

**Estudio de suelos del Corredor Verde del Guadiamar:  
características físico-químicas y contaminación residual.**

M<sup>a</sup> Teresa Domínguez Núñez.  
(Lcda. Ciencias Ambientales).

Memoria presentada para el XLI Curso Internacional de Edafología y Biología  
Vegetal. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS, CSIC).

Julio 2004.

## AGRADECIMIENTOS

A los Drs. Teodoro Marañón y José Manuel Murillo, que han propuesto y dirigido este trabajo.

A la Dr. Paula Madejón, por el procesamiento de las muestras de suelos y toda la información previa de la zona de estudio, recogida en el marco del Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar (PICOVER).

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Convenio específico Consejería de Medio Ambiente (Junta de Andalucía)-CSIC para el seguimiento de seres vivos en el area afectada por el vertido de las minas de Boliden- Aprisa, S. L., dentro del cual, y gracias a su financiación, ha sido posible la realización del presente trabajo.

3.2.4. Relaciones entre los elementos estudiados.	71
3.2.5. Comparación con el nivel de contaminación de los suelos tras el vertido.	75
4. CONCLUSIONES.	77
5. BIBLIOGRAFÍA.	79
6. ANEXO FOTOGRÁFICO.	81

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. El accidente minero de Aznalcóllar.

La madrugada del 25 de abril de 1998, el dique de contención de la balsa de decantación de la mina de los Frailes en Aznalcóllar (Sevilla), situada en la margen derecha del río Agrio, a 2 km de su confluencia con el río Guadiamar, se desplazó unos 60 m, dejando abierta una brecha de 50 m por la que se vertió la mezcla de lodos y aguas ácidas que contenía, productos de desecho de explotación de la pirita. La balsa, antes de ser utilizada por la explotación de los Frailes, fue utilizada durante 16 años por la mina de Aznalcóllar (1979-1995), período en el que se trataron unas 43 millones de toneladas de sulfuros polimetálicos (López-Pamo *et al.*, 1999).

A través de la brecha salieron unos 2 hm<sup>3</sup> de lodos y 3-4 hm<sup>3</sup> de aguas ácidas, que inundaron las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar 60 km aguas debajo de la balsa, hasta la zona de Entremuros, límite del Parque Nacional de Doñana. Allí la riada fue contenida gracias a la construcción de hasta tres muros de retención. Una parte de los lodos se depositó en el cauce (unos 985.497 m<sup>3</sup>), y otra sobre los suelos de las márgenes de ambos ríos (996.347 m<sup>3</sup>), 300 m a ambos lados. El espesor de la capa depositada dependía de la distancia a la balsa y de la elevación con respecto al nivel del río, oscilando entre menos de 2 cm y más de 1.5 m. El espesor más abundante fue de 2 a 5 cm (López-Pamo *et al.*, 1999). En total, 4286.4 ha fueron afectadas, 2710 de ellas cubiertas por lodos y el resto afectadas por las aguas ácidas. Comprendían, en su mayoría, zonas agrícolas y pastizales de diversos municipios de la Provincia de Sevilla (Tabla 1).

Tabla 1. Municipios afectados por el accidente minero. Fuente: CMA, 1998.

Municipio	Superficie evaluada (ha)
Aznalcóllar	12.8
Sanlúcar la Mayor	695.6
Olivares	227
Benacazón	239.7
Huévar	52.6
Aznalcazar	2789.1
Villamanrique de la Condesa	71.8
Puebla del Río	5.6
Villafranco del Guadalquivir	493.9

Dadas la magnitud y características del vertido, las consecuencias ecológicas del accidente fueron catastróficas. En los primeros días se produjo la desaparición de la fauna acuícola del río Guadiamar: se retiraron unas 37 toneladas de peces muertos y 40 anfibios, así como 20 pájaros y algunos mamíferos (Grimalt *et al.*, 1999). El vertido tuvo también importantes consecuencias socioeconómicas sobre las poblaciones afectadas: a la pérdida de las cosechas y los recursos piscícolas se sumó, entre otras, la posterior adquisición de los terrenos afectados por la Junta de Andalucía, a partir de la cual tuvo lugar el cambio de uso de suelo con el que se inicia la Estrategia del Corredor Verde del Guadiamar.

En un primer momento, las acciones fueron encaminadas al control de la riada tóxica, para impedir que penetrara en el Parque Nacional de Doñana, y a la retirada de los lodos tóxicos. Tras las labores de limpieza se pasó a la aplicación de enmiendas en los suelos afectados, tanto orgánicas como inorgánicas, para la neutralización e inmovilización de la contaminación residual y la fertilización de los suelos, cuya capa superficial había sido retirada. Se llevaron a cabo adiciones de  $\text{CaCO}_3$  y espuma de azucarera para corregir la acidez y estabilizar los metales pesados, hidróxidos de hierro para la estabilización del arsénico y materia orgánica para mejorar la fertilidad (CMA, 1998).

A partir de la adquisición de los terrenos por la Junta de Andalucía se impulsó un proyecto de planificación del territorio afectado, cuyos objetivos están recogidos en la **Estrategia del Corredor Verde del Guadiamar**: “*Evitar la dispersión y remediar la contaminación producida por el vertido minero sobre el cauce y la llanura aluvial del río Guadiamar, y crear un corredor fluvial que conduzca a la recuperación gradual de sus condiciones naturales...*”(CMA, 1999). En la construcción de este Corredor Verde tuvieron lugar distintas actividades de restauración: por un lado, se actuó sobre la marisma de Entremuros, muy afectada por la contención de la riada, y por otro sobre toda la llanura aluvial afectada.

Entre las medidas adoptadas por la Administración se contempló la creación de un programa de investigación científica de asesoramiento para el control y seguimiento de los efectos de la riada tóxica y las actuaciones de restauración. Tras la firma de varios convenios entre la Junta de Andalucía y distintos organismos de investigación, en diciembre de 1999 quedó definitivamente constituido el Proyecto de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar (PICOVER), en el cual se enmarca este trabajo.

## 1.2. Características del vertido.

La composición química del lodo está relacionada con la composición de la mena y con la eficiencia de los distintos procesos de tratamiento para la extracción de los metales. El yacimiento de los Frailes, situado en el Cinturón Píritico Ibérico, estaba formado fundamentalmente por sulfuros polimetálicos de Fe, Cu, Pb, Zn y As (pirita, calcopirita, galena, esfalerita y arsenopirita) (Tabla 2). Los lodos tenían, por tanto, una composición muy parecida a la del yacimiento, presentaban arsenopirita, esfalerita, galena, silicatos, cuarzo y yeso (Tabla 3).

Tabla 2. Composición del yacimiento de los Frailes (Grimalt *et al.*, 1999).

Elemento	Concentración (%)
Fe	34-37
S	35-40
Zn	0,8
Pb	0,8
As	0,5
Cu	0,2
Sb	0,05
Co	0,061
Tl	0,005
Bi	0,005
Cd	0,0025
Ag	0,0025
Hg	0,0015
Se	0,001

Tabla 3. Composición de los lodos de la balsa de Aznalcóllar (ITGE, 1998).

Elemento	Concentración
Fe (‰)	38,16
Cu (‰)	0,148
Pb (‰)	0,867
Zn (‰)	0,933
As (‰)	0,517
Cd (mg/kg)	40
Co (mg/kg)	50
Cr (mg/kg)	40
Hg (mg/kg)	12
Sb (mg/kg)	440
Tl (mg/kg)	43

La granulometría se relaciona con la molienda del mineral, en la primera fase del tratamiento. En el caso de la mina de los Frailes, como la esfalerita estaba muy

diseminada en la matriz de pirita, la pulverización era muy intensa, originando un lodo de textura muy fina (López-Pamo *et al.*, 1999) (Tabla 4).

Tabla 4. Análisis granulométrico de distintas muestras de lodo (L) y sedimentos fluviales (S) tras el vertido. Adaptado de Alastuey *et al.*, 1999.

Muestra	Mediana ( $\mu\text{m}$ )
L1	12,5
L3	9
L4	6,4
S5	7,9
L6	4,6
S7	8
S8	5,2

### 1.3. Contaminación de los suelos afectados por el vertido.

Tras la retirada de los lodos depositados y la capa superficial de los suelos afectados se realizaron varios estudios para conocer el nivel de contaminación de los suelos (ITGE, 1999, López-Pamo *et al.*, 1999, Cabrera *et al.*, 1999). En el primero de ellos se concluyó que las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn eran elevadas en los 10 primeros cm de los suelos afectados, por encima de los niveles de intervención en Parques Naturales. Más hacia abajo la contaminación se reduce hasta valores por debajo del nivel de intervención, salvo para el As (ITGE, 1999).

Todos coinciden en la elevada concentración de As, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl y Zn en las capas superficiales del suelo (0-15 cm). El incremento medio de estos elementos con respecto a suelos no afectados fue del 70% para el As, 45 % para el Zn, 50% para Cu y 23% para el Pb (López-Pamo *et al.*, 1999). Alguno de estos estudios también detecta concentraciones de Au y Bi por encima de los niveles en los suelos no afectados (Cabrera *et al.*, 1999). En este estudio también se muestra que muchos de los suelos muestreados presentan niveles de As, Cd, Cu, Pb y Zn que pueden considerarse tóxicos para las plantas (Tabla 5).

**Tabla 5.** Concentraciones medias de elementos traza en suelos afectados (0-50cm). Los valores en **negrita** indican aquellos elementos cuya media aumentó con respecto a las concentraciones en los suelos no afectados estudiados. Se comparan con los valores normales en suelos y los valores tóxicos para las plantas. Adaptada de Cabrera *et al.*, 1999.

Elemento	Media	Concentración normal en suelos <sup>a</sup>	Concentración tóxica para las plantas <sup>b</sup>
As	<b>80,4</b>	6	20
Au	0,102	-	-
Ba	<b>289</b>	500	-
Be	1,55	0,3	-
Bi	<b>1,8</b>	0,2	-
Cd	<b>1,69</b>	0,35	3 - 8
Co	12,5	8	25 - 50
Cr	<b>61,7</b>	70	75 - 100
Cu	<b>104</b>	30	60 - 125
In	0,123	1	-
Mn	<b>602</b>	1000	1500 - 3000
Mo	0,69	1,2	-
Ni	22,9	50	100
Pb	<b>234</b>	35	100 - 400
Sb	<b>13,7</b>	1	-
Sc	11,2	7	-
Sn	<b>2,29</b>	4	50
Th	9,88	9	-
Tl	<b>2,11</b>	0,2	-
U	1,65	2	-
V	<b>84,9</b>	90	-
Y	16,8	40	-
Zn	<b>487</b>	90	70 - 400

<sup>a</sup>Bowen, 1979. <sup>b</sup> Ross, 1994 y Singh & Steinnes, 1994.

La penetración de los metales en el suelo estuvo condicionada por su textura. En suelos afectados con textura franca arcillosa a franco limoso arcillosa, la penetración se limitó a los 20 primeros cm, siendo los valores por debajo de esa profundidad muy similares a los de suelos no afectados. En los de mayor proporción de arenas la contaminación superó los primeros 20 cm (IGME, 1998, Cabrera *et al.*, 1999).

#### 1.4. Objetivos generales del trabajo.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con este trabajo son los siguientes:

- Caracterización general de los suelos del Corredor Verde del Guadiamar, a partir del estudio de sus características físico-químicas (textura, pH, carbonatos) y contenido en los principales nutrientes.



- Estudio de la contaminación residual de los suelos afectados por la riada tóxica en el año 2002, cuatro años después del accidente, y comparación con los valores estudiados justo después del vertido (López-Pamo *et al.*, 1999, Cabrera *et al.*, 1999).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

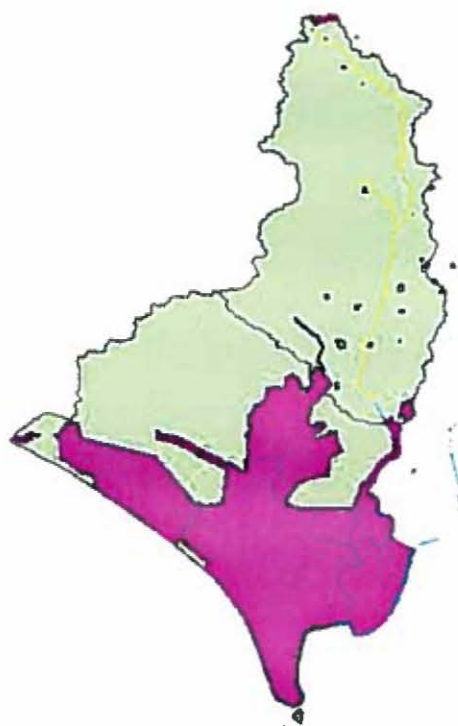
### 2.1 Descripción de la zona de estudio.

El río Guadianar es el último afluente que recibe el Guadalquivir por la margen derecha antes de su desembocadura. Nace en la Sierra de los Gallos, en la parte sur de la Sierra de Aracena, y se extiende por varios municipios de la provincia de Sevilla (El Castillo de las Guardas, Gerena, Olivares, Sanlúcar la Mayor, Benacazón, Húévar, Aznalcázar y Villamanrique de la Condesa) (Fig.1). Por su disposición norte-sur y su situación geográfica, la cuenca del Guadianar constituye el sistema natural de conexión más importante entre los ecosistemas del litoral de Doñana y de Sierra Morena Occidental (Fig. 2). Hasta hace poco era el principal subsistema hidrológico que inundaba las marismas de Doñana y todavía constituye uno de los pocos complejos fluviales apenas sin regular del sistema hidrográfico andaluz. Se encuadra en un clima mediterráneo subhúmedo, caracterizado por temperaturas suaves y precipitaciones irregulares a nivel interanual. En consonancia con el ritmo variable de las precipitaciones, el río Guadianar tiene un régimen fluvial torrencial, caracterizado por grandes fluctuaciones entre las avenidas invernales, en las que se alcanzan caudales máximos cercanos a los 750 m<sup>3</sup>/seg, y un fuerte estiaje en verano en el que su caudal se reduce drásticamente (CMA, 1999).

El yacimiento de los Frailes se encuentra situado a unos 25 km al este de Sevilla, en el término municipal de Aznalcóllar (Fig.3). El área se enmarca dentro del Cinturón Pirítico Ibérico, el más importante depósito de sulfuros de Europa occidental, de origen volcánico. El cinturón se extiende unos 200 km desde el suroeste del Portugal hasta el oeste de Sevilla. Este depósito pirítico ha sido explotado desde la época romana; tan solo en el último siglo han estado funcionando 60 minas en la zona, y se han extraído aproximadamente 280 millones de toneladas de sulfuros polimetálicos. Por ello, la zona lleva sometida durante un gran periodo de tiempo a un intenso drenaje ácido (López - Pamo *et al.*, 1999).



**Fig. 1.** Situación de las Cuenca del río Guadamar y Cuenca de Doñana en Andalucía, entre las provincias de Huelva y Sevilla. En amarillo se señalan los ríos Guadamar y Agrio. Escala 1: 2.500.000. Fuente: CMA, 2004.



**Fig. 2.** Espacios naturales protegidos en el entorno del río Guadamar (ecosistemas litorales de Doñana y Sierra de Aracena y Picos de Aroche). Escala 1: 800.000. Fuente Fuente: CMA, 2004.



**Fig 3.** Cuencas del Río Guadamar y Doñana. Se muestran también las explotaciones mineras (yacimientos, canteras, graveras) de la cuenca. En amarillo se señalan el río Guadamar y las minas de Aznalcóllar- Los Frailes. Escala 1:800.000. Fuente: CMA, 2004.

#### *Geomorfología y tipos de suelo.*

El área de estudio se encuentra formando parte de la región geológica del Valle Bético, originada a partir de los procesos orogénicos alpinos ocurridos a mediados y final del terciario. Los movimientos del Mioceno y Plioceno provocaron que en la zona del Aljarafe se depositaran sedimentos terrígenos y al mismo tiempo se produjera un hundimiento. Al mismo tiempo, se produjo el depósito de conglomerados y areniscas procedentes del agua del mar que había alcanzado las serranías de Sierra Morena. Los suelos de la zona tienen carácter calizo y sedimentario, aunque presentan una razonable variabilidad de suelos. Los suelos más abundantes son los fluvisoles (en las inmediaciones del cauce), vertisoles (hacia la parte norte), luvisol calcáreo (en la parte central del corredor: Pilas, Benacazón, Aznalcázar), planosoles (hacia el sur) y regosol calcáreo (Fig. 4).

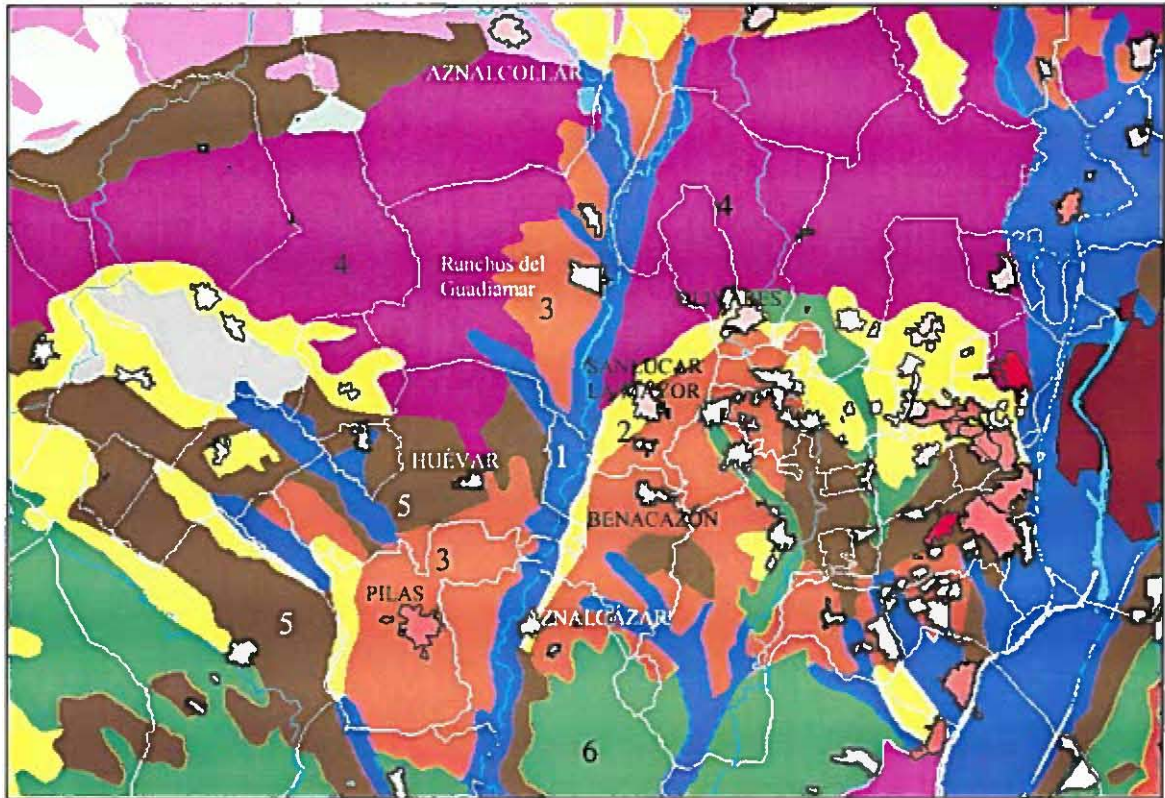


Fig. 4. Tipos de suelo del área de estudio. 1: Fluvisol ; 2: regosol calcáreo; 3: luvisol calcáreo; 4 vertisoles; 5: cambisol cálcico; 6: planosoles. Fuente: CMA, 2004.

## 2.2. Puntos de muestreo.

Para la realización de este estudio se eligieron 32 puntos de muestreo repartidos por todo el Corredor Verde del Guadiamar. 21 de ellos se encuentran en parcelas que fueron seleccionadas por la Consejería de Medio Ambiente para el desarrollo de distintos proyectos de investigación, en el marco del PICOVER (CMA, 2000, 2003). El resto son puntos adicionales seleccionados posteriormente, en función del interés potencial de sus suelos, ya que en ellos se establecían plantas que, o bien presentaban un buen desarrollo, o bien manifestaban evidentes síntomas de estrés. De los 32 puntos, 4 no fueron afectados por el vertido (puntos 1, 17, 23 y A1). La ubicación aproximada de los puntos muestreados se muestra en la Fig. 5.



Fig. 5. Situación aproximada de los puntos de muestreo. En rojo se señalan los puntos no afectados por el vertido. Escala 1:280.000.

La mayoría de los suelos muestreados son fluvisoles, dada su cercanía al cauce del Guadiamar. También figuran entre los puntos de muestreo luvisoles cálcicos, regosoles calcáreos, cambisoles cálcicos, planosoles y solonchaks (Tabla 6.)

Tabla 6. Tipos de suelo de los puntos muestreados. Fuente: CMA, 2004.

Punto	Tipo de suelo	Punto	Tipo de suelo
1	Fluvisol	22	Fluvisol
2	Luvisol cálcico	23	Planosol
3	Fluvisol	24	Cambisol cálcico
8	Fluvisol	25	Solonchakx
9	Fluvisol	28	Regosol calcáreo
10	Fluvisol	A0	Fluvisol
11	Fluvisol	A1	Luvisol cálcico
12(1)	Fluvisol	A2	Fluvisol
12(2)	Fluvisol	A3	Regosol calcáreo
13	Fluvisol cálcico	A4	Fluvisol
14	Fluvisol	A5	Fluvisol
15	Regosol calcáreo	A6	Luvisol cálcico
17	Luvisol cálcico	A7	Fluvisol
18	Fluvisol	A8	Fluvisol
19	Luvisol cálcico	A9	Fluvisol
20	Fluvisol	A10	Fluvisol
21	Fluvisol		

### 2.3. Metodología empleada.

#### 2.3.1. Toma de muestras y métodos analíticos.

En cada punto de muestreo se tomó suelo en varios puntos (0-20 cm de profundidad), con los que se formó una única muestra compuesta. Las muestras se secaron al aire durante dos días, y luego en estufa a 40 °C hasta completar su secado. Una vez secas se procedió a su molienda y tamizado a través de un tamiz de 2 mm (luz de malla). Cada muestra se separó en dos grupos: uno de ellos se volvió a moler en mortero de ágata hasta polvo impalpable, para obtener una submuestra de menor tamaño destinada a la determinación de los elementos traza; la de mayor tamaño se destinó al análisis de nutrientes y propiedades generales (textura, pH, carbonatos).

#### *Textura.*

A las muestras de mayor tamaño (<2mm) se les añadió hexametáfosfato sódico como agente dispersante, para la disgregación de las distintas fracciones granulométricas. Las fracciones de arena gruesa (2-0.2 mm) y fina (0.2 mm-50 µm) se determinaron por tamizado en húmedo y posterior pesada. Las fracciones de limo y arcilla (50 µm – 2 µm) se determinaron mediante las lecturas obtenidas con un hidrómetro de Bouyoucos.

$CO_3^{2-}$ .

La determinación de  $CO_3^{2-}$  se realizó con un calcímetro de Bernard, en función del volumen de gas desprendido en la reacción de la muestra con HCL, en proporción 1:1.

*pH, N orgánico total y P y K disponibles.*

Para la determinación del pH se utilizó una relación suelo/solución (agua destilada) 1:2.5, agitando la mezcla durante media hora, con centrifugación posterior a 3000 g durante 10 minutos, y lectura del pH en el sobrenadante con un pHmetro con compensación automática de temperatura.

La determinación del N orgánico total (N Kjeldahl) se llevó a cabo tratado las muestras de suelo (<2mm) con ácido sulfúrico concentrado en presencia de catalizador de Se a 420 °C, en un bloque digestor TECATOR. Tras la digestión las muestras fueron tratadas con sosa al 40% y se destilaron en un sistema de destilación (KJELTEC). El destilado se recogió sobre una disolución de ácido bórico al 4% y posteriormente se valoró con ácido clorhídrico de normalidad conocida en presencia de rojo de metilo y verde de bromocresol. El contenido de N orgánico total se expresó en gN/100g de peso seco de suelo.

El fósforo disponible se determinó por el método de Olsen, extrayendo el P con una disolución 0.1N de  $NaHCO_3$  a pH 8.5 (relación suelo:solución 1:20) en presencia de carbón activo. En el extracto neutralizado se determinó el fósforo por colorimetría. Los resultados se expresan como  $mg\ kg^{-1}$  de P sobre peso seco de suelo.

La determinación de K disponible se realizó mediante la extracción con acetato amónico 1N (relación suelo:extractante 1:10) a pH 7. Su determinación posterior se llevó a cabo por fotometría de llama a 766.5 nm, en un equipo PERKIN-ELMER, frente a curvas de patrón preparadas con la misma matriz que las muestras. Los resultados obtenidos se expresan como  $mg\ kg^{-1}$  de K sobre peso seco de suelo.

*Nutrientes, Al, Fe, Mn, S y elementos traza.*

Para conocer el nivel de contaminación de la zona se realizó la extracción de elementos traza (de concentración inferior al 0.1% en plantas) y otros elementos químicos presentes en el suelo en mayor cantidad, como Al, Fe, Mn y S, hasta un total de 18 elementos. Para ello se emplearon dos metodologías. Por un lado, se determinó la



concentración *quasitotal* de estos elementos a partir de la extracción con *aqua regia* (mezcla de ácido nítrico y clorhídrico). Para la extracción total hay que incluir también ácido fluorhídrico en la muestra, aunque se asume que el nivel de detección que se alcanza con la mezcla de nítrico y clorhídrico es suficiente para obtener información del nivel de contaminación por metales pesados en el suelo. El ataque se realizó con una mezcla de relación nítrico: clorhídrico de 1:3 v/v, en vasos de teflón herméticamente cerrados, en horno microondas. Posteriormente, la determinación de estos elementos se realizó mediante ICP-OES (espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente). Para comprobar la capacidad de extracción con esta técnica, se utilizaron muestras de referencia BCR 62 y CMR 277. Los valores totales certificados (obtenidos con HF en la mezcla) se comparan con los valores obtenidos con la extracción con *aqua regia* en la Tabla 7. Se siguió este mismo procedimiento para la determinación de nutrientes totales.

Por otro lado, se realizó una extracción de Fe, Zn y Cu con un agente quelante, en este caso EDTA. La cantidad de nutrientes extractada por el agente quelante refleja la concentración inicial en la solución del suelo, simulando así la cantidad disponible para las raíces de las plantas. Para ello se pesaron 2.5 g de muestra (tamaño de partícula <2mm) en tubos de centrifuga, añadiendo 25 ml de EDTA 0.05 M, agitándose luego una hora a 30 rpm y a 20°C. Posteriormente se centrifugo a 10000 g durante 10 minutos, filtrándose el líquido con papel Whatman, y se recogió en botes de plástico. Los extractos se leyeron en ICP-OES (espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente).

**Tabla 7.** Valores certificados, orientativos y obtenidos en el laboratorio (media de seis repeticiones: mg kg<sup>-1</sup> sobre muestra seca). Muestra de referencia CRM 277: sedimento de estuario.

Elemento	Valor certificado (concentración total)	Valor orientativo ( <i>aqua regia</i> )	Valor obtenido ( <i>aqua regia</i> )
Al	51400	-	29186
As	43,7	-	36,7
Ba	320	-	134
Ca	62500	-	52221
Cd	11,9	10,7	8,65
Co	17	11,6	13,5
Cr	192	146	153
Cu	101,7	97,2	107
Fe	-	41700	37091
K	16000	-	7953
Mg	10000	-	8738
Mn	-	1615	1550
Na	11000	-	7949
Ni	43,4	34,9	37,5
Pb	146	138	106
S	-	-	5459
Zn	547	557	506

### 2.3.2. Análisis de los resultados.

#### *Agrupamiento de los puntos de muestreo en función la textura del suelo.*

En un intento de ordenación de los suelos muestreados en función de su textura, se realizó un análisis de conglomerados (*cluster analysis*). Esta clasificación podría ayudar a interpretar los resultados posteriores, ya que la textura es un parámetro fundamental para explicar la capacidad de almacenamiento de nutrientes y de retención de elementos traza en el suelo. Para ello, en primer lugar se realizó una clasificación jerárquica aglomerativa, por la cual se forman grupos con los distintos puntos de muestreo en distintos pasos, en función de la distancia euclídea entre los elementos más distintos de cada grupo (enlace completo). Como resultado, tras los distintos pasos todos los puntos quedan agrupados en uno solo, ordenados dentro de subgrupos (diagrama de árbol). Posteriormente se aplicó el método de las k-medias, que reparte los puntos entre el número de grupos escogidos y estima las medias de textura de cada grupo.

### *Análisis de la estructura de relaciones entre las variables estudiadas.*

Para detectar posibles tendencias entre las variables del suelo estudiadas (características físico-químicas generales y elementos traza) se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA, *Principal Components Analysis*). Este análisis reduce el número de variables originales, mediante la extracción de factores que son combinaciones lineales de las variables estudiadas, siendo los factores independientes entre sí. A cada factor va asociado un autovalor (*eigenvalue*) que indica la información retenida por cada factor, y valores de correlación (*factor loadings*) entre dicho factor y cada una de las variables originales. Observando las correlaciones entre las distintas variables y los factores se pueden deducir relaciones entre las propias variables. Lo dicho es aplicable también al estudio de las relaciones entre los puntos de muestreo.

### *Cuantificación de la contaminación residual del suelo.*

El grado de contaminación por metales pesado en los suelos afectados se determinó a partir del cálculo del índice de carga global de metales, PLI (*Pollution Load Index*) de Tomlinson *et al.*, 1980. Este índice se basa en los valores de los Factores de Concentración (CF) de los distintos metales, que se obtienen al dividir la concentración de cada metal entre su valor de fondo (concentración en suelos no contaminados). Así, para un determinado punto de muestreo, el factor de concentración para el metal *i* será:

$$CF_i = C_i / C_{\text{fondo}}$$

Para cada punto de muestreo se calcula el PLI a partir de la raíz *n* del producto de los *n*CF:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n)^{1/n}$$

Como valores de fondo se tomaron las concentraciones de los puntos de muestreo considerados en este trabajo no afectados por el vertido, que son los puntos 1, 17, 23 y A1.

Todos los análisis estadísticos fueron realizados con el paquete informático STATISTICA (StatSoft Inc, 2001).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.

##### 3.1.1. Textura.

El resultado de los análisis de textura de los suelos muestreados se recoge en la Tabla 8 y la Fig. 6. La mayor parte de los suelos estudiados (el 42%) presentan una textura franca (25-55% de arena, 25-50% de limos, 5-25% de arcilla). Son, por tanto, suelos equilibrados, bastante fértiles. Del resto de suelos, destacan los de textura franca arenosa (puntos 1, 8, 9, 23 y A6) y franca arcillosa (puntos 10, 20, A5 y A10). El punto 25 es el de mayor contenido en arcilla, con una textura arcillosa-limosa.

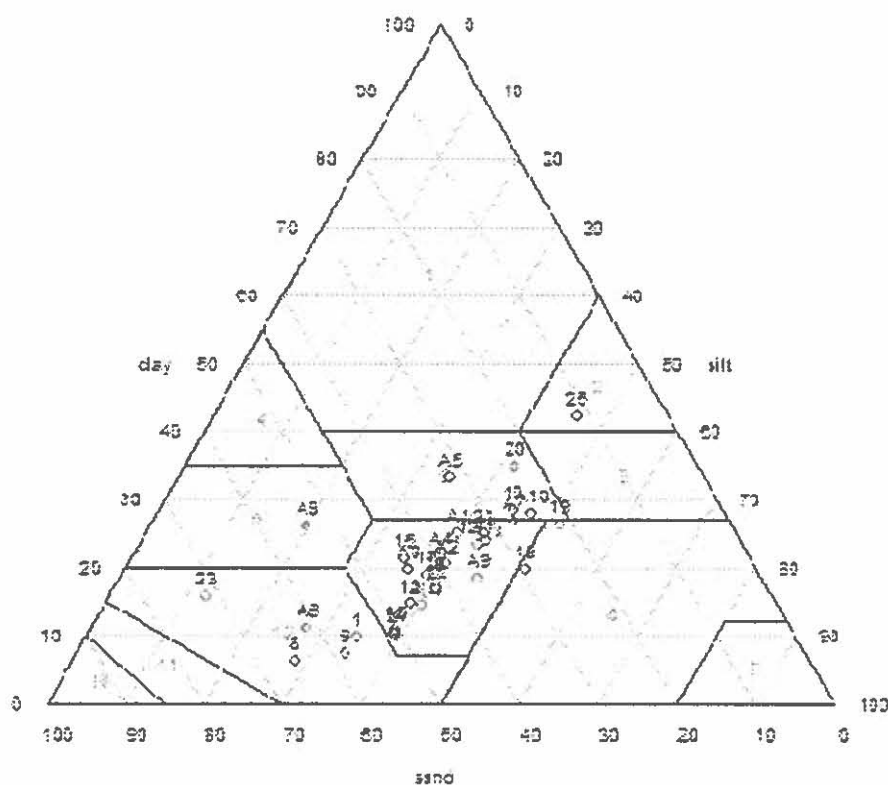


Fig. 6. Clases texturales de los suelos del Corredor Verde del Guadianar (clasificación USDA). 1: arcilla; 2: arcillo-limoso; 3: franco arcillo limoso; 4: arcillo arenoso; 5: franco arcillo-arenoso; 6: franco arcilloso; 7: limo; 8: franco-limoso; 9: franco; 10: arena; 11: areno francoso o arenoso franco; 12: franco arenoso.

**Tabla 8.** Textura de los suelos estudiados.

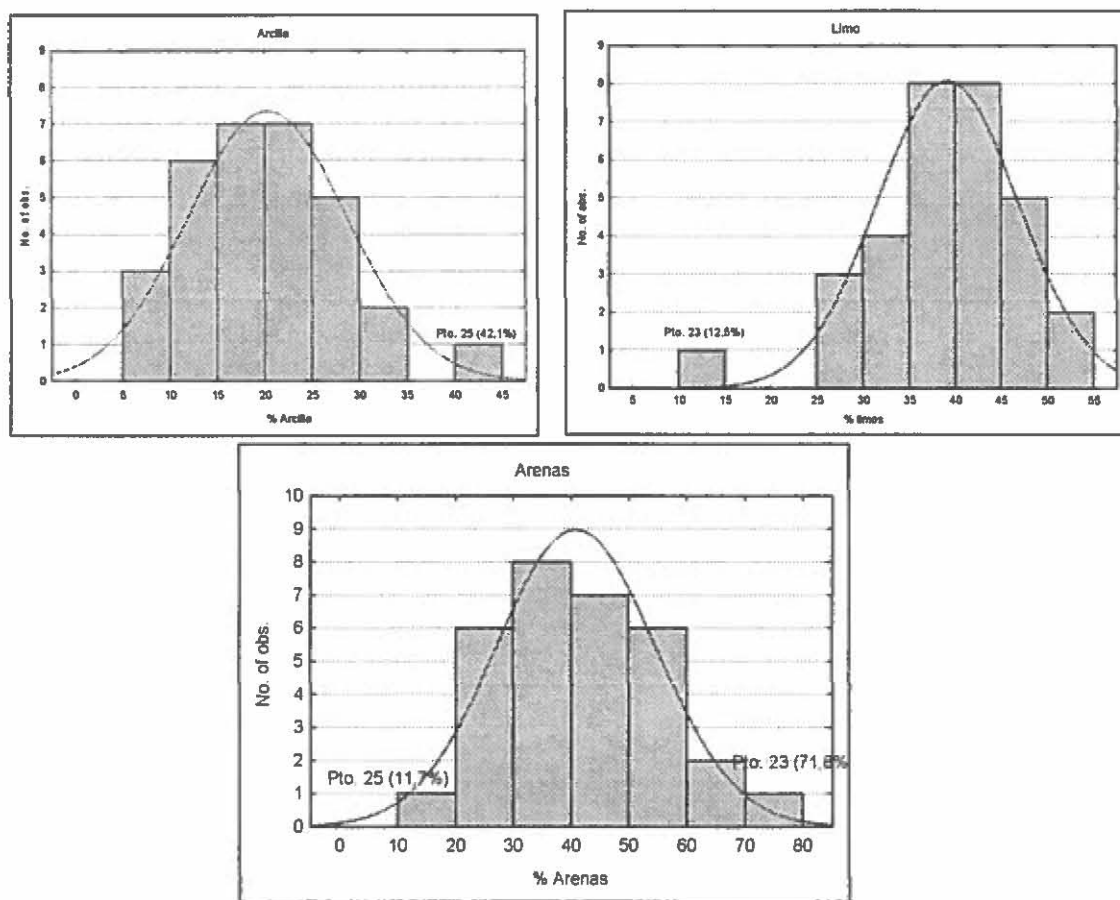
Punto	Arena gruesa (%)	Arena fina (%)	Arena total (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura
1	34,5	21,2	55,7	34,6	9,7	Franco arenoso
2	37	13,8	50,8	39,1	10,1	Franco
8	50,8	14,5	65,3	28,4	6,3	Franco arenoso
9	43,3	15	58,3	34,4	7,4	Franco arenoso
10	13,5	13	26,5	45,2	28,4	Franco arcilloso
12(1)	20,6	12,7	33,3	43,4	23,4	Franco
12(2)	30,5	14,6	45,1	40,4	14,5	Franco
13	35,4	11,1	46,5	38,7	14,8	Franco
14	27,7	22,8	50,5	39,2	10,3	Franco
15	28,8	15,1	43,9	34,9	21,2	Franco
17	20,7	21,7	42,4	38,8	18,8	Franco
18	11,8	17,5	29,3	51	19,6	Franco limoso
19	3,6	18,1	21,7	51,9	26,3	Franco limoso
20	7,5	15,7	23,2	42,2	34,8	Franco arcilloso
21	13	18,8	31,8	43,2	25	Franco
22	23,1	18,7	41,8	41,3	16,9	Franco
23	58,4	13,4	71,8	12,5	15,7	Franco arenoso
24	20,4	11,9	32,3	43,8	23,9	Franco
25	10,1	1,6	11,7	46,2	42,1	Franco limoso
28	34,7	6,9	41,6	40,5	18	Franco
A0	44,2	6,1	50,3	38,9	10,8	Franco
A1	30,3	5	35,3	39,7	25	Franco
A2	25,5	13,3	38,8	40,7	20,6	Franco
A3	36,1	8,1	44,2	36,1	19,8	Franco
A4	29,8	9,2	39	39,4	21,6	Franco
A5	16,3	15,9	32,2	34,5	33,3	Franco arcilloso
A6	49,7	11,8	61,5	27,6	10,9	Franco arenoso
A7	6,4	20,8	27,2	46	26,9	Franco
A8	49,4	4,4	53,8	30	26,2	Franco arcillo arenoso
A9	6,1	29,8	35,9	45,6	18,4	Franco
A10	2,8	21,6	24,4	47,7	27,9	Franco arcilloso

Los contenidos de arenas (2mm- 50  $\mu$ m) varían en los suelos estudiados entre el 11.7% (pto. 25) y el 71.8% (pto. 23) (Tabla 9), con un coeficiente de variación del 33.7%. Éstos puntos presentan también el mayor contenido en arcillas (42.1%) y el menor porcentaje de limos (12.5%), respectivamente. Los valores más frecuentes están entre el 30 y el 40% (Fig 7). Para los limos (50 $\mu$ m- 2  $\mu$ m), los valores oscilan entre el 12.5% y el 51.9%. Constituyen el componente granulométrico más homogéneo, con un CV de 19.5%. El máximo de limos se observa en el punto 19 (51.9%). El contenido en arcillas (< 2 $\mu$ m) es el más variable en los

suelos estudiados, con un CV del 41.5 %. El valor mínimo es de 6.3% (pto. 8), mientras que el máximo se observa en el punto 25 (42.1%).

**Tabla 9.** Valores de arenas, limos y arcillas de los distintos puntos de muestreo.

	N	Media (%)	Min. (%)	Max. (%)	Desv. Est.	CV
Arena	31	40,8	11,7	71,8	13,8	33,8
Limo	31	39,2	12,5	51,9	7,7	19,58
Arcilla	31	20,3	6,3	42,1	8,4	41,58



**Fig. 7.** Histogramas de los valores obtenidos para la arena, arcilla y limo.

### Análisis de conglomerados.

Al realizar el *cluster analysis*, agrupando los puntos mediante un enlace completo, se obtuvo una clasificación jerárquica de los puntos muestreados (Fig. 8). Las distancias de aglomeración calculadas en cada paso del proceso informan sobre cuánto de diferentes son los grupos que se van formando. Se observa que la mayor variación de distancia se da entre los pasos 20 y 21, donde la distancia de aglomeración es de 12 (Fig. 9). Considerando esta distancia se formarían 8 grupos con las 31 muestras a las que se les ha estudiado la textura. Con este número de grupos, se aplica el método de las k-medias, que reparte los puntos entre el número de grupos escogidos y estima las medias de textura de cada grupo. La ordenación obtenida queda reflejada en las Tablas 10 y 11.

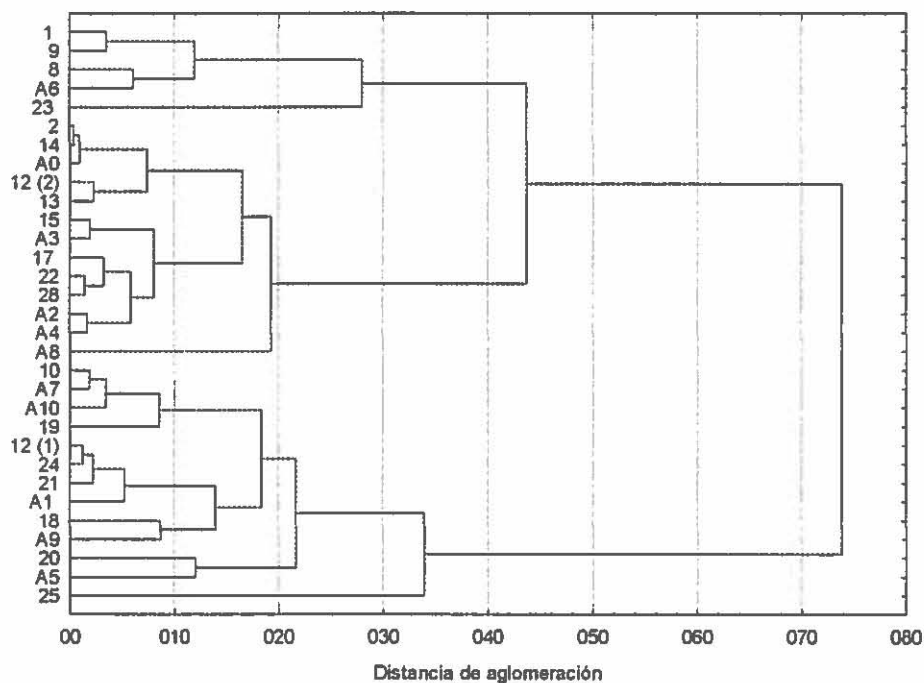


Fig. 8. Clasificación jerárquica de los puntos de muestreo, según su textura. Aglomeración en función de la distancia euclídea entre los elementos más dispares de cada grupo (enlace completo).

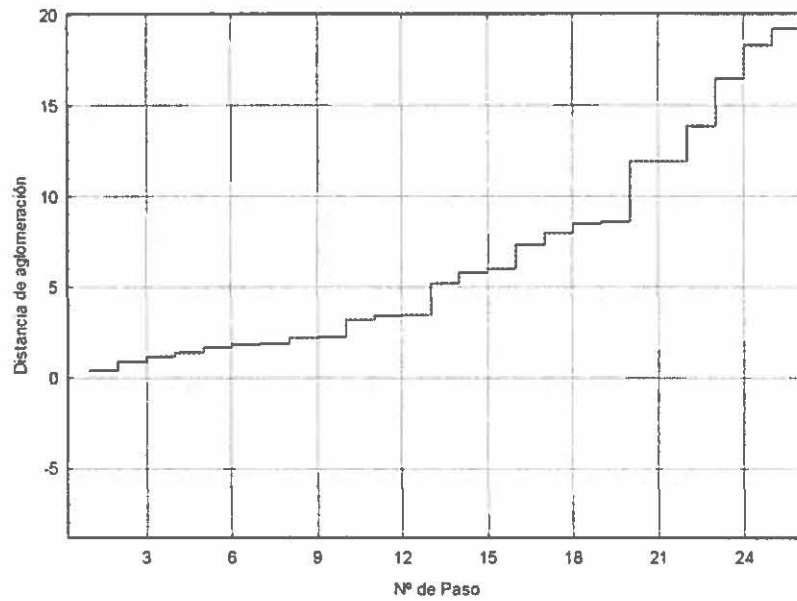


Fig. 9. Distancias de aglomeración obtenidas en cada paso del proceso de clasificación.

Tabla 10. Clasificación de los puntos de muestreo.

Grupo	Puntos	Distancias
1	20	3,44
	A5	3,44
	12 (2)	2,83
	13	3,10
	15	2,93
	17	0,24
2	22	1,68
	28	1,08
	A2	2,70
	A3	2,05
	A4	2,76
3	A8	0
	1	2,13
	2	1,73
4	9	3,65
	14	1,92
	A0	2,00
	12 (1)	0,322
	21	1,54
5	24	1,00
	A1	2,43
	A9	3,33
	8	4,22
6	23	7,31
	A6	3,86
	10	2,39
	18	4,39
7	19	3,15
	A7	1,70
	A10	1,50
8	25	0

Tabla 11. Valores medios de textura para los grupos obtenidos.

	Limo	Arcilla	Arenas
Grupo1	38,3	34,0	27,7
Grupo2	38,9	18,4	42,6
Grupo3	30,0	26,2	53,8
Grupo4	37,2	9,6	53,1
Grupo5	43,1	23,1	33,7
Grupo6	22,8	10,9	66,2
Grupo7	48,3	25,8	25,8
Grupo8	46,2	42,1	11,7



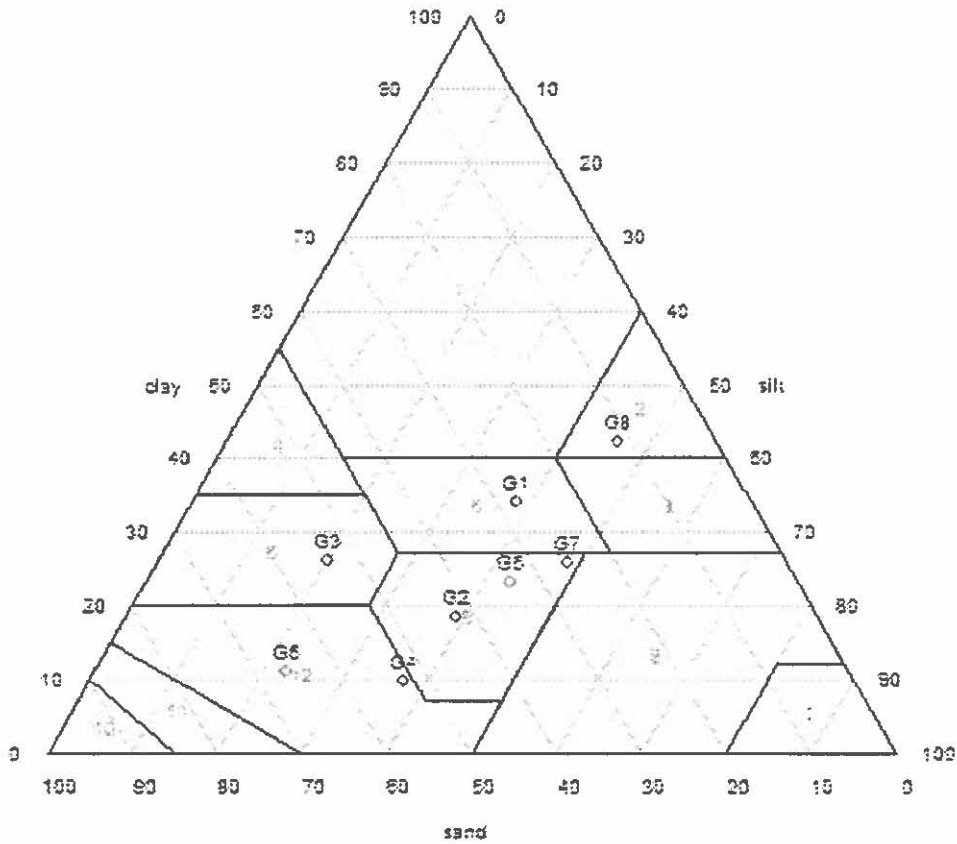


Fig. 10. Clases texturales de los grupos obtenidos (clasificación USDA). 1: arcilla; 2: arcillo-limoso; 3: franco arcillo limoso; 4: arcillo arenoso; 5: franco arcillo-arenoso; 6: franco arcilloso; 7: limo; 8: franco-limoso; 9: franco; 10: arena; 11: areno francoso o arenoso franco; 12: franco arenoso.

Lógicamente, los grupos que contienen mayor número de puntos son los que presentan una textura franca (G2, G5 y G7). G1 estaría integrado por los suelos de textura franca arcillosa. G8 (integrado tan solo por el punto 25) representa el extremo arcilloso de los suelos muestreados. G4 se corresponde con los suelos de textura franca algo arenosa, mientras que G6 y G3 representan los suelos franco arenosos y franco arcillo-arenosos, respectivamente. A la hora de estudiar los posibles efectos de una contaminación por metales pesados, habría que tener en cuenta la textura de los suelos afectados, de manera que la retención, y por tanto, la capacidad de penetración de los metales depende, entre otros factores, de su contenido en arcillas, con las que manifiestan reacciones de sorción (Cabrera *et al.*, 1999) Así, los suelos más arcillosos tienen mayor capacidad de retención de estos metales, por su mayor superficie específica y capacidad de cambio, presentando, por tanto, más capacidad de amortiguación de la contaminación (Porta *et al.*, 1999).

### 3.1.2. pH.

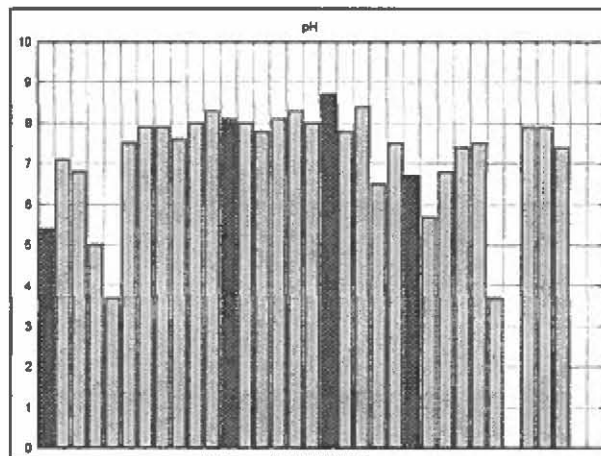
Los resultados de pH obtenidos se muestran en las Tabla 12 y 13 y la Fig 11. La media de los suelos estudiados se sitúa en 7.2, en torno a la neutralidad. Los valores van desde 3.7 (suelo extremadamente ácido, según la clasificación de la USDA) en los puntos 9 y A6, hasta 8.7 (ligeramente alcalino), en el punto 23 (Tabla 13). Sorprende este último punto, que presenta el pH más alto a pesar de ser el suelo más arenoso (Tabla 8). Este alto pH no es achacable a la adición de enmiendas calizas, ya que el punto 23 no fue afectado por el vertido. Según se aprecia en el histograma (Fig. 12), la distribución de pH es asimétrica, con un sesgo hacia los valores altos. La mayoría de los suelos estudiados (un 71%) tienen un pH mayor que 7. Los valores de pH que más se repiten se encuentran entre 7 y 8 (un 50% de los puntos muestreados). Tan sólo hay tres puntos donde el pH sea igual o inferior a 5 (ptos. 8, 9 y A6). Según los análisis de textura (Tabla 8), estos tres puntos presentaban más del 50% de arenas, junto con los puntos 23 y A8. Al igual que el punto 23, el A8 también presenta un pH alto, de 7.8 a pesar de su contenido en arenas. En general, por tanto, los suelos estudiados presentan un pH neutro, con tendencia a alcalinos. Estas condiciones de pH se consideran las más apropiadas para tener una buena solubilidad de los principales nutrientes (Porta *et al.*, 1999). Además, la tendencia hacia la alcalinidad favorece la inmovilización de los metales pesados, ya que a pH neutro o básico éstos tienden a precipitar. Los puntos más sensibles a la contaminación por metales pesados serían aquellos de textura más arenosa y pH bajo: por un lado la capacidad de penetración de los lodos y las aguas ácidas tras el vertido es mayor en ellos que en otros suelos de textura más arcillosa (Cabrera *et al.*, 1999), debido al mayor tamaño de los poros y a su rápido drenaje; por otro, una vez en el suelo los metales se retienen más difícilmente, debido a su baja capacidad de cambio y a las condiciones de pH que favorecen su movilidad (Porta *et al.*, 1999).

**Tabla 12.** Resultados de pH obtenidos (\*: datos no disponibles).

Punto	pH	Punto	pH
1	5,4	22	8
2	7,1	23	8,7
3	6,8	24	7,8
8	5	25	8,4
9	3,7	28	6,5
10	7,5	A0	7,5
12(1)	7,9	A1	6,7
12(2)	7,9	A2	5,7
13	7,6	A3	6,8
14	8	A4	7,4
15	8,3	A5	7,5
17	8,1	A6	3,7
18	8	A7	*
19	7,8	A8	7,9
20	8,1	A9	7,9
21	8,3	A10	7,4

**Tabla 13.** Estadística descriptiva de los resultados obtenidos.

	N	Media	Min.	Max.	Desv. Es.
pH	31	7,2	3,7	8,7	1,27



**Fig. 11.** Valores de pH para cada punto de muestreo. Las barras más oscuras corresponden a los puntos no afectados por el vertido.

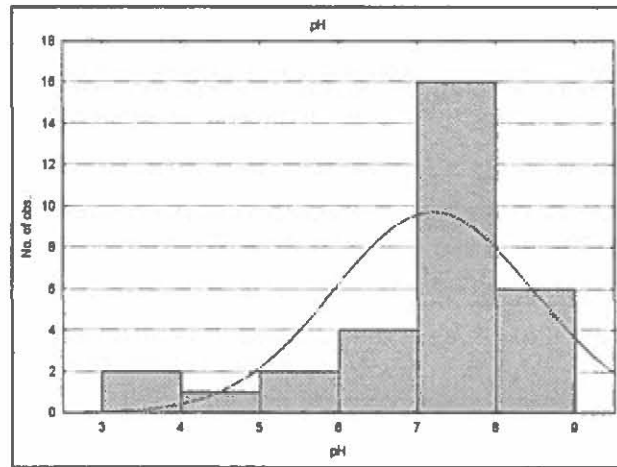


Fig. 12. Histograma para los valores de pH obtenidos.

### 3.1.3. $\text{CO}_3^{2-}$ .

Los resultados obtenidos para el contenido en carbonatos se muestran en las Tablas 14 y 15 y la Fig. 13.

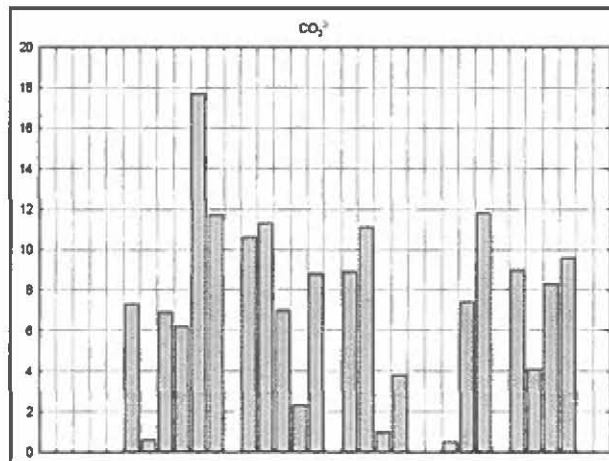
La media de carbonatos se sitúa en 5.18% (contenido muy bajo, JE-MP, 1992). Entre los puntos muestreados hay una gran variabilidad de contenido en carbonatos (CV de 86.6%). Los valores van desde el 0 hasta un 17.7% (contenido normal en carbonatos, JE-MP, 1992), en el punto 14. Según se observa en el histograma (Fig. 14) la distribución de los datos se encuentra sesgada hacia valores bajos de carbonatos. Un 80% de los puntos muestreados presenta valores iguales o inferiores al 10% (límite superior para el intervalo de bajo contenido en carbonatos, según JE-MP, 1992). 10 de los 32 puntos muestreados presentan un contenido nulo, entre ellos los 4 puntos no afectados (1, 17, 23 y A1). El otro intervalo de valores de mayor frecuencia es el de 5-10%. Los suelos estudiados, por tanto, presentan una tendencia hacia valores de carbonatos bajos o muy bajos, lo cual hace pensar en la mitigación de las enmiendas calizas realizadas en los terrenos afectados por el vertido. A pesar de ello, los valores obtenidos son mayores en los suelos tratados con enmiendas que en los suelos no afectados, donde el contenido determinado fue nulo en todos los casos.

**Tabla 14.** Resultados de  $\text{CO}_3^{2-}$  obtenidos.

Punto	$\text{CO}_3^{2-}$ (%)	Punto	$\text{CO}_3^{2-}$ (%)
1	0	22	8,8
2	0	23	0
3	0	24	8,9
8	0	25	11,1
9	0	28	1
10	7,3	A0	3,8
12 (1)	0,6	A1	0
12(2)	6,9	A2	0
13	6,2	A3	0,5
14	17,7	A4	7,4
15	11,7	A5	11,8
17	0	A6	0
18	10,6	A7	9
19	11,3	A8	4,1
20	7	A9	8,3
21	2,3	A10	9,6

**Tabla 15.** Estadística descriptiva para los valores de  $\text{CO}_3^{2-}$  (%) obtenidos.

	N	Media	Min.	Max	Desv. Es.	CV
$\text{CO}_3^{2-}$	32	5,18	0,00	17,70	4,50	86,8



**Fig. 13.** Valores de  $\text{CO}_3^{2-}$  (%) obtenidos para los distintos puntos de muestreo. Para los puntos no afectados, se obtuvo un contenido nulo en carbonatos.

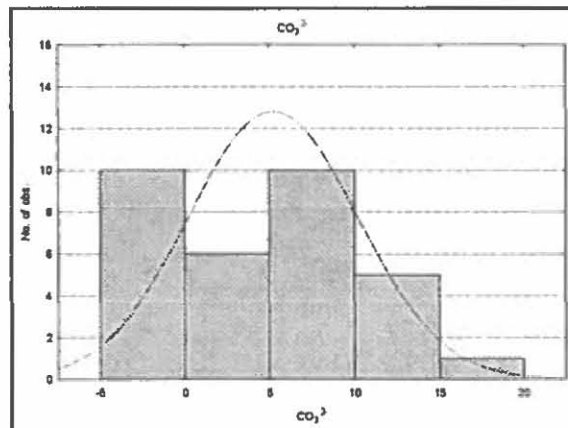


Fig. 14. Histograma para los resultados de  $\text{CO}_3^{2-}$  obtenidos.

### 3.1.4. Nutrientes.

#### 3.1.4.1. N orgánico total (Kjeldahl).

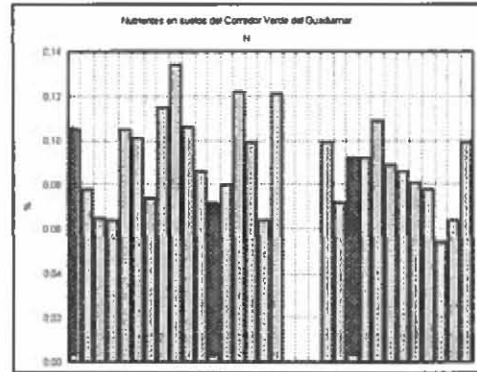
En las Tablas 16 y 17 y Fig. 15 se muestran los resultados obtenidos para el N orgánico total y el histograma de dichos valores (Fig. 16). Los puntos señalados en el histograma (ptos. 23, 25 y 24), resultaron ser valores anómalos, por lo que no se consideraron en el análisis estadístico (Fig. 16). Al eliminar estos puntos, el histograma presenta una distribución más semejante a una normal (Fig. 17). El contenido en N es en general homogéneo entre los suelos estudiados, con un CV del 22.4%. La concentración media en los suelos estudiados es de 0.09% (Tabla 17.) Éste es un nivel bajo de N, cercano a la normalidad en suelos (JE-MP, 1992). El mínimo se alcanza en el punto A8 (0.054%), y el máximo en el punto 13 (0.134%). Los valores más frecuentes observados (el 75 % de los puntos estudiados) se encuentran entre el 0.06 y 0.011% de N orgánico total (valores bajos).

**Tabla 16.** Valores de N orgánico total (método Kjeldhal).

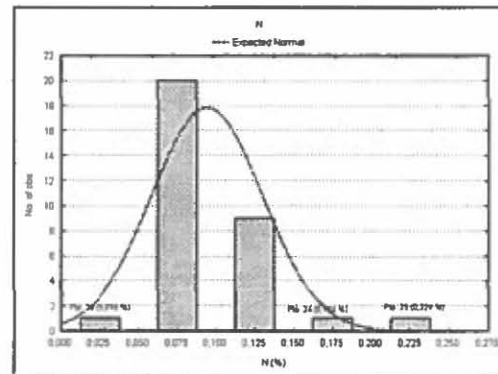
Punto	N (‰)
1	0.105
2	0.078
3	0.065
8	0.064
9	0.105
10	0.101
12 (1)	0.074
12 (2)	0.115
13	0.134
14	0.106
15	0.086
17	0.071
18	0.08
19	0.122
20	0.099
21	0.064
22	0.121
23	0.018
24	0.166
25	0.224
28	0.099
A0	0.072
A1	0.092
A2	0.092
A3	0.109
A4	0.089
A5	0.086
A6	0.081
A7	0.078
A8	0.054
A9	0.064
A10	0.099

**Tabla 17.** Estadística descriptiva de los valores obtenidos para el N orgánico total.

N	Media	Min.	Max.	Desv. St	CV	
N (‰)	29	0.09	0.054	0.13	0.02	22.44



**Fig. 15.** Resultados obtenidos para cada punto de muestreo. Las barras más oscuras corresponden a los suelos no afectados por el vertido.



**Fig. 16.** Histograma de los valores de N orgánico total. Los puntos señalados resultaron ser valores anómalos, y no se tuvieron en cuenta para el posterior análisis estadístico.

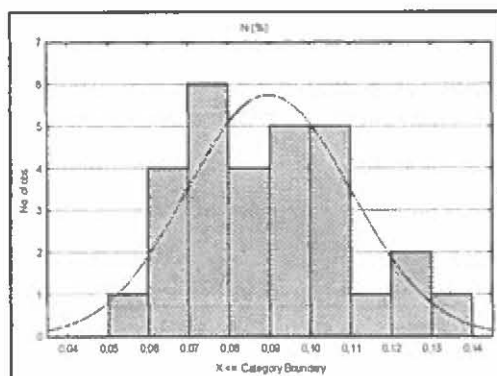


Fig. 17. Histograma del N tras la eliminación de los valores anómalos.

### 3.1.4.2. Ca, K, Na, Mg y P *quasi* totales.

En la Tablas 18 y 19 se muestran los resultados obtenidos para la determinación por ICP-OES de los contenidos *quasi* totales de Ca, K, Na, Mg y P, extraídos con *aqua regia*.

Tabla 19. Estadística descriptiva de los valores obtenidos. Concentraciones expresadas en mg kg<sup>-1</sup>.

	N	Media	Min.	Max.	Desv. Est	CV
Ca	31	35143.23	1230.00	94000.00	26649.93	75.8
K	31	3935.16	1100.00	6300.00	1353.65	34.4
Mg	30	4703.27	2035.00	8362.00	1657.38	35.2
Na	31	861.48	591.00	1140.00	139.05	16.1
P	29	490.90	213.00	765.00	112.57	22.9



**Tabla 18.** Resultados obtenidos para la determinación de Ca, K, Mg, Na, y P totales por ICP-OES (extracción con *aqua regia*). Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>.

Punto	Ca	K	Mg	Na	P
1	1230	3730	2035	737	527
2	8250	3060	4584	860	470
3	26600	2910	3847	1010	640
8	5030	2200	3230	913	305
9	6250	2730	3574	906	432
10	34400	4550	4868	886	470
12 (1)	11100	2900	3255	854	433
12 (2)	33200	3380	5470	838	540
13	33100	5020	5555	957	588
14	87400	3010	8874	761	416
15	58300	4870	8362	800	468
17	4350	2410	2555	630	213
18	56100	4660	7148	803	519
19	58900	5180	7439	778	580
20	35300	4890	5102	797	495
21	18300	2950	3577	694	347
22	40500	4560	5279	840	618
23	3980	2210	2092	591	138
24	47100	5560	6120	862	564
25	55400	9140	9647	1050	889
28	27800	6300	7619	1140	648
A0	25900	1880	3617	824	765
A1	2550	6090	2859	806	546
A2	15900	3260	4828	973	437
A3	26600	4990	5377	1130	496
A4	63700	3110	5437	977	862
A5	134000	5570	6131	1060	538
A6	13200	3890	3876	1210	312
A7	81000	5460	4699	814	460
A8	41000	4270	3997	990	477
A9	73000	5290	5895	826	482
A10	94000	1100	2671	599	450

### Ca.

El contenido *quasitotal* de Ca en los suelos estudiados es muy variable, al igual que el de carbonatos (CV del 75%). Los valores van desde los 1230 mg kg<sup>-1</sup> en el punto 1 hasta los 9400 mg kg<sup>-1</sup>, que se alcanzan en el punto A10. La media general es de 35143 mg kg<sup>-1</sup>, un valor muy cercano a algunas referencias de Ca total extraído con *aqua regia* en suelos agrícolas superficiales (entre 0 y 20 cm), como en este caso (3280 mg kg<sup>-1</sup> y 3278 mg kg<sup>-1</sup>, Reimann & Caritat, 1998). En la Fig. 18 se muestran los contenidos de Ca obtenidos para cada punto de muestreo. Se observa que los valores de los suelos no afectados (barras más oscuras) son considerablemente inferiores al resto de puntos. De hecho, como se verá más adelante, el Ca es, de los nutrientes analizados, el que con diferencia más ha variado en los suelos afectados por el vertido, aumentando considerablemente con respecto a los puntos no afectados (Fig. 35). Esta variabilidad puede deberse a los diferentes tipos de suelo muestreados, con distinto contenido en calcio estructural, sin embargo los puntos con suelos calizos o calcáreos (puntos 2, 13, 15, 19, 24, 28, A1, A3 y A6) no presentan valores especialmente altos con respecto al resto de puntos. De hecho, sólo 3 de estos 9 puntos muestran valores por encima de la media calculada. La variabilidad puede deberse, sobretodo, a los restos de calcio de las enmiendas calizas realizadas para la neutralización de los suelos afectados por el vertido.

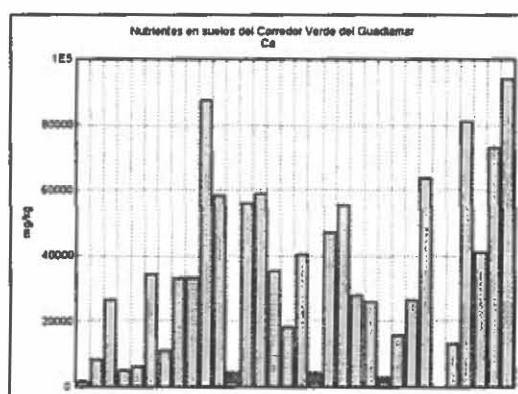


Fig. 18. Valores de Ca obtenidos en cada punto de muestreo. Las barras más oscuras corresponden a los puntos no afectados por el vertido.

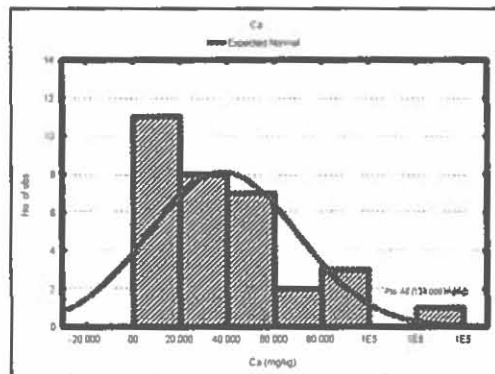


Fig. 19. Histograma de los valores de Ca *quasi total* obtenidos. El punto señalado resultó ser un valor anómalo, y no fue incluido en el análisis estadístico.

K.

En la Fig. 20 se muestran los resultados obtenidos para cada punto de muestreo. No se tuvo en cuenta el punto 25, que resultó ser un valor anómalo (Fig. 21). La concentración media obtenida en los suelos muestreados es de 3935 mg kg<sup>-1</sup>. Los valores oscilan de 1100 (pto. A10) a 6300 (pto. 28). Como se aprecia en el histograma, la distribución de los datos es más homogénea que en los casos anteriores, con varios intervalos de valores muy frecuentes. La variabilidad es del 34.4%.

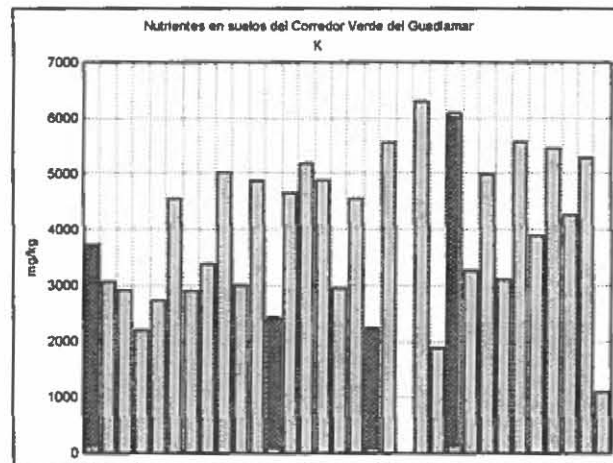


Fig. 21. K *quasi total* determinado en los distintos puntos de muestreo. Las más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

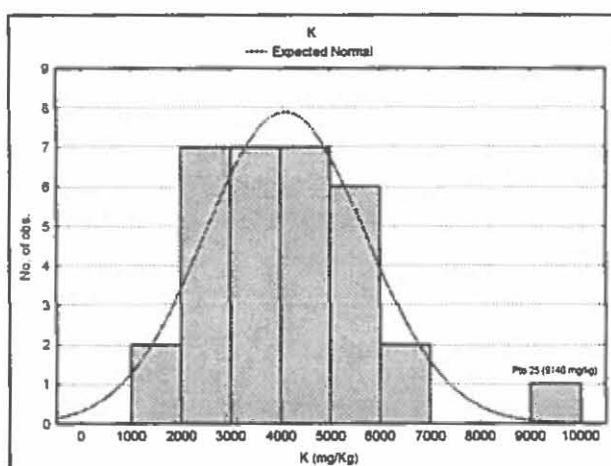


Fig. 22. Histograma de los valores de K *quasi total* obtenido. El punto señalado resultó ser anómalo, y no se tuvo en cuenta para el posterior análisis estadístico.

*Mg.*

La media obtenida en los puntos muestreados es de 4703.27 mg kg<sup>-1</sup>, superior a algunas referencias bibliográficas de Mg en suelos agrícolas superficiales, extraído con *agua regia* (3005 mg kg<sup>-1</sup>, 2220 mg kg<sup>-1</sup>, Reimann & Caritat, 1998). El valor mínimo se registra en el punto 1 (2035 mg kg<sup>-1</sup>), y el máximo en el 15 (8362 mg kg<sup>-1</sup>). El intervalo de valores más frecuente se sitúa entre 3000-4000 mg kg<sup>-1</sup> (el 25% de los puntos muestreados), aunque el intervalo de 5000 a 6000 mg kg<sup>-1</sup> es también bastante frecuente (22% del total de puntos) (Fig. 24). En la Fig. 23 se observa como los valores obtenidos para los puntos no afectados son algo inferiores al resto de puntos. Como se verá más adelante, el Mg ha aumentado el doble su concentración en los suelos afectados, probablemente debido también a la adición de enmiendas calizas, con carbonatos de calcio y magnesio.

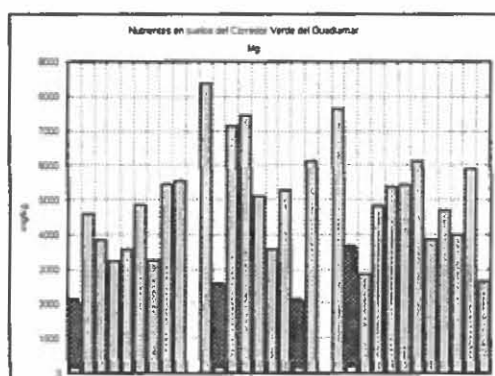


Fig. 23. Valores de Mg *quasi totales* obtenidos en los distintos puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

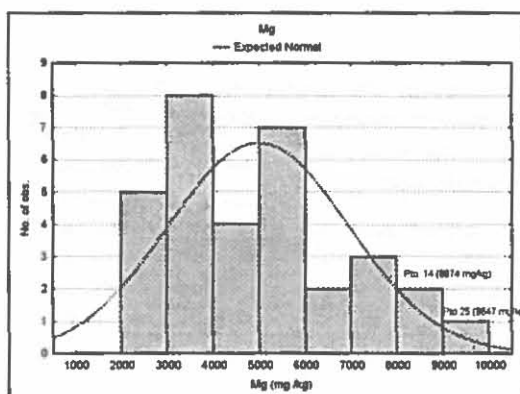


Fig. 24. Histograma para los valores de Mg obtenidos. Los puntos señalados resultaron ser anómalos no se tuvieron en cuenta para el posterior análisis estadístico.

*Na.*

La media obtenida para el Na *quasi total* es de 861 mg kg<sup>-1</sup>. Los valores oscilan entre los 591 mg kg<sup>-1</sup> (pto. 23) y los 1140 mg kg<sup>-1</sup> (pto. 28). De los nutrientes estudiados, es el de menor coeficiente de variación (16%). Con respecto a la distribución de los datos, el intervalo más frecuente corresponde al de 800- 900 mg kg<sup>-1</sup> (agrupa el 34% de los puntos muestreados) (Fig. 26). La media calculada es bastante superior las medianas recogidas en Reimann & Caritat, 1998, en suelos agrícolas superficiales (75.5 y 242 mg kg<sup>-1</sup>), si bien estos autores admiten una amplia variabilidad de los niveles de Na total en suelos.

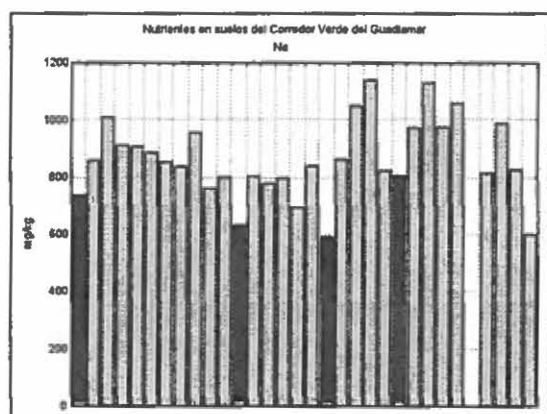


Fig. 25. Resultados obtenidos para el Na *quasi total* en los distintos puntos muestreados. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

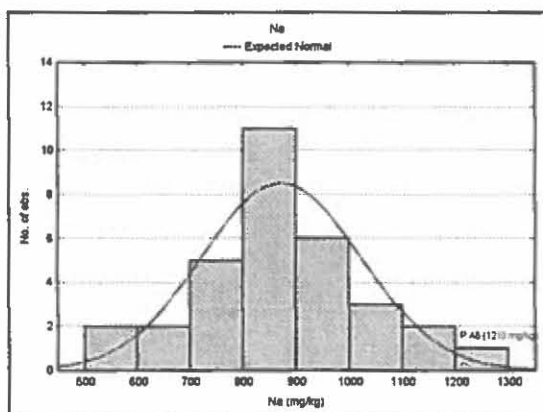


Fig. 26. Histograma de los valores obtenidos para el Na. El punto señalado resultó ser un valor anómalo y no se tuvo en cuenta para el posterior análisis estadístico.

P.

La media calculada con los valores válidos de P *quasi total* es de 491 mg kg<sup>-1</sup>. El coeficiente de variación es del 23%. Los valores oscilan desde los 213 mg kg<sup>-1</sup> (pto. 27), hasta 765 mg kg<sup>-1</sup> (pto. A0). En el histograma elaborado (Fig. 28) se observa una distribución asimétrica de los datos, con mayores frecuencias en los valores altos. El 87% de los puntos presentan unos valores mayores a 400 mg kg<sup>-1</sup>. El intervalo más frecuente se sitúa entre los 400 y 500 mg kg<sup>-1</sup>, (41% de los puntos muestreados). Las referencias encontradas de P total extraído con *aqua regia* en suelos agrícolas superficiales van desde 525 a 786 mg kg<sup>-1</sup> (Reimann & Caritat, 1998).

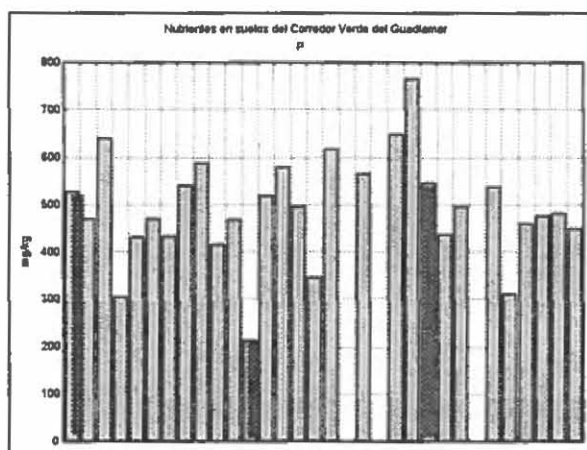


Fig. 27. Resultados obtenidos para el P *quasi total* en los distintos puntos muestreados. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

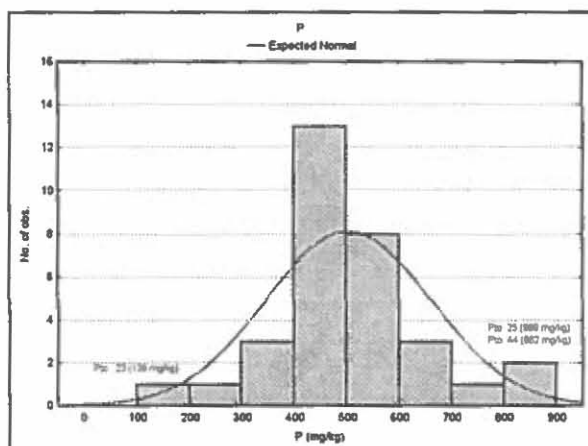


Fig. 28. Histograma de los valores obtenidos para el P total. Los puntos señalados resultaron ser valores anómalos, y no fueron considerados en el posterior análisis estadístico.

### 3.1.4.3. K y P disponibles para las plantas.

Los resultados de la determinación de P Olsen y de K con solución extractante de acetato amónico se muestran en las Tablas 20 y 21.

Tabla 20. Resultados de P y K disponibles obtenidos.

Punto	P (mg kg <sup>-1</sup> )	K (mg kg <sup>-1</sup> )	Punto	P(mg kg <sup>-1</sup> )	P(mg kg <sup>-1</sup> )
1	15,1	3,94	22	29,2	370
2	19,8	59	23	1,2	76
3	26,3	22	24	20,2	328
8	16,2	156	25	36,8	492
9	5,3	63	28	13,8	91
10	10,8	41	A0	51,4	67
11	8,8	324	A1	13,6	261
12(1)	7,7	120	A2	3,9	51
12(2)	16,4	261	A3	9,3	173
13	14,8	200	A4	44,8	34
14	14,7	237	A5	20	227
15	8,8	209	A6	4,4	20
17	7,7	156	A7	9,9	297
18	9,1	249	A8	41,5	118
19	14,4	345	A9	5,7	209
20	8,5	274	A10	13	318
21	7,9	149			

Tabla 21. Estadística descriptiva de los valores obtenidos de K y P disponibles.

	N	Media	Min.	Max.	Desv. Es.	CV
P dis (mg kg <sup>-1</sup> )	29	13,00	1,20	36,80	7,95	61,10
K dis (mg kg <sup>-1</sup> )	31	172,68	3,94	370,00	112,40	65,09

El contenido en K disponible para las plantas resultó ser muy variable en los suelos estudiados, con un coeficiente de variación del 65%. El valor mínimo se observó en el punto 1 ( $3.94 \text{ mg kg}^{-1}$ ), y el máximo en el punto 19 ( $370 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La concentración media es de  $172.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerada normal para suelos francos de secano (JE-MP, 1992). Como se observa en el histograma, en los suelos muestreados son frecuentes tanto valores bajos (de menos de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) como altos (en torno a los  $250 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Fig. 31).

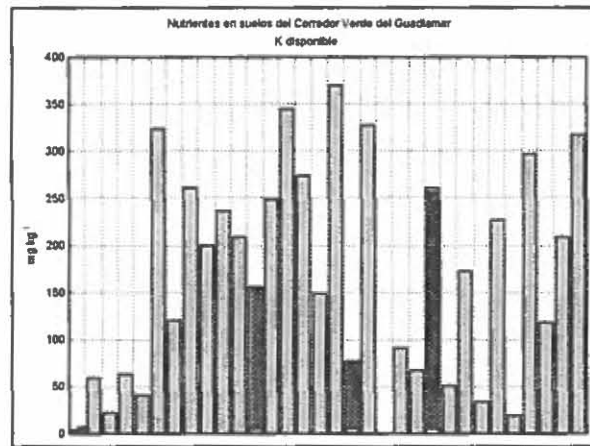


Fig. 30. Resultados obtenidos para el K disponible en los distintos puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

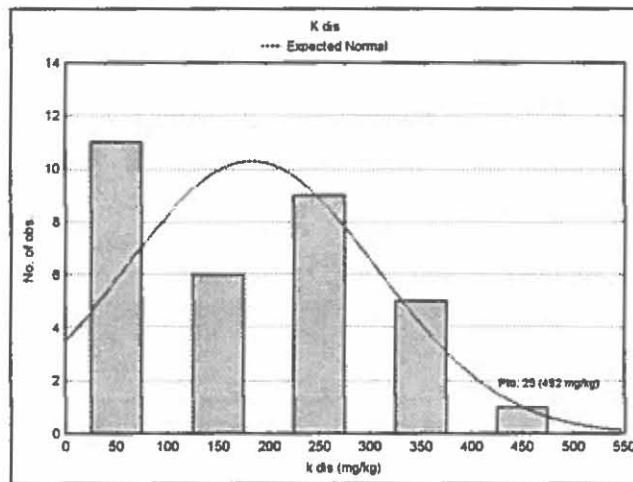


Fig. 31. Histograma de los valores obtenidos para el K disponible. El valor señalado resultó ser un valor anómalo, por lo que no se consideró en el posterior análisis estadístico.



En cuanto al P disponible, los valores registrados también son muy variables, con un CV del 61%. La media obtenida es de 13 mg kg<sup>-1</sup>, contenido normal para suelos francos de secano (JE-MP, 1992). Los valores oscilan desde los 8 mg kg<sup>-1</sup> (pto. 21) hasta los 36.80 mg kg<sup>-1</sup> (pto. 25). Al elaborar el histograma tras eliminar los puntos anómalos (Fig. 33), se aprecia que el valor más frecuente se sitúa entre los 5 y 10 mg kg<sup>-1</sup> (38% de los puntos muestreados).

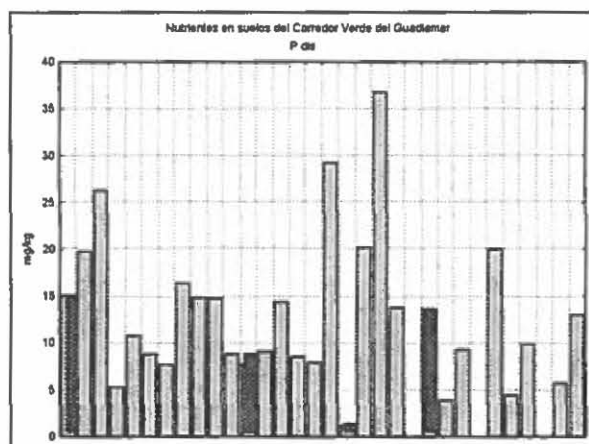


Fig. 32. Resultados obtenidos para el Olsen en cada punto de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

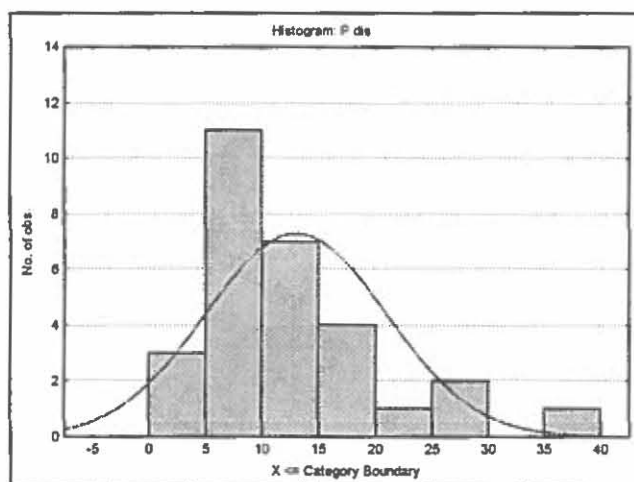


Fig. 33. Histograma de los valores obtenidos para el P disponible, tras suprimir los valores anómalos (ptos. A, A4 y A5).

3.1.5. Comparación de pH, nutrientes y carbonatos en suelos afectados y no afectados por el vertido tóxico.

A continuación se compararon las variables físico-químicas del suelo estudiadas en los puntos afectados con respecto a los puntos no afectados por el vertido. Esta comparación es aproximada y orientativa, ya que al haber tan sólo 4 puntos no afectados frente a 28 afectados no se puede realizar un análisis estadístico contundente destinado a valorar las diferencias entre estos dos grupos de puntos. Se calculó la media de todas las variables para cada grupo por separado. Las variaciones de las variables del suelo estudiadas se expresan por el cociente entre las medias de los suelos afectados y no afectados. Los resultados se muestran en la Tabla 22 y la Fig. 34.

**Tabla 22:** Comparación de pH, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y nutrientes en suelos afectados y no afectados por el vertido tóxico. En negrita se señala la razón entre los valores de ambos grupos de suelos para cada variable.

Suelos no afectados						
	N	Media	Min.	Max.	Desv. Est.	CV
pH	4	7.22	5.4	8.7	1.47	20.44
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (‰)	4	0	0	0	0	0
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	4	3027.50	1230.00	4350.00	1427.73	47.16
K (mg kg <sup>-1</sup> )	4	3610.00	2210.00	6090.00	1785.57	49.46
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	4	2385.25	2035.00	2859.00	392.40	16.45
N (mg kg <sup>-1</sup> )	4	0.072	0.02	0.10	0.04	53.60
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	4	691.00	591.00	806.00	98.42	14.24
P (mg kg <sup>-1</sup> )	4	356.00	138.00	546.00	210.80	59.21
P dis (mg kg <sup>-1</sup> )	4	9.40	1.20	15.10	6.33	67.35
K dis (mg kg <sup>-1</sup> )	4	124.23	3.94	261.00	110.32	88.80

Suelos afectados							
	N	Media	Min.	Max.	Desv. Est.	CV	Ratio
pH	27	7.20	3.7	8.4	1.27	17.66	<b>0.99</b>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (‰)	28	5.92	0	17.70	4.90	82.80	-
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	27	39901.11	5030.000	94000.00	25240.05	63.25651	<b>13.17956</b>
K (mg kg <sup>-1</sup> )	27	3983.33	1100.000	6300.00	1314.43	32.99829	<b>1.103416</b>
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	27	5201.15	2671.000	8874.00	1622.06	31.18653	<b>2.180546</b>
N (mg kg <sup>-1</sup> )	26	0.09	0.054	0.13	0.02	23.10936	<b>1.257127</b>
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	26	897.81	694.000	1140.00	115.15	12.8258	<b>1.299288</b>
P (mg kg <sup>-1</sup> )	26	498.08	305.000	765.00	104.29	20.93952	<b>1.399092</b>
P dis (mg kg <sup>-1</sup> )	26	14.65	3.900	41.50	9.67	65.97372	<b>1.55892</b>
K dis (mg kg <sup>-1</sup> )	27	179.85	20.000	370.00	112.95	62.80274	<b>1.447675</b>

No hay variación entre las medias de pH de los suelos afectados y no afectados, en ambos casos fue de 7.2 (neutro). En el caso de los carbonatos sí hay diferencias: los 4 puntos no afectados presentan un contenido nulo en carbonatos, mientras que la media en los suelos afectados es de casi 6 (contenido bajo, JE-MP, 1992) (Fig. 34)

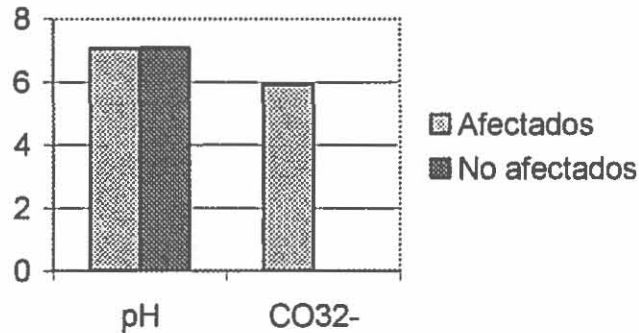


Fig. 34. Diferencias de pH y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (%) en suelos afectados y no afectados por el vertido

En general, hay un aumento de todos los nutrientes estudiados, aunque con diferencia los aumentos más importantes corresponden al Ca y Mg (Fig. 35). El Ca aumenta más de 13 veces en los suelos afectados, y el Mg algo más del doble. Para el resto de nutrientes los incrementos son más leves, sin llegar en ningún momento a doblar la cantidad en los suelos no afectados. Este aumento general de nutrientes puede deberse a las acciones realizadas en los suelos para remediar la contaminación y preparar la reforestación de los terrenos afectados. Por un lado, el efecto de las enmiendas calizas es notable: el Ca es el nutriente que con diferencia más ha aumentado, seguido del Mg, ambos acompañantes de los carbonatos utilizados. Así, parece que estos dos elementos han quedado retenidos en los suelos afectados, una vez aplicadas las enmiendas calizas. Otra de las acciones realizadas fue la adición de espuma azucarera, para, además de controlar la acidez de los suelos, aportar materia orgánica. Esto, junto con la fertilización de los suelos una vez retirada la capa superficial por la limpieza de los lodos, parece haber repercutido en un aumento general, aunque leve, de los nutrientes del suelo.

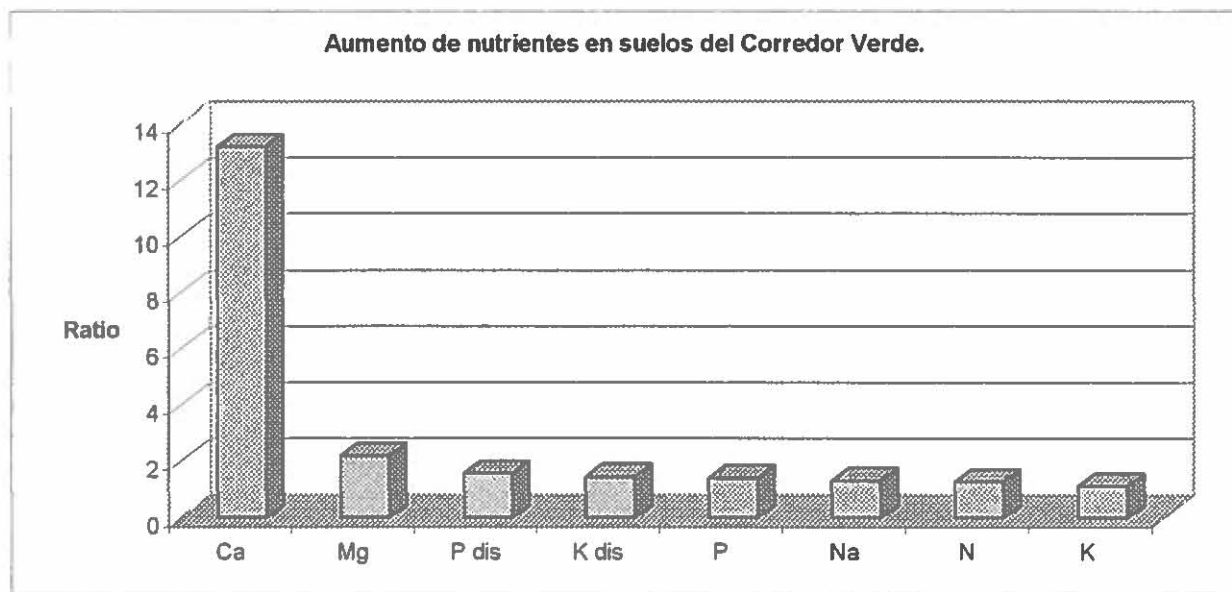


Fig. 35: Aumento de nutrientes en el Corredor Verde del Guadamar. Se representa el cociente de las medias de los suelos afectados y no afectados.

### 3.1.6. Relaciones entre las características físico- químicas estudiadas.

Para caracterizar las variables estudiadas hasta ahora se realizó un Análisis de Componentes Principales (*PCA*) basado en la matriz de correlaciones de las variables. De esta forma se estandarizan los datos de forma previa al análisis, con lo cual se pueden comparar variables de unidades y varianzas tan distintas, como es este caso. Antes de realizar el análisis, hubo que transformar las variables que no siguieran una distribución normal (en este caso, P Olsen, limos, pH y carbonatos) y comprobar la interdependencia de las variables, o al menos dependencia lineal entre ellas. Esto último no se cumplía para el pH en relación con el contenido en Ca y  $\text{CO}_3^{2-}$ , para el que se observaba una relación, aunque no lineal (Fig. 36).

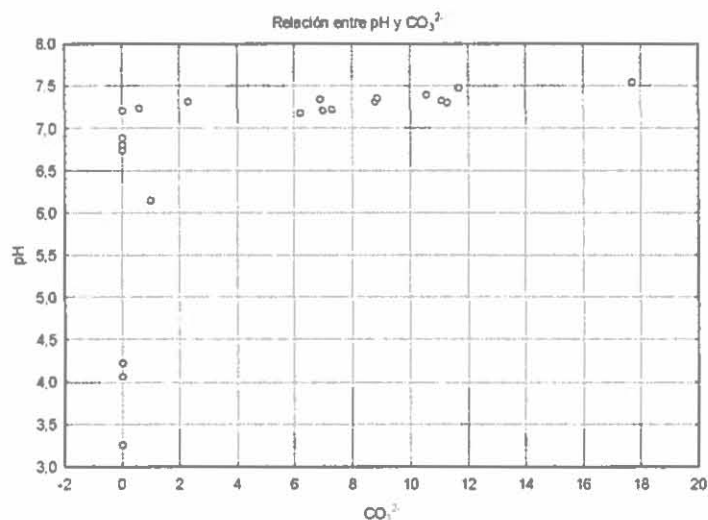


Fig. 36. Relación entre pH y  $\text{CO}_3^{2-}$  en los suelos estudiados

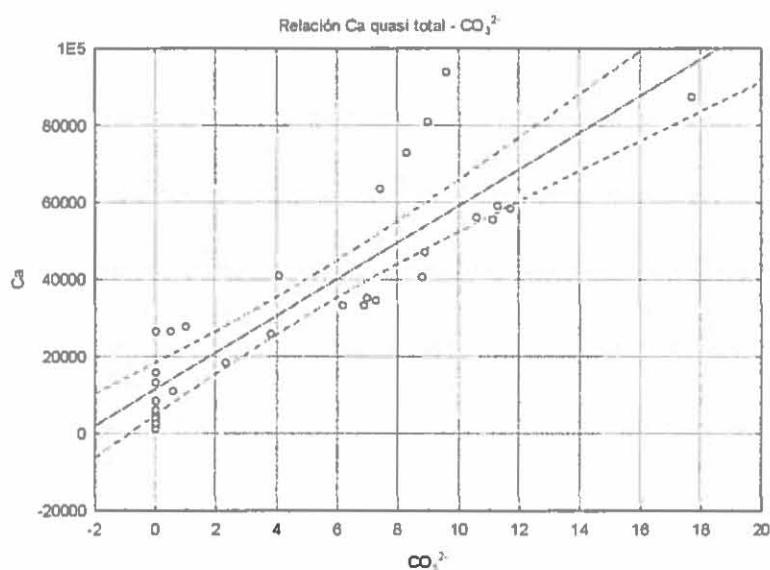


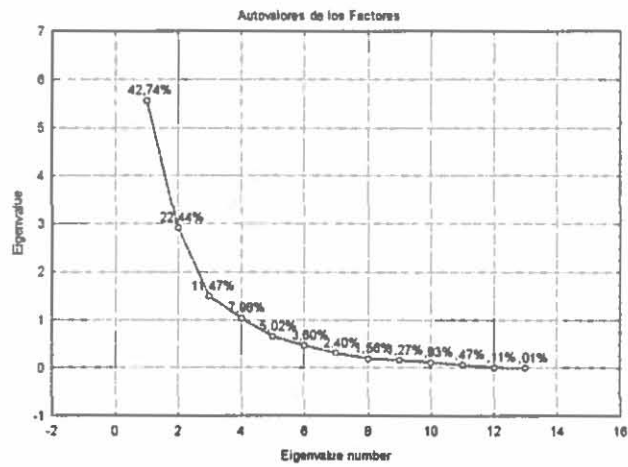
Fig. 37. Relación entre Ca y  $\text{CO}_3^{2-}$ .

El PCA es bastante robusto a ligeras desviaciones de la normalidad de las variables, pero muy sensible a las violaciones del supuesto de interdependencia o linealidad. Teniendo en cuenta esto, se realizó el análisis incluyendo el pH en primer lugar, y luego volvió a realizarse suprimiendo esta variable de la matriz de datos, para observar si existían diferencias entre los patrones de relaciones de las distintas variables sin tener en cuenta el pH.

Con la primera opción, de los factores extraídos se consideraron los tres primeros, que explicaban hasta un 76% de la variabilidad de las variables estudiadas (Tabla 23, Fig. 38). De ellos, el primer factor presenta correlaciones (*factor loadings*) negativas con todos los nutrientes, salvo el Na, y correlación positiva con el contenido en arena. De estas correlaciones, son importantes (mayores de 0.7) las que se refieren a Ca, K disponible, arcillas, limos, pH y  $\text{CO}_3^{2-}$  (signo negativo), y a la arena (signo positivo). El segundo factor sólo presenta correlaciones importantes con Na y P, de signo negativo, y el tercero con P disponible (Tabla 24). El factor más importante para explicar las relaciones entre las variables es, por tanto, el primer factor. Se aprecia que el contenido en arena se relaciona negativamente con casi todos los nutrientes, con el pH y el contenido en limos y arcillas. Para estas dos últimas variables, esa correlación negativa es evidente, ya que cuanto mayor sea el contenido de arenas, menores han de ser el resto de fracciones que definen la textura de un suelo. Las fracciones de limos y arcillas parecen estar más relacionadas, al menos en los suelos estudiados, que presentan en su mayoría una textura franca, de contenido equilibrado en limos y arcillas. Con respecto al resto de variables, parece confirmarse lo que es bien sabido, que los suelos arenosos suelen ser ácidos y más pobres en nutrientes (Porta *et al.*, 1999). Al representar las correlaciones de las variables con respecto a los factores 1 y 2 se obtiene la Fig. 39, en la que se aprecia esta estructura de relaciones. Las variables Ca,  $\text{CO}_3^{2-}$  y pH están, lógicamente, muy relacionadas, manteniendo una correlación positiva entre ellas. El nutriente más relacionado con estas últimas variables es el K disponible. Como se observa en esta gráfica, el resto de nutrientes no presentan una estructura de relaciones muy definida. No hay mucha relación, por ejemplo, entre P total y P disponible y K total y K disponible.

**Tabla 23.** Autovalores de los factores extraídos al realizar el PCA con todas las variables. Se consideraron los tres primeros factores, que explican un 76 % de la varianza total de las variables estudiadas.

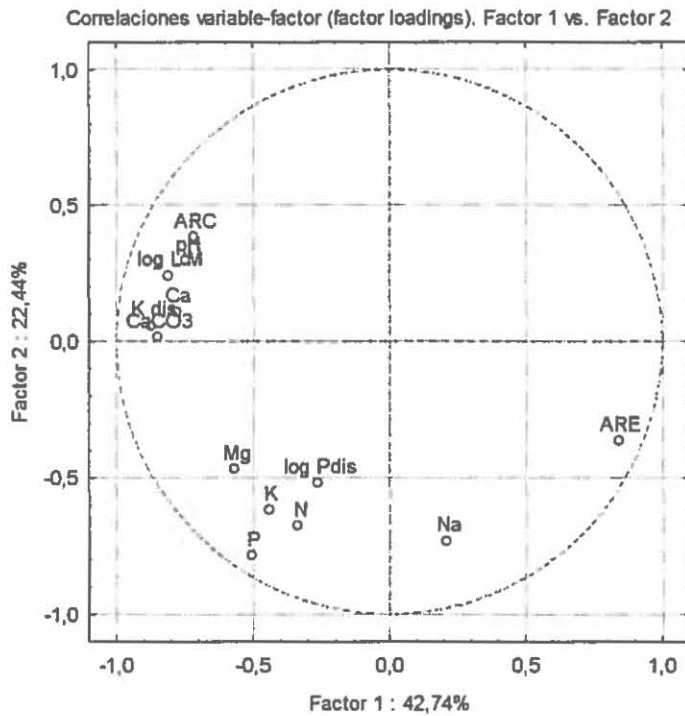
Factor	Autovalor	% de varianza total	Autovalor acumulado	% Acumulado
1	5,55	42,74	5,55	42,74
2	2,92	22,44	8,47	65,19
3	1,49	11,47	9,96	76,65
4	1,04	7,978	11,00	84,64
5	0,65	5,016	11,65	89,65
6	0,47	3,60	12,12	93,25
7	0,31	2,40	12,43	95,65
8	0,20	1,56	12,64	97,21
9	0,16	1,27	12,80	98,48
10	0,12	0,93	12,92	99,41
11	0,06	0,47	12,98	99,88
12	0,01	0,11	12,99	99,99
13	0,01	0,01	13,00	100,00



**Fig. 38.** Representación gráfica de los autovalores de los factores.

**Tabla 24.** Relaciones variable-factor (factor loadings) de los tres factores considerados. En negrita se señalan las correlaciones más importantes ( $> \pm 0.7$ ).

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca	-0,784401	0,109941	0,014976
K	-0,445138	-0,616000	-0,424771
Mg	-0,570004	-0,468995	-0,460407
N	-0,337635	-0,675346	0,421585
Na	0,207013	-0,730405	-0,521379
P	-0,508141	-0,785595	0,085900
K disponible	-0,873784	0,060265	0,223885
P disponible	-0,264039	-0,517936	<b>0,715090</b>
Arcilla	-0,720778	0,383730	-0,216991
Arena	<b>0,838554</b>	-0,363052	0,145742
Limo	-0,812282	0,244189	-0,020819
pH	-0,746350	0,297542	-0,038124
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,854754	0,016332	0,099893



**Fig. 39.** Representación de las correlaciones de las variables con los factores 1 y 2.

Al realizar el PCA suprimiendo el pH de la matriz de datos se obtiene, con leves variaciones, el mismo patrón que para el análisis anterior. De nuevo, el primer factor presenta

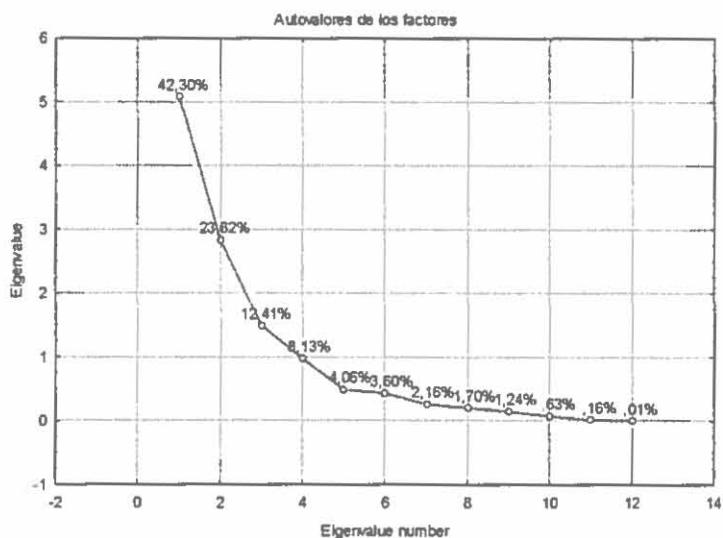


correlaciones negativas importantes, con Ca, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, K disponible, limos y arcillas, y negativas con la arena. Los coeficientes de estas correlaciones son ahora ligeramente superiores en valor absoluto. El segundo factor presenta correlaciones importantes positivas solo con Na y P, y el tercer factor con P disponible (Tabla 26).

Para simplificar la información obtenida por el análisis se realizó una rotación varimax normalizada (Fig. 42), en la que se aprecian más claramente las variables más correlacionadas. Aquí se incluyó de nuevo el pH, al no detectarse diferencias entre ambos análisis.

**Tabla 25.** Autovalores de los factores extraídos al realizar el PCA sin considerar el pH. Se consideraron los tres primeros factores, que explican un 78 % de la varianza total de las variables estudiadas.

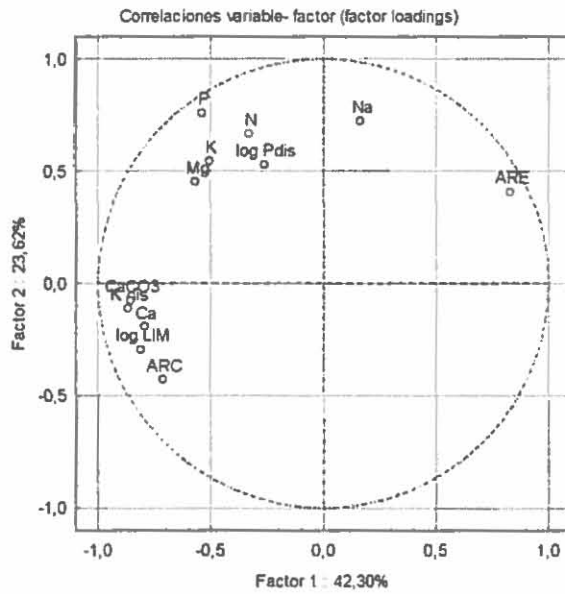
Factor	Autovalor	% de Varianza total	Autovalor acumulado	% Acumulado
1	5,07	42,29	5,07	42,29
2	2,83	23,62	7,91	65,91
3	1,49	12,41	9,40	78,32
4	0,97	8,13	10,37	86,45
5	0,49	4,06	10,86	90,51
6	0,43	3,59	11,29	94,10
7	0,26	2,16	11,55	96,26
8	0,20	1,70	11,75	97,96
9	0,15	1,23	11,90	99,19
10	0,07	0,63	11,97	99,82
11	0,02	0,16	11,99	99,98
12	0,01	0,02	12,00	100,00



**Fig. 40.** Representación gráfica de los autovalores de los factores obtenidos.

**Tabla 26.** Relaciones variable-factor (factor loadings) de los tres factores considerados, al no incluir el pH. En negrita se señalan las correlaciones más importantes ( $> \pm 0.7$ ).

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Ca	<b>-0,796818</b>	-0,191662	-0,024758
K	-0,508031	<b>0,546021</b>	-0,428235
Mg	<b>-0,567591</b>	0,455363	-0,459700
N	-0,334883	0,668469	0,425468
Na	0,162319	<b>0,726127</b>	-0,538352
P	-0,539270	<b>0,763230</b>	0,088016
K dis	<b>-0,871610</b>	-0,109955	0,221587
log Pdis	-0,265024	0,531557	<b>0,714244</b>
ARC	<b>-0,716188</b>	-0,426261	-0,186223
ARE	<b>0,832164</b>	0,411291	0,118080
log LIM	<b>-0,811266</b>	-0,290848	-0,001837
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	<b>-0,858769</b>	-0,072494	0,083337



**Fig. 41.** Representación de las correlaciones de las variables con los factores 1 y 2.

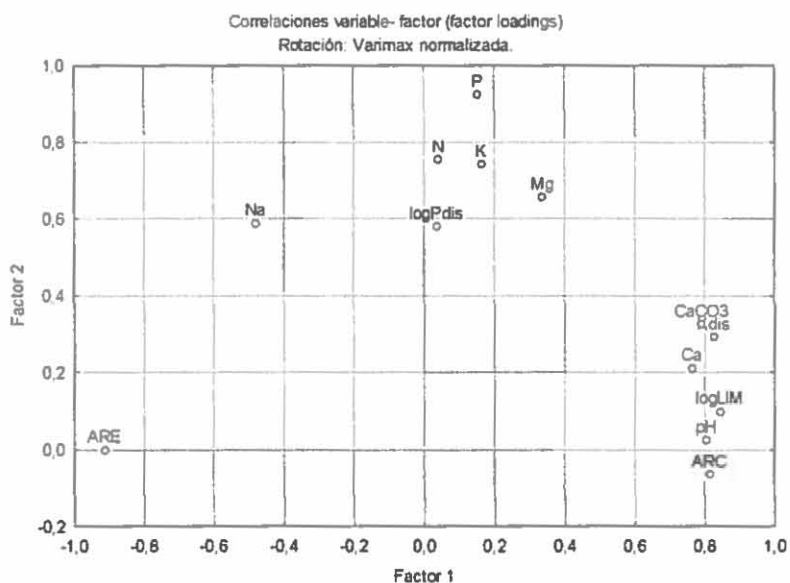


Fig. 42. Correlaciones variable- factor, al realizar la rotación normalizada a los factores obtenidos.

Como se observa en la Fig. 42, las variables más correlacionadas en los suelos estudiados son el pH con el contenido de arcillas y limos, el nivel de Ca y  $\text{CO}_3^{2-}$  y de K disponible para las plantas. Estas variables presentan una correlación negativa bastante marcada con el contenido de arenas. Para el resto de nutrientes considerados (N orgánico total, K, Mg, Na y P *quasi* totales y P disponible para las plantas) no se observa un patrón claro de relaciones en los suelos estudiados.

## 3.2. CONTAMINACIÓN RESIDUAL.

### 3.2.1 Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales.

Para evaluar el grado de contaminación residual en los suelos muestreados se determinaron las cantidades *quasi* totales de Al, Fe, Mn y S, así como de los principales elementos traza (en concentraciones inferiores al 0.1%). El resultado de la determinación de los 18 elementos químicos analizados se recoge en la Tabla 27. Para cada elemento se calculó la media en todos los puntos muestreados, y se comparó con valores normales estimados en suelos, con rangos de valores determinados en suelos agrícolas superficiales, extraídos con *aqua regia* (Reimann & Caritat, 1998), y con rangos de toxicidad para las plantas (Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994) (Tabla 29). Asimismo, se distinguió entre los puntos afectados y no afectados por el vertido (Tabla 30, Fig. 44). Para simplificar el análisis y la discusión de los resultados, sólo se comentarán en este apartado aquellos elementos que muestren un amplio aumento en los suelos afectados con respecto a los no afectados.

Como se aprecia en la Fig. 44, ha habido un aumento en las concentraciones de todos los elementos estudiados en los suelos afectados, salvo Mn y Zr. Los elementos que más han aumentado son, en este orden, S, As, Pb, Cu, Zn, Bi y Cd. Para el resto los aumentos son más leves, inferiores al doble. El aumento del S es especialmente llamativo, la concentración en los suelos afectados es casi 15 veces mayor que en los no afectados. Las concentraciones de As y Pb han aumentado más de 7 veces, casi 5 veces la de Cu, más del triple las de Zn y Bi, y algo más del doble las de Cd. Los valores medios de As, Cu, Pb y Zn están dentro del rango tóxico para las plantas (Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994). Algunos valores puntuales de Mn y Cd pueden resultar también tóxicos. Estos resultados concuerdan con algunos estudios de suelos realizados justo después del vertido (Cabrera *et al.*, 1999, ITGE, 1999, López-Pamo *et al.*, 1999), en los que también se relataban aumentos de Sb y Tl (Cabrera *et al.*, 1999, ITGE, 1999, López-Pamo *et al.*, 1999), y Au (Cabrera *et al.*, 1999), no analizados en este trabajo.

Tabla 27. Resultado de la determinación de por ICP-OES de Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales, extraídos con *agua regia*. Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>.

Punto	Al	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	S	Ti	V	Zn	Zr
1	25100	19,6	97,3	1,43	1,67	12,2	39,4	45,3	33300	32	2550	31,7	51,5	321	399	33,3	152	2,68
2	29800	61,3	111	2,55	1,93	13	34,3	79,3	37000	50,8	1810	32,8	124	1730	826	44,2	196	5,1
3	25300	249	103	4,89	3,66	10,7	55,7	151	47400	52,7	2040	30,4	328	19500	681	61	510	7,64
8	22100	98,5	61,2	1,53	2,32	12,3	31,5	206	33100	30	803	20,6	166	1170	830	19,9	275	3,58
9	23400	174	93,2	4,99	3,13	11,9	34	236	45800	31,2	685	20	385	8120	817	49,7	312	5,11
10	39700	53,1	101	16,7	1,58	4,82	46,2	90,8	33500	38,2	502	21,3	81	822	505	144	146	5,65
12(1)	34500	60,3	90,7	1,22	2,59	9,4	34,7	83,9	36500	27,7	528	21,2	138	927	879	37,6	364	2,23
12(2)	24000	97,6	85,5	1,43	3,84	12,9	50	189	31500	39,7	941	24,3	162	2080	874	52,1	664	2,14
13	28700	155	110	1,93	3,91	10,8	40,3	203	35300	47	1380	32,1	274	3980	1010	136	724	62,6
14	12900	43,2	45,2	0	1,11	0	17,8	39,2	13100	18,8	235	13,2	69,2	1880	654	23,4	284	0,517
15	44200	51,5	116	1,32	1,67	4,79	48,1	62	32600	39,3	473	24,9	77,2	992	969	63,3	230	7,1
17	22700	15,6	64,5	1,02	0,881	0	34,9	14,3	23300	22,8	727	21,1	16	212	963	30,9	61,5	4,84
18	29700	75,6	103	0,509	2,81	11,6	34,7	132	30900	46,1	1050	26,1	141	2020	935	20	460	2,14
19	33400	107	106	2,44	3,83	9,07	41,1	164	33500	51,8	940	29,7	182	2800	426	131	640	3,76
20	51100	114	120	3,36	3,2	0	55,7	134	42100	42,1	510	26,4	131	1720	380	77,6	489	8,54
21	37300	53,2	101	0,407	1,89	2,46	44,7	64,4	34100	25,9	373	20,9	62,6	883	345	65,1	226	6,45
22	26700	85,7	80,7	0,815	1,92	5,89	29,5	108	26100	38,3	707	21,4	105	2410	547	42,2	348	1,96
23	17600	9,75	41,2	0	0,814	2,17	14,7	13,1	18700	14,1	60,5	15,9	5,59	125	133	13,3	37,4	13,6
24	31500	235	99,8	5,8	4,81	9,74	43,8	178	37800	48,6	875	29	394	11400	443	48,9	867	3,13
25	53700	51,7	147	0,507	4,33	24,3	60,2	236	39300	81,6	1480	38,7	82,7	1020	868	96,5	847	5,3
28	48400	262	146	4,48	4,73	44,7	55,6	458	58600	74,7	1480	116	365	10200	1290	424	660	8,45
A0	18500	159	64,9	5,19	3,02	40,4	29,7	205	38500	30,9	778	21,7	247	7900	598	52,1	435	1,69
A1	38100	18,6	149	1,53	1,33	12,6	42,1	49,4	34600	57,7	2500	37,7	40,1	325	802	123	165	8,35
A2	44300	237	123	6,31	3,37	12,1	34,9	261	49400	40,7	744	25,4	539	8230	1580	67,9	377	7,03
A3	54600	228	142	6,7	3,81	16,5	59,8	291	50000	46,3	1170	26,9	446	6390	1900	98,8	457	9,01
A4	48700	168	131	3,69	2,95	10,8	30,6	189	45800	46,2	1150	28,1	201	6600	1760	85,8	376	5,88
A5	42400	496	138	11,2	4,76	6,04	34,6	193	54400	32,1	460	17,6	1120	31700	1010	76,1	730	0,946
A6	53800	129	133	4,66	2,68	15,6	28,9	200	41700	36,7	1120	21,8	227	4380	2560	69,5	271	9,66
A7	77300	32,9	150	0,485	1,1	4,38	45,2	23	28200	39,7	411	21,6	59,7	636	988	104	92,9	11,3
A8	51800	92,8	139	4,08	1,95	4,43	26,2	132	35500	35,4	587	18,4	265	1920	1620	130	237	7,2
A9	62000	34	136	2,14	1,45	7,17	46,8	52,6	28900	50,1	898	25,8	96,1	838	2120	107	176	6,38
A10	13500	63,7	94,1	0,971	1,56	1,87	13,5	64,6	15300	13,1	627	14,3	158	4070	16,9	66,3	268	2,76

**Tabla 28.** Estadística descriptiva de los resultados obtenidos para Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales, extraídos con *aqua regia*. Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>.

	N	Media	Min.	Max.	Desv. Est.	CV
Al	31	35145,16	12900,00	62000,00	13487,05	38,38
As	31	104,38	9,75	262,00	76,09	72,9
Ba	32	106,98	41,20	150,00	30,28	28,3
Bi	31	2,83	0,00	11,20	2,53	89,48
Cd	32	2,64	0,81	4,81	1,21	45,71
Co	30	8,65	0,00	24,30	5,61	64,85
Cr	30	40,37	17,80	60,20	10,57	26,19
Cu	31	131,93	13,10	291,00	79,22	60,04
Fe	29	36510,34	18700,00	54400,00	8198,66	22,46
Li	30	37,53	13,10	57,70	11,46	30,53
Mn	30	851,48	60,50	2040,00	454,62	53,39
Ni	31	24,55	13,20	38,70	6,24	25,43
Pb	31	181,28	5,59	539,00	135,77	74,89
S	30	3203,37	125,00	11400,00	3219,14	100,5
Ti	30	834,96	16,90	1900,00	452,12	54,15
V	31	70,02	13,30	144,00	37,32	53,31
Zn	30	345,46	37,40	730,00	196,76	56,96
Zr	31	5,49	0,52	13,60	3,18	57,97

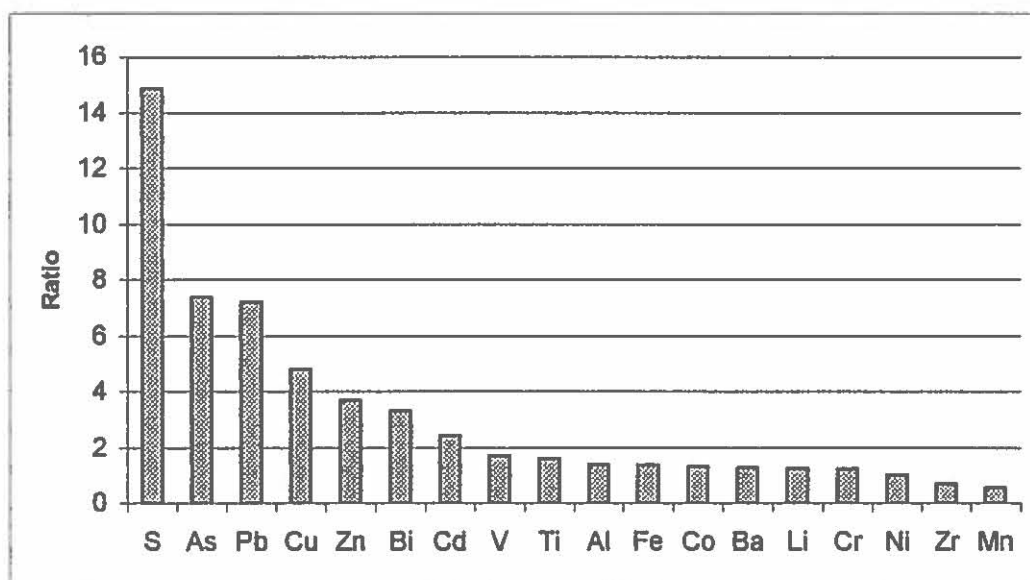
**Tabla 29.** Concentraciones medias, mínimas y máximas de Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales en los suelos muestreados (mg kg<sup>-1</sup>). Comparación con valores medios en suelos y rangos tóxicos para el crecimiento de las plantas.

	Media	Min.	Max.	Valor medio en suelos <sup>a</sup>	Rango en suelos agrícolas <sup>b</sup>	Rango tóxico para plantas <sup>c</sup>
Al	35145,16	12900,00	62000,00	80000,00	370-46900	
As	104,38	9,75	262,00	5,00	< 0,2-1,34	20
Ba	106,98	41,20	150,00	500,00	4,79-272	*
Bi	2,83	0,00	11,20	0,30	< 0,02-0,136	*
Cd	2,64	0,81	4,81	0,30	< 0,01- 0,448	3-8
Co	8,65	0,00	24,30	10,00	< 1-19,5	25-50
Cr	40,37	17,80	60,20	80,00	< 5-86	75-100
Cu	131,93	13,10	291,00	25,00	< 1- 54,8	60-125
Fe	36510,34	18700,00	54400,00	35000,00	1140-51000	*
Li	37,53	13,10	57,70	20,00	*	*
Mn	851,48	60,50	2040,00	530,00	4,5-1690	1500-3000
Ni	24,55	13,20	38,70	20,00	< 2- 59,7	100
Pb	181,28	5,59	539,00	17,00	< 5-43,2	100-400
S	3203,37	125,00	11400,00	800,00	< 50-3520	*
Ti	834,96	16,90	1900,00	4000,00	6,78-2190	*
V	70,02	13,30	144,00	90,00	< 1-176	*
Zn	345,46	37,40	730,00	70,00	< 1-121	70-400
Zr	5,49	0,52	13,60	230,00	*	*

<sup>a</sup> Estimación de media mundial en suelos (Reimann & Caritat, 1998); <sup>b</sup> Rango de valores en suelos agrícolas superficiales (0-25 cm), extraídos con *aqua regia* (Reimann & Caritat, 1998); Rango tóxico para las plantas (<sup>c</sup> Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994).

**Tabla 30.** Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales (extraídos con *aqua regia*) en suelos afectados y no afectados por el vertido. En negrita se señala la razón entre las medias obtenidas para cada elemento en los dos grupos de suelos. Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>.

Suelos no afectados							Suelos afectados							
	N	Media	Min.	Max.	Desv. Est.	CV		N	Media	Min.	Max.	Desv. Est.	CV	Ratio
Al	4	25875,00	17600,00	38100,00	8729,40	33,73	Al	27	36518,52	12900,00	62000,00	13635,00	37,34	<b>1,41</b>
As	4	15,89	9,75	19,60	4,43	27,88	As	27	117,49	32,90	262,00	72,77	61,94	<b>7,39</b>
Ba	4	88,00	41,20	149,00	46,72	53,10	Ba	27	112,08	61,20	150,00	24,74	22,07	<b>1,27</b>
Bi	4	1,00	0,00	1,53	0,70	70,6	Bi	27	3,30	0,00	16,70	3,36	101,8	<b>3,32</b>
Cd	4	1,17	0,81	1,67	0,40	34,28	Cd	28	2,85	1,10	4,81	1,14	39,84	<b>2,43</b>
Co	4	6,74	0,00	12,60	6,59	97,80	Co	26	8,94	0,00	24,30	5,53	61,87	<b>1,33</b>
Cr	4	32,78	14,70	42,10	12,41	37,86	Cr	27	40,54	17,80	60,20	11,11	27,39	<b>1,24</b>
Cu	4	30,53	13,10	49,40	19,51	63,90	Cu	27	146,96	23,00	291,00	73,35	49,91	<b>4,81</b>
Fe	4	27475,00	18700,00	34600,00	7727,17	28,12	Fe	25	37956,00	26100,00	54400,00	7427,94	19,57	<b>1,38</b>
Li	4	31,65	14,10	57,70	18,84	59,53	Li	25	39,45	18,80	52,70	8,93	22,65	<b>1,24</b>
Mn	4	1459,38	60,50	2550,00	1260,37	86,36	Mn	26	804,12	235,00	1480,00	344,26	42,81	<b>0,55</b>
Ni	4	26,60	15,90	37,70	9,90	37,21	Ni	28	27,52	13,20	116,00	18,23	66,24	<b>1,03</b>
Pb	4	28,30	5,59	51,50	21,17	74,81	Pb	27	203,94	59,70	539,00	130,70	64,09	<b>7,20</b>
S	4	245,75	125,00	325,00	96,03	39,07	S	26	3658,38	636,00	11400,00	3225,66	88,17	<b>14,89</b>
Ti	4	574,25	133,00	963,00	377,89	65,80	Ti	27	921,18	16,90	2120,00	506,81	55,02	<b>1,60</b>
V	4	50,13	13,30	123,00	49,39	98,54	V	28	85,50	19,90	424,00	74,90	87,61	<b>1,70</b>
Zn	4	103,98	37,40	165,00	63,94	61,50	Zn	26	382,61	92,90	730,00	183,45	47,95	<b>3,68</b>
Zr	4	7,37	2,68	13,60	4,76	64,70	Zr	27	5,21	0,52	11,30	2,90	55,74	<b>0,71</b>



**Fig. 44.** Variación de Al, Fe, Mn, S y elementos traza *quasi* totales entre los suelos afectados y no afectados por el vertido. Se representa el cociente entre medias de los dos grupos de suelos.

Los aumentos detectados son lógicos si se tienen en cuenta las características del vertido (Tabla 3). La balsa contenía mayoritariamente los desechos de la explotación de sulfuros metálicos de Fe (pirita), Cu (calcopirita), Pb (galena), Zn (esfalerita) y As (arsenopirita), así como otros elementos metálicos, como Sb, Co, Tl, Cd y Cr. Los aumentos más notables se registran, por tanto, en estos componentes principales del vertido, con la excepción del Fe, que ha experimentado un aumento muy leve con respecto a los suelos afectados. El aumento de Cr y Co es, asimismo, muy leve.

**Tabla 3.** Composición de los lodos de la balsa de Aznalcóllar (ITGE, 1998).

Elemento	Concentración
Fe (%)	38,16
Cu (%)	0,148
Pb (%)	0,867
Zn (%)	0,933
As (%)	0,517
Cd (mg/kg)	40
Co (mg/kg)	50
Cr (mg/kg)	40
Hg (mg/kg)	12
Sb (mg/ kg)	440
Tl (mg/kg)	43

#### S.

La concentración de S total en la zona de estudio es muy variable, con un coeficiente de variación del 100%. En todo caso, los valores en los suelos no afectados son muy inferiores a la media de 3203 mg kg<sup>-1</sup>, que supera con diferencia a la media mundial estimada en suelos (800 mg kg<sup>-1</sup>), acercándose al límite superior del rango de valores detectados en suelos agrícolas superficiales (Reimann & Caritat, 1998) (Fig. 45). Si se consideran tan solo los puntos no afectados, la media es de 245 mg kg<sup>-1</sup>, mientras que en los afectados es de 3658 mg kg<sup>-1</sup>. Valores especialmente altos se detectaron en los puntos A5 (31700 mg kg<sup>-1</sup>) y 3 (19500 mg kg<sup>-1</sup>). Éstos son dos puntos cercanos situados en la parte alta del Corredor, donde fue acumulando durante algún tiempo el material retirado por las labores de limpieza de la zona afectada por el vertido. En esta zona, a fecha del 2004 aún es posible ver restos de lodos en los suelos (ver Anexo Fotográfico). En la Fig.46 se muestra el histograma de los valores obtenidos sin considerar estos dos puntos.



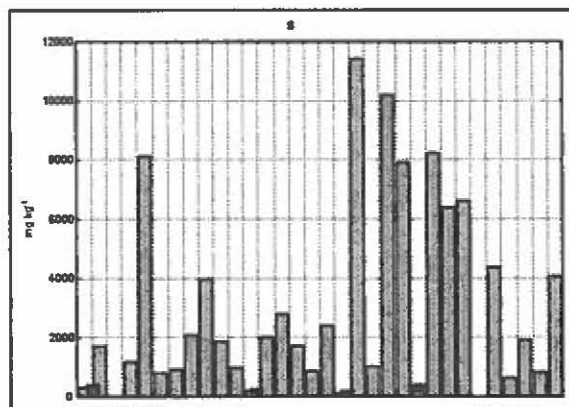


Fig. 45. Resultados obtenidos para el S total en los distintos puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

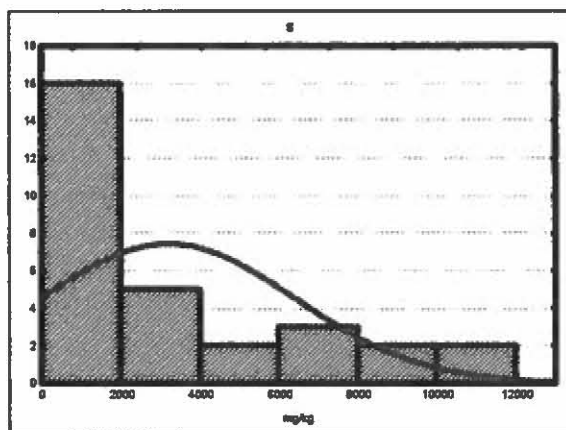


Fig. 46. Histograma de los valores obtenidos para el S. No se muestran los puntos 3 (19500 mg kg<sup>-1</sup> y A5 (31700 mg kg<sup>-1</sup>).

El 50% de los puntos muestreados presenta unos valores inferiores a 2000 mg kg<sup>-1</sup>. Hay 11 puntos que superan los 4000 mg kg<sup>-1</sup>, claramente por encima de los rangos detectados en suelos agrícolas superficiales (Reimann & Caritat, 1998).

*As.*

El valor medio de As en los suelos del Corredor Verde es de 104 mg kg<sup>-1</sup>, valor realmente alto, muy por encima de las estimaciones en suelos normales, de 5 mg kg<sup>-1</sup> (Reimann & Caritat, 1998). Incluso los suelos no afectados por el vertido presentan concentraciones superiores a esta cifra, superando los valores registrados en suelos agrícolas. La media en estos cuatro puntos es de 15.89 mg kg<sup>-1</sup>. En cualquier caso, las concentraciones son mucho mayores

en los suelos afectados (Fig. 47). El promedio general está muy por encima del límite de toxicidad para las plantas ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ , Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994), que coincide con el máximo tolerable en suelos agrícolas en Alemania (Reimann & Caritat, 1998). Tan solo 6 de los 32 puntos muestreados (menos del 20%) presentan valores inferiores a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerado nivel de intervención en los Países Bajos. (Reimann & Caritat, 1998). Los valores más frecuentes se sitúan entre los  $50$  y  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fig. 48). De nuevo, los puntos A5 y 3 presentan valores especialmente altos ( $496$  y  $249 \text{ mg kg}^{-1}$ ), junto con los puntos 24, 28 y A3, que superan ampliamente los  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ .

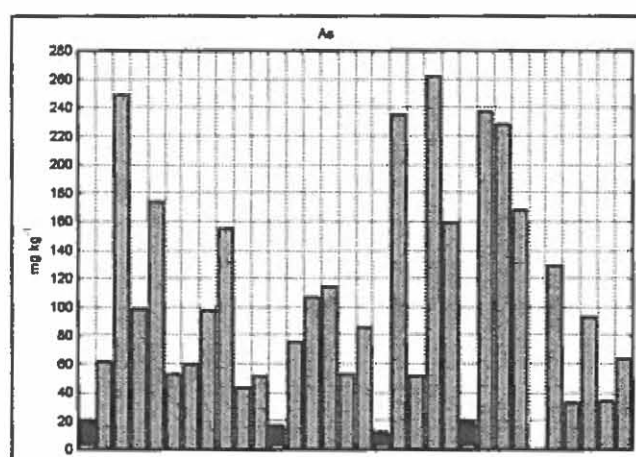


Fig. 47. . Resultados obtenidos para el As total en los distintos puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados por el vertido.

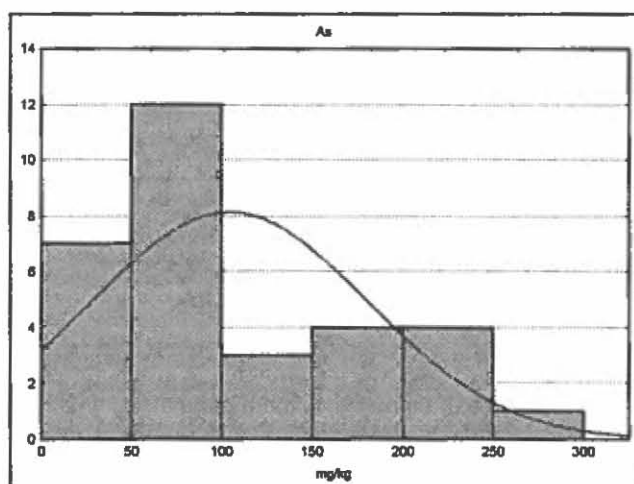


Fig. 48. Histograma de los valores obtenidos para el As total. No se muestra el punto A5 ( $496 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Pb.

La concentración media de Pb es de 181.28, mucho mayor que las estimaciones de medias en suelos ( $17 \text{ mg kg}^{-1}$ ), por encima de los rangos detectados en suelos agrícolas y del máximo tolerable en suelos agrícolas en Alemania (Reimann & Caritat, 1998). Este valor medio se encuentra dentro del rango de toxicidad por Pb para las plantas ( $100\text{-}400 \text{ mg kg}^{-1}$ , Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994). Si se consideran por separado los suelos no afectados, la media también es relativamente alta ( $28.30 \text{ mg kg}^{-1}$ ), aunque en ningún caso alcanza niveles fitotóxicos. La media en los suelos afectados es de  $204 \text{ mg kg}^{-1}$ . De nuevo, el valor máximo se alcanza en el punto A5 ( $1120 \text{ mg kg}^{-1}$ ), aunque este valor excesivo se consideró anómalo y no se incluyó en el histograma (Fig. 50). Muchos de los puntos muestreados (el 62.5%) presentan concentraciones por encima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , límite del rango de toxicidad y máximo tolerable en suelos agrícolas en Alemania (Reimann & Caritat, 1998). Valores especialmente altos se alcanzan en los puntos A2 (mayor de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), A3 (mayor de  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ ), y puntos 3, 9, 24 y 28 (mayores de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

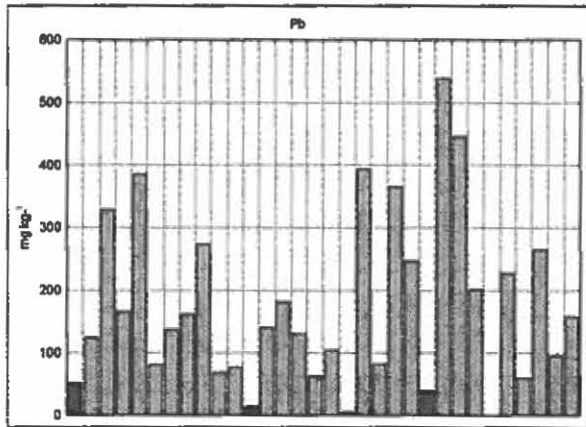


Fig. 49. Resultados obtenidos para el Pb total en cada punto de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

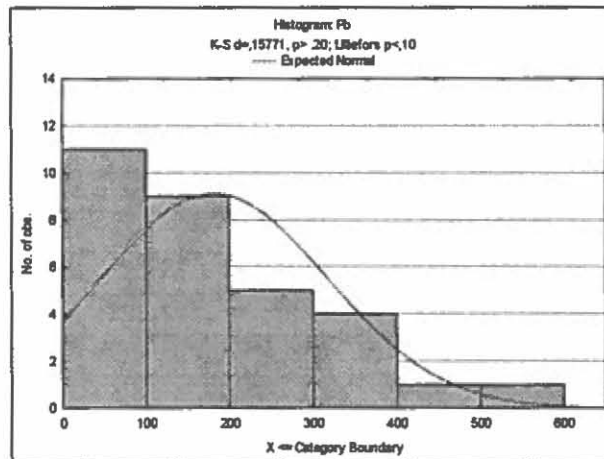


Fig. 50. Histograma de los valores obtenidos para el Pb total. No se muestra el punto A5 (1120 mg kg<sup>-1</sup>).

**Cu.**

La media total de Cu es de 131.93 mg kg<sup>-1</sup>, muy superior a las estimas de Cu en suelos (25 mg kg<sup>-1</sup>), y dentro de los niveles de toxicidad para las plantas. En los suelos afectados la media es de 30.53, mientras que en los no afectados es de 146.94, casi cinco veces mayor. Como se observa en el histograma (Fig. 52), muchos de los puntos muestreados (el 60%) presentan concentraciones superiores a 100 mg kg<sup>-1</sup>, límite máximo tolerable en suelos agrícolas en Alemania. Los puntos que presentan los valores más altos (entre 200 y 300 mg kg<sup>-1</sup>), son por este orden A3, A2, A2, 9, 25, 8 y 13.

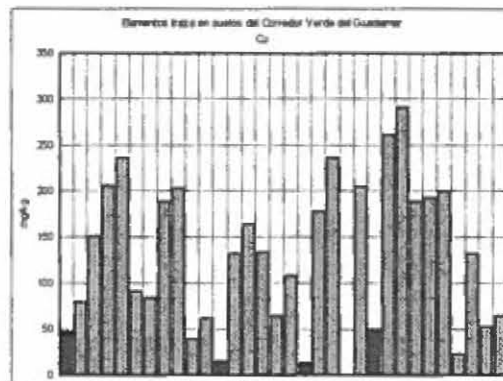


Fig. 51. Resultados obtenidos para el Cu total en cada punto de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

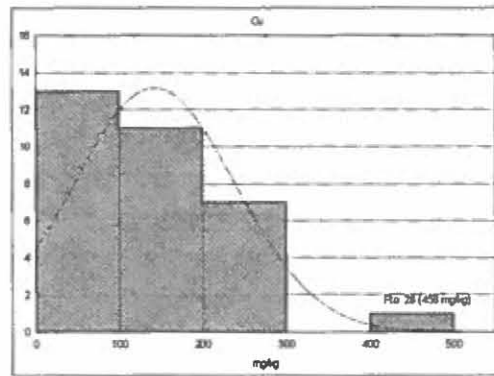


Fig. 52. Histograma de los valores obtenidos para el Cu total.

### Zn.

La media total de Zn en los suelos estudiados es de  $345.46 \text{ mg kg}^{-1}$ , muy por encima de las estimas de valores normales en suelos ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ , Reimann & Caritat, 1998). Los valores son altos incluso para los puntos no afectados; la media en estos puntos es de  $103.98 \text{ mg kg}^{-1}$ , dentro del rango de toxicidad para las plantas (Ross, 1994; Singh & Steinnes, 1994). Hay puntos con valores realmente altos, por encima de los  $700 \text{ mg kg}^{-1}$ , nivel de intervención en los Países Bajos. Los puntos 25 y 24 presentan valores por encima de los  $800 \text{ mg kg}^{-1}$ . 17 de los 32 puntos muestreados (el 53%) presenta concentraciones superiores a  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , máximo tolerable en suelos agrícolas en Alemania.

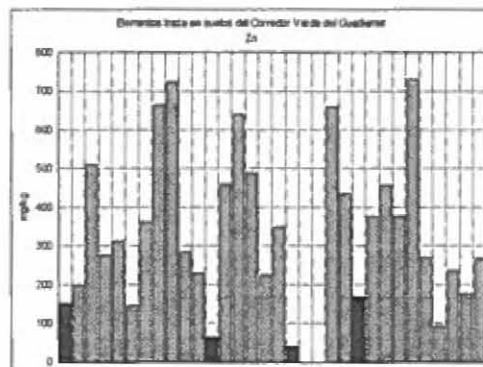


Fig. 53. Resultados obtenidos para el Zn total en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

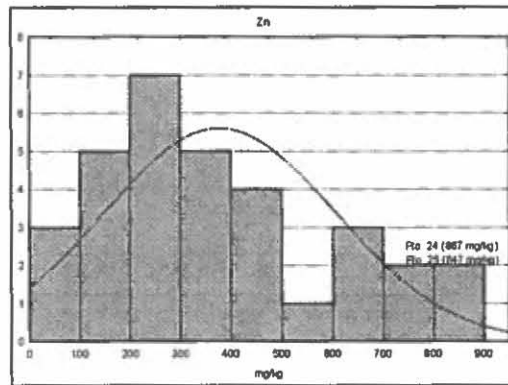


Fig. 54. Histograma de los valores obtenidos para el Zn total.

*Bi.*

La media en los suelos estudiados es de 2.83 mg kg<sup>-1</sup> (1.00 mg kg<sup>-1</sup> para suelos no afectados y 3.30 mg kg<sup>-1</sup> para los afectados), muy por encima de las media estimada en suelos (0.3 mg kg<sup>-1</sup>), y del rango de valores determinados en suelos agrícolas (Reimann & Caritat, 1998). No hay referencias sobre toxicidad por Bi en plantas. Los valores más altos se registran en los puntos 10 (16.7 mg kg<sup>-1</sup>) y A5 (11.2 mg kg<sup>-1</sup>). Valores altos, cercanos a 5 mg kg<sup>-1</sup> se alcanzan también en los puntos 3 (4.89 mg kg<sup>-1</sup>), 9 (5 mg kg<sup>-1</sup>), A0 (5.19 mg kg<sup>-1</sup>) y 28 (4.48 mg kg<sup>-1</sup>). Los puntos A2 y A3 superan los los 6 mg kg<sup>-1</sup>. Los valores más frecuentes se encuentran entre 0 y 2 mg kg<sup>-1</sup> (el 46% de los puntos muestreados).

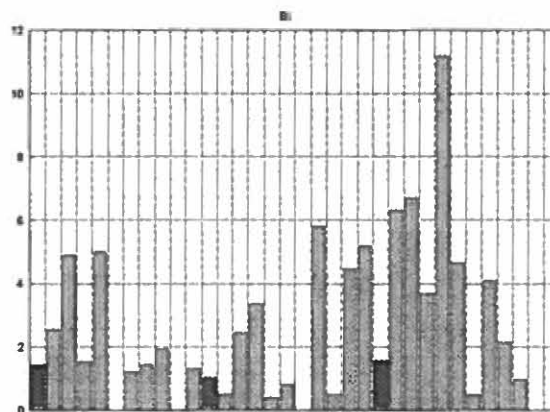


Fig. 55. Resultados obtenidos para el Bi total en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

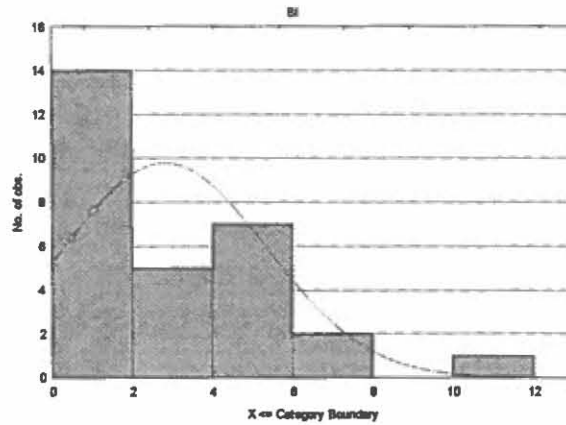


Fig. 56. Histograma de los valores obtenidos para el Bi total.

*Cd.*

La media total de Cd en los suelos estudiados es de 2.64 mg kg<sup>-1</sup>, 1.17 mg kg<sup>-1</sup> para los no afectados y 2.85 mg kg<sup>-1</sup> para lo afectados. La media general no alcanzan el rango de valores tóxicos para la plantas, aunque muchos puntos (el 40%) presenta valores superiores a 3 mg kg<sup>-1</sup>, límite inferior de este rango. En cualquier caso, la media está por encima de la media estimada en suelos y del rango de valores determinados en suelos agrícolas superficiales (Reimann & Caritat, 1998). Los valores más altos se registran en los puntos 24 (4.81 mg kg<sup>-1</sup>), 25 (4.33 mg kg<sup>-1</sup>), 28 (4.73 mg kg<sup>-1</sup>) y A5 (4.76 mg kg<sup>-1</sup>).

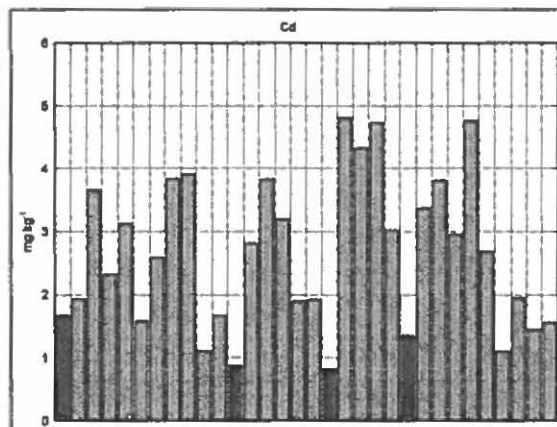


Fig. 57. Resultados obtenidos para el Cd total en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

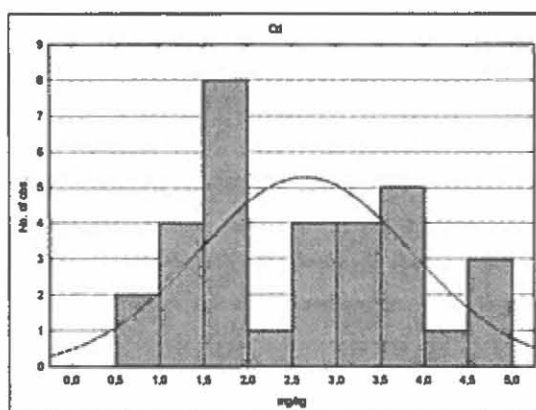


Fig. 58. Histograma de los valores obtenidos para el Cd total.

### 3.2.2. Cu, Pb y Zn extraíbles con EDTA.

Los resultados de la determinación por ICP-OES de Cu, Pb y Zn extraídos con EDTA se reflejan en las Tablas 31 y 32. Asimismo, se muestran los resultados obtenidos diferenciando entre los suelos afectados y no afectados por el vertido. En general, las cantidades obtenidas son muy variables a lo largo de la zona afectada, al igual que ocurría con las concentraciones totales, como reflejan los altos coeficientes de variación de los elementos estudiados. De los tres metales pesados analizados con esta técnica, el Zn es el que más ha aumentado en los suelos afectados, más de 9 veces con respecto a los suelos no afectados. El Pb, a pesar de ser el que presentaba mayores aumentos en las cantidades totales (más de 7 veces con respecto a los no afectados), presenta un aumento leve en las cantidades disponibles, en comparación con Cu y Zn. Estos dos últimos metales presentan mayores aumentos en las cantidades extraíbles con EDTA que en las totales, extraídas con *aqua regia* (Tabla 33).



**Tabla 31.** Resultados de la determinación por ICP-OES de Cu, Pb y Zn, extraídos con EDTA. Concentraciones en mg kg<sup>-1</sup>.

Punto	Cu EDTA	Pb EDTA	Zn EDTA	Punto	Cu EDTA	Pb EDTA	Zn EDTA
1	9	15	19	22	33	26	63
2	22	21	26	23	0	4	2
3	34	5	222	24	42	60	177
8	56	13	55	25	69	33	139
9	51	24	89	28	101	29	161
10	16	22	9	A0	55	30	88
12(1)	24	24	8,6	A1	9	10	13
12(2)	48	38	141	A2	60	15	67
13	51	35	138	A3	77	25	80
14	9	9	80	A4	29	7	82
15	15	23	28	A5	28	71	192
17	3	14	2	A6	54	12	117
18	34	40	64	A7	5	11	10
19	43	35	110	A8	18	35	16
20	35	34	78	A9	15	19	27
21	18	17	36	A10	17	22	63

**Tabla 32.** Estadística descriptiva de los resultados de Cu, Pb y Zn extraídos con EDTA.

	N	Media	Min.	Max	Des. Est.	CV
Cu EDTA	32	33,75	0	101,00	23,74	70,33
Pb EDTA	32	24,31	4,00	71,00	14,83	61,02
Zn EDTA	32	75,08	2,00	222,00	60,21	80,20

**Tabla 33.** Concentraciones medias de Cu, Pb y Zn extraíbles con EDTA en suelos afectados y no afectados por el vertido tóxico (mg kg<sup>-1</sup>). En negrita se señala el cociente entre medias para cada metal. Se compara con los aumentos estudiados para la determinación de cantidades totales, extraídos con *aqua regia*.

	Cu	Pb	Zn
No afectados	5,25	10,75	9,00
Afectados	37,82	26,25	84,52
<b>Ratio EDTA</b>	<b>7,20</b>	<b>2,44</b>	<b>9,40</b>
Ratio <i>aqua regia</i> .	4.8	7.2	3.6

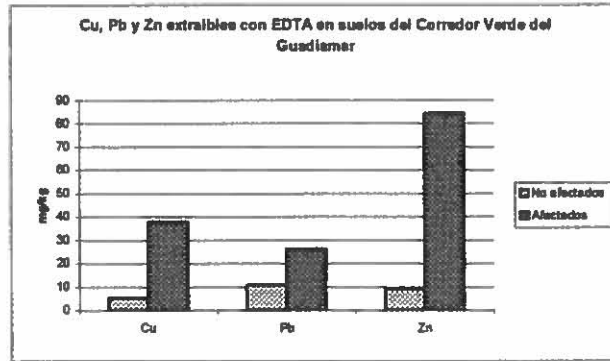


Fig. 59. Cu, Pb y Zn extraíbles con EDTA en los suelos estudiados. Comparación de medias entre suelos afectados y no afectados por el vertido.

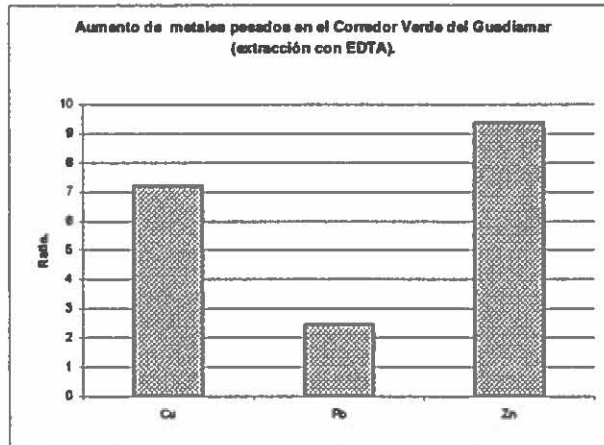


Fig. 60. Aumento de Cu, Pb y Zn extraíbles con EDTA en los suelos afectados por el vertido. Se representa el cociente entre medias en suelos afectados y no afectados.

### Cu.

La media general obtenida es de  $33.75 \text{ mg kg}^{-1}$ . Hay una clara diferencia entre los puntos afectados y no afectados por el vertido (Fig 61), las concentraciones en los afectados son más de 7 veces mayores. El valor máximo se obtiene en el punto 28 ( $101 \text{ mg kg}^{-1}$ ), seguido de los puntos A3 ( $77 \text{ mg kg}^{-1}$ ), y 25 ( $69 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Los valores más repetidos están entre 0 y  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Fig 62).

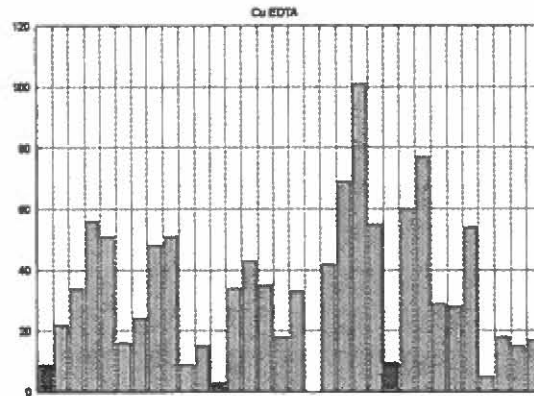


Fig. 61. Resultados obtenidos para el Cu extraíble con EDTA en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

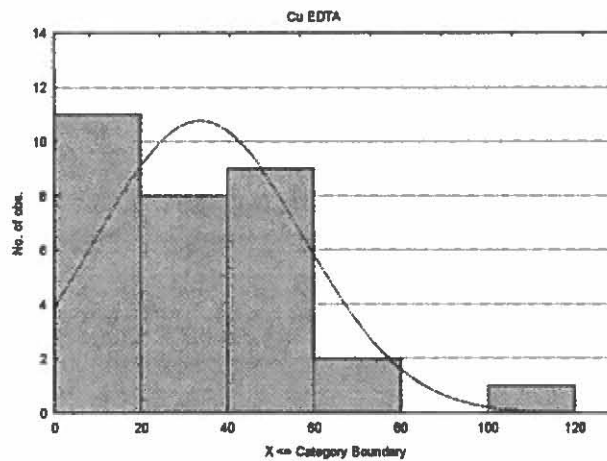


Fig. 62. Histograma de los valores obtenidos para el Cu extraído con EDTA.

La correlación entre las cantidades obtenidas por ambos métodos (extracción con *aqua regia* y EDTA) es bastante buena, con un coeficiente de correlación de 0.95 (Fig. 63). Esto permite afirmar que en los puntos en los que se detecten altas concentraciones totales de Cu total habrá mayor riesgo de asimilación de este metal por las plantas.

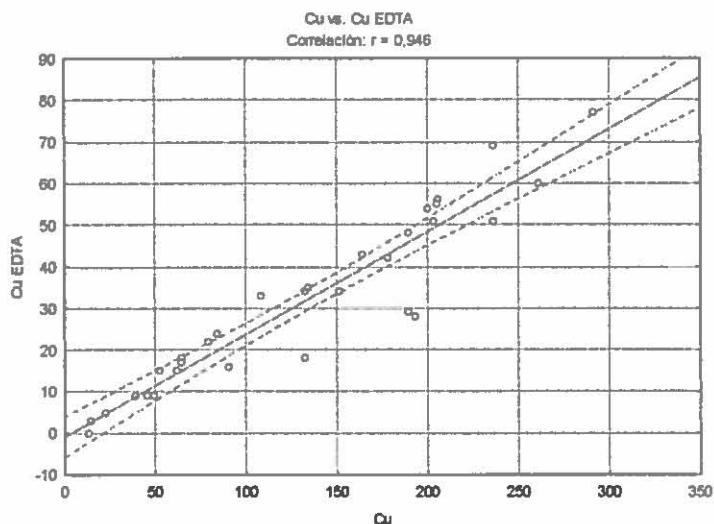


Fig. 63. Correlación entre Cu total (extraído con *aqua regia*) y Cu extraíble con EDTA.

*Pb.*

La concentración media de Pb extraíble con EDTA es de 24.31 mg kg<sup>-1</sup>. Al contrario que para Cu y Zn, los aumentos en los suelos afectados no son tan altos, tan sólo de algo más del doble. El valor máximo, al igual que para las concentraciones totales, se alcanza en el punto A5 (71 mg kg<sup>-1</sup>). Valores especialmente altos se registran también en los puntos 12 (38 mg kg<sup>-1</sup>), 18 (40 mg kg<sup>-1</sup>), 19 (35 mg kg<sup>-1</sup>) y 20 (34 mg kg<sup>-1</sup>). Los valores obtenidos con esta metodología tienen una correlación muy baja con las cantidades obtenidas con *aqua regia* (Fig.66), de solo 0.30.

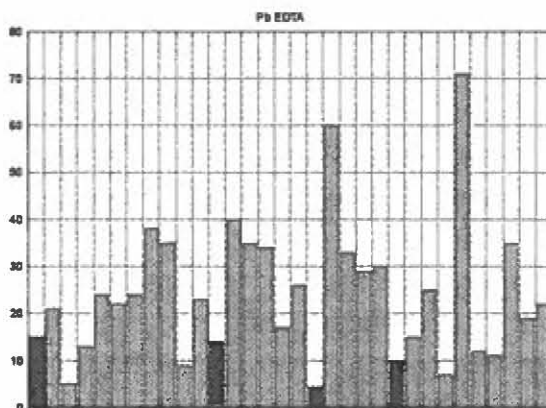


Fig. 64. Resultados obtenidos para el Pb extraíble con EDTA en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

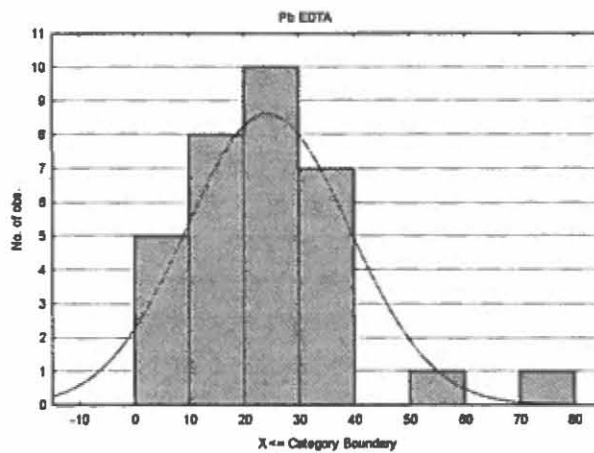


Fig. 65. Histograma de los valores obtenidos para el Pb extraído con EDTA.

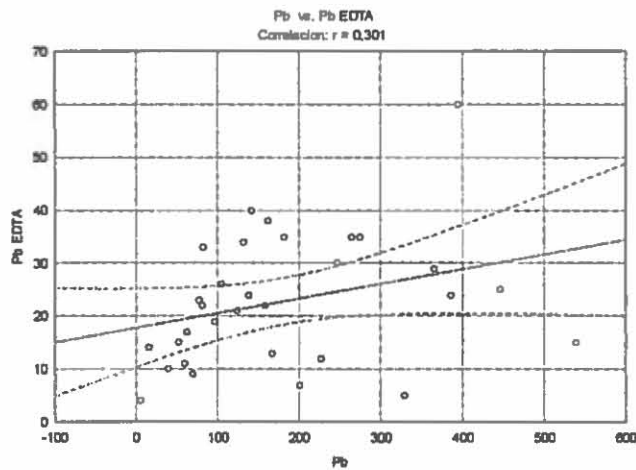


Fig. 66. Correlación entre Pb total (extraído con *aqua regia*) y Pb extraíble con EDTA.

### Zn.

La media general obtenida es de  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ . Como ya se ha comentado, las diferencias son importantes entre los suelos afectados y no afectados, registrándose una media más de 9 veces mayor en los afectados. El máximo se registra en el punto 3 ( $220 \text{ mg kg}^{-1}$ ), seguido de los puntos A5 ( $192 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 24 ( $177 \text{ mg kg}^{-1}$ ), y 28 ( $161 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La correlación entre las cantidades totales y extraíbles con EDTA mejora bastante con respecto al Pb, con un coeficiente de correlación de 0.84 (Fig. 69).

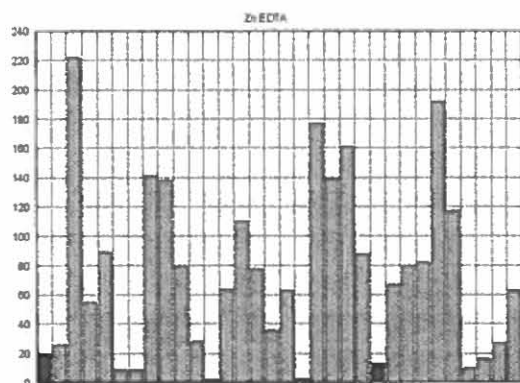


Fig. 67. Resultados obtenidos para el Zn extraíble con EDTA en los diferentes puntos de muestreo. Las barras más oscuras se corresponden con los puntos no afectados.

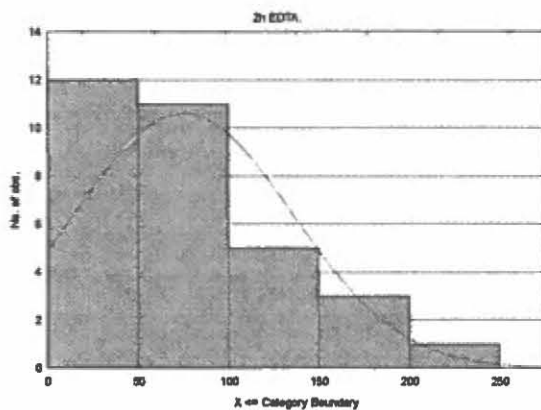


Fig. 65. Histograma de los valores obtenidos para el Zn extraído con EDTA.

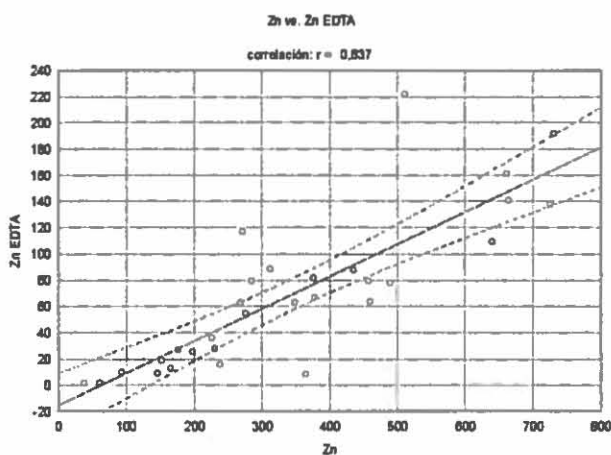


Fig. 69. Correlación entre Zn total (extraído con aqua regia) y Zn extraíble con EDTA.

### 3.2.3. Cuantificación de la contaminación: Índice de Carga Contaminante (PLI).

A continuación se calculó para cada punto afectado el PLI (*Pollution Load Index*, Tomlinson *et al.*, 1980), utilizando las concentraciones totales (extraídas con *aqua regia*) de los elementos traza para los que se ha registrado un mayor aumento con respecto a los suelos no afectados (es decir, As, Pb, Cu, Zn, Bi y Cd). Para ello, se consideraron como valores de fondo las concentraciones medias de cada elemento en los puntos no afectados por el vertido (puntos 1, 17, 23 y A1). Para cada elemento se calculó el factor de concentración en cada punto (CF). El PLI se calculó como la raíz cuadrada del producto de los CFs de dichos elementos traza (Tabla 34, Fig. 70).

**Tabla 34.** Factores de concentración (CF) de los principales elementos traza del vertido e Índice de carga contaminante (PLI, Tomlinson, 1980) para cada punto de muestreo. Se indican los CF promedio para cada elemento traza.

Punto	CF As	CF Bi	CF Cd	CF Cu	CF Pb	CF Zn	PLI
1	-	-	-	-	-	-	-
2	3.856	2.55	1.64	2.60	4.38	1.88	2.67
3	15.67	4.89	3.12	4.95	11.59	4.90	6.72
8	6.20	1.53	1.98	6.75	5.87	2.64	4.18
9	10.95	4.99	2.67	7.73	13.60	3.00	6.20
10	3.34	16.70	1.35	2.97	2.86	1.40	2.22
12 (1)	3.80	1.22	2.21	2.75	4.88	3.50	3.30
12(2)	6.14	1.43	3.27	6.20	5.72	6.37	5.39
13	9.76	1.93	3.33	6.65	9.68	6.96	6.80
14	2.72	0	0.94	1.28	2.44	2.73	1.86
15	3.24	1.32	1.42	2.03	2.73	2.21	2.24
17	-	-	-	-	-	-	-
18	4.76	0.51	2.40	4.32	4.98	4.42	4.04
19	6.73	2.44	3.26	5.37	6.43	6.15	5.42
20	7.17	3.36	2.73	4.39	4.63	4.70	4.51
21	3.35	0.41	1.61	2.111	2.21	2.17	2.23
22	5.40	0.81	1.638	3.54	3.71	3.35	3.29
23	-	-	-	-	-	-	-
24	14.80	5.8	4.10	5.83	13.92	8.34	8.37
25	3.25	0.56	3.694	7.73	2.92	8.15	4.66
28	16.50	4.48	4.03	15.0	12.90	6.35	9.60
A0	10.01	5.19	2.57	6.71	8.73	4.18	5.75
A1	-	-	-	-	-	-	-
A2	14.92	6.31	2.87	8.55	19.05	3.62	7.60
A3	14.35	6.7	3.25	9.53	15.76	4.39	7.90
A4	10.57	3.69	1.17	6.19	7.10	3.62	4.56
A5	31.2	11.20	4.05	6.32	39.58	7.02	11.73
A6	8.12	4.66	2.28	6.55	8.02	2.61	4.80
A7	2.07	0.48	0.94	0.75	2.11	0.89	1.22
A8	5.84	4.08	1.66	4.32	9.36	2.28	3.89
A9	2.14	2.14	1.235	1.72	3.40	1.69	1.92
A10	4.01	0.97	1.33	2.12	5.58	2.58	2.77
Media	8.24	3.58	2.38	5.18	8.36	4.00	4.85

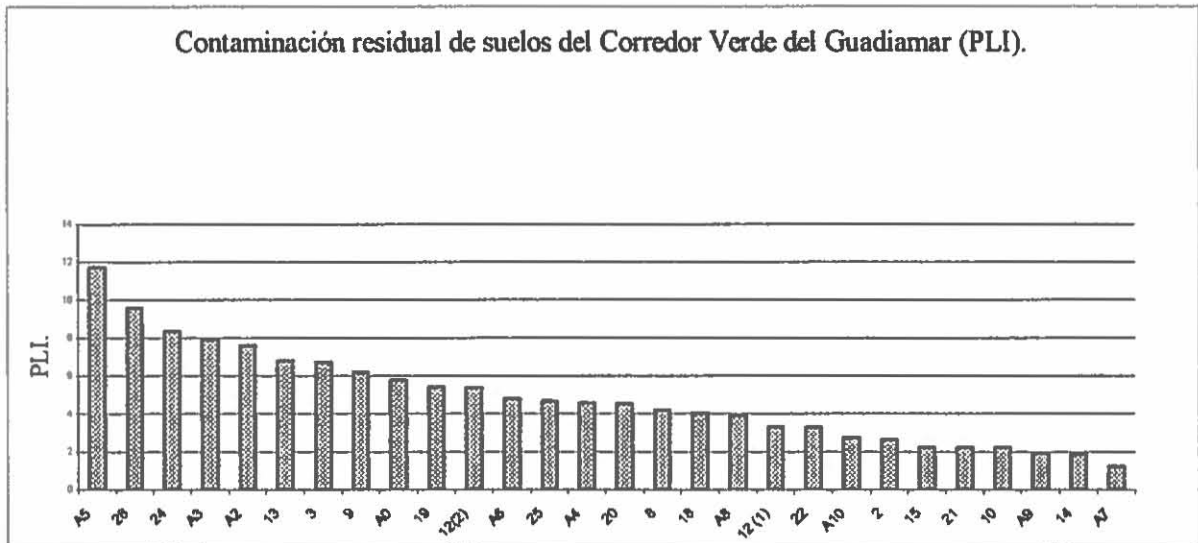


Fig. 70. Índice de Carga Contaminante (PLI, Tomlinson *et al.*, 1980) calculado para cada punto de muestreo.

Como se observa en la Fig. 70, el grado de contaminación residual varía bastante entre los puntos muestreados, con valores de PLI desde 11.73 en el punto A5 hasta 1.22, en el punto A7, que sería el menos contaminado. Valores especialmente altos de PLI se obtienen para los puntos A5, 28 (9.60), 24 (8.37), A3 (7.90), A2 (7.70), 13 (6.80), 3 (6.72) y 9 (6.20). Estos puntos altamente contaminados presentan altos factores de concentración sobre todo de As y Pb. Por ejemplo, en el punto A5 el CF del Pb es de 39, es decir, la concentración de este metal es en este punto 39 veces superior al valor de fondo de la zona. De hecho, los CF promedio más altos son los de Pb (8.36) y As (8.24). En el caso del punto 28, los CF más altos son los correspondientes a As y Cu. En otros puntos, el CF más alto corresponde a otros metales, como el punto 10, que presenta un CF de 16.10 para el Bi, muy superior a los CF del resto de elementos. En el caso del punto 12(2), el principal contaminante es el Cu. El punto 14 presenta un CF muy similar de As y Zn. El punto 25 presenta un alto CF para el Zn, seguido de Cu y Cd. Debido a que la disponibilidad de los metales pesados para las plantas está muy condicionada por la acidez del suelo, hay que considerar también el pH, a la hora de enumerar una relación de puntos críticos en lo que a contaminación por metales pesados se refiere. Así, habría que prestar especial atención a los puntos 9 y A2, que aparte de tener un alto PLI presenta un pH bajo (extremadamente ácido, en el caso del pto. 9), y a los puntos A6 y 5, que a pesar de no mostrar



un PLI muy alto presentan también un pH no superior a 5, que puede condicionar la toxicidad por metales pesados para las plantas establecidas en sus suelos.

**Tabla 35.** Valores de pH y PLI obtenidos para cada punto de muestreo. Se señalan en negrita los puntos con valores de pH desde extremadamente ácido a fuertemente ácido (clasificación USDA).

Punto	pH	PLI	Punto	pH	PLI
1	<b>5,4</b>	-	22	8	3.29
2	7,1	2.67	23	8,7	-
3	6,8	6.72	24	7,8	8.37
8	<b>5</b>	4.18	25	8,4	4.66
9	3,7	6.20	28	6,5	9.60
10	7,5	2.22	A0	7,5	5.75
12 (1)	7,9	3.30	A1	6,7	-
12(2)	7,9	5.39	A2	<b>5,7</b>	7.60
13	7,6	6.80	A3	6,8	7.90
14	8	1.86	A4	7,4	4.56
15	8,3	2.24	A5	7,5	11.73
17	8,1	-	A6	3,7	4.80
18	8	4.04	A7	*	1.22
19	7,8	5.42	A8	7,9	3.89
20	8,1	4.51	A9	7,9	1.92
21	8,3	2.23	A10	7,4	2.77

### 3.2.4. Relaciones entre los elementos estudiados.

A continuación se realizó el PCA con los elementos químicos estudiados en este apartado (Al, Fe, Mn, S y elementos traza), a partir de las concentraciones totales obtenidas (extraídas con *aqua regia*). Se transformaron las variables que no se ajustaban a una distribución normal (As, Bi, S y Pb) y se comprobó la independencia o interlinealidad de las variables. De los factores extraídos, se consideraron los tres primeros, que explicaban hasta el 71% de la variabilidad de las variables (Tabla 36, Fig. 71).

El factor más importante para estudiar las relaciones entre las variables es el primero. Presenta correlaciones negativas con todos los elementos químicos, pero son importantes (>0.70) las del Cd, Cu, Fe, Li, Zn, As, S y Pb. Las más altas son las de Cd, Cu, Fe, As, S y Pb. Este factor, por tanto, está relacionado con la contaminación por los principales componentes del vertido en los distintos puntos de muestreo. Es un factor negativo, que podría definirse entonces como de grado de no contaminación o limpieza de los puntos muestreados (Tabla 37). En las Fig. 72 y 73 se observa claramente como están íntimamente relacionados los elementos cuyo aumento ha sido más notable en los suelos contaminados (As, Bi, Cu, S, Pb, Zn) y el Fe, otro importante componente del vertido, formador de la pirita.

**Tabla 36.** Autovalores de los factores extraídos. Análisis de Componentes Principales con los elementos químicos analizados.

Factor	Autovalores	% de Varianza total	Autovalor acumulado	% Acumulado
1	8,104138	45,02299	8,10414	45,0230
2	2,841950	15,78861	10,94609	60,8116
3	1,943965	10,79980	12,89005	71,6114
4	1,146260	6,36811	14,03631	77,9795
5	1,033709	5,74283	15,07002	83,7223
6	0,895165	4,97314	15,96519	88,6955
7	0,651929	3,62183	16,61712	92,3173
8	0,455486	2,53048	17,07260	94,8478
9	0,236216	1,31231	17,30882	96,1601
10	0,229069	1,27261	17,53789	97,4327
11	0,156220	0,86789	17,69411	98,3006
12	0,107684	0,59824	17,80179	98,8988
13	0,073734	0,40963	17,87553	99,3085
14	0,050212	0,27896	17,92574	99,5874
15	0,032814	0,18230	17,95855	99,7697
16	0,019801	0,11001	17,97835	99,8797
17	0,016013	0,08896	17,99437	99,9687
18	0,005633	0,03129	18,00000	100,0000

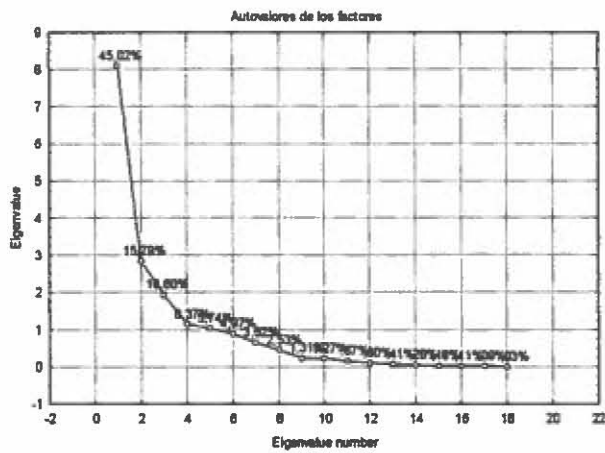


Fig. 71. Autovalores de los factores extraídos.

Tabla 37. Correlaciones variable- factor (*factor loadings*). En negrita se señalan las correlaciones más importantes (> 0.70).

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	-0,431125	0,488398	0,680275
Ba	-0,647820	0,450615	0,485632
Cd	<b>-0,862136</b>	-0,294530	-0,237463
Co	-0,647438	0,173271	-0,430879
Cr	-0,586509	0,445979	0,003785
Cu	<b>-0,883967</b>	-0,142408	-0,200935
Fe	<b>-0,896153</b>	-0,056210	0,127214
Li	-0,719122	0,538494	-0,148046
Mn	-0,333666	0,450122	-0,296763
Ni	-0,626533	0,496733	-0,411125
Ti	-0,440353	0,170293	0,620016
V	-0,636322	0,450928	-0,123768
Zn	<b>-0,705625</b>	-0,265301	-0,360502
Zr	-0,140160	0,145672	-0,057169
logAs	<b>-0,804388</b>	-0,547158	0,049458
log Bi	-0,654426	-0,319247	0,290243
log S	-0,794040	-0,509628	0,144832
RPb	<b>-0,751310</b>	-0,580486	0,164599

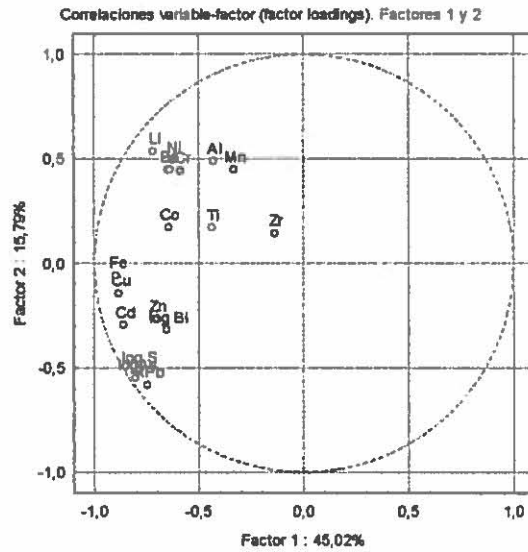


Fig. 72. Correlaciones variable-factor (factor loadings). PCA realizado con las concentraciones totales de Al, Fe, Mn, S y elementos traza obtenidas en los distintos puntos de muestreo.

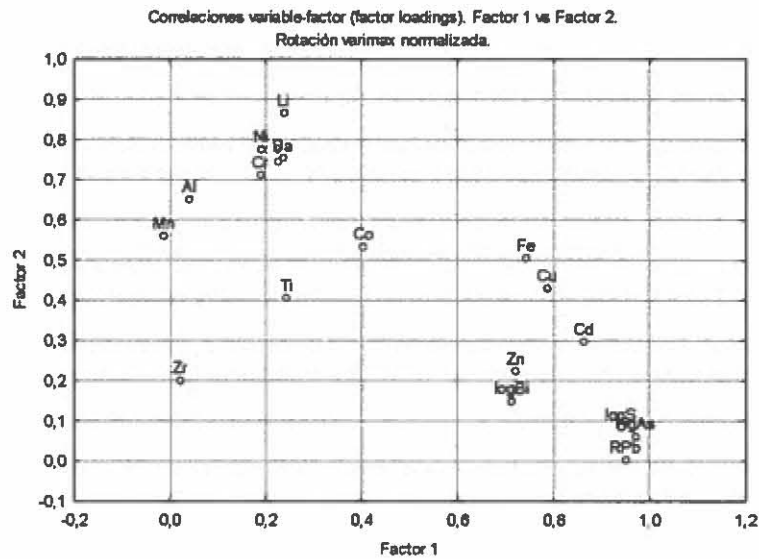


Fig. 73. Correlaciones variable-factor, al realizar una rotación varimax normalizada de los factores extraídos por PCA.

Si se aplica el mismo análisis sobre los puntos de muestreo se pueden observar las relaciones entre estos puntos, en función de los valores que presentan para las variables consideradas. El resultado del PCA aplicado sobre los puntos se resume en la Fig.74. En ella se observa cómo destacan los puntos más contaminados, presentan correlaciones negativas más altas con el primer factor (el relacionado con los principales componentes del vertido). Los

puntos que presentan mayor PLI, como A5, 28, A3 y 25 se encuentran hacia valores más negativos del factor 1. En el otro extremo se encuentran los puntos menos contaminados, de menor PLI y los cuatro puntos no afectados. De éstos últimos, los puntos 1 y A1 se encuentran más cerca de los suelos afectados que de los otros dos controles (puntos 23 y 17). Ya se apreció que estos puntos presentaban altas concentraciones para algunos elementos, como As, Pb y Zn, fuera de los valores normales en suelos, incluso dentro del rango tóxico para la plantas en el caso del Zn. En general, los puntos 1 y A1 presentan mayores concentraciones de As, Bi, Cd, Cu, Pb y Zn que los puntos 17 y 23. Esto puede deberse a sus ubicaciones en el área de estudio: se encuentran en la parte alta del Corredor Verde, frente a la balsa, y aunque el muro rompiera aguas abajo los puntos podrían presentar cierto nivel de contaminación por la cercanía a la explotación y por los movimientos de tierra del entorno realizados durante las tareas de limpieza de los terrenos afectados por el vertido.

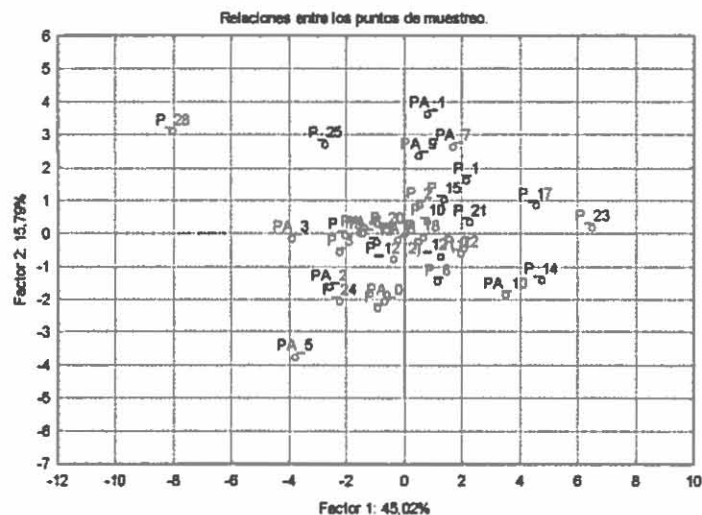


Fig. 74. Relaciones entre los puntos de muestreo. PCA aplicado a los puntos estudiados, en función de sus concentraciones totales de Al, Fe, Mn, S y elementos traza, extraídos con *agua regia*.

### 3.2.5. Comparación con el nivel de contaminación de los suelos tras el vertido.

Por último, se comparan los valores medios obtenidos para la determinación de elementos traza totales (extraídos con *aqua regia*) con algunos estudios realizados poco después del vertido. En concreto, se comparan con los datos recogidos en Cabrera *et al.*, 1999, donde se analiza el nivel de contaminación de los suelos del área de estudio en Mayo de 1998, pocos días después del accidente (Tabla 38). Sorprendentemente, para alguno de los principales contaminantes estudiados los resultados obtenidos en este estudio (a partir de muestreos realizados en el año 2002, 3 años después de la rotura de la balsa) son superiores a los obtenidos en 1998, en concreto para As, Bi, Cd, Cu, Mn y Ni. Para otros las concentraciones obtenidas son menores (Ba, Co, Cr, Pb, V y Zn). Estas diferencias pueden deberse, además de por ser distintos los puntos de muestreo, a considerarse distinta profundidad de suelo en la toma de muestras. En este trabajo se considera la parte superficial de los suelos (0-25 cm), mientras que en el citado estudio la media se obtuvo a partir de la determinación de elementos traza en distintas submuestras a distinta profundidad en el perfil de suelo, comprendidas entre la superficie y los 50 primeros cm. Este aspecto es importante, ya que como se indica en éste y otros estudios, la penetración de los elementos traza en los suelos estuvo muy condicionada por la textura de los mismos, limitándose la penetración en suelos con textura franca arcillosa a franco limoso arcillosa a los 20 primeros cm, (IGME, 1998, Cabrera *et al.*, 1999).

**Tabla 38.** Comparación de los valores medios obtenidos (extracción con *aqua regia*) con niveles de contaminación medios tras el vertido (mayo de 1998).

	Valores medios mayo 1998 (mg kg <sup>-1</sup> )	Valores medios 2002 (mg kg <sup>-1</sup> )
Al	*	35145.16
As	80.4	104.38
Au	0.102	0.00
Ba	289	106.98
Bc	1.55	*
Bi	1.8	2.83
Cd	1.69	2.64
Co	12.5	8.65
Cr	61.7	40.37
Cu	104	131.93
Fe	*	36510.34
In	0.123	
Mn	602	851.48
Li	*	37.53
Mo	0.69	*
Ni	22.9	24.55
Pb	234	181.28
Sb	13.7	*
S	*	3203.37
Se	11.2	
Sn	2.29	*
Th	9.88	*
Ti	*	834.96
Tl	2.11	*
U	1.65	*
V	84.9	70.02
Y	16.8	*
Zn	487	345.46
Zr	*	5.49

#### 4. CONCLUSIONES.

Los suelos del Corredor Verde del Guadiamar se caracterizan por una textura predominantemente franca, con representación leve de textura franca-arenosa y franca arcillosa, y por un pH en torno a la neutralidad, aunque bastante variable. Aunque algunos suelos muestreados presentan pH extremadamente ácido y fuertemente ácido, aspecto importante de cara a la disponibilidad de metales pesados en los suelos, en el 70% de los suelos muestreados el suelo se sitúa en torno a 7.0, lo cual favorece una buena solubilidad de los principales nutrientes y la inmovilización de los metales pesados. El contenido en carbonatos, a pesar de ser muy variable, es en general muy bajo, en torno al 5%.

En cuanto a los principales nutrientes, los suelos del Corredor Verde del Guadiamar se caracterizan por un bajo contenido en N orgánico total, y valores normales de K y P para suelos francos de secano. Al comparar los niveles de éstos y otros nutrientes en suelos afectados y no afectados por el vertido, se observa un aumento generalizado de los nutrientes en los suelos afectados, especialmente importantes para Ca y Mg. Esto puede deberse a las actuaciones realizadas en los terrenos afectados por la riada, en particular a la adición de enmiendas calizas y materia orgánica para la fertilización de los suelos cuya capa superficial había sido retirada. Los efectos de las enmiendas calizas se reflejan también en un aumento del nivel de carbonatos en los suelos afectados, en contraposición al nivel nulo de carbonatos que presentan los puntos no afectados por el vertido. De las variables físico-químicas del suelo estudiadas, existe un patrón claro de relaciones entre la textura del suelo, el pH, y el nivel de Ca y  $\text{CO}_3^{2-}$ , así como del K disponible para las plantas. El contenido de arena se relaciona negativamente con el resto de variables estudiadas, aunque especialmente con las variables citadas. Este es un patrón bastante lógico en relación a la textura del suelo, de manera que los suelos más arenosos, con un pH bajo y nivel bajo de carbonatos suelen ser pobres en nutrientes.

En lo que se refiere a la contaminación de los suelos afectados por el vertido de los lodos residuales de la balsa de Aznalcóllar, de los 18 elementos químicos estudiados se observan, cuatro años después del accidente, aumentos en todos ellos con respecto a los suelos afectados, salvo Mn y Zr. Estos aumentos son especialmente importantes para el S, As, Pb, Zn, Bi y Cd, de manera que los valores medios de As, Cu, Pb y Zn se encuentran dentro de sus respectivos rangos fitotóxicos. Valores puntuales de Mn y Cd también podrían resultar tóxicos para las



plantas. Estos contaminantes principales se corresponden con los elementos formadores de los sulfuros polimetálicos extraídos en la explotación de los Frailes, de manera que el patrón de relaciones entre estos elementos es bastante claro. El Fe, a pesar de ser también uno de los principales componentes del vertido, registra un aumento leve en los suelos estudiados. En cuanto a los niveles de Cu, Pb y Zn disponibles para las plantas (extraíbles con EDTA), éstos también resultaron comparativamente altos con respecto a los suelos no afectados, presentando Cu y Zn mayores aumentos en las concentraciones extraíbles que en la totales, extraídas con *aqua regia*.

El grado de contaminación por elementos traza, cuantificado mediante el Índice de Carga Contaminante (PLI) de Tomlinson *et al.*, 1980, es muy variable en los suelos estudiados, aunque en general puede decirse que, a los cuatro años del accidente, los suelos del Corredor Verde del Guadiamar seguían estando contaminados por estos elementos traza, con un PLI promedio de 4.85. Hay puntos con PLI especialmente altos, en torno a 10, y con Factores de Concentración bastante importantes de Pb y As, principalmente. Los valores de fondo utilizados en el cálculo de dicho índice son de por sí altos, ya que dos de los cuatro puntos no afectados (1 y A1) por su cercanía a la balsa presentaban concentraciones de As, Pb y Zn relativamente altas, incluso alcanzando el rango fitotóxico para el caso del Zn. La zona, debería estar sometida, por tanto, a un continuo seguimiento de la evolución de estos contaminantes en el suelo, por los altos niveles de contaminación residual registrados y por la elevada toxicidad de alguno de estos contaminantes en los seres vivos.

## 5. BIBLIOGRAFÍA.

- Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F. & Querol, X., 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. *The Science of the total Environment*, 242: 41-55.
- Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. Londres, Reino Unido.
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz-Barrientos, E., López, R. & Murillo, J.M., 1999. Heavy metals pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The Science of the total Environment*, 242: 117-129.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 1998. *Informes científicos sobre el seguimiento del accidente de Aznalcóllar*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2000. *Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar (PICOVER), 1999-2002*. Secretaría General Técnica, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2001. *Corredor Verde del Guadiamar, Abril 1998- Abril 2001*. Secretaría General Técnica, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2003. *Ciencia y Restauración del río Guadiamar. (PICOVER), 1998-2003*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2004. *La Información Ambiental de la Cuenca del Guadiamar*. Red de Información Ambiental de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M & MacPherson E.,1999. The mine tailing accident in Aznalcóllar. *The Science of the Total Environment*, 242: 3-11.
- ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España), 1998. *Contribución al fondo geoquímico previo a la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar en el aluvial del Guadalquivir (Sector Aznalcóllar-Entremuros)*. Instituto Tecnológico Geominero de España, Ministerio de Medio Ambiente. Madrid, España.

- ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España), 1999. *Contribución del ITGE a la valoración de los efectos del accidente de Aznalcóllar y la recuperación del río Guadianar*. Instituto Tecnológico Geominero de España, Ministerio de Medio Ambiente. Madrid, España.
- JE-MP (Junta de Extremadura-Mundi Prensa), 1992. *Interpretación de análisis de suelo, análisis foliar y aguas de riego. Consejos de abonado (normas básicas)*. Coedición de la Consejería de Agricultura y Comercio de la Junta de Extremadura y Ed. Mundi Prensa. Madrid, España.
- López-Pamo, E., Baretino, D., Antón-Pacheco, C., Ortiz, G., Arranz, J.C., Gumiel, J.C., Martínez Pledal, B., Aparicio M. & Montoto, O., 1999. The extent of the Aznalcóllar pyritic sludge spill and its effects on soils. *The Science of the Total Environment*, 242: 47-58.
- Porta, J., López-Acevedo, M. & Roquero, C., 1999. *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente* (XXIV ed.). Mundi prensa, Madrid, España.
- Reimann, C. & Caritat, P., 1998. *Chemicals Elements in the Environment. Factsheet for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer. Berlin, Alemania.
- Ross, S.M, 1999. Sources and forms of potentially toxic metal in soil-plant system. En: Ross, S.M. (ed). *Toxic metal in soil-plant system*. John Wiley & Sons Ed. Chichester, Reino Unido, pp 3-25.
- Singh, B.R. & Steinnes, E., 1994. Soil and water contamination by heavy metals. En: Lal, R. & Steward, A. (eds.). *Soil processes and water quality. Advances in soil science*. Lewis Publisher. Boca Raton, Florida, EE.UU, pp 233-271.
- StatSoft Inc, 2001. STATISTICA 6.0 (Data Analysis Software System). Tulsa, EE.UU.
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris C.R., Jeffrey, D. W., 1980. Problems in the assessments of heavy metal levels in estuaries and formation of a pollution index, Hegolander. *Meerensunfesuchungen* 33, 566-575.

## 6. ANEXO FOTOGRÁFICO.



**Fig. 1.** Punto 1 (no afectado). Al fondo, muro de la balsa de Aznalcóllar. Junio 2004.



**Fig. 2.** Punto 2. Vertedero de la explotación de los Frailes, al fondo.



**Fig. 3.** Reforestaciones en los terrenos afectados (punto 2). Al fondo, vertedero de la explotación de los Frailes. Junio de 2004.



**Fig. 4.** Punto 3 (afectado por el vertido). Junio de 2004.



**Fig. 5.** Suelos afectados por el vertido. Punto 3. Junio de 2004.



**Fig. 6.** Detalle de restos de lodos en los suelos afectados. Punto 3. Junio de 2004.



**Fig. 7.** Punto 9 (afectado por el vertido). Junio de 2004.



**Fig. 8.** Resforestaciones de los terrenos afectados. Punto 9. Junio 2004.