



TÍTULO

IMPACTO DE LOS DEPÓSITOS DE PIRITA ABANDONADOS EN
EL ANTIGUO CENTRO MINERALÚRGICO DE CORRALES SOBRE
EL SUELO DE LAS MARISMAS DEL ODIEL (HUELVA, ESPAÑA)

AUTORA

Mihaela Mihaylova Grantcharova

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2021

Tutores	Dr. D. Juan Carlos Fernández Caliani ; Dr. D. Jesús Damián de la Rosa Díaz
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Oficial Interuniversitario en Tecnología Ambiental (2019/20)</i>
©	Mihaela Mihaylova Grantcharova
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2020



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>

TRABAJO FIN DE MÁSTER



IMPACTO DE LOS DEPÓSITOS DE PIRITA ABANDONADOS EN EL ANTIGUO CENTRO MINERALÚRGICO DE CORRALES SOBRE EL SUELO DE LAS MARISMAS DEL ODIEL (HUELVA, ESPAÑA)

Mihaela Mihaylova Grantcharova



MASTER EN TECNOLOGÍA AMBIENTAL

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

**IMPACTO DE LOS DEPÓSITOS DE PIRITA ABANDONADOS EN EL
ANTIGUO CENTRO MINERALÚRGICO DE CORRALES
SOBRE EL SUELO DE LAS MARISMAS DEL ODIEL
(HUELVA, ESPAÑA)**

Mihaela Mihaylova Grantcharova

DIRECCIÓN

Dr. Juan Carlos Fernández Caliani

Dr. Jesús Damián de la Rosa Díaz

UNIVERSIDAD DE HUELVA
UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCIA
Curso 2019/20

"All men by nature desire to know."

- Aristotle, *Metaphysics*

AGRADECIMIENTOS

La realización del presente Trabajo Fin de Máster ha supuesto para mí la oportunidad de abrir una puerta nueva en el mundo de la investigación del medio ambiente. Ha sido un camino de mucha dedicación y esfuerzo que me ha brindado una diversidad de nuevos conocimientos.

En el proceso de interpretación de los datos de este trabajo he podido experimentar el entusiasmo de un científico descubridor novato que desarrolla y cuida de su obra con mucho esmero. Me doy cuenta, una vez más, que los límites de la ciencia son infinitos y que ésta te puede llevar a lugares tan interesantes, como inesperados.

Todo esto ha sido posible con la gran ayuda de mis dos tutores del Trabajo Fin de Máster. Quiero agradecer al Dr. Juan Carlos Fernández Caliani por guiarme con mucha dedicación, paciencia y empeño durante todo el proceso de elaboración del trabajo. Asimismo, doy las gracias al Dr. Jesús D. de la Rosa por su gran apoyo en los análisis químicos realizados en el Centro de Investigación de Química Sostenible (CIQSO) y por enseñarme a usar un dron para el reconocimiento del área de estudio.

Quisiera hacer una mención especial y un gran agradecimiento al grupo de investigación PAIDI-RNM347 “Geología y Geoquímica Ambiental” del que forman parte los directores del presente trabajo, por la subvención de los análisis químicos y mineralógicos.

Agradezco también a Juan Pedro Bolívar Raya, Director del Máster, así como a todos los profesores que me han dado clase y me han ayudado a crecer en este camino de aprendizaje.

También quiero agradecer inmensamente a todos mis seres queridos que siempre saben cómo estar a mi lado y apoyarme para conseguir mis objetivos y perseguir mis sueños.

Al final, pero no en último lugar, doy gracias a Dios por haberme guiado en mi crecimiento profesional y personal durante esta etapa de mi vida.

RESUMEN

La industria minero-metalúrgica milenaria en la provincia de Huelva ha dejado a su paso numerosos pasivos ambientales, cuyos efectos se pueden apreciar incluso hoy en día. El Drenaje Ácido de Mina producido por los residuos mineros acumulados genera aguas ácidas con un alto contenido de sulfatos y de elementos traza potencialmente tóxicos, que contaminan las aguas y los suelos afectados. La situación se agrava cuando se trata de una zona protegida como el Paraje Natural Marismas del Odiel.

El presente trabajo estudia el impacto de los depósitos de pirita abandonados en el antiguo centro mineralúrgico de Corrales sobre el suelo de las marismas del río Odiel, en el área periurbana de Huelva, mediante una evaluación del grado de acidificación y contaminación por metales pesados. Se han recogido un total de 48 muestras tomadas a distintas profundidades a lo largo de dos transectos paralelos que atraviesan la zona afectada, desde los montones de pirita hasta las marismas, con el objetivo de analizar la acidez y la composición química y mineralógica de los residuos mineros, de los suelos adyacentes y de las eflorescencias salinas.

Los resultados obtenidos indican que el 61% de las muestras estudiadas tienen valores de pH ultra-ácido, lo que sugiere una alta movilidad y toxicidad por metales pesados. Se han identificado por DRX y SEM-EDS diversas fases mineralógicas neoformadas por procesos de interacción residuo-agua-suelo, como anglesita, jarosita, yeso y una variedad de sales solubles sulfatadas, como melanterita, szomolnokita, copiapita, coquimbita, halotriquita, epsomita y hexahidrita, potenciales portadoras de elementos pesados que pueden liberar al medio ambiente en los períodos húmedos.

Los análisis químicos por ICP-MS revelan concentraciones totales muy elevadas de elementos traza de origen antrópico, particularmente en los suelos más próximos a los residuos, llegando a superar más de 100 veces los niveles genéricos de referencia en el caso del Tl (23,2 mg/kg) y del As (4223 mg/kg), en algunos puntos de muestreo. Los contenidos de otros elementos como Pb (hasta 6216 mg/kg), Sb (hasta 457 mg/kg), Cu (hasta 1958 mg/kg) y Co (hasta 189 mg/kg) son indicativos de que los suelos están potencialmente contaminados y requieren análisis de riesgos. Mediante el uso de diferentes índices geoquímicos que permiten evaluar la calidad ambiental de los suelos en comparación con los valores de fondo local y regional (factor de enriquecimiento, índice de carga contaminante, índice de geoacumulación), se ha llegado a la conclusión de que el suelo afectado presenta una acumulación y un enriquecimiento de grado alto a extremo en As, Pb, Sb, Tl, Cd, Cu y Zn, si bien la acidez y los niveles de contaminación tienden a atenuarse con la profundidad, y lateralmente desde los depósitos de pirita hacia las marismas.

ABSTRACT

The millennia-long mining-metallurgical industry in the province of Huelva has left behind numerous environmental liabilities, the effect of which can still be seen today. The Acid Mine Drainage produced by the accumulated mining waste generates acid waters with a high content of sulfates and potentially toxic trace elements, which contaminate the water and the soil. The situation worsens when it comes to protected areas such as the Marismas del Odiel Natural Park.

The present study examines the impact of the abandoned pyrite waste deposits in the old mineralurgical center of Corrales on the soils of the marshlands of the Odiel river, in the periurban area of Huelva. With the aim of analyzing the acidity and the chemical and mineralogical composition of the mining waste, the adjacent soils and the saline efflorescence a total of 48 samples have been collected at different depths along two parallel transects across the affected area, from the pyrite tailings to the marshlands.

The results obtained indicate that 61% of the studied samples have ultra-acid pH values, which suggests high mobility and toxicity of heavy metals. Different mineralogical phases, such as anglesite, jarosite, gypsum and a variety of sulfated soluble salts like melanterite, szomolnokite, copiapite, coquimbite, halotrichite, epsomite and hexahydrite, newly formed by waste-water-soil interaction, were identified by XRD and SEM-EDS. These minerals are potential carriers of heavy elements that can be released into the environment during the wet periods.

The chemical analysis by ICP-MS reveals very high total concentrations of trace elements of anthropogenic origin, particularly in the soils closest to the mining waste. These exceed more than 100 times the generic reference levels for Tl (23.2 mg/kg) and As (4223 mg/kg) in some samples. The high content of other elements such as Pb (up to 6216 mg/kg), Sb (up to 457 mg/kg), Cu (up to 1958 mg/kg) and Co (up to 189 mg/kg) indicates potentially contaminated soils and require a risk-based assessment. Different geochemical indices that evaluate the environmental quality of soils compared to local and regional background values (enrichment factor, pollutant load index, geoaccumulation index) were used. In conclusion, the affected soils exhibit high to extreme level of accumulation and enrichment in As, Pb, Sb, Tl, Cd, Cu, and Zn, although acidity and contamination levels tend to attenuate with depth, and also laterally from the pyrite waste deposits towards the marshlands.

ÍNDICE

Resumen	9
Abstract	11
Índice de abreviaturas.....	15
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1.El Drenaje Ácido de Mina.....	17
1.2.Antecedentes históricos	18
1.3.Objetivos.....	22
2. AREA DE ESTUDIO.....	22
2.1.Localización geográfica y geoambiental.....	22
2.2.Fisiografía de la zona.....	23
3. METODOLOGÍA.....	25
3.1.Estrategia de muestreo	25
3.2.Preparación de las muestras.....	30
3.3.Métodos analíticos.....	30
3.3.1. Determinación del pH.....	30
3.3.2. Análisis mineralógico por DRX.....	31
3.3.3. Análisis químico por ICP-MS e ICP-OES.....	32
3.3.4. Examen al microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS).....	33
3.3.5. Tratamiento estadístico.....	34
4. RESULTADOS.....	35
4.1.Caracterización de los depósitos de pirita abandonados.....	35
4.1.1. Acidez actual y potencial de los residuos mineros.....	35

4.1.2. Análisis mineralógico de los residuos mineros.....	36
4.1.3. Análisis químicos de los residuos mineros.....	38
4.2. Caracterización de los suelos.....	40
4.2.1. Acidez actual y potencial de los suelos.....	41
4.2.2. Análisis mineralógico de los suelos.....	42
4.2.3. Análisis químicos de los suelos.....	48
4.3. Caracterización de las costras.....	53
4.3.1. Acidez actual y potencial de las costras.....	55
4.3.2. Análisis mineralógico de las costras.....	55
4.3.3. Análisis químicos de las costras.....	58
5. DISCUSIÓN.....	59
5.1. Oxidación de la pirita y generación de aguas ácidas sulfatadas.....	59
5.2. Formación de sales sulfatadas.....	64
5.3. Contaminación del suelo por elementos traza potencialmente tóxicos.....	68
5.4. Evaluación del grado de enriquecimiento y acumulación de elementos traza.....	71
5.4.1. Arsénico, plomo, cobre, zinc.....	72
5.4.2. Antimonio, talio, cobalto, cadmio, selenio.....	76
5.4.3. Factor de enriquecimiento (FE).....	79
5.4.4. Índice de carga contaminante (PLI).....	85
5.4.5. Índice de geoacumulación (Igeo).....	87
6. CONCLUSIONES.....	91
7. BIBLIOGRAFÍA.....	93

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

<i>Abreviatura</i>	<i>Mineral</i>
<i>Py</i>	Pirita (FeS_2)
<i>Cpy</i>	Calcopirita (CuFeS_2)
<i>Sph</i>	Esfalerita (ZnS)
<i>Ang</i>	Anglesita (PbSO_4)
<i>Ba</i>	Barita (BaSO_4)
<i>Y</i>	Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$)
<i>Ha</i>	Halita (NaCl)
<i>Ja</i>	Jarosita ($\text{KFe}^{3+}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$)
<i>Mz</i>	Monacita ($\text{Ce, La, Nd, Sm} \text{PO}_4$)
<i>Cop</i>	Copiapita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)
<i>Mg-Cop</i>	Magnesio-copiapita ($\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_4 (\text{SO}_4)_6 (\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)
<i>Fcop</i>	Ferricopiapita ($\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6 \text{O}(\text{OH}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$)
<i>Coq</i>	Coquimbita ($\text{Fe}^{3+}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
<i>Halo</i>	Halotriquita ($\text{Fe}^{2+} \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$)
<i>Szo</i>	Szomolnokita ($\text{Fe}^{2+} \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
<i>Eps</i>	Epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
<i>Mel</i>	Melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
<i>Geo</i>	Goethita (FeOOH)
<i>Hem</i>	Hematites (Fe_2O_3)
<i>REE</i>	Tierras raras
<i>Fs</i>	Filosilicatos

1. INTRODUCCIÓN

El presente siglo XXI está marcado por la creciente preocupación por el medio ambiente y la constante necesidad de establecer leyes que lo protejan. Uno de los principales objetivos de preservar el entorno natural es cuidar de la salud humana y de los ecosistemas que pueden verse afectados por la contaminación que una industria medioambientalmente insostenible dejaría a su paso. No hace falta volver la vista a tiempos muy remotos para darse cuenta de las consecuencias de la polución industrial. Actualmente pueden comprobarse los efectos sobre las aguas y los suelos producidos por la contaminación de una industria minero-metalúrgica milenaria en la provincia de Huelva (Fernández-Caliani et al., 2008).

1.1. El Drenaje Ácido de Mina

La industria minera del pasado ha dejado muchos pasivos ambientales que siguen presentes hasta hoy en día. Un ejemplo muy típico de pasivo ambiental que ha dejado la minería antigua es el Drenaje Ácido de Mina (DAM). Es un fenómeno físico-químico que se produce cuando los sulfuros metálicos quedan expuestos a la acción del aire y el agua. En estas condiciones meteóricas tiene lugar su disolución oxidativa (Buckby et al., 2003). Entre los factores que regulan la reacción se encuentran el volumen de los residuos mineros, especialmente de piritas, la presencia de bacterias que aceleran considerablemente la oxidación (e.g. *T. ferrooxidans*), así como los niveles de oxígeno. El proceso de disolución oxidativa produce una reducción del pH y un aumento de la solubilidad de los metales y metaloides asociados a los sulfuros. En consecuencia, se generan aguas ácidas con un alto contenido de sulfatos y de elementos traza potencialmente tóxicos, que contaminan las aguas, suelos y sedimentos afectados.

El DAM es un problema ambiental complejo y de dimensión mundial (Sarmiento et al., 2009). Las consecuencias de este fenómeno son muy perjudiciales para el entorno natural. La acidificación de los cursos de agua tiene efectos negativos sobre la fauna y la flora acuática, puede dañar las bases de los puentes debido a la corrosión y a veces, podría contaminar las fuentes de agua potable. Por lo tanto, es de suma importancia prevenir que los sulfuros entren en contacto con el aire y el agua, algo que es bastante complejo de hacer, al menos, con los residuos mineros antiguos. Generalmente estos residuos fueron abandonados sin tomar medidas correctoras y han sido expuestos a las condiciones atmosféricas durante largo tiempo, por lo que la generación de aguas ácidas puede durar décadas dañando los ecosistemas.

La evaluación del potencial efecto adverso de los metales pesados sobre el suelo debe ser basada en la identificación de las fases minerales que contienen los elementos traza, así como en la valoración de la capacidad de su retención y su movilidad (Adamo et al. 2003).

1.2. Antecedentes históricos

Uno de los focos más frecuentes que causan DAM son las escombreras y los residuos mineros abandonados en el entorno de antiguas explotaciones mineras. Por lo tanto, son una fuente de contaminación constante y suponen un problema complicado de resolver debido a su extensión y difícil contención. Este problema se hace aún más complejo y preocupante cuando afecta zonas costeras como es el caso de Huelva. Las antiguas explotaciones mineras presentan ese tipo de pasivo ambiental y la cuenca minera de Huelva no es una excepción (Fernández-Caliani, 2012). Por su localización en la Faja Pirítica Ibérica (Carvalho et al., 1999), esta provincia ha sido un lugar excepcional en términos geológicos y mineros desde tiempos remotos y lo sigue siendo hasta hoy en día (Fernández-Caliani et al., 2020).

La provincia de Huelva es conocida por su gran actividad minera y metalúrgica que se remonta a la Edad del Cobre, hace 5000 años, aunque las operaciones mineras a gran escala no comenzaron a desarrollarse hasta la segunda mitad del siglo XIX, con la puesta en explotación de los grandes yacimientos de pirita de Riotinto y Tharsis, entre otros (Carvajal Quirós, 2004). A lo largo del siglo XX la minería onubense se extendió y transformó rápidamente en una actividad industrial muy contaminante. La minería contribuyó significativamente al desarrollo industrial de la provincia, pero también dejó muchos residuos mineros a su paso y ocasionó importantes impactos medioambientales en el entorno natural, como consecuencia del DAM. La falta de regulaciones mineras de protección ambiental fue un factor determinante que favoreció la contaminación severa del medio ambiente.

El yacimiento de Tharsis ya era conocido desde la época romana, pero permaneció sin desarrollar hasta que dos ingenieros, el español Luciano Escobar y el francés Ernest Deligny, descubrieron su potencial económico a mitad del siglo XIX. Deligny buscó socios y formó la *Compagnie des Mines de Cuivre d'Huelva*, iniciando la minería a cielo abierto en 1855. Más tarde, en 1867 esta compañía por no disponer de capital suficiente arrendó la mina a *The Tharsis Sulphur and Copper Company Limited*, establecida en Glasgow, que terminó absorbiendo a la empresa francesa.

Esta compañía escocesa fue una de las empresas mineras más importantes y activas en la provincia de Huelva durante los siglos XIX y XX. Centró su actividad principalmente en las minas de Tharsis y La Zarza, situadas en los términos municipales de Alonso y Calañas, respectivamente. El mineral extraído era transportado por ferrocarril a través de una vía férrea que enlazaba ambos centros mineros con el embarcadero fluvial que tenía la empresa en la ría de Huelva (Fig. 1). Toda la producción minera se embarcaba para su exportación a Gran Bretaña, donde el azufre de la pirita se transformaba en ácido sulfúrico.



Figura 1. Panorámica aérea del muelle embarcadero de Tharsis con sus dos ramales en el estuario del río Odiel (FOAT, Fotografía Aérea y Terrestre).

Previamente a su embarque, los minerales eran descargados y almacenados en unos depósitos instalados en las proximidades del muelle embarcadero, en un paraje denominado Corrales, donde la compañía minera levantó un poblado para sus trabajadores, cuyas casas permanecen habitadas en la actualidad. Además de cumplir funciones de depósito y almacenamiento, en Corrales se montó una gran planta de trituración y clasificación granulométrica hasta tamaños comerciales (Fig. 2), y una central eléctrica que fue inaugurada en 1918 bajo la dirección empresarial de la familia Rutherford, entre otras infraestructuras.

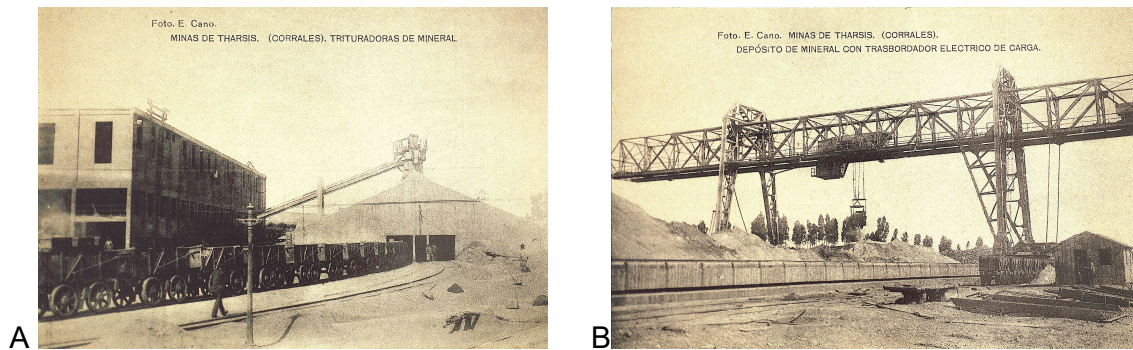


Figura 2. Antiguas instalaciones industriales de la compañía minera de Tharsis en Corrales.
 5) Planta de trituración. B) Depósito de mineral (postales de época).

La compañía minera era la fuerza gobernante del pueblo de Corrales, artificialmente creado, ya que era la propietaria del terreno, de los edificios y de la industria de la que dependían los habitantes corraleños. *The Tharsis Sulphur and Copper Company* estaba presente en todos los aspectos de la vida cotidiana de sus empleados. La

empresa minera construyó un teatro, un casino y el economato, el cual era una forma de mercado cooperativo.

La segunda mitad del siglo XX estuvo marcada por la disminución de la demanda de pirita en los mercados internacionales para la producción de ácido sulfúrico. En los años setenta, en plena crisis de la pirita, la compañía británica traspasó sus acciones a la recién constituida Compañía Española de Minas de Tharsis, la cual operó principalmente para satisfacer la demanda de las factorías del Polo Químico de Huelva, hasta que se declaró en bancarrota. A partir de 1996 el principal yacimiento de Tharsis (Filón Norte) fue explotado por la empresa Nueva Tharsis, una sociedad anónima laboral cuyo cliente principal era Fertiberia. Finalmente, la pirita cruda fue sustituida por el azufre de bajo coste obtenido a partir de la depuración de los gases industriales. Así, el 31 de diciembre de 1999 tuvo lugar la inevitable clausura de las operaciones mineras de Tharsis marcando el fin de la minería de la pirita en Huelva.

El centro mineralúrgico montado en Corrales fue abandonado a finales del siglo pasado, como consecuencia del cierre de las minas de Tharsis y La Zarza, sin adoptar medidas de protección ambiental. Desafortunadamente, dejó como herencia una cantidad considerable de pirita amontonada y expuesta a la intemperie en una superficie de unos 500.000 m² (Fig. 3), en contacto directo con las marismas del Odiel, dando origen a un importante foco de contaminación ambiental.



Figura 3. Aspecto de los depósitos de pirita (A) y sus productos de oxidación (B) tras el cese de las actividades industriales de Corrales (hacia 2005, fotos Juan Carlos Fernández Caliani).

Con la entrada en vigor del Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, una parte de los suelos afectados se declararon como contaminados en 2007. En concreto se trataba de dos parcelas que se habían recalificado para uso residencial. El análisis de riesgos determinó que la contaminación detectada en los suelos por As y Hg, así

como la contaminación detectada en las aguas subterráneas por As, Cd, Ni, Zn, Cu y Pb suponían un riesgo inaceptable para la salud humana por efectos tóxicos y cancerígenos.

En 2009 se retiraron los residuos mineros de las parcelas privadas y los suelos afectados fueron descontaminados mediante técnicas de estabilización química y sellado con arcillas compactadas y recubrimiento de tierra vegetal. Sin embargo, los residuos de pirita localizados en el dominio público marítimo-terrestre permanecen sin retirar y continúan contaminando el suelo y el agua de la marisma (Fig. 4).



Figura 4. Estudiantes del máster Tecnología Ambiental visitando el emplazamiento de Corrales. En primer plano los suelos descontaminados y detrás los residuos de pirita (curso 2009/10).

Por lo tanto, después de más de dos décadas desde el cese de la actividad industrial, en las marismas adyacentes a las antiguas instalaciones industriales de Corrales, todavía se pueden encontrar montones de residuos de pirita abandonados sin gestionar. Hoy en día estos materiales residuales de la minería histórica de Tharsis están en contacto con las marismas del Odiel, lo cual presenta una problemática aún más compleja. Las consecuencias de la actividad industrial en humedales costeros ocasionan un impacto ambiental mucho más severo, debido a los efectos adversos que puede sufrir el ecosistema por la movilización constante de los contaminantes.

1.3. Objetivos

El objetivo general de este estudio es evaluar el grado de contaminación por metales pesados que presentan los suelos de las marismas afectadas por los lixiviados de los depósitos de pirita abandonados, así como el riesgo ecológico asociado.

Los objetivos concretos planteados se pueden resumir de la siguiente manera:

- 1) Determinar la acidez actual y potencial de los suelos afectados.
- 2) Analizar la composición mineralógica de los residuos mineros y de los suelos contaminados, con especial énfasis en la identificación de fases portadoras de metales pesados.
- 3) Describir la neoformación de especies minerales por procesos de precipitación química y su relación con la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos.
- 4) Determinar la distribución espacial, lateralmente y en profundidad, de las concentraciones totales de elementos pesados en los suelos.
- 5) Evaluar el nivel de acumulación y enriquecimiento de elementos traza en los suelos, así como la calidad ambiental mediante índices geoquímicos.

2. ÁREA DE ESTUDIO

2.1. Localización geográfica y geoambiental

El emplazamiento de Corrales se localiza en el estuario alto de Huelva, en la margen derecha de las marismas del río Odiel, y dentro del término municipal de Aljaraque (Fig. 5). Estas marismas forman parte de un conjunto de zonas húmedas costeras con alto valor ecológico, de ahí que fueran declaradas como Parque Natural.

Es importante señalar que a una distancia relativamente corta de los depósitos de pirita abandonados se localiza una zona residencial, cuya construcción fue autorizada una vez que el suelo de sus proximidades se declaró oficialmente como descontaminado.

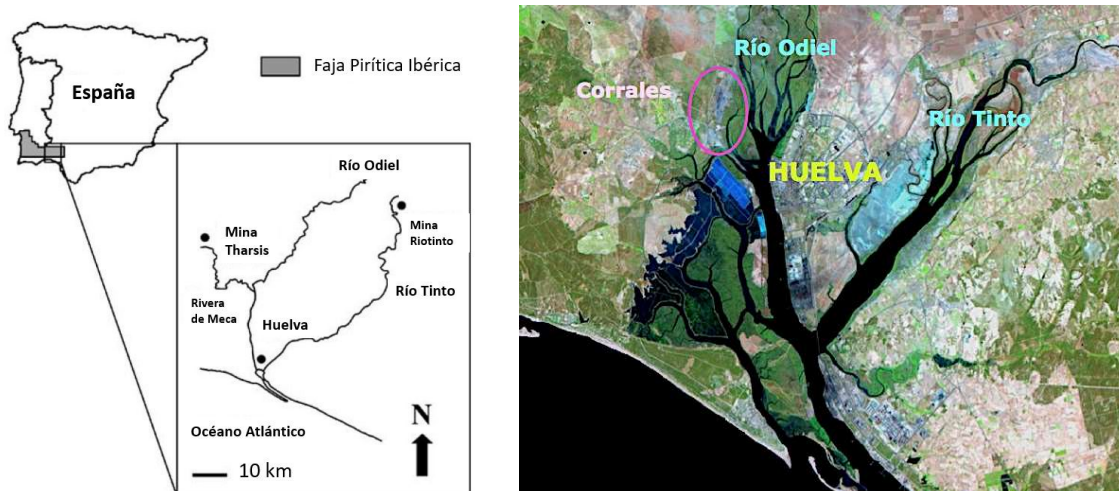


Figura 5. Localización geográfica y geoambiental de la zona de estudio.

2.2. Fisiografía de la zona

El área de estudio está incluida en la Hoja 999 del Mapa Geológico de España, a escala 1:50.000. La geología de la zona está formada principalmente por sedimentos que van desde el Terciario medio (Mioceno) hasta el Holoceno.

El relieve de la zona presenta variaciones altitudinales de unas pocas decenas de metros, disminuyendo progresivamente hasta los 2 m en la parte próxima a las marismas.

El régimen de temperatura en esta región se caracteriza por períodos muy contrastados, uno que corresponde a la época estival con las mayores temperaturas, y otro invernal en el que se dan las temperaturas mínimas. Las temperaturas medias mensuales no son inferiores a 10°C.

El contraste entre los períodos secos y los más húmedos está reflejado también en el régimen de precipitaciones. La distribución estacional de las precipitaciones, entre finales de otoño y el invierno, hace que el suelo presente buena reserva de agua durante esta época, mientras que el resto del año el suelo se caracteriza por un profundo déficit.

Los suelos dominantes en la marisma son Fluvisoles sálicos o hipersálicos, desarrollados sobre sedimentos limo-arcillosos fluvio-marinos. El perfil de estos suelos es de tipo AC o ABC. Son suelos profundos y en su parte inferior (por debajo de 50 cm) suelen presentar rasgos hidromórficos temporales, como moteados ferruginosos y lentejones de sulfatos, o permanentes como colores negros y olor a azufre. En los períodos secos aparecen eflorescencias salinas y sulfatadas en su superficie.

La vegetación típica de la marisma está formada por grandes extensiones de especies halófilas como *Salicornia Ramosissima*, *Spartina Densiflora*, *Spartina Maritima*, y *Halimione portulacoides*, entre otras, excepto en las proximidades de los residuos mineros, donde la marisma directamente afectada por la contaminación se encuentra esterilizada (Fig. 6).



Figura 6. Imagen aérea de la zona de estudio mostrando las nuevas urbanizaciones de Corrales junto a los suelos descontaminados (tonos amarillos), los residuos de pirita (tonos grises) y la marisma degradada (tonos blancos).

Además, cabe destacar que la zona de estudio forma parte del Paraje Natural Marismas del Odiel que en 1983 fue declarado Reserva Nacional de la Biosfera por la UNESCO y es Zona de Especial Protección para las Aves (ZEPA). Asimismo, se trata de una de las zonas húmedas incluidas en el Convenio RAMSAR (Convención sobre los Humedales de Importancia Internacional).

Los humedales presentan un ecosistema cuya importancia reside en una gran diversidad biológica y en ser uno de los entornos más productivos del mundo, fuente de nutrientes de muchas especies vegetales y animales. Además, las zonas húmedas son un paraje esencial para distintas aves migratorias.

Como ejemplo de la importancia de la preservación del Paraje Natural Marismas del Odiel cabe señalar uno de sus principales enclaves, la Isla de Enmedio, que alberga una de las mayores colonias de cría europea de espátulas, una especie en peligro de extinción.

3. METODOLOGÍA

3.1. Estrategia de muestreo

La extensión de la zona directamente afectada por los depósitos de piritita abandonados en el antiguo centro mineralúrgico de Corrales tiene un perímetro de 4 km y un área de 450.000 m² aproximadamente.

Antes de efectuar el muestreo, se realizó un reconocimiento general de la zona utilizando el dron modelo Phantom 4 con las siguientes características (Fig. 7):

- Tamaño del dron en diagonal (sin las hélices): 350 mm
- Máxima velocidad: 20 m/s
- Altura máxima sobre el nivel del mar: 6000 m
- Tiempo máximo de vuelo: 28 min
- Rango de temperatura de funcionamiento: de 0° a 40°C
- Sistemas de posicionamiento por satélite: GPS/ GLONASS
- Sistema de visión: hacia adelante y hacia abajo
- Sensor de la cámara: 1/2.3" CMOS, píxeles efectivos: 12,4 M
- Tamaño de la imagen: 4000x3000
- Foto: JPEG, DNG (RAW)
- Video: MP4, MOV (MPEG-4 AVC / H.264)

Primero se efectuó un reconocimiento del área de 360°, seguido por un vuelo de barrido en dirección este-oeste y norte-sur. Gracias a este reconocimiento, se apreció de forma nítida la zonación cromática del área de estudio, así como la extensión de los montones de piritita abandonados y de la marisma afectada.



Figura 7. Dron modelo Phantom 4 utilizado para reconocimiento del área de estudio.

Con el objetivo de planificar un muestreo representativo de la zona que permita conocer la distribución y la dispersión lateral y en profundidad de los contaminantes,

la marisma degradada ha sido dividida en 6 subzonas de acuerdo con la zonación de color que presenta el suelo: zona grisácea, zona de transición, zona amarillenta, zona blanquecina, zona ocre-rojiza y zona de marismas (Fig. 8).

Por lo tanto, las muestras son representativas de los Fluvisoles afectados por las continuas descargas de aguas ácidas provenientes de los montones de pirita molida (zona grisácea). Las subzonas de estudio se caracterizan por la ausencia de plantas, salvo la zona más distal (zona ocre-rojiza) donde aparecen diseminadas algunas plantas halófitas que típicamente crecen en la marisma salada.

El muestreo de los suelos se ha realizado en dos transectos lineales, paralelos entre sí y perpendiculares al cauce fluvial, que partiendo del foco de contaminación (montones de pirita) atraviesan la marisma degradada y terminan en la marisma natural. Las muestras se han tomado aproximadamente cada 25 m y cada transecto tiene una longitud de aproximadamente 150 m. Con esta estrategia de muestreo, se pueden estudiar las nuevas fases mineralógicas que se han ido formando a medida que nos alejamos de los depósitos de pirita, así como los efectos de la contaminación química producida por los residuos mineros sobre el entorno natural.

Concretamente, en el transecto sur se han muestreado 6 perfiles de suelo, en cada uno de los cuales se ha tomado un número variable de muestras a distinta profundidad y, además, se han recogido 8 muestras de eflorescencias superficiales.

En el transecto norte se demarcaron 7 perfiles de muestreo y, del mismo modo, se tomaron muestras de suelo a distintas profundidades, y una muestra de las eflorescencias.

Los perfiles edáficos se han muestreado con una barrena manual de tipo gubia o media caña, de la firma Eijkelkamp, y la ayuda de un martillo antivibratorio con cabeza de nylon (Fig. 9). Esta barrena permite tomar testigos del suelo hasta un metro de profundidad y 30 mm de diámetro.

Los testigos de los 7 puntos de suelo perforado en el transecto norte (Fig. 10) y de los 6 puntos de muestreo del transecto sur (Fig. 11) fueron divididos transversalmente en el sentido de la perforación, obteniendo así varias muestras a distintos niveles de profundidad, en función de las características edáficas observadas, como el color, la textura y la estructura. Por otra parte, las muestras de eflorescencias superficiales fueron recogidas con una espátula de acero inoxidable.

Todas las muestras fueron cuidadosamente depositadas en bolsas de plástico con cierre hermético para prevenir su alteración y transportadas inmediatamente al laboratorio. En total, se estudiaron 48 muestras, de las cuales 5 son representativas de los depósitos de pirita, 34 de los suelos afectados, y otras 9 de las eflorescencias superficiales.



Figura 8. Localización de los transectos, puntos de muestreo y subzonas del área de estudio.



Figura 9. Perforación del suelo y extracción de la barrena para la toma de muestras.

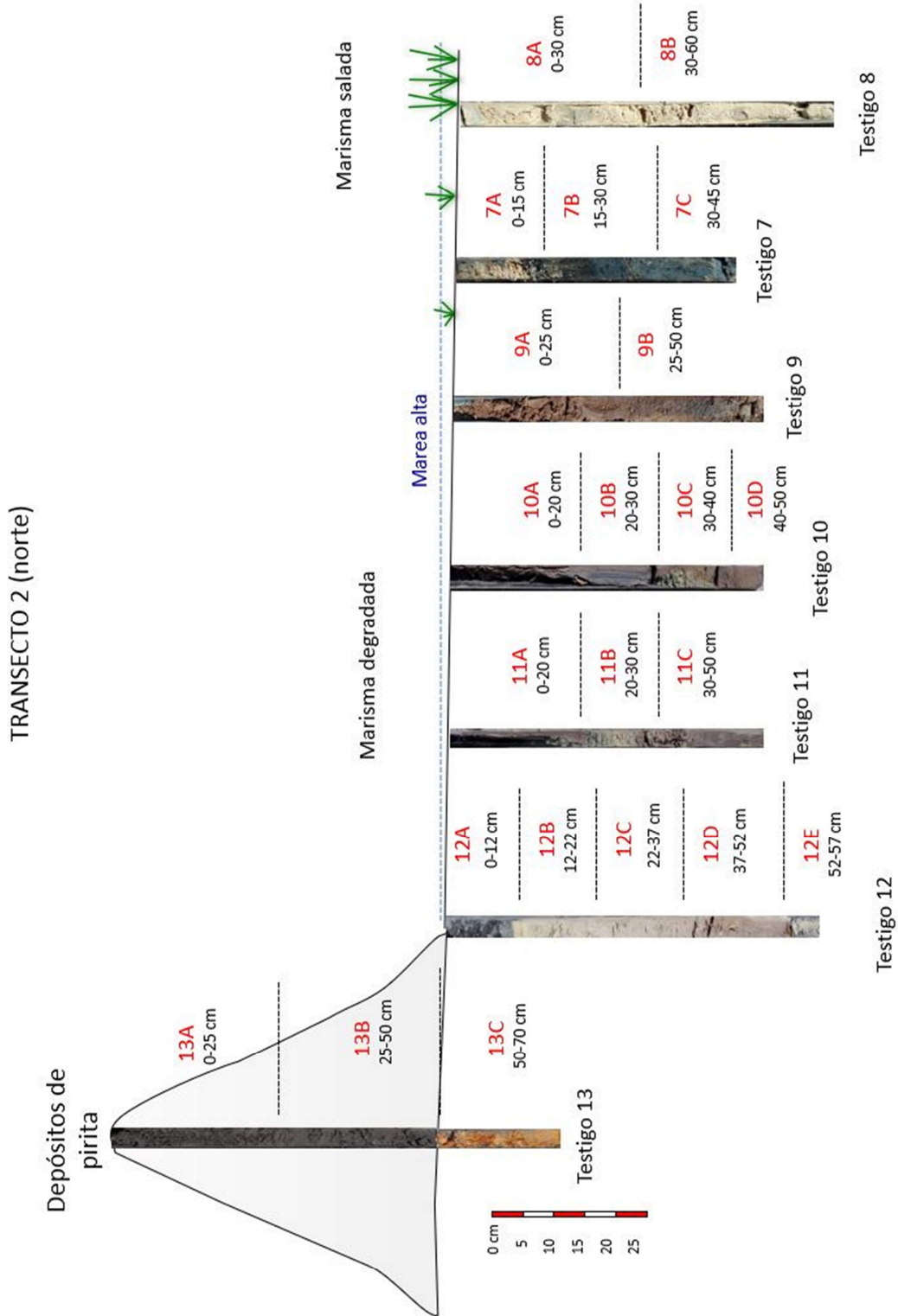


Figura 10. Perfiles de los suelos muestreados en el transecto norte.

TRANSECTO 1 (sur)

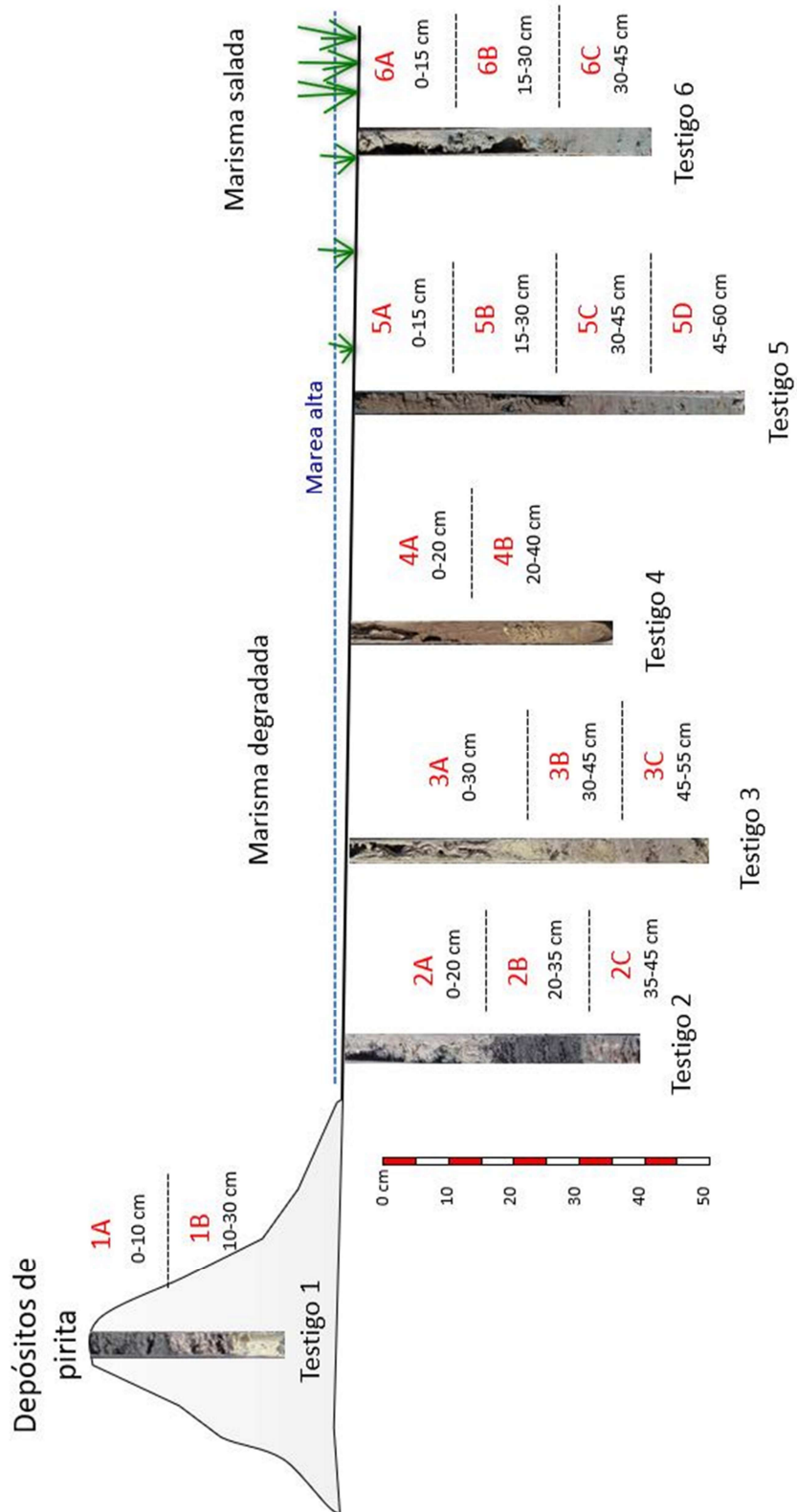


Figura 11. Perfiles de los suelos muestreados en el transecto sur.

3.2. Preparación de las muestras

Una vez en el laboratorio, las muestras se esparcieron sobre papel absorbente y se dejaron secar a temperatura ambiente durante al menos 48 horas, dependiendo de su estado de humedad. Después se procedió a la desagregación de las muestras con un mazo de madera para prevenir la contaminación de las muestras. Una vez desagregada, cada muestra se pasó por un tamiz de 2-mm y parte de esta fracción se reservó para la determinación de la acidez. Alícuotas del material tamizado (<2 mm) fueron molidas en un mortero de ágata y tamizadas a 63 μm para obtener un polvo fino, homogeneizado, que más tarde fue sometido a los análisis mineralógicos y químicos (Fig. 12).

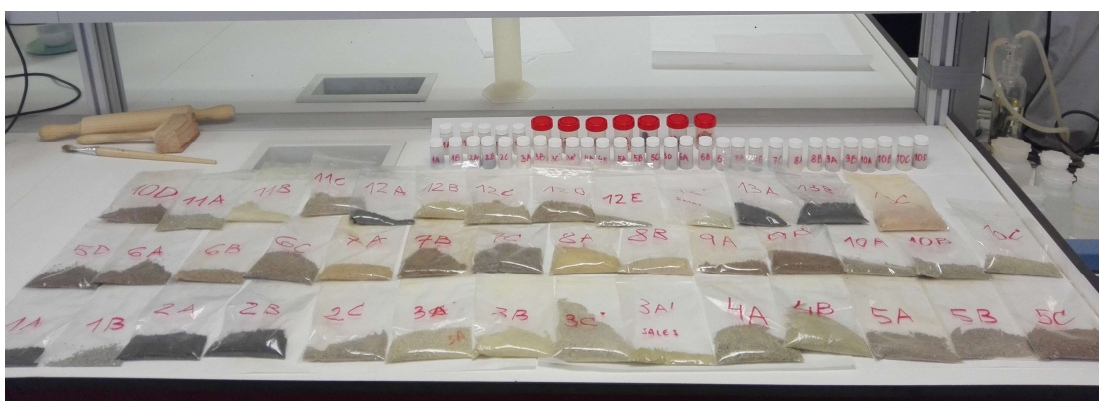


Figura 12. Las muestras preparadas para los distintos análisis.

3.3. Métodos analíticos

Los métodos instrumentales utilizadas para determinar la presencia y el contenido de los elementos traza seleccionados, así como las especies minerales neoformadas, han sido la difracción de rayos-X (DRX), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de energías dispersivas de rayos-X (SEM-EDS). Además, se han llevado a cabo medidas de pH para determinar la acidez actual y la acidez potencial de las muestras.

3.3.1. Determinación del pH

La acidez actual o real se refiere a la concentración de iones ácidos disueltos en la solución del suelo, mientras que la acidez potencial o acidez de cambio se refiere a la concentración de iones ácidos absorbidos en las partículas del suelo. La acidez total es la suma de la acidez actual y la potencial.

La acidez actual y la potencial fueron medidas en las 39 muestras de suelo y en 2 de eflorescencias con un medidor de pH digital CRISON, previamente calibrado con soluciones tampón de pH 4 y 7. Para determinar la acidez actual, el pH se midió en una suspensión de suelo y agua destilada en una relación 1:2. La acidez potencial también se determinó en una suspensión en relación 1:2, pero esta vez usando una disolución 1 M KCl en vez de agua destilada. Los valores de pH fueron medidos potenciométricamente en el sobrenadante, después de un período de agitación de 10 min y un período de equilibrio de 30 min (Fig. 13).

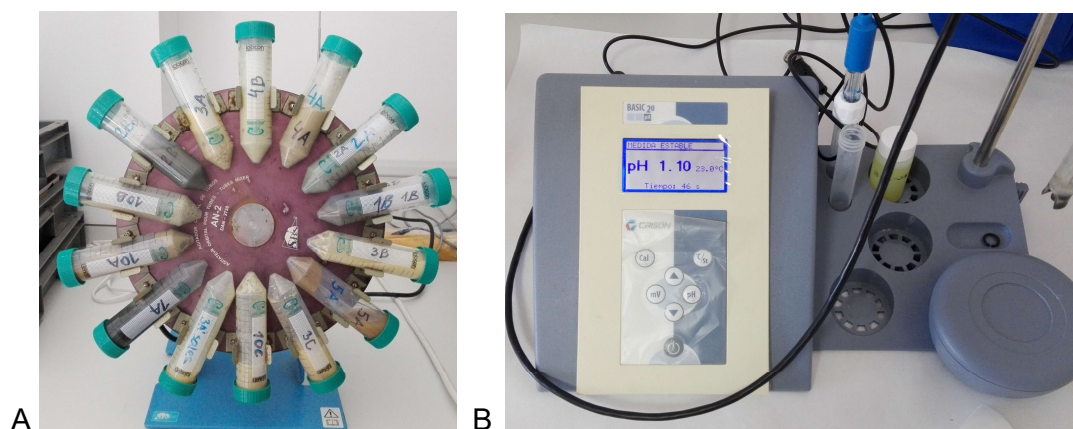


Figura 13. Agitador (A) y medidor de pH digital CRISON (B).

3.3.2. Análisis mineralógico por DRX

La composición mineralógica de las muestras, así como la estimación semicuantitativa de las fases mayoritarias (>5%), fue realizada por DRX, sobre muestras de polvo desorientado, utilizando un difractómetro de marca BRUKER, modelo D8-Advance, de los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de Huelva. El goniómetro de este equipo trabaja en geometría Bragg-Bentano y el tubo generador de rayos X posee un ánodo de cobre (radiación $K\alpha$ del Cu= 1,542 Å). Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Tensión e intensidad de corriente: 40 kV y 30 mA, respectivamente.
- Rango de barrido: de 3° a 65° de 2θ .
- Velocidad de barrido: 2° de 2θ por minuto.

El procesamiento e interpretación de los difractogramas se realizó con el programa informático McDiff 4.2.5, el cual incorpora una base de datos con los patrones de difracción de numerosos minerales.

La estimación semicuantitativa de los minerales esenciales de las muestras se realizó por el método del poder reflectante. Este método se fundamenta en que el

área integrada de los picos característicos de un determinado mineral en un difractograma de rayos-X es función de su proporción relativa en la muestra, una vez corregido por un factor específico relacionado con el poder reflectante de cada mineral (Schultz, 1964). El área del pico diagnóstico se calcula como el producto de la altura del triángulo inscrito en el pico diagnóstico por la base del mismo tomada a media altura. Se corrige el área de cada mineral teniendo en cuenta su poder reflectante característico (Tabla 1), y se realiza un reparto porcentual, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$X_i = \frac{I_i/f_i}{\sum I/f} * 100$$

donde:

X_i : fracción en peso de la fase i en la muestra (%)

I : intensidad de los picos diagnóstico

f : factor reflectante de cada componente para el pico elegido

Tabla 1. Reflexiones diagnósticas (Å) y poderes reflectantes de los principales minerales identificados por DRX

MINERAL	REFLEXIÓN (Å)	PODER REFLECTANTE
<i>Cuarzo</i>	3,34	2
<i>Feldespatos</i>	3,18 / 3,24	1
<i>Filosilicatos</i>	4,45	0,1
<i>Pirita</i>	2,7	0,25
<i>Jarosita</i>	3,07	0,6
<i>Halita</i>	2,82	1,5
<i>Yeso</i>	7,6	1,5
<i>Anfibol</i>	8,4	1

3.3.3. Análisis químico por ICP-MS e ICP-OES

De las muestras recogidas se analizaron 41 muestras por ICP-MS para un total de 47 elementos traza y por ICP-OES para un total de 8 elementos mayoritarios y 2 elementos minoritarios.

La composición química de las muestras, en particular su contenido en elementos traza seleccionados, se determinó mediante las técnicas ICP-MS e ICP-OES, previa digestión multiácida (Fig. 14) para asegurar su completa disolución (de la Rosa et al., 2001). Las alíquotas (0,1 g) de las muestras se depositaron en vasos de teflón, se les añadió una mezcla de 8 ml HF y 3 ml HNO₃, y permanecieron durante 24

horas en una placa calefactora a 90° C. Al día siguiente, la temperatura se incrementó hasta 180° C y los vasos de teflón se abrieron para facilitar la evaporación. Posteriormente, se añadieron 3 ml de HNO₃ al residuo y se dejaron otras 24 horas a 90° C. A continuación se realizó el mismo procedimiento, pero esta vez se añadieron 3 ml de HCl en vez de HNO₃. Tras la evaporación del ácido, las muestras se dejaron enfriar, y se trataron con HNO₃ al 2% y 2 ml de HNO₃, así como un poco de agua MilliQ. Por último, las soluciones fueron transferidas a matraces de 100 ml y analizadas por ICP-MS (Agilent 7900) y por ICP-OES (Agilent 5110) para determinar las concentraciones totales de elementos mayoritarios, minoritarios y traza. Los análisis químicos se llevaron a cabo en los Servicios de Instrumentación Científica del Centro de Investigación en Química Sostenible (SIC-CIQSO), Universidad de Huelva.

La mayoría de los elementos posee una precisión y exactitud mejor del 10% en ICP-MS y 5% en ICP-OES, obtenidos a partir del análisis de las muestras referencia internacionales AGW-1 (Andesita, United State Geological Survey) y SARM-4 (Norita, South Africa Geological Survey).

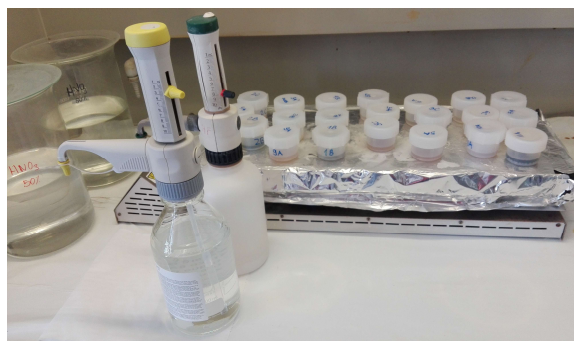


Figura 14. Digestión multiácida de las muestras.

3.3.4. Examen al microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS)

Esta técnica se utilizó para realizar observaciones morfológicas y microtexturales de los cristales y para identificar posibles fases amorfas y minerales accesorios que no pueden detectarse por el método de DRX. Para ello se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Fei-QUANTA 200, empleando un voltaje de aceleración de 20 kV, una distancia de trabajo de 10 mm y un diámetro de haz en torno a 5 μm (Fig. 15). El microscopio está equipado con un detector de electrones secundarios (SE) y un detector de electrones retrodispersados (BSE) para tomar imágenes topográficas y composicionales, respectivamente, y con un espectrómetro de energías dispersivas de rayos-X (EDAX Genesis 2000) que ha permitido hacer microanálisis cualitativo y semicuantitativo de la composición química de los cristales seleccionados en las imágenes de SE y BSE. Cabe destacar que el análisis por

SEM-EDS detecta concentraciones a partir de 2500 mg/kg. Las muestras fueron previamente cubiertas con grafito mediante un evaporador de carbono EMITECH K-250X, con el objetivo de incrementar su conductividad eléctrica.

El estudio SEM-EDS se realizó en los laboratorios del Centro de Investigación y Desarrollo de Recursos y Tecnologías Agroalimentarias (CIDERTA) de la Universidad de Huelva.



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido marca Fei-QUANTA 200.

3.3.5. Tratamiento estadístico

Los datos experimentales fueron tratados con la hoja de cálculo EXCEL y el paquete informático STATISTICA versión 10.0 para Window, con la finalidad de realizar un análisis estadístico descriptivo básico para determinar en qué medida los datos se agrupan o dispersan en torno a un valor central, y un análisis de regresión para determinar el grado de correlación lineal existente entre las variables cuantitativas. Además, se realizó un análisis de componentes principales con la finalidad de reducir el número de datos y comprender mejor la influencia de las variables interrelacionadas. Se aplicó una rotación Varimax normalizada a los ejes de los componentes principales con el fin de maximizar la varianza de los factores.

4. RESULTADOS

Con el objetivo de determinar la afectación de cada zona por la contaminación de metales pesados, los resultados del estudio realizado en Corrales se presentan distinguiendo tres grupos de materiales: los depósitos de pirita abandonados, los suelos y las costras de sales sulfatadas.

4.1. Caracterización de los depósitos de pirita abandonados

Los residuos mineros abandonados están compuestos principalmente por pirita y contienen diferentes tipos de impurezas, como cantos de cuarzo y artefactos de la actividad antrópica (fragmentos de ladrillos, vidrios, traviesas de madera, etc.). Estos depósitos de pirita abandonados se corresponden con la zona grisácea del área de estudio, siendo las muestras 1A y 1B recogidas en el transecto 1, y las muestras 13A, 13B y 13C en el transecto 2 (Fig. 8 y Fig. 16). Esta zona tiene un color gris oscuro característico de los sulfuros triturados y, además, presenta eflorescencias sulfatadas durante los períodos secos, que producen una coloración blanquecina-amarillenta en la parte superficial de los montones de pirita.



Figura 16. Aspecto actual de los depósitos de pirita (zona grisácea).

4.1.1. Acidez actual y potencial de los residuos mineros

Como se puede observar en la Tabla 2, las cinco muestras recogidas en los dos testigos de los depósitos de pirita abandonados, es decir todas las muestras analizadas de la zona grisácea, presentan valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ultra-ácidos, comprendidos entre 1,1 y 2,5, con un promedio de $1,64 \pm 0,56$. Los valores de $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ son aún algo más bajos, con un promedio de $1,49 \pm 0,53$, por lo que la diferencia entre la acidez actual y la potencial es muy pequeña.

Tabla 2. Valores de pH en agua (acidez actual) y en KCl (acidez potencial)

Testigo	Muestra	pH (H ₂ O)	pH (KCl)
1 (transecto sur)	1A	1,10	1,00
	1B	1,60	1,46
13 (transecto norte)	13A	1,25	1,10
	13B	1,73	1,52
	13C	2,53	2,35
Media		1,64	1,49
Mediana		1,60	1,46
Desviación estándar		0,56	0,53

En los testigos se observa como la acidez disminuye ligeramente con la profundidad de las muestras, desde valores de pH en agua en torno a 1,2 en niveles superficiales hasta valores de 2,5 a 70 cm de profundidad (Fig. 17).

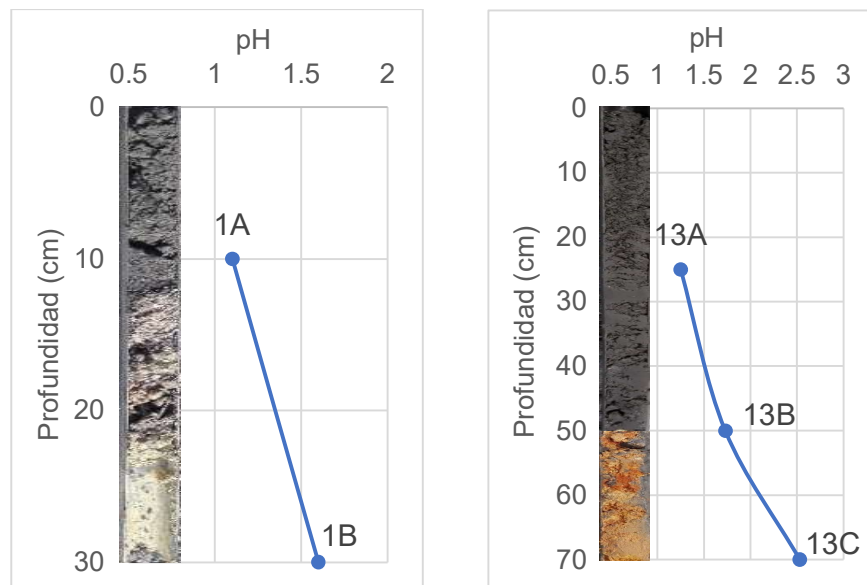


Figura 17. Variación del pH_(H₂O) con la profundidad de los montones de pirita.

4.1.2. Análisis mineralógico de los residuos mineros

La composición mineralógica de las muestras se estudió para identificar los minerales que contienen a los elementos responsables de la contaminación, así como la presencia de especies mineralógicas con capacidad de retención de los metales pesados. El análisis de DRX se usó para todas las muestras con el objetivo de identificar los minerales principales. En la Figura 18 se puede observar el difractograma de la muestra 1A, el cual se puede considerar como representativo de

los residuos mineros. El método de SEM-EDS se utilizó para algunas muestras seleccionadas con el fin de determinar los minerales accesorios.

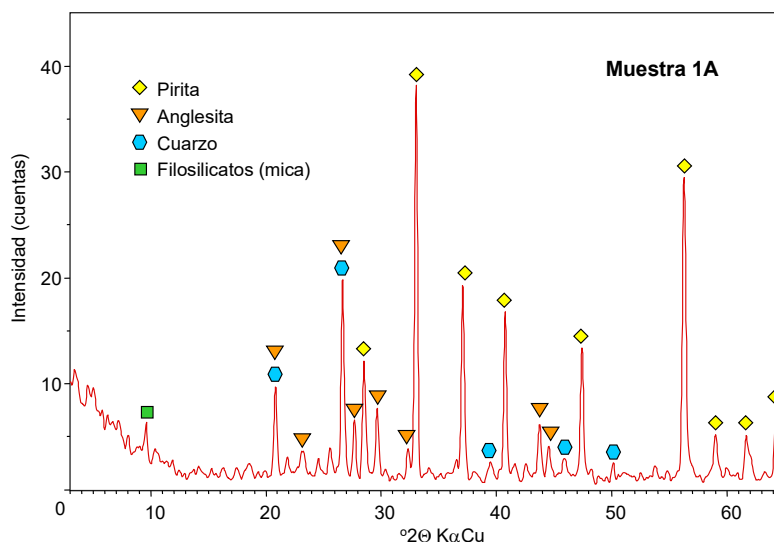


Figura 18. Difractograma de la muestra 1A de los residuos mineros.

En la Tabla 3 se exponen los resultados para cada muestra de los testigos extraídos en zona grisácea en los dos transectos.

Tabla 3. Mineralogía de las muestras de los depósitos de pirita abandonados

Transecto	Muestra	Mineralogía
1 (sur)	1A	Pirita, Anglesita, Copiapita, Barita, Cuarzo, Feldespatos
	1B	Pirita, Cuarzo, Filosilicatos (mica), Feldespatos
2 (norte)	13A	Pirita, Cuarzo, Feldespatos, Anglesita, Copiapita, Halotriquita
	13B	Pirita, Cuarzo, Feldespatos, Anglesita, Halotriquita y/o Pickeringita
	13C	Pirita, Filosilicatos (mica y caolinita), Cuarzo, Feldespatos, Jarosita

Se observa la constante presencia de la pirita como sulfuro principal en todas las muestras. Además, se identificó la presencia de anglesita, un sulfato de plomo (PbSO_4) de origen secundario. Asimismo, las muestras más superficiales del transecto 2 contienen sales sulfatadas de hierro, como copiapita, halotriquita y/o pickeringita. La muestra 13C, correspondiente a los materiales del sustrato geológico sobre el que se apilaron los sulfuros, está compuesta esencialmente por cuarzo y filossilicatos, entre los cuales se han identificado mica y caolinita, con menores proporciones de feldespatos, jarosita y pirita.

Adicionalmente, según las microfotografías tomadas con el SEM y los análisis EDS de las muestras 1A y 13A se detectó la presencia de especies mineralógicas accesorias, como barita, y se confirmó la presencia de anglesita y copiapita (Fig. 19).

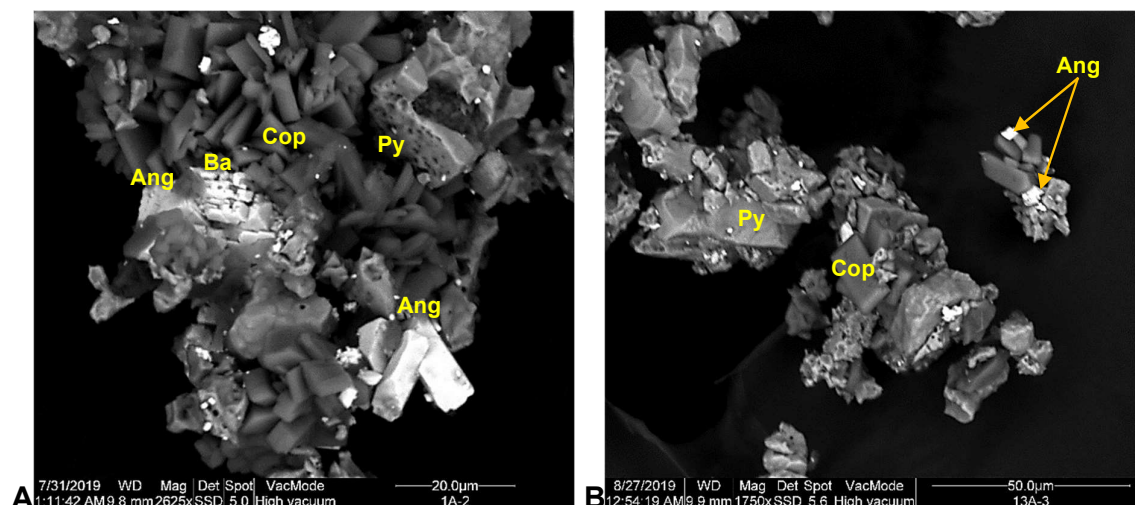


Figura 19. Imágenes SEM-BSE. A) Muestra 1A - Pirita cúbica con cavidades de disolución por oxidación junto con cristales aislados de anglesita, formando maclas, o asociados a barita, y abundantes sales sulfatadas probablemente copiapita; B) Muestra 13A – Cristales diseminados de anglesita entre los granos de copiapita y de pirita.

Cabe destacar la relación epitaxial observada entre la anglesita y la barita, según la cual la nueva fase (anglesita) ha nucleado y crecido sobre una determinada superficie cristalina de la fase preexistente (barita), gracias a la similitud estructural que presentan ambos minerales.

4.1.3. Análisis químicos de los residuos mineros

La composición química de elementos mayoritarios junto con las concentraciones de fósforo (P_2O_5) y azufre total, determinadas por ICP-OES, se presentan en la Tabla 4. Como era previsible por los datos de la composición mineralógica anteriormente expuestos, las muestras de la zona del foco de contaminación se caracterizan por un alto contenido en Fe y S, sobretodo en las muestras más superficiales, donde la pirita es más abundante. Además, se observa un contenido más elevado de Al, K y Na en las muestras más profundas, donde la influencia mineralógica del sustrato geológico de los residuos mineros se hace más patente.

Tabla 4. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y minoritarios (P y S) en las muestras de los depósitos de sulfuros

% en peso	Al₂O₃	TiO₂	MgO	Fe₂O₃	MnO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	S total
1A	1,13	0,14	0,04	42,32	0,01	0,05	0,07	0,25	0,09	39,25
1B	5,20	0,54	0,14	13,85	0,01	0,06	0,52	1,28	0,06	9,82
13A	0,40	0,05	0,05	52,36	0,01	0,03	0,05	0,07	0,12	49,03
13B	0,88	0,11	0,05	53,34	0,01	0,01	0,05	0,16	0,11	48,55
13C	14,48	0,67	0,41	13,03	0,02	0,14	0,89	2,01	0,16	2,86

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los análisis químicos por ICP-MS de los 16 elementos traza clasificados como potencialmente tóxicos según el Decreto 18/2015 por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados en Andalucía (BOJA, nº 38, de 25 de febrero de 2015), así como las concentraciones de zirconio que posteriormente se utilizarán para la normalización del factor de enriquecimiento. Se incluye también la estadística descriptiva de los resultados obtenidos.

Tabla 5. Concentraciones totales y estadística descriptiva de elementos traza potencialmente tóxicos y de Zr en las muestras de los depósitos de sulfuros

Elemento (mg/kg)	1A	1B	13A	13B	13C	Media	Mediana	Desv. Est.
Be	0,23	0,90	0,03	0,13	1,57	0,57	0,23	0,65
V	18,2	46,0	7,33	12,8	105	37,8	18,2	40,2
Cr	16,3	47,3	36,7	20,8	79,6	40,1	36,7	25,3
Co	100	32,7	279	194	10,9	123	100	113
Ni	10,2	21,7	28,0	17,8	33,2	22,2	21,7	8,92
Cu	444	346	515	810	105	444	444	257
Zn	1137	1401	2268	3665	243	1743	1401	1295
As	727	327	715	828	677	655	715	192
Se	26,3	11,0	11,4	10,9	4,47	12,81	11,01	8,08
Mo	30,4	16,5	17,2	14,5	8,92	17,5	16,5	7,92
Cd	4,15	4,60	6,53	9,96	0,85	5,22	4,60	3,35
Sn	104	35,0	18,2	22,0	9,31	37,7	22,0	38,1
Sb	1563	1459	794	788	73,3	935	794	603
Ba	497	512	98,8	99,4	289	299	289	203
Tl	16,4	17,0	13,7	16,2	12,6	15,2	16,2	1,90
Pb	34754	20636	15757	15498	523	17433	15757	12276
Zr	21,5	81,7	6,61	17,7	130	51,5	21,5	52,7

De entre los resultados obtenidos, destacan principalmente la elevadas concentraciones totales de metales pesados, particularmente Pb (hasta 34754 mg/kg), Zn (hasta 3665 mg/kg), Cu (hasta 810 mg/kg), y metaloides pesados como As (hasta 828 mg/kg) y Sb (hasta 1563 mg/kg). También es relevante la presencia de Se (hasta 26,3 mg/kg), Tl (hasta 16,4 mg/kg) y Cd (hasta 10 mg/kg) en algunas muestras.

4.2. Caracterización de los suelos

En la Figura 20 (a pie de campo) y en la Figura 21 (imagen satelital) se observa muy bien la zonación cromática que presentan los suelos adyacentes a los montones de pirita que constituyen la marisma degradada.

La zona de transición se encuentra entre los depósitos de pirita abandonados y los suelos más próximos de las marismas. Se caracteriza por un color grisáceo, debido a la presencia de sulfuros arrastrados por el agua de lluvia desde los montones de pirita, y por tener eflorescencias sulfatadas durante los períodos secos. La zona amarillenta contiene abundantes eflorescencias del mismo color. Los suelos de la zona blanquecina se caracterizan por una interacción más frecuente con las mareas y presentan eflorescencias predominantemente blancas durante los períodos más secos. Las tres zonas mencionadas carecen de vegetación. En cambio, los suelos de la zona más distal presentan una coloración ocre-rojiza, que denota un alto grado de oxidación del hierro, y eflorescencias de sales sódicas (halita) indicativas de una salinidad más elevada debido a su localización más cercana a la marisma salada. La zona presenta una vegetación muy diseminada de especies halófilas, y está atravesada por algunos canales mareales con sedimentos de color blanco-amarillento procedentes de las zonas más internas.

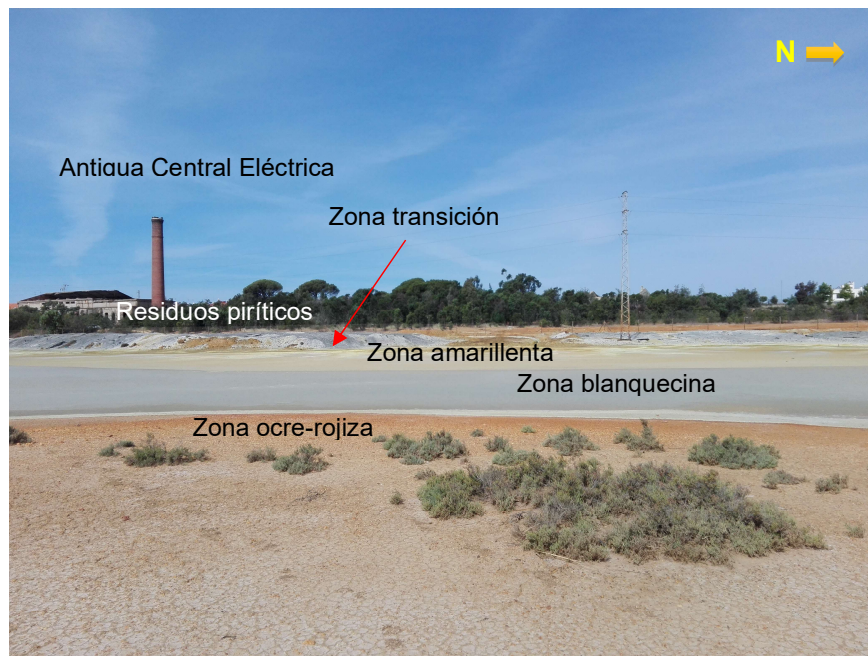


Figura 20. Aspecto de la zonación a nivel superficial de los suelos afectados por la contaminación de los residuos piríticos.

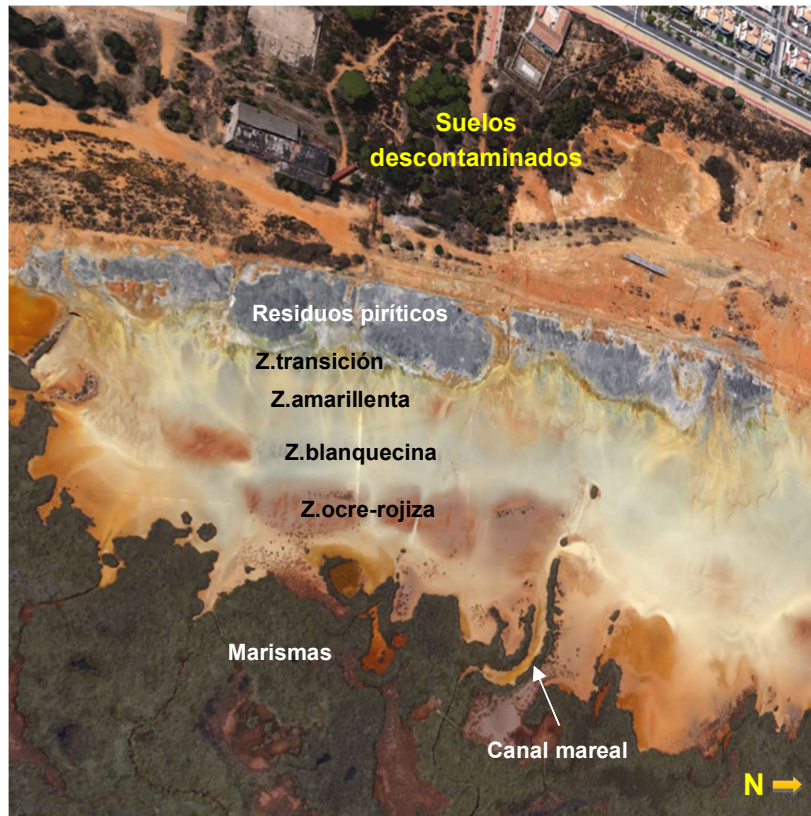


Figura 21. Fotografía aérea del área de estudio con las zonas diferenciadas.

4.2.1. Acidez actual y potencial de los suelos

Como era de esperar, los suelos afectados se encuentran extremadamente acidificados, con valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ y $\text{pH}_{(\text{KCl})}$ muy bajos, especialmente en las muestras superficiales de las zonas proximales (Tabla 6). La mediana de los valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ en las muestras de los dos transectos está por debajo de 3,5, por lo que los suelos pueden clasificarse como ultra-ácidos. La acidez potencial tiende a valores más bajos que la actual, salvo en las muestras 3A, 4B y 5B del transecto 1 y las muestras 3B, 8B, 9A y 10C del transecto 2, donde ocurre lo contrario o bien los valores son muy parecidos.

Tabla 6. Valores de pH y estadística descriptiva de las muestras de suelos de los dos transectos. La escala de colores va de rojo (ultra-ácido) a violeta (ligeramente ácido)

<i>Transecto</i>	<i>Muestra</i>	<i>pH (H₂O)</i>	<i>pH (KCl)</i>
1 <i>Transecto sur</i>	2A	2,05	1,82
	2B	1,97	1,87
	2C	2,15	1,99
	3A	1,97	2,01
	3B	1,8	1,8
	3C	2,03	1,97
	4A	3,08	2,99
	4B	2,56	2,64
	5A	5,36	5,28
	5B	5,26	5,48
	5C	5,69	5,57
	5D	6,25	5,64
	6A	5,59	4,88
	6B	4,37	3,96
	6C	5,31	4,65
2 <i>Transecto norte</i>	7A	3,63	3,59
	7B	6,13	5,73
	7C	6,29	5,68
	8A	3,09	2,8
	8B	3,66	3,67
	9A	4,8	5,08
	9B	5,49	5,1
	10A	3,65	3,45
	10B	3,93	3,78
	10C	2,59	2,72
	10D	3,56	3,23
	11A	2,48	2,45
	11B	2,1	1,97
	11C	2,53	2,43
	12A	1,84	1,65
12B	1,68	1,55	
12C	1,84	1,73	
12D	2,36	2,31	
12E	2,41	2,32	
<i>Estadística descriptiva</i>	<i>Media</i>	3,51	3,35
	<i>Mediana</i>	3,09	2,90
	<i>Moda</i>	1,97	1,97
	<i>Desviación estándar</i>	1,55	1,44
	<i>Mínimo</i>	1,68	1,55
	<i>Máximo</i>	6,29	5,73

4.2.2. Análisis mineralógico de los suelos

La composición mineralógica de las 34 muestras de suelos afectados, incluyendo tanto a los minerales primarios como a las fases neoformadas por procesos de precipitación química, se presenta en la Tabla 7. Así mismo, se muestran los porcentajes de abundancia de los minerales esenciales, determinados por DRX, a

excepción de algunas muestras que contienen minerales con poderes reflectantes desconocidos.

Tabla 7. Composición mineralógica semicuantitativa de los suelos estudiados. Los colores designan las distintas zonas: BEIGE: transición, AMARILLO: amarillenta, BLANCO: blanquecina, ROJO: ocre-rojiza, AZUL: marismas

Transecto	Muestra	Minerales esenciales			Minerales accesorios
		> 50%	25-50%	5-25%	< 5%
1 Transecto Sur	2A		<i>Pirita</i>	<i>Jarosita, Cuarzo, Filosilicatos</i>	<i>Yeso, Barita, Anglesita, Melanterita</i>
	2B	<i>Pirita</i>			<i>Cuarzo, Feldespatos, Yeso</i>
	2C	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Jarosita</i>	<i>Feldespatos</i>
	3A	<i>Jarosita</i>		<i>Pirita, Filosilicatos, Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Óxidos de Fe</i>
	3B	<i>Jarosita</i>		<i>Pirita, Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo, Feldespatos, Yeso</i>
	3C	<i>Jarosita</i>	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos</i>
	4A		<i>Jarosita</i>	<i>Pirita, Filosilicatos, Cuarzo, Halita</i>	<i>Feldespatos</i>
	4B		<i>Jarosita</i>	<i>Pirita, Filosilicatos, Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Halita, Barita</i>
	5A	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Pirita, Barita, Halita, Zircón</i>
	5B	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Halita</i>
	5C	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Halita</i>
	5D	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Feldespatos, Halita</i>	
	6A	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Halita</i>
	6B	<i>Filosilicatos</i>		<i>Jarosita, Cuarzo, Feldespatos</i>	<i>Halita, Pirita, Esfalerita, Barita, Monacita, Óxidos Fe</i>
	6C	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Feldespatos</i>	<i>Halita, Anfíbol</i>
2 Transecto Norte	7A	<i>Jarosita</i>	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Pirita, Yeso, Óxidos de Fe, Monacita</i>
	7B	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos</i>	
	7C	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos</i>	<i>Anfíbol</i>
	8A	<i>Jarosita</i>			<i>Cuarzo, Feldespatos, Halita, Calcopirita</i>
	8B	<i>Jarosita</i>		<i>Filosilicatos, Cuarzo</i>	<i>Feldespatos</i>
	9A	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos, Halita, Óxidos de Fe, Monacita</i>
	9B	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Feldespatos</i>	<i>Halita</i>
	10A	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Jarosita</i>	<i>Feldespatos, Pirita, Halita</i>
	10B		<i>Jarosita, Cuarzo</i>	<i>Pirita, Filosilicatos, Feldespatos</i>	<i>Halita, Anfíbol, Barita, Monacita</i>
	10C		<i>Jarosita, Pirita</i>	<i>Cuarzo, Filosilicatos</i>	<i>Feldespatos, Halita</i>
	10D	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Feldespatos</i>	<i>Halita</i>
	11A		<i>Jarosita, Pirita</i>	<i>Cuarzo, Filosilicatos</i>	<i>Feldespatos, Halita, Yeso, Barita, Monacita</i>
	11B	<i>Jarosita</i>		<i>Pirita, Cuarzo, Filosilicatos</i>	<i>Yeso</i>
	11C	<i>Filosilicatos</i>	<i>Cuarzo</i>	<i>Jarosita, Feldespatos</i>	<i>Halita</i>
	12A	<i>Pirita</i>		<i>Jarosita, Yeso</i>	<i>Cuarzo, Anglesita, Copiapita, Melanterita, Halotriquita, Epsomita</i>
12B	<i>Jarosita</i>		<i>Cuarzo, Filosilicatos, Pirita</i>	<i>Feldespatos, Copiapita</i>	
12C	<i>Filosilicatos</i>	<i>Jarosita</i>	<i>Cuarzo, Feldespatos</i>	<i>Pirita</i>	
12D	<i>Filosilicatos</i>		<i>Cuarzo, Jarosita</i>	<i>Feldespatos, Anfíbol</i>	
12E		<i>Pirita, Filosilicatos</i>	<i>Jarosita, Cuarzo, Feldespatos</i>	<i>Yeso, Anfíbol</i>	

En las Figuras 22, 23 y 24 se pueden observar algunos difractogramas representativos de las muestras de suelos.

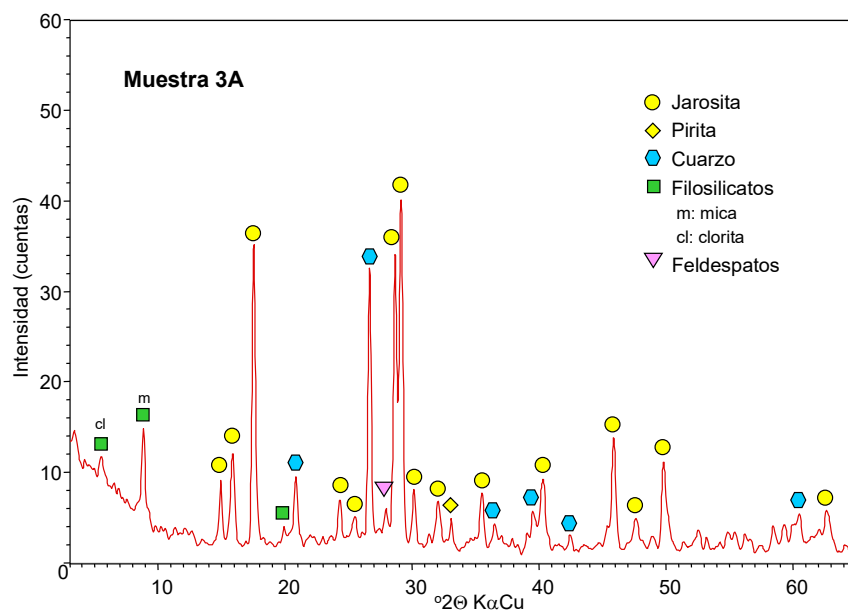


Figura 22. Difractograma de la muestra de suelo 3A, correspondiente a la zona amarillenta del Transecto 1 (sur).

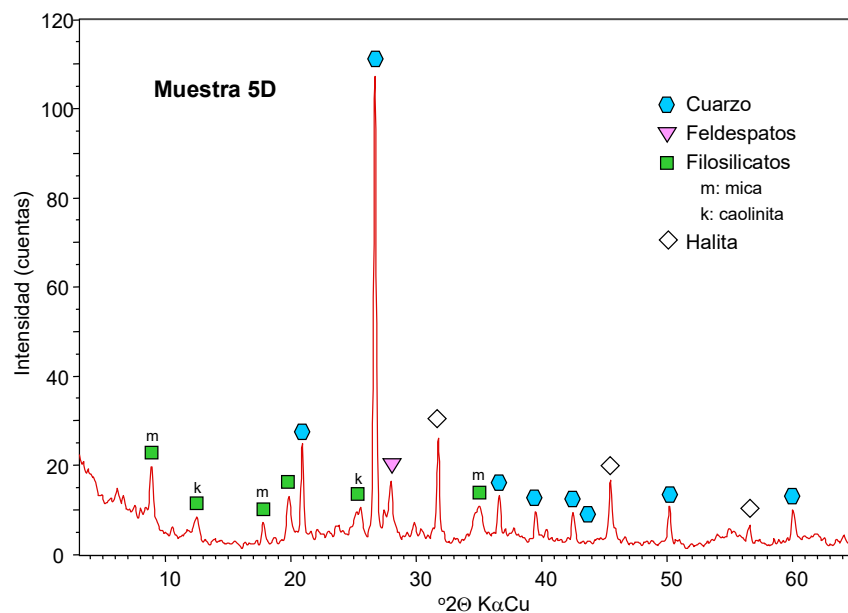


Figura 23. Difractograma de la muestra de suelo 5D, correspondiente a la zona ocre-rojiza del Transecto 1 (sur).

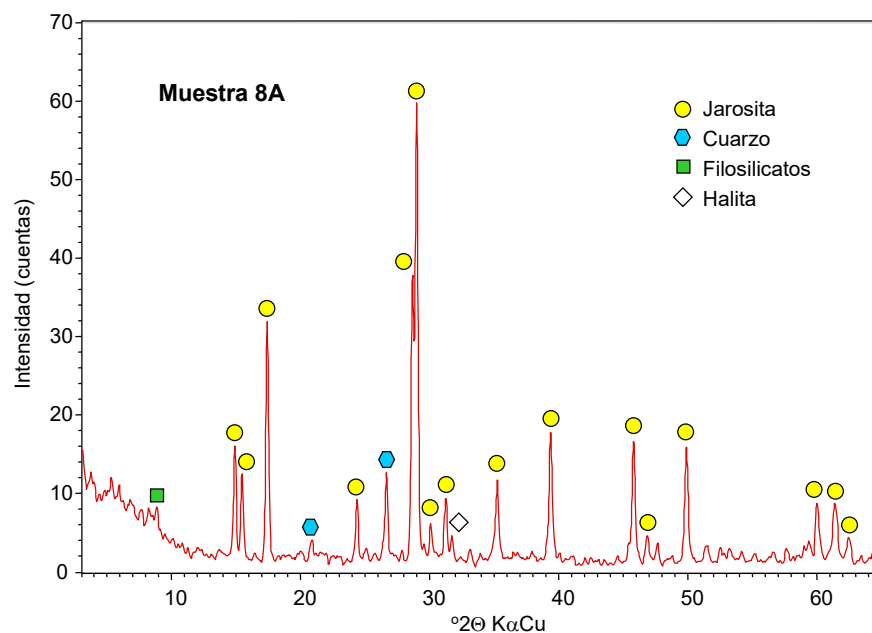


Figura 24. Difractograma de la muestra de suelo 8A, correspondiente a un canal mareal de la zona de marismas del Transecto 1 (sur).

La pirita se encuentra distribuida por todas las zonas, si bien es más abundante en los niveles superficiales de la zona de transición y en horizontes subsuperficiales de las zonas amarillentas y blanquecinas, donde puede alcanzar porcentajes superiores a 50% en la zona de transición (muestras 2B y 12A), y hasta 20% en algunas muestras de la zona blanquecina y de la zona amarillenta. En la zona ocre-rojiza la pirita solo aparece en cantidad accesorio en algunas muestras. Otros sulfuros identificados por SEM-EDS son calcopirita y esfalerita.

La jarosita está presente en las muestras con valores de pH que varían entre 1,68 y 4,37. Se encuentra en las zonas de transición, amarillenta y blanquecina, e incluso llega a la marisma a través de canales mareales. Es el mineral predominante en la zona amarillenta, lo que determina su color característico. En el resto de las zonas también está presente de forma subordinada, excepto en la zona ocre-rojiza donde está ausente. No obstante, esta zona distal (ocre-rojiza) está atravesada por canales mareales que contienen una alta concentración de jarosita (hasta 74-78% en la muestras 8A y 8B). Cabe señalar que el patrón de difracción de la jarosita en algunas muestras corresponde con natrojarosita, es decir se trata de una especie de jarosita que contiene sodio en lugar de potasio.

Según las observaciones realizadas al SEM, la jarosita forma agregados de cristales pseudocúbicos de tamaño menor a 1 μm , que suele nuclearse como partículas finas sobre los silicatos del sustrato y sobre los sulfuros. Los análisis microquímicos por EDS (Tabla 8) han confirmado que en algunos casos se trata de natrojarosita por su contenido en sodio.

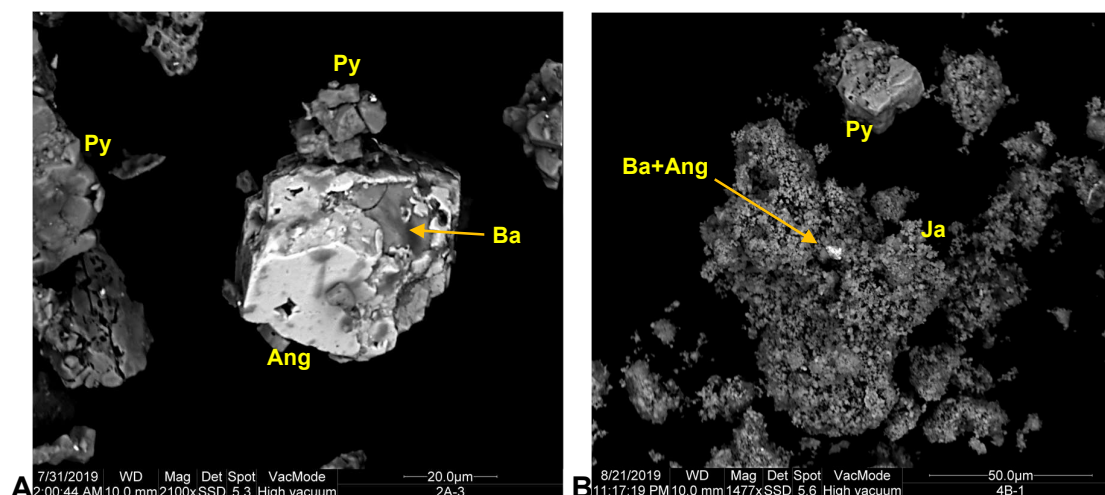
Tabla 8. Estimación semicuantitativa por SEM-EDS del contenido de potasio y sodio de las jarositas

<i>Muestra</i>	<i>K₂O (%)</i>	<i>Na₂O (%)</i>
3A	2-3	5-6
4B-2	7-8	2-3
4B-4	8-9	2-3
10B-2	6-7	<1
10B-3	<1	6-7

El cuarzo, los filosilicatos y los feldespatos están presentes en todas las muestras pero en un contenido muy heterogéneo. Los filosilicatos están representados principalmente por mica y caolinita. Normalmente estos minerales primarios del suelo original son más abundantes en las zonas distales y en las muestras más profundas de los testigos. Además, se han identificado por SEM-EDS otros minerales accesorios primarios, tales como anfíboles, barita, monacita y zircón.

Los óxidos de hierro se hallan preferentemente en la zona más distal de los residuos mineros, dando lugar a la coloración ocre-rojiza de esta zona. La halita aparece generalmente en las partes superficiales de las zonas más próximas a la marisma salada, es decir en las zonas blanquecina y ocre-rojiza, donde la influencia mareal es más evidente. En cambio, en la zona de transición con los montones de piritita, las sales predominantes de los suelos son sulfatadas ya sean solubles (copiapita, melanterita, halotriquita, etc.), o insolubles como yeso y anglesita.

La Figura 25 muestra algunas imágenes de electrones retrodispersados (BSE) tomadas con el SEM que ilustran algunos aspectos de la composición mineralógica y de las relaciones microtexturales de los suelos. Además de la identificación de fases accesorias, el estudio SEM-BSE ha puesto de manifiesto las relaciones epitaxiales de barita y anglesita, y la detección de fases portadoras de elementos traza como Bi, As, Sb, Pb, Cu y Zn.



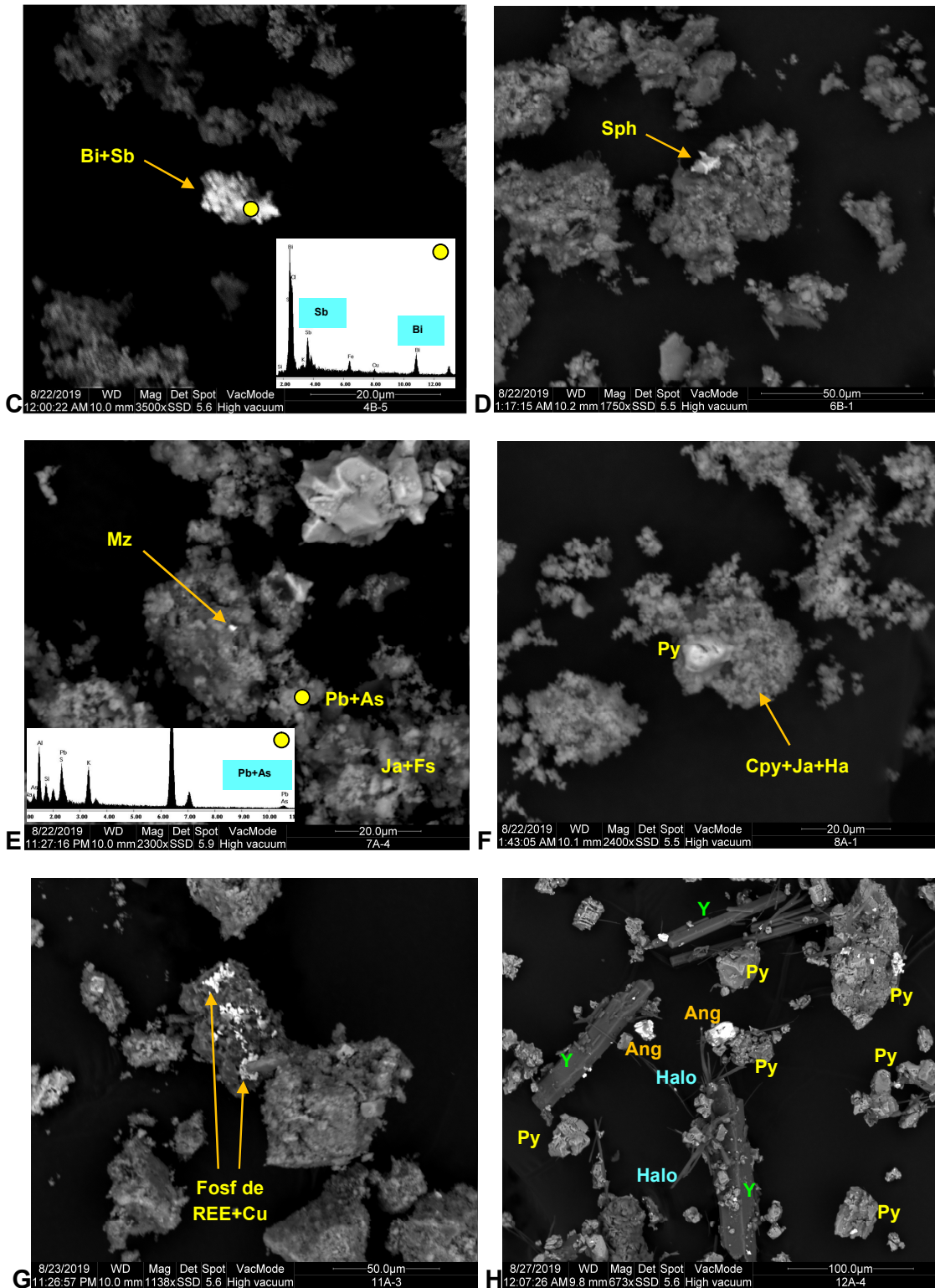


Figura 25. Microfotografías SEM-BSE de los suelos. A) Granos de pirita parcialmente disuelta y crecimiento epitaxial de anglesita sobre barita (Muestra 2A); B) Cristal cúbico de pirita parcialmente disuelto, grano de anglesita y barita, y agregados de cristales muy finos de jarosita (Muestra 4B); C) Fase indeterminada portadora de Bi y Sb (Muestra 4B); D) Fase portadora de Zn, atribuida a esfalerita (Muestra 6B); E) Grano detrítico de monacita en un agregado de arcilla y jarosita con

concentraciones detectables de Pb y As (Muestra 7A); F) Grano de pirita parcialmente disuelto en un agregado masivo de halita, jarosita y calcopirita (Muestra 8A); G) Fosfatos de tierras raras, probablemente monacita, con indicios de cobre (Muestra 11A); H) Pirita parcialmente disuelta junto a cristales de anglesita, yeso y fibras de halotriquita (Muestra 12A).

4.2.3. Análisis químicos de los suelos

La composición química de elementos mayoritarios de los suelos junto con las concentraciones de fósforo (P_2O_5) y azufre total, determinadas por ICP-OES, se presentan en la Tabla 9.

De los resultados obtenidos cabe destacar una buena correlación entre el Fe_2O_3 y el azufre total ($R^2= 0,73$), como consecuencia de la presencia de pirita y/o jarosita en muchas muestras. También es significativa la elevada correlación lineal ($R^2= -0.83$) que presenta el Fe_2O_3 con el Al_2O_3 , pero en este caso negativa, por una mayor contribución de aluminosilicatos de la arcilla. En cambio no existe una correlación significativa ($R^2= 0,17$) en los suelos de la zona ocre-rojiza debido a que el hierro está en forma de óxidos. El Al predomina en las zonas más distales (ocre-rojiza y marisma salada), donde puede llegar hasta casi el 20% del peso de la muestra, gracias a la mayor abundancia de filosilicatos. El Mg también es más abundante en la zona ocre-rojiza (hasta 2,16% MgO). El Ca es un elemento minoritario en la mayoría de las muestras (<1% CaO) y su distribución está controlada por el yeso. Las concentraciones de Na_2O alcanzan hasta 4,53% en la zona amarillenta debido a la abundancia de natrojarosita. En las zonas blanquecina y ocre-rojiza la presencia de Na también es significativa (más de 2% Na_2O), pero en este caso se debe a la existencia de sales sódicas (halita). Los contenidos de K_2O varían desde menos de 0,10% en la zona de transición hasta 6,48% en el canal mareal que atraviesa la zona ocre-rojiza, donde la jarosita es especialmente abundante. En la zona ocre-rojiza el K se correlaciona muy bien ($R^2= 0,78$) con el Al debido a su contenido en los minerales de la arcilla (micas).

Tabla 9. Concentraciones totales de elementos mayoritarios y minoritarios (P y S) en las muestras de los suelos. Los colores designan las distintas zonas: BEIGE: transición, AMARILLO: amarillenta, BLANCO: blanquecina, ROJO: ocre-rojiza, AZUL: marismas

<i>Transecto</i>	<i>% en peso</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>S total</i>
<i>1</i> <i>Transecto Sur</i>	2A	2,91	0,25	0,19	34,95	0,01	0,97	0,77	1,34	0,18	25,67
	2B	0,46	0,05	0,06	51,17	0,01	0,90	0,10	0,07	0,12	45,26
	2C	13,78	0,73	0,86	8,77	0,02	0,17	0,83	2,93	0,22	2,81
	3A	9,73	0,68	0,80	38,63	0,03	0,26	3,52	3,81	0,36	11,46
	3B	3,05	0,29	0,54	51,76	0,03	0,37	4,53	3,62	0,33	16,50
	3C	14,92	1,01	1,06	25,30	0,03	0,20	2,70	3,83	0,30	6,67
	4A	13,61	0,66	1,83	18,71	0,03	0,31	3,11	3,55	0,32	5,93
	4B	4,99	0,31	0,76	28,99	0,02	0,15	2,57	4,53	0,27	13,75
	5A	18,47	0,84	2,16	7,21	0,09	0,41	2,27	3,18	0,22	0,26
	5B	18,67	0,86	2,15	6,72	0,09	0,42	2,24	3,23	0,20	0,18
	5C	18,88	0,85	2,16	6,95	0,09	0,38	2,67	3,21	0,19	0,17
	5D	17,12	0,82	2,12	5,98	0,11	0,43	3,45	3,02	0,24	0,19
	6A	16,20	0,82	1,93	7,58	0,04	0,50	3,09	2,90	0,35	0,62
	6B	13,55	0,64	1,59	13,46	0,04	0,44	2,49	3,28	0,78	2,53
6C	16,87	0,86	1,88	6,87	0,05	0,56	2,39	2,87	0,28	0,28	
<i>2</i> <i>Transecto Norte</i>	7A	6,58	0,33	0,64	30,88	0,02	0,20	1,57	4,75	1,35	6,62
	7B	16,42	0,83	1,81	12,47	0,14	0,75	2,11	2,55	0,28	0,75
	7C	18,12	0,90	1,99	6,81	0,05	0,66	2,13	2,93	0,25	0,33
	8A	3,25	0,16	0,36	35,83	0,01	0,08	1,66	6,48	0,50	10,42
	8B	4,99	0,32	0,37	28,88	0,01	0,11	1,05	5,74	0,28	8,35
	9A	19,11	0,88	2,03	7,85	0,07	0,39	2,43	3,41	0,25	0,21
	9B	17,71	0,82	1,88	7,34	0,11	0,30	2,68	3,15	0,26	0,21
	10A	15,98	0,79	2,03	10,77	0,06	0,44	2,34	3,26	0,30	2,53
	10B	13,73	0,70	1,74	14,01	0,05	0,38	2,52	3,75	0,37	4,32
	10C	5,67	0,34	0,78	28,14	0,02	0,17	2,16	5,09	0,61	11,44
	10D	17,64	0,85	2,08	7,18	0,05	0,47	2,87	2,90	0,21	0,46
	11A	10,12	0,53	1,31	20,73	0,05	0,45	2,83	3,25	0,27	8,99
	11B	2,12	0,22	0,21	34,71	0,01	0,20	1,84	4,96	0,43	13,47
	11C	15,63	0,87	1,57	8,50	0,05	0,37	2,24	3,15	0,26	1,56
12A	0,88	0,07	0,13	51,26	0,01	3,06	0,45	0,33	0,11	47,40	
12B	4,02	0,38	0,32	26,70	0,02	0,10	1,89	3,74	0,23	9,74	
12C	10,34	0,71	0,72	12,14	0,02	0,16	1,74	2,80	0,21	4,55	
12D	15,93	0,82	1,48	8,07	0,04	0,34	1,58	2,91	0,26	1,73	
12E	14,02	0,68	1,56	14,56	0,04	0,78	1,67	2,94	0,26	5,03	

En las Tablas 10 y 12 se presentan los resultados de los 16 elementos traza potencialmente tóxicos analizados por ICP-MS en cada muestra, así como las concentraciones de zirconio que posteriormente se utilizarán para la normalización del factor de enriquecimiento, y en las Tablas 11 y 13 se dan algunos datos estadísticos descriptivos.

Tabla 10. Concentraciones totales de elementos traza potencialmente tóxicos, así como del Zr, medidas en las muestras de los suelos del transecto 1

Elemento (mg/kg)	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	5A	5B	5C	5D	6A	6B	6C
Be	0,55	0,09	1,93	1,28	0,59	1,29	1,48	0,85	2,69	2,77	2,68	2,53	2,54	1,47	2,24
V	35,0	7,73	137	77,8	37,0	106	131	73,4	186	183	187	170	168	153	170
Cr	66,1	11,6	104	91,7	107	83,1	104	68,5	124	128	135	128	119	101	123
Co	83,4	158	12,9	14,1	18,3	11,2	24,0	34,4	20,3	21,2	20,0	18,1	14,4	12,8	14,5
Ni	35,1	16,4	22,2	31,8	46,2	22,0	36,0	19,1	47,9	48,9	56,1	52,7	45,8	34,2	45,4
Cu	705	629	496	349	497	326	483	681	254	184	204	89,8	228	412	183
Zn	1486	1443	449	630	1125	561	588	522	459	303	500	139	286	272	255
As	1538	659	458	784	1296	476	649	1357	101	69,9	87,4	37,0	156	732	87,6
Se	7,62	10,6	2,36	2,34	2,51	2,56	3,93	4,15	4,64	4,65	4,61	4,49	5,09	4,76	4,76
Mo	12,7	10,4	5,06	13,1	13,9	7,92	14,8	14,1	7,14	8,27	8,97	11,1	11,7	22,9	8,94
Cd	4,57	4,86	1,70	1,50	2,28	1,26	0,52	0,49	0,23	0,32	0,28	0,33	0,61	0,32	0,38
Sn	7,75	5,50	4,43	1,91	2,30	1,82	4,33	1,51	8,77	8,14	85,0	8,78	7,63	3,85	8,07
Sb	225	397	8,51	80,5	137	27,9	61,0	128	10,8	8,60	12,4	3,83	17,0	93,5	8,22
Ba	358	93,3	243	191	170	163	203	231	242	246	253	241	259	365	276
Tl	13,0	23,2	0,93	6,77	10,8	2,58	2,83	5,24	0,89	0,85	0,84	0,71	0,90	1,82	0,78
Pb	6216	9838	212	795	1372	209	878	1916	230	164	321	79,0	269	1036	167
Zr	38,1	8,30	108	63,7	27,1	97,6	85,5	45,3	122	128	127	126	119	96,1	126

En el transecto 1 (Tabla 10), las mayores concentraciones de elementos traza de origen minero se han detectado en los niveles superficiales del suelo más próximos a los residuos piríticos (muestras 2A y 2B), alcanzando concentraciones tan elevadas como 9838 mg/kg de Pb, 1538 mg/kg de As, 1486 mg/kg de Zn, 705 mg/kg de Cu, 225 mg/kg de Sb, 83 mg/kg de Co, 13 mg/kg de Tl y 4,6 mg/kg de Cd. Estas concentraciones van disminuyendo desde la zona de transición hacia las marismas, hasta llegar en la muestra 5D (zona ocre-rojiza) a valores tan bajos como 79 mg/kg de Pb, 37 mg/kg de As, 139 mg/kg de Zn, 90 mg/kg de Cu, 3,8 mg/kg de Sb, 0,71 mg/kg de Tl y 0,33 mg/kg de Cd. Por el contrario, las mayores concentraciones de V, Cr y Ni se localizan en las zonas más distales.

Los valores de las medianas de estos elementos (Tabla 11) son más bajos que los de los depósitos de pirita abandonados. Sin embargo, continúan siendo muy altos para estos suelos: 500 mg/kg de Zn, 476 mg/kg de As, 349 mg/kg de Cu y 321 mg/kg de Zn.

Tabla 11. Estadística descriptiva básica de los resultados de ICP-MS de los suelos del transecto 1

Elemento (mg/kg)	Media	Mediana	Desv. Est.	Mínimo	Máximo
Be	1,66	1,48	0,89	0,09	2,77
V	121	137	61,3	7,73	187
Cr	99,6	104	32,3	11,6	135
Co	31,9	18,26	39,2	11,2	158
Ni	37,3	36,0	12,9	16,4	56,1
Cu	381	349	195	89,8	705
Zn	601	500	419	139	1486
As	566	476	506	37,04	1538
Se	4,60	4,61	2,15	2,34	10,6
Mo	11,4	11,1	4,27	5,06	22,9
Cd	1,31	0,52	1,52	0,23	4,86
Sn	10,7	5,50	20,7	1,51	85
Sb	81,3	27,9	109	3,83	397
Ba	235,64	241,98	69,24	93,3	365
Tl	4,81	1,82	6,40	0,71	23,2
Pb	1580	321	2757	79,0	9838
Zr	87,8	97,6	41,1	8,30	128

En el transecto 2 (Tabla 12), la magnitud y la distribución de las concentraciones de elementos traza potencialmente tóxicos son similares a las del transecto 1. El nivel de muestreo más superficial del suelo adyacente a los residuos piríticos (muestra 12A) contiene las máximas concentraciones de Pb (9174 mg/kg), Zn (676 mg/kg), Sb (457 mg/kg), Co (189 mg/kg), Sn (44,7 mg/kg), Tl (19,2 mg/kg), Se (8,8 mg/kg) y Cd (2,29 mg/kg), mientras que los contenidos más altos de As (4223 mg/kg) y Cu (1958 mg/kg) se han detectado en el canal mareal donde abunda la jarosita (muestra 8B). Tal como ocurre en el transecto 1, las concentraciones de estos elementos van disminuyendo hacia la marisma. Las mayores concentraciones de V y Cr en este transecto también se localizan en las zonas más distales del foco de contaminación.

Tabla 12. Concentraciones totales de elementos traza potencialmente tóxicos, así como del Zr, en las muestras de los suelos del transecto 2

Elemento (mg/kg)	7A	7B	7C	8A	8B	9A	9B	10A	10B	10C	10D	11A	11B	11C	12A	12B	12C	12D	12E
Be	0,77	2,14	2,38	0,41	0,58	2,43	2,25	2,09	1,75	0,82	2,30	1,55	0,37	2,07	0,21	0,50	1,71	2,38	2,52
V	118	163	179	76,6	78,3	203	187	159	144	81,8	176	110	46,9	160	12,3	46,0	93,0	153	139
Cr	63,8	118	123	36,0	50,3	135	127	116	104	61,1	123,7	84,9	56,4	112	136	75,1	92,2	115	112
Co	6,58	24,0	30,0	3,32	3,19	15,8	19,4	21,1	27,0	17,8	16,2	29,6	13,5	15,1	189	10,2	10,6	13,8	21,3
Ni	13,5	43,5	53,5	6,92	9,59	43,8	43,2	44,1	44,9	14,2	45,5	30,1	15,2	35,2	79,1	24,2	30,5	36,4	42,5
Cu	1194	402	121	1186	1958	141	77	462	635	558	401	488	479	437	586	324	231	277	332
Zn	301	484	316	238	276	191	227	338	406	180	296	454	198	369	676	423	414	402	448
As	2684	260	75,7	2815	4223	195	52,3	309	588	1489	79,4	816	2060	135	1329	1350	552	121	852
Se	3,49	4,44	4,70	2,13	2,88	3,19	3,20	4,49	4,31	3,56	3,28	3,46	2,78	2,81	8,80	1,67	2,12	2,99	4,17
Mo	44,2	14,8	8,51	32,6	30,0	9,17	8,32	14,0	11,7	18,5	10,5	17,5	12,1	8,69	22,4	9,40	9,78	15,5	15,1
Cd	0,21	0,31	0,61	0,14	0,96	0,23	0,23	0,23	1,01	0,22	0,26	0,51	0,26	0,44	2,29	1,19	1,22	0,88	0,82
Sn	4,26	7,43	6,50	3,00	3,50	6,20	6,61	4,59	4,57	3,13	9,19	3,96	2,56	3,90	44,7	7,79	1,62	7,38	4,94
Sb	114	4,85	5,86	105	124	37,6	3,74	32,9	57,2	135	8,64	106	121	6,76	457	33,2	7,13	4,03	60,1
Ba	326	269	307	196	263	348	322	393	430	513	340	690	623	342	123	194	285	344	403
Tl	1,69	1,02	0,82	1,48	2,06	0,80	0,73	1,49	1,89	3,92	0,82	4,21	4,52	1,13	19,2	4,90	1,84	0,88	3,85
Pb	1118	194	121	755	837	78,2	72,0	435	794	1785	181	1261	1747	279	9174	436	165	183	765
Zr	50,9	121	127	26	53,1	130	125	114	102	53,1	118	77,2	37,8	123	11,9	53,9	103	118	102

En el transecto 2 (Tabla 13), los valores más altos de la mediana también corresponden a los elementos traza de origen minero, en este orden de abundancia: As (588 mg/kg), Cu (437 mg/kg), Pb (436 mg/kg) y Zn (338 mg/kg).

Tabla 13. Estadística descriptiva básica de los resultados de ICP-MS de los suelos del transecto 2

<i>Elemento (mg/kg)</i>	<i>Media</i>	<i>Mediana</i>	<i>Desv. Est.</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
Be	1,54	1,75	0,84	0,21	2,52
V	122	139	54,4	12,3	203
Cr	96,9	112	31,2	36,0	136
Co	25,7	16,2	40,4	3,19	189
Ni	34,5	36,4	17,9	6,92	79,1
Cu	542	437	455	77,2	1958
Zn	349	338	124	180	676
As	1052	588	1161	52,3	4223
Se	3,60	3,28	1,51	1,67	8,80
Mo	16,5	14	9,67	8,32	44,2
Cd	0,63	0,44	0,54	0,14	2,29
Sn	7,15	4,59	9,31	1,62	44,7
Sb	74,9	37,6	104	3,74	457
Ba	353	340	139	123	690
Tl	3,01	1,69	4,16	0,73	19,2
Pb	1073	436	2034	72	9174
Zr	86,7	102	40	11,9	130

4.3. Caracterización de las costras

La superficie de la marisma degradada por los efectos de la acidificación y contaminación procedente de los depósitos de pirita se encuentra recubierta o tapizada por eflorescencias de sales solubles sulfatadas que precipitan en periodos de sequedad formando costras de coloraciones blancas, amarillentas o anaranjadas. Igualmente, en las zonas distales a menudo se encuentran las eflorescencias de sales sódicas que son propias de la marisma salada. En la Figura 26 se puede observar el aspecto de algunas sales cristalizadas que forman estas costras.

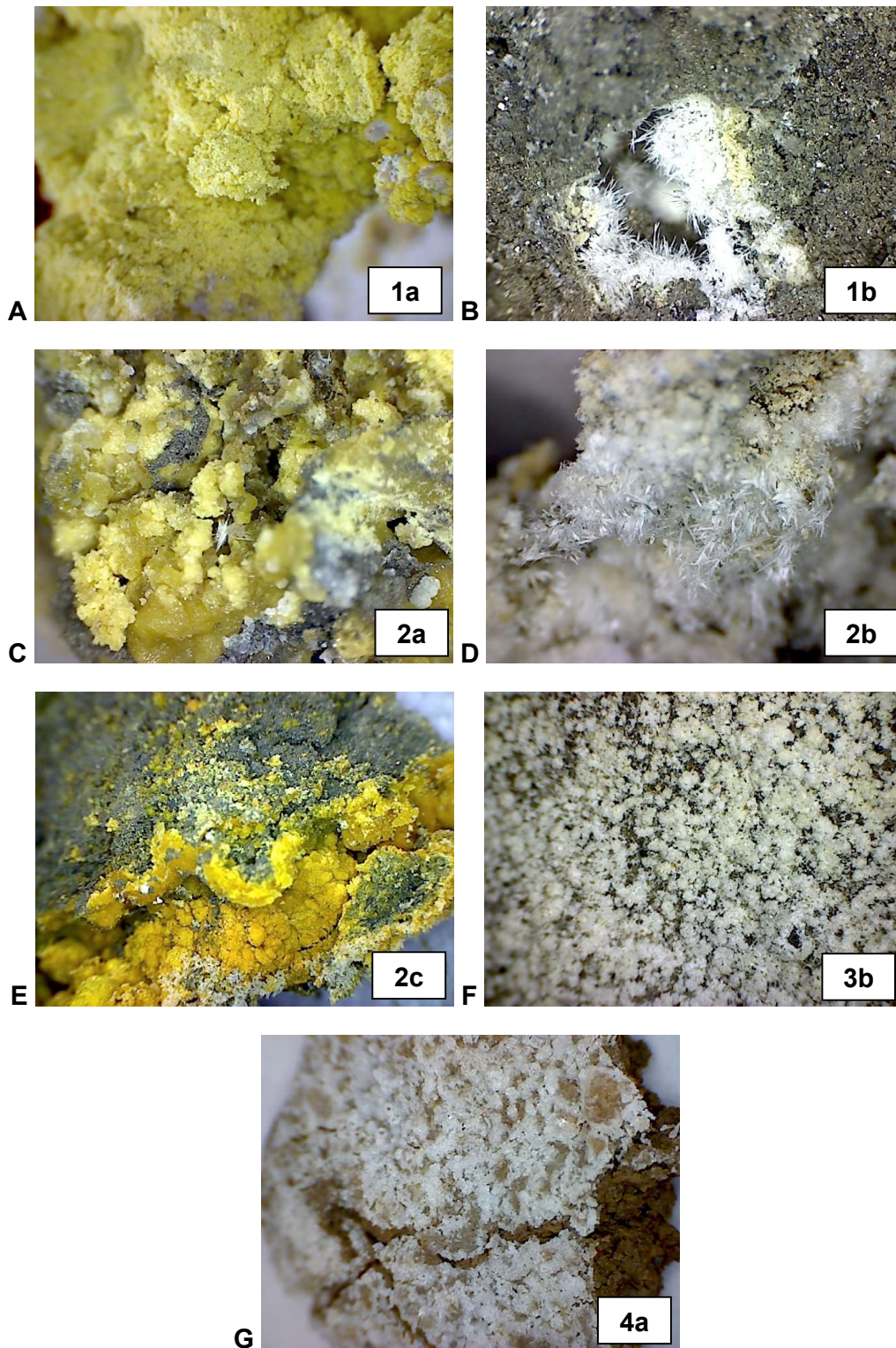


Figura 26. Fotografías de sales sulfatadas. A) costra amarilla; zona grisácea (muestra 1a); B) cristales fibrosos o aciculares relleno de cavidades de pirita; zona grisácea (muestra 1b); C) costra amarilla sobre pirita; zona de transición (muestra 2a); D) agregados fibrosos, zona de transición (muestra 2b); E) costra anaranjada sobre pirita, zona de transición (muestra 2c); F) costra blanca, zona amarillenta (muestra 3b); G) sales sódicas sobre sedimento, zona blanquecina (muestra 4a).

4.3.1. Acidez actual y potencial de las costras

La acidez actual y potencial se determinó para dos muestras (3a y 12s) de sales sulfatadas representativas para cada uno de los transectos estudiados. La muestra 3a fue tomada en la zona amarillenta del transecto 1, mientras que la muestra 12s pertenece a la zona de transición del transecto 2. En ambos casos, los valores de pH son ultra-ácidos (Tabla 14). Los valores de la acidez potencial están ligeramente por debajo de los de la acidez actual.

Tabla 14. Resultados de pH para dos muestras representativas de sales sulfatadas

<i>Muestra</i>	<i>pH (H₂O)</i>	<i>pH (KCl)</i>
3a	1,95	1,73
12s	1,04	0,81

4.3.2. Análisis mineralógico de las costras

El análisis mineralógico de las costras se llevó a cabo mediante DRX y SEM-EDS con el fin de determinar las distintas especies mineralógicas que constituyen las eflorescencias de sales sulfatadas. En la Tabla 15 se muestran los resultados de la composición mineralógica cualitativa de las costras estudiadas, incluyendo no sólo las eflorescencias sino también las impurezas del sustrato. En la Figura 27 se puede observar el difractograma de la muestra 12s.

Tabla 15. Composición mineralógica de las sales e impurezas de las costras

Muestra	Mineralogía de las sales solubles	Impurezas
1a	Ferricopiapita, Coquimbita, Epsomita	Pirita
1b	Coquimbita, Szomolnokita, Halotriquita, Yeso	Pirita, Cuarzo, Feldespatos, Anglesita
2a	Ferricopiapita, Coquimbita, Halotriquita, Szomolnokita, Yeso	Pirita, Cuarzo
2b	Szomolnokita, Coquimbita, Halotriquita, Alunógeno	Pirita
2c	Copiapita, Epsomita, Hexahidrita, Halita	Pirita, Jarosita, Cuarzo,
3a	Copiapita, Halita, Yeso	Pirita, Natrojarosita, Cuarzo, Feldespatos
3b	Halita, Epsomita	Pirita, Natrojarosita
4a	Halita	Cuarzo, Feldespatos
12s	Coquimbita, Szomolnokita, Halotriquita,	Pirita, Anglesita

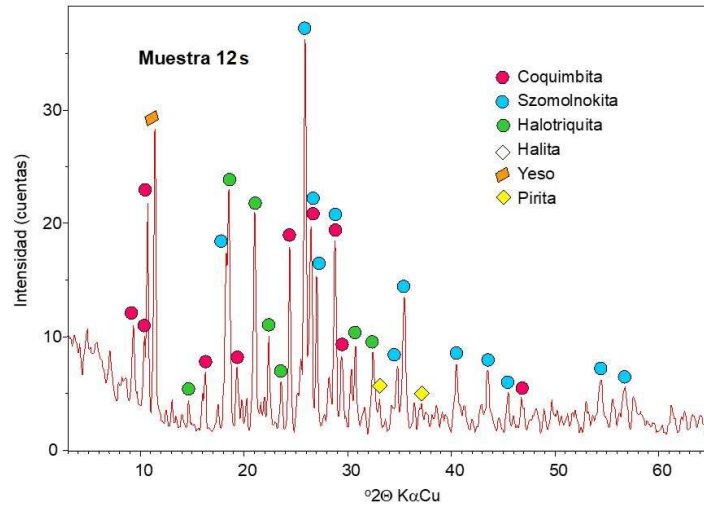
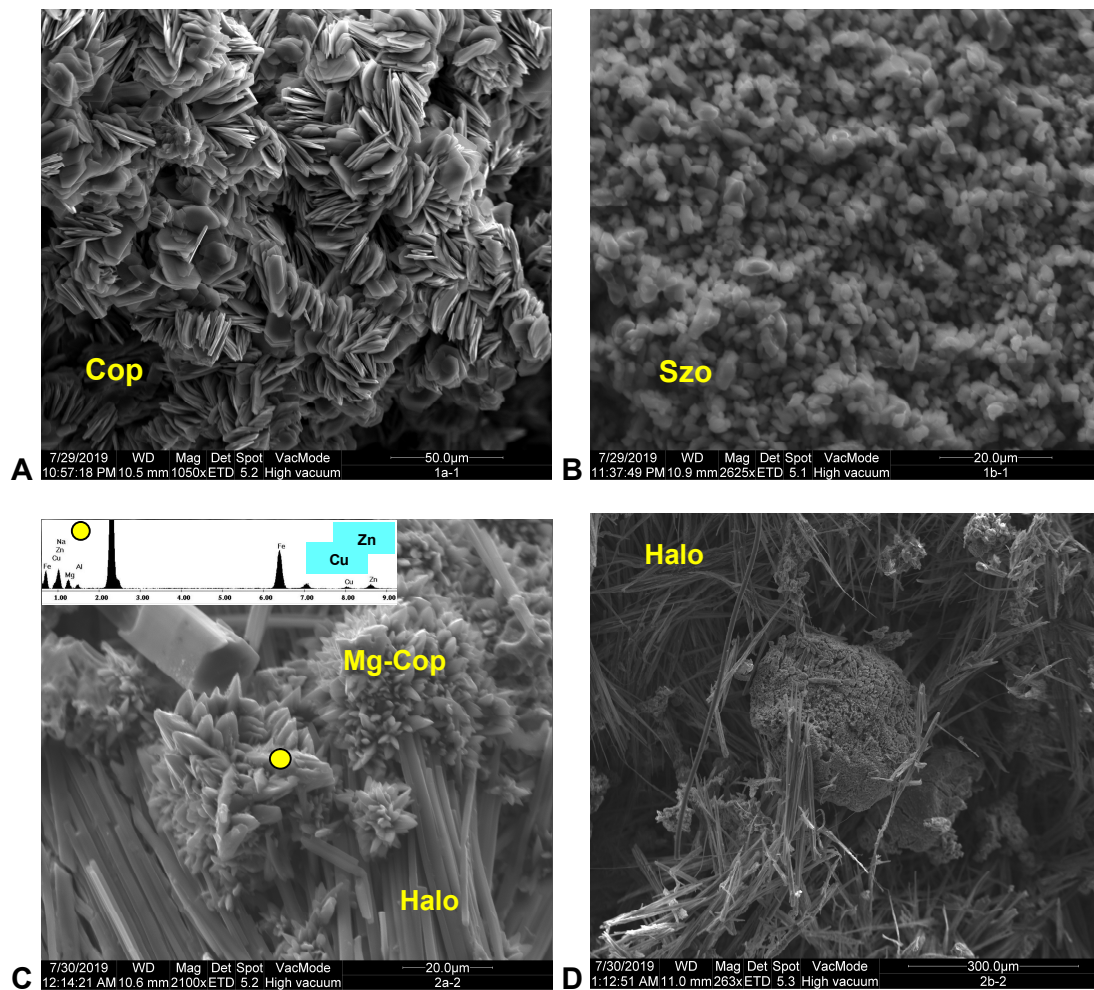


Figura 27. Difractograma de la muestra 12s.



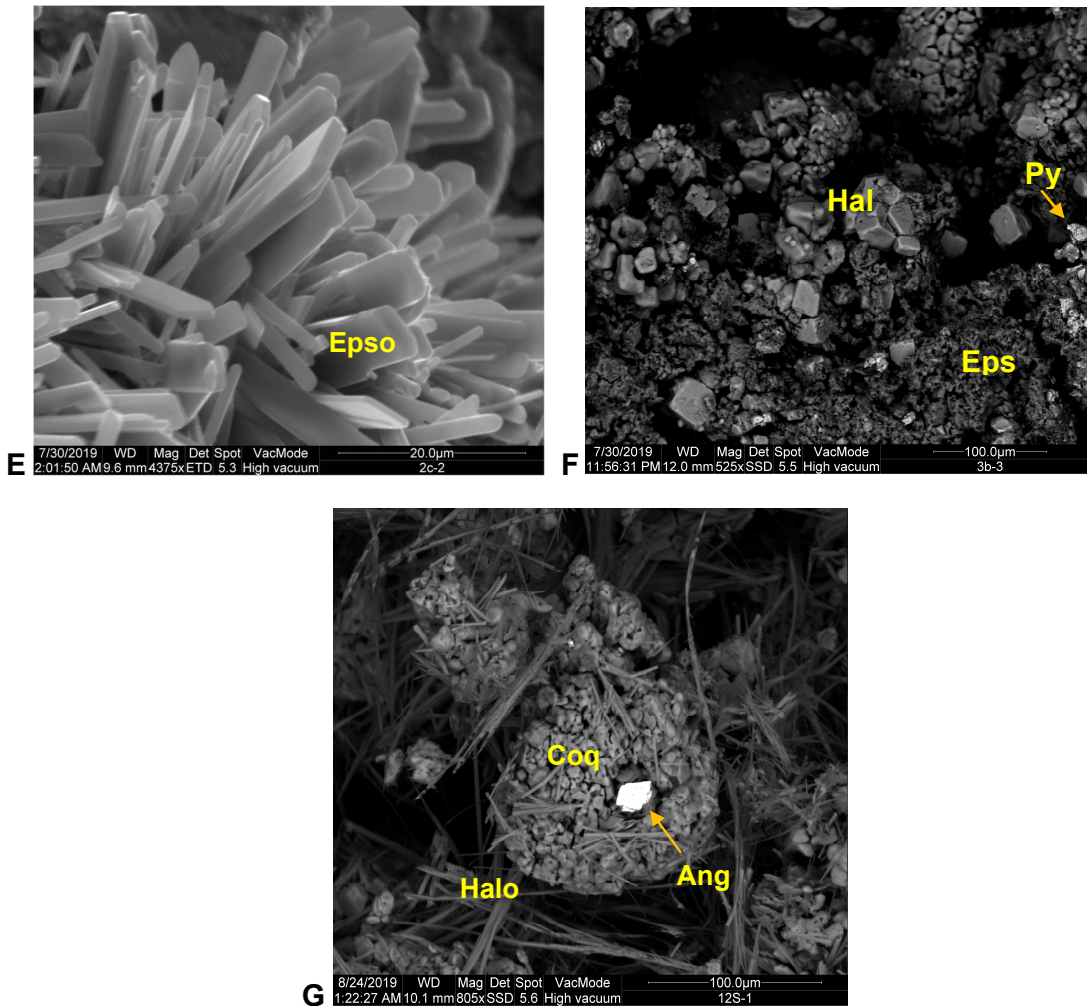


Figura 28. Microfotografías SEM de las sales sulfatadas. A) Agregados de cristales tabulares de copiapita, a veces formando rosetas. B) Agregados de cristales de szomolnokita parcialmente disueltos. C) Agregados de magnesio-copiapita sobre cristales prismáticos alargados de halotriquita con contenidos detectables de Zn y Cu. D) Agregados fibrosos de halotriquita. E) Cristales prismáticos alargados de epsomita. F) Cristales cúbicos de halita en una masa de epsomita y piritita parcialmente disuelta. G) Cristal de anglesita en un agregado de coquimbite con fibras de halotriquita.

En los análisis de SEM-EDS de las sales solubles sulfatadas no se han detectado cantidades apreciables de elementos traza potencialmente tóxicos, exceptuando una fase atribuida a magnesio-copiapita que ha precipitado sobre los cristales de halotriquita, en la que se han detectado un contenido de CuO entre 2 y 3%, y de ZnO entre 6,6% y 8,6% en peso (Fig. 28C).

4.3.3. Análisis químicos de las costras

En las Tablas 16 y 17 se muestran los resultados de los análisis químicos de elementos mayoritarios y minoritarios, realizados por ICP-OES, y de elementos traza potencialmente tóxicos, así como de zirconio, obtenidos por ICP-MS, de las muestras 3a y 12s.

Tabla 16. Composición de elementos mayoritarios y minoritarios de las muestras de costras

% peso	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S total
3a	2,75	0,06	2,61	45,15	0,10	2,10	6,96	1,47	0,20	24,39
12s	3,88	0,02	1,38	23,89	0,06	0,10	3,34	0,29	0,11	20,47

Las concentraciones de elementos mayoritarios son claramente compatibles con la mineralogía determinada por DRX. En ambas muestras predominan con diferencia el Fe y el S debido a la naturaleza de estas sales sulfatadas. Las muestras se diferencian principalmente por el contenido en Na, K y Ca, más elevado en la muestra 3a por la presencia de halita, jarosita y yeso, respectivamente, y el contenido en Al, más alto en la muestra 12s por su contenido en halotriquita.

Con respecto a los elementos traza, ambas muestras se caracterizan por elevadas concentraciones de Cu, Zn y As. Se diferencian principalmente por el mayor contenido relativo de Pb, Sb, Cr, Ni, Ba y Tl en la muestra 3a y de Cd en la muestra 12s.

Tabla 17. Resultados del análisis por ICP-MS de las sales para los 16 elementos tóxicos y para el Zr

Elemento (mg/kg)	3a	12s
Be	1,09	1,03
V	35,1	36,6
Cr	97,3	30,2
Co	80,6	96,5
Ni	65,9	29,1
Cu	2254	2132
Zn	5142	5914
As	965	1152
Se	4,44	1,50
Mo	14,4	4,54
Cd	4,64	17,26
Sn	2,65	3,65
Sb	116	30,8
Ba	277	39
Tl	11,1	7,49
Pb	1947	354
Zr	6,23	4,17

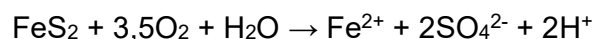
5. DISCUSIÓN

5.1. Oxidación de la pirita y generación de aguas ácidas sulfatadas

El pH juega un papel muy importante en la solubilidad, en la movilidad y, por tanto, en la biodisponibilidad de los cationes de los elementos traza (Galán y Romero, 2008). Por lo general, a pH más bajo estos parámetros aumentan (Chopin y Alloway, 2007).

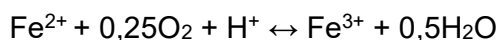
Las muestras de la zona grisácea, correspondiente al foco de contaminación, presentan valores de pH por debajo de 3,5. Por lo tanto, los depósitos de pirita abandonados a la intemperie constituyen una importante fuente de aguas ultra-ácidas. El pH de estas muestras se atenúa con la profundidad, pero sigue estando dentro de los rangos de pH ultra-ácido.

La acidez de las muestras de los depósitos de sulfuros está determinada por la disolución oxidativa de la pirita (FeS_2), debido al fenómeno del DAM, mediante una serie de reacciones químicas que se autopotencian y de esta manera incrementan la acidez del medio (Singer y Stumm, 1970; Kleinmann et al., 1981; Nordstrom, 1982; Salomons, 1995). La primera reacción que tiene lugar es la siguiente:

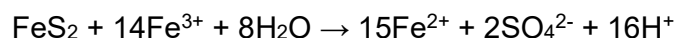


En esta reacción la pirita se oxida en presencia de aire y agua, y da lugar a hierro ferroso, sulfato y se liberan protones de hidrógeno que incrementan la acidez.

Posteriormente, el hierro ferroso en presencia de agua y protones de hidrógeno da lugar a hierro férrico y agua:



La pirita en presencia de hierro férrico y agua genera de nuevo hierro ferroso y sulfato y así las reacciones comienzan de nuevo, liberando cada vez mayor cantidad de protones de hidrógeno, por lo tanto, incrementando la acidez de forma exponencial:



La oxidación de la pirita mediante el hierro férrico es el principal mecanismo productor de DAM. Por consiguiente, el pH en la zona grisácea está controlado por la oxidación de la pirita. Esto explica la pequeña diferencia entre los valores de acidez actual y acidez potencial. En los depósitos de sulfuros abandonados no existen otros cationes ácidos que los protones (H^+) liberados por los sulfuros. La presencia de otros cationes ácidos cambiables, como Al^{3+} , no es significativa debido a la ausencia o escasez de fases con capacidad de cambio iónico, como minerales de la arcilla o materia orgánica. Por consiguiente, la acidez solo está determinada por los H^+ aportados por la oxidación de la pirita. En cambio, la diferencia entre la

acidez actual y potencial en las muestras de suelos se hace cada vez más pronunciada conforme nos alejamos del foco de contaminación, debido al desarrollo progresivo de las reacciones de intercambio iónico. En los suelos de la zona más distal, la acidez potencial tiende a ser controlada por el intercambio de cationes ácidos, y no solo por el pH de oxidación de la pirita, tal como se aprecia en el transecto 1 (Fig. 29).

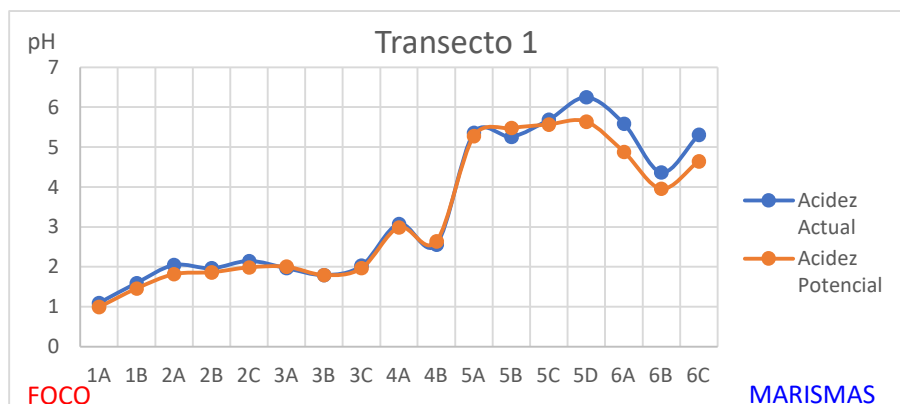


Figura 29. Valores de la acidez actual y potencial en las muestras del transecto 1 desde el foco de contaminación hacia las marismas.

Más de la mitad (53%) de las 34 muestras de suelo de los dos transectos (Fig. 30), tienen valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ultra-ácidos (acidez actual). Estas muestras corresponden a la zona de transición, la zona amarillenta y a la zona blanquecina. Asimismo, la muestra 8A, correspondiente al relleno jarosítico de un canal mareal también presenta un pH ultra-ácido. Sólo algunas muestras tomadas en la zona ocre-rojiza del transecto 1 (muestra 5D) y la zona de marismas del transecto 2 (7B y 7C) tienen los valores de pH ligeramente ácidos. Las demás muestras de suelos tienen una acidez actual entre estos dos extremos.

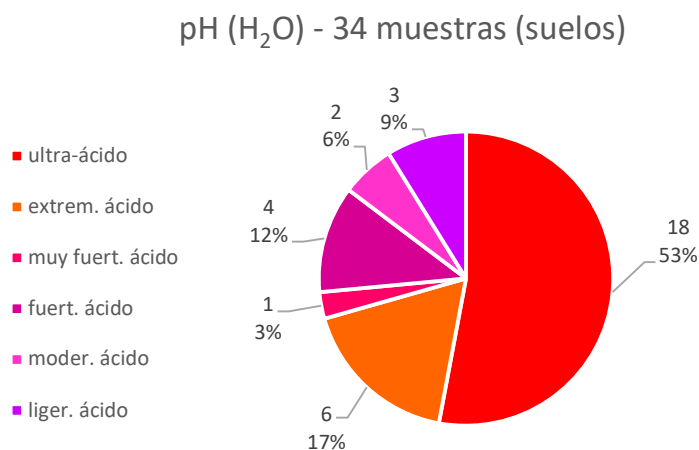


Figura 30. Gráfico circular de los porcentajes de muestras de suelos de los dos transectos con distintos valores de acidez actual según la clasificación del pH.

Si además se consideran los resultados de pH de las muestras de los montones de pirita y de las dos muestras de eflorescencias representativas de los dos transectos, se obtiene un 61% de muestras ultra-ácidas de un total de 41 muestras, cuyo pH se analizó (Fig. 31). Esto se traduce en 25 muestras de pH ultra-ácido y por consiguiente, indicativo de una alta movilidad y toxicidad por metales pesados.

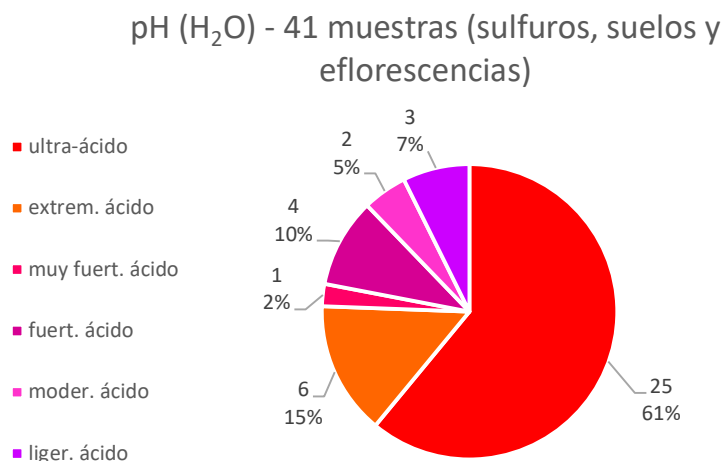
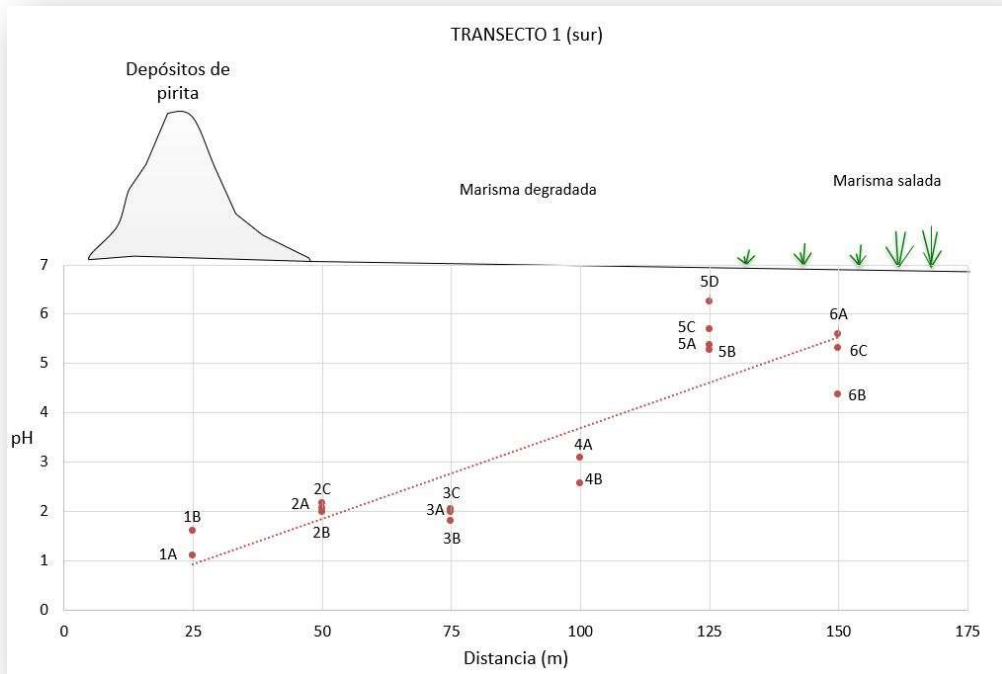


Figura 31. Gráfico circular de los porcentajes de muestras de sulfuros, suelos y eflorescencias de los dos transectos con distintos valores de acidez actual según la clasificación del pH.

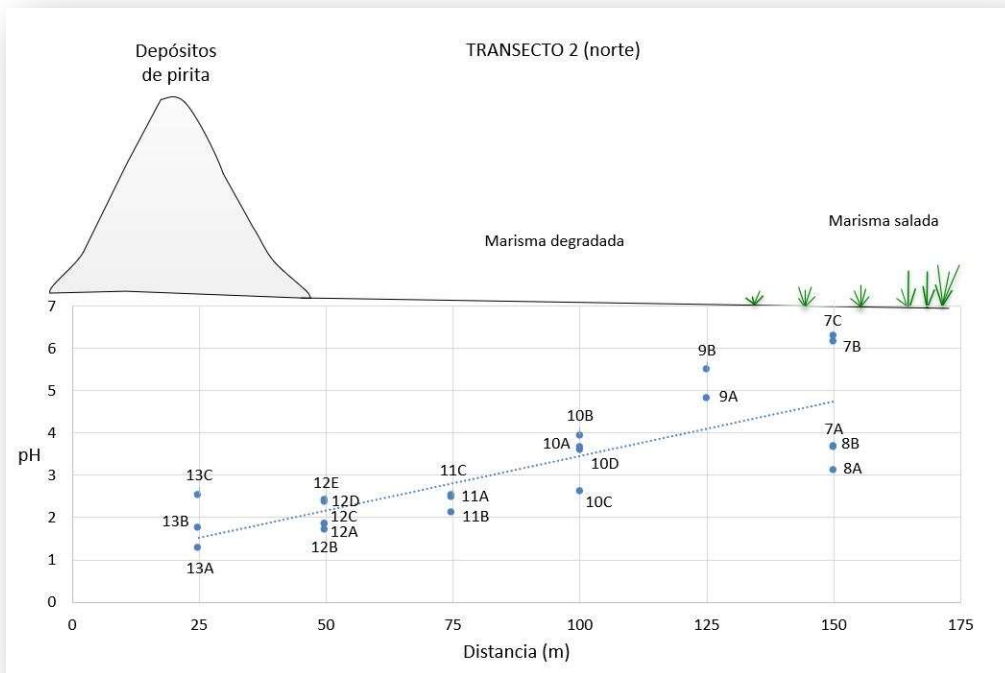
Además, considerando la variación de la acidez activa a lo largo de los transectos, se puede deducir que desde el foco de contaminación hasta las marismas el pH_(H₂O) tiende a aumentar desde valores de alrededor de 1 hasta valores ligeramente por encima de 6 (Fig. 32), aunque en ciertos puntos de la marisma degradada, donde hay una abundante presencia de pirita y/o jarosita el pH vuelve a bajar. El aumento del pH se observa también en profundidad (Fig. 33). Esta atenuación de la acidez restringe la movilidad de los elementos traza tóxicos (Giráldez et al., 2019).

Se puede deducir que los valores de pH de las muestras más superficiales son similares y generalmente más bajos que las muestras más profundas, lo cual se debe, como es de esperar, a que están afectadas por la oxidación de la pirita de los depósitos abandonados. Sin embargo, se observan algunos niveles intermedios donde el pH baja más que en los valores superficiales para luego volver a subir en profundidad. La mayor acidez en estos niveles puede deberse a la presencia de niveles ricos en pirita.

Cabe destacar que el pH del testigo 8 del transecto 2 (muestras 8A y 8B) presenta valores por debajo de 4. Esto se explica con el hecho de que este testigo corresponde a un canal mareal relleno de jarosita procedente de las zonas más internas del área de estudio, y por lo tanto no es representativo de la variación lateral del pH en las zonas más distales. Lo mismo ocurre con la muestra 7A que también se encuentra contaminada por jarosita a lo que se debe su bajo pH.

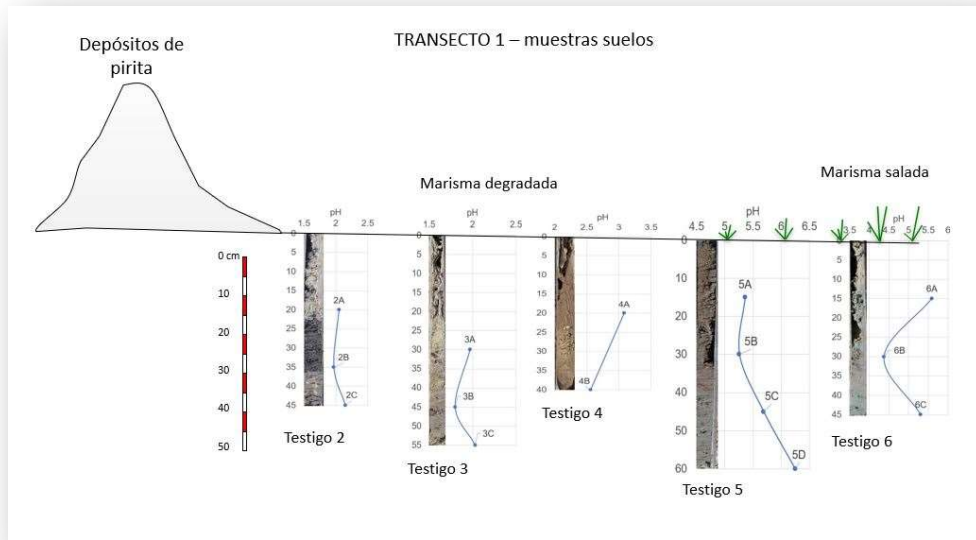


A

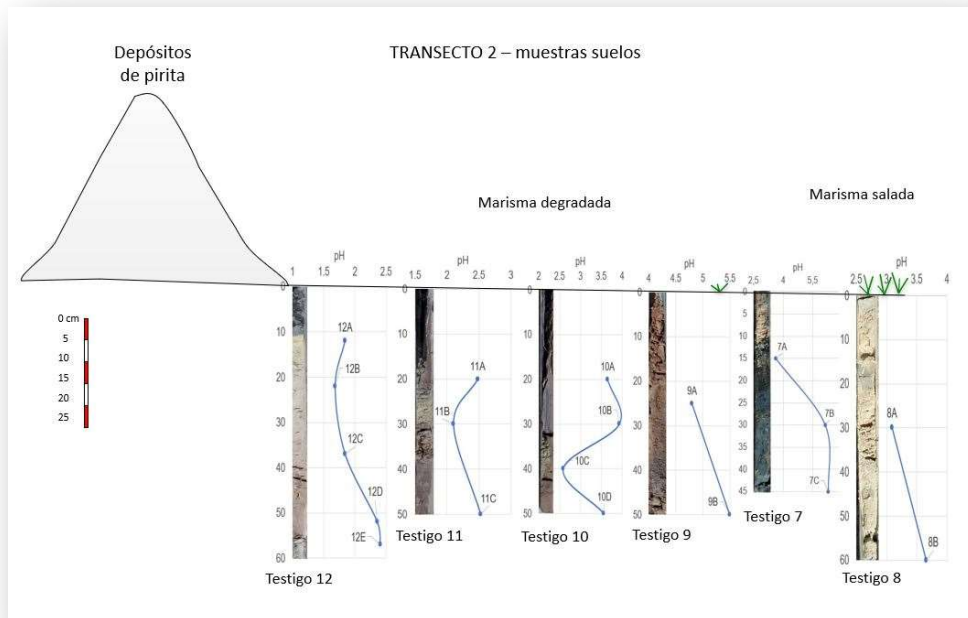


B

Figura 32. Variación de los valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ a lo largo de los dos transectos. A) Transecto 1; B) Transecto 2.



A



B

Figura 33. Variación de la acidez actual de los suelos a lo largo de los dos transectos estudiados y en profundidad. A) Valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ para el transecto 1; B) Valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ para el transecto 2.

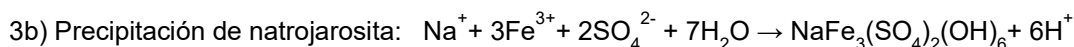
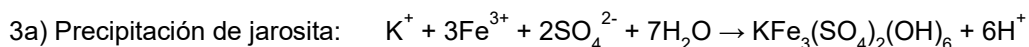
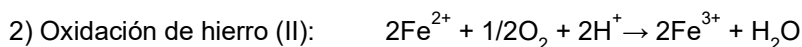
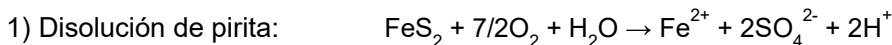
5.2. Formación de sales sulfatadas

La disolución oxidativa de los sulfuros, además de generar acidez, libera sulfatos y metales pesados que pueden quedar retenidos en el suelo mediante reacciones de precipitación química. Al mismo tiempo, la acidez del medio provoca la disolución de carbonatos y la hidrólisis de los silicatos más susceptibles del suelo original, como los minerales de la arcilla, liberando cationes como K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} y Al^{3+} , que al combinarse con los sulfatos y el Fe dan origen a una gran diversidad de especies minerales sulfatadas. La interacción del agua estuarina con los suelos también contribuye al aporte de cationes de origen fluvio-marino, principalmente Na^+ .

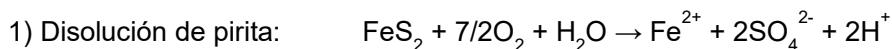
Las eflorescencias de sales sulfatadas se originan por la evaporación de las aguas ácidas sulfatadas procedentes de los residuos piríticos (Romero, 2011). El clima juega un papel importante en los ciclos de precipitación-disolución de estas sales, debido a su elevada solubilidad. La disolución de las eflorescencias salinas durante los períodos húmedos puede tener efectos muy adversos a corto plazo sobre los ecosistemas acuáticos debido a la descarga de la acidez y de los metales asociados (Hammarstrom et al., 2005). Por consiguiente, resulta sumamente importante estudiar los minerales sulfatados para conocer cuáles de ellos podrían retener metales potencialmente tóxicos para el entorno natural. A continuación se exponen las características de estas fases minerales y su relación con la contaminación del área de estudio.

Las principales fases sulfatadas que se ha formado en los suelos acidificados son minerales pertenecientes al grupo de la jarosita.

La jarosita ($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) es un sulfato básico de hierro y potasio que típicamente se forma en suelos acidificados por la oxidación de residuos mineros ricos en pirita. Natrojarosita ($NaFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) es otra especie del grupo que contiene sodio en lugar de potasio. A continuación se indican las reacciones químicas de disolución y precipitación que han dado lugar a estos minerales.

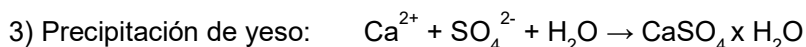
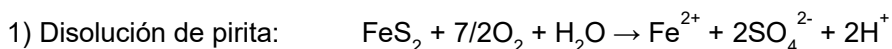


La anglesita es un sulfato de plomo de origen secundario que se forma como producto de la disolución de la galena en medio ácido, a partir de las siguientes reacciones:



La anglesita es relativamente insoluble por lo que buena parte del Pb liberado por la disolución de la galena se encuentra inmovilizado en esta fase. Según las observaciones microtexturales observadas al SEM, la anglesita ha precipitado sobre cristales preexistentes de barita, usando la superficie cristalina de este mineral como sustrato de nucleación, y han crecido sobre ellos formando sobrecrecimientos epitáxicos.

El yeso es otro sulfato relativamente extendido como mineral subordinado neoforado en los suelos (15% del total de las muestras). Su origen está condicionado por la disolución previa de calcita que aporta los iones Ca necesarios para combinarse con los iones sulfato liberados por la oxidación de la pirita, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Por otra parte, en los periodos más secos del año, cuando aumenta la evaporación, en la superficie de los suelos tiene lugar la precipitación de una cierta diversidad de sulfatos solubles de hierro en diferentes estados de oxidación y de hidratación, cuyo origen puede explicarse a partir de las reacciones que se presentan esquematizadas en la Figura 34.

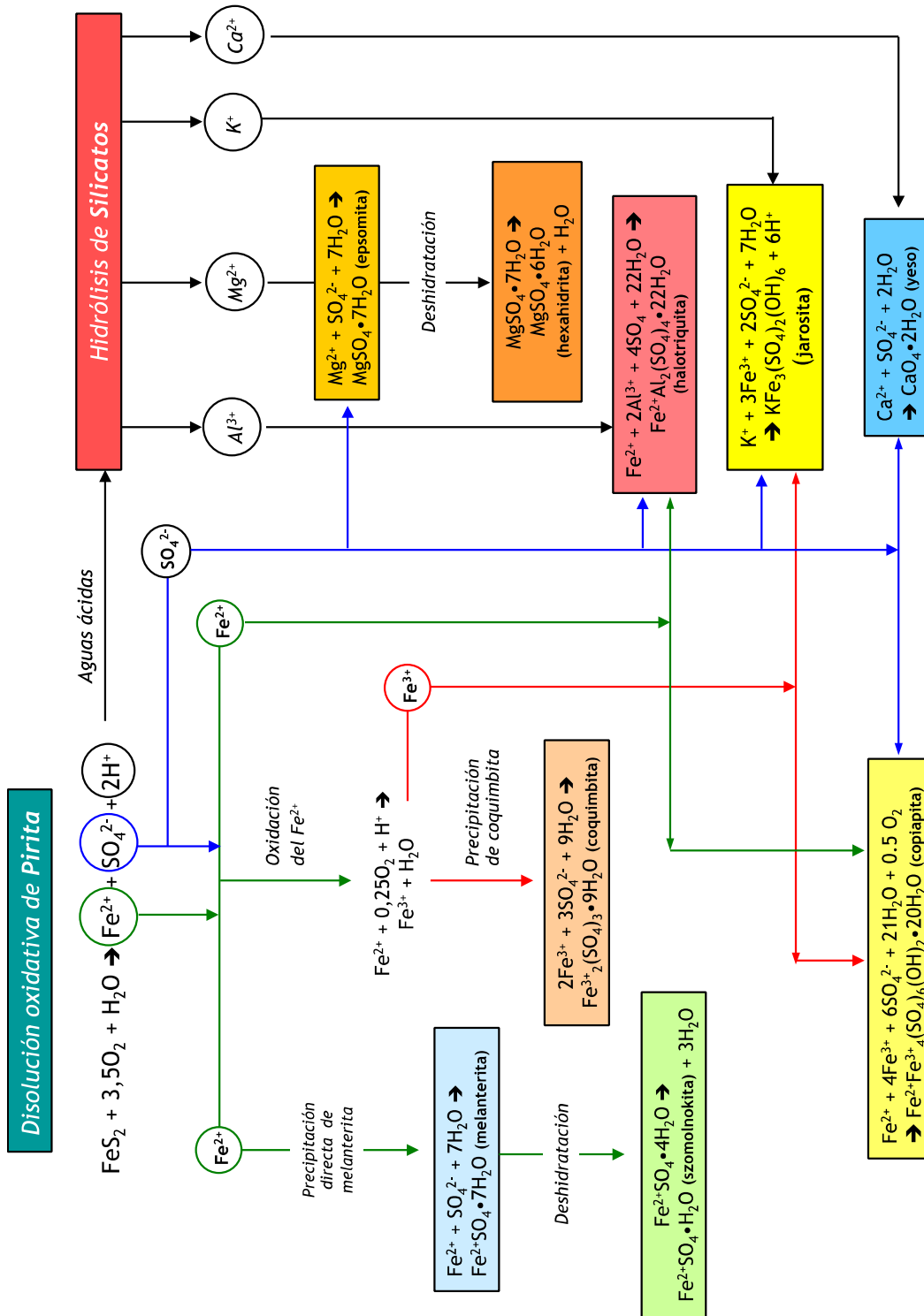


Figura 34. Esquema mineralogénico ilustrativo de las reacciones de formación de las sales sulfatadas.

Las reacciones químicas implicadas en la evolución de los sulfatos solubles a lo largo del tiempo están relacionadas con fenómenos de deshidratación,

neutralización y oxidación. En la Figura 35 se muestra un diagrama con la trayectoria evolutiva general que siguen los sulfatos ferrosos hasta transformarse en oxihidróxidos de hierro, delimitando con un círculo las especies reconocidas en los suelos estudiados. Según este modelo genético, melanterita fue el primer sulfato ferroso en precipitar, aunque en algunas muestras esta fase se encuentra transformada por deshidratación en szomolnokita. Con el aumento de la actividad química del hierro férrico en el agua, la melanterita dio paso a la formación de coquimbita y/o copiapita y, con la neutralización de la acidez y el aumento del estado de oxidación en las zonas más distales, tuvo lugar la precipitación de los oxihidróxidos (goethita y hematites). Por otra parte, la combinación de los sulfatos y el Fe con los cationes liberados por la hidrólisis de los silicatos, con la participación de iones de origen estuarino, dio origen a la formación de jarosita, natrojarosita, yeso, y sales solubles sulfatadas como halotriquitita y epsomita que, por deshidratación, se transforma en hexahidrita.

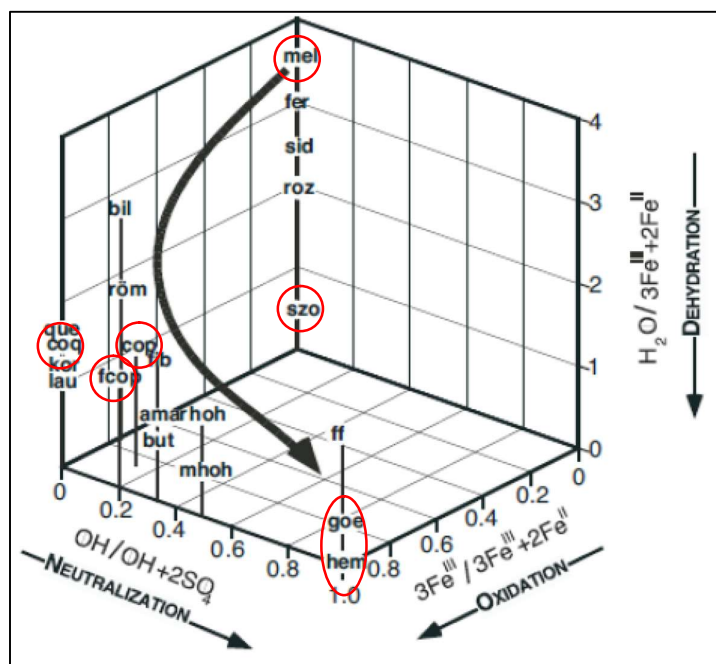


Figura 35. Relaciones de estabilidad entre los minerales sulfatados y oxihidróxidos de hierro (Jerz y Rimstidt, 2003) La línea gruesa muestra la trayectoria general que siguen los sulfatos ferrosos hasta transformarse en oxihidróxidos de hierro. Eje de oxidación (X). Aumenta con la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} debido a la oxidación del hierro ferroso. Eje neutralización (Y). Se incrementa por la incorporación de fases neutralizantes incorporadas a la solución en forma de hidróxidos o por la pérdida de sulfatos. Eje de deshidratación (Z). Esta proporción disminuye a medida que el agua se pierde por la deshidratación. Abreviaturas: mel (melanterita), szo (szomolnokita), coq (coquimbita), cop (copiapita), fcoq (ferricopiapita), goe (goethita), hem (hematites).

5.3. Contaminación del suelo por elementos traza potencialmente tóxicos

Uno de los objetivos marcados por el presente trabajo es evaluar el grado de contaminación por elementos traza en los suelos, así como la calidad ambiental del área de estudio, dada su importancia como parte del Paraje Natural Marismas del Odiel (Iriarte, 2007). Para conseguir este objetivo, los valores de las concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos obtenidos a través de los análisis químicos no son suficientes. Según el RD 9/2005, un suelo se considera contaminado cuando sus características físicas, químicas y/o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos peligrosos, de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente. Por lo tanto, primeramente hay que discernir entre elementos traza de origen antrópico, cuya fuente son los residuos de pirita, y el resto.

El Factor 1 extraído del análisis estadístico de componentes principales ha permitido diferenciar los elementos traza antropogénicos con una razonable representatividad ya que explica el 46% de la varianza total (Fig. 36). Los elementos traza típicamente asociados a los sulfuros, como Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Co y Se, constituyen variables con altas cargas factoriales ($>0,50$). Por su parte, el Factor 2, con el 26% de la varianza explicada, discrimina al Cu y al As del resto de elementos antropogénicos, probablemente debido a que tienen un comportamiento geoquímico diferente que condiciona su abundancia y distribución.

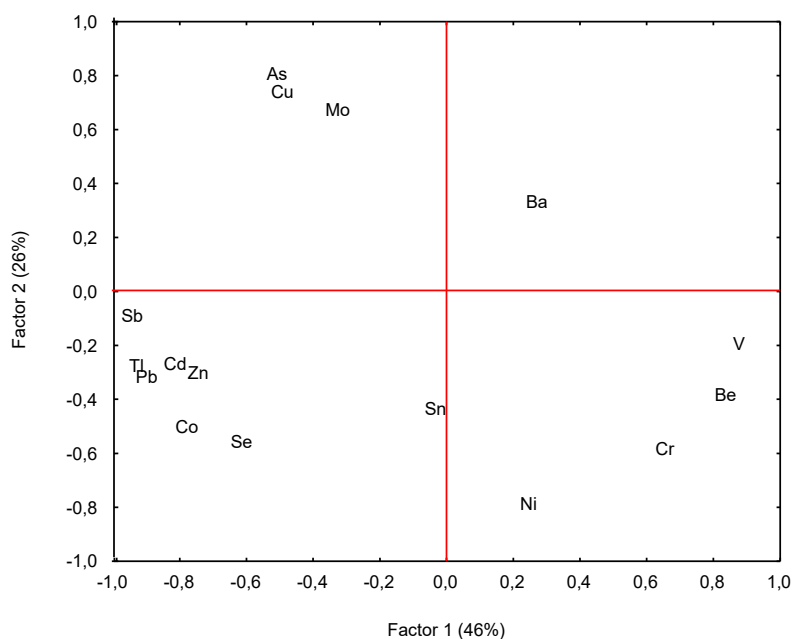


Figura 36. Proyección de los elementos traza en un diagrama de Componentes Principales. El Factor 1 se atribuye a los elementos traza contaminantes antropogénicos, cuya fuente son los residuos de pirita.

Por otro lado, el análisis de la regresión lineal permite reconocer por sus elevados coeficientes de correlación positiva (Tabla 18) varias asociaciones geoquímicas de

elementos antropogénicos: Zn-Cd-Cu, Pb-Sb-Tl-Se y Cu-As. Igualmente, por su alta correlación positiva, entre los elementos geogénicos pueden deducirse las siguientes asociaciones: Be-V-Cr y Cr-Ni.

Tabla 18. Coeficientes de correlación de elementos traza. Los coeficientes más significativos ($p > 0,05$) se destacan en rojo

Elemento	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
Be	1,00															
V	0,93	1,00														
Cr	0,81	0,78	1,00													
Co	-0,55	-0,63	-0,44	1,00												
Ni	0,54	0,40	0,80	0,03	1,00											
Cu	-0,46	-0,47	-0,47	0,20	-0,20	1,00										
Zn	-0,36	-0,54	-0,43	0,55	0,03	0,68	1,00									
As	-0,64	-0,49	-0,52	0,00	-0,52	0,64	0,05	1,00								
Se	-0,39	-0,42	-0,44	0,58	-0,16	-0,07	0,18	-0,10	1,00							
Mo	-0,47	-0,28	-0,38	0,07	-0,39	0,36	-0,11	0,67	0,29	1,00						
Cd	-0,44	-0,59	-0,58	0,62	-0,16	0,53	0,89	0,06	0,29	-0,12	1,00					
Sn	-0,12	-0,17	-0,12	0,30	0,06	-0,14	0,05	-0,14	0,74	0,21	0,12	1,00				
Sb	-0,54	-0,58	-0,58	0,54	-0,32	0,03	0,26	0,04	0,88	0,34	0,39	0,64	1,00			
Ba	0,15	0,20	0,06	-0,40	-0,14	-0,22	-0,37	0,00	0,09	0,17	-0,41	0,09	0,13	1,00		
Tl	-0,71	-0,82	-0,59	0,74	-0,12	0,19	0,47	0,12	0,65	0,13	0,55	0,36	0,71	-0,20	1,00	
Pb	-0,54	-0,58	-0,58	0,61	-0,30	0,01	0,27	0,01	0,95	0,32	0,40	0,69	0,98	0,09	0,72	1,00

La presencia de metales potencialmente tóxicos provenientes de fuentes antropogénicas tienden a ser más móviles y por ende, a tener una mayor biodisponibilidad (Barbieri, 2016). Y, por lo tanto, pueden suponer un riesgo inaceptable.

La herramienta de gestión que nos permite usar la legislación vigente para determinar si un suelo está contaminado o no es la aplicación de niveles genéricos de referencia. Según el Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, el Nivel Genérico de Referencia (NGR) es la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas. El suelo se declara como contaminado si la concentración de un elemento tóxico de origen antropico supera 100 veces el NGR. Si la concentración se encuentra entre el NGR y 100 veces el NGR, entonces el suelo se considera potencialmente contaminado, y requiere la realización de un análisis de riesgos específico del emplazamiento. Por último, si la concentración no supera el NGR puede decirse que el riesgo es aceptable. Cabe señalar que cada Comunidad Autónoma en España define sus propios NGRs para elementos traza en función del uso del suelo, teniendo en cuenta los valores de fondo edafogeoquímico de su territorio. En el caso de Andalucía, los NGR están publicados en el Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba

el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados (BOJA, nº 38, de 25 de febrero de 2015).

En la Tabla 19 se clasifican las muestras de suelos recogidas en el transecto 1, según los criterios anteriormente expuestos, y en comparación con los NGRs establecidos para suelos de parajes naturales, como es este caso.

Tabla 19. Clasificación de las muestras de suelos del transecto 1 según la comparación de las concentraciones de elementos traza antropogénicos con sus respectivos NGRs. Leyenda de colores: VERDE: la concentración está por debajo del NGR (suelo No Contaminado); NARANJA: la concentración está entre el NGR y 100 veces este valor (suelo Potencialmente Contaminado); ROJO: la concentración es 100 veces superior al NGR (suelo Contaminado)

Elemento (mg/kg)	NGR	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	5A	5B	5C	5D	6A	6B	6C
Co	24	83,4	158	12,9	14,1	18,3	11,2	24,0	34,4	20,3	21,2	20,0	18,1	14,4	12,8	14,5
Cu	595	705	629	496	349	497	326	483	681	254	184	204	89,8	228	412	183
Zn	10000	1486	1443	449	630	1125	561	588	522	459	303	500	139	286	272	255
As	36	1538	659	458	784	1296	476	649	1357	101	69,9	87,4	37	156	732	87,6
Se	370	7,62	10,6	2,36	2,34	2,51	2,56	3,93	4,15	4,64	4,65	4,61	4,49	5,09	4,76	4,76
Cd	25	4,57	4,86	1,70	1,50	2,28	1,26	0,52	0,49	0,23	0,32	0,28	0,33	0,61	0,32	0,38
Sb	90	225	397	8,51	80,5	137	27,9	61,0	128	10,8	8,60	12,4	3,83	17,0	93,5	8,22
Tl	0,23	13,0	23,2	0,93	6,77	10,8	2,58	2,83	5,24	0,89	0,85	0,84	0,71	0,90	1,82	0,78
Pb	275	6216	9838	212	795	1372	209	878	1916	230	164	321	79	269	1036	167

Según estos resultados, en el transecto 1 las concentraciones medidas de Zn, Cd y Se en todos los puntos de muestreo implican riesgos aceptables. En cambio, las concentraciones de As y Pb en todo el transecto son indicativas de que los suelos están potencialmente contaminados. Igual ocurre con Cu, Sb y Co, pero solo en algunas muestras. En la muestra 2B la concentración de Tl supera 100 veces su NGR por lo que este suelo puede declararse contaminado, mientras que en el resto de los puntos de muestreo el suelo está potencialmente contaminado y requiere evaluación de riesgos.

En el transecto 2 se obtiene un patrón similar al transecto 1, aunque en este caso el As es el contaminante que supera 100 veces su NGR en la muestra 8B (Tabla 20).

Conviene señalar que la evaluación de riesgos realizada en dos parcelas privadas de suelos afectados por los residuos mineros concluyó que la contaminación detectada por As y Hg podía suponer un riesgo para la salud humana por efectos tóxicos y cancerígenos, por lo que estos suelos se declararon como contaminados por resoluciones de la Junta de Andalucía de 7 de agosto y de 10 de octubre de 2007.

Tabla 20. Clasificación de las muestras de suelos del transecto 2 según la comparación de las concentraciones de elementos traza antropogénicos con sus respectivos NGRs. Leyenda de colores: VERDE: la concentración está por debajo del NGR (suelo No Contaminado); NARANJA: la concentración está entre el NGR y 100 veces este valor (suelo Potencialmente Contaminado); ROJO: la concentración es 100 veces superior al NGR (suelo Contaminado)

Elemento (mg/kg)	NGR	7A	7B	7C	8A	8B	9A	9B	10A	10B	10C	10D	11A	11B	11C	12A	12B	12C	12D	12E
Co	24	6,58	24,0	30,0	3,32	3,19	15,8	19,4	21,1	27,0	17,8	16,2	29,6	13,5	15,1	189	10,2	10,6	13,8	21,3
Cu	595	1194	402	121	1186	1958	141	77	462	635	558	401	488	479	437	586	324	231	277	332
Zn	10000	301	484	316	238	276	191	227	338	406	180	296	454	198	369	676	423	414	402	448
As	36	2684	260	75,7	2815	4223	195	52,3	309	588	1489	79,4	816	2060	135	1329	1350	552	121	852
Se	370	3,49	4,44	4,70	2,13	2,88	3,19	3,20	4,49	4,31	3,56	3,28	3,46	2,78	2,81	8,80	1,67	2,12	2,99	4,17
Cd	25	0,21	0,31	0,61	0,14	0,96	0,23	0,23	0,23	1,01	0,22	0,26	0,51	0,26	0,44	2,29	1,19	1,22	0,88	0,82
Sb	90	114	4,85	5,86	105	124	37,6	3,74	32,9	57,2	135	8,64	106	121	6,76	457	33,2	7,13	4,03	60,1
Tl	0,23	1,69	1,02	0,82	1,48	2,06	0,80	0,73	1,49	1,89	3,92	0,82	4,21	4,52	1,13	19,2	4,90	1,84	0,88	3,85
Pb	275	1118	194	121	755	837	78,2	72,0	435	794	1785	181	1261	1747	279	9174	436	165	183	765

5.4. Evaluación del grado de enriquecimiento y acumulación de elementos traza

En este apartado se discute el grado de enriquecimiento y geoacumulación que presentan los elementos traza antropogénicos, mediante el uso de indicadores específicos que relacionan sus concentraciones normalizadas en el suelo y los valores de fondo local y regional, como el factor de enriquecimiento (Salomons y Förstner 1984; Abraham y Parker, 2008), el índice de carga contaminante (Tomlinson et al., 1980) y el índice de geoacumulación (Müller, 1969).

Algunos autores sugieren que las concentraciones de elemento medidas en un horizonte más profundo del suelo puede considerarse como fondo local para los horizontes más superficiales (Barbieri, 2016), debido a que se supone que a estos niveles de profundidad la muestra no estaría contaminada por actividades antropogénicas. Para este trabajo se han usado como valores de fondo edafogeoquímico local las concentraciones de elementos traza en la muestra 5D, por considerarse la muestra profunda y distal con menor grado de afectación por actividades antrópicas en el área de estudio. Así mismo, como fondo regional para los elementos Cu, Zn, As y Pb se han utilizado los valores de las medianas de la unidad geomorfológica correspondiente a las marismas del estudio de los suelos del entorno de la ría de Huelva realizado por la Junta de Andalucía en 2017.

5.4.1. Arsénico, plomo, cobre y zinc

Estos son los elementos traza potencialmente tóxicos más abundantes en los sulfuros que constituyen el foco de contaminación. La mediana de las concentraciones de Pb y As en los suelos afectados superan los valores de fondo regional (mediana de los suelos de marismas de la ría de Huelva) en los dos transectos. El fondo regional también es superado por la mediana de las concentraciones de Cu en los suelos del transecto 2 (Tabla 21).

Tabla 21. Comparación de las medianas de las concentraciones de las muestras de suelos con los valores de fondo regional de los principales elementos asociados a los sulfuros

Cu	Fondo regional	384,9
	Transecto 1	349
	Transecto 2	437
Pb	Fondo regional	143,5
	Transecto 1	321
	Transecto 2	436
Zn	Fondo regional	513,8
	Transecto 1	500
	Transecto 2	338
As	Fondo regional	127,1
	Transecto 1	476
	Transecto 2	588

El arsénico presenta una movilidad limitada en los suelos por regla general. En medios oxidantes, el AsO_4^{3-} es un anión débilmente soluble con comportamiento de ácido débil que tiende a ser ligando de unión y formar sales insolubles (Bohn et al., 1985). A diferencia de la mayoría de los metales pesados las variaciones del pH afectan poco a su solubilidad.

En la Figura 37 (A) se comparan las concentraciones de As de las muestras de suelos del transecto 1 con los fondos local y regional. Puede observarse que la concentración total de As es máxima en la muestra superficial 2A de la zona de transición y disminuye considerablemente en la zona ocre-rojiza (testigo 5) y las marismas (testigo 6), hasta niveles por debajo del fondo regional. Esta disminución se debe a que la disponibilidad de As en el medio edáfico decrece al aumentar la distancia con respecto al foco de contaminación. Las concentraciones altas de As pueden deberse a la presencia de sulfuros y sulfoarseniuros, principalmente arsenopirita, así como jarosita. De hecho, las mayores concentraciones de As se han detectado en la zona de transición y en los horizontes del suelo que contienen jarosita.

Las concentraciones de As en las muestras del transecto 2 (Fig. 37 B) también tienden a disminuir hacia las marismas, pero el patrón de distribución general está condicionado por las máximas concentraciones medidas en el testigo 8 (canal mareal, marcado en gris en las siguientes figuras) y en la muestra 7A, debido a la presencia de abundante jarosita, superando con creces los valores de fondo regional.

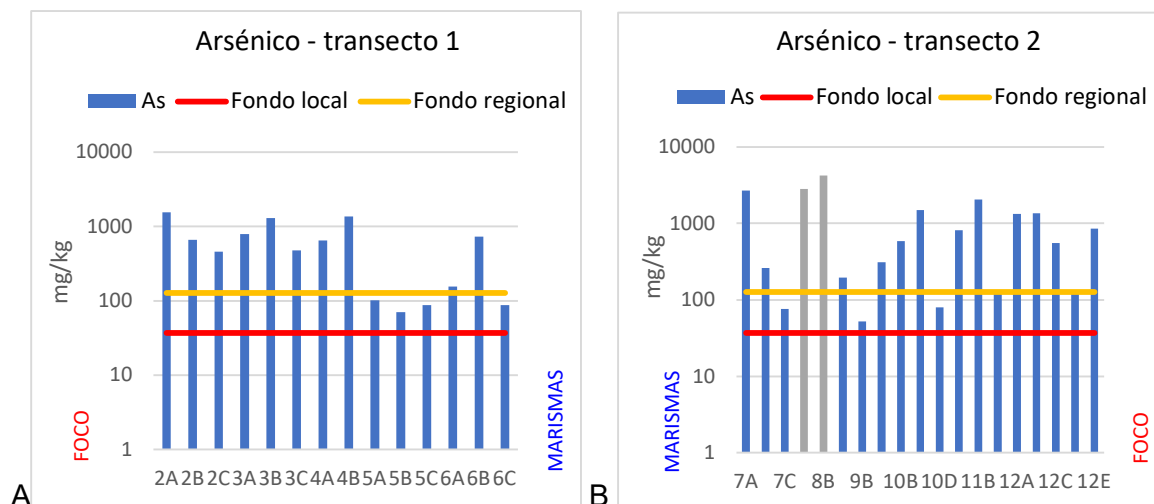


Figura 37. Comparación de las concentraciones de As de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con los fondos local y regional.

La movilidad y disponibilidad ambiental del plomo está fuertemente condicionada por el pH del suelo (Chaney et al., 1989). En general, conforme disminuye el pH, la movilidad del Pb aumenta, siendo especialmente móvil para valores de pH extremadamente ácidos. Las sales sulfatadas de Pb son bastante insolubles, de modo que buena parte del Pb liberado por la disolución de la galena se encuentra inmovilizado en el foco de contaminación, debido a la precipitación de anglesita. Esto explica la presencia de este mineral en las muestras 1A, 13A y 13B de los residuos piríticos, y en las muestras 2A y 12A de los suelos adyacentes (zona de transición). Sin embargo, a valores de pH ultra-ácidos, una fracción móvil de Pb ha sido liberada contaminando severamente el suelo de las zonas más proximales a los residuos, excediendo en gran medida los valores de fondo regional. El patrón de distribución del Pb también está condicionado por la presencia de horizontes jarosíticos en los suelos, por lo que este elemento también podría estar ligado a la jarosita. Así, por ejemplo, las muestras 9A y 9B de la zona ocre-rojiza del transecto 2 carecen de jarosita y exhiben niveles de Pb por debajo del fondo local (Fig. 38 B).

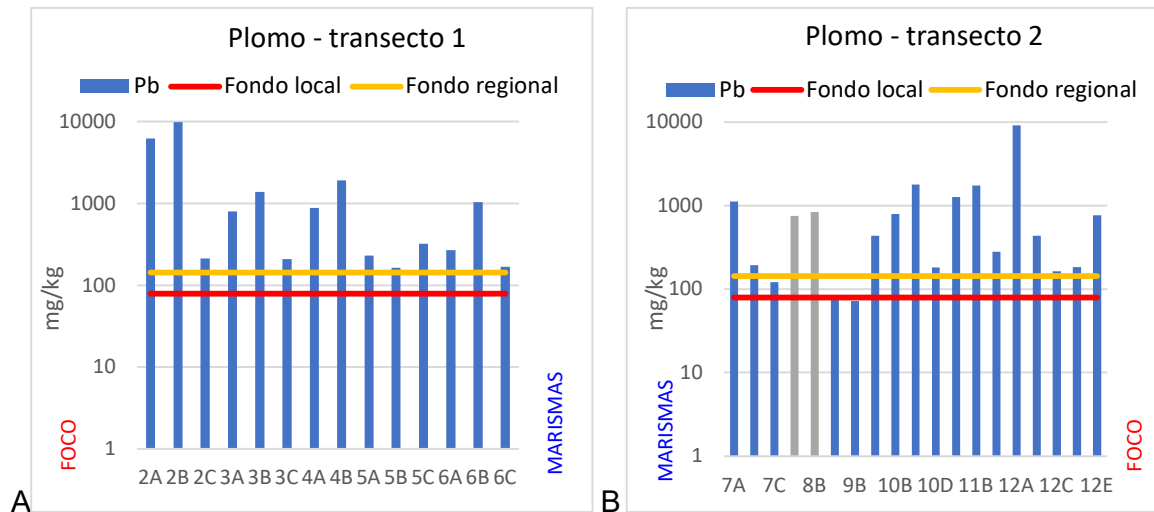


Figura 38. Comparación de las concentraciones de Pb de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con los fondos local y regional.

El cobre suele ser un elemento muy poco móvil dado que es fuertemente fijado en los suelos (Baker y Senft, 1995), principalmente ligado a la materia orgánica y a los óxidos de Fe y Mn. El valor de fondo regional establecido para el Cu es superado por la mayoría de las muestras proximales del transecto 1, mientras que en el transecto 2 es superado considerablemente por las muestras distales jarosíficas (7A, 8A y 8B). Además, en la muestra 8A del canal mareal se identificó por SEM-EDS la presencia de calcopirita, por lo que este sulfuro también contribuye a las elevadas concentraciones. En la zona de transición las concentraciones de Cu en el suelo disminuyen con la profundidad, en cambio no se observa un patrón claro de distribución vertical en el resto de las zonas (Fig. 39).

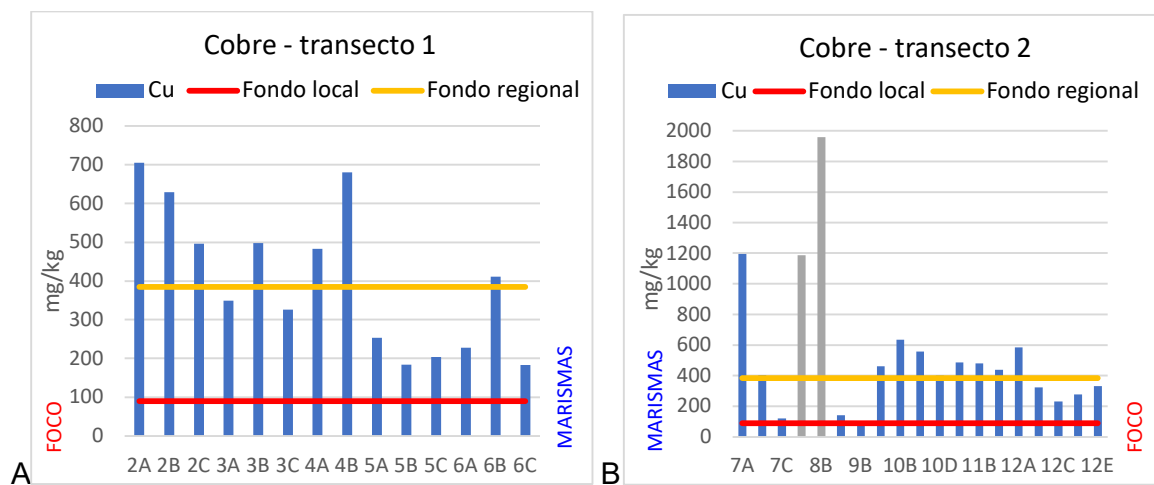


Figura 39. Comparación de las concentraciones de Cu de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con los fondos local y regional.

El zinc es un elemento esencial para los organismos y relativamente poco tóxico, cuyo comportamiento geoquímico está fuertemente influenciado por el pH (Scokart et al., 1983). Es muy móvil en los suelos ácidos. La especie más común de Zn en la solución del suelo es en forma de ión libre (Zn^{2+}). Esta especie puede ser adsorbida por las arcillas, la materia orgánica y los oxi-hidróxidos de Fe y Al.

En la Figura 40A se observa que las concentraciones del Zn en las zonas más acidificadas (zona de transición y zona amarillenta) del transecto 1 superan considerablemente el fondo regional. El mismo fenómeno ocurre en el transecto 2 en la zona de transición (Fig. 40 B), donde la concentración de la muestra 12A está por encima del fondo regional. Por lo general, el contenido de Zn tiende a disminuir lateralmente y en profundidad, aunque también se observa cierto enriquecimiento en los horizontes intermedios del suelo que son portadores de sulfuros.

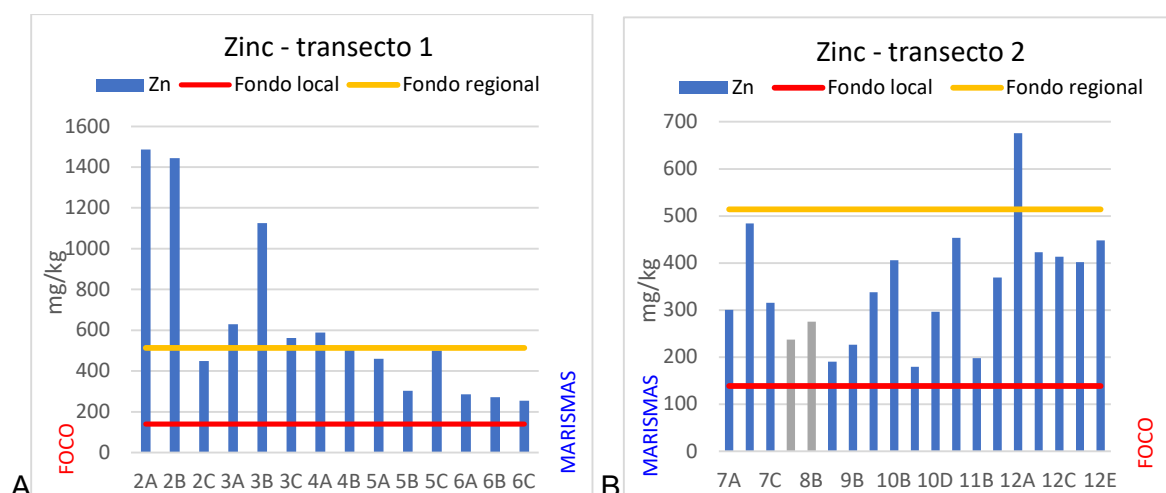


Figura 40. Comparación de las concentraciones de Zn de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con los fondos local y regional.

5.4.2. Antimonio, talio, cobalto, cadmio y selenio

La fuente principal de estos elementos en los suelos estudiados también son los residuos piríticos abandonados, ya que se encuentran como elementos minoritarios o traza en los sulfuros.

El antimonio es un elemento altamente tóxico y presenta la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Tiene afinidad para unirse con el Fe, el Mn y el Al (Flynn et al., 2003). Todas las muestras analizadas superan el fondo local del área de estudio. En general, las concentraciones de Sb en los suelos tienden a decrecer hacia las marismas, salvo en las muestras jarosíticas del transecto 2, donde estas muestras distales se ven nuevamente más afectadas que las del transecto 1 (Fig. 41). Además, se observa un aumento en el contenido de Sb, especialmente en los horizontes intermedios de los suelos y en algunos niveles superficiales donde la jarosita es más abundante.

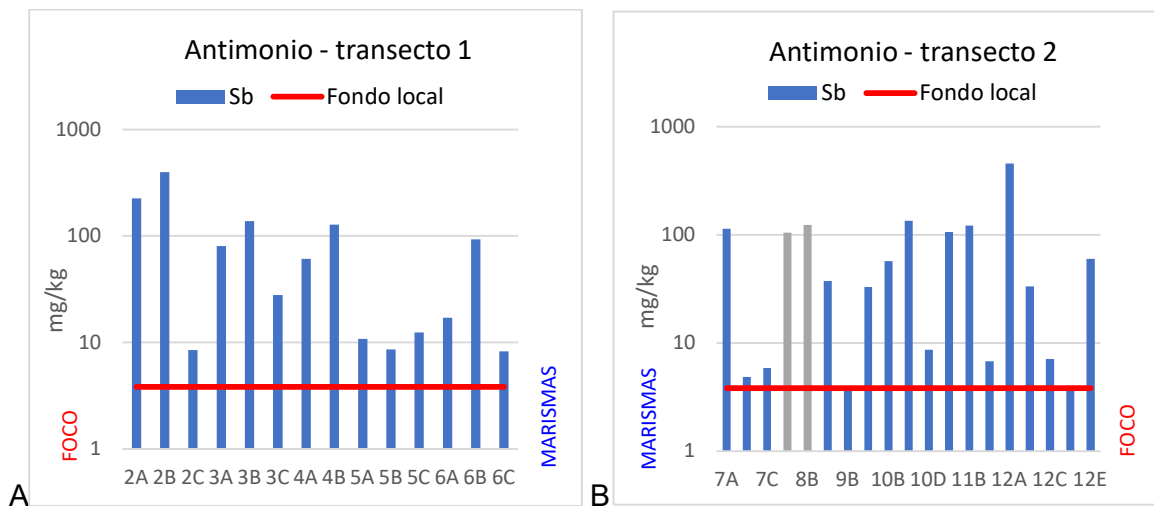


Figura 41. Comparación de las concentraciones de Sb de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con el fondo local.

El talio es un elemento altamente tóxico en pequeñas cantidades y se puede encontrar como elemento traza en la pirita. Es un elemento muy móvil y poco sensible a las variaciones de pH. En general está admitido que el talio está presente como Tl^{2+} que es soluble en la solución del suelo. En condiciones fuertemente oxidantes puede transformarse a Tl^{3+} (Edwards et al., 1995). Las concentraciones de Tl siguen la tendencia general de disminuir hacia las marismas, sobre todo en el transecto 1 (Fig. 42). En la zona ocre-rojiza los niveles de Tl están cercanos a la concentración del fondo local, por lo que esta zona distal nuevamente se ve menos afectada que las demás zonas. Por el contrario, las muestras superficiales próximas a los depósitos de pirita abandonados y algunos horizontes intermedios del suelo

exhiben las mayores concentraciones de TI, tal como se ha observado para el As, Pb, Zn y Sb, debido a la presencia de sulfuros y/o jarosita.

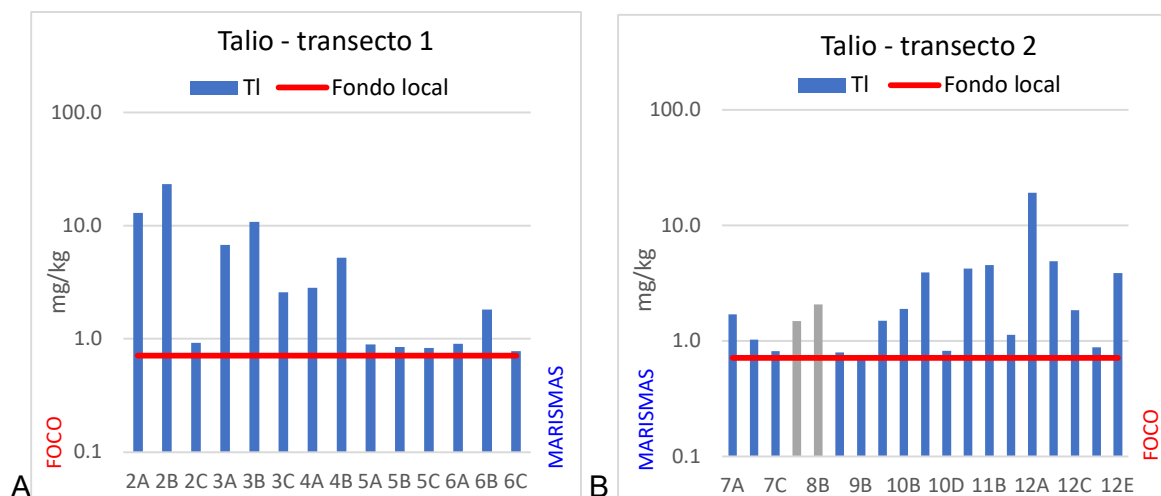


Figura 42. Comparación de las concentraciones de TI de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con el fondo local.

La movilidad y disponibilidad ambiental del cobalto es dependiente del pH. Es un elemento bastante móvil en medios oxidantes y ácidos. Sin embargo, el Co no migra normalmente como fase soluble pues el Co^{2+} y el Co^{3+} son fuertemente adsorbidos por los óxidos de Fe y Mn, así como por la materia orgánica (McLaren et al., 1986). En general, los suelos tienen unos contenidos de Co similares al valor de fondo local, si bien las muestras superficiales de la zona de transición en el transecto 1 (muestras 2A y 2B) y en el transecto 2 (muestra 12A) presentan concentraciones anómalas, mucho más elevadas (Fig. 43). No se observan enriquecimientos de Co en los niveles intermedios del suelo, al contrario que As, Pb, Zn, Sb y Ti.

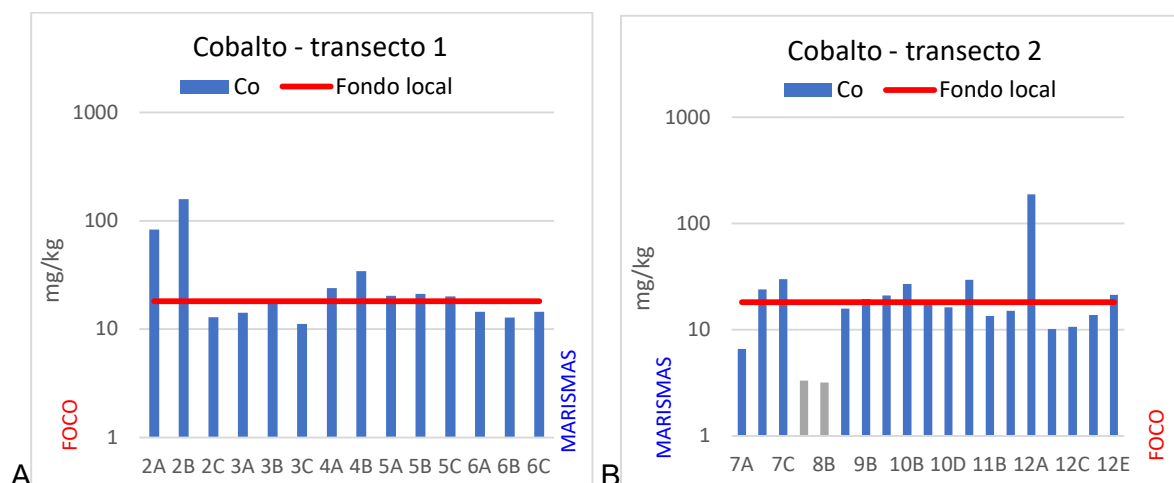


Figura 43. Comparación de las concentraciones de Co de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con el fondo local.

El cadmio es un metal pesado altamente tóxico con elevada capacidad de acumulación en los organismos. El pH afecta sensiblemente a la solubilidad del Cd (Alloway, 1995). Al incrementarse el pH su retención por la fase sólida aumenta fuertemente. El Cd tiende a ser más móvil que la mayoría de los metales pesados. El origen más frecuente del cadmio son los sulfuros de zinc y su comportamiento está ligado al Zn. Al aumentar la materia orgánica y la capacidad de cambio del suelo se incrementa la adsorción del Cd. Los óxidos de Fe también adsorben al Cd (García-Miragua y Page 1978). La forma más usual de presentarse este metal disuelto en la solución del suelo es como Cd^{2+} , aunque también puede encontrarse formando iones complejos.

La mayoría de las muestras de suelos estudiadas presentan concentraciones de Cd que superan el fondo local (Fig. 44). Las muestras más superficiales y próximas al foco de contaminación de ambos transectos (2A, 2B y 12A) tienen valores entre 7 y 14 veces por encima del fondo local, lo cual es debido a la presencia de sulfuros en esta zona de transición. Las concentraciones de Cd generalmente van disminuyendo en profundidad y también lateralmente hacia las marismas, y en la zona ocre-rojiza están por debajo del fondo local.

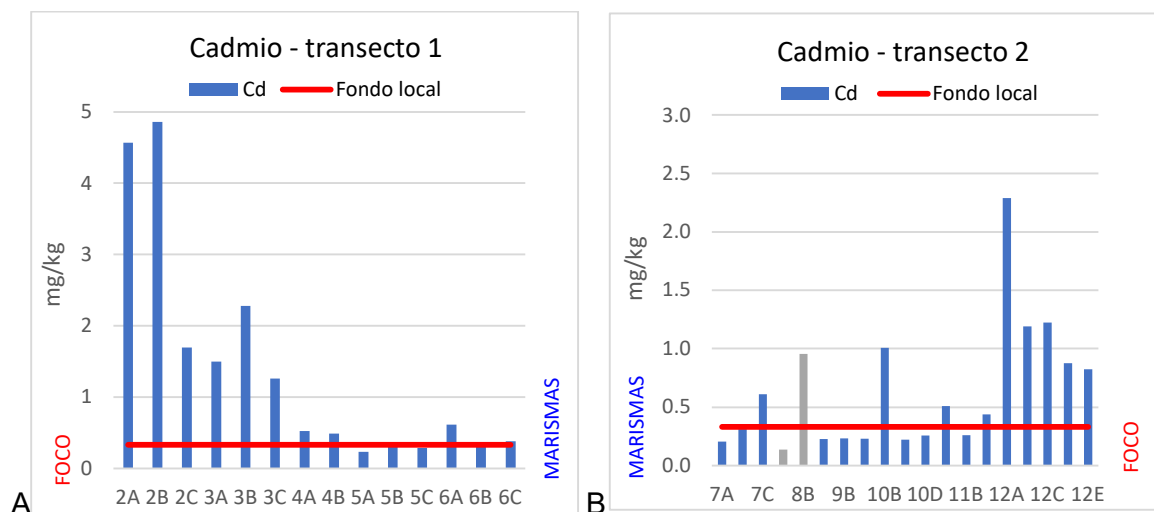


Figura 44. Comparación de las concentraciones de Cd de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con el fondo local.

El selenio es un elemento beneficioso para los organismos, pero con un margen muy estrecho para producir efectos tóxicos. En los suelos se presenta con diferentes estados de oxidación: Se^{2+} , Se^{3+} , Se^{4+} y Se^{6+} , dependiendo de las condiciones de pH y Eh. Normalmente se encuentra asociado a los sulfuros y es uno de los pocos elementos que aumenta su solubilidad al incrementar el pH (Edwards et al., 1995).

En la Figura 45 se observa que las concentraciones de Se en las muestras más superficiales de la zona de transición de ambos transectos superan el doble el fondo

local debido a que el selenio está asociado a los sulfuros de los depósitos de piritita abandonados. Por otro lado, se puede apreciar cómo las concentraciones de este elemento bajan en la siguiente zona (amarillenta) para ir subiendo hacia las marismas. Este fenómeno ocurre debido al incremento del pH que controla la solubilidad del selenio aumentándola de acuerdo a lo que se ha explicado previamente. De nuevo las muestras 8A y 8B presentan valores anómalos debido a que pertenecen a un canal mareal relleno principalmente por jarosita, lo cual acidifica el medio y disminuye la solubilidad del selenio.

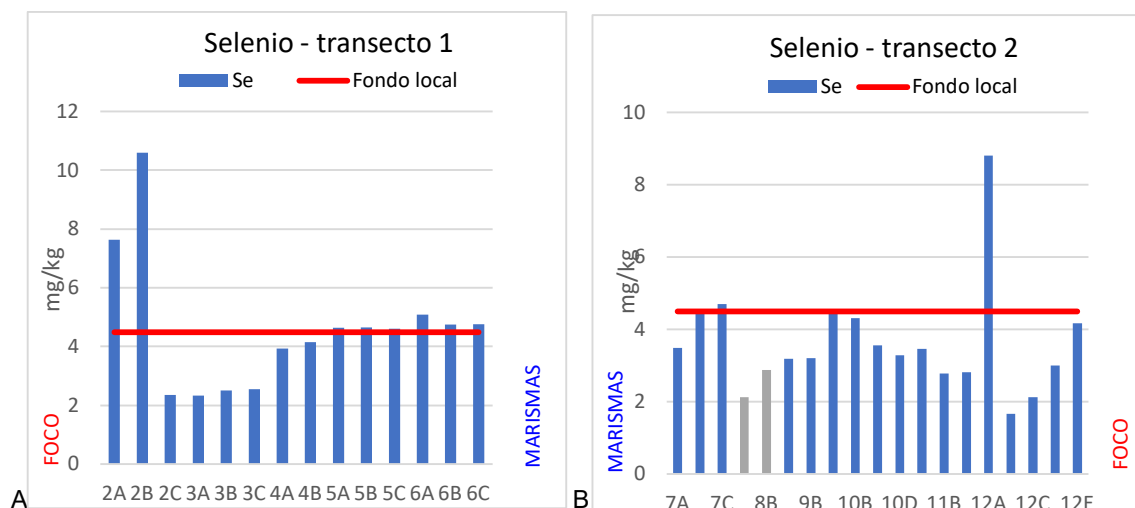


Figura 45. Comparación de las concentraciones de Se de las muestras de suelos del transecto 1 (A) y del transecto 2 (B) con el fondo local.

5.4.3. Factor de enriquecimiento (FE)

El factor de enriquecimiento (FE) de las muestras se ha calculado para cuantificar el grado de enriquecimiento que presentan los elementos traza en la zona de estudio en relación con sus valores de fondo local, mediante la normalización de sus concentraciones con respecto a la concentración de un elemento inmóvil usado como referencia. La utilización, como factor de normalización, de la concentración metálica de sedimentos previos a la actividad antropogénica, permite realizar una mejor aproximación a los niveles de enriquecimiento originados por dicha actividad (Ridgway y Shimmield, 2002).

Un elemento de referencia es un elemento particularmente estable en el suelo, el cual se caracteriza por la ausencia de movilidad vertical y de degradación. En este trabajo se ha seleccionado el zirconio (Zr) como elemento de referencia, y se ha elegido la muestra 5D tomada a una profundidad de entre 45 a 60 cm de la zona ocre-rojiza del transecto 1 como muestra representativa del fondo local de la zona de estudio. La concentración de Zr analizada en esta muestra por ICP es de 126,2 mg/kg.

El factor de enriquecimiento se ha calculado mediante la siguiente fórmula:

$$FE = ([Elemento]/[Zr])_{muestra} : ([Elemento]/[Zr])_{5D}$$

donde $[Elemento]_{muestra}$ es el contenido del elemento analizado en la muestra, $[Zr]_{muestra}$ es el contenido de Zr en la muestra, $[Elemento]_{5D}$ y $[Zr]_{5D}$ son la concentración del elemento analizado y del Zr en la muestra 5D que, como se ha mencionado antes, representa una muestra de suelo no contaminado.

Los resultados numéricos son indicativos de distintos niveles de contaminación (Tabla 22). Valores entre $0,5 \leq FE \leq 1,5$ implican una concentración del metal traza completamente proveniente de procesos naturales, mientras que valores por encima de 1,5 indica que una parte significativa de los elementos traza proviene de otras fuentes, tales como contaminación localizada o dispersa.

Tabla 22. Clasificación de la calidad del suelo según el factor de enriquecimiento

<i>Clases de FE</i>	<i>Calidad del suelo</i>
<i>FE < 2</i>	No enriquecido o enriquecimiento mínimo
<i>2 < FE < 5</i>	Moderadamente enriquecido
<i>5 < FE < 20</i>	Significativamente enriquecido
<i>20 < FE < 40</i>	Altamente enriquecido
<i>FE > 40</i>	Extremadamente enriquecido

Según esta clasificación y codificación por colores, en la Tabla 23 se presentan los factores de enriquecimiento calculados para las muestras correspondientes a los depósitos de sulfuros abandonados.

La muestra superficial 1A, correspondiente a la parte superficial de los montones de pirita, está extremadamente enriquecida en As, Cd, Sn, Sb, Tl y Pb, y, además, está altamente enriquecida en Co, Cu, Zn y Se en comparación con el fondo local. Estos elementos traza forman parte de los sulfuros y, en menor proporción de minerales sulfatados neoformados. En la muestra 1B se observa una atenuación en los factores de enriquecimiento de dichos elementos, pero sigue existiendo un grado de enriquecimiento extremo en Sb y Pb, y un enriquecimiento alto en Cd y Tl, ambos elementos extremadamente tóxicos en pequeñas concentraciones. La muestra superficial 13A y la intermedia 13B también están extremadamente enriquecidas en Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl y Pb, mientras que la muestra más profunda 13C sólo presenta un enriquecimiento significativo en As, Sb, Tl y Pb. Estos resultados demuestran que el grado de enriquecimiento por metales pesados en el foco de contaminación se atenúa con la profundidad, pero aún así es persistente.

De manera resumida y generalizada, se podría deducir lo siguiente para las muestras de los depósitos de sulfuros:

- Elementos extremadamente enriquecidos: Pb > Sb > Tl > Cd > As > Zn > Cu > Co > Sn
- Elementos altamente enriquecidos: Se > Mo
- Elementos moderada a significativamente enriquecidos: Ba
- Elementos no enriquecidos o con enriquecimiento mínimo: Ni > Cr > V > Be

Tabla 23. Factores de enriquecimiento para las muestras de los depósitos de pirita abandonados. Código de colores según Tabla 22

Elemento	FE 1A	FE 1B	FE 13A	FE 13B	FE 13C
Be	0,54	0,55	0,20	0,38	0,60
V	0,63	0,42	0,82	0,54	0,60
Cr	0,75	0,57	5,49	1,16	0,61
Co	32,4	2,78	294	76,44	0,59
Ni	1,13	0,64	10,1	2,41	0,61
Cu	29,1	5,96	109	64,32	1,13
Zn	48,0	15,6	311	188,08	1,69
As	115	13,6	368	159,48	17,75
Se	34,5	3,79	48,4	17,30	0,97
Mo	16,0	2,28	29,5	9,28	0,78
Cd	74,0	21,6	378	215,71	2,50
Sn	69,5	6,16	39,6	17,93	1,03
Sb	2399	589	3955	1468,16	18,59
Ba	12,1	3,28	7,83	2,94	1,17
Tl	135	36,7	366	161,78	17,14
Pb	2585	403	3804	1399,14	6,42

En la Tabla 24 se presentan los factores de enriquecimiento para los suelos afectados del transecto 1. Las muestras correspondientes a la zona de transición presentan un enriquecimiento extremo en As, Cd, Sb, Tl y Pb en el nivel superficial e intermedio, mientras que en el nivel más profundo (2C) el enriquecimiento se va atenuando, llegando incluso a mínimo para el Tl. Sin embargo, es interesante destacar que el nivel intermedio (2B) está, además, extremadamente enriquecido en Co, Cu y Zn, mientras que estos elementos se encuentran sólo significativamente enriquecidos a altamente enriquecidos en el nivel superficial (2A), como consecuencia del nivel pirítico que contiene el subsuelo en este punto de muestreo. Algo similar ocurre en las zonas amarillenta y blanquecina. Por su mayor contenido en pirita, el nivel intermedio (3B) está más enriquecido en Cu, Zn, Cd, Tl y Pb que el nivel superficial (3A) y profundo (3C), y el nivel profundo (4B) está extremadamente enriquecido en As, Sb y Pb, y altamente enriquecido en Cu y Tl. Las muestras de la zona ocre-rojiza presentan un enriquecimiento moderado en Cu, Zn, As, Sb y Pb, y puntualmente un enriquecimiento significativo en Sn, por lo que estos elementos también persisten en las marismas.

De forma resumida y generalizada, para los suelos del transecto 1 se podría concluir lo siguiente:

- Elementos alta a extremadamente enriquecidos: Pb > Sb > As > Tl > Cd > Cu > Zn
- Elementos significativa a altamente enriquecidos: Co > Se
- Elementos mínima a moderadamente enriquecidos: Mo > Ba > Ni > Sn
- Elementos no enriquecidos o con enriquecimiento mínimo: Ni > Cr > V > Be

Tabla 24. Factores de enriquecimiento para las muestras de suelos del transecto 1. Código de colores según Tabla 22

Elemento	FE 2A	FE 2B	FE 2C	FE 3A	FE 3B	FE 3C	FE 4A	FE 4B	FE 5A	FE 5B	FE 5C	FE 6A	FE 6B	FE 6C
Be	0,72	0,52	0,89	1,00	1,09	0,66	0,86	0,93	1,10	1,08	1,05	1,07	0,76	0,88
V	0,68	0,69	0,94	0,91	1,01	0,81	1,14	1,21	1,14	1,07	1,09	1,06	1,18	1,00
Cr	1,72	1,39	0,95	1,42	3,92	0,84	1,20	1,50	1,01	0,99	1,05	1,00	1,04	0,96
Co	15,2	132	0,83	1,54	4,68	0,80	1,95	5,28	1,16	1,15	1,10	0,85	0,93	0,80
Ni	2,21	4,74	0,49	1,20	4,08	0,54	1,01	1,01	0,94	0,91	1,05	0,92	0,85	0,86
Cu	26	106	6,44	7,70	25,7	4,70	7,93	21,1	2,93	2,02	2,25	2,70	6,02	2,04
Zn	35,4	157	3,77	8,97	37,6	5,21	6,24	10,4	3,43	2,14	3,57	2,18	2,57	1,83
As	137	270	14,4	41,9	162	16,6	25,8	102	2,84	1,86	2,34	4,48	25,9	2,36
Se	5,63	35,9	0,61	1,03	2,61	0,74	1,29	2,58	1,07	1,02	1,02	1,21	1,39	1,06
Mo	3,79	14,2	0,53	2,33	5,78	0,92	1,96	3,53	0,67	0,73	0,80	1,12	2,70	0,80
Cd	45,9	224	6,01	9,02	32,1	4,94	2,34	4,12	0,74	0,95	0,85	1,98	1,26	1,15
Sn	2,93	9,52	0,59	0,43	1,22	0,27	0,73	0,48	1,04	0,91	9,60	0,92	0,58	0,92
Sb	195	1577	2,59	41,6	166	9,42	23,4	93,2	2,93	2,21	3,21	4,72	32	2,14
Ba	4,93	5,89	1,17	1,57	3,28	0,88	1,24	2,68	1,04	1,01	1,04	1,15	1,99	1,14
Tl	60	494	1,51	18,7	70,6	4,68	5,86	20,4	1,30	1,17	1,16	1,34	3,34	1,09
Pb	260	1893	3,13	19,9	80,6	3,42	16,3	67,5	3,02	2,04	4,02	3,62	17,2	2,11

Con respecto a los suelos del transecto 2 (Tabla 25), las marismas (testigos 7 y 8) presentan mayor enriquecimiento en elementos traza tales como Cu, As, Sb y Pb que la zona de marismas del transecto 1, debido al aporte de jarosita a través del canal mareal. Estos contaminantes se encuentran en grado de concentración alto o extremo en estos suelos situados a unos 150 m de distancia desde el foco de contaminación. Tal como ocurre en el transecto 1, el nivel de muestreo intermedio de la zona blanquecina (10C) y de la zona amarillenta (11B) está extremadamente enriquecido en As, Sb y Pb, mientras que en los niveles superficiales y profundos el enriquecimiento es algo menor en estos contaminantes, así como en Co, Cu, Zn, Cd y Tl.

La muestra superficial de la zona de transición (12A) es la más enriquecida de todas, presentando unos niveles de enriquecimiento extremo en Cu, As, Cd, Sn, Sb y Pb, así como un alto enriquecimiento en Se y Mo. En este punto de muestreo, el As sigue mostrando un enriquecimiento alto en el nivel más profundo (12E). Por el contrario, la zona ocre-rojiza del transecto 2 es la menos afectada por el enriquecimiento de As y metales pesados.

Por lo tanto, el transecto 2 presenta las siguientes secuencias de enriquecimiento para:

- Elementos alta a extremadamente enriquecidos: $As > Sb > Pb > Cu$
- Elementos moderada a altamente enriquecidos: $Cd > Tl > Mo > Zn > Ba > Sn > Se > Co$
- Elementos no enriquecidos o con enriquecimiento mínimo: $Ni > Cr > V > Be$

Tabla 25. Factores de enriquecimiento para las muestras de suelos del transecto 2. Código de colores según Tabla 22

Elemento	FE 7A	FE 7B	FE 7C	FE 8A	FE 8B	FE 9A	FE 9B	FE 10A	FE 10B	FE 10C	FE 10D	FE 11A	FE 11B	FE 11C	FE 12A	FE 12B	FE 12C	FE 12D	FE 12E
Be	0,76	0,88	0,93	0,79	0,54	0,93	0,90	0,91	0,86	0,76	0,97	1,00	0,48	0,84	0,88	0,46	0,83	1,01	1,23
V	1,72	1,00	1,05	2,19	1,10	1,16	1,11	1,04	1,05	1,15	1,11	1,06	0,92	0,97	0,77	0,63	0,67	0,96	1,01
Cr	1,24	0,97	0,96	1,37	0,94	1,02	1,00	1,01	1,01	1,14	1,03	1,09	1,48	0,90	11,3	1,38	0,88	0,96	1,08
Co	0,90	1,39	1,64	0,89	0,42	0,84	1,08	1,28	1,84	2,33	0,95	2,67	2,49	0,85	110	1,31	0,72	0,81	1,45
Ni	0,63	0,86	1,01	0,64	0,43	0,80	0,83	0,92	1,05	0,64	0,92	0,93	0,96	0,68	15,9	1,08	0,71	0,74	1,00
Cu	32,9	4,68	1,33	64	51,8	1,52	0,86	5,67	8,74	14,7	4,76	8,87	17,8	5	69	8,44	3,14	3,30	4,57
Zn	5,36	3,64	2,25	8,29	4,72	1,33	1,64	2,68	3,61	3,08	2,27	5,33	4,76	2,72	51,50	7,12	3,63	3,10	3,98
As	179	7,34	2,03	368	271	5,09	1,42	9,20	19,6	95,5	2,29	35,9	185	3,74	380	85,3	18,2	3,49	28,3
Se	1,93	1,04	1,04	2,30	1,53	0,69	0,72	1,10	1,19	1,88	0,78	1,26	2,07	0,64	20,7	0,87	0,58	0,71	1,15
Mo	9,84	1,39	0,76	14,2	6,41	0,80	0,75	1,38	1,30	3,94	1,00	2,57	3,62	0,80	21,3	1,97	1,07	1,49	1,68
Cd	1,55	0,98	1,83	2,02	6,90	0,66	0,71	0,76	3,78	1,60	0,83	2,53	2,63	1,36	73,6	8,46	4,53	2,84	3,08
Sn	1,20	0,89	0,74	1,66	0,95	0,68	0,76	0,58	0,64	0,85	1,12	0,74	0,97	0,46	53,9	2,08	0,22	0,90	0,70
Sb	73,9	1,33	1,52	132	76,9	9,50	0,98	9,49	18,48	83,7	2,41	45,2	105	1,81	1264	20,3	2,27	1,13	19,3
Ba	3,35	1,17	1,27	3,95	2,59	1,40	1,35	1,80	2,21	5,06	1,50	4,68	8,64	1,46	5,43	1,89	1,45	1,53	2,07
Tl	5,88	1,50	1,13	10,09	6,87	1,08	1,02	2,30	3,27	13,06	1,23	9,64	21,15	1,62	284,66	16,07	3,15	1,32	6,65
Pb	35	2,57	1,51	46,3	25,1	0,96	0,92	6,07	12,42	53,6	2,45	26	73,8	3,63	1229	12,92	2,54	2,48	11,95

Por último, en las dos muestras de sales solubles sulfatadas (Tabla 24) se ha detectado un enriquecimiento extremo en Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl y Pb. Estos datos sugieren que las sales sulfatadas retienen temporalmente elementos tóxicos en concentraciones relativamente altas, que son liberadas en los períodos húmedos o durante la pleamar, especialmente en periodos de mareas vivas.

Tabla 26. Factores de enriquecimiento para las muestras de sales sulfatadas. Código de colores según Tabla 22

Elemento	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
FE 3a	8,71	4,20	15,4	90	25,3	508	748	527	20	26,1	285	6,12	612	23,2	313	498
FE 12s	12,3	6,54	7,17	161	16,7	718	1288	942	10,1	12,3	1587	12,6	244	4,90	317	135

5.4.4. Índice de carga contaminante (PLI)

El índice de carga contaminante o Pollution Load Index (PLI por sus iniciales en inglés) es otro parámetro usado para la evaluación de la contaminación de los suelos y sedimentos de estuarios (Tomlinson et al., 1980). Este índice pondera el efecto de todos los contaminantes analizados para cada muestra. El PLI carece de una clasificación numérica universal, por lo que los resultados se ordenan según los rangos de su magnitud. Si el PLI es mayor que 1 significa que existe contaminación, mientras que si es menor o igual que 1, entonces no hay contaminación por metales (Charzyński et al., 2016).

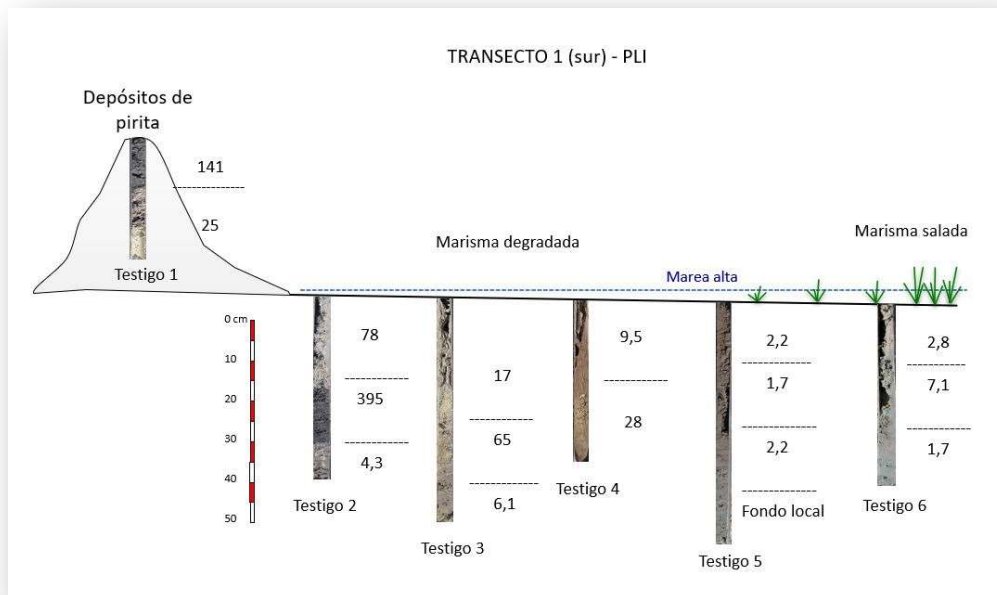
El PLI se calcula de la siguiente manera (Tomlinson et al., 1980):

$$PLI = (FE_{x_1} \times FE_{x_2} \times FE_{x_3} \dots \times FE_{x_n})^{1/n}$$

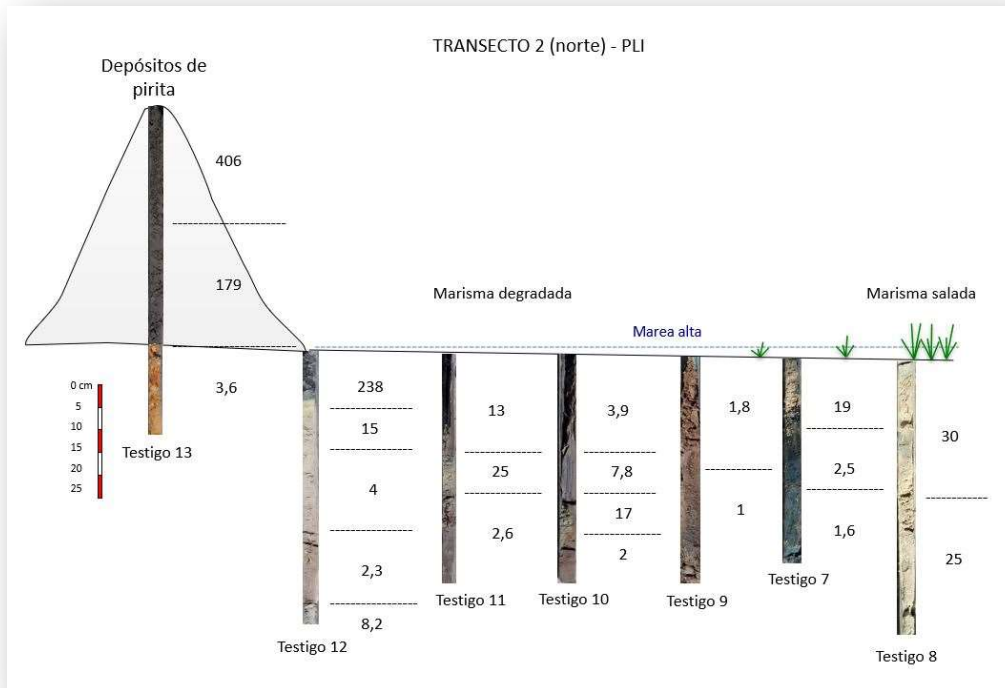
Donde, FE es el factor de enriquecimiento del elemento contaminante “x”, mientras que “n” es el número de elementos contaminantes a ponderar.

Para el cálculo del PLI se han tenido en cuenta los factores de enriquecimiento más altos para cada grupo de muestras. En los depósitos de sulfuros se ha ponderado el efecto contaminante de: Co, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, Tl y Pb (n= 9); para los suelos se han tenido en cuenta los elementos: Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl y Pb (n= 7); y para las sales: Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl y Pb (n= 8).

En la Figura 46 se presentan los valores obtenidos en cada muestra de sulfuros y de suelos de los transectos.



A



B

Figura 46. Valores de PLI para las muestras de sulfuros y suelos en el transecto 1 (A) y en el transecto 2 (B).

La carga contaminante de los depósitos de pirita disminuye drásticamente con la profundidad en ambos transectos, pasando de valores tan elevados como 406 en la muestra 13A hasta valores tan bajos como 3,6 en la muestra más profunda (13C) del mismo testigo. Las sales solubles sulfatadas analizadas también presentan una elevada carga contaminante a juzgar por sus valores de PLI (386 en la muestra 3a y 469 en la muestra 12s).

En los suelos, la mayor carga contaminante está asociada al nivel intermedio de la zona de transición, con un PLI de 395 en el transecto 1 (muestra 2B), y al nivel superficial de la misma zona (muestra 12A) del transecto 2, con un PLI de 239. Por el contrario, en los niveles de muestreo más profundos de las zonas más alejadas del foco de contaminación, los valores PLI se aproximan a la unidad, excepto e aquellos puntos donde abunda la jarosita (muestras 8A y 8B), donde el PLI presenta valores comprendidos entre 25 y 30.

5.4.5. Índice de geoacumulación (Igeo)

Otro parámetro utilizado para evaluar la contaminación del suelo es el índice de geoacumulación (Müller, 1969), el cual permite informar de un valor numérico que presenta un intervalo donde el suelo puede considerarse contaminado (Loska et al., 1997; Moreira y Boaventura, 2003).

Este índice se calcula de la siguiente manera:

$$I_{geo} = \ln \frac{C_n}{1,5 * B_n}$$

donde *Igeo* es el índice de geoacumulación, *Cn* es la concentración del elemento en la muestra, *Bn* es la concentración de este elemento en el fondo local, en este caso en la muestra 5D, y 1,5 es una constante que permite corregir las fluctuaciones naturales del background (Barbieri, 2016).

Según el *Igeo*, el grado de contaminación se clasifica en 7 clases distintas (Tabla 27).

Tabla 27. Clases de índices de geoacumulación y grado de contaminación

Valor de Igeo	Clases de Igeo	Grado de contaminación
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	De moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	De fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

La Tabla 28 contiene los valores de *Igeo* para las muestras tomadas de los depósitos de pirita abandonados en Corrales. De forma generalizada, se puede resumir que están:

- Fuerte a extremadamente contaminadas por: Sb > Pb
- Moderada a fuertemente contaminadas por: Cd > Tl > As > Zn > Co > C

Tabla 28. Índices de geoacumulación en los depósitos de sulfuros. Código de colores según Tabla 27

Elemento	Igeo 1A	Igeo 1B	Igeo 13A	Igeo 13B	Igeo 13C
Be	-2,80	-1,44	-4,99	-3,34	-0,88
V	-2,64	-1,71	-3,55	-2,99	-0,89
Cr	-2,46	-1,40	-1,65	-2,22	-0,88
Co	1,30	0,18	2,33	1,97	-0,91
Ni	-2,05	-1,29	-1,04	-1,49	-0,87
Cu	1,19	0,94	1,34	1,79	-0,25
Zn	1,70	1,90	2,39	2,87	0,15
As	2,57	1,77	2,55	2,70	2,50
Se	1,36	0,49	0,53	0,48	-0,41
Mo	0,60	-0,02	0,03	-0,14	-0,63
Cd	2,13	2,23	2,58	3,00	0,54
Sn	2,06	0,98	0,33	0,52	-0,35
Sb	5,61	5,54	4,93	4,92	2,55
Ba	0,32	0,35	-1,30	-1,29	-0,22
Tl	2,73	2,76	2,55	2,72	2,47
Pb	5,68	5,16	4,89	4,87	1,48

Los Igeo de la zona de transición del transecto 1 son parecidos a los valores de los depósitos de pirita (Tabla 29), y disminuyen en los suelos de la marisma degradada, conforme aumenta la distancia al foco de contaminación y la profundidad de las muestras, exceptuando algunos niveles intermedios ricos en pirita donde los elementos traza presentan elevados índices de geoacumulación.

De manera resumida, según el Igeo, los suelos del transecto 1 están:

- Fuerte a extremadamente contaminados por: Sb > Pb
- Moderada a fuertemente contaminados por: As > Tl > Cd
- No contaminados a moderadamente contaminados por: Cu > Zn > Co > Se > Mo

Tabla 29. Índices de geoacumulación para las muestras de sedimentos del transecto 1. Código de colores según Tabla 27

Elemento	Igeo 2A	Igeo 2B	Igeo 2C	Igeo 3A	Igeo 3B	Igeo 3C	Igeo 4A	Igeo 4B	Igeo 5A	Igeo 5B	Igeo 5C	Igeo 6A	Igeo 6B	Igeo 6C
Be	-1,93	-3,77	-0,68	-1,09	-1,86	-1,08	-0,94	-1,50	-0,35	-0,32	-0,35	-0,40	-0,95	-0,53
V	-1,98	-3,49	-0,62	-1,18	-1,93	-0,88	-0,66	-1,24	-0,31	-0,33	-0,31	-0,41	-0,51	-0,40
Cr	-1,06	-2,80	-0,61	-0,74	-0,58	-0,83	-0,61	-1,03	-0,44	-0,40	-0,35	-0,47	-0,64	-0,44
Co	1,12	1,76	-0,75	-0,65	-0,40	-0,89	-0,13	0,23	-0,29	-0,25	-0,31	-0,63	-0,76	-0,63
Ni	-0,81	-1,57	-1,27	-0,91	-0,54	-1,28	-0,79	-1,42	-0,50	-0,48	-0,34	-0,55	-0,84	-0,55
Cu	1,65	1,54	1,30	0,95	1,31	0,88	1,28	1,62	0,63	0,31	0,41	0,53	1,12	0,31
Zn	1,96	1,93	0,77	1,11	1,69	0,99	1,04	0,92	0,79	0,37	0,88	0,31	0,27	0,20
As	3,32	2,47	2,11	2,65	3,15	2,15	2,46	3,20	0,60	0,23	0,45	1,03	2,58	0,45
Se	0,12	0,45	-1,05	-1,06	-0,98	-0,97	-0,54	-0,48	-0,37	-0,37	-0,38	-0,28	-0,35	-0,35
Mo	-0,27	-0,47	-1,20	-0,24	-0,19	-0,75	-0,12	-0,17	-0,85	-0,70	-0,62	-0,36	0,31	-0,63
Cd	2,22	2,29	1,23	1,11	1,53	0,94	0,06	-0,01	-0,75	-0,45	-0,56	0,22	-0,45	-0,26
Sn	-0,53	-0,87	-1,09	-1,93	-1,75	-1,98	-1,11	-2,17	-0,41	-0,48	1,86	-0,55	-1,23	-0,49
Sb	3,67	4,24	0,39	2,64	3,18	1,58	2,36	3,10	0,63	0,40	0,77	1,08	2,79	0,36
Ba	-0,01	-1,35	-0,40	-0,63	-0,75	-0,79	-0,58	-0,45	-0,40	-0,38	-0,36	-0,33	0,01	-0,27
Tl	2,50	3,08	-0,14	1,84	2,31	0,88	0,97	1,59	-0,18	-0,23	-0,25	-0,17	0,53	-0,31
Pb	3,96	4,42	0,58	1,90	2,45	0,57	2,00	2,78	0,66	0,32	0,99	0,82	2,17	0,34

En cuanto al transecto 2 (Tabla 30), se podría concluir que las muestras de suelos están:

- Fuerte a extremadamente contaminadas por: As > Sb > Pb
- Moderada a fuertemente contaminadas por: Cu > Tl
- No contaminadas a moderadamente contaminadas por: Zn > Cd > Mo > Co > Ba

Tabla 30. Índices de geoacumulación para las muestras de sedimentos del transecto 2. Código de colores según Tabla 27

Elemento	Igeo 7A	Igeo 7B	Igeo 7C	Igeo 8A	Igeo 8B	Igeo 9A	Igeo 9B	Igeo 10A	Igeo 10B	Igeo 10C	Igeo 10D	Igeo 11A	Igeo 11B	Igeo 11C	Igeo 12A	Igeo 12B	Igeo 12C	Igeo 12D	Igeo 12E
Be	-1,59	-0,57	-0,47	-2,22	-1,89	-0,45	-0,52	-0,60	-0,77	-1,54	-0,50	-0,89	-2,34	-0,60	-2,90	-2,03	-0,80	-0,47	-0,41
V	-0,77	-0,45	-0,35	-1,20	-1,18	-0,23	-0,31	-0,47	-0,57	-1,13	-0,37	-0,84	-1,69	-0,46	-3,03	-1,71	-1,01	-0,51	-0,61
Cr	-1,10	-0,48	-0,44	-1,67	-1,34	-0,35	-0,41	-0,50	-0,61	-1,14	-0,44	-0,81	-1,22	-0,54	-0,34	-0,94	-0,73	-0,51	-0,54
Co	-1,42	-0,12	0,10	-2,10	-2,14	-0,54	-0,34	-0,25	-0,01	-0,42	-0,52	0,08	-0,70	-0,59	1,94	-0,99	-0,94	-0,68	-0,24
Ni	-1,77	-0,60	-0,39	-2,44	-2,11	-0,59	-0,60	-0,58	-0,57	-1,71	-0,55	-0,97	-1,65	-0,81	0,00	-1,18	-0,95	-0,78	-0,62
Cu	2,18	1,09	-0,11	2,17	2,68	0,05	-0,56	1,23	1,55	1,42	1,09	1,29	1,27	1,18	1,47	0,88	0,54	0,72	0,90
Zn	0,37	0,84	0,41	0,13	0,28	-0,09	0,08	0,48	0,67	-0,15	0,35	0,78	-0,05	0,57	1,18	0,71	0,68	0,66	0,76
As	3,88	1,54	0,31	3,92	4,33	1,25	-0,06	1,72	2,36	3,29	0,36	2,69	3,61	0,89	3,17	3,19	2,30	0,78	2,73
Se	-0,66	-0,42	-0,36	-1,15	-0,85	-0,75	-0,74	-0,40	-0,45	-0,64	-0,72	-0,66	-0,88	-0,87	0,27	-1,40	-1,15	-0,81	-0,48
Mo	0,97	-0,12	-0,68	0,67	0,59	-0,60	-0,70	-0,18	-0,36	0,10	-0,46	0,05	-0,33	-0,65	0,29	-0,58	-0,54	-0,07	-0,10
Cd	-0,87	-0,47	0,21	-1,28	0,66	-0,78	-0,75	-0,77	0,71	-0,80	-0,65	0,03	-0,65	-0,13	1,53	0,88	0,90	0,57	0,51
Sn	-1,13	-0,57	-0,71	-1,48	-1,33	-0,75	-0,69	-1,05	-1,06	-1,44	-0,36	-1,20	-1,64	-1,22	1,22	-0,53	-2,10	-0,58	-0,98
Sb	2,99	-0,17	0,02	2,90	3,07	1,88	-0,43	1,75	2,30	3,16	0,41	2,92	3,05	0,16	4,38	1,76	0,22	-0,35	2,35
Ba	-0,10	-0,30	-0,16	-0,61	-0,32	-0,04	-0,12	0,08	0,17	0,35	-0,06	0,65	0,54	-0,05	-1,07	-0,62	-0,24	-0,05	0,11
Tl	0,46	-0,04	-0,27	0,33	0,65	-0,30	-0,39	0,33	0,57	1,30	-0,27	1,37	1,44	0,05	2,89	1,52	0,54	-0,19	1,28
Pb	2,24	0,49	0,02	1,85	1,95	-0,42	-0,50	1,30	1,90	2,71	0,43	2,36	2,69	0,86	4,35	1,30	0,33	0,44	1,86

En el caso de las sales sulfatadas (Tabla 31), los Igeo son indicativos de una contaminación de moderada a fuerte por: Zn > Cd > As > Sb > Cu > Pb > Tl > Co.

Tabla 31. Índices de geoacumulación para las muestras de sales sulfatadas. Código de colores según Tabla 27

Elemento	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
Igeo 3a	-1,25	-1,98	-0,68	1,09	-0,18	2,82	3,20	2,85	-0,42	-0,15	2,24	-1,60	3,00	-0,27	2,34	2,80
Igeo 12s	-1,30	-1,94	-1,85	1,27	-1,00	2,76	3,34	3,03	-1,50	-1,30	3,55	-1,28	1,68	-2,23	1,94	1,09

6. CONCLUSIONES

El estudio llevado a cabo sobre los suelos de las marismas adyacentes al antiguo centro mineralúrgico de Corrales pone de manifiesto una importante degradación química por procesos de acidificación y de contaminación por elementos traza potencialmente tóxicos, derivados de los depósitos de pirita abandonados.

De acuerdo a los objetivos planteados al principio del presente trabajo, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- ✓ La mayoría de las muestras analizadas tienen valores de pH ultra-ácido, indicativo de una alta movilidad y toxicidad por metales pesados. La elevada acidez de los residuos mineros está generada por la disolución oxidativa de la pirita, mientras que en los suelos de las zonas más distales del foco de contaminación la acidez tiende a ser controlada por el intercambio de cationes ácidos. La acidez se va atenuando conforme aumenta la profundidad y la distancia de los residuos piríticos, salvo en algunos horizontes intermedios del suelo donde existe una mayor acumulación de sulfuros y/o de jarosita.
- ✓ Los minerales esenciales de los residuos mineros son sulfuros, principalmente pirita, así como minerales del sustrato como cuarzo, filosilicatos y feldespatos a mayor profundidad. Se detectó también barita como mineral accesorio y como minerales secundarios anglesita, jarosita y sales sulfatadas de hierro. La mineralogía del suelo en la zona superficial más próxima a los residuos piríticos es similar. En las zonas más distales, y en los niveles subsuperficiales del suelo, la composición mineralógica está dominada por filosilicatos, cuarzo, feldespatos, y por la precipitación de halita como mineral secundario debido a la influencia mareal. Como accesorios se identificaron pirita, esfalerita, calcopirita, barita, monacita, óxidos de hierro, zircón y anfíbol. Los canales mareales contienen abundante jarosita proveniente de las zonas más próximas a los depósitos de pirita abandonados.
- ✓ Según el modelo mineralogénico propuesto para interpretar el origen de las sales solubles sulfatadas que tapizan los suelos y residuos mineros, la melanterita es el primer sulfato ferroso en precipitar a partir de las aguas ácidas y, al deshidratarse, da lugar a szomolnokita. Coquimbita y copiapita se formaron con el aumento de la actividad química del hierro férrico en el agua, y en las zonas más distales tuvo lugar la precipitación de los oxi-hidróxidos (goethita y hematites) por neutralización de la acidez y aumento del estado de oxidación del medio. Jarosita, halotriquita y epsomita se formaron por la combinación del ión sulfato con el Fe y/o otros cationes liberados por la hidrólisis de los silicatos (K, Al, Mg, Na), con participación de iones de origen estuarino. Algunas de estas

sales solubles son portadoras de elementos potencialmente tóxicos, por lo que constituyen una fuente secundaria de contaminación.

- ✓ Se ha reconocido una asociación geoquímica de elementos antropogénicos, constituida por Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, Tl, Co y Se, cuyas máximas concentraciones se detectan en los residuos mineros, en los suelos adyacentes, y en los rellenos del canal mareal. Existe una tendencia generalizada a la disminución de las concentraciones totales de estos elementos traza hacia las marismas y en profundidad. Algunas muestras superan más de 100 veces los NGRs establecidos legalmente en Andalucía para As y Tl, por lo que los suelos suponen un riesgo inaceptable para la salud de las personas expuestas y los ecosistemas afectados. Un número significativo de muestras superan los NGRs de Pb, Sb, Cu y Co, y por consiguiente el emplazamiento requiere un análisis de riesgos para estos contaminantes.

- ✓ En relación con los valores de fondo local y/o regional, los depósitos de pirita están extremadamente enriquecidos en Pb, Sb, Tl, Cd, As, Zn, Cu, Co y Sn, aunque, su carga contaminante disminuye drásticamente con la profundidad. Los suelos del transecto 1 están alta a extremadamente enriquecidos en Pb, Sb, As, Tl, Cd, Cu y Zn, y fuerte a extremadamente enriquecidos en Sb y Pb. Los suelos del transecto 2 están alta a extremadamente enriquecidos en As, Sb, Pb y Cu, y fuerte a extremadamente enriquecidos en As, Sb y Pb. El mayor grado de enriquecimiento está asociado al nivel superficial e intermedio de la zona de transición, si bien la carga contaminante se atenúa con la profundidad. Las sales solubles sulfatadas también presentan una elevada carga contaminante ya que están extremadamente enriquecidas en Co, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Tl y Pb, con el agravante que supone su elevada movilidad ambiental.

A la vista de estas conclusiones, se recomienda retirar los montones de pirita desde su emplazamiento actual hasta un depósito de seguridad para residuos peligrosos, dada la gran capacidad de generar acidez y liberar metales pesados que presentan, con la finalidad de reducir el impacto ambiental y facilitar la recuperación natural de la marisma.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, G., Parker, R. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environ. Monit. Assess.* 136, 227-38.
- Alloway, B.J. (1995). Soil processes and the behavior of heavy metals. In: Alloway, B.J. (Ed.). *Heavy Metals in Soils. Blackie, London, 11-35.*
- Baker, D.E., Senft, J.P. (1995). Copper. In: Alloway, B.J. (Ed.). *Heavy Metals in Soils. Blackie, London, 179-205.*
- Barbieri, M. (2016). The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J. Geol. Geophys.* 5:1.
- Bohn, H.I., McNeal B.L., O'Connor G.A. (1985). Soil Chemistry. *Wiley, Nueva York.*
- Buckby, T., Black, S., Coleman, M.L., Hodson, M.E. (2003). Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Río Tinto, southwest Spain. *Mineral. Mag.* 67, 263-278.
- Carvajal Quirós, J.M. (2004). Corrales, azufre, cobre y río. De enclave minero a población dormitorio. *Edición del autor.*
- Carvalho, D., Barriga, F.J.A.S., Munhá, J. (1999). Bimodal-siliciclastic systems – The case of the Iberian Pyrite Belt. In: Barrie T., Hannington M. (Eds.). *Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings. Rev. Econ. Geol.* 8, 375-408.
- Chaney, R.L., H.W. Mielke, S.B. Sterrett. (1989). Speciation, mobility, and bioavailability of Soil Lead. [Proc. Intern. Conf. Lead in Soils: Issues and Guidelines. B.E., Davies, B.G. Wixson (Eds.)]. *Environ. Geochem. Health* 11(Supplement), 105-129.
- Charzyński, P., Plak, A., Hanaka, A. (2016). Influence of the soil sealing on the geoaccumulation index of heavy metals and various pollution factors. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 4801-4811.
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J. (2007). Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis,

Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air Soil Pollut.* 182, 245-261.

- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J. (2007). Trace element partitioning and soil particle characterization around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Sci. Total Environ.* 373, 488-500.
- Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados en Andalucía. *BOJA nº 38, de 25 de febrero de 2015.*
- Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. (2017). Guía para la investigación de suelos potencialmente contaminados. *Junta de Andalucía.*
- De la Rosa, J.D., Chacón, H., Sánchez de la Campa, A., Carrasco, R., Nieto, J.M. (2001). Metodología y análisis de elementos trazas-REE mediante ICP-MS del standard SARM 1 (granito) y SARM 4 (norita). *Libro de Actas del III Congreso Ibérico de Geoquímica, Zaragoza, Spain, 435-438.*
- Edwards, R., Lepp, N. W., Jones K. C. (1995). Other less abundant elements of potential environment significance. In: Alloway, B.J. (Ed.). *Heavy Metals in Soils. Blackie, London, 306-351.*
- Fernández-Caliani, J.C., Romero-Baena, R., González, I., Galán, E. (2020). Geochemical anomalies of critical elements (Be, Co, Hf, Sb, Sc, Ta, V, W, Y and REE) in soils of western Andalusia (Spain). *Appl. Clay Sci.* 191, 105610.
- Fernández-Caliani, J.C. (2012). Risk-based assessment of multimetallic soil pollution in the industrialized peri-urban area of Huelva, Spain. *Environ. Geochem. Health, 34, 123-139.*
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. (2008). Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut.* 200, 211-226.
- Flynn, H.C., Meharg, A.A., Bowyer, Ph. K., Paton, G.I. (2003). Antimony bioavailability in mine soils. *Environ. Pollut.* 124, 93-100.
- Galán, E., Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla, 10, 48-60.*

- García-Miragua, R., Page, A. (1978). Trace elements in soils. In: H. Aubert, M. Pinta. *Developments in Soil Science*, 7. Elsevier, Amsterdam.
- Giráldez, I., Fernández-Caliani, J.C., Rivera, M.B. (2019). Geochemical behavior and fate of trace elements in naturally contaminated soils under projected land-use changes. *J. Soils Sed.* 20, 1413-1423.
- Hammarstrom, J.M., Seal II, 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.
- Iriarte, A., Bouza, P., Simón, M., Aguilar, J., Díez, M., Martín, F., Sierra, M. (2007). Contaminación por metales pesados y arsénico en los suelos de la Ría de Huelva. En: *Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo*. N. Bellinfante & A. Jordán (Eds.), pp. 148-154.
- Jerz, J.K., Rimstidt, J.D. (2003). Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *Am. Min.* 88, 1919-1932.
- Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A., Pacelli, R.R. (1981). Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Eng.* 33, 3:300-305.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapilinski. (1997). Use of Enrichment and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu and Ni in the Rynik Water Reservoir in Poland. *Water Air Pollut.* 93, 347-365.
- McLaren, R.G., Lawson, D.M., Swift, R.S. (1986). Sorption and desorption of cobalt by soils and soil components. *Eur. J. Soil Sci.* 37, 413-426.
- Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. *BOE nº 15, 18 de enero 2005.*
- Moreira, A.C.R., Boaventura, R.G. (2003). Referencia geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do lago Paranoá. *Quim. Nova*, 6, 812-820.

- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river. *J. Geol.* 2, 108-118.
- Nordstrom, D. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In: *Acid Sulfate Weathering, Soil Sci. Soc. Am.* 37-56.
- Ridgway, J., Shimmield, G. (2002). Estuaries as Repositories of Historical Contamination and Their Impact on Shelf Seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 903-928.
- Romero, J.A. (2011). Caracterización Mineralógica de las Eflorescencias de Sulfatos Solubles de los Residuos y Suelos de Minas de San Telmo (Huelva). *Trabajo Fin de Máster. Dep. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.*
- Salomons W., Förstner U. (1984) Sediments and the Transport of Metals. In: *Metals in the Hydrocycle. Springer, Berlin.*
- Salomons, W. (1995). Environmental Impact of Metals Derived from Mining Activities: Processes, Predictions, Prevention. *J. Geochem. Explor.* 52, 5-23.
- Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Appl. Geochem.* 24, 697-714.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geological Survey, Professional Paper 391-C.*
- Scokart, P.O., Meeus-Verdinne, K., De Borger, R. (1983). Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water Air Soil Pollut.* 20, 451-463.
- Singer, P.C., Stumm, W. (1970). Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Tomlinson, D.C., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffrey D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy metals in estuaries and the formation pollution index. *Helgoland Mar. Res.* 33, 566-575.