-like morphology. Other sulfate minerals observed in the present study are epsomite, starkeyite, goslarite, jarosite, natrojarosite, mirabilite, coquimbite, and hohmannite. Cadmium, Cu, and Zn enrichment in sulfate salts were highest for Red Brown salts and ranged from ~10 for Cu to >400 for Cd compared to surface soils. We calculated that salt harvesting (or removal) during the summer months can extract up to 20 times more Zn than the most efficient plant species tested in phytoextraction of Zn in mined soils. This information is important to the management and the control of salinity and metals in soils affected by mine tailings.

Crown Copyright © 2009 Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal extractions in southeast Spain dated back to the Roman occupation more than 2500 years ago. The major ore minerals exploited in the area were sphalerite [(Zn, Fe)S], galena (PbS) and pyrite [pyrite (Fe²⁺S₂), pyrrhotite (Fe₉S₈), and marcasite (Fe²⁺S₂)]. The long history of mining left a legacy of problem soils similar to many mined areas around the world. Soils in mined areas of southern Spain have low pH, high salinity and metal concentrations (mg metal kg⁻¹ soil) up to 9000 for Pb and 22,000 for Zn; these metal contents far exceeded environmental soil regulations in Spain and other European countries (Conesa et al., 2007, 2006; García et al., 2005). Other metals present in high quantities are Cd and Cu.

High evaporation rates during the summer months in many mined areas in arid environments results in the seasonal formation of thick crusts (~2–3 cm) of salt efflorescence on the soil surface. Secondary sulfate minerals such as starkeyite, gypsum (CaSO₄·2H₂O), jarosite, melanterite (Fe²⁺SO₄·7H₂O), copiapite, epsomite, goslarite, hohmannite

are commonly found on these salt crusts formed during episodes of dry weather condition in mined environments (e.g., Fitzpatrick et al., 2005; Hammarstrom et al., 2005; Heikkinen and Räsänen, 2007; Joeckel et al., 2005).

Seasonal precipitation (and dissolution) of sulfate minerals can influence the fate of metals in soils in mined areas. Hammarstrom et al. (2005) reported that sulfate minerals can incorporate minor and trace metals, such as Co and Cd, into their structure composed mainly of iron, Al, Mg, Cu, Mn, Zn, and sulfate. These highly-soluble sulfate minerals store metals such as arsenic, Cd, Cu, and Zn during dry seasons and release them into the environment during wet seasons (Jamieson et al., 2005). Hammarstrom and Smith (2002) reported that salts of various colors provide a clue that metals (e.g., copper and iron) are being sequestered in salt efflorescence. In western Australia, Fitzpatrick et al. (2005) reported that sulfate-minerals are transient storage for metals during the summer but their dissolution during winter can release significant levels of Al, As, Cr, Fe, Mn, Pb and Zn, and rare earth elements such as La and Ce into drainage water. Zielinski et al. (2001) reported that sources of salinity near a coal mine spoil pile in North-Central Colorado was due to the near-surface dispersion of soluble salts and metals from

* Corresponding author. Tel.: +1 250 960 5811; fax: +1 250 960 5539.
E-mail address: arocena@unbc.ca (J.M. Arocena).

low-sulfur coal mining waste (spoil). In a laboratory setting, [Chipera and Vaniman \(2007\)](#) reported that lower temperatures and high relative humidity favor the formation of more hydrated Mg-sulfates.

With an understanding of geochemistry salt minerals in relation to natural cycle of accumulation and loss of metals, physical removal (or harvesting) of salts can be a seasonal opportunity to decrease high metal (e.g., Zn) contents in mined soils. [Moita et al. \(2005\)](#) modeled salt harvest schedule based on the assumption that certain salt will precipitate only when its concentration in brine solution is 0.05 kg m^{-3} above its saturation value. [Kilic and Kilic \(2005\)](#) used multiple

evaporation–cooling (-10°C) events to selectively precipitate chloride from co-precipitated sulfate minerals from brine water.

Salts in soils are known to significantly increase the electrical conductivity (EC) of the soil and may impair the long-term growth of vegetation ([US Salinity Laboratory Staff 1954](#); [Parida and Das 2005](#); [Mermut and Arshad 1987](#)). Successful re-vegetation of soils in mined areas is proven to be one of the best reclamation techniques available to date for waste materials stockpiled/stored in many mined areas (e.g., [Norland and Veith, 1995](#); [Freitas et al., 2004](#); [Mendez and Maier, 2008](#)). However, the establishment of vegetation in soils in mined areas faces many challenges due to the presence of toxic levels of

Fig. 1. Location of the study area in southeast Spain.

metals and salinity (Mendez and Maier, 2008; Conesa et al., 2007; Ottenhof et al., 2007; Tordoff et al., 2000). There is a need to understand the problems of salinity and toxic levels of metal in soils in mined areas to effectively establish vegetation for the long-term environmental management of mine wastes.

The objectives of this study are to (1) identify the mineral composition, and (2) quantify the enrichment of Cd, Cu, Pb, and Zn in secondary sulfate minerals relative to soils to understand the geochemical cycling of these metals in unhealthy ecosystems, in affected areas in the mining district of Mazarrón (Spain). We also determined the chemical composition of soils around salt efflorescence and discussed the implications of our results to vegetation establishment in soils in mined areas.

2. Materials and methods

2.1. Sample collection

The study area is located in former metal mining district of Mazarrón situated in the province of Murcia (Spain) in SE Iberian Peninsula. The mining district is on the eastern side of the Cordillera Bética, and is part of a wide volcano-tectonic and metallogenetic belt from Cabo de Gata to Mazarrón. The climate in the area is a typical Mediterranean with mean monthly temperature ranges from 9.3 °C in January to 24.4 °C in July. Total annual rainfall varies between 279 and 406 mm with mean annual precipitation ~275 mm, mostly in autumn and spring. The potential evapo-transpiration rate surpasses 900 mm year⁻¹.

Soil samples were collected from the study area ~2.0 km² in the Mazarrón mining district (Fig. 1). Soil samples (~2 kg) were air-dried, ground, sieved to pass a 2-mm mesh and stored in plastic bags for laboratory analyses. These soil samples were primarily collected to assess reclamation strategies of mined areas. In this study, results of soil analysis were limited to total Cu and Pb contents used in the calculation of metal enrichment factor in salt efflorescence. Furthermore, these results were constrained to soil samples collected in 7 grid points enclosing the sub-area used in the collection of salt efflorescence. These soil samples form a sub-set of 56 samples of surface (0–10 cm) and subsurface soils (30–35 cm depth) that were systematically taken using a trowel from a 100 m × 100 m grid drawn over the entire study area.

We collected salt samples from 16 areas of accumulations in salt ponds, depressions and drainage ditches (or ramblas) located at the southeast section of the area studied (see Fig. 1). This sub-area for salt study was ~0.6 km² and because of low elevation in the landscape represents the principal zone of salt efflorescence in periods of high evapotranspiration rates. Each salt sample was ~300 g and composed of samples collected from at least three locations in a sampling area. Samples were taken from efflorescence in salt crusts formed on soil surface during summers of 2006 and 2007. The color of each salt sample was determined using the Munsell Soil Color Chart (Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994) and used to group samples into three color classes: RB — Red Brown (5–7.5YR), PY — Pale Yellow (2.5–5Y), and PB — Pale Brown (10YR). Classification of salt samples based on color will have potential application to practical management of salinity in the study areas. Salt samples were stored at ambient room conditions (i.e., temperature and relative humidity) and ground in mortar and pestle to homogenize the material prior to analysis.

2.2. Chemical analyses

We determined the routine physical and chemical properties of the soil and salt samples. Soil pH and redox potential (Eh) were determined in 1:1 water/soil ratio following the procedure defined by Peech (1965). Electrical conductivity (EC) of the soil was measured

in soil solution extracted from a mixture of 1:5 water/soil ratio (Bower and Wilcox, 1965). Total content of metals in soil and salt samples was determined from digests obtained using the nitric/perchloride digestion procedure suggested by Risser and Baker (1990). Water-soluble metals from soil and salt samples were determined following the techniques proposed by Buurman et al. (1996). Solution pH, EC, and Eh were measured in salt solution. For both soil digest and soil solution, we used a UNICAM 969 atomic absorption spectrometer to measure Cd, Cu, Pb and Zn, and an Agilent 7500a model of inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) for Fe, Mn, Al, Co, and Ni. Potassium, Na, Mg, and Ca, SO₄²⁻ and Cl⁻ contents in soil solution were measured using a Dionex DX500 ED40 ion chromatography.

2.3. Mineral composition

We used a Bruker D8 diffractometer with a General Area Detector Diffraction System (GADDS) to determine the mineral composition of salt efflorescence. X-ray diffraction of minerals was conducted in either *in situ* or powder diffraction technique. *In situ* diffraction pattern was collected by directing the X-ray radiation to any mineral of interest in intact salt sample; the area of interest can be as small as 850 µm in diameter. In powder diffraction technique, salt mineral was ground and randomly mounted on glass slide using mineral oil. The diffractometer was operated at 40 kV and 20 mA to generate a Co-Kα radiation collimated to 850 µm. We collected 2-D XRD patterns covering 2–100 °2θ from four different detector positions; the exposure time was 3 min per detector location and the pattern was chi-integrated to generate the conventional 2θ against intensity diffractogram. Identification and semi-quantitative estimation of the minerals were achieved by comparison of the XRD pattern with the JCPDF Powder Diffraction Database 2 using EVA software (Socabim, 2001).

Scanning electron microscope (SEM) investigation of salt samples was conducted using a Philips XLS 30 SEM equipped with EDAX™ energy dispersive system (EDS) and a Be window. The morphology of salt minerals was observed using both secondary and backscattered electron detectors. Salt samples were mounted on an aluminum stub. Each stub was coated with gold (Au) for 90 s using Denton™ vacuum system prior to microscopic observations. The SEM was operated at 20 and 1.94 A filament current. *In situ* chemical composition of salt was recorded in EDS spectrum collected in either spot (~1 µm) or full field of view mode for 200 to 400 s collection time. The semi-quantitative (±5%) elemental composition of salt minerals was estimated using EDAX-4 software (EDAX, 1995) that corrects energy spectrum based on Z (atomic number), A (absorption) and F (fluorescence) factors.

2.4. Enrichment of metals in salt efflorescence

The enrichment of metals in salt efflorescence compared to surface and sub-surface soil was estimated using an enrichment factor (EF) given by:

$$EF = \left[\text{metal in salts, mg kg}^{-1} \right] / \left[\text{metal in soil, mg kg}^{-1} \right]. \quad (1)$$

Metal contents in surface and sub-surface soils corresponding to areas of salt sample locations were used as the denominator for the calculation of EF for each salt sample. Soil samples closest to the location of each salt sample were used to calculate EF for the corresponding 16 salt samples. We used the soluble metal contents for Cd and Zn because these values equal the total metal contents indicating complete dissolution of salts containing Cd and Zn. For Cu and Pb, we used the total content from the acid digestion to calculate the EF in salts. We compared the EF among salt groups by using one-way ANOVA where EF and color classes were designated as dependent and independent variables, respectively.

2.5. Geochemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in solution

Mass distribution of sulfate and other species of Cd, Cu, Pb, and Zn was calculated from the composition of the 1:5 salt:water solution using the Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) version of MINTEQA2/PRODEFA2 (US EPA, 1999). Our intention was to report the most likely speciation of metals (i.e., Cu, Pb and Cd) that are not major constituents of sulphate minerals. We restricted the geochemical modeling analysis to 11 samples where the soil solution compositions have <25% charge difference between the total equivalent amounts of cations and anions.

3. Results

3.1. Chemical composition of salts and soils

The pH, EC, Eh, and chemical composition of 1:5 salt:water extracts are summarized in Table 1. In the Red Brown (RB) mineral group, Al is the dominant cations (57,575 mg Al kg⁻¹ salt), while soluble Fe (133,303 mg Fe kg⁻¹ salt) and Zn (70,029 mg Zn kg⁻¹ salt) are the major cations in the Pale Yellow (PY) and Pale Brown (PB) groups, respectively. Other major cations with concentrations ~10³ mg kg⁻¹ salt in the soil extracts are Mg and Mn. Cations observed in minor amounts (~10⁰ to 10² mg kg⁻¹ salt) are Cd, Ca, Co, Cu, Pb, Ni, K, and Na. Anions in solution from salt samples are dominated by SO₄²⁻ and Cl⁻ ions with values ~45% and ~45%, respectively.

Surface and sub-surface soils collected in the study areas contain high amounts of Pb and Zn (Table 2). Surface soils have mean contents of 10,557 mg Pb kg⁻¹ soil and 4343 mg Zn kg⁻¹ soil. The 30–35 cm layer has 9047 and 3945 mg Pb and Zn per kg⁻¹ soil, respectively.

3.2. Mineral composition of salts

Salt efflorescence in the selected soils in the area studied is dominated by sulfate minerals (Table 3). These minerals are halotricites and composed of apjohnite, copiapite, zinc sulphate hydrate, goslarite, and sulfates of magnesium such as starkeyite,

Table 2

Mean (and standard error) pH, EC and total Cd, Cu, Pb and Zn in surface and sub-surface soils where salt samples were collected in the study area (n=7)

	Surface (0–10 cm) mg kg ⁻¹ soil	Sub-surface (30–35 cm)
pH	2.66 (0.3)	2.38 (0.2)
EC (dS m ⁻¹)	4.96 (1.6)	6.08 (1.0)
Eh (mV)	492 (23)	512 (34)
Cd	10.0 (5.1)	4.7 (1.8)
Cu	484 (177)	413 (191)
Pb	10,557 (3395)	9047 (3837)
Zn	4343 (1066)	3945 (1216)

n = number of observations in the group.

hexahydrate, and epsomite. Other sulfur-containing minerals in salt samples are jarosite, natrojarosite, mirabillite, coquimbite, and hohmannite.

The morphology of efflorescences under the SEM ranges from idiomorphic to crumb (Fig. 2). The plates or tabular habits of copiapite are ~2 µm wide, 4 µm long and 0.5 µm thick (Fig. 2A). Apjohnite exhibits acicular or lath-shaped habit of ~2 µm in width to >50 µm long (Fig. 2B), while starkeyite and zinc sulphate hydrate have crumb-like morphology (Fig. 2C).

Apjohnite, copiapite, hexahydrate, and zinc sulphate hydrate are observed in all the three color groups of salt minerals. Our semi-quantitative mean estimates of apjohnite contents are 60, 42 and 20% for the RB, PB, and PY groups, respectively (Table 3). Mean content of copiapite is highest in the PY class at about 40%; PB and RB had 7 and 9% copiapite, respectively. Sample 44-1 (PY) is a monomineralic copiapite salt crust. Mean contents of hexahydrate follow the order PB>PY>RB while mean contents of zinc sulphate hydrate in various color groups are 14 (RB), 11 (PB) and 5% (PY).

Epsomite, starkeyite, and goslarite are observed in PB and RB groups while jarosite is present only in the RB group. In addition, natrojarosite, mirabillite, coquimbite and hohmannite are identified only in PY group of salts. There are no chloride mineral identified in salt samples collected in the area studied.

Table 1

Mean (and standard error) pH, EC, Eh, total and soluble elements in salt mineral groups from the Sierra Minera de Mazarrón (Spain)

	Pale Brown (n=7)	Pale Yellow (n=5)	Red Brown (n=4)
pH water	2.6 (0.27)	1.4 (0.33)	2.5 (0.36)
EC (dS m ⁻¹)	26 (3.6)	19 (4.2)	30 (4.7)
Eh (mV)	424 (20)	519 (24)	424 (25)
Total metals (mg kg⁻¹ salt)			
Cu	439 (231)	1405 (273)	554 (305)
Pb	683 (435)	635 (515)	537 (576)
Soluble cations (mg kg⁻¹ salt)			
Al	27,312 (5,719)	13,032 (6,766)	43,205 (7565)
Cd	220 (30)	102 (36)	155 (40)
Ca	7139 (4510)	303 (5337)	353 (5967)
Co	35 (5.05)	15 (6.0)	33 (6.7)
Cu	379 (161)	1058 (190)	483 (213)
Fe	3517 (22,600)	75,280 (26,740)	12,448 (29,897)
Pb	16 (19)	55 (23)	27 (26)
Mg	24,950 (6191)	19,455 (7326)	25,026 (8190)
Mn	22,389 (3416)	6477 (4042)	17,132 (4519)
Ni	18 (7.2)	6 (8.6)	16 (9.6)
K	904 (476)	96 (563)	29 (630)
Na	1,940 (1290)	4,073 (1527)	732 (1707)
Zn	49,169 (9003)	21,282 (10,652)	37,935 (11,910)
Soluble anions (mg kg⁻¹ salt)			
SO ₄ ²⁻	443,150 (42,370)	432,908 (50,133)	458,364 (56,050)
Cl ⁻	7,089 (3325)	5,091 (3933)	18,127 (4398)

n = number of observations in the group; Red Brown=5–7.5YR; Pale Yellow=2.5–5Y; Pale Brown=10YR in Munsell notation.

Table 3

Semi-quantitative mean (and standard error) contents (%) of minerals in salt samples from the Sierra Minera de Mazarrón; [range of values in brackets]

	Pale Brown (6)	Pale Yellow (4) %	Red Brown (6)
Apjohnite	42 (7)	20 (8)	60 (7)
MnAl ₂ (SO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂₂	[15–61]	[0–48]	[45–69]
Copiapite	7 (9)	40 (11)	3 (9)
Fe _{0.69} Fe ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂₀	[0–33]	[0–100]	[2–5]
Hexahydrate	16 (7)	9 (9)	3 (7)
MgSO ₄ ·6H ₂ O	[0–56]	[0–37]	[0–16]
Epsomite	8 (4)		9 (4)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	[0–35]	nd	[0–21]
Starkeyite	6 (3)		2 (3)
MgSO ₄ ·4H ₂ O	[0–21]	nd	[0–15]
Zinc sulphate hydrate	11 (5)	5 (6)	14 (5)
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	[0–23]	[0–19]	[0–38]
Goslarite	10 (5)		6 (5)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	[0–42]	nd	[0–16]
Jarosite			2 (1)
KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	nd	nd	[0–13]
Natrojarosite		10 (3)	
NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	nd	[0–28]	nd
Mirabillite		9 (4)	
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	nd	[0–37]	nd
Coquimbite		5 (2)	
Fe _{1.68} Al _{0.32} (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₉	nd	[0–19]	nd
Hohmannite		6 (3)	
Fe ₂ (H ₂ O) ₄ ((SO ₄) ₂₀)(H ₂ O) ₄	nd	[0–24]	nd

n = number of observations in the group; Red Brown=5–7.5YR; Pale Yellow=2.5–5Y; Pale Brown=10YR in Munsell notation; nd – not detected.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of (A) copiapite $[\text{Fe}_{0.69}\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}]$, (B) apjohnite $[\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}]$, frame length = 114 μm , and (C) starkeyite $[\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, frame length = 285 μm collected from the Sierra Minera de Mazarrón (Spain).

3.3. Metal enrichment in salts

Metals are enriched in salts compared to surface soils. Among the metals of interest in the study area, Cd is the most enriched in salt efflorescence with enrichment factor (EF) as high as 393 in the RB group compared to the surface soils (0–10 cm) (Fig. 3). Lead is not enriched in any sulfate minerals compared to soils. Zinc enrichment factors are significantly different among the color groups with values decreasing from the RB > PY > PB. Copper enrichments in salts are not significantly different among the various color groups.

Except for Cd, metal enrichments in halotricities relative to the sub-surface soils are much higher compared to the surface soils. Copper

and Zn in salts are enriched by as much as 80 and 130 times, respectively compared to Cu and Zn contents in the sub-surface soils.

3.4. Speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in solutions extracted from salts

The sulfate species (e.g., CuSO_4 (aq)) of metals dominate the mass distribution of the various forms of Cd, Cu, Pb, and Zn in solution extracted from salt samples (Table 4). Cadmium coordinated with SO_4^{2-} constitutes 56, 63 and 79% of total Cd contents in solutions extracted from salts in the RB, PY and PB groups, respectively. Cadmium associated with Cl^- was the next major species while Cd^{2+} was the least amount (7–19%) of Cd form in salt samples.

The species of CuSO_4 (aq) and Cu^{2+} constitute >90% of the total dissolved Cu in solution extracted from salt efflorescence (Table 4). Other Cu species (i.e., CuCl^+ , CuCl_2 (aq) and CuHSO_4^+) make up the rest. The proportion of CuCl_2 (aq) is negligible, <0.1% in the soil solution.

The sum of PbSO_4 (aq) and $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ species in solutions from the PB, PY and RB groups is 89, 79, and 76% respectively (Table 4). Lead species in solution is present in minor quantities as Pb^{2+} and PbCl^+ . There are also negligible amounts (<0.1%) of PbCl_2 (aq), PbCl_3^- , and PbCl_4^{2-} forms in solution, extracted from salt samples.

Zinc in solution extracted from salt samples is present mostly (>72%) in the forms of ZnSO_4 (aq) and $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ in all the color groups (Table 4). The proportion of Zn^{2+} species is calculated as 11, 27 and 20% for the PB, PY and RB groups, respectively. The following Zn species in solution are <2%: ZnCl^+ , ZnCl_3^- and ZnCl_2 (aq).

4. Discussion

4.1. High acidity, elevated levels metals and salinity in soils

The oxidation of sulfidic waste rocks from >2500 years of metal extractions resulted in an extreme acidity, high salinity (mainly SO_4^{2-}) and elevated levels of metals in the area studied. The remnants and tailings from extraction and processing of ores consisting of galena, sphalerite, and pyrite (Oen et al., 1975; Departamento de Ciencias Sociales del I. E. S. Sierra Minera, 2008) lead to the formation of a low pH and high contents of soluble metals. Low pH in soils was due to the oxidation of pyritic minerals (e.g., pyrite and marcasite) through the following reactions:

The generation of H_3O^+ in Eq. (2) keeps the pH of the soil low. The production of acidity from the oxidation of pyritic materials can be up to 5–6 orders of magnitude faster in the presence of microorganisms such as *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *A. thiooxidans* (e.g., Akcil and Koldas, 2006; Johnson and Hallberg, 2005; Sasaki et al., 1998). Additional sources of sulfate in the study areas were reagents such as copper sulfate, zinc sulfate, and sulphuric acid used to separate metals from ground ores in mineral-wash facilities in the area studied (Departamento de Ciencias Sociales del I. E. S. Sierra Minera, 2008). The reagents were added to the ore slurry in floatation process to effectively separate the minerals from ground rocks. However, these chemicals were not recovered and eventually accumulated and added acidity, metals and sulfates in mine wastes in the study area.

The high acidity from the oxidation of pyritic materials mobilized metals such as Pb^{2+} and Zn^{2+} from ores (e.g., Heikkinen and Räsänen, 2007) and caused high concentrations of these metals in the soil. Soils in mined areas are known to have elevated levels of metals (e.g., Fitzpatrick et al., 2005) that maybe toxic to plants and other organisms. The amounts of Pb and Zn in the surface and sub-surface soils were at least four times higher than the European Soil Quality Guidelines for agricultural (soil pH <7.0) (R.D.1310/1990), urban and industrial land (Abollino et al., 2002) and natural uses (Kabata-

Fig. 3. Mean (and standard error) enrichment factors for cadmium (Cd), copper (Cu), and zinc (Zn) in various salt mineral groups from the Sierra Minera de Mazarrón (Spain).

Pendias and Pendias, 1992), respectively (mg kg^{-1} soil) for Pb at 50, 100, 1000, 70, and for Zn at 150, 150, 1500, 100.

Lead and Zn contents in the soils studied far exceeded environmental regulations in Spain and other European countries (Conesa et al., 2006, 2007; García et al., 2005). Zinc contents of the soils are more than the $300 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ soil threshold reported by Kabata-Pendias and Pendias (1992). Copper contents in soils in the study areas where the RB group of salts were collected exceeded the agricultural and urban uses criteria (210 and $120 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ soil, respectively) for European soils. Soils in the study area where we observed the PY and PB groups of salt minerals have Cu contents more than natural use criteria for soils, at $100 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ soils, in addition to agricultural and urban guidelines for soils in Europe. Cadmium contents in soils from where the PB salts were collected are higher than the 5 mg Cd kg^{-1} toxicity threshold suggested by Kabata-Pendias and Pendias (1992). The differential enrichments of metals in various color groups of salts can provide a field criterion in future salinity management plan in the study areas.

The high amounts of sulfate and metals are the principal causes of elevated electrical conductivity in soils in mined areas. High salt contents in soils reduces water potential and causes ion imbalance or disturbances in ion homeostasis and toxicity, and consequently, initial growth reduction and limitation of plant productivity (Parida and Das, 2005).

4.2. Formation of salt efflorescence

The high amounts of SO_4^{2-} generated from reaction (2) in combination with metals such as Al, Fe, Mg, Mn, and Zn made available at low pH have resulted the accumulation of sulfate minerals during periods of high evaporative demands. In principle, conditions where the ion activity products exceed the solubility products are favorable for the formation of minerals (McBride, 1994). Garcia et al. (2008) reported that Zn in the mining district in southeast Spain close to the study area is associated with secondary sulfate minerals.

Occurrence of the sulfate minerals in the area studied is consistent with other reports (e.g., Jambor et al., 2000; Fitzpatrick et al., 2005; Joeckel et al., 2005; Carmona et al., 2006). For instance, the tabular crystals of copiapite observed in the PY group of salt efflorescence in this study are similar to those reported by Hammarstrom et al. (2005) on pyritic Anakeesta schist at Alum cave, and on detrital pyrite sands along Contrary creek in Virginia, eastern US. Copiapite minerals are commonly observed in oxidized sulfide deposits and mine-waste environments (Jambor et al., 2000). Platy crystals 10 to $50 \mu\text{m}$ thick of magnesium-rich copiapite were observed by Jamieson et al. (2005) in Richmond mine in California, US. Joeckel et al. (2005) reported that copiapite is among the first sulfate minerals to form after rain events in pyrite-rich Dakota formation in Nebraska, USA.

Table 4

Calculated mass distribution (mean and standard error) (%) of soluble species of Cd, Cu, Pb and Zn using the Visual MINTEQ (Gustafsson, 2006) version of MINTEQA2/PRODEFA2 (US EPA, 1999)

	Pale Brown (4)	Pale Yellow (3)	Red Brown (4)
Cd			
Cd ²⁺	7 (3)	19 (4)	10 (3)
CdCl ⁺	13 (11)	16 (11)	28 (7)
CdCl ₂ (aq)	2 (2)	2 (3)	7 (2)
CdSO ₄ (aq)	24 (3)	31 (4)	21 (3)
Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	55 (9)	32 (12)	35 (8)
Cu			
Cu ²⁺	21 (4)	33 (6)	31 (4)
CuCl ⁺	0.8 (0.6)	0.8 (0.8)	2.0 (0.6)
CuCl ₂ (aq)	0.009 (0.012)	0.006 (0.016)	0.034 (0.012)
CuSO ₄ (aq)	77 (5)	57 (7)	67 (5)
CuHSO ₄ ⁺	0.69 (2.4)	9 (3.4)	0.55 (2.4)
Pb			
Pb ²⁺	6 (2)	16 (3)	10 (2)
PbCl ⁺	5 (3)	5 (5)	12 (3)
PbCl ₂ (aq)	0.38 (0.47)	0.27 (0.66)	1.5 (0.47)
PbCl ₃ ⁻	0.03 (0.07)	0.02 (0.10)	0.20 (0.07)
PbCl ₄ ²⁻	nd	nd	0.02 (0.01)
PbSO ₄ (aq)	44 (2)	53 (3)	44 (2)
Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	45 (6)	26 (8)	32 (6)
Zn			
Zn ²⁺	11 (4)	27 (6)	20 (4)
ZnCl ⁺	0.69 (0.52)	0.77 (0.73)	1.9 (0.52)
ZnCl ₂ ⁰	nd	nd	0.02 (0.01)
ZnCl ₂ (aq)	0.03 (0.03)	0.02 (0.05)	0.11 (0.03)
ZnSO ₄ (aq)	36 (2)	42 (2)	38 (2)
Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	52 (6)	30 (8)	40 (6)

The variations in local (or micro) environment might have resulted in differences in mineral species in various color groups of salt crusts. Jamieson et al. (2005) described that the conditions (e.g., pH, Mg, Al, Fe) for precipitating copiapite in Iron Mountain, California are both transient and very localized. Similarly, the high amount of Al in places where the RB salt samples were collected is responsible to localized accumulation of apjohnite. These variations in local environments are expected in mined areas where deposits are not uniform, due to the heterogeneous nature (e.g., drainage conditions, chemical composition) of the mine wastes deposits.

4.3. Enrichment of metals in salt efflorescence

The high EF for Zn, Cu, and Cd in salts in the study areas is due to the incorporation of these metals into the structure of halotricites. For example, copiapite has a general formula AR₃⁺(SO₄)₆(OH)₂nH₂O, where A may be Na, K, Ca, Cu, Fe²⁺, Mn, Mg, Zn, Al, Fe³⁺, and R is mainly Fe³⁺ or Al³⁺ (Jamieson et al., 2005). In this study, solution composition from the 1:5 salt:water dissolution extraction of sample 44-1, a mono-mineralic salt sample composed of copiapite, revealed the presence (mg kg⁻¹ salt) of metals other than Fe (265,600) including Zn (9200), Al (6500), Cu (2100), Pb (150), and traces (<30) of Co and Cd. Jamieson et al. (2005) reported copiapite in Iron Mountain, California that on average, can sequester 1420 ppm Zn, 270 ppm Cu, and 64 ppm As.

Fitzpatrick et al. (2005) reported that sulfate-minerals act as storage and can release significant levels of arsenic (As), chromium (Cr), Fe, Mn, Pb, and Zn, and rare earth elements such as lanthanum (La) and cerium (Ce) into drainage water upon its dissolution. The enrichment of Zn in salt efflorescence in the study area is mainly due to the precipitation of zinc sulphate hydrate. The high Cd enrichment in the RB salts group might be associated with the presence of apjohnite mineral.

The calculated mass distribution of dissolved Cd, Cu, Pb, and Zn in solution extracted from salts revealed the predominance (>70%) of SO₄²⁻ species for these metals. Given the proper conditions (e.g., temperature, relative humidity), the product of the activities of SO₄²⁻ and Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ can likely exceed the solubility products of halotricites and precipitate as appropriate sulfate minerals, thus the seasonal concentration of metals in salts.

4.4. Implications to management of soils in mine wastes deposits

Precipitation of salts during periods of high evaporation demands during the summer months is a major mechanism in the geochemical cycling of Zn (and other metals such as Cd, Cu and Pb) in mined areas of southeast Spain. Dissolution of these sulfate salts in periods of rain events releases sulfates and metals to soils thus increasing conductivity and elevated levels of toxic metals in the environment. Perhaps, removal of salt efflorescence in dry months can be utilized to decrease the salinity and contents of metals in soils.

We estimated that the removal (or harvest) of salts extracts more Zn compared to Zn taken up by plants commonly used in phytoremediation. The mean Zn content in 1.0 kg of the PY group salts (93.9 g Zn) is almost 35 times the amount of Zn in 1.0 kg of *Paspalum distichum* (2.7 g Zn), a plant species with the highest Zn uptake in selected 11 species grown in mine tailings soils (Shu et al., 2005; Yang et al., 2003; Ye et al., 2001) and 5 species tested for the potential in phytoremediation (Stephen and Kochian, 1998). Salts in the PB and RB groups have 19 and 26 times, respectively more mean Zn in 1.0 kg salt than 1.0 kg biomass of *P. distichum*.

5. Conclusions

Minerals in salt efflorescence collected from the affected areas in the mining district of Mazarrón (Spain) are composed of sulfate minerals. We observed the occurrence of apjohnite, copiapite, hexahydrite, and zinc sulphate hydrate in samples from all the three color groups of salt efflorescence. These secondary sulfate minerals are highly enriched with metals compared to surface and sub-surface soils in the study area. We attributed the enrichment of Cd, Cu, and Pb in salts to sulfate minerals such as copiapite and apjohnite; while Zn accumulation in salts is due to zinc sulphate hydrate minerals such as zinc sulphate hydrate and goslarite. The knowledge of the geochemistry of precipitation and dissolution of salts can be utilized to control salinity and metals in mined areas as well as their invasion in agricultural soils and natural habitat.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the following institutions: Ministerio de Educación y Ciencia, Projects PTR1995-0973-OP-02-01 and CIT-310200-2005 and Fundación Séneca in Spain; Natural Sciences and Engineering Research Council and the Canada Research Chair program in Canada.

References

- Akcil, A., Koldas, S., 2006. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. J. Cleaner Product. 14, 1139–1145.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Barberis, R., 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. Environ. Pollut. 119, 177–193.
- Bower, C., Wilcox, L., 1965. Soluble salts. In: Black, C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Soil Sci. Soc. Amer., Madison, WI, pp. 933–951.
- Buurman, P., van Lagen, B., Velthorst, E.J., 1996. Manual for soil and water analysis. Technical Report. Backhuys publishers, Leiden, Netherlands.
- Carmona, D.M., Faz Cano, A., Buck, B.J., Eswaran, H., 2006. Heavy Metal Dynamics in a Representative Mining Zone in Cartagena, Spain: Salt Crust/Metal Lixiviation. 16th World Congress of Soils. Philadelphia, USA. available at: <http://a-c-s.confex.com/crops/wc2006/techprogram/P18221.HTM>.

- Chipera, S.J., Vaniman, D.T., 2007. Experimental stability of magnesium sulfate hydrates that may be present on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 241–250.
- Conesa, H.M., Faz Cano, A., Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semi-arid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 366, 1–11.
- Conesa, H.M., Faz Cano, A., Arnaldos, R., 2007. Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Chemosphere* 66, 38–44.
- Departamento de Ciencias Sociales del I.E.S. Sierra Minera, 2008. Historia de la Sierra Minera. http://centros5.pntic.mec.es/ies.sierra.minera/sierraminera/departamentos/geografia_historia/fuentes/historia/destruccion_de_portman2.htm Date accessed: 13 May 2008.
- EDAX, 1995. DX-4 Users Manual: Revision 5. EDAX International, Mahwah, NJ.
- Fitzpatrick, R.W., Baker, A.K.M., Raven, M., Rogers, S., Degens, B., George, R., Kirby, J., 2005. Mineralogy, biochemistry, hydro-pedology and risks of sediments, salt efflorescences and soils in open drains in the wheatbelt of western Australia. In: Roach, I.C. (Ed.), *Regolith 2005 – Ten Years of CRC LEME*. CRC LEME, pp. 97–101.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V., Pratas, J., 2004. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environ. Int.* 30, 65–72.
- García, G., Zanuzzi, A.L., Faz, Á., 2005. Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program. *Biodegradation* 16, 187–194.
- García, G., Peñas, J.M., Manteca, J.L., 2008. Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environ. Res.* 106, 333–339.
- Gustafsson, J.P., 2006. Visual Minterq ver 2.4b. KTH. Department of Land and Water Resource Engineering, Stockholm, Sweden.
- Hammarstrom, J.M., Smith, K.S., 2002. Geochemical and mineralogic characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments. In: Seall II, Robert R., Foley, Nora K. (Eds.), *Progress on Geochemical Models for Selected Mineral Deposit Types*. U.S. Geological Survey, pp. 8–54. Available on-line <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-195/OF02-195B.pdf>. Date accessed: 9 September 2008.
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R., Meier, A.L., Kornfeld, J.M., 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chem. Geol.* 215, 407–431.
- Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2007. Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Geochem. Explor.*, doi:10.1016/j.gexplo.2007.09.001.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulphate salts from sulfide mineral oxidation. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (Eds.), *Sulfate minerals—crystallography, geochemistry and environmental significance*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40, pp. 303–350.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chem. Geol.* 215, 387–405.
- Joeckel, R.M., Ang Clement, B.J., Van Fleet Bates, L.R., 2005. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota Formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska. *Chem. Geol.* 215, 433–452.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science Total Environ.* 338, 3–14.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kilic, Ö., Kilic, A.M., 2005. Recovery of salt co-products during the salt production from brine. *Desalination* 186, 11–19.
- Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation, 1994. *Munsell Color Charts*, 1994 edition. New Windsor, NY.
- McBride, M., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 416 pp.
- Mendez, M.O., Maier, R.M., 2008. Phytostabilization of mine tailings in arid and semi-arid environments—an emerging remediation technology. *Environ. Health Perspective* 116, 278–283.
- Mermut, A.R., Arshad, M.A., 1987. Significance of sulfide oxidation in soil salinization in southeastern Saskatchewan, Canada. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 247–251.
- Moita, R.D., Matos, H.A., Fernandes, C., Nunes, C.P., Prior, J.M., 2005. Dynamic modelling and simulation of a cogeneration system integrated with a salt recrystallization process. *Comput. Chem. Eng.* 29, 1491–1505.
- Norland, M.R., Veith, D.L., 1995. Revegetation of coarse taconite iron ore tailing using municipal waste compost. *J. Hazard Mater.* 41, 123–134.
- Oen, I.S., Fernandez, J.C., Manteca, J.L., 1975. The lead–zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Econ. Geol.* 70, 1259–1278.
- Ottendorf, C.J.M., Faz Cano, A., Arocena, J.M., Nierop, G.J., Verstraten, J.M., van Mourik, K.J.M., 2007. Soil organic matter from pioneer species and its implications to phytostabilization of mined sites in the Sierra de Cartagena (Spain). *Chemosphere* 69, 1341–1350.
- Parida, A.K., Das, A.B., 2005. Salt tolerance and salinity effects on plants: a review. *Ecotox. Environ. Safety* 60, 324–349.
- Peech, M., 1965. Hydrogen-ion activity. In: Black, C.A. (Ed.), *Methods for soil analysis*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp. 914–916.
- R.D.1310/1990. Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. Available in http://www.boe.es/g/es/bases_datos/doc.php?coleccion=iberlex&id=1990/26490. Marzo 2007.
- Risser, J., Baker, D., 1990. Testing soils for toxic metals. In: Westerman, R. (Ed.), *Soil Testing and plant analysis*, 3rd Ed. Soil Sci. Soc. Amer. Spec. Publ., 3. Madison, pp. 275–298.
- Sasaki, K., Tsunekawa, M., Ohtsuka, T., Konno, H., 1998. The role of sulfur-oxidizing bacteria *Thiobacillus thiooxidans* in pyrite weathering. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 133, 269–278.
- Shu, W.S., Ye, Z.H., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., Wong, M.H., 2005. Natural colonization of plants on five lead/zinc mine tailings in Southern China. *Restor. Ecol.* 13, 49–60.
- Socabim, 2001. EVA Application Version 7.
- Stephen, D.E., Kochian, L.V., 1998. Phytoextraction of zinc by Oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*), and Indian Mustard (*Brassica juncea*). *Environ. Sci. Technol.* 32, 802–806.
- Tordoff, G.M., Baker, A.J.M., Willis, A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere* 41, 219–228.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1999. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0. Athens, Georgia.
- United States Soil Salinity Laboratory Staff, 1954. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA Handbook No. 60. United State Department of Agriculture, Washington, D.C., USA.
- Yang, B., Shu, W.S., Ye, Z.H., Lan, C.Y., Wong, M.H., 2003. Growth and metal accumulation in vetiver and two *Sesbania* species on lead/zinc mine tailings. *Chemosphere* 52, 1593–1600.
- Ye, Z.H., Yang, Z.Y., Chan, G.Y.S., and Wong, M.H., 2001. Growth response of *Sesbania rostrata* and *S. cannabina* to sludge-amended lead/zinc mine tailings: a greenhouse study. *Environ. Int.* 26, 449–455.
- Zielinski, R.A., Otton, J.K., Johnson, C.A., 2001. Sources of salinity near a coal mine spoil pile, North-Central Colorado. *J. Environ. Qual.* 30, 1237–1248.

Pig Manure Application for Remediation of Mine Soils in Murcia Province, SE Spain

A. Faz^{1,*}, D.M. Carmona¹, A. Zanuzzi¹, and A.R. Mermut²

¹*Sustainable Use, Management and Reclamation of Soil and Water Research Group, Agrarian Science and Technology Department, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena, Murcia, Spain;* ²*Department of Soil Science, University of Saskatchewan, 51 Campus Drive, Saskatoon, SK S7N 5A8, Canada*

E-mail: angel.fazcano@upct.es; dora.carmona@upct.es; andrea.zanuzzi@upct.es; a.mermut@usask.ca

Received December 9, 2007; Revised July 7, 2008; Accepted July 13, 2008; Published August 30, 2008

In southern Spain, specifically in Murcia Province, an increased pig population causes large amounts of slurry production that creates a very serious environmental concern. Our aim was to use this waste to reduce the acid mine drainage process, heavy metal mobilization, and to improve soil conditions to enhance plant establishment in mine soils. Pig manure, sewage sludge, and lime were used as soil amendments in a field experiment and in undisturbed soil column. Field experiments showed an increase in pH, total nitrogen, organic carbon, and carbonate contents; a reduction of diethylene-tetramine pentaacetic acid (DTPA)– and water-extractable metals; and an improvement of plant establishment. The field studies showed that pig manure could be utilized to remediate polluted soils. Column studies in the laboratory showed that amendment of mine soil with pig manure initially increased soil pH from 2.21 to 6.34, promoted reduced conditions in the surface soil, and decreased the metal mobility. After 21 weeks, while the leachate was slightly acidic, however, the mobility of metals was substantially low. Additions of 7 and 14% of pig manure were insufficient to maintain a neutral pH in the leachate. Therefore, continuous application of the pig manure may be advised.

KEYWORDS: acid drainage, column leaching experiment, mine soil, marble waste, pig manure, remediation, Spain

INTRODUCTION

For more than 2,500 years, until 1991, intense mining activities carried out in the Cartagena-La Unión area, in Murcia Province (SE Spain), have caused a high accumulation of heavy metals and the generation of acid mine drainage into the environment. One of the techniques used to mitigate acid mine drainage is the addition of alkaline materials, which serve to either neutralize the acids or stop the oxidation of pyrite[1,2,3,4].

Mine soils have high contents of toxic metals that prevent or restrict plant growth. These soils are also very deficient in nitrogen and phosphorous, and exhibit unfavorable physical properties[5]. Due to the absence of vegetation cover, these soils are very sensitive to erosion, and they are the major source of

*Corresponding author.

©2008 with author.

Published by TheScientificWorld; www.thescientificworld.com

heavy metal pollution for urban and agricultural areas[6]. They may also have detrimental effects on crops and public health. Therefore, there is an urgent need to stabilize these lands.

A range of reclamation techniques are available for mine soils. Due to high transportation costs and availability, covering them with imported soil can be very expensive. Recent reports[e.g., 7] suggested that long-term rehabilitation of mine soils can be achieved through the establishment of vegetation. Although revegetation is desirable, these mine soils have unfavorable conditions for plant growth, such as the high amount of residual heavy metals, macronutrient deficiencies, high acidity, reduced water retention, and poor physical characteristics. In order to revegetate this area, the addition of organic matter was required to raise the pH and remediate nutrient deficiencies.

The aim of this research was to evaluate the effect of pig manure on heavy metal mobility and some soil characteristics in the mining area of Cartagena-La Unión, SE Spain. To reduce acid mine drainage and heavy metal mobilization, and to improve soil conditions for plant establishment, we amended the soil with pig manure, sewage sludge, and lime in the field studies, whereas only pig manure was used in column leaching experiments.

MATERIALS

Study Area

The study area included two representative mine ponds from the mining district of the Cartagena-La Unión (110-0 m asl; 37°37'20"N, 0°50'55"W; 37°40'03"N, 0°48'12"W), located on the east side of Murcia province, SE Spain (Fig. 1). The soil was classified as Haplic Torriarents[8], and had a high amount of iron oxides and compacted subsurface hardpan. These ponds posed risks associated with acidic and saline conditions, and a high concentration of heavy metals (Table 1)[9,10,11].

FIGURE 1. The location of the area studied.

Amendments

Three types of waste materials were used as amendments: marble wastes or mud (lime), sewage sludge, and pig manure. Table 2 summarizes some characteristics of these materials. Lime was obtained from marble industries located in Cehégín (Murcia) and had approximately 0.5% humidity and 94% CaCO_3 . Sewage sludge generated in the treatment plant of Cartagena had 80% humidity, 0.1% CaCO_3 , and 8.8 g/kg total

TABLE 1
Average pH, Electrical Conductivity (EC), and Total Nitrogen (TN),
Organic Carbon (OC), and Total Extractable Metal Contents in the
Soil from Plots and Undisturbed Soil Columns

	pH	EC	EqCaCO ₃	TN	OC	Total-extractable metals			
						Zn	Pb	Cd	Cu
		(dS m ⁻¹)	(%)	(g kg ⁻¹)	(g kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)			
Soil from plots	6.3	10.0	0.6	0.1	1.9	6763.7	2476.9	28.8	87.4
Soil from column	2.2	14.3	0.5	0.1	0.6	3403.9	9650.5	237.8	14.7

TABLE 2
Chemical Properties of Pig Manure, Marble Mud, and Sewage Sludge

		pig manure	marble mud	sewage sludge		pig manure	marble mud	sewage sludge
pH H ₂ O		7.79	8.39	7.73	Total metals, mg kg ⁻¹			
EC 1:5	dS m ⁻¹	9.31	1.6	5.58	Cd	1.10	1.64	27.48
Moisture	%	13.5	0.5	79	Cu	1212	6.69	215.5
Total nitrogen	g kg ⁻¹	28.1	0.1	8.8	Pb	68.08	6.24	591
Organic carbon	g kg ⁻¹	34.0	0	33.6	Zn	972	2.74	3477
CaCO ₃	%	5.7	93.5	0.1				
Exchange capacity	cmol(+) kg ⁻¹	38.8	2.5	67.5				

EC: electric conductivity

nitrogen. The pig manure came from a pig farm located in Fuente Álamo (Murcia), with a 13.5% humidity, 5.7% CaCO₃, and 28.1 g/kg total nitrogen.

Field Experiment

Field plots (4 m² each) were established in selected mine soils (Figs. 2 and 3). Three doses of pig manure and sewage sludge were used to provide nutrients and organic matter to these soils; and only one dose of lime was added to raise the pH. Pig manure doses were 6.25 (P1), 12.5 (P2), and 25 t/ha (P3), whereas sewage sludge doses consisted of 5 (S1), 10 (P2), and 20 t/ha (S3).

FIGURE 2. Layout of the plots. C: control; pig manure doses P1-P2-P3; sewage sludge doses S1-S2-S3. A, B, and C: replicates of each treatment.

FIGURE 3. Experimental plots: (A) before amendments and (B) after 12 months of application.

Soil samples were taken from the surface and subsurface layers of experimental plots after 12 months of amendment addition. Soil pH was measured as 1:1 in water/soil ratio[12]. Equivalent calcium carbonate was determined using Bernard calcimeter. Total nitrogen was determined using the Kjeldahl method[13]. Organic carbon was analyzed using a Total Organic Carbon Analyser (TOC-V CSH Shimadzu). Water- and DTPA-extractable Zn, Pb, Cd, and Cu were determined using AAS (UNICAM 969) as suggested in the literature[14,15,16].

Column Leaching

Undisturbed soil columns were taken from the areas affected by mining activities in the vicinity of the plots. The equipment shown in Fig. 4 was used to collect undisturbed soil columns. They were made of transparent metacrylate and were 60 cm long and 25 cm inside diameter. The undisturbed soil in each column was 35 cm long.

FIGURE 4. (Left) The system used for obtaining of undisturbed soil columns; (right) column leaching studies.

The column experiments were carried out according to the principles described in the literature[17,18,19,20,21,22,23]. Prior to leaching, mine soil column was saturated from the bottom using distilled water at a rate of 8 ml/h; the column remained saturated for 24 h to keep the oxygen content at minimum. The columns were amended with 3,740 kg/ha/year of pig manure, mixed with the soil column from the surface to 10-cm depth. Two doses, 7 and 14%, of the soil weight of 10-cm-thick soil were used. Leachings were carried out weekly using 1,000 ml (50 l/m²) distilled water at a rate of 10 ml/min (Fig. 4b) to simulate critical rainfall events in the area studied (annual average precipitation, 320 mm/year). pH of distilled water was 6.2 at 20°C. The experiment was carried out for 21 weeks.

Soil columns leachates were collected as a function of time. Leachates were filtered with a Whatman n° 42 paper, and filtered liquid was refrigerated at 5°C while awaiting chemical analysis. For each week of the experiment, successive aliquots were taken for pH, EC, and Eh analyses. At the end of the each weekly experiment, the amount of leachates were measured and composed for the analyses of pH, EC, Eh, and soluble ions. The amended surface soil material was also analyzed for the same set of analyses.

RESULTS

The preliminary results from the field plots were: (1) an increase in pH, total nitrogen, organic carbon, and equivalent calcium carbonate contents (Fig. 5); (2) a reduction of DTPA- and water-extractable Zn, Pb, and Cd (Fig. 6 and Fig. 7); and (3) an improvement of plant establishment (Fig. 8), after the addition of organic amendments and lime were observed. Plant density increased with increased doses of pig manure. The addition of pig manure improved the physicochemical soil properties and accelerated the establishment of plants in the sites studied.

FIGURE 5. pH, equivalent calcium carbonate (EqCaCO₃), total nitrogen (TN), and organic carbon (OC) values in samples from the plots after 12 months of amendments addition. C: control; pig manure doses P1-P2-P3; sewage sludge doses S1-S2-S3.

At the end of the experiments (21 weeks), pH, EC, and Eh conditions improved in the soil surface in relation to initial soil conditions. Soil pH significantly increased from 2.2 to 3.2 in first application and reached 6.3 in double dose (Fig. 9). Salts diminished significantly from 14.3 to around 1.0 dS/m for both doses, and Eh values increased from 170 to 230 mV.

The pH in the leachate during the experiment suggested that pig manure does not have acid neutralization capability in the short term. In the first leachates, pH was around 1.80 and increased gradually to 2.6 in the single dose and 2.8 for double dose. The opposite behavior was observed for EC, i.e., higher EC was obtained in the initial leachates and decreased progressively from 18.13 to 3.51 and 4.14 dS/m in single and double doses, respectively.

FIGURE 6. Concentration of DTPA-extractable metals found in the plots after 12 months of amendments addition. C: control; pig manure doses P1-P2-P3; sewage sludge doses S1-S2-S3.

FIGURE 7. Concentration of water-extractable metals found in the plots after 12 months of amendments addition. C: control; pig manure doses P1-P2-P3; sewage sludge doses S1-S2-S3.

FIGURE 8. Percentages of plant cover found in the plots after 12 months of amendments addition. C: control; pig manure doses P1-P2-P3; sewage sludge doses S1-S2-S3.

FIGURE 9. pH and EC in the leachates from the column leaching studies.

The mobility of metals in the low pH system and high redox potential changed with the addition of pig manure. The total contents of Cd (18 mg/l), Cu (97 mg/l), and Zn (2500 mg/l) in leachates were relatively high at the beginning of the experiment, and decreased steadily over time and reached to 0.1, 3.2, and 22 mg/l, respectively; while Pb increased slightly around 2.0 at week 11 with increasing of pH (Fig. 10). The high metals concentrations may be due to the dissolution of metal-sulfate salts present in the mine soil[24]. The mobility of metals was in the order $Zn > Cd > Cu > Pb$.

FIGURE 10. Evolution of metals concentrations in leachates: Cd-Pb (a) and Cu-Zn (b).

CONCLUSIONS

The use of the pig manure in mine soils has two advantages: (1) it is a low environmental risk material and (2) it increases the pH and improves the conditions for plant growth. The results obtained in field experiments showed that the addition of pig manure in combination with lime also reduced water- and DTPA-extractable metals, and enhanced the establishment of plants.

The studies showed that pig manure is an environmentally attractive amendment to prevent the formation of acid mine drainage in a long-term remediation program of an abandoned mining site. It seems that application of lime or alkaline materials together with the use of double doses of pig manure is

a reasonable alternative for the remediation of mine soils. However, fate of salinity needs to be monitored in medium and long terms.

ACKNOWLEDGMENTS

To Ministry of Educación y Ciencia (Project PTR1995-0973-OP-02-01 and Project CIT-310200-2005) for the financial support. To Fundación Séneca program of Comunidad Autónoma Región de Murcia.

REFERENCES

1. Skousen, J., Rose, A., Gidel, G., Foreman, J., Evans R. and Hellier, W. (1998) Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage. The National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown.
2. Backes, C., Pulford, I.D., and Duncan, H.J. (1993) Seasonal variation of pyrite oxidation rates in colliery spoil. *Soil Use Manage.* **9**(1), 30–34.
3. Doye, I. and Duchesne, J. (1990) Column leaching test to evaluate the beneficial use of alkaline industrial wastes to mitigate acid mine drainage. In Proceedings of the Mining and Reclamation Conference, April 23–26, 1990. West Virginia University, Morgantown. pp. 1–2.
4. SMMPE (1983) Sociedad Minero Metalúrgica Peñarroya España. Libro del centenario 881–1981. Madrid, 1983. 757 pp.
5. Bradshaw, A.D., Humphreys, M.O., and Johnson, M.S. (1978) The value of heavy metal tolerance in the revegetation of metalliferous mine wastes. In *Environmental Management of Mineral Wastes*. Goodman, G.T. and Chadwick, M.J., Eds. Sijthoff and Nordhoff, The Netherlands. pp. 311–334.
6. Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L. (1995) A review – pyrite oxidation mechanisms and acid-mine drainage prevention. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **25**, 141–149.
7. Conesa, H.M., Faz, A., and Arnaldos, R. (2006) Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Sci. Total Environ.* **366**, 1–11.
8. USDA (2006) Keys to Soil Taxonomy. 10th ed. Unites States Department of Agriculture-NRCS, Washington, D.C.
9. Zanuzzi, A. and Faz, A. (2005) Environmental impact of mining activities in two soils from SE Spain - remediation actions. In Proceedings of 2005 Annual Meeting of the Association for the Advancement of Industrial Crops: International Conference on Industrial Crops and Rural Development. Pascual-Villalobos, M.J., Nakayama, F.S., Bailey, C.A., Correal, E., and Schloman, W.W., Jr., Eds. Murcia, Spain. pp. 313–317.
10. Carmona, D.M., Faz Cano, A., and Fisher, T.E. (2006) Heavy metal dynamic from representative mining silt ponds to a waterway in the Descargador area, Cartagena-La Union, SE Spain. In Proceedings of the 18th International Soil Meeting (ISM) on Soils Sustaining Life on Earth, Managing Soil and Technology. Vol. 1. Kaya, C., Sönmez, O., Almaca, A., and Aydemir, S., Eds. Şanlıurfa, Turkey. pp. 184–190.
11. Zanuzzi, A. and Faz, A. (2006) Phytotoxicity of mining soils after six months operation of a remediation programme. In Proceedings of the 18th International Soil Meeting (ISM) on Soils Sustaining Life on Earth, Managing Soil and Technology. Kaya, C., Sönmez, O., Almaca, A., and Aydemir, S., Eds. Vol. 2. Şanlıurfa, Turkey. pp. 796–799.
12. Peech, M. (1965) *Hydrogen-Ion Activity. Methods for Soil Analysis*. Black, C.A., Ed. American Society of Agronomy, Madison, WI. pp. 914–916.
13. Duchafour, P. (1970) Précis de Pedologie. In: Masson, Cie editors. París.
14. Ernst, W.H.O. (1996) Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.* **11**, 163–167.
15. Lindsay, W. and Norwell, W. (1978) Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 421–428.
16. Norwell, W.A. (1984) Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil material. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 1285–1292.
17. Mihaljevic, M., Sisr, L., Ettler, V., Sebek, O., and Prusa, J. (2004) Oxidation of As-bearing gold ore a comparison of batch and column experiments. *J. Geochem. Explor.* **81**, 59–70.
18. Ashworth, D.J. and Alloway, B.J. (2004) Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environ. Pollut.* **127**, 137–144.
19. Doye, I. and Duchesne, J. (2003) Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Appl. Geochem.* **18**, 1197–1213.
20. Xiao, C. and Ma, L.Q. (1999) Effects of soil on trace metal leachability from papermill ashes and sludge. *J. Environ. Qual.* **28**, 321–333.
21. Gavaskar, A. (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *J. Hazardous Mater.* **68**, 41–71.

22. Powell, R.M., Blowes, D.W., and Gillham, R.W. (1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. Research Report. EPA/600/R-98/125. 94 p. Available from <http://www.epa.gov/ada/download/reports/reactbar.pdf>
23. Park, J.-B., Lee, S.-H., Lee, J.-W., and Lee, C.-Y. (2002) Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *J. Hazardous Mater.* **B95**, 65–79.
24. Cravotta, C.A. (1994) Secondary iron-sulphate minerals as sources of sulphate and acidity. In *The Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*. Alpers, C.N. and Blowes, D.W., Eds. American Chemical Society, ACS Symposium Series 550, Washington, D.C. pp 345–364.

This article should be cited as follows:

Faz, A., Carmona, D.M., Zanuzzi, A., and Mermut, A.R. (2008) Pig manure application for remediation of mine soils in Murcia Province, SE Spain. *TheScientificWorldJOURNAL* **8**, 819–827. DOI 10.1100/tsw.2008.98.

depósito legal: M-38920-2004 • ISSN: 1885-7264

macla nº 10 noviembre '08

Problemática Post-minera Derivada de la Explotación de Sulfuros Polimetálicos

editores invitados: Isabel González Díez / Antonio Romero Baena

Río Tinto, en las proximidades de la localidad de El Madroño (Huelva). Fotografía: Grupo de Mineralogía Aplicada

macla

Revista de la Sociedad Española de Mineralogía
www.ehu.es/sem

índice de autores

autor	pag.	autor	pag.
Acosta García de la Santa, Tayro	140	Grissemann, Christoph	29
Alcalde Aparicio, Sara	147	Hadj Amor, Raja	138
Almeida, S.F.P.	134	Helios-Rybicka, E.	129
Alonso Herrero, Eduardo	145, 147	Jarosz-Krzeminska, E.	129
Alonso Vega, Flora	107, 118	Jiménez Bautista, Amalia	130
Alvarez Ayuso, Esther	76	Juncosa Rivera, Ricardo	122
Alvaro, Ana	105	Kuzniakowska, M.	129
Amor, Raja Hadj	138	López Pérez, María	61, 132
Andrade Couce, María Luisa	107, 118	Lorca Fernández, David	44
Arocena, Joselito M.	115	Luís, A.	134
Asensio Fandiño, Verónica	107, 118	Meima, Jeannet A.	29
Ávila, Paula	136	Millán, Rocío	149
Baquero Úbeda, Juan Carlos	44	Montes, Ricardo	136
Barba Brioso, Cinta	111	Nieto García, Fernando	142
Bobos, Iuliu	126	Nordstrom, D. Kirk	10
Cardona, Ana Isabel	149	Padilla Benítez, Francisco	122
Carmona Garcés, Dora María	115	Pereira, M ^a Rosario	136
Carrasco, Sandra	149	Prieto Rubio, Manuel	130
Cerqueira Cancelo, Beatriz	107, 118	Quaranta, Gaétana	138
Clauer, Norbert	138	Rammlmair, Dieter	29
De la Rosa, Jesús D.	85	Robles Llamazares, Juan	145
Delgado Fernández, Juan Luis	122	Rodríguez Blanco, Juan Diego	130
Delgado Martín, Jordi	122	Rodríguez León, Luis Carlos	89
Delgado Rodríguez, Joaquín	111	Rodríguez-Vellando, Pablo	122
Durães, Nuno	126	Romero Baena, Antonio	29, 48, 61, 132
Faz Cano, Ángel	115	Sánchez España, Javier	34
Fernado Rull, Fernando	140	Sanz Arranz, Aurelio	140
Fernández Caliani, Juan Carlos	24, 111	Schmid, Thomas	149
Fernández Covelo, Emma	107, 118	Sierra, María José	149
Fernández Rubio, Rafael	44	Sobrón Grañón, Pablo	140
Ferreira da Silva, E.	126, 134	Suárez Bilbao, Saija	142
Ferreira, Adelaide	136	Teixeira, P.	134
Galán Huertos, Emilio	48	Tornos Arroyo, Fernando	13
Gamarra, Roberto	149	Velasco Roldán, Francisco	105, 142
García, J.	132	Verdejo Serrano, Julio	44
García Sánchez, Antonio	76	Vidal Bardán, Manuel	145, 147
Gomes, M ^a Elisa	136	Villa Bermejo, Eduardo	145, 147
González Díez, Isabel	61, 132	Villadóniga, Maite	149
Graupner, Torsten	29		

Dissolved Organic Carbon and Metals Release in Amended Mine Soils

/ DORA MARÍA CARMONA GARCÉS ⁽¹⁾ / ÁNGEL FAZ CANO ^{(1)*} / JOSELITO M. AROCENA ⁽²⁾

⁽¹⁾ Management and Reclamation of Soil and Water Research Group, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52. 30203 Cartagena, Murcia, Spain.
⁽²⁾ Canada Research Chair in Soil and Environmental Sciences, University of Northern British Columbia, Prince George, BC Canada V2N 4Z9

Past mining activities in Mazarrón, SE Spain left a legacy of derelict landscapes devoid of vegetation and seasonal formation of salt efflorescence. Soils in these landscapes contain high amounts of Fe-oxides, sulphates, and potentially leaching of toxic metals (e.g., 27,515 mg zinc kg⁻¹ soil) due to extreme acidic conditions. Leaching experiments were carried out with to determine the influence of dissolved organic carbon (DOC) from pig manure-amendment on release of metals in mine soils. The columns were amended with single (3,750 kg N/ha-yr) and double doses of pig manure, and leached weekly with distilled water for 21 weeks (W1-W21). Relationships between DOC and metals concentrations in initial leachates (W1-W11) showed positive significant correlations for cadmium (Cd), zinc (Zn) and copper (Cu), while lead (Pb) had negative correlation. After additional dose (W12-W21), significant positive correlations were observed for Cu, Pb and Zn, and low and negative relation for Cd. Our results suggest that complexation between metals and organic matter may play a role in the mobility of metals in mine soils.

INTRODUCTION

The environmental impacts of the long-history of mining activities in Mazarrón, southeast Spain has generated mine tailings stored in terraced silt ponds (or balsas). Balsas are associated with problem-soils such as extreme acidity and salinity, and elevated contents of metals such as Cd, Cu, Pb, and zinc (Zn) where establishment of vegetation as a management option to stabilize these environmentally-problematic landscape features is quite challenging. However, successful re-vegetation of mine wastes is proven to be one of the best reclamation techniques for mine tailings available to date (e.g., Norland & Veith, 1995; Freitas et al., 2004).

The mobility of the metals as complexes with soil organic matter (SOM) cannot be attributed solely to DOM in solution but also to pH, redox, dissolved organic carbon (DOC), speciation (binding form), and reaction kinetics. Leachability of metals also depends on their total concentrations in the soil and on the soil physicochemical properties and environmental factors (Li & Shuman, 1997).

The movement of metals in soils has received considerable attention because even a slow transport through soil and subsoil materials may result in an increased content of metals in the groundwater. Boyle and Fuller (1987) found that Zn leaching through soil columns was enhanced by elevated (DOC); Lamy et al. (1993) also observed

that the mobility of Cd was enhanced by an increase amounts of soluble SOM. Dowdy & Volk (1983) suggested that the movement of heavy metals in soils would occur in sandy, acid, low-organic matter soil, subjected to heavy rainfall or irrigation. Other authors have also found positive correlations between organic carbon and Zn and Cu in leachates (McBride et al., 1997; Ashworth & Alloway, 2004).

The use of pig manure to reclaim acidic mine soils in southeast Spain is promising because Murcia province generates an estimated 8 millions m3 of waste residues from the pork industry (CAAMA, 2003). This generation of large volume of pig slurry aggravates disposal problem for many pig producers. Using pig manure as soil amendment will address two environmental problems in southeast Spain – disposal of industrial wastes from pig production and reclamation of acidic mine soils. The objective of this paper is to describe the relationship between the release of dissolved organic carbon (DOC) and metals in leachates generated from undisturbed soil column amended with pig manure.

MATERIALS AND METHODS

Leaching experiments

The leaching column experiment were carried out according to the principles described by Mihaljevic et al., (2004),

Ashworth & Alloway (2004), Doye & Duchesne (2003), Camobreco et al., (1996), and recommended by ISO/DIS 18772, (2006). Undisturbed soil columns were taken from soils in the vicinity of silt pond. Soils were extracted using transparent metacrylate cylinder 60 cm long, 25 cm inside diameter, and 35 cm thick. Soil columns were amended with single (3,750 kg N/ha-yr) and double doses of pig manure applied in the surface 0 to 10 cm depth. The applied doses were calculated from the 3,580 kg N/ha-yr the mean nitrogen (N) content of soils, and the agronomic rate of N-requirement (170 kg N/ha-yr) (Directiva 91/676/CEE). Leachings were carried out weekly using distilled water at a rate of 8 mL min⁻¹ to simulate the annual critical rainfall events (50 L m⁻²) in the study area. Experiment was carried out for 21 weeks (W); W1-W11 for single dose and W12-W21 for double dose. Leachates were collected each week were filtered with a Whatman n° 42 paper, and filtered liquid was refrigerated at 5 °C while awaiting chemical analysis.

Analytical methods

Selected chemical properties of soils and pig manure were determined following the routine methods for soil analyses. Chemical composition of leachates was determined following analytical techniques suggested in APHA (1998). We analyzed the leachates for pH, electrical conductivity (EC), redox potential (Eh), and soluble metals and ion contents. Total dissolved organic carbon (DOC) was

Leaching week	pH	EC (dS m ⁻¹)	Eh (mV)	Cd (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)	DOC (mg L ⁻¹)
W1	1.80 (0.08)a	18.13 (2.15)a	583 (24.9)a	18.31 (4.8)a	97.8 (7.2)a	0.60 (0.4)a	2520 (413)a	25.25 (1.3)a
W11	2.57 (0.14)b	4.79 (0.39)b	412 (47)b	0.10 (0.02)b	3.18 (2.26)b	1.92 (0.5)b	22.10 (4.10)b	15.34 (1.6)b
W21	2.87 (0.19)ba	4.26 (0.49)b	448 (59)b	0.04 (0.01)c	1.16 (0.43)b	0.83 (0.7)ba	5.59 (0.64)c	15.00 (2.9)ba

n: number of observations in a group, w1 (n=3), w11 (n=3), w21 (n=2). Means followed by similar letter are not significantly different

Table 1. Characteristics of leachates in single and double doses of pig manure-amendment columns

Cadmium, Cu, Pb and Zn concentrations in the leachates with time are shown in Fig. 1. The contents of metals in the leachates significantly decreased with time during W1-11, and seemed to reach steady state except for Pb that exhibited gradual increase in single dose and decreased in double dose. Significantly higher amounts of soluble Zn, followed by Cu, Cd and Pb, were found in leachates generated during the first 6 weeks (W1-W6) than similar period (W12-W18) in columns amended with dou-

ble dose. In W6-W11, soluble Cu, Cd and Zn showed fluctuations in low values that continuously decreased even after the addition of double dose. Pb concentration of the leachates was low because it is normally retained in the solid phases (Dunnivant et al., 1992); while high Zn values in leachates were due to its high solubility and mobility (Guisquiani et al., 1992; Alloway, 2003). The low pH (< 3.0) in leachates might also contribute to the mobilization of metals in the soil (Ashworth & Alloway, 2004).

Results and Discussion

Characteristics of leachates from leaching experiment

Table 1 summarises the composition of leachates obtained in soil columns subjected to single (W1 to W11) and double doses (W12 to W21). The results showed that initial acidity was very high due to the oxidation of pyritic minerals. pH in leachates slightly increased from 1.8 to 2.6 after week 11 and to pH 2.9 at the end of the experiment (W21). Leaching caused a significant reduction ($p < 0.05$) in EC in single dose (W1-W11). EC values were highest in the first leaching events due to the washing of soluble salts from pig manure amendment and soil but declined from 18.1 to 4.8 and 4.3 dS m⁻¹ in single and double doses, respectively. Redox potential remained in the range 400 to 450 mV for both single and double doses.

The total contents of Cu and Zn in leachates were relatively high at the beginning of the experiment, and decreased steadily over time, whereas Pb and Cd contents remained low (Table 1). We think that the reductions in Cu, Cd and Zn concentrations in leachates were due to increase CEC resulting from the increased in soil organic matter. The release of DOC through soil washing processes was significant ($p < 0.01$) at the first 6 weeks, and then remained around 15 mg L⁻¹. After 21 weeks of leaching, all metals reached low values, and were slightly over the threshold established by FAO for irrigation water (Cd:0.01; Cu:0.20; Pb:5.0; Zn:2.0 in mg L⁻¹).

Fig. 1. Evolution of metal in leachates from undisturbed mine soil columns amended with pig manure subjected to 21 weeks of leaching.

Fig. 2. Relationships between Cd, Cu, Pb, and Zn concentrations and dissolved organic carbon in leachates from pig manure-amended mine soil column.

palabras clave: ensayo de lixiviación en columna, metales, carbono orgánico disuelto, suelos de mina

key words: column leaching test, metals, dissolved organic carbon, mine soils.

	DOC			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Single dose (W1-W11)	0,882 **	0,673*	-0,873**	0,782**
Single dose (W12-W21)	0,240	0,342	-0,252	0,324
Double dose (W12-W21)	-0,181	0,879**	0,596	0,588

*($p < 0.05$), and **($p < 0.01$) indicate significant differences between coefficients.

Table 2. The Rho de Spearman correlation matrix between DOC and metals for single and double doses in pig manure-amended columns.

Relationship between DOC and metals

The relationships between Cd, Cu, Pb and Zn concentrations and DOC are presented in Fig. 2. The scatter of data for Cd, Cu and Zn against DOC for the entire data set were similar and exhibited no distinct relationships at first glance. However, large number of observations showed positive relationships especially when few ($n=5$) high values were excluded from the plots. In contrast, there seemed to be a negative relationship between Pb and DOC. The Rho de Spearman matrix (Table 2) showed that correlations between Cd and Pb against DOC are more significant than that of Cu and Zn and may indicate that Cd and Pb in the soil solutions can form more stable complexes than Cu and Zn ions.

Comparison of the release of metals in DOC in single and double doses is given in Table 2. In W1-W11, we observed significant positive correlations for Cd, Zn and Cu, and significantly negative relation for Pb. In double dose pig manure, Cd, Pb and Zn concentrations exhibited no significant relationships DOC in leachates, while Cu had significant correlation ($r: 0.88$).

Our observations suggest that when organic carbon is added to soils (e.g., pig manure amendments), leaching of Zn and Cd, followed by Cu increase, whereas Pb tends to be retained in the soil. We would like to emphasize that although pig manure amendment increased the amounts of Zn, Cd and Cu in leachates, metal contents in leachates were low and were just slightly over the threshold established by FAO for irrigation water (Cd:0.01; Cu:0.20; Pb:5.0; Zn:2.0 in mg L⁻¹).

CONCLUSIONS

We examined the relationships between DOC and Cd, Cu, Pb and Zn in leachates from undisturbed mine soils amended with pig manure. The main conclusions derived from this study are: 1) there are significant positive correlations exist between DOC and Cd, Zn and Cu and significant negative relation for Pb in the single dose application (W1 to W11). 2)

additional application (i.e., double dose) of pig manure at week 12 showed no significant correlation between Cd, Pb and Zn and significant relationship for Cu and DOC in leachates, and. 3) pig manure amendment increased DOC in leachates that may contribute to increase release of metals from mine soil. However, metals in leachates remained low and just slightly above FAO guidelines.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the financial support from the following institutions: Ministerio de Educación y Ciencia, Projects PTR1995-0973-OP-02-01 and CIT-310200-2005 and Fundación Séneca in Spain; Natural Sciences and Engineering Research Council and the Canada Research Chair program in Canada.

REFERENCES

- Ashworth, D.J. & Alloway, B.J. (2004): Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution*, 127, 137 – 144.
- Alloway, B. J. (1993): *Heavy Metals in Soils*, Black Academic, New York, 339 pp.
- APHA. (1998): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. 20th Edition. Amer. Publ. Hlth. Assoc., Washington, DC.
- CAAMA. - Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente. (2007): *Registro de Explotaciones Porcinas de la Región de Murcia*. 250 p.
- Cambreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H. & McBride, M.B. (1996): Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*, 161, 740-750.
- Directive 91/676/EEC. (1991): Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Ofc. J.L 375, 31.12. European Union, Brussels.
- Doye, I. & Duchesne, J. (2003): Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry*, 18, 1197 – 1213.

FAO (1985): *Water quality for agriculture*. R.S.Ayers and D.W.Westcot. Irrigation and drainage paper 29 Rev.1.FAO, Rome, 174 pp

Freitas, H., Prasad, M.N.V. & Pratas, J. (2003): Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environ. International*, 30, 65–72.

Giusquiani, P.L., Gigliotti, G. & Businelli, D. (1992): Zn in the dryland soil. and a decrease in EC caused the Mobility of heavy metals in urban waste-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 21,330–335.

ISO/DIS 18772. (2006): *Draft International Standard. Soil quality: Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials*. 23 p.

Li, Z. & Shuman, L.M. (1997): Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract -I. leaching in soil columns. *Environ. Pollu.*, 95, 219–226.

Mihaljevic, M., Sisr, L., Ettler, V., Sebek, O. & Prusa, J. (2004): Oxidation of As-bearing gold ore a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 81, 59 – 70.

Norland, M.R. & Veith, D.L. (1995): Revegetation of coarse taconite iron ore tailing using municipal waste compost. *J. Hazard Mater.* 41,123-134.

I.S.S.N. 0716 - 1964

vertiente

AÑO 22 N° 22 - Diciembre 2007

Universidad Católica del Norte

ver más allá

REVISTA DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA Y CIENCIAS GEOLÓGICAS

DIRECTOR DE LA REVISTA VERTIENTE

Teodoro Politis J.
Decano de la Facultad de Ingeniería y
Ciencias Geológicas.

SUBDIRECTOR

Patricio Campano B.
Secretario de Investigaciones,
Extensión y Asistencia Técnica.

COMITE EDITOR

Loreto Otárola E.
Depto. Ingeniería Química.

Hugo Cárcamo G.
Depto. Ingeniería Metalúrgica.

Raúl Carrasco C.
Depto. Ciencias de la Computación
e Informática.

Guillermo Chong D.
Depto. Ciencias Geológicas.

COLABORADORES

Yuri Ríos H.
Asistente Administrativo.

SECRETARIAS

Sra. Ana Romero
Sra. Lorena Sagredo

DIRECCIÓN REVISTA VERTIENTE

Facultad de Ingeniería y Ciencias
Geológicas Universidad Católica del Norte.
Avda. Angamos 0610, Casilla 1280
Antofagasta - Chile

Foto Portada:

Industria Gráfica EL SALITRE
Fono: 450795 Antofagasta

SUMARIO

EDITORIAL	3
DESCONTAMINACIÓN INTEGRADA: UNA ALTERNATIVA INNOVADORA PARA MITIGAR RIESGOS ASOCIADOS A LOS P.A.M. EN LA REGIÓN DE ANTOFAGASTA-CHILE Elizabeth Lam Esquenazi, Italo Montofré Bacigalupo	5
RIESGOS AMBIENTALES, MINIMIZACIÓN DE IMPACTOS Y RECUPERACIÓN DE ÁREAS AFECTADAS POR ACTIVIDADES MINERAS A. Faz Cano, A. Zanuzzi, D. Carmona	20
APLICACIÓN DE CONSORCIOS BACTERIANOS A MINERALES PROVENIENTES DE MINA MINISTRO HALES PARA AISLAR BACTERIAS ARSENORRESISTENTES APTAS PARA BIOLIXIVIACIÓN. Guillermo Navas Brule, Pamela Chávez Crocker	27
NEUROTOXICIDAD POR PLOMO Dra. Gislaine Lam Esquenazi, Dr. Luis Gutiérrez Panchana	31
ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTROPOGÉNICA EN EL SALAR DEL CARMEN (REGIÓN DE ANTOFAGASTA) MEDIANTE TELEDETECCIÓN Y SIG: RESULTADOS PRELIMINARES R. González, F. Aguilera	37
GESTIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN LA MINERÍA Andrés Benítez Vega	41
GESTIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS EN LA INDUSTRIA DE PROCESOS: APLICACIÓN DEL REGLAMENTO SOBRE MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS X. Palleres	49
APLICACIÓN DE LOS SISTEMAS EXPERTOS EN LA EVALUACIÓN DE RIESGO DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS Abel A. Reinoso	53
UN MODELO DE PROCESO PARA EDUCIÓN DE REQUISITOS EN PROYECTOS DE DATA MINING José Gallardo Arancibia	60
UNA PROPUESTA PARA ELICITACIÓN DE REQUERIMIENTOS DE SEGURIDAD BASADA EN PREGUNTAS Vianca Vega Z., Gloria Gasca H., Edmundo Tovar C., Jose Carrillo V.	71

RIESGOS AMBIENTALES, MINIMIZACIÓN DE IMPACTOS Y RECUPERACIÓN DE ÁREAS AFECTADAS POR ACTIVIDADES MINERAS

A. Faz Cano, A. Zanuzzi, D. Carmona

Grupo de Investigación: "Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas". Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria. Universidad Politécnica de Cartagena. Paseo Alfonso XIII, 52. 30203 Cartagena, Murcia, España.
E-mail: angel.fazcano@upct.es Tel: (34) 968 32 5764. Fax: 968 32 7046

Resumen

En este trabajo se pretende evaluar el uso potencial de diferentes residuos aplicados como enmiendas en suelos acidificados por actividades mineras, y de este modo neutralizar las condiciones ácidas, reducir la movilidad de metales y generación de drenajes ácidos, así como favorecer las condiciones para el establecimiento de vegetación. Los efectos de las enmiendas en estos suelos se realizan mediante experimentos en parcelas de campo y ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado.

Introducción

La importancia de zonas mineras metálicas en España (en explotación, o principalmente abandonadas) hace que la contaminación medioambiental derivada de estas actividades constituya un problema de indudable importancia. Este es el caso de los Distritos Mineros de Cartagena-La Unión y Mazarrón, en la Región de Murcia, donde se han llevado a cabo actividades minero-metalúrgicas desde hace más de 2500 años. Como consecuencia, resulta muy evidente la alteración del paisaje, procesos erosivos y de acidificación acelerados,

lo cual deriva en una gran acumulación de metales pesados en el medio físico y biótico, deficiencia en nutrientes, ausencia de cobertura vegetal, pérdida de la estructura física del suelo, y lixiviación de metales y sales solubles (Backes *et al.*, 1993; Skousen *et al.*, 1998).

En estas zonas se encuentran una serie de depósitos de estériles de diferente magnitud pero con los mismos riesgos ambientales asociados a la erosión hídrica y eólica, y a procesos de acidificación producidos por la oxidación de sulfuros, principalmente de pirita, blenda y galena. Por este motivo, estos suelos mineros presentan un alto contenido de oxi-hidróxidos de hierro, sulfatos y gran concentración de metales totales (especialmente Pb y Zn), con potencial de lixiviación dadas las condiciones oxidantes y de acidez – pH: 2,5; CE: 4,15 dS m⁻¹; Eh: 480 mV; Pb: 7100 mg kg⁻¹; Zn: 4300 mg kg⁻¹ – (Zanuzzi y Faz, 2005; Carmona, *et al.*, 2006). Asimismo, los procesos de oxidación de los sulfuros en presencia de agua y oxígeno dan lugar a la generación de drenajes ácidos de mina (DAM), caracterizados por un alto contenido de sales solubles y metales que afectan la calidad del agua superficial y subterránea (Evangelou y Zhang, 1995).

Para la recuperación de áreas degradadas

por actividades mineras diferentes investigadores realizaron trabajos con la aplicación de enmiendas alcalinas para incrementar el pH e inhibir la oxidación de los sulfuros, reducir la generación de drenajes ácidos y la movilidad de metales, y crear condiciones aptas para el establecimiento de vegetación Doye y Duchesne (2003); Ciccu *et al.* (2003), Skousen *et al.* (1998); Backes *et al.* (1993). En esta vía, para los experimentos en campo y laboratorio se utilizaron lodo de mármol como fuente de carbonatos y lodo de depuradora y purín de cerdo seco como enmiendas orgánicas.

Dentro de las técnicas empleadas para recuperar suelos mineros, la fitoestabilización es considerada un método efectivo (Tordoff *et al.*, 2000). El uso de especies tolerantes, conjuntamente con la aplicación de fertilizantes, permite el establecimiento de una cobertura vegetal en suelos altamente contaminados (Smith y Bradshaw, 1979). Pero para ello, es necesario resolver algunos factores adversos, como la acidez, la deficiencia de nutrientes, la toxicidad generada por los metales pesados y la nefasta estructura edáfica que inhiben el establecimiento y crecimiento de las plantas en los suelos mineros. Por esta razón, con el fin de revegetar estos suelos mineros, la adición de carbonatos y materia orgánica son requeridos para aportar nutrientes, elevar el pH y, como consecuencia, disminuir la movilidad de los metales y los riesgos asociados a su toxicidad.

Metodología

Área de estudio

Incluye dos áreas representativas de la actividad minero-metalúrgica en la Región de Murcia, SE de España (Figura 1). Las mismas se encuentran bajo condiciones

de clima semiárido Mediterráneo, con una temperatura entre 13 °C y 10 °C, evapotranspiración potencial alrededor de 900 mm, y precipitación entre 276 mm y 406 mm.

Los suelos están clasificados como

Figura 1. Área de estudio

Spolic

Anthropic Regosols, (FAO-ISRIC-IUSS, 2006), presentan materiales cementados denominados hardpans, ricos en hierro y sulfatos (Blowes *et al.*, 1991).

Enmiendas

Se utilizaron lodo de mármol, purín de cerdo seco y lodo de depuradora como enmiendas en los experimentos de parcelas de campo y columnas de lixiviación. En la Tabla 1 se presentan los análisis realizados en las enmiendas. La determinación de la dosis de nitrógeno a aplicar en purín de cerdo y lodo de depuradora se basaron en lo establecido por la Directiva 91/676/CEE para la aplicación de enmiendas orgánicas al suelo, 170 kg N/ha-año.

En el caso del lodo de mármol, la dosis a aplicar se basó en la cantidad de carbonato cálcico equivalente (EqCaCO_3) necesaria para neutralizar la acidez potencial del suelo, el cual se determina por el método de Sobek basado en el porcentaje de azufre en el suelo (Sobek *et al.*, 1978).

Tabla 1. Características de las enmiendas

		PURÍN	LODO MÁRMOL	LODO DEPURADORA
pH H_2O , 1:1		7,79	8,39	7,73
CE, 1:5	dS/m	9,31	1,6	5,58
Eh	mV	126	160	6
Humedad	%	13,5	0,5	79
CaCO_3	%	5,7	93,5	0,1
Nitrógeno total	g/Kg	28,09	0,13	8,81

CE: Conductividad eléctrica Eh: Potencial Redox

Experimentos en parcelas de campo

El diseño experimental en campo consistió de 20 parcelas (de 4 m²) en dos depósitos representativos de los existentes en el área minera (Foto 1). En las mismas se aplicaron diversos tratamientos: 3 dosis de purín de cerdo o lodo de depuradora (dosis óptima, doble y media) conjuntamente con una dosis de carbonatos mientras que una parcela fue utilizada como control; cada tratamiento se realizó con 3 réplicas, con excepción del blanco para el cual se hicieron 2 réplicas. Además, con el fin de evaluar el efecto acumulativo de las enmiendas, se hizo una segunda aplicación de las mismas en micro-parcelas.

Previamente a la adición de las enmiendas, y tras 12 y 24 meses, se tomaron muestras compuestas de suelo en superficie (0-15 cm) y en profundidad (15-30 cm) en cada parcela. Se determinaron los valores de pH en agua de los suelos según el método de Peech (1965) y los de pH en KCl 1M (National Soil Survey Center, 1996); la conductividad eléctrica fue medida según el método de Bower y Wilcox (1965). El contenido de carbonatos fue calculado

con el método volumétrico del Calcímetro de Bernard; el contenido de nitrógeno total fue analizado según el método Kjeldahl (Duchaufour, 1970) y el de carbono orgánico con un analizador de carbono orgánico total (TOC-V CSH Shimadzu). La concentración de metales solubles fue determinada mediante la extracción con agua destilada (Ernst, 1996), la de metales biodisponibles por medio de la extracción con DTPA (Lindsay y Novell, 1978) y la de metales totales a través de la digestión nítrico-perclórica (Risser y Baker, 1990). Las concentraciones de metales, Zn, Pb, Cu y Cd, fueron medidas con un equipo de absorción atómica (UNICAM 969). Los porcentajes de cobertura vegetal fueron evaluados periódicamente en cada parcela con el fin de determinar el efecto de las enmiendas. Asimismo, se llevó a cabo la identificación de las especies vegetales encontradas en las parcelas.

Foto 1. Parcelas del depósito Lirio (derecha) y Brunita (izquierda) tras la

Ensayos de lixiviación

Los ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado se basaron en estudios realizados por Mihaljevic *et al.*, (2004), Ashworth y Alloway (2004), Doye y Duchesne (2003) y Xiao y Ma (1999), y modificados por Carmona y Faz (2004). La zona seleccionada para la extracción de columnas de suelo inalterado se encuentra también en la misma zona de estudio en áreas próximas al depósito de estériles denominado "El Descargador" con un volumen cercano a 184 000 m³ (ITGME, 1999). Las columnas fueron

extraídas de una zona que representa el tipo de suelos directamente afectados por la erosión, transporte y acumulación de sedimentos en el tiempo. Se obtuvieron cinco columnas con perfiles de suelo inalterado de 35 cm utilizando el equipo de extracción mostrado en la Figura 2, conformado por un trípode, tornillo sinfín y cilindros metálicos donde se incorpora un tubo de metacrilato con diámetro interno de 15 cm y una longitud de 60 cm.

El montaje para los ensayos de lixiviación se muestra en la Foto 2, el cual consta de la columna con perfil de suelo inalterado, una base con anillos concéntricos con material y dispositivo de drenaje, y sistema simulador de lluvia alimentado por una bomba peristáltica. Se obtiene una serie de columnas para realizar ensayos de lixiviación con residuos de lodo de mármol y purín de cerdo aplicados en mezcla con los 10 cm de suelo superficial, y en la dosis correspondiente a 7 % en purín y 12 % en lodo de mármol. El seguimiento de los ensayos se realiza tanto en efecto residual como acumulativo del suelo enmendado tras la aplicación de una serie de eventos de simulación de lluvia, y en paralelo una columna control.

Fig 2. Modelo de columna de lixiviación en suelo inalterado

Foto 2. a) Sistema de extracción de columnas de suelo inalterado. b) Ensayos de lixiviación en laboratorio

Previo a la lixiviación, las columnas se saturan desde la base para expulsar el aire de los poros del suelo y evitar la formación de espacios vacíos que entorpecieran el flujo de agua. Las columnas permanecen saturadas durante 24 h para reducir al mínimo el contenido de oxígeno en el suelo. A las columnas enmendadas se aplica agua destilada en un volumen proporcional a la precipitación media anual en la zona de estudio (320 mm), se adicionan 50 L m⁻² a un flujo de 8 mL min⁻¹ una vez por semana; tras 11 semanas de riego se aplica la misma dosis en dos de las cuatro columnas para analizar el efecto acumulativo, y las dos restantes continúan con efecto residual al igual que la columna control durante otras 10 semanas bajo las mismas condiciones. En la Foto 2 se muestra el montaje de los ensayos de lixiviación en el laboratorio.

Durante todo el tiempo de los ensayos se realiza un seguimiento semanal de la evolución del suelo enmendado y la calidad de lixiviados en volumen lixiviado, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, metales y sales solubles.

Resultados

Experimentos en parcelas de campo

La aplicación de carbonatos, purín de cerdo y lodo de depuradora, elevó los valores de pH, conductividad eléctrica, nitrógeno total, carbono orgánico y carbonato cálcico equivalente. El aumento de pH, y también la adición de materia orgánica, redujo los contenidos de metales solubles en agua y extraíbles con DTPA. De este modo, la mejora de las características de los suelos mineros y la reducción de riesgos asociados a la movilidad de metales pesados, favoreció el establecimiento de plantas (Foto 3).

Foto 3. Parcelas del depósito Lirio (derecha) y Brumita (izquierda) tras 24 meses de adición de las enmiendas.

Ensayos de Lixiviación

El suelo enmendado con purín de cerdo y lodo de mármol mantiene condiciones de neutralización en un período de ensayos de 4 meses. El suelo con purín muestra una disminución progresiva del pH en el efecto residual, desde 5,99 hasta 3,00; mientras que en el ensayo acumulativo se mantiene alrededor de 6,40. Con diferencia significativa se comporta el lodo de mármol, el cual alcanza pHs de 6,5 y 7,7 en los ensayos de efecto residual y acumulativo respectivamente. Ambos residuos favorecen condiciones reductoras que sumadas a las condiciones neutras de pH reducen el potencial de lixiviación de metales y sales solubles, lo cual se evidencia con la disminución significativa

de metales solubles en el suelo enmendado tras los diferentes riegos.

La evolución de los lixiviados obtenidos en columnas enmendadas con purín de cerdo y lodo de mármol muestran que las condiciones de pH, CE y Eh, el contenido de metales y sales solubles son extremas en los primeros lixiviados y disminuyen tras cada evento de riego, y con diferencias significativas respecto a la columna control.

Conclusiones

Los estudios conducen a considerar los residuos generados de actividades industriales como el lodo de mármol, purín de cerdo y lodo de depuradora como una solución atractiva tanto ambiental como económica para neutralizar la acidez del suelo y prevenir la formación de drenajes ácidos de mina en suelos acidificados por actividades mineras.

La valorización de éstos residuos en la recuperación de suelos acidificados presentan ventajas como: 1) Reducir los riesgos de su disposición final mediante un uso ambiental; 2) Disminuir la acidez, enriquecer con nutrientes y materia orgánica, y mejorar la estructura de suelos mineros, y 3) Disminuir el potencial de lixiviación de metales y sales solubles en lixiviados.

Agradecimientos: Ministerio de Educación y Ciencia, Proyectos PTR1995-0973-OP-02-01 y CIT-310200-2005. España. Fundación SENECA, Región de Murcia.

Referencias

Ashworth, D.J. and Alloway, B.J. (2004). Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel

and zinc. *Environmental Pollution*. 127: 137 – 144.

Backes C., Pulford I.D., Duncan H.J. (1993). Seasonal Variation of Pyrite Oxidation Rates in Colliery Spoil. *Soil Use and Management* 9 (1), 30-34.

Blowes D.W, Reardon EJ, Jambor JL, Cherry JA. (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulphide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:965-978.

Bower, C., Wilcox, L. (1965). Soluble Salts. In C. A. Black (ed). *Methods of Soil Analysis*. Soil Sci. Soc. Amer., 933-951pp.

Carmona, D.M. and Faz, Á. (2004). Potencial Use of Anthropogenic wastes for remediation of contaminated Lands by Mining: Laboratory Column Tests. In: Á, Faz, Ortiz, R and García, G. EXTENDED ABSTRACTS – Fourth International Conference on Land Degradation ICLD4 12nd – 17th september. 4 p. Quaderna. S.L.. Murcia, Spain. ISBN 84-95781-40-9.

Carmona, D.M., Fisher, T.E, Faz Cano, Á. (2006). *Heavy metal dynamic from representative mining silt ponds to a waterway in the Descargador area, Cartagena-La Union, SE Spain*. In: International Soil Meeting on "Soils sustaining Life on Earth (Managing soil and Technology)". Şanlıurfa, Turkey. Mayo 22 – 26.

Ciccu R, M. Ghiani, A. Serici, S. Fadda, R. Peretti, A. Zucca. (2003). Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*. 16: 187-192.

Directive 91/676/EEC. (1991). Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Ofc..J.L 375, 31.12. European Union, Brussels.

Doye, I., Duchesne, J. (2003). Neutralization of acid mine drainage with

alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry*, 18: 1197-1213.

Duchaufour, P. (1970). *Précis de Pedologie*. Ed. Masson y Cie., París.

Ernst, W.H.O. (1996). Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem.*, 11: 163–167.

Evangelou, V.P., and Y.L. Zhang. (1995): A Review – Pyrite Oxidation Mechanisms and Acid-Mine Drainage Prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25: 141 – 149.

FAO-ISRIC-IUSS Working Group. (2006). World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication 103. Rome, 128 pp.

ITGME. Instituto Tecnológico y Geominero de España. (1999). *Inventario Nacional de Balsas y Escombreras de la Región de Murcia*.

Lindsay, W., Novell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421-428.

Mihaljevic M., Sisir L., Ettler V., Sebek O., Prusa J. (2004). Oxidation of As-bearing gold ore a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration*. 81: 59 – 70.

National Soil Survey Center. (1996). *Soil survey laboratory methods manual*. Soil Survey Investigations Report, N° 42, version 3.0. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service, Washington, EE.UU, 693 pp.

Peech, M. (1965). Hydrogen-ion activity. *Methods for soil analysis*. American Society of Agronomy. Ed. C.A. Black, Madison, Wisconsin, USA. 914-916 pp.

Risser, J., Baker, D. (1990). Testing soils for toxic metals. In: R. Westerman (ed). *Soil Testing and plant analysis*. Soil Sci. Soc. Amer. Spec. Publ. 3. 3rd Ed., Madison.

275-298 pp.

Skousen J, Rose A, Gidel G, Foreman J, Evans R, Hellier W. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. Morgantown, WV, USA: The National Mine Land Reclamation Center.

Sobek, A.A., W.A. Schuller, J.R. Freeman, and R.M. Smith, (1978). Field and laboratory methods applicable to overburden and mine soils. Report EPA-600/2-78-054. 216 pag.

Smith R.A. and Bradshaw A.D. (1979). The Use of Metal Tolerant Plant Populations for the Reclamation of Metalliferous Wastes. The Journal of Applied Ecology, Vol. 16, No. 2. pp. 595-612.

Tordoff, G.M., Baker, A.J.M., Willis, A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. Chemosphere 41, 219 - 228.

Xiao, C., L.Q. Ma. (1999). Effects of soil on trace metal leachability from papermill ashes and sludge. Journal of Environmental Quality. 28: 321-333.

Zanuzzi, A., Faz, A. (2005). Environmental impact of mining activities in two soils from SE Spain - remediation actions. Proceedings Int. Conference on Industrial Crops and rural development, Murcia. pp. 313-317.

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 340 834**

⑫ Número de solicitud: 201030154

⑬ Int. Cl.:
E21B 25/12 (2006.01)
E21B 25/00 (2006.01)
G01N 1/08 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **05.02.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2010**

Fecha de la concesión: **25.02.2011**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **09.03.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
09.03.2011

⑯ Titular/es: **Universidad Politécnica de Cartagena**
Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n
Edificio La Milagrosa
30202 Cartagena, Murcia, ES

⑰ Inventor/es: **Faz Cano, Ángel;**
Carmona Garcés, Dora María y
Pérez Revilla, Tomás

⑱ Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

⑲ Título: **Sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de ensayos en las muestras de suelo inalterado.**

⑳ Resumen:

Sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de ensayos en las muestras de suelo inalterado.

Sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de muestras de suelo inalterado para ensayos en laboratorio, que se caracteriza porque dichos medios de extracción de muestras inalteradas de suelo comprende una carcasa (1, 2), una cabeza (5) configurada para soportar el conjunto que imprime la fuerza de empuje o tracción para que penetre el equipo en el suelo, y una base cortante (4) configurada para que el suelo se aloje en un tubo interior (3) que envasa a muestra inalterada.

FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de ensayos en las muestras de suelo inalterado.

La presente invención se refiere a un sistema basado en tres premisas fundamentales, la primera de ellas radica en la extracción de suelo y su envasado en la misma operación y en estado inalterado, la segunda radica en el acondicionamiento del suelo en su envase original, para su transporte y almacenamiento y manteniendo, en todo momento, su estado inalterado, mientras que la última premisa fundamental es el acondicionamiento del suelo en su envase original, para ensayos en laboratorio, manteniendo dicho suelo su estado de inalterabilidad. Lo anterior se fundamenta en el hecho de que los equipos actualmente disponibles para la extracción de suelos no cumplen íntegramente la totalidad de las premisas antes descritas.

La invención se encuentra en el sector técnico de muestreo y preparación de muestras para investigación, más concretamente mediante el uso de equipos de extracción mecánica para el análisis de propiedades físicas y químicas del suelo.

Antecedentes de la invención

Actualmente, las investigaciones alrededor de la contaminación de aguas superficiales y subterráneas apuntan hacia las fuentes que la generan siendo el suelo el receptor final de los residuos generados por la actividad antrópica o, directamente, por la explotación y mal uso del recurso. Finalmente, la acción del agua de escorrentía y la infiltración del agua de lluvia terminan transportando la pluma de contaminantes en profundidad y en superficie hacia fuentes naturales.

Dentro de los aspectos más relevantes para la veracidad de los análisis de evolución de la contaminación en el sistema suelo-agua tiene que ver con la representatividad de las muestras de suelo obtenidas en la capa arable y a la profundidad propia para realizar ensayos de lixiviación de un suelo/residuo al entrar en contacto con agua u otros líquidos extractantes de acuerdo con los objetivos del estudio.

En el ambiente comercial se encuentran una serie de equipos de extracción de especímenes sin alterar de muestras inalteradas, compuestos por tubos de pared fina (50 mm de diámetro) y a diferentes profundidades con la unión sucesiva de tubos. El principal problema radica en que en alguno o varios de los procesos de extracción o de acondicionamiento para el envasado, transporte y almacenamiento o durante la preparación de la muestra en su dispositivo de ensayo, la muestra de suelo puede ser deteriorada y/o alterada.

La solución al problema técnico planteado (la alteración o deterioro de las muestras de suelo) se basa en que no se requiere la extracción de la muestra y traspasarla a otros recipientes para continuar con los ensayos de lixiviación, ensayos cinéticos, físicos, etc.

Son bien conocidos dispositivos de extracción de muestras de suelo del tipo de tubos robustos cilíndricos con un extremo inferior biselado para facilitar la penetración en el suelo, y el otro extremo superior reforzado de forma tal que permita soportar impactos o esfuerzos para imprimir una fuerza necesaria que penetren los tubos en el suelo, de manera que, a medida que dicho tubo penetra en el suelo, en el interior del mismo se va alojando la muestra de suelo hasta una profundidad determinada por la longitud del cuerpo del tubo, y donde el suelo mantiene perfectamente la estructura original.

A la hora de extraer la muestra muchos de los sistemas descritos requieren de golpeteos laterales para iniciar el desenclavamiento y maniobras, de tal forma que la muestra de suelo se ve afectada sensiblemente en su estructura, mientras que, por otro lado, los problemas para mantener la muestra inalterada son obvios debido a que la muestra definitiva debe ser extraída del interior del tubo mediante el uso de émbolos o accesorios que imprimen compresión a la muestra para continuar con un muestreo sucesivo de especímenes para realizar diferentes análisis. Esto es, se dispone de un único tubo del que es necesario extraer la muestra y traspasarla a otro tubo o recipiente, para su transporte al laboratorio, para continuar con las labores de muestreo de nuevas muestras de ensayo.

A destacar, que en procesos semejantes es donde la muestra puede comenzar a verse alterada y, concretamente, en el proceso anteriormente descrito, serán seriamente mermadas o alteradas, entre otras, las características de confinamiento, estructura y humedad del suelo, por razones obvias.

Otro problema que se suma es el transporte de las muestras, ya que pueden sufrir alteraciones por la manipulación y no garantizar el almacenamiento en el mismo diámetro del tubo del que inicialmente fueron extraídas.

Se considera que el documento más cercano del estado de la técnica es el documento US4946000, que divulga un equipo de toma de muestras de suelo inalterado. El equipo tiene dos tubos coaxiales separables. El tubo interior se puede separar del tubo exterior sin contaminar la muestra, por lo que esta continúa siendo, en principio, inalterada. Se dispone un elemento de retención en la parte inferior del equipo, situado entre los dos tubos coaxiales. Dicho elemento de retención permite contener la muestra en el tubo interior para su posterior transporte y análisis, ya sea en el terreno o en el laboratorio. En la parte inferior del tubo exterior se une mediante rosca un elemento cónico que

permite la impulsión del equipo de toma de muestras. En la parte superior del tubo exterior se dispone un elemento de acople a una máquina taladradora, no especificada, montada sobre un camión. Para evitar el movimiento del tubo interno respecto al tubo externo durante la toma de muestras, se dispone de un elemento de cierre que fija los dos tubos. Tanto el tubo exterior como el tubo interior se pueden abrir en dos partes, para inspeccionar sobre la marcha la muestra tomada. Además, como ya se ha comentado, se puede llevar el tubo interior a una zona de ensayo sin exponer en ningún momento la muestra inalterada, de modo que los análisis realizados sean más precisos. Finalmente, las muestras están limitando su uso para ensayos no destructivos y análisis de perfiles y estructura del suelo, sin dar lugar a continuar con estudios de variabilidad temporal de las propiedades del suelo en la medida en que a éste se le adicionen componentes sólidos o líquidos para simular las condiciones en que el suelo se ve afectado por actividades antrópicas, o estudiar potenciales riesgos de contaminación de fuentes superficiales o acuíferos por dichas actividades.

En el documento indicado no se utilizan tubos de confinamiento que alojan un tubo de ensayo localizado en su interior, de un material tal que favorezca la menor fuerza de fricción del suelo con el material, al avanzar progresivamente la muestra, y donde finalmente la muestra queda depositada en el tubo que puede ser extraído con la muestra sin alterar y obtener en serie diferentes réplicas.

A modo de resumen, la muestra inalterada será aquella que “prácticamente” no ha sufrido modificaciones ni cambios en su naturaleza. El término inalterado es relativo, ya que ninguna muestra puede considerarse como enteramente libre de perturbación. En la mecánica de suelos se aplica el término a muestras que han sido obtenidas en una forma tal que su estructura física y sus propiedades permanecen inalteradas con relación a su estado en la masa de suelo de procedencia. Por esta razón no es aceptable la distorsión o contaminación de la muestra. La estructura del suelo, su contenido de humedad, y la configuración han de ser preservados. Hasta ahora no se han desarrollado métodos que permitan la extracción de especímenes sin alteración alguna. Son ejemplo de muestras inalteradas las muestras cúbicas y las de toma-muestras de pared fina. A diferencia de las anteriores, los especímenes o muestras alteradas serán aquellas que encierran perturbaciones notorias. Los especímenes de toma-muestras partidos y las muestras de zapapico y pala pertenecen a esta clasificación.

Descripción de la invención

En general, el problema técnico objetivo que pretende resolver la presente invención, como ha sido indicado anteriormente, se fundamenta por el hecho de que los equipos actualmente disponibles para la extracción de suelos no cumplen íntegramente la totalidad de las premisas descritas (extracción y envasado en una única operación, acondicionamiento del suelo en su envase original para el transporte y ensayo en laboratorio). Esto ha conducido al diseño de un equipo que engloba estas tres funciones para garantizar la condición de inalterabilidad extrema de la muestra para realizar los ensayos en el laboratorio.

El objeto primordial de la invención, es conseguir que las condiciones del suelo “*in situ*” permanezcan inalteradas durante la penetración de este en el tubo único y definitivo de: envasado, transporte, almacenamiento y ensayos.

Una vez en el laboratorio, la muestra a ensayar sigue manteniendo todas las características de una muestra inalterada, y al momento de iniciar los ensayos al tubo original que confina la muestra inalterada se acoplan los dispositivos finales para los ensayos de lixiviación en columnas de suelo inalterado.

La finalidad última es permitir que sobre esta muestra inalterada se realicen ensayos de laboratorio para el estudio a lo largo del tiempo de las propiedades físicas y químicas del suelo y de los líquidos que atraviesen la columna de suelo. Sin embargo, podrán realizarse modificaciones para otras aplicaciones.

La presente invención se centra en la obtención de un espécimen de suelo inalterado, utilizando dispositivos, accesorios y fuerza mecánica de origen manual. El adecuado diseño de sus componentes permite garantizar la obtención de especímenes en condiciones que la muestra no sufre modificaciones por compresión, percusión, alteraciones por desplazamiento o rotación del toma-muestras en el terreno, al avanzar en profundidad, ni perturbaciones por rugosidad del material a medida que la muestra de suelo se va alojando en el toma-muestras y por consiguiente en el tubo definitivo de: envasado, transporte, almacenamiento y ensayo.

Teniendo en cuenta la gran variedad de tipos de suelos, el método y/o técnicas de penetración del toma-muestras en el suelo, o más concretamente la penetración de la muestra en el toma-muestras, se adecuará a la resistencia que oponga el suelo a ser penetrado; nunca se aplicaran fuerzas axiales de penetración que por su valor excesivo, puedan alterar la correcta linealidad de penetración y que a su vez pueda derivar en alteraciones en la estructura de la muestra.

Cuando ciertos suelos den lugar a esta disyuntiva, se deberá recurrir a la técnica de efectuar un foso circundante a una columna de suelo, de donde se extraerá la muestra, con un diámetro entre 1,6 y 2 veces el diámetro de la muestra a extraer y una altura entre 1 y 1,4 veces el diámetro de la muestra a extraer; estas proporciones quedan sujetas al análisis del suelo, prevaleciendo siempre el margen de seguridad necesario para la inalterabilidad de la muestra. En esta situación, el excesivo esfuerzo de penetración pasa a ser un esfuerzo mínimo y controlable, de deshojar el suelo sobrante por avance del toma-muestras, consiguiendo por tanto en todo momento el correcto control de linealidad de penetración y por consiguiente se asegura inalterabilidad de la muestra y mas concretamente de su estructura; la inalterabilidad de humedad y confinamiento quedan aseguradas por el revestimiento del anillo sobrante a deshojar.

ES 2 340 834 B2

Sucesivos ciclos de esta técnica o método, permitirán extraer la longitud total de muestra deseada y con una absoluta seguridad de la integridad de la inalteración de su estructura.

En suelos excesivamente duros y sin una mínima plasticidad, donde las láminas a deshojar rompan hacia el vacío del foso de una forma brusca y poco controlable, se procederá a rellenar el foso, de la columna a deshojar, del suelo anteriormente extraído en la construcción del foso, bien desestructurado y con una granulometría baja y homogénea, que evitará el deshojamiento brusco e incontrolado del suelo sobrante de la columna; este aporte de suelo, no opondrá esfuerzo alguno al avance del toma-muestras, pero en cambio, preservará la integridad de inalterabilidad de la columna útil imaginaria, de donde se continuará extrayendo la muestra inalterada.

De lo expuesto anteriormente, se desprende que todo equipo o dispositivo, debe ir acompañado de una correcta metodología de acción, que deberá ser ampliada y complementada "*in situ*", con el análisis del tipo de suelo de cada extracción o ciclo de penetración.

La muestra así obtenida, constituye una fiel representación de las condiciones del suelo debido a que éste ha sido alojado en el tubo muestra con los menores riesgos de ser comprimido ni afectado por vibraciones y/o golpeteos, además de haber penetrado progresivamente de forma continua y uniforme, en su totalidad o en etapas controladas.

El sistema que se propone permite la obtención de una muestra de suelo sin riesgos de alteración en su extracción, envasado, transporte y almacenamiento, permitiendo sobre el mismo espécimen de muestra, sin necesidad de ser traspasada ni alterada, realizar diversos ensayos de laboratorio.

Para ello y de acuerdo con una primera característica del sistema que se propone en la invención, está caracterizado, en primer lugar, por un equipo de extracción de muestras inalteradas, el cual está constituido por dos tubos de confinamiento (primario y secundario), de acero, acoplables y robustos, que soportan los esfuerzos debidos a la fuerza de compresión, tanto para seccionar la muestra de suelo útil, del resto de la masa, como para la penetración del suelo seleccionado, en su interior; y que ofrecen la protección al tubo interior, de metacrilato, en el que realmente se aloja la muestra, de forma tal, que suelo y metacrilato, no se ven afectados por esfuerzos o vibraciones durante la extracción. Además, está constituido en el extremo inferior por una cabeza biselada que forma un borde cortante para facilitar la penetración en el suelo de forma progresiva y continua; y una cabeza de empuje en el extremo superior que soporta y permite el acople de un marco de carga (trípode) que imprime una fuerza axial, pero no rotativa, para que penetre en el suelo el conjunto de extracción integrado por las piezas precitadas.

El marco de carga está comprendido por:

- Un husillo, origen de la fuerza axial, que se acopla a un rodamiento axial, quien rompe la transmisión de rotación del husillo a la cabeza superior o de empuje del toma-muestras.

- Un trípode que le sirve como soporte y apoyo con respecto al suelo. El trípode lo conforman tres puntales que se apoyan en el extremo inferior en tres zapatas y en el extremo superior a un plato que integra tanto el amarre de los puntales como el de la tuerca del husillo.

Se ha previsto también que el tubo interior no sufra desplazamiento durante la penetración en el suelo, mediante un anillo como tuerca-retén que se enrosca en la zona superior interna del tubo de confinamiento secundario, originando una fuerza de empuje sobre la tórica colocada en el extremo superior de la cabeza biselada de corte, que esta solidaria mediante rosca, con el extremo inferior del tubo de confinamiento primario, logrando así, tanto la estanqueidad en el paso de la cabeza de corte al tubo de envasado, como que la presión de la tuerca retén ejercida sobre el tubo de envasado descansa en una especie de *silent-bloc*® que rompa la rigidez del amarre, pues se ha de considerar que por necesidades innovadoras del ensayo, el tubo de envasado es de metacrilato y hay que preservarlo de una posible rotura por la compresión mecánica de los elementos predescritos que lo confinan.

Como último detalle para preservar la inalterabilidad de la muestra en toda su extensión, cuando el toma-muestras esté situado sobre la superficie donde se va a realizar la extracción y antes de comenzar con la aplicación de la fuerza axial, se introducirá por la boca superior del toma-muestras, hasta que repose en el suelo, un disco de plástico, para evitar transmisiones de vibraciones, de un diámetro 1/25 menor que el diámetro de la muestra a extraer y de un grueso de 1/15 del diámetro de la muestra a extraer, sobre dicho disco, se colocará un disco de acero de un diámetro igual al disco de plástico y de un grueso tal, que proporcione una presión sobre la muestra de 4,5 KPa (este valor fue desarrollado para un suelo minero, no saturado, bien estructurado, posiblemente con un límite líquido bajo y con un calificativo general de duro). Esta presión deberá ser revisada atendiendo a los distintos tipos de suelo donde se vaya a proceder, evitando siempre colocar un excesivo peso que pueda originar una detectable compactación o consolidación del suelo y por consiguiente una alteración de su estructura. Todo ello preservará que el suelo rompa su estructura en la capa o estrato superior o primaria, al provocar la incisión en el suelo por la cabeza cortante biselada.

El disco de acero, se forrará en su contorno circular y sobre todo en sus aristas, de una banda gruesa y suave, tipo fieltro, para proteger de ralladuras al envase de metacrilato durante el avance de éste respecto al disco; pues se ha de preservar también la facultad de transparencia total para la adquisición de posibles datos innovadores y puntuales, antes, durante y posteriormente al ensayo.

ES 2 340 834 B2

La manera más expedita para extraer el equipo muestreador, una vez obtenida la profundidad deseada, se logra con movimientos suaves con inclinación hacia uno y otro lado de la pared o foso de la perforación, precisamente, estos movimientos originarán en el plano de corte la rotura de la estructura, que hasta ahora se había preservado, entre la columna envasada y la proyección de la columna imaginaria que quedará en la masa de suelo de la cual se está extrayendo la muestra; ello y mediante una cuerda amarrada al toma-muestras y con fuerza manual o utilizando el husillo del trípode en forma inversa o ascendente, se desplazará verticalmente el toma-muestras hasta la superficie.

El conjunto de extracción permite desacoplarse paso a paso, de manera que se pueda acceder directamente al tubo de envasado en el interior del toma-muestras y prepararlo sin riesgos de deterioro o alteración para su transporte y almacenamiento, de acuerdo con una segunda característica de la invención.

De acuerdo con dicha segunda característica de la invención, el tubo envasado que contiene la muestra inalterada de suelo se prepara para el transporte mediante un conjunto de piezas que garantizan su conservación y almacenamiento hasta el momento de preparar el ensayo en el laboratorio.

Previamente al inicio de montaje de elementos de la segunda característica, se desmontan del toma-muestras y por el orden de citación, los siguientes elementos de la primera característica: cabeza superior, el anillo reten del tubo de envasado, la pesa, y por último se desacopla desenroscando, el tubo secundario del primario y se extrae el secundario del resto del conjunto, dejando libre la mitad superior del tubo de envasado.

Los elementos a ensamblar de la segunda característica, lo conforman una cabeza de transporte en el extremo superior, que penetra por el interior del tubo a tope con el suelo; está provista de una válvula de dos vías tanto para desalojar el volumen de aire desplazado durante su introducción, como para evitar pérdidas de humedad. Evidentemente dicha cabeza va provista también de una tórica diametral que imprime estanqueidad en el ajuste tangencial entre cabeza y tubo de envasado. Se consolida esta posición de contacto con el suelo, con un puntal de retención roscado axialmente sobre la cabeza en cuestión y que penetra por su otro extremo en una segunda cabeza en el brocal superior del tubo, la cual se fija a dicho tubo con cinta adhesiva; un tornillo de ajuste que rosca, desde el exterior, en la cabeza del brocal, a través de su avance transmite una cierta presión al puntal y este a su vez a la cabeza, que en contacto con el suelo garantiza la permanencia inalterada de la estructura de la muestra envasada.

Con el extremo superior del tubo asegurado, se procede con el extremo inferior para terminar de liberar el tubo de envasado con la muestra, del resto de elementos de la primera característica, como son la cabeza inferior de corte biselada y tubo primario del toma-muestras. En esta operación se analizará el método a utilizar, según el tipo de suelo extraído, para impedir la rotura de la muestra que está confinada por la cabeza de corte, por el estrato o plano de intersección con el extremo inferior del tubo de envasado. Si esta operación se logra, se procederá a cortar por métodos tradicionales el exceso de muestra sobrante que excede del tubo de envasado.

Posteriormente, en el extremo inferior se ajusta una base plástica provista por una tórica, que impide tanto la pérdida de humedad como la desestructuración de ese extremo de la muestra, ambas, premisas fundamentales para presumir de una alta inalterabilidad de la muestra. Por último la base inferior se fija al tubo con cinta adhesiva. Puntualizar la incorporación de un disco de papel de filtro, en cada extremo de la muestra, antes de colocar el elemento que la confinará, para evitar la adherencia del suelo en estas superficies en el momento de extraer los elementos descritos que la confinan, para proceder a la fase de ensayo.

Sobra comentar el cuidado a imprimir en el transporte y su posterior almacenamiento, de las vibraciones, por obvias acomodaciones y fracturas de un suelo que debe prevalecer, inalterado. También es obvio, prevenir la muestra de rayos solares e incluso de luz indirecta, así como de considerables cambios ambientales de temperatura respecto de la masa que ha sido extraída, pues todos estos agentes, cada uno a su nivel, pueden elevar la temperatura de la humedad en el suelo envasado y generar una presión interna por vapor de agua; para lo cual los cierres del envasado no están diseñados; además de la obvia alteración por transporte de masas en el interior de la muestra, a consecuencia del reacomodo del vapor de agua o humedad, en un suelo que en su ubicación primitiva no hubiera estado expuesto a esas fuentes de calor y por ello a esas alteraciones en su masa.

Una tercera característica de la invención, se ha concebido con un dispositivo para acoplar al tubo de envasado en el momento idóneo de la realización de ensayos de laboratorio sobre la muestra inalterada contenida en dicho tubo, al cual ya se le puede definir como *tubo definitivo de ensayo*. Para ello se acopla al tubo en la parte superior una cabeza plástica con tórica para proporcionar estanqueidad con el tubo de ensayo y provista de válvulas de dos vías que le confieren a voluntad comunicación con la humedad o presión exterior. Desde esta cabeza se suministra el agua para la simulación de gotas de lluvia, que se distribuyen de manera uniforme, sobre el área superficial de la columna de suelo. En la parte inferior se adapta una base plástica provista de un conjunto de anillos concéntricos que hacen el papel de un filtro de drenaje, y provista de una junta tórica y una brida que le confieren estanqueidad y amarre. El equipo de ensayo está listo, y se garantiza que está confinada una muestra inalterada en su máxima expresión.

De todo lo descrito se desprenden las ventajas que presenta el sistema en cuestión, respecto a otras realizaciones precedentes. A destacar que se obtienen columnas (perfiles) de suelo inalterado en un tubo que confina la muestra definitiva sobre la cual realizar una gran variedad de ensayos de laboratorio que simulen condiciones de campo. En esta invención se contempla específicamente la realización de ensayos de lixiviación para analizar la evolución temporal

ES 2 340 834 B2

de las propiedades físicas y químicas de un suelo contaminado en ciclos húmedo-seco tras la adición periódica de agua/líquido extractante.

El permitir obtener la muestra en un tubo interior removible sin alterar la muestra contenida da lugar a extraer muestras en serie sin la necesidad de ser transferidas a otro recipiente o tubo para realizar ensayos en el laboratorio en réplicas y posibilitan simular las condiciones *in situ* del suelo.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Breve descripción de los dibujos

Fig 1. muestra una vista general del equipo de extracción de suelos inalterados, realizado con el objeto de la presente invención, conformado por el conjunto de piezas para penetrar o deshojar en/el suelo y el marco de carga que imprime la fuerza axial de empuje, para la extracción de la muestra inalterada.

Fig 2. muestra una vista en sección transversal del módulo de transporte del tubo que contiene la muestra para prevenir riesgos de alteración o contaminación.

Fig 3. muestra una vista en sección transversal del dispositivo para ensayos de simulación en el laboratorio en la muestra inalterada de suelo.

Fig 4. muestra una vista en planta de la cabeza superior de suministro de agua, con sus accesos de agua y purgas de aire.

Fig 5. muestra una vista en planta de la cabeza inferior de suministro de agua, productora de la simulación de gotas de lluvia.

Fig 6. muestra una vista en planta de la base filtrante.

Realización preferente de la invención

Tal y como se puede observar en las figuras adjuntas, el sistema de extracción, transporte y preparación de ensayos en laboratorios de muestras de suelo inalterado está conformado por tres módulos, que en sí, tienen el objeto de mantener en condiciones inalteradas una muestra de suelo.

El equipo de extracción de suelo inalterado, figura 1, se ensambla a partir de dos tubos cilíndricos de confinamiento primario (1) y secundario (2), de acero inoxidable, donde en el extremo inferior del tubo primario (1) se enrosca una cabeza de penetración, cementada (4) que termina en un extremo biselado que facilita su penetración en la superficie del suelo, y en el extremo superior descansa un extremo del tubo de envasado (a la postre, tubo definitivo de ensayo) (3), el cual está construido en metacrilato transparente y que se introduce en el interior de los tubos de confinamiento. En este último extremo de la cabeza biselada (4), va alojada una tórica que hace la función de estanqueizar la unión entre cabeza biselada (4) y tubo de envasado (3), así como la de *silent-bloc*® para romper la rigidez de la fijación mecánica por elementos de acero y preservar la vida del tubo de envasado (3) en metacrilato.

El tubo secundario (2) está provisto internamente, en su extremo superior, de un anillo tipo tuerca-retén (6) que bloquea y fija, el tubo de envasado (3) en el interior del conjunto del equipo de extracción, figura 1, quedando este dispuesto para alojar la muestra progresivamente. En situación inicial de trabajo y posteriormente a un disco de plástico anti-vibración, se desliza una pesa (7) en acero y recubierta con un fieltro adhesivo en su periferia circular, hasta descansar ambos elementos en la superficie del suelo a extraer evitando así que el suelo se desestructure en superficie. En el extremo superior del tubo secundario (2) se acopla una cabeza de empuje (5) en acero, robusta y con tres huecos para observar en parte el proceso de extracción o envasado del suelo, y sobre la cual se aloja un rodamiento axial (14) que además de hacer de enlace con el marco de carga, origen de la fuerza de empuje de penetración, cumple la importante misión de romper el efecto de rotación originado por el husillo del marco de carga y el conjunto integrado por las piezas precitadas, preservando con ello de la rotura por rotación entre estratos de la estructura del suelo en su momento de envasado.

Como se muestra en la figura 1, el marco de carga está constituido por un husillo (8) y una estructura que forma un trípode que se levanta desde tres zapatas (11) en el suelo, para sujetar el husillo (8) verticalmente, y de otro lado soportar en las tres zapatas (11) un peso tal, que contrarresten la fuerza de empuje para la penetración del conjunto de extracción en el suelo. El husillo (8) se acopla por su extremo inferior, al rodamiento axial (14) por medio de la cabeza de conexión (15), este conjunto de piezas avanzan verticalmente por el giro axial del husillo, originado mediante una palanca de giro (13) que se acciona manualmente desde la cabeza de giro (12) ambos en el extremo superior del husillo (11), generando finalmente una fuerza de empuje.

ES 2 340 834 B2

El trípode está constituido por un plato de amarre (10) fabricado en acero, en el que está anclada la tuerca del husillo (8), y cuenta con tres tubos guía superiores (16), que en situación de montaje alojan y redireccionan los extremos superiores de los tres puntales (9) del marco de carga, que se fijan mediante pasadores (18), así mismo los otros tres extremos inferiores de los puntales (9) se alojan en los tubos guía inferiores (17) enclavados en las zapatas (11) y asegurados por pasadores (18). Los tres puntales (9) disponen en cada extremo de una secuencia de 4 agujeros donde se enclavan los pasadores (18), la selección de uno u otro agujero permitirá aumentar o disminuir la altura y amplitud del marco de carga, así como salvar pequeñas pendientes.

Una vez extraída la muestra inalterada se desmonta el marco de carga, se retira la cabeza de empuje (5) que en posición inversa desenrosca la tuerca-retén (6), y se retira el tubo secundario (2), en estas condiciones se procede a preparar el tubo de envasado (3) con la muestra de suelo inalterada (21) para su transporte y almacenamiento mediante el módulo de la figura 2.

A continuación en la figura 2, una vez retirado el tubo secundario (2) se extrae la pesa (7) y el disco anti-vibración y se reemplaza por la cabeza de transporte (20) fabricada en plástico y que penetra con una ligera presión, debido a la junta tórica que le brinda estanqueidad, está provista de una válvula de dos vías (23) para desalojar el aire a medida que penetra o se extrae la cabeza (20); ésta se inmoviliza mediante un puntal de retención (24) que se acopla a una cabeza de amarre (22), en acero, que se encaja y fija en el extremo superior del tubo de envasado (3), un tornillo de ajuste (25) roscado desde el exterior en la cabeza de amarre (22) y accionado por una palanca de giro (26), contacta con el puntal (24) e imprime, a través de él, una ligera presión a la cabeza de transporte (20) impidiendo la desestructuración de la muestra en ese extremo. A continuación puede ser desenroscado el tubo primario (1) de la cabeza de penetración (4), se extrae con cuidado el tubo de envasado (3), una vez cortado el suelo sobrante y enrasado con el extremo inferior del tubo de envasado, se ajusta a presión la base plástica (19) que está provista por una junta tórica para garantizar la estanqueidad durante el transporte y almacenamiento, por último, la base se asegura al tubo con cinta adhesiva.

Para continuar con los ensayos en el laboratorio sobre la muestra inalterada (21) se requiere el montaje del dispositivo de ensayos mostrado en la figura 3. En el extremo superior del tubo de envasado, ahora ya, definitivo de ensayo (3) se introduce a presión un conjunto de accesorios que permiten suministrar un volumen de agua de forma homogénea sobre el área superficial del suelo. Para ello se ensamblan una cabeza superior de suministro de agua (29) fabricada en plástico y que se detalla en la figura 4, provista de una válvula de dos vías (31) para la entrada de agua desde una bomba peristáltica, y una cabeza Inferior (30) fabricada en plástico y provista con pequeños orificios que simulan gotas de lluvia, como se detalla en la figura 5. El extremo inferior del tubo definitivo de ensayo (3) está formado por una base plástica (27) que hace las veces de un colector de líquidos y que aloja en su interior un conjunto de anillos concéntricos (28) que hacen la función del filtrado y que se detallan en la figura 6, los cuales permiten el drenaje. Mediante una válvula de dos vías (33), colocada en la base (27), se extrae el líquido que atraviesa la muestra de suelo inalterada. La base (27) se introduce a presión y mediante una junta tórica (32) se garantiza un sellado estanco a los líquidos, por último, una brida metálica (34) fija dicha base al tubo definitivo de ensayo (3).

A partir del dispositivo montado en la figura 3 se hace evidente que puede realizarse simultáneamente un seguimiento a lo largo del tiempo de los cambios físicos y químicos en el suelo y lixiviados desde una muestra de suelo inalterada sometida a un tratamiento ó ensayo según los objetivos planteados.

En resumen, el principio de funcionamiento del sistema radica en un procedimiento integrado por tres conjuntos de piezas que permiten la extracción, envasado, transporte, almacenamiento y montaje para ensayos de lixiviación y evaluación de la cinética, movilidad de contaminantes, evolución de la composición del suelo en monolitos inalterados de suelo/residuos/sedimentos:

(a) Sistema de extracción y envasado: está compuesto por tubos cilíndricos de acero que se unen por una rosca para conformar la carcasa que aloja el tubo de envasado en metacrilato dentro del que se alojará el suelo. En su parte inferior se adapta una cabeza roscada que hace de tope para el tubo de metacrilato, y termina en bisel para facilitar la introducción de todo el conjunto al suelo mediante movimientos suaves, continuos etc. En la parte superior de la carcasa se acopla una tapa de acero, sobre la cual se encaja un rodamiento axial en el que asienta un husillo que proporciona la fuerza de empuje de penetración.

(b) Módulo de transporte y almacenamiento.

(c) Dispositivo para ensayos de laboratorio que simulan condiciones de campo.

REIVINDICACIONES

5 1. Sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de muestras de suelo inalterado para ensayos en laboratorio que comprende medios de extracción de los del tipo destinado a insertarse en el suelo mediante una fuerza axial de compresión, y dentro del cual, un tubo aloja y envasa la muestra de suelo a extraer; medios de transporte y almacenamiento, y medios de preparación de la muestra inalterada para ensayos de simulación que se **caracteriza** porque

10 dichos medios de extracción de muestras inalteradas de suelo comprende una carcasa (1, 2), una cabeza (5) configurada para soportar el conjunto que imprime la fuerza de empuje para que penetre el equipo en el suelo, y una base cortante (4) configurada para que el suelo se aloje en un tubo interior (3) que envasará la muestra inalterada;

15 en donde dichos medios de transporte y almacenamiento están conformados por el tubo de envasado (3) que aloja la muestra inalterada, configurada para proteger la muestra de alteraciones mediante una cabeza de transporte (20) provista de una válvula de paso (23) que permite la salida del aire desplazado por ésta, a medida que desciende hasta alcanzar contacto con el suelo inalterado, y formado también por una base que reemplaza a la base cortante (4) y que está provista de una junta tórica que imprime estanqueidad al tubo de ensayo (3); y

20 en donde los medios de preparación de la muestra inalterada están configurados por una cabeza plástica (29) que se acopla en el exterior superior del tubo de envasado, ahora ya de ensayo, para simulación de lluvia, y una base filtrante (27) plástica en la que se apoya el tubo interior, constituida por una pluralidad de filtros concéntricos (28) que permiten el drenaje de líquidos.

25 2. Sistema de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la carcasa robusta está formada por dos tubos cilíndricos, uno primario (1) y uno secundario (2), una cabeza robusta perforada (5), una base semi-cónica biselada (4) y un tubo de envasado (3) interior que se ajusta en el seno de los tubos confinados y que aloja la muestra de suelo.

30 3. Sistema de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque el tubo de confinamiento secundario (2) está provisto de un anillo tuerca-retén (6) cilíndrico que se acopla de forma roscada y configurada para estabilizar el tubo de envasado interior (3) donde se aloja la muestra cuando se realiza la penetración en el suelo; y donde la base biselada (4) se enrosca al tubo de confinamiento primario (1) y en su terminación ranurada se introduce una junta tórica que proporciona estanqueidad y una fijación flexible, al tubo de envasado (3) en su parte inferior, de modo tal que dicho tubo no se desplace y el suelo se incorpore progresivamente dentro del mismo sin alteración.

35 4. Sistema de acuerdo con las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la cabeza de empuje (5) que está situada en el extremo superior del conjunto y configurada para servir de apoyo a un conjunto de piezas que conforman el marco de carga que imprime una fuerza axial y no rotativa, en donde dicho conjunto de piezas está compuesto por un rodamiento (14) que permite el empuje axial y rompe el movimiento rotatorio de un husillo (8), origen de la fuerza o empuje, que se hace girar manualmente con una palanca de giro (13) y un conjunto de piezas que forman un trípode.

40 5. Sistema de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende una cabeza biselada (4) configurada para abrir el camino para que el suelo penetre hacia el tubo de envasado (3) que va alojando las muestras de suelo de forma progresiva, continua y uniforme hacia la profundidad deseada.

50

55

60

65

FIG. 1

FIG. 4

FIG. 5

FIG. 6

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 340 834

⑫ Nº de solicitud: 201030154

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 05.02.2010

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4946000 A (GIBSON et al.) 07.08.1990, columna 2, línea 56 - columna 4, línea 52; figuras.	1-3,5
A	US 5505098 A (TURRIFF et al.) 09.04.1996, columna 4, línea 20 - columna 6, línea 15; columna 7, línea 25 - columna 8, línea 12; figuras.	1
A	US 2662395 A (BRAZIER et al.) 15.12.1953, columna 2, línea 25 - columna 4, línea 73; figuras.	1
A	US 4276778 A (HAM et al.) 07.07.1981, columna 6, línea 46 - columna 7, línea 31; figuras.	1,5
A	US 4336849 A (HUG et al.) 29.06.1982, columna 3, línea 4 - columna 5, línea 16; figuras.	1-2,4-5
A	FR 1107204 A (SOL ESSAIS) 29.12.1955, página 2, línea 1 - página 3, columna 1; figuras.	1,5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

12.05.2010

Examinador

J. Angoloti Benavides

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

E21B 25/12 (2006.01)

E21B 25/00 (2006.01)

G01N 1/08 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.05.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-5	SÍ
	Reivindicaciones		NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4946000 A	07-08-1990
D02	US 5505098 A	09-04-1996
D03	US 2662395 A	15-12-1953

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un sistema de extracción, envasado, transporte, almacenamiento y preparación de muestras de suelo inalterado para ensayos en laboratorio, que comprende medios de extracción, medios de transporte y almacenamiento y medios de preparación de la muestra, siendo algunos elementos comunes a los tres medios, como por ejemplo un tubo de envasado.

En reivindicaciones dependientes se precisan otros componentes del sistema, y el mecanismo de hincado en el suelo.

Sistemas de extracción y envasado de muestras de suelo similares al reivindicado son conocidos de D01, entre otros documentos.

D01, citado por el solicitante como estado de la técnica más cercano, divulga un sistema que comprende dos tubos alineados que forman una carcasa (12) dentro de la cual se sitúa un tubo interior (18) que recibe la muestra. El tubo interior se centra por medio de un anillo estabilizador (33) dentro de la carcasa (12), la cual comprende una base cortante (40) y una cabeza de empuje en su primer extremo (16) que se puede conectar al equipo de perforación (columna 4, líneas 25-29). El tubo exterior puede estar formado de cualquier cantidad de tubos acoplados según se desee.

Este sistema no comprende medios de transporte, ni medios de preparación de muestras según la reivindicación independiente.

Los medios de transporte son conocidos de D02, en el que la muestra se extrae con un cartucho que comprende un pistón que permite la salida del aire a través de su eje y un cierre en el extremo inferior con una junta de estanqueidad.

Finalmente, también son conocidos los medios de preparación de muestras, propios de cada familia de ensayos en concreto. Así, en D03 se observa una cabeza (12,24) superior con una abertura (14,25) para introducir agua, la cual es difuminada por una rejilla (15,26) simulando lluvia. En la base se fijan medios filtrantes (11,21,22). Estos medios no se disponen de forma concéntrica, pero no se aprecia ningún efecto sorprendente en la configuración reivindicada sobre la divulgada.

Por lo tanto, en el estado de la técnica se presentan todas las características de la invención, aunque en documentos diferentes. Sin embargo, se considera que las características de cada grupo de medios no resultan en una mera yuxtaposición, en tanto utilizan elementos comunes, y en consecuencia la invención según la reivindicación independiente no resulta de una combinación evidente y tendría novedad y actividad inventiva. De forma subsidiaria, todas las reivindicaciones dependientes también.

Por todo ello, se concluye que la reivindicaciones 1 a 5 poseen novedad y actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la Ley 11/1986 de Patentes.

A. Faz Cano, A.R. Mermut, J.M. Arocena & R. Ortiz Silla
(Chief Editors)

LAND DEGRADATION AND REHABILITATION

– Dryland Ecosystems –

ADVANCES IN GEOECOLOGY 40

IUSS – UISS – IBU

A Cooperating Series of the
International Union of Soil Science (IUSS)

ISBN 978-3-923381-54-8 US ISBN 1-59326-247-7

Cover photo: Soils degraded and polluted by heavy metals in Mazarron Mining District, Murcia, SE Spain

Editorial Board

Angel Faz Cano
Joselito M. Arocena
Ahmet R. Mermut
Roque Ortiz Silla
José Alberto Acosta Avilés
Dora María Carmona Garcés
Silvia Martínez Martínez
María Ángeles Muñoz García
Andrea Zanuzzi Gotta

Managing Editor "Advances in GeoEcology":

Margot Rohdenburg

Additional editing contributed by Simon Berkowicz, Jerusalem

© Copyright 2009 by CATENA VERLAG GMBH, 35447 Reiskirchen, Germany

All rights are reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without prior permission of the publisher. This publication has been registered with the Copyright Clearance Center, Inc. Submission of an article for publication implies the transfer of the copyright from the author(s) to the publisher.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the internet at <http://dnb.ddb.de>.

ISBN 978-3-923381-54-8, US-ISBN 1-59326-247-7

A. Faz Cano, A.R. Mermut, J.M. Arocena & R. Ortiz Silla
(Chief Editors)

LAND DEGRADATION AND REHABILITATION

– Dryland Ecosystems –

ADVANCES IN GEOECOLOGY 40

IUSS – UISS – IBU

A Cooperating Series of the
International Union of Soil Science (IUSS)

ISBN 978-3-923381-54-8 US ISBN 1-59326-247-7

IUSS - UISS - IBU

ESSC EUROPEAN
SOCIETY for
SOIL
CONSERVATION

ies
Institute for
Environment and
Sustainability

ECAAF
European Conservation Agriculture Federation

AEACSV
Asociación Española de
Agricultura de Conservación
Suelos Vivos

Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cover photo: Soils degraded and polluted by heavy metals in Mazarrón Mining District, Murcia, SE Spain

Editorial Board

Ángel Faz Cano
 José Lito M. Arocena
 Ahmet R. Mermut
 Roque Ortiz Silla
 José Alberto Acosta Avilés
 Dora María Carmona Garcés
 Silvia Martínez Martínez
 María Ángeles Muñoz García
 Andrea Zanuzzi Gotta

Managing Editor "Advances in GeoEcology":

Margot Rohdenburg

Additional editing contributed by Simon Berkowicz, Jerusalem

© Copyright 2009 by CATENA VERLAG GMBH, 35447 Reiskirchen, Germany

All rights are reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without prior permission of the publisher. This publication has been registered with the Copyright Clearance Center, Inc. Submission of an article for publication implies the transfer of the copyright from the author(s) to the publisher.

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the internet at <http://dnb.ddb.de>.

ISBN 978-3-923381-54-8, US-ISBN 1-59326-247-7

Contents

Preface . . .

CHAPTER I

HISTORY, PERSPECTIVES AND CASES OF LAND DEGRADATION

<i>Hari Eswaran, Paul Reich, and Taweesak Veerasilp</i> Perspectives on Desertification During the Anthropocene	1
<i>Erhan Akça, Yılmaz Bal, Selim Kapur and Hari Eswaran</i> Human-Induced Late Holocene Degradation of the Asi (Orontes) Delta, Samandag, Southern Turkey	17
<i>Saturnino De Alba, María Alcázar, Carlos Lacasta and Gerardo Benito</i> Water Erosion on Agricultural Lands in a Mediterranean Semiarid Climate in Central Spain	27
<i>Dora María Carmona, Ángel Faz Cano and José Lito M. Arocena</i> Accumulation of Organic Carbon from Pig Manure Added to Surface Soil in Mined Areas, SE Spain	37
<i>Endla Reintam, Jaanika Piuks and Jaan Kuht</i> Soil Compaction and Nutrient Uptake in an Agroecosystem, Estonia	53
<i>Roque Ortiz Silla, Pura Marín Sanleandro, Antonio Sánchez Navarro, Ana García Navarro and María José Delgado Iniesta</i> Evaluation of Salinity in the Fluvisols of the Vega Baja Region, SE Spain	63
<i>Attanda Mounon Igné</i> Impacts of Land Use on Chemical and Physical Characteristics of Soils in Collines, Benin	71
<i>José Alberto Acosta, Ángel Faz and Silvia Martínez Martínez</i> Evaluation of Land Degradation in an Area Affected by Different Management Systems, SE Spain	81
<i>M. Ángeles Muñoz García, Ángel Faz Cano</i> Soil-Plant Conservation in the Vicuña (<i>Vicugna vicugna</i>) Habitat in Apolobamba, Bolivia: Biodiversity in High Altitude Grasslands	97
<i>Gerhard Gerold</i> Different Land Use Impacts in Tropical Rainforests – Soil Degradation and Consequences for Land Rehabilitation –	109

A. Faz Cano, A.R. Mermut, J.M. Arocena & R. Ortiz (Editors)

Accumulation of Organic Carbon from Pig Manure Added to Surface Soil in Mined Areas, SE Spain

Dora Maria Carmona, Ángel Faz Cano and Joselito M. Arocena

Abstract

Soils in mined areas of southeast Spain support little vegetation due to low soil organic matter (SOM) ($< 0.6 \text{ g carbon kg}^{-1} \text{ soil}$), low pH, high salinity and metal contents. Remediation may be possible by using the large volumes animal wastes generated by the economically-important pig production industry. This study presents the results of a leaching experiment to assess the retention and release of carbon (C) from pig manure (PM) addition to improve the properties of soils in mined areas. We excavated three columns (15 cm diameter and 35 cm length) from a representative soil in mined site. The columns were amended with single (7% by mass) and double doses of pig manure (PM), and leached weekly with distilled water for 21 weeks to simulate 3 years of rainfall events in the study area. Leachates were collected and analyzed for pH, electrical conductivity, redox potential, and contents of selected anions and metals. This study was limited to the changes in dissolved organic carbon (DOC) in both treatments (i.e., single and double doses) of PM. We also quantified the potential contribution of PM addition to the build-up of soil organic matter in mine soils. Results showed that after addition of PM on the surface soil, pH increased from 2.2 to 4.0 after 11 weeks (single dose) and to 5.2 at week 21 in soils amended with double doses of PM. DOC release decreased significantly between weeks 3 to 7 with a maximum value of 43 DOC mg L^{-1} and $35.5 \text{ mg DOC L}^{-1}$. At the end of experiment (week 21), both single and double doses had $\sim 15 \text{ mg DOC L}^{-1}$. This value was consistent with results of other studies in mine soils. The losses in C from added PM can be due to DOC and carbonic acid leachings and CO_2 emissions. The amount of C retained in the soil, or the residual total organic carbon, were 20% and 29%, respectively. These results suggest that addition of PM may help build up the SOM in mine soils. The initial accumulation of soil organic matter can transform mine soils into an environment hospitable to plant colonization and microbial community needed to establish physical stability. Pig manure amendment of mine soils can be an ecologically-sound practice to manage the large volume of wastes generated by the pig industry in southeast Spain.

Keywords: Mine soils, remediation, dissolved organic carbon, total organic carbon, leaching columns

Introduction

Mine tailings stored in mine silt ponds are residues from the extraction of metals such as lead (Pb) and zinc (Zn) during the long history of mining activities in southeast Spain. Surficial storage of these materials poses environmental risks from wind and water erosion, runoff and potential leaching of metals into the surface and groundwater (Evangelou and Zhang, 1995). An effective method to stabilize these materials is to establish a permanent plant cover. However, soils in mined areas are difficult to re-vegetate due to low pH, deficiencies of major nutrients and metal toxicities (Bradshaw and Johnson, 1992).

Our previous studies (Carmona et al., 2005; Conesa et al., 2006; Zanuzzi and Faz, 2006; Carmona et al., 2006) indicated that the major problems of revegetation of soils in mined areas included the following: metal concentrations, especially Zn and Pb, high enough to be phytotoxic, poor soil fertility with extremely low amounts of essential plant nutrient (such as nitrogen [N] and phosphorus [P]), poor physical properties and low pH.

For centuries, animal manure has been used to improve the fertility of soils and in the revegetation of disturbed soils (Walker et al., 2004). Organic amendments such as manure enhance N levels and increase N availability in many unfertile soils (Bradshaw, 1987). Soil organic matter improves nutrient retention by increasing cation exchange capacity (CEC), enhances the availability of nutrients (e.g., NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) and trace elements by mineralization, improves soil buffering capacity, chelates metallic ions and increases the availability of some nutrients, and decreases the toxicity of others (McBride, 1994; Stevenson, 1994).

Organic wastes are commonly used in tailing amendments because the addition of organic matter has beneficial effects both on the physical characteristics and the nutrient status of soils in mined areas. However, dissolved organic matter (DOC) in organic amendments may increase metal mobility including: 1) forming water soluble organo-metal complexes or chelates, and 2) reducing the soil pH and increasing metal solubility (Bradshaw and Chadwick, 1980; Guisquiani et al., 1998).

Low content of soil organic matter (SOM) is a characteristic of soils in mined areas because toxic levels of metals hinder soil biological activity, hence the accumulation of SOM. Amendments of soils in mined areas using materials with high organic matter such as pig manure (PM) will improve soil properties and may prevent metal toxicities (Viventsova et al., 2005; Ye et al., 2002). Pig manure addition has been reported to increase DOC through decomposition of added organic matter and/or by enhancing the solubilization of SOM (Bolan et al., 2004; Xiu-Zhen et al., 2008; Núñez-Delgado et al., 2002; Businelli, et al., 1999). Much of the organic C from organic amendments is degraded and transformed by microbial activity within 4-5 weeks (Schaumberg et al., 1980). A fraction of the applied C may pass into soil solution and may accumulate to increase SOM. The rate of SOM build-up depends on external environmental

factors such as temperature and precipitation and the physical/chemical characteristics of the soil (Kalbitz and Knappe, 1997; Temminghoff et al., 1997).

The use of PM to reclaim soils in mined areas in southeast Spain is promising because the region includes the province of Murcia where more than 10% of pig production in Spain is located. The Murcia province generates an estimated 3.5 millions m^3 per year of waste residues from the pork industry (CAAMA, 2007). This generation of large volume of pig slurry continually increases with high demands for pork, and consequently creates disposal problem for many pig producers.

The objectives of this paper were to evaluate: 1) the retention of total organic carbon (TOC) in the surface soil and 2) the release of dissolved organic carbon (DOC) in leachates from soil amended with PM in undisturbed column experiments. We thus address two environmental problems in southeast Spain: 1) disposal of industrial wastes from pig production, and 2) reclamation of soil in mined areas.

Material and methods

Undisturbed column mine soil

Undisturbed soil columns were extracted using an apparatus based on Gavaskar (1999), Powell et al., (1998) and Park et al., (2002), and recent modifications by Carmona and Faz (2004) (Fig. 1). These columns were made of transparent methacrylate tubes (15 cm diameter and 60 cm length) with a base for a plastic ring filter and an artificial rain system at the top. Soil columns were taken from surface to a depth of 35 cm of three representative soils affected by mining activities in Mazarrón, Murcia. These areas have been mined for metals since the Roman occupation but intensive extractions of Pb and Zn ores took place between 1962 and 1991.

Column leaching experiment

The leaching column experiment was based on studies by Mihaljevic et al., (2004), Ashworth and Alloway (2004), Doye and Duchesne (2003), Ciccu et al., (2003), Camobreco et al., (1996), and recommended by ISO/DIS 18772, (2006). Three columns were amended with a single ($3,750 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$) dose and a second dose was added to two columns after 11 weeks. The applied dose was calculated from the $3,580 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, the mean nitrogen (N) content of soils in the study area, and the agronomic rate of N-requirement estimated at $170 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ (Directive 91/676/CEE, 1991). Pig manure amendment was incorporated with the mine soil in the first 10 cm of the column. The PM materials used in the study were taken from a dry pond in a farm located in Fuente Álamo-Murcia.

Prior to leaching, the column was saturated from the bottom using distilled water at a rate of 8 mL h^{-1} applied using a peristaltic pump. The column remained saturated for 24 h to keep the oxygen content at a minimum and to reach a steady state. We used silica sand for efficient flow distribution.

Fig. 1: (A and B) Apparatus used to extract undisturbed soil columns. (C) Laboratory set-up of column leaching experiment.

Leaching was carried out weekly using an equivalent of 50 L m⁻², typical of a critical rainfall event in the study area. A 2-cm maximum hydraulic head was maintained above the soil surface during the leaching process. At the end of week 7, we had applied a total equivalent of 350 mm water corresponding to the annual precipitation in the region. The experiment was carried out for 21 weeks: weeks 1 to 21 for single dose and weeks 12 to 21 for double doses. Leachates were collected each week and filtered with a Whatman n° 42 paper, and filtrates were refrigerated at 5°C while awaiting chemical analysis. Results presented in this paper are limited to total organic carbon (TOC) in soils and DOC contents in leachates.

Analytical methods and statistical analysis

Selected chemical properties of soils and PM were determined following the methods for soil and PM analyses. Soil pH and redox potential (Eh) were measured in 1:1 water extracts for soils, and 1:5 for PM (Peech, 1965), electrical conductivity (EC) in 1:5 water extracts (Bower and Wilcox, 1965), and TOC was measured using a SSM-5000A Shimadzu (Kyoto-Japan) analyzer. Total DOC in the leachates without acid preservation was quantified with a TOC-V-CSH Shimadzu total organic carbon analyser. We used one-way analysis of variance (ANOVA) to compare the chemical composition of soils and leachates from columns subjected to single and double doses of PM amendments.

Results and discussion

Properties of pig manure and soils before experimentation

Selected properties of mine soil and PM are presented in Table 1. The mine soil was strongly acidic (pH: 2.2), while PM was slightly alkaline (pH: 7.8). EC for both mine soil and PM was moderately saline, 14.3 dS m⁻¹ and 9.3 dS m⁻¹, respectively. Total contents of metals were higher in mine soils than PM. Zinc was the highest water soluble metal extracted in both PM and mine soils. The textural class of mine soil was silt loam, (FAO-ISRIC-ISSS, 1990) with the following particle sizes: clay - 5.9%, fine silt - 29%, coarse silt - 31% and sand - 34%.

Table 1: Selected properties of mine soil and pig manure.

		pig manure	mine soil		pig manure	mine soil		pig manure	mine soil
pH H ₂ O		7.79	2.21	total metals, mg kg ⁻¹			water-soluble metals, mg kg ⁻¹		
EC	dS m ⁻¹	9.31	14.32	Cd	1.10	3404	Cd	0.104	10.89
Eh	mV	126	520	Cu	1212	9650	Cu	0.174	40.19
Moisture	%	13.5	4.0	Pb	68.08	234	Pb	0.657	8.35
Total nitrogen	g kg ⁻¹	28.1	0.1	Zn	972	14.7	Zn	12.14	1763
TOC	g kg ⁻¹	340.5	0.75						
CaCO ₃	%	5.7	0						

EC: electric conductivity; Eh: redox potential; TOC: total organic carbon

The low pH of mine soil is often attributed to hydronium ions generated from the oxidation of pyritic materials in mine wastes (Evangelou and Zhang, 1995). Low contents of N and TOC indicate that mine soil has poor soil fertility, which restricts plant growth (Johnson et al., 1994). Addition of PM may help increase the low pH of mine soil. Similarly, the C and N in PM can potentially increase SOM content in soils from mined areas.

Characteristics of pig manure-amended mine soil columns

Soil pH increased from 2.2 to 4.0 after 11 weeks (single dose) and to 5.2 at week 21 (double doses) in the 0-10 cm layer in amended soils. Reduction potential (Eh) was maintained at reducing conditions (290 and 170 mV, respectively, for weeks 11 and 21).

TOC increased significantly in week 11 to 18.94 g kg⁻¹ (~ 2,400 %) in single dose and to 16.65 g kg⁻¹ (~ 2,100%) in double doses. TOC in soils increased at a weekly rate of 2.0 g C kg⁻¹ (Table 2). This increase in TOC is quite significant because mine soil has a negligible amount of inherent TOC (<0.75 g TOC kg⁻¹ soil). TOC concentration in soils in double doses (16.6 g TOC kg⁻¹ soil) was slightly higher than single dose (13.8 g TOC kg⁻¹ soil). The increase in SOM after 21 weeks might be due adsorption to clays and iron oxides and/or growth

of the microbiological population. This build up of SOM has many beneficial effects to soil including increase in cation exchange capacity (CEC) and water holding capacity (Stevenson, 1994).

Table 2: Soil pH, EC, and TOC in soil amended columns in the experiment.

	n	pH	EC dS m ⁻¹	Eh mV	TOC g kg ⁻¹
Pig manure		7.79	9.31	126	340.5
Initial mine soil	3	2.21 (0.07)	14.32 (2.25)	520 (30)	0.75 (0.17)
W1	3	5.99 (0.29)a	2.57 (0.07)a	261 (35)a	16.64 (0.35)a
W11	3	3.98 (1.53)a	1.78 (0.14)b	292 (136)a	18.94 (6.90)a
W21 single	1	3.02	1.09	238	13.84
W21 double	2	6.34 (0.08)a	1.30 (1.21)ba	173 (52)a	16.65 (1.87)a

n: number of observations in a group. Single (W1-W21), Double (W12-W21). W: week number. Means followed by similar letter are not significantly different

Characteristics of leachates

DOC in leachates showed significant changes throughout the experiment (Table 3). The release curves of the DOC in leachates were similar in both single and double doses. The similarity in behaviour might be due to the high volume of leachates at the beginning of experiment and/or to flush removal of the most soluble organic matter fractions. In single dose, DOC was quickly released in weeks 1 to 4, and then decreased in week 7 week and attained a steady level of release after week 21. The constant DOC released rate was 10 mg DOC L⁻¹ and 15 mg DOC L⁻¹ for single and double doses, respectively. DOC was highest in week 3 leachates (43 mg DOC L⁻¹ and 35.5 mg DOC L⁻¹ in single and double doses, respectively). The weekly DOC release during the 21-week leaching in single dose was estimated at 0.61 mg DOC L⁻¹, R²=0.73 (Fig. 2). After the application of an additional dose in week 12, the DOC release in double dose was similar to single dose. However, the steady state weekly release rate was higher, at 1.9 mg DOC L⁻¹ (R²=0.79), than single dose applications.

These results suggest that the leaching of DOC through the soil column was spontaneous. There were losses of DOC through soil leaching process especially during weeks 1 to 7 after PM application. The amount of DOC in leachates in weeks 1 to 7 can be due to the removal of the most soluble organic matter fractions, and can be a function of the decomposition of organic substances from PM (Mats et al., 2007). The easily mobilised DOC normally consists of low molecular weight organic substances resulting from the degradation of organic matter. These easily oxidized organic materials are considered to be highly mobile and are prone for both chemical and microbial oxidation (Bolan et al., 2004).

The pH in leachates slightly increased from 1.8 to 2.6 after week 11 and to pH 2.9 at the end of the experiment (Table 3). The very high initial acidity in leachates can be due to the oxidation of pyritic minerals. Upon PM amendment, continuous leaching significantly reduced ($p < 0.05$) EC from 18.1 at week 1 to ~ 4.5 dS m⁻¹ at the end of experiment after week 21.

Fig. 2: Evolution of DOC release for single (n=3) and double (n=2) doses of pig manure-amended columns.

The concentration of DOC in the leachates significantly decreased in single dose (weeks 1-11). In double doses, the decrease in DOC to 15 mg L⁻¹ (0.94 mg kgsoil⁻¹) after week 21 was not statistically significant ($p < 0.05$) as compared with DOC at week 12, the time when the second dose of PM was applied.

Table 3: Selected properties of leachates in single and double doses of pig manure-amendment columns after 1 (W1), 11 (W11) and 21 (W21) weeks of leaching.

Leaching, week	n	pH	EC dS m ⁻¹	Eh mV	DOC mg L ⁻¹
W1	3	1.80 (0.08)a	18.13 (2.15)a	583 (24.9)a	25.25 (1.3)a
W11	3	2.57 (0.14)b	4.79 (0.33)b	412 (47)b	15.34 (1.6)b
W21 single	1	2.70	3.51	373	10.33
W21 double	2	2.87 (0.19)ba	4.26 (0.49)b	448 (59)b	15.00 (2.9)ba

n: number of observations in a group. Means followed by similar letter are not significantly different.

DOC release rates and TOC retention in soils

The accumulated release of DOC is the total amount of DOC released per mass of soil at a specified time (Sukreeyapongse et al., 2002). Figure 3 presents the cumulative DOC in leachates and TOC retained in soils with leaching time. Cumulative DOC release rate in single dose was higher than double doses resulting in higher TOC in the latter. The higher TOC in double doses is consistent with Jardine et al. (1989) who reported that a reduction in organic matter content increases (e.g., DOC) soil adsorption of organic matter. Jardine et al. (1989) found that physical mechanisms are involved in DOC adsorption and that hydrophobic organic solutes are preferably adsorbed by the soils rather than hydrophilic compounds. Consequently, hydrophilic molecules will accumulate in the soil solution because of their lower affinity to adsorption by the solid phase.

Fig. 3: Changes in dissolved organic carbon accumulated release and total organic carbon retained in soils with progressive leaching time. Single dose (weeks 1-11; $n=3$) and double doses (weeks 12-21; $n=2$).

DOC cumulative release in single dose showed linear relationships (Fig. 4). The DOC release increased by 0.02 g DOC per week, which is very low in comparison with the initial TOC applied (30 g TOC kg⁻¹). After 11 weeks, cumulative release of DOC was slightly higher in double doses (0.018 g week⁻¹) than single dose (0.011 g week⁻¹) (Table 4). We associate the weekly losses of organic carbon from PM to DOC losses in leachates, as CO₂ emissions or leaching as carbonic acid (McCracken et al., 2002).

The concentration of DOC in leachates at the end of the experiment had low values at ~15 mg DOC L⁻¹ in both single and double doses (Table 3). This DOC level in leachates is similar to results obtained from other studies (e.g., Urbanek and Horn, 2006) who reported 15–70 mg DOC L⁻¹ in some agricultural lands. Xiu-Zhen et al (2008) reported a maximum DOC concentration of 160 mg DOC L⁻¹ and minimum of 25 mg DOC L⁻¹ using Ca(NO₃)₂ as a leaching solution on column soil extracted from a previous plot experiment with PM-treated soil.

Mats et al. (2007) found a range DOC concentration between 40 and 140 mg L⁻¹ in leachates from soil columns treated with bark amendment. Riffaldi et al. (1998) reported a range between 0 and 10 mg DOC L⁻¹ for soils that are in batch equilibrium adsorption with farmyard manure.

Table 4: Mean rates of DOC cumulative release and TOC retention in soil in undisturbed columns amended with pig manure.

	n	DOC - cumulative release ¹			TOC remaining in soil ²		
		Rate g W ⁻¹	Initial g	R ²	Rate g W ⁻¹	Initial g	R ²
Single dose (W1-W11)	3	0.021	0.010	0.96	-1.029	35.28	0.27
Single dose (W12-W21)	1	0.011	0.225	0.99	-1.371	18.76	0.95
Double dose (W12-W21)	2	0.018	0.006	0.97	-3.923	47.71	0.90

Rate and initial release determined from slope and intercept of regression line: ¹ cumulated DOC vs time curves; ² remaining TOC vs time curves; w: weeks.

Fig. 4: Linear regression relationships between DOC accumulated release and TOC retained in soil vs leaching time. Single dose (weeks 1-11; $n=3$) and double doses (weeks 12-21; $n=2$).

The sorption behaviour of organic matter added to soils depends on other properties of soil such as pH. Temminghoff et al. (1997) reported a more

complete adsorption of DOC added to soil columns at acid rather than neutral pH. Increasing the soil pH tends to decrease the soil-adsorption due to the repulsion between associated increases in a negative charge on the DOC molecules and many soil surfaces (Römken et al., 1996). The semi-quantitative content of iron oxides (i.e., goethite + hematite) in soils used in the study was ~2.0%. These minerals are known to possess active sites for DOC sorption.

Gu et al. (1994) reported that 72 to 92% of DOC sorbed to Fe oxides was irreversibly bound. In as much as Fe and Al oxides and hydroxides are the most important sources of variable charge in soils, DOC adsorption can be related quantitatively to the Fe and Al oxide/hydroxide content of the soil (Moore et al., 1992). As the leachates pH of the PM-amended columns was acidic. This suggests that organic matter adsorption onto the soil may have been low, thereby leading to the high degree of DOC leaching. Our results are in agreement with Römken et al. (1996) because at the end of the experiment (week 21), single dose had a pH = 3.0 with 20% TOC while double doses had pH = 6.3 and 29% TOC. The adsorption of organic matter on iron oxides (Tipping 1981; Gu et al., 1994), aluminum hydroxides (Parfitt et al., 1977; Davis 1982), and bulk soil (Jardine et al., 1989; Kennedy et al., 1996) have been shown to increase with decreasing pH as a result of increasing positive charges on hydroxyl functional groups.

Accumulation of added carbon in soil column

The fate of carbon from PM can be divided into TOC retained in soils, DOC in leachates and CO₂-evolved from microbial activities. In our study, the amount of C lost through microbial respiration (CO₂) was indirectly estimated from the carbon budget equation given by:

$$[\text{Total C in soil} + \text{C in PM}] = [\text{TOC remaining in soil}] + [\text{C cumulative loss in leachates as DOC}] + [\text{TOC lost as CO}_2] \quad (1)$$

After 11 weeks, we estimated a mean SOM retention for single doses of 22.1 g TOC or 75% of added organic matter (Table 5). In double doses, the TOC retained in soil was two times higher (0.6 kg TOC m⁻²) than single dose (0.3 kg TOC m⁻²). A significant loss by CO₂ emission was observed in week 21 in double doses as compared to single dose. The amount of TOC remaining after week 21 was not significantly different between the different columns.

Microbial decomposition processes are known to influence the release of DOC in soils. Christ and David (1996) and Davidson et al. (1987)[not in references] stated that water-extractable organic carbon is 'almost certainly available', and is the immediate substrate for microorganisms.

Our result suggests that losses of soluble organic matter such as DOC leaching are very low during a simulated leaching experiment, which was equivalent to 3 –years of rainfall in the area. The potential accumulation of TOC in the soil was a function of the removal of DOC and CO₂ emissions and activities of microorganisms. In addition, DOC sorption on mineral surfaces rather than DOC mineralization to CO₂ is another process responsible for

maintaining low DOC concentrations in the soil (Kaiser and Guggenberger, 2000). Once there is a sufficient amount of SOM, mine soils will have an environment hospitable to various ecosystems, including plant colonization and a microbial community needed for its physical and chemical stability.

Table 5: Carbon balance at the end of 1, 11 and 21 weeks of leaching of soil columns amended with pig manure (single and double doses)

	Single			Double	
	W1 (n=3)	W11 (n=3)	W21 (n=1)	W12 (n=2)	W21 (n=2)
TOC added initially, (g/column)	29.6	-	-	34.9	-
TOC remaining, g	29.6 a	22.1 ab	5.95 b	34.9 a	10.0 b
DOC cumulative release, g	0.01 a	0.23 b	0.33 b	0.02	0.17
TOC CO ₂ , g	0	7.29	15.82	0	24.7
% TOC remain	-	74.6	20.1	-	28.7
% DOC cumulative	-	0.8	1.11	-	0.5
TOC, kg m ⁻²	1.7	1.25	0.34	2.0	0.57

Within each dose and organic carbon parameter, means followed by different letters are significantly different ($p < 0.05$).

Conclusions

The results from the laboratory column experiments in soils amended with 7% and 14% (weight basis) PM show some potential benefits for improving the properties of soils in mined areas. Pig manure amendment increased TOC and the C:N ratio of mine soils. This is important because increases in SOM can initiate several important biochemical processes in the soil. Build-up of SOM can potentially increase the soil pH, nitrogen content and diminish metal mobility in mine soils. The low DOC cumulative release rates are additional findings to support the potential use of PM as an agricultural amendment to reclaim unproductive soils in several mining districts in southeast Spain. The low DOC release will prevent any untoward release of DOC into the groundwater.

The initial application of single dose (3,750 kg N ha⁻¹) of PM in mine soils can be safely left in the soil for 2 years. The resulting soil pH permits adsorption of DOC and allows for significant TOC retention to initiate accumulation of soil organic matter in mined soils. We recommend that subsequent applications of PM should take into account the newly-acquired level of SOM in the soil.

Our results imply that using PM can simultaneously provide an alternative solution to the challenges of waste disposal and the rehabilitation of unproductive soils in mined areas. Pig manure amendment of mine soils can be an ecologically-sound means of managing the large volume of wastes generated by the pig industry in southeast Spain. We propose that the use of PM as a soil amendment is an environmentally-friendly approach to waste disposal and at the same time might help serve as a long-time remediation program for mine soils.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the following institutions: Ministerio de Educación y Ciencia, Projects PTR1995-0973-OP-02-01 and CIT-310200-2007-92 and Fundación Séneca in Spain; Natural Sciences and Engineering Research Council and the Canada Research Chair program in Canada.

References

- Ashworth, D.J. and Alloway, B.J. (2004): Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environmental Pollution* **127**: 137-144.
- Bolan, N.S., Adriano, D.C. and de-la-Luz, María (2004): Dynamics and environmental significance of dissolved organic matter in soil. SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference 5-9 December, University of Sydney, Australia.
- Bower, C.A. and Wilcox, L. (1965): Soluble Salts. In: C.A. Black (ed). *Methods of Soil Analysis*. Soil Sci. Soc. Amer. pp 933-951.
- Boyle, M. and Fuller, W.H. (1987): Effect of municipal solid waste leachate composition on zinc migration through soils. *J. Environ. Qual.* **16**: 357-360.
- Bradshaw, A.D. (1987): The reclamation of derelict land and the ecology of ecosystems. In: W.R. Jordan III, M.E. Gilpin and J.D. Aber (eds.), *Restoration ecology: A synthetic approach to ecological research*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. pp. 53-74.
- Bradshaw, A.D. and Chadwick, M.J. (1980): *The Restoration of Land: the ecology and reclamation of derelict and degraded land*. University of California Press, Los Angeles, CA. 317 pp.
- Bradshaw, A.D. and Johnson, M. (1992): Revegetation of metalliferous mine waste: The range of practical techniques used in Western Europe. In: *Minerals, Metals and the Environment*. Institute of Mining and Metallurgy, London. 481 pp.
- Businelli, M., Altieri, R., Giusquiani, P.L. and Gigliotti, G. (1999): Complexation capacity of dissolved organic matter from pig slurry: A gel filtration and dialysis study. *Water, Air and Soil Pollution* **113**: 385-394.
- CAAMA - Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente (2007): D. G. Ganadería. Registro de Explotaciones Porcinas de la Región de Murcia.
- Camobreco, V.J., Richards, B.K., Steenhuis, T.S., Peverly, J.H. and McBride, M.B. (1996): Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science* **161** (11): 740-750.
- Carmona, D.M., Martínez, A., Martínez-Martínez, S. and Faz Cano, Á. (2005): Comparative column leaching tests in acidified soils after application of different organic and inorganic amendments. 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems. 3-7 October. Bordeaux, France.
- Carmona, D.M. and Faz, A. (2004): Potential use of anthropogenic wastes for remediation of contaminated lands by mining: laboratory column tests. In: Faz, A., Ortiz, R. and García, G. (editors), *Invited lectures and Abstracts*. Fourth International Conference on Land Degradation. Quaderna. September. Murcia, Spain. 436 pp.
- Carmona, D.M., Faz Cano, A. and Fisher, T.E. (2006): Heavy metal dynamic from representative mining silt ponds to a waterway in the Descargador area, Cartagena-La Unión, SE Spain. In *Proceedings of 18th International Soil Meeting (ISM) on "Soils Sustaining Life on Earth, Managing Soil and Technology"*. Kaya, C., Sönmez, O., Almaca, A., and Aydemir S. (Eds.) Volume I, Şanlıurfa, Turkey. pp. 184-190.

- Christ, M.J. and David, M.B. (1996): Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol. *Soil Biology & Biochemistry* **28**: 1191-1199.
- Ciccu, R., Ghiani, M., Serici, A., Fadda, S., Peretti, R. and Zucca, A. (2003): Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering* **16**: 187-192.
- Conesa, H., Faz, A. and Arnaiz, R. (2006): Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Unión mining district (SE Spain). *Science of the Total Environment* **366**: 1-11.
- Davidson, E.A., Galloway, L.F. and Strand, M.K. (1987): Assessing available carbon: Comparison of techniques across selected forest soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **18**: 45-64.
- Davis, A.D. (1982): Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**: 2381-2393.
- Directive 91/676/EEC (1991): Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. Ofc. J.L 375, 31.12. European Union, Brussels.
- Doye, I. and Duchesne, J. (2003): Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry* **18**: 119-1213.
- Evangelou, V.P. and Zhang, Y.L. (1995): A review – pyrite oxidation mechanisms and acid-mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **25**: 141-149.
- FAO-ISRIC-ISSS (1990): Food and Agriculture Organization – International Soil Reference and Information Centre. Guidelines for soil description. 3rd Edition (Revised). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 70 pp.
- Gavaskar, A. (1999): Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* **68**: 41-71.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L. and McCarthy, J.F. (1994): Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 38-46.
- Guisquiani, P.L., Concezzi, L., Businelli, M. and Macchioni, A. (1998): Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental Quality* **27**: 364-371.
- ISO/DIS 18772 (2006): Draft International Standard. Soil quality: Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials.
- Jardine, P.M., Weber, N.L. and McCarthy, J.F. (1989): Mechanism of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**: 1378-1385.
- Johnson, M.S., Cooke, J.A. and Stevenson, J.K.W. (1994): Revegetation of metalliferous wastes and land after metal mining. In: Hester, R.E. and Harrison, R.M. (Eds.), *Mining and its Environmental Impact. Issues in Environmental Science and Technology*, Royal Society of Chemistry, London, pp. 31-48.
- Kaiser, K. and Guggenberger, G. (2000): The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Org. Geochem.* **31**: 711-725.
- Kalbitz, K. and Knapp, S. (1997): Influence of soil properties on the release of dissolved organic matter (DOM) from the topsoil. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **160**: 475-483.
- Kennedy, J., Billett, M.F., Duthie, D., Fraser, A.R. and Harrison, A. F. (1996): Organic matter retention in an upland humic podzol. The effects of pH and solute type. *Eur. J. Soil Sci.* **47**: 615-625.

- Mats, L., Öborn, I. and Gustafsson, P. (2007): Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils. *Water Air Soil Poll.* **183**: 69-83.
- McBride, M.C. (1994): *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- McCracken, K.L., McDowell, W.H., Harter, R.D. and Evans, C.V. (2002): Dissolved Organic Carbon Retention in Soils: Comparison of Solution and Soil Measurements. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**: 563-568.
- Mihaljevic, M., Sisir, L., Ettle, V., Sebek, O. and Prusa, J. (2004): Oxidation of As-bearing gold ore a comparison of batch and column experiments. *Journal of Geochemical Exploration* **81**: 59-70.
- Moore, T.R., Desouza, W. and Koprivnjak, J.F. (1992): Controls on the sorption of dissolved organic carbon in soils. *Soil Sci.* **154**: 120-129.
- Núñez-Delgado, A., López-Periágo, E. and Díaz-Fierros-Viqueira, F. (2002): Pollution attenuation by soils receiving cattle slurry alters passage of a slurry-like feed solution. Column experiments. *Bioresource Technology* **84**: 229-236.
- Parfitt, R.L., Fraser, A.R. and Farmer, V.C. (1977): Adsorption on hydrous oxides III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* **28**: 289-296.
- Park, J.B., Lee, S.H., Lee, J.W. and Lee, C.Y. (2002): Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *Journal of Hazardous Materials* **B95**: 65-79.
- Peech, M. (1965): Hydrogen-ion activity. In: C.A. Black (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, EE.UU. **2**: 914-916.
- Powell, R.M., Blowes, D.W., Gillham, R.W. et al. (1998): *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. Research report. EPA/600/R-98/125. 94 p. <http://www.epa.gov/ada/reports.html>.
- Riffaldi, R., Levi-Minzi, R., Saviozzi, A. and Benetti, A. (1998): Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **69**: 113-119.
- Roberts, J.A., Daniels, W.L., Bell, J.C. and Burger, J.A. (1988): Early stages of mine soil genesis in a Southwest Virginia spoil lithosequence. *Soil Sci. Soc. J.* **52**: 716-723.
- Römkens, P.F., Bril, J. and Salomons, W. (1996): Interaction between Ca^{2+} and dissolved organic carbon: implications for metal mobilization. *Applied Geochemistry* Vol. **11**: 109-115.
- Schaumburg, G.D., LeVesque-Madroe, C.S., Sposito, G. and Lund, L.J. (1980): Infrared spectroscopic study of the water-soluble fraction of sewage sludge-soil mixtures during incubations. *J. Environ. Qual.* **6**: 47-52.
- Stevenson, F.J. (1994): *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd ed. Wiley, New York.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P.E., Strobel, B.W., Panichsakpatana, S., Magid, J. and Bruun Hansen, H.C. (2002): pH-Dependent Release of Cadmium, Copper, and Lead from Natural and Sludge-Amended Soils. *J. Environ. Qual.* **31**: 1901-1909.
- Temminghoff, E.J.M., Vander-Zee, S.E.A.T.M. and de Haan, F.A.M. (1997): Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **31**: 1109-1115.
- Tipping, E. (1981): The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**: 191-199.
- Urbanek E. and Horn R. (2006): Changes in soil organic matter, bulk density and tensile strength of aggregates after percolation in soils after conservation and conventional tillage. *Int. Agrophysics* **20**: 245-254.

- Viventsova, E., Kumpiene, J., Gunneriusson, L. and Holmgren, A. (2005): Changes in soil organic matter composition and quantity with distance to a nickel smelter: a case study on the Kola Peninsula, NW Russia. *Geoderma*, **127**: 216-226.
- Walker, D.J., Clemente, R. and Bernal, M.P. (2004): Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere* **57**: 215-224.
- Xiu-Zhen, H., Zhou, D.M., Chen, H.M. and Dong Yuan-Hua (2008): Leaching of Copper and Zinc in a Garden Soil Receiving Poultry and Livestock Manures from Intensive Farming. *Pedosphere* **18**(1): 69-76.
- Ye, Z.H., Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., and Wong, M.H. (2002): Evaluation of major constraint to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. *Chemosphere* **47**: 1103-1111.
- Zanuzzi, A. and Faz, A. (2006): Phytotoxicity of mining soils after six months operation of a remediation programme. In: *Proceedings, 18th International Soil Meeting on "Soils Sustaining Life on Earth, Managing Soil and Technology"*. Kaya, C., Sönmez, O., Almaca, A., and Aydemir S. Eds. Vol. II, Şanlıurfa, Turkey. pp. 796-799.

Addresses of authors:

Dora Maria Carmona**Ángel Faz Cano**

Grupo de Investigación Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas

Escuela de Ciencia y Tecnología Agraria

Universidad Politécnica de Cartagena

Paseo Alfonso XXIII, 52

30203 Cartagena, Spain

dora.carmona@upct.esangel.fazcano@upct.es**Joselito M. Arocena**

Canada Research Chair in Soil and Environmental Sciences

University of Northern British Columbia

Prince George, BC, V2N 4Z9, Canada

arocena@unbc.ca

Soil Biology

Irena Sherameti
Ajit Varma *Editors*

Detoxification of Heavy Metals

Springer

Soil Biology

Volume 30

Series Editor

Ajit Varma, Amity Institute of Microbial Technology,
Amity University Uttar Pradesh, Noida, UP, India

For further volumes:

<http://www.springer.com/series/5138>

Irena Sherameti • Ajit Varma
Editors

Detoxification of Heavy Metals

Springer

Editors

Dr. Irena Sherameti
Friedrich-Schiller Universität Jena
Institut für Allgemeine Botanik und
Pflanzenphysiologie
Dornburger Str. 159
07743 Jena
Germany
irenasherameti@yahoo.de

Prof. Dr. Ajit Varma
Amity University Uttar Pradesh
Amity Institute of Microbial Sciences
Noida Uttar Pradesh
Block A, Ground Floor, Sector 125
India
ajitvarma@aihm.amity.edu

Foreword

Many heavy metals are essential for all organisms, e.g. as active centres of enzymes. At higher than optimal concentrations, however, they become toxic. For non-essential metals, toxicity is observed above a range of tolerance. Because of the relevance of these phenomena for damage to nature in general and to humans in particular, heavy metal toxicity and mechanisms counteracting it in various ways are a subject of intensive research since many years (for a comprehensive recent review see, e.g. Küpper and Kroneck 2005).

Although I myself do not directly work on soil biology but on plant biology, I am writing this foreword because terrestrial plants certainly and heavily depend on the soil they are growing in. Thus, they suffer when this soil contains toxic compounds, such as excess levels of heavy metals. Such toxic heavy metal concentrations can have natural reasons; naturally heavy metal-rich soils are found in various locations around the world where metal ores come to the surface and decay due to weathering. A few examples of such locations are the Katangan copper belt in Kongo and Zaire (Duvigneaud 1958; Malaisse et al. 1999), nickel-rich serpentine soils in Cuba (Reeves et al. 1996), North America (Rajakaruna et al. 2009) as well as Sulawesi and New Caledonia (Proctor 2003) and some zinc and cadmium sites in Europe (Reeves and Brooks 1983). While these locations are usually not regarded as agriculturally relevant and usually no attempts are made to detoxify them (as it usually would be futile), the plants growing on them still have to detoxify the stream of nutrients they take up from such soils. This theme is dealt with in the Chaps. 3, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 17 and 19 of this book and is also a theme of my own research for many years.

In terms of soil detoxification, sites that originally had low heavy metal levels but were contaminated by human activity are the main targets for soil detoxification as the main theme of this book, in particular when they are otherwise attractive for agriculture. Such contaminations can have various reasons and can be found in many countries of the world although a common misconception is that this would be mainly a problem for poor countries. The most obvious reason for anthropogenic heavy metal contamination of soils is the presence of ore-mining or -refining industry nearby, where emissions of dust particles and leakage of contaminated water (e.g. from dumps and storages) are the main causes of environmental

ISSN 1613-3382

ISBN 978-3-642-21407-3

e-ISBN 978-3-642-21408-0

DOI 10.1007/978-3-642-21408-0

Springer Heidelberg Dordrecht London New York

Library of Congress Control Number: 2011934686

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011

This work is subject to copyright. All rights are reserved, whether the whole or part of the material is concerned, specifically the rights of translation, reprinting, reuse of illustrations, recitation, broadcasting, reproduction on microfilm or in any other way, and storage in data banks. Duplication of this publication or parts thereof is permitted only under the provisions of the German Copyright Law of September 9, 1965, in its current version, and permission for use must always be obtained from Springer. Violations are liable to prosecution under the German Copyright Law.

The use of general descriptive names, registered names, trademarks, etc. in this publication does not imply, even in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and therefore free for general use.

Printed on acid-free paper

Springer is part of Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Chapter 6

Reclamation of Contaminated Mine Ponds Using Marble Wastes, Organic Amendments, and Phytoremediation

Dora M. Carmona, Raúl Zornoza, Ángel Faz, Silvia Martínez-Martínez, and Jose A. Acosta

6.1 Introduction

Mining activities in the Region of Murcia – SE Spain, which started 2,500 years ago and ended in the 1990s, generated several tailing ponds, which store residues from the extraction of lead and zinc (Pb/Zn). These tailing ponds contain materials of high Fe-oxyhydroxides, sulphates, and elevated contents of potentially leachable heavy metals (mainly Cd, Pb, Cu, and Zn) due to extreme acidic conditions. Since a long time those mine residues have been transported downstream during periods of high flow, erosion is evident in these areas, causing migration of pollutants into surface and ground water. These metal-contaminated soils also contribute to human

D.M. Carmona

Sustainable Use, Management, and Reclamation of Soil and Water Research Group. Department of Agrarian Science and Technology, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena, Murcia, Spain

Universidad Pontificia Bolivariana, Environmental Research Group, Circular 1ª #70-01, Medellín, Colombia

R. Zornoza • Á. Faz (✉) • S. Martínez-Martínez

Sustainable Use, Management, and Reclamation of Soil and Water Research Group. Department of Agrarian Science and Technology, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena, Murcia, Spain
e-mail: angel.fazcano@upct.es

J.A. Acosta

Sustainable Use, Management, and Reclamation of Soil and Water Research Group. Department of Agrarian Science and Technology, Technical University of Cartagena, Paseo Alfonso XIII, 52, 30203 Cartagena, Murcia, Spain

Institute for Biodiversity and Ecosystem Dynamics, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, The Netherlands

I. Sherameti and A. Varma (eds.), *Detoxification of Heavy Metals*, Soil Biology 30, DOI 10.1007/978-3-642-21408-0_6, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011

and animal metal exposure, through food chain transfer or inhalation of wind-blown dust (Pierzinski 1997). In terms of stabilizing metal contaminated mine sites, a lower metal concentration in vegetation shoot is preferred, in order to prevent metal from entering the ecosystem through food chain (Pichtel et al. 2000). Thus, efforts are needed for long-term reclamation of these contaminated areas to stabilize soil metals, create a structured soil, promote cover vegetation, and avoid health risks in the ecosystems.

In response to a growing concern for human health and environmental quality, many technologies have been developed to treat and remediate metal-contaminated soils. One of the remediation options gaining considerable interest over the last decade is the *in situ* immobilization of metals using metals immobilizing agents (Vangronsveld and Cunnungham 1998). Thus, the transformation of metals into harmless species or their removal in a suitable recycled mineral form such as carbonates using marble wastes or lime (Geebelen et al. 2003) is a possible solution for the remediation of a mining area. In addition, incorporation of organic amendments into contaminated mine soils has been proposed as feasible, inexpensive, and environmentally sound disposal practice, as generally such wastes can improve soil physical and chemical properties, and contain nutrients beneficial to initialize plant colonization (Barker 1997), favoring the reactivation of biogeochemical cycles and the natural establishment of vegetation. The increment in vegetation cover reduces or even prevents the dispersion of the contamination through wind and water erosion, and improves the aesthetic value of formerly bare areas (Vangronsveld and Cunnungham 1998). Besides, vegetation itself may contribute to metal immobilization processes through biological activities in the production of organic matter (Bouwman and Vangronsveld 2004), an emerging technology called phytostabilization.

Although there is a general consensus that efficiency of soil remediation also depends on the presence and activity of microorganisms, the long-term ecological consequences of inorganic and organic amendments for these features have received little attention (Mench et al. 2006). Biochemical properties may indicate the potential of a soil to sustain microbiological activity, which can be used to assess the effectiveness of a soil remediation process (Pérez de Mora et al. 2005). In this sense, soil enzymes have been reported to be highly sensitive to heavy metals, and, therefore, have been recommended as standard biochemical indicators to assess quality of heavy metal-polluted soils (Hinojosa et al. 2004).

The main objective of this study is to evaluate of the long-term effectiveness of different inorganic and organic amendments for remediation of contaminated mine soils by means of (1) monitoring the evolution of some physicochemical properties and availability of heavy metals, (2) determination of soil quality using biochemical properties as indicators, and (3) assessing the establishment of spontaneous vegetation and bioaccumulation of heavy metals in plants in order to avoid the risk of mobility in the food chain.

6.2 Material and Methods

6.2.1 Study Site

The study was conducted in the Region of Murcia (SE Spain), in the Cartagena-La Unión Mining District, which covers an area of $\sim 50 \text{ km}^2$ with an elevation range from 0 to 110 m asl (Fig. 6.1). Great mining activity has been carried out for more than 2,500 years, the activity being stopped in the nineties. The climate of the area is semiarid Mediterranean, with annual average temperature of 18°C and mean annual rainfall of 200–300 mm. Two tailing ponds generated by mining activities were selected: El Lirio (L) and Brunita (B), representative of the 85 rest of existent tailing ponds in this Mining District. This mining area was an important center for the extraction of mineral ores such as sphalerite $[(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}]$, galena (PbS) , and pyrite $(\text{Fe}^{2+}\text{S}_2)$.

6.2.2 Field Experimental Set-Up

Twenty field plots (4 m^2) were established in 2004 in a completely randomized design to evaluate influence of the combined additions of industrial and organic wastes in soil development in tailing ponds. Two different organic amendments were used to reclaim the soils, pig manure (P), and sewage sludge (S). In addition, three different doses per amendment were applied. Thus, the treatments were: Untreated contaminated soil (C), soil treated with pig manure at dose 1 (P1), dose

Fig. 6.1 Study site and images of El Lirio tailing pond during the application of amendments (above) and 5 years after application (below)

2 (P2), and dose 3 (P3); and soil treated with sewage sludge at dose 1 (S1), dose 2 (S2), and dose 3 (S3). For pig manure, doses were 2.5, 5, and 10 kg per plot, respectively. For sewage sludge, doses were 1.99, 3.98, and 7.97 kg per plot, respectively. Marble waste was added at 22 kg per plot in all plots except for the control. Calcium carbonate from marble waste was applied to correct the acidity in the mine soils. The particle size distribution in marble waste was 26% <2 mm and the rest from 2 to 5 mm in size. Marble waste came from marble industry located in Cehegín (NE of Murcia Region). The anaerobically digested sewage sludge was collected from the drying process of Cartagena wastewater treatment plant, and pig manure came from a pig farm in the Cuevas de Reillo (SE of Murcia).

Dose of organic amendments (dry-weight) were calculated on the bases of European and Spanish legislation regarding the addition of N to soil (Directive 91/676/EEC 1991; Real Decreto 261/1996). Organic amendments were applied with the purpose of increasing soil pH to immobilize metals and create better conditions for microbial and plant development. Dose of marble waste was determined based on Eq CaCO_3 required to neutralize the acidity and reach soil pH ~7, according to the Sobek method (Sobek et al. 1978).

Amendments were manually applied. First, we added marble wastes and let it dry for 24 h. Then, we mixed the materials with the soil to a depth of 0–15 cm. Following this, we applied the organic amendments using the same procedure. After the addition of soil amendments, plots were exposed to the semiarid climatic conditions in the study area for long-term observations.

6.2.3 Soil and Vegetation Sampling and Analytical Methods

The soil samplings were carried out previously to the application of amendments (time 0), and at 6 months, 1, 2, and 5 years after application of amendments. Composite soil samples from five sub-samples were taken from the 0–15 cm layer for each treatment plot. Samples were air-dried for 7 days, passed through a 2-mm sieve and stored at room temperature prior to laboratory analyses.

Although the vegetation in the tailing pond of study was absent, the application of amendments in the plots conducted to spontaneous colonization of vegetation by the surrounding environment. Thus, at the same time of the last soil sampling (5 years after application), the identification of all plants species present in the plots was carried out (richness), as well as the percentage of vegetation cover. In addition, shoots of the most dominant species in P3 (the treatment with highest vegetation cover and richness) were collected in each of the three replicated plots, making a composite sample, for analyses of metals concentrations. These species were *Piptatherum miliaceum*, *Zygophyllum fabago*, *Dactylis glomerata*, and *Brassica fruticulosa*.

Soil pH and electrical conductivity (EC) were measured in distilled water (1:1 and 1:5 w/v, respectively) (Peech 1965). Soil organic carbon (SOC) was determined by chemical oxidation using dichromate solution (Walkley and Black 1934), while

total nitrogen (N_t) was determined according to Duchaufour (1970). Equivalent calcium carbonate (inorganic carbon) was estimated using a Bernard calcimeter. Total metals content were determined by acid digestion with conc. $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ at 210°C for 1.5 h and addition in HCl 0.1 N (Risser and Baker 1990). Soluble metals were extracted by water (soil:distilled water ratio = 1:2) (Buurman et al. 1996), and available metals extracted using DTPA (for soils with pH > 6) or EDTA (for soils with pH < 6) (soil:DTPA = 1:2; soil:EDTA = 1:5) (Lindsay and Norvell 1978). For plant metals concentration, 1 g of dried plant sample was ashed in a muffle furnace at 450°C for 24 h. After that, the digested material was dissolved in HNO_3 and filtered. Measurements of metals (Cd, Cu, Pb, Zn) were carried out using flame atomic absorption spectrophotometer (AAnalyst 800, Perkin Elmer).

Microbial biomass carbon (MBC) was determined using the fumigation–extraction procedure (Vance et al. 1987); basal soil respiration (BSR) was determined according to Anderson (1982); β -glucosidase activity was measured following the method of Tabatabai (1982); arylesterase activity was established according to Zornoza et al. (2009); acid phosphatase activity was determined according to Tabatabai and Bremner (1969); phosphodiesterase was measured following the method of Browman and Tabatabai (1978); arylsulphatase activity was measured by the method of Tabatabai and Bremner (1970). In addition, the metabolic quotient $q\text{CO}_2$ (BSR/MBC) was calculated.

In order to assess the efficiency of plants for phytostabilization, the bioaccumulation factor (BF) was also calculated as $[\text{metal}]_{\text{shoot}}/[\text{bioavailable metal}]_{\text{soil}}$ (Kumar et al. 1995). Ideally this value would be $\ll 1$, but it should not exceed a ratio of 1, which would indicate that the plant is useful for phytoextraction (accumulation of metals in shoot tissue) but should not be used in phytostabilization (Brooks 1998).

6.2.4 Statistical Analyses

The fitting of the data to a normal distribution for all properties measured was checked with the Kolmogorov–Smirnov test. The data were submitted to one-way ANOVA to assess the differences among treatment and doses. The separation of means was made according to Tukey's verified significant difference at $P < 0.05$. Relationships among properties were studied using Pearson correlations. Soil chemical and biochemical properties were subjected to principal components analysis (PCA) to elucidate major variation patterns in terms of amendments and doses. Statistical analyses were performed with the software SPSS for Windows, Version 17.0.

6.3 Results

6.3.1 General Physicochemical Properties of Tailing Ponds and Amendments

Mine soils samples from El Lirio and Brunita can be classified as Anthropic Spolic Regosol according to WRB (2007), and Haplic Torriarent according to USDA (2010). Both tailing ponds El Lirio and Brunita present a similar particle size distribution corresponding to sandy loam textural class (sand: 83%, silt: 4%, clay: 13%).

Selected chemical properties of the studied tailing ponds at time 0 showed that lowest pH (2.6) and moderate salinity was measured in Brunita, while El Lirio had the highest pH (6.7) and high salinity (Table 6.1). Both SOC and N_t contents were absent, what indicate inhospitable conditions for vegetation growth. Tailing ponds had higher total contents of Pb and Zn compared to Cu and Cd, being higher in El Lirio. Both El Lirio and Brunita can be considered very contaminated, exceeding limit values of the European legislation for soil contamination (Zn: 300, Pb: 300, Cu: 140, Cd: 30, in mg/kg). These levels indicated high toxicity in mine soils which could adversely affect the biological activity (Nwachukwu and Pulford 2010).

With regards to amendments, pig manure and sewage sludge had high pH that favors increases in mine soil pH, and high levels of total N and C, needed to promote the activation of biochemical cycles. In terms of heavy metals, sewage sludge showed higher contents of Cd, Cu, and Zn than the studied tailing ponds. In the case of pig manure, only total Cu was high.

Table 6.1 Selected properties of amendments and mine soils

Parameter	S	P	MW	Soil L	Soil B
pH	7.57	8.58	7.88	6.72	2.65
EC (dS/m)	2.49	9.00	2.18	11.46	4.17
CaCO ₃ (%)	4.8	19.6	97.9	0.49	0.33
N _t (%)	5.05	2.17	—	0.01	0.00
SOC (%)	34.0	32.0	—	0.0	0.0
C/N	7	14	—	—	—
Moisture (%)	75.0	40.0	2.1	—	—
Total metals					
Cd (mg/kg)	192	1.51	0.94	23.6	1.44
Cu (mg/kg)	357	832	4.98	93.4	39.7
Pb (mg/kg)	39.6	26.6	11.6	13973	1539
Zn (mg/kg)	8659	261	1.36	2351	1157
Bioavailable metals					
Cd (mg/kg)	—	—	—	10.46	0.10
Cu (mg/kg)	—	—	—	1.52	0.14
Pb (mg/kg)	—	—	—	436.9	5.57
Zn (mg/kg)	—	—	—	236.4	30.4

Marble waste (MW), Sewage sludge (S), Pig manure (P), Lirio (L), Brunita (B) on dry-weight basis. Soil samples (0–15 cm) EC electrical conductivity, N_t total nitrogen, SOC soil organic carbon

6.3.2 Evolution of Soil Properties in Field-Plots Trial

The evolution of soil properties and available metals for 5 years are represented in Figs. 6.2 (El Lirio) and 6.3 (Brunita). After the application of amendments, we observed an increase in pH in both ponds, being higher in Brunita, since the initial

Fig. 6.2 Evolution of pH, electrical conductivity (EC), soil organic carbon (SOC), total nitrogen (N_t) and bioavailable metals in El Lirio plots (see the text for the meaning of plots abbreviations)

Fig. 6.3 Evolution of pH, electrical conductivity (EC), soil organic carbon (SOC), total nitrogen (N_t) and bioavailable metals in Brunita plots (see the text for the meaning of plots abbreviations)

pH value in this pond was extremely low (<3.0). The pH remained practically stable with time, without differences among treatments, although it tended to decrease after 5 years, mainly due to decreases in carbonates content (data not shown). With regards to EC, we observed an increment after 1 year of amendments application, owing to the high quantity of salts provided by the organic amendments

and the solution of carbonates. After 2 years, there is a decreasing trend in EC, due to leaching of sulphates (easily soluble) from mine soils and soluble ions from organic amendments. SOC and N_t initially increased with the application of amendments, mainly in P plots. This increase was in general terms related with the dose of application. However, the values of these two properties decreased owing to leaching and mineralization, shifting down after 5 years of applications to values slightly higher to control.

Regarding total metals, Cd, Cu, Zn, and Pb were above European legislation thresholds, and did not change with time. Bioavailable metals decreased as general pattern in the amended plots in both tailing ponds. However, we detected slight increments in Pb and Zn in El Lirio, and in Cd and Zn in Brunita in amended plots after 5 years of monitoring. The possible explanation for this behavior is difficult owing to the different factors implied in the mobility of heavy metals and their interactions with soil properties. The detected slight decreases in pH and solubilization of carbonates may have likely contributed to increments in bioavailability of some metals. Moreover, the fact that we have also detected increments in the control plot in some metals could be indicating changes in bioavailability of these metals owing to water and wind erosion of surface particles that migrate to other zones, thereby exposing subsurface soils. In addition, the parent material is rich in Cd, Pb, Cu, and Zn sulphides. Thus, oxidation processes of these sulphides and dissolution of secondary sulphates may have also released some metals to the soil. On the other hand, decreases in soil organic matter could have had an important effect, since the application of organic amendments initially immobilized metals by complexation (Zanuzzi 2007). Bioavailable Pb and Zn in El Lirio were positively correlated with plant richness and vegetation cover, whilst Cd and Zn were also positively correlated with plant richness in Brunita. This could indicate that the spontaneous establishment of vegetation could be influencing the availability of these metals. In fact, plant roots are known to exude organic compounds capable of complexing metals, which can increment the metals availability in the rhizosphere, and this process differs among different plant species (Jones 1998; Almeida et al. 2006). Plants release some labile compounds to soil to promote the availability and uptake of nutrients, provoking also the availability and uptake of heavy metals (Séguin et al. 2004).

6.3.3 Biochemical Properties

Results of the different biochemical properties determined in the plots emplaced in El Lirio 5 years after the application of the amendments are shown in Figs. 6.4 and 6.5. According to the general trends, all biochemical properties were higher in treated soils than in control, despite the fact that SOC and N_t were similar amongst the treatments after 5 years of the application in El Lirio plots (Fig. 6.2).

The highest increases with respect to control were for MBC in P plots (100%), β -glucosidase in P plots (250%), phosphodiesterase in P plots (210%), and

Fig. 6.4 Microbial biomass carbon, soil respiration and metabolic quotient ($q\text{CO}_2$) of the control soil and remediated plots with different organic amendments at three different doses. Different letters indicate mean values significantly different after Tukey's honestly significant difference at $P < 0.05$

Fig. 6.5 Enzyme activities of the control soil and remediated plots with different organic amendments at three different doses. Different letters indicate mean values significantly different after Tukey's honestly significant difference at $P < 0.05$

arylsulfatase in P3 (4,000%). This confirms the high sensitivity of biochemical properties to evaluate soil quality (Nannipieri et al. 1990), as undetected shifts occurred with other chemical properties. In addition, also as general pattern, biochemical properties showed higher values after application of pig manure than after application of sewage sludge. These results are promising in an area like Murcia province where more than 10% of pig production in Spain is located. These industries generate a large volume of pig slurry that continuously increases with high demands for pork, and consequently creates disposal problem for many pig producers. However, doses did not have a great effect, being only significant for β -glucosidase, phosphodiesterase, and arylsulfatase.

Metabolic quotient has often been used as an indicator of efficiency in carbon mineralization (Insam and Haselwandter 1989). These authors postulated that the

efficiency in the use of carbon of the microbial communities increases as the ecosystems succession progresses, resulting in decreases in $q\text{CO}_2$. Nonetheless, in this research, the metabolic quotient did not show this expected trend (lower values in amended plots, which have higher vegetation cover and richness). In fact, values of $q\text{CO}_2$ in this study are high, what can likely indicate a stressful situation for microorganisms, maybe due to high contents in heavy metals and salinity.

The fact that SOC remains similar in all plots after 5 years of application (Fig. 6.2), indicates a mineralization or leaching of the organic amendments, since treated plots had initially significantly higher values of SOC (Zanuzzi 2007). Nonetheless, this initial incorporation of organic matter has triggered the activation of microbial populations which has increased their activity, favoring the recovery of soils and the establishment of vegetation. However, the values of microbial biomass, respiration, and enzyme activities are still low comparing with noncontaminated soils from other zones from SE Spain with the same climatic conditions (Zornoza et al. 2006, 2007; Bastida et al. 2008). This can be explained by the still extreme edaphic conditions, like the already moderate levels of heavy metals, low organic matter, and high salinity.

6.3.4 Factor Analyses

With the PCA performed on the soil chemical and biochemical properties, 70.4% of the total variance could be explained by the first two principal components (Fig. 6.6). Soil samples were clearly clustered by the first principal component (PC1), which explained 48.7% of the variation. PC1 separated all P samples and S3 from the rest of

Fig. 6.6 PCA factor scores from chemical and biochemical properties for all treatments and doses. Treatments: control (circles), pig manure (triangles), sewage sludge (squares). Doses: dose 1 (open symbols), dose 2 (gray symbols), dose 3 (black symbols)

samples. Additionally, PC1 also separated control soils from S1 and S2, which clustered together. Samples were not separated by doses by any principal component; solely S3 was separated from S1 and S2 by PC1. This component was associated with all enzyme activities (except for acid phosphatase) and BSR. Second principal component was associated with bioavailable Zn, Pb, and Cd and acid phosphatase.

In general, the factor analyses performed with all samples showed a slight improvement in soil quality in amended soils, mainly in plots amended with pig manure (independently of the dose) and plots amended with the highest dose of sewage sludge. Thus, the use of organic amendments has been proved as a suitable and beneficial procedure to restore mine soils with high contents of heavy metals. The soil properties associated with the separation of treatments were the enzyme and metabolic activities, reinforcing the evidence that biochemical properties are the most sensitive to assess changes in soil quality after soil mine reclamation. Hence, the overall improvement in soil quality of mine sites should be evaluated based not only on soil chemical properties, but also with additional biochemical or biological assays that measure restoration of habitat functions (Hinojosa et al. 2008; Alvarenga et al. 2008).

6.3.5 Vegetation

The untreated plots for both sites remained without vegetation, while natural plant species spontaneously colonized the amended plots (Fig. 6.1). The vegetation cover increased with the dose as a general trend, although plots amended with pig manure showed highest vegetation cover (Table 6.2). Richness also increased with the application dose of amendments, with highest values in plots amended with pig manure. In fact, vegetation cover and richness were significantly positively correlated in both zones, El Lirio ($r = 0.78$; $P < 0.001$) and Brunita ($r = 0.67$; $P < 0.01$).

Thus, the initial and unique incorporation of organic matter has triggered the establishment of vegetation, which remains after 5 years of amendments application. The maintenance of this vegetation cover is essential for true landscape reclamation, activating nutrient cycles and microbial activity (Bouwman and Vangronsveld 2004).

Accumulation and distribution of heavy metals in plant tissues are important aspects to evaluate the role of plant in remediation of metalliferous soils (Friedland 1989). The present results showed that the contents of the different metals in shoots were similar in the most dominant plant species in the P3 plots, except for *Zygophyllum fabago*, which had significantly higher values of Cd, Cu, and Zn (Table 6.3).

The BF showed that Cd, Cu, and Zn bioaccumulation occurred in most species (with values of BF > 1), while for Pb no accumulation was observed (Table 6.4). Moreover, *P. miliaceum* only showed bioaccumulation for Cu, being the plant species with lower BF factors for the rest of metals. It is important to highlight

Table 6.2 Natural colonization of plant species on the plots

Treatment	Vegetation cover (%)	Richness	Plant species
El Lirio			
Control	0	0	–
LP1	43	4	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Phragmites australis</i>
LP2	45	4	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i>
LP3	60	5	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Phragmites australis</i>
LS1	13	2	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Helichrysum decumbens</i>
LS2	27	3	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i>
LS3	32	4	<i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i>
Brunita			
Control	0	0	–
BP1	23	5	<i>Dactylis glomerata</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Helichrysum decumbens</i>
BP2	30	8	<i>Bromus rubens</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i> , <i>Phagnalon saxatile</i> , <i>Dactylis glomerata</i> , <i>Zigophyllum fabago</i> , <i>Spergularia bocconeii</i>
BP3	47	7	<i>Dactylis glomerata</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Dittrichia viscosa</i> , <i>Phagnalon saxatile</i> , <i>Phalaris canariensis</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i>
BS1	19	5	<i>Dactylis glomerata</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Phagnalon saxatile</i> , <i>Phalaris canariensis</i>
BS2	25	6	<i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Phalaris canariensis</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Sedum sediforme</i> , <i>Dactylis glomerata</i> , <i>Piptatherum miliaceum</i>
BS3	26	7	<i>Dactylis glomerata</i> , <i>Brassica fruticulosa</i> , <i>Sonchus tenerrimus</i> , <i>Bromus rubens</i> , <i>Helichrysum decumbens</i> , <i>Phalaris canariensis</i> , <i>Spergularia bocconeii</i>

Table 6.3 Metal concentrations in shoots for the most dominant plant species in P3 plots

Metal in shoots (mg/kg)	<i>Dactylis glomerata</i>	<i>Piptatherum miliaceum</i>	<i>Brassica fruticulosa</i>	<i>Zygophyllum fabago</i>	F value ^a
Cd	4.2 ± 0.0a	4.4 ± 0.1a	4.2 ± 0.1a	13.2 ± 2.0 b	61.9***
Cu	3.4 ± 0.4a	3.8 ± 0.4a	4.4 ± 0.7a	12.0 ± 0.9 b	116.2***
Pb	23.7 ± 6.2 ab	13.1 ± 6.6a	49.9 ± 18.5 b	21.6 ± 4.8a	6.7*
Zn	21.8 ± 5.7a	90.9 ± 27.0 b	49.0 ± 8.4 ab	288.2 ± 30.2 c	100.0***
Fe	171 ± 53	325 ± 116	225 ± 119	180 ± 38	1.8 ns
Mn	46.1 ± 10.0a	28.0 ± 2.0 b	31.0 ± 6.9 ab	30.4 ± 4.5 ab	4.8*

Values are mean ± standard deviation ($n = 3$)

^aSignificant at: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$ after one-way ANOVA; ns not significant ($P > 0.05$). Different letters indicate significant differences ($P < 0.05$) among means in each location after Tukey's honestly significant difference

Table 6.4 Bioaccumulation factors (BF) of each metal in the most dominant plant species in P3 plots

BF	Plant species				F value
	<i>Dactylis glomerata</i>	<i>Piptatherum miliaceum</i>	<i>Brassica fruticulosa</i>	<i>Zygophyllum fabago</i>	
Cd	18.7 ± 7.8 ^a	1.0 ± 0.1 b	18.8 ± 6.7 ^a	3.1 ± 0.9 b	4.9*
Cu	6.2 ± 0.8 ^a	5.9 ± 3.7 ^a	8.0 ± 0.9 ab	12.7 ± 1.5 b	6.8*
Pb	0.4 ± 0.1 ^a	0.1 ± 0.0 b	0.7 ± 0.2 c	0.1 ± 0.0 b	23.4***
Zn	3.2 ± 1.1 ab	0.3 ± 0.1 ^a	5.0 ± 1.5 b	1.0 ± 0.3 ^a	10.1**

Values are mean ± standard deviation ($n = 3$)

^aSignificant at: * $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$ after one-way ANOVA; ns: not significant ($P > 0.05$). Different letters indicate significant differences ($P < 0.05$) among means in each location after Tukey's honestly significant difference

the high values of BF for Cd in *B. fruticulosa* and *D. glomerata*, indicating the high bioaccumulation of this metal in these concrete species. Thus, these species may be more suitable for phytoextraction technique, rather than phytostabilization, since the most suitable species are those that show mechanisms for protecting themselves against uptake of metals and restricting their transport within the plant (Lefèvre et al. 2005). However, most species presents in these plots are not eaten by herbivores (Zanuzzi 2007), acting like a sink for metals and preventing it from becoming available to other organisms.

6.4 Conclusion

1. The application of pig manure and sewage sludge together with marble wastes has proved to be effective for long-term decrease in the bioavailability of most toxic heavy metals present in two tailing ponds from SE Spain, besides maintaining pH close to neutrality. Despite the initial decrease in SOC and N_t, mineralization and leaching have led to levels of organic matter only slightly higher in comparison to control plots. Since increments in some bioavailable metals have been monitored, future studies are needed to determine the causes, or mitigate this trend by new applications of organic amendments, until succession of vegetation progresses to provide enough litter to increase and maintain soil organic matter.
2. After 5 years of applications of amendments, plots with pig manure presented the best effects on microbial biomass and activity. However, the values of the biochemical properties are still low even for a semiarid environment. Besides, pig manure plots have proved to be more effective to initialize natural spontaneous vegetation colonization, richness, and vegetation cover. *Zygophyllum fabago* accumulated moderated quantities of metals, not observed in the other plant species. However, BF was high for all plants except for *P. miliaceum*. Thus, even though most species grew in this study are refused by herbivores, a better

through selection of the most suitable species to continue with phytostabilization progress and mine soils remediation in SE Spain should be developed in the immediate future, focusing on reduction of erosion, tolerance to metals and salinity, nitrogen fixation and low accumulations of metals so that risks in the food chain are minimized.

Acknowledgements This work has been funded by the Project Nr.: CP-IP 213968-2 IRIS, funded by the European Union FP7. R. Zornoza acknowledges a "Juan de la Cierva" contract from the Ministry of Science and Innovation of the Government of Spain. J.A. Acosta acknowledges a grant from Fundación Séneca of Comunidad Autónoma de Murcia (Spain).

References

- Almeida CMR, Mucha AP, Vasconcelos MTSD (2006) Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in estuarine sediment. *Environ Pollut* 142:151–159
- Alvarenga P, Palma P, Gonçalves AP, Baião N, Fernandes RM, de Varennes A, Vallini G, Duarte E, Cunha-Queda AC (2008) Assessment of chemical, biochemical and ecotoxicological aspects in a mine soil amended with sludge of either urban or industrial origin. *Chemosphere* 72:1774–1781
- Anderson JPE (1982) Soil respiration. In: Page AL, Miller RH, Keeney DR (eds) *Methods of soil analysis*, part 2, 2nd edn. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp 837–871
- Barker AV (1997) Composition and uses of compost. In: Rechling JE, Mackimon HC (eds) *Agricultural uses of by-products and wastes*, vol 10. American Chemical Society, Washington, DC, pp 140–162, ACS Symposium Series No. 668
- Bastida F, Barberá GG, García C, Hernández T (2008) Influence of orientation, vegetation and season on soil microbial and biochemical characteristics under semiarid conditions. *Soil Biol Biochem* 38:3463–3473
- Bouwman LA, Vangronsveld J (2004) Rehabilitation of the nematode fauna in a phytoestabilized heavily zinc-contaminated, sandy soil. *J Soils Sediment* 4:17–23
- Brooks RR (1998) Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. CAB International, Wallingford, UK
- Browman MG, Tabatabai MA (1978) Phosphodiesterase activity of soils. *Soil Sci Soc Am J* 42:284–290
- Buurman P, van Lagen B, Veltorst EJ (1996) *Manual for soil and water analysis*, Technical report. Backhuys Publishers, Leiden, Netherlands
- Directive 91/676/EEC (1991) Protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources. *Official J L* 375, pp 1–8, 31-12-1991
- Duchaufour P (1970) *Précis de Pedologie*. Masson and Cie, Paris
- Friedland AJ (1989) The movement of metals through soils and ecosystems. In: Shaw AJ (ed) *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. CRC Press, Inc., Boca Raton, pp 7–20
- Geebelen W, Adriano DC, van der Lelie D, Mench M, Carleer R, Clijsters H, Vangronsveld J (2003) Selected bioavailability assays to test the effect of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant Soil* 249:217–228
- Hinojosa MB, García-Ruiz R, Viñeña B, Carreira JA (2004) Microbiological rates and enzyme activities as indicators of functionality in soils affected by the Aznalcóllar toxic spill. *Soil Biol Biochem* 36:1637–1644

- Hinojosa MB, Carreira JA, Rodríguez-Maroto JM, García-Ruiz R (2008) Effects of pyrite sludge pollution on soil enzyme activities: ecological dose-response model. *Sci Total Environ* 396:89–99
- Insam H, Haselwandter K (1989) Metabolic quotient of the soil microflora in relation to plant succession. *Oecologia* 79:174–178
- Jones DL (1998) Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil* 205:25–44
- Kumar PBAN, Dushenkov V, Motto H, Raskin I (1995) Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metal from soils. *Environ Sci Technol* 29(5):1232–1238
- Lefèvre I, Correale E, Lutts S (2005) Cadmium tolerance and accumulation in the noxious weed *Zygophyllum fabago*. *Can J Bot* 83:1655–1662
- Lindsay W, Norvell W (1978) Development of a DTPA soil test for Zn, Fe, Mn, and Cu. *Soil Sci Soc Am J* 42:421–428
- Mench M, Renella G, Gelsomino A, Landi L, Nannipieri P (2006) Biochemical parameters and bacterial species richness in soils contaminated by sludge-borne metals and remediated with inorganic soil amendments, *Methods of Soil Analysis*, Part 2, 2nd edit. *Environ Pollut* 144:24–31
- Nannipieri P, Greco S, Ceccanti B (1990) Ecological significance of the biological activity in soil. In: Bollag JM, Stotzky G (eds) *Soil biochemistry*, vol 6. Marcel Dekker Inc, New York, pp 293–355
- Nwachukwu OI, Pulford ID (2010) Microbial respiration as an indication of metal toxicity in contaminated organic materials and soil. *J Hazard Mater* 185(2–3):1140–7
- Peech M (1965) Hydrogen-ion activity. In: Black CA (ed) *Methods of soil analysis*, vol 2. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp 914–916
- Pérez de Mora A, Ortega-Calvo JJ, Cabrera F, Madejón E (2005) Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Appl Soil Ecol* 28:125–137
- Pichtel J, Kuroiwa K, Sawyerr HT (2000) Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. *Environ Pollut* 110:171–178
- Pierzinski GM (1997) Strategies for remediating trace-element contaminated sites. In: Iskandar IK, Adriano DC (eds) *Remediation of soils contaminated with metals*. Science Reviews, Northwood, UK, pp 67–88
- Real Decreto 261/1996 Protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. BOE No. 61, de 11 de marzo de 1996
- Risser JA, Baker DE (1990) Testing soils for toxic metals. In: Westerman RL (ed) *Soil testing and plant analysis*. Soil Science Society of America Special Publication, Madison, pp 275–298
- Séguin V, Gagnon C, Courchesne F (2004) Changes in water extractable metals, pH and organic carbon sequestrations at the soil-root interface of forested soils. *Plant Soil* 260:1–17
- Sobek AA, Schuller WA, Freeman JR, Smith RM (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054
- Tabatabai MA (1982) Soil enzymes. In: Page AL, Miller RH, Keeney DR (eds) *Methods of soil analysis*, part 2, 2nd edn. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp 501–538
- Tabatabai MA, Bremner JM (1969) Use of p-nitrophenyl phosphate in assay of soil phosphatase activity. *Soil Biol Biochem* 1:301–307
- Tabatabai MA, Bremner JM (1970) Arylsulphatase activity of soils. *Soil Sci Soc Am J* 34:225–229
- USDA (2010) US Department of agriculture. Keys to soil taxonomy, 10th edn. Unites States Department of Agriculture-NRCS, Washington, USA
- Vance ED, Brookes PC, Jenkinson DS (1987) An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol Biochem* 19:703–707
- Vangronsveld J, Cunningham S (1998) Introduction to concepts. In: Vangronsveld J, Cunningham S (eds) *In situ inactivation and phytoremediation of metal contaminated soils*. Springer, Berlin, pp 1–15, and RG Landes Company Georgetown

- Walkley A, Black IA (1934) An examination of the digestion method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci* 37:29–38
- WRB (2007) World reference base for soil resources 2006, first update 2007. World soil resources reports No 103, FAO, Rome
- Zanuzzi A (2007) Reducción de impactos ambientales asociados a suelos contaminados por metales pesados mediante el uso de residuos antropogénicos. PhD Dissertation. Departamento de Ciencia y Tecnología Agraria. Universidad Politécnica de Cartagena
- Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Arcenegui V, García-Orenes F, Mataix-Beneyto J (2006) Assessing air-drying and rewetting pretreatment effect on some soil enzyme activities under semiarid Mediterranean conditions. *Soil Biol Biochem* 38:2125–2134
- Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Arcenegui V, García-Orenes F, Mataix-Beneyto J (2007) Assessing the effects of air-drying and rewetting pre-treatment on soil microbial biomass, basal respiration, metabolic quotient and soluble carbon under Mediterranean conditions. *Eur J Soil Biol* 43:120–129
- Zornoza R, Landi L, Nannipieri P, Renella G (2009) A protocol for the assay of arylphosphatase activity in soil. *Soil Biol Biochem* 41:659–662

Chapter 7

The Role of Membrane Transport in the Detoxification and Accumulation of Zinc in Plants

Miki Kawachi, Yoshihiro Kobae, Rie Tomioka, and Masayoshi Maeshima

7.1 Introduction

Plants incorporate inorganic elements and molecules, water, and organic compounds from the soil. The average content of Zn in the earth's crust is 80 mg/kg. Soils contain from 5 to 800 mg of Zn/kg of dry weight with an average content of 60 mg/kg. The most cultivated soils contain 70–110 mg of Zn/kg. Seawater has 50 mg/L and freshwater has less than 50 µg Zn/L (0.8 µM) (Greger 2004). The amount of Zn in soil, rivers, and lakes increases by human activities such as metal mining, refining, industry, and fertilization of crops. Automobile tires contain a significant amount of ZnO as a vulcanizing agent and the debris causes Zn contamination of soils on roadsides (Smolders and Degryse 2002).

Zn is a nutrient essential for the growth, differentiation, and survival of cells, and it affects the growth of all living organisms. The human body contains 2–4 g of Zn, and the recommended daily intake is 8–11 mg. The adequate concentration of Zn in plants is considered to be around 1.3 µg/g of fresh weight (20 µM). Zn-deficiency symptoms appear when a plant contains less than 20 µg Zn/g dry weight (Marschner 1995). Symptoms of Zn deficiency include reduction in growth of internodes and leaves, a puckered appearance along leaf margin, a decrease in stress resistance, and appearance of chlorotic spots in leaves (Broadley et al. 2007; Clemens 2010). Zn-deficient conditions tend to generate reactive oxygen species (ROS), which strongly

M. Kawachi

Department of Biology, Graduate School of Science, Kobe University, Rokkodai 1-1, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan

Y. Kobae • R. Tomioka

Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan

M. Maeshima (✉)

Laboratory of Cell Dynamics, Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan

e-mail: maeshima@agr.nagoya-u.ac.jp

Soil Biology 30

Irena Sherameti · Ajit Varma *Editors*

Detoxification of Heavy Metals

Heavy metals are severe environmental pollutants, and many of them are toxic even at very low concentrations. With industrial development, soil pollution with heavy metal elements have dramatically increased. The uptake of heavy metals via plants that are exposed to contaminated soils is a risk for human health and a major hazard for the ecosystem as a whole, including soil microorganisms. On the other hand, plants may be used in the decontamination of soils.

The topics presented in this book include: sources of heavy metals contaminants in soils; plant species that can grow on contaminated soils; the phytoremediation of contaminated soils; tolerance, accumulation and detoxification mechanisms of zinc, copper, arsenic, cadmium and vanadium in plants; the critical role of sulfur metabolism in heavy metal tolerance; the role of aquatic macrophytes, plant growth-promoting bacteria, sugar crops and earthworms in detoxification; and heavy metal stabilization by promoting zeolite synthesis in soils.

Life Sciences
ISSN 1613-3382

ISBN 978-3-642-21407-3

9 783642 214073

► springer.com

Sherameti · Varma *Eds.*

Detoxification of Heavy Metals

Soil Biology

Irena Sherameti
Ajit Varma *Editors*

Detoxification of Heavy Metals