



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación del comportamiento de arsénico, cobre, plomo y zinc en suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar (Sevilla, España)

Margarita María Sarria Carabalí

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Agropecuarias, Coordinación General de Posgrados
Palmira, Colombia

2013

Evaluación del comportamiento de arsénico, cobre, plomo y zinc en suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar (Sevilla, España)

Margarita María Sarria Carabalí

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Agrarias

Directores:

Ph.D. (c), Luis Enrique Cortés Páez

Ph.D., Francisco José Martín Peinado

Línea de Investigación:

Suelos

Grupo de Investigación:

Uso y manejo de suelos y aguas con énfasis en degradación de suelos.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Agropecuarias, Coordinación General de Posgrados

Palmira, Colombia

2013



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE PALMIRA
FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS

ACTA DE JURADO DE TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS AGRARIAS
LINEA DE INVESTIGACIÓN SUELOS

En Palmira a los 21 días del mes de Octubre de 2013, se reunió en esta Sede el Jurado Calificador de Tesis, integrado por los doctores Juan Carlos Menjívar Flores y Juan Antonio Sánchez Garrido.

Para calificar la Tesis de Grado de:

MARGARITA MARÍA SARRIA CARABALÍ

Titulada:

"Evaluación del comportamiento de Arsénico, Cobre, Plomo y Zinc en suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar (Sevilla- España)", bajo la dirección de Luis Enrique Cortés Páez y Francisco José Martín Peinado, PhD.

Después de oír el informe del jurado evaluador compuesto por los investigadores Juan Carlos Menjívar Flores y Juan Antonio Sánchez Garrido, y de haber cumplido con el proceso de evaluación, la tesis fue calificada como:

APROBADA

REPROBADA


JUAN CARLOS MENJIVAR FLORES


JUAN ANTONIO SÁNCHEZ GARRIDO.

FACULTAD DE CIENCIAS AGROPECUARIAS**ACTA DE JURADO DE TESIS****MAESTRÍA EN CIENCIAS AGRARIAS
LINEA DE INVESTIGACIÓN SUELOS**

En Palmira a los 21 días del mes de Octubre de 2013, se reunió en esta Sede el Jurado Calificador de Tesis, integrado por los doctores Juan Carlos Menjívar Flores y Juan Antonio Sánchez Garrido.

Para calificar la Tesis de Grado de:

MARGARITA MARÍA SARRIA CARABALÍ

Titulada:

"Evaluación del comportamiento de Arsénico, Cobre, Plomo y Zinc en suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar (Sevilla- España)", bajo la dirección de Luis Enrique Cortés Páez y Francisco José Martín Peinado, PhD.

Después de oír el informe del jurado evaluador compuesto por los investigadores Juan Carlos Menjívar Flores y Juan Antonio Sánchez Garrido, y de haber cumplido con el proceso de evaluación, la tesis fue calificada como:

APROBADA

REPROBADA



JUAN CARLOS MENJIVAR FLORES

JUAN ANTONIO SÁNCHEZ GARRIDO.

(Dedicatoria)

A mis padres

La ciencia es como la tierra, sólo se puede poseer un poco de ella”.

Voltaire (1694-1778, escritor y pensador francés)

Agradecimientos

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

- A Dios...
- El profesor Francisco José Martín por la acogida y el apoyo dado en este proyecto.
- El profesor Luis Enrique Cortés por darme ánimos para llevar a cabo este trabajo de la mejor manera.
- El profesor José Aguilar por su cordialidad y atención dada cuando realicé mi estancia en la Universidad de Granada.
- A todas las personas que hacen parte del departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada.
- A la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP), por el apoyo a través de la beca de "Movilidad entre Universidades Andaluzas y Latinoamericanas 2012".
- A la Universidad Nacional por brindarme todos los recursos necesarios para culminar con satisfacción este programa de postgrado, mediante la beca de "Estudiante Sobresaliente de Postgrado" de la Vicerrectoría Académica.
- Al Proyecto CGL2010-19902 por financiar el trabajo experimental realizado en la UGR.

Resumen

Después del accidente de la mina de Aznalcóllar, los suelos afectados fueron sometidos a medidas de remediación para disminuir la contaminación generada principalmente por As, Cu, Pb y Zn, encontrándose que después de 6 años seguían teniendo problemas (Simón *et al.*, 2009). Por lo anterior, se hizo un muestreo en tres perfiles de suelos contaminado (SC), remediado (SR) y no contaminado (SNC, no afectado por el vertido) en el sector “Puente de las Doblas” a los diez años de ocurrido el accidente, con el fin de evaluar la eficacia de las medidas de remediación en la disminución de la contaminación generada por dichos metales pesados. A éstos, se les determinaron propiedades fisicoquímicas, como contenido de metales pesados totales, solubles y biodisponibles. Se realizaron bioensayos con *Vibrio fischeri* y *Lactuca sativa*, para valorar la toxicidad generada por los metales pesados en la fase soluble. El SR presenta propiedades similares a las del SNC, con una reducción en el contenido de metales totales, los cuales no superan el nivel crítico para Parques Naturales y Zonas Forestales, y se presentan problemas con el Cu y Zn en la fase soluble, donde sus contenidos son superiores a los límites permitidos para la solución del suelo. Además, estos dos metales fueron tóxicos en los bioensayos, principalmente entre 40 – 50 cm de profundidad asociado a un pH ácido generado por la contaminación residual.

Se recomienda continuar con la realización de seguimientos periódicos con el fin de evaluar la evolución y la dispersión potencial de la toxicidad detectada en los suelos recuperados, y realizar las actuaciones necesarias para la recuperación ambiental de los suelos.

Palabras clave: Arsénico, Cobre, Plomo, Zinc, movilidad, remediación, bioensayos, toxicidad.

Abstract

After the Aznalcollar's mine accident, the affected soils were remediate to reduce the contamination in elements like As, Cu, Pb and Zn, but 6 years later the soils had still problems (Simón *et al.*, 2009). According to this, three soils Profiles were sampled: contaminated (SC), remediate (SR), uncontaminated soil (SNC, not affected by the spill), in the sector called "Puente de las Doblas" 10 years after the accident, to assess the effectiveness of the remediation actions in the reduction of the pollution generated by these heavy metals. These soils were analysed in physic-chemical properties, heavy metal content (both total, soluble and bioavailable). Two bioassays were made with *Vibrio fischeri* and *Lactuca sativa*, to evaluate the toxicity produced by the pollutants in the soluble phase. Remediate soil has similar properties as the uncontaminated one, with lower content in total metals than the contaminated soil, and without exceeding the intervention level for Natural and Forestry areas; although problems with the soluble concentration in Cu and Zn were detected, with values exceeding the permitted levels for soil solution. Moreover, these two metals were also toxic in the bioassays, mainly between 40 – 50 cm depth in relation to an acidic pH generated by the residual contamination.

To continue with periodic monitoring is recommended to assess the evolution and the potential dispersion of the detected toxicity in the remediate soils, and to take the actions necessary to the environmental recovery of the soils.

Keywords: Arsenic, Copper, Lead, Zinc, mobility, remediation, bioassays, toxicity

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras.....	XV
Lista de fotografías	XVI
Lista de tablas	XVII
Introducción.....	1
1 Planteamiento del Problema.....	3
2 Justificación	5
3 Objetivo.....	7
3.1 Objetivo general.....	7
3.2 Objetivos específicos.....	7
4 Marco Teórico.....	9
4.1 Reserva Natural Doñana	9
4.2 LA MINA DE AZNALCÓLLAR.....	11
4.3 Contaminación de los suelos	15
4.3.1 Contaminación Primaria	15
4.3.2 Contaminación Secundaria	16
4.3.3 Contaminación Terciaria	16
4.3.4 Contaminación por arsénico (As)	17
4.3.5 Contaminación por Cobre (Cu).....	18
4.3.6 Contaminación por Plomo (Pb)	18
4.3.7 Contaminación por Zinc (Zn).....	19
4.4 Criterios para declarar un suelo contaminado.....	19
4.4.1 Niveles de concentración de metales pesados totales.	19
4.4.2 Niveles tóxicos para metales pesados solubles.....	20
4.4.3 Niveles de referencia para metales pesados biodisponibles	21
4.5 Medidas de remediación de la contaminación	21
4.5.1 Retirada de lodos.....	22
4.5.2 Relimpieza	23
4.5.3 Adición de enmiendas.....	24
4.5.4 Fitorremediación	24
5 Materiales y Métodos	27

5.1	Caracterización de la zona de estudio.....	27
5.1.1	Clima	28
5.1.2	Vegetación.....	28
5.1.3	Relieve	29
5.1.4	Geología.....	29
5.1.5	Suelos	29
5.1.6	Hidrología	30
5.2	Muestreo de suelos	31
5.3	Determinación de propiedades físico-químicas del suelo y contenido de elementos contaminantes.	34
5.4	Ensayos de toxicidad.....	35
5.4.1	Bioensayo con <i>Vibrio Fischeri</i>	36
5.4.2	Bioensayo con <i>Lactuca Sativa</i>	38
5.5	Diseño experimental.....	39
5.5.1	Evaluación de suelos	39
5.5.2	Análisis de datos.....	40
6	Resultados y Discusión.....	43
6.1	Caracterización de los suelos.....	43
6.1.1	Relación entre las propiedades edáficas.....	47
6.2	Metales Pesados.....	50
6.2.1	Concentración de metales pesados totales.....	50
6.2.2	Relación metales pesados totales - propiedades edáficas.....	52
6.2.3	Metales pesados en la solución del suelo	55
6.2.4	Relación metales pesados solubles - propiedades edáficas.	57
6.2.5	Metales pesados biodisponibles	60
6.2.6	Relación metales pesados biodisponibles - propiedades edáficas.....	61
6.3	Bioensayos	64
6.3.1	Bioensayo con <i>Vibrio fischeri</i> y <i>Lactuca Sativa</i>	64
6.3.2	Relación entre la toxicidad generada y las propiedades edáficas.	64
7	Conclusiones	69
	Anexos.....	71
	Bibliografía	151

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Localización del Parque Nacional de Doñana y de la Reserva Biológica de Doñana (D.B.R) y los tres ecosistemas principales	10
Figura 2. Localización del área de estudio: Perfil 7, sector Puente de las Doblas	27
Figura 3. Comportamiento del pH del suelo vs la profundidad (cm) de los suelos.	45
Figura 4. Concentraciones de elementos totales (mg kg^{-1}) respecto al nivel de intervención para parques naturales y de suelos agrícolas.....	52
Figura 5. Contenido de metales pesados solubles (mg kg^{-1}) respecto al nivel tóxico en la solución del suelo del SC.	56
Figura 6. Contenido de metales pesados solubles (mg kg^{-1}) en el SR respecto al nivel crítico establecido.....	57

Lista de fotografías

Fotografía 1. Superficie afectada por el vertido de Aznalcóllar.....	12
Fotografía 2. Vertido tóxico en el río Agrio en las inmediaciones de la presa el día de la ruptura.	12
Fotografía 3. Suelos cubiertos con lodo.	22
Fotografía 4. Suelos después de realizado el retiro de lodos.	23
Fotografía 5. Aplicación de enmiendas orgánicas.....	24
Fotografía 6. Sembrío de plantas estabilizadoras en los suelos afectados por el vertido.	25
Fotografía 7. Muestreo sistemático en suelo contaminado, perfil 7	32
Fotografía 8. Muestreo en suelo remediado, perfil 7	33
Fotografía 9. Muestreo en suelo no contaminado, perfil 7	33
Fotografía 10. Equipo MICROTOX 500.....	36

Lista de tablas

Tabla 1. Cultivos afectados por el vertido de Aznalcóllar	13
Tabla 2. Acciones implementadas in situ en el año en que ocurrió el accidente de la mina de Aznalcóllar.....	14
Tabla 3. Umbrales propuestos para los metales pesados en estudio (mg kg ⁻¹).....	20
Tabla 4. Límites máximos permitidos (mg kg ⁻¹) para las formas solubles de los metales pesados en estudio	20
Tabla 5. Límites máximos permitidos (mg kg ⁻¹) para las formas biodisponibles de los metales pesados en estudio.....	21
Tabla 6. Técnicas y Metodologías analíticas.....	34
Tabla 7. Distribución del tamaño de partículas en los suelos (Media).	43
Tabla 8. Caracterización de la solución del suelo (Media).....	47
Tabla 9. Grado de toxicidad en los bioensayos.....	64
Tabla 10. Análisis de componentes principales entre las diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos.....	67

Introducción

El 25 de abril de 1998 se produjo la rotura de la presa de contención de la mina de pirita (FeS_2) (Almodóvar *et al.*, 1998), en Aznalcóllar (Sevilla, España), que vertió más de 5 millones de m^3 de lodos ácidos y aguas ricas en metales pesados en los ríos Agrio y Guadiamar, afectando un área de 55 km^2 (Pain *et al.*, 1998, Gil *et al.*, 2006, Simón *et al.*, 1998). Los principales contaminantes encontrados en los suelos fueron As, Cu, Zn, Cd, Pb y Hg, de los cuales las concentraciones de Cu, Zn y Cd entraron en el suelo en fase soluble (Aguilar *et al.*, 2004) y se incrementaron rápidamente, afectando los ecosistemas, la comunidad biológica, y la población humana (Gil *et al.*, 2006).

Dichos suelos se sometieron a medidas de remediación tales como la retirada de suelo y lodo, adición de espuma azucarera, materiales ricos en carbonato, materia orgánica y hierro, con el fin de disminuir la movilidad de estos contaminantes (Aguilar *et al.*, 2004). Sin embargo, en algunos sectores esta contaminación sigue afectando los suelos y se ha ido incrementando hasta superar los niveles críticos de contaminación (Aguilar *et al.*, 2003a).

La evaluación de la contaminación por As, Cu, Pb y Zn a los diez años del accidente, permite conocer el estado de contaminación relacionado con su comportamiento, movilidad e interacción con las propiedades edáficas, y evaluar los resultados de las diferentes medidas de remediación, en pro de la conservación de la Reserva de Doñana, ya que se vio fuertemente afectada por este accidente.

1 Planteamiento del Problema

Las altas concentraciones de As, Cu, Pb y Zn aportadas al suelo por el vertido de la mina de Aznalcóllar, se vieron disminuidas por las acciones de remediación que se llevaron a cabo. Sin embargo, después de 6 años, el 30% de los 100 suelos geo-referenciados uniformemente en la zona afectada por el vertido siguen presentando altas concentraciones de As soluble, y en el 20% de ellos se presentan concentraciones de Zn soluble superiores a 1000 mg kg^{-1} en los primeros 10 y 30 cm de profundidad (Simón *et al.*, 2009). El Cu se acumuló en profundidad, mientras que el Pb por su baja solubilidad, presenta una mayor concentración en la superficie del suelo (Galán *et al.*, 2002).

El área de influencia directa del vertido fue el Parque Doñana, la Reserva Natural Europea más grande de especies de aves (Grimalt *et al.*, 1999), la cual se declaró en 1982 como sitio RAMSAR o Humedal de Importancia Internacional (Rodríguez, 2001) y en 1994 como Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO (Simón *et al.*, 1999).

El seguimiento continuo a la evolución de la contaminación por As, Cu, Pb y Zn en los suelos donde se realizó la remediación después de seis años del accidente, es de vital importancia debido a sus implicaciones a nivel social, académica y gubernamental.

2 Justificación

El Parque Natural Doñana cuenta con un área aproximada de 55323 Ha., y se halla bajo la influencia del océano Atlántico y de las cuencas hidrográficas del sur de España. Es de importancia nacional e internacional, debido a sus ecosistemas (dunas, pinares, pantanos y cursos de agua que son alimentados por los afluentes del río Guadalquivir), y por ser reserva y sitio de migración de gran cantidad y variedad de especies de aves (Grimalt *et al.*, 1999).

El 25 de Abril de 1998 el vertido de la mina de relaves de Aznalcóllar (Sevilla), generó un gran impacto ambiental en el Sur-Oeste de España, afectando en parte el Parque Natural Doñana. La contaminación se extendió por más de 4000 hectáreas, constituyéndose en el accidente de contaminación ambiental más grande en la historia española (Aguilar *et al.*, 2000).

Los lodos de piritita contenían altos niveles de As (4300 – 4500 mg kg⁻¹), Cu (1438 – 2095 mg kg⁻¹), Pb (8389 – 10492 mg kg⁻¹) y Zn (5546 – 7880 mg kg⁻¹). La concentración media en el suelo de todos los elementos contaminantes supera los valores de referencia de los suelos no contaminados, en tanto que el Zn y especialmente el As superan los niveles de intervención (Galán *et al.*, 2002, Simón *et al.*, 1998).

Aun cuando el As es un metaloide, todos los elementos químicos objeto de interés en este trabajo se consideran metales pesados porque su densidad es mayor o igual a 5 g cm⁻³ cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20, y porque en concentraciones relativamente bajas son altamente tóxicos (Kabata-Pendias, 2011), pudiendo incorporarse a las cadenas tróficas, acumularse en organismos vivos y generar efectos toxicológicos.

La Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, el entonces Ministerio de Medio Ambiente a través de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y la

participación de investigadores de Universidades Andaluzas, emplearon medidas urgentes para descontaminar los suelos y retirar las tierras contaminadas por el vertido de la mina (RAMSAR, 2011).

Este trabajo permitirá evaluar el estado de la contaminación por As, Cu, Pb y Zn, y comparar la eficacia de las medidas de remediación realizadas en los suelos afectados por el vertido, como aporte a la gestión y conservación de la Reserva de Doñana, ya que el accidente ha dejado efectos de largo alcance que podrían llegar a ser aún más importantes en el futuro (Rodríguez, 2001).

3 Objetivo

3.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento de As, Cu, Pb y Zn en suelos afectados por el vertido de la Mina de Aznalcóllar muestreados a los diez años del accidente.

3.2 Objetivos específicos

Establecer la influencia de las propiedades de los suelos sobre la movilidad de As, Cu, Pb y Zn a los diez años de ocurrido el accidente.

Comparar la eficacia de las medidas de remediación realizadas en los suelos afectados, en la disminución de la contaminación por As, Cu, Pb y Zn.

Evaluar la toxicidad del As, Cu, Pb y Zn mediante el uso de bioensayos con *Lactuca sativa* (lechuga) y *Vibrio fischeri* (bacteria).

4 Marco Teórico

4.1 Reserva Natural Doñana

La Reserva Natural Doñana es el humedal más grande de España y es uno de los humedales europeos más estudiados debido a sus diversos y conservados ecosistemas (Gómez-Baggethun, 2012). Cuenta con 132000 ha. protegidas por la Unión Europea, la nación, las leyes internacionales y los convenios, las cuales incluyen 50720 ha del Coto del Parque Nacional Doñana (clasificado como Zona de Especial Protección para las aves por la UE en la Directiva 79/409) y 54250 ha del Parque Natural Doñana. Algunas de las áreas protegidas se han declarado como humedal de importancia internacional bajo la Convención RAMSAR, Reserva de la Biosfera y Patrimonio de la Humanidad (Pain *et al.*, 1998).

La importancia del Parque Natural Doñana radica en que el 70% de las especies de aves europeas se encuentran en él, muchas de las cuales realizan migración estacional a diversos países europeos y africanos; es el centro de la reserva y abarca diferentes ecosistemas como pantanos, dunas movedizas, bosques dentro de las dunas estabilizadas (cotos) y cursos de agua provenientes de los afluentes del río Guadalquivir. Además, alberga 458 especies de fauna que incluyen 7 de peces de agua dulce, 30 de peces de estuario, 12 de anfibios, 19 de reptiles, 29 de mamíferos y 361 de aves. También alberga 803 especies de flora (Grimalt *et al.*, 1999).

La Reserva Natural Doñana, se encuentra ubicada en el delta del río Guadalquivir en el Sur-Oeste de España, en la provincia de Huelva cerca del Golfo de Cádiz (37°04'50"N 6°27'30"O) (López-Pamo *et al.*, 1999) (Figura 1), el cual está situado en la costa del Atlántico, al suroeste de la Península Ibérica y se extiende desde el estrecho de Gibraltar hasta el Cabo de San Vicente, en Portugal. (Rodríguez, 2001).

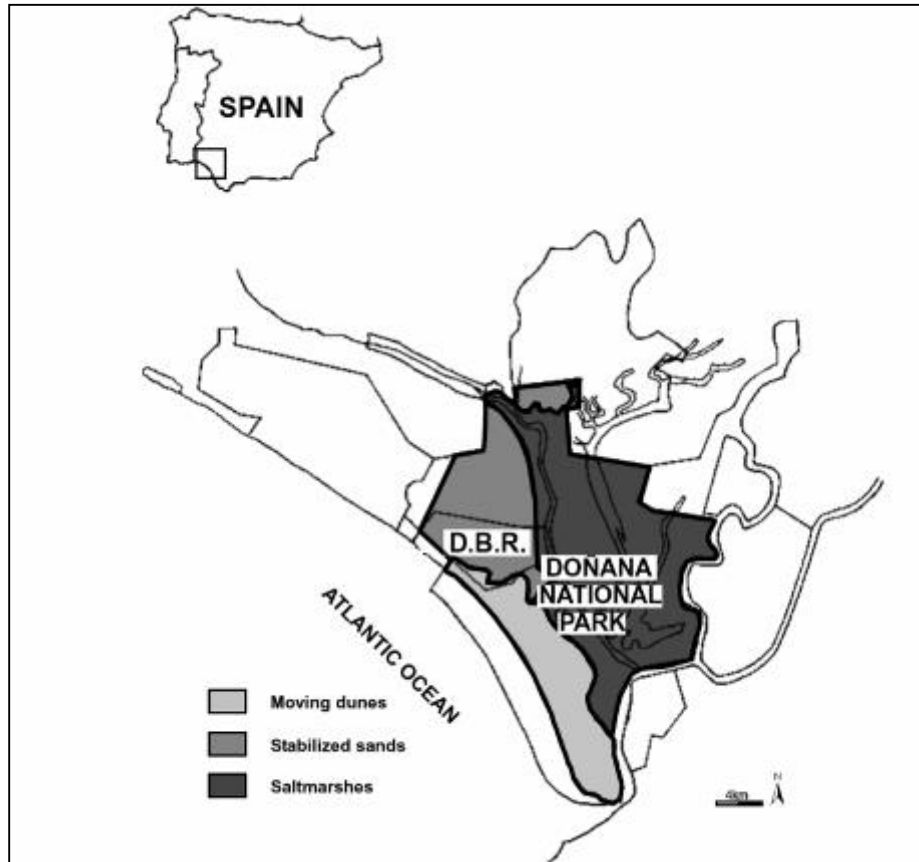


Figura 1. Localización del Parque Nacional de Doñana y de la Reserva Biológica de Doñana (D.B.R.) y los tres ecosistemas principales

Tomado de: Muñoz-Reinoso, 2001

Los aprovechamientos tradicionales realizados dentro de la Reserva han sido la ganadería, la recolección de los piñones de los pinos, el carboneo, la apicultura, la caza, la pesca, el marisqueo, la obtención de sal, etc.; en los últimos años se ha implementado el cultivo del arroz y la acuicultura, incrementándose considerablemente la explotación de los recursos hídricos de la zona (RAMSAR, 2011, Muñoz-Reinoso, 2001).

4.2 LA MINA DE AZNALCÓLLAR

La mina de Aznalcóllar era un depósito de sulfuros masivos a cielo abierto, situado a unos 25 km del sur-oeste de Sevilla (España) ($37^{\circ}31'00''\text{N}$ $6^{\circ}15'00''\text{O}$) haciendo parte de la Faja Pirítica Ibérica en el macizo de la Sierra Morena que fue formado por materiales sedimentarios de la Depresión del Guadalquivir (Almodóvar *et al.*, 1998, Aguilar *et al.*, 2000).

Su origen proviene de sedimentos volcánicos submarinos producidos durante las intrusiones volcánicas, y por episodios ácidos y básicos que emergieron durante el periodo Hercínico (Simón *et al.*, 1999). Su composición era aproximadamente 83% de pirita (FeS_2), 5.4% de esfalerita (ZnS), 2.1% de galena (PbS), 1.4% de calcopirita (CuFeS_2), y 0.9% de arsenopirita (FeAsS) (Almodóvar *et al.*, 1998).

El procesamiento del mineral en la mina, era llevado a cabo mediante molienda, tratamiento con SO_2 (g) y cal apagada, y finalmente se realizaba la separación de Cu, Pb y Zn por diferencia de densidad y de pH. Los residuos del proceso, consistían principalmente de pirita con bajas concentraciones de sulfuros, y altos contenidos de Pb (0.8 – 1.1%), Zn (0.5 – 0.8%), As (0.2 – 0.5%). y Cu (0.1 – 0.2%), que fueron almacenados en estanques en un área aproximada de 1.4 km^2 (Simón *et al.*, 1999).

La Mina fue explotada desde 1960 por la compañía española Andaluza de Piritas S.A. (APIRSA). En 1987 Apirsa se asoció con el grupo sueco-canadiense Boliden Limited, estableciéndose la empresa Boliden Apirsa, como propietaria de la mina (CSI, 2008), y fue clausurada a los pocos meses de ocurrido el accidente.

El 25 de abril de 1998, se produjo la rotura de la presa de contención de la balsa de decantación (Aguilar *et al.*, 2000), vertiendo más de 4 millones de m^3 de agua ácida y más de 2 millones de m^3 de lodos con altas concentraciones de metales pesados sobre el Río Agrio, que luego pasaron al Río Guadiamar, afectando un área de 55 km^2 (Fotografía 1 y 2). (Grimalt *et al.*, 1999, Aguilar *et al.*, 2007a), produciendo la degradación del medio ambiente, representado en la pérdida de cultivos (Tabla 1), fauna, flora y suelos (Aguilar *et al.*, 2000), así como impactos negativos a nivel social y económico (Rodríguez, 2001).

La capa de lodo de aproximadamente 1.7 m de espesor, cubrió los alrededores de la mina, pero fue disminuyendo a medida que aumentaba la distancia de la zona contaminada (López-Pamo *et al.*, 1999). Se construyó el muro del Lucio del Cangrejo para impedir que el vertido afectara de forma considerable al Parque Nacional de Doñana, por tal razón, este accidente fue denominado "El Desastre Ecológico de Doñana" (Simón *et al.*, 1998).



Fotografía 1. Superficie afectada por el vertido de Aznalcóllar
Tomado de: <http://edafologia.ugr.es/donana/recursos/lodost.jpg>



Fotografía 2. Vertido tóxico en el río Agrio en las inmediaciones de la presa el día de la ruptura.
Tomado de: <http://edafologia.ugr.es/donana/recursos/vistagen.jpg>

Tabla 1. Cultivos afectados por el vertido de Aznalcóllar

Cultivos	Área (Hectáreas)
Eucaliptos	1225
Cereal y oleaginosas	1193
Pastizales	985
Arrozales	542
Zonas palustres inundadas	485
Frutales y olivares	304
Algodón	220
Vegetación de ribera	78
Graveras	77
Dehesa clara	52
Cultivos hortícolas	43

Adaptado de: Aguilar *et al.* (2000)

Las acciones realizadas el año del accidente se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Acciones implementadas *in situ* en el año en que ocurrió el accidente de la mina de Aznalcóllar

FECHA. AÑO 1998	ACTIVIDADES REALIZADAS
Abril 25	03.30 h. Rotura de la balsa de acumulación de relaves de la empresa Boliden Apirsa. La liberación de 6 millones de m ³ de lodos ácidos con altos niveles de metales. La construcción de un muro para la retención de lodo tóxico en la zona de "Entremuros" en el río Guadiamar (cerca de la Vuelta de Arena).
Abril 26	La construcción de un segundo muro en el límite del Parque Natural de Doñana debido al desbordamiento del anterior.
Abril 27 a Mayo 27	La remoción de la fauna fallecida en el área contaminada: cerca de 30 toneladas de peces, 40 anfibios, 20 aves y 8 mamíferos.
Abril 27 a Mayo 27	La captura de 890 huevos, 14 juveniles y 9 aves para favorecer el crecimiento y recuperación en el Centro de Acebuche.
Abril 28	La prohibición de la pesca en todos los cursos de aguas contaminadas y sus afluentes.
Abril 30	Prohibición de la extracción de especies de mariscos como el camarón y angulas.
Mayo 3	Comienzo de la remoción del lodo tóxico.
Mayo 5	Prohibición de la cosecha de cualquier producto agrícola en la zona contaminada, para alimentación.
Mayo 13	Inicio de la recolección de productos agrícolas en la zona afectada para su destrucción.
Junio 9 – 18	Comienzo de la compra de todos los terrenos afectados por el lodo tóxico.
Junio 23	Prohibición de la recolección o comercialización de crustáceos (<i>Carcinus</i> spp) y de cangrejo palo (<i>Uca tangeri</i>) en el río Guadalquivir y los pantanos adyacentes de la desembocadura del Caño del Yeso.
Julio 24	Inicio del tratamiento a las aguas contaminadas retenidas en la zona de "Entremuros".
Noviembre 6	Prohibición de la caza de aves en las provincias de Sevilla, Huelva y Cádiz.
Diciembre 23	Eliminación de la prohibición de la caza de aves.
Enero 13 de 1999	Inicio del procedimiento de información para el "pasaje verde".

Tomado de: Grimalt *et al.* (1999)

4.3 Contaminación de los suelos

Suelo contaminado es aquel que presenta concentraciones de un elemento superiores a su capacidad de amortiguación, pudiendo producir efectos nocivos sobre la estructura y funcionamiento del ecosistema del que forma parte (Díez, 2006). Sus fuentes de contaminación son tanto naturales (material parental, incendios, erupciones volcánicas) como antrópicas (industria, agricultura, minería, entre otras). A nivel normativo en España, es “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa” (Ley 22/2011).

Las aguas del vertido de la mina de Aznalcóllar, tenían valores de pH entre 2 y 4, debido a la presencia de ácido sulfúrico producto de la oxidación de los sulfuros, lo que permitió que se liberaran, movilizaran, solubilizaran y atenuaran contaminantes tóxicos, como el azufre, el hierro, metales pesados, entre otros (López-Pamo *et al.*, 1999, Simón *et al.*, 1999).

4.3.1 Contaminación Primaria

Al momento del vertido, la contaminación primaria se debió al aporte inicial de metales pesados al suelo, el cual se encontraba seco y agrietado, permitiendo la infiltración masiva de las aguas, mientras que los lodos permanecieron en la superficie, y cierta parte se introdujo en los macroporos del suelo. La mayor parte del Cu, Zn y Cd penetraron en el suelo en fase líquida, mientras que los otros elementos lo hicieron en fase sólida (Simón *et al.*, 1999).

Esta contaminación no fue homogénea, debido a las diferentes características de los suelos como estructura, textura, permeabilidad, porosidad, dinámica del agua, pH, capacidad de cambio iónico, condiciones redox, contenido en carbonato cálcico, sales,

mineralogía de arcillas, materia orgánica, microorganismos y nutrientes. (Aguilar *et al.*, 2000).

4.3.2 Contaminación Secundaria

La contaminación secundaria de los suelos se produjo en el proceso de secado y aireación de los lodos, en el cual los sulfuros se oxidaron a sulfatos. Los sulfatos de Zn, Cd y Cu, que son solubles en agua, se incrementaron de manera significativa en los primeros 10 cm de profundidad (solubilización del 45% del Cu total y el 65% del Zn y Cd) y rápida (los valores más altos se encontraron a los 25 días del vertido), mientras que el incremento de As y Pb soluble fue menos intenso (menos del 2.5% del contenido total pasó a formas solubles) y menos rápido (los valores más altos se alcanzaron a los 40 días del vertido) (Aguilar *et al.*, 2003a).

Debido a la evaporación, las soluciones que contenían metales pesados disueltos se cristalizaron en la superficie de los suelos y lodos, formando costras de sales consistentes en sulfatos solubles en agua (por ejemplo yeso), y óxidos e hidróxidos de hierro, y las precipitaciones alteraron el desarrollo de nuevos minerales, y generaron la elución e infiltración de metales pesados, dando lugar a una mayor contaminación y acidificación de las capas más profundas del suelo (Kraus & Wiegand, 2006).

4.3.3 Contaminación Terciaria

Se produjo en el interior del suelo después de la retirada de la capa de lodo, mediante un fenómeno similar al descrito en la contaminación secundaria. Esta contaminación de los suelos estuvo representada por diferentes elementos reunidos en tres principales grupos (Aguilar *et al.*, 2003b):

- **Grupo I: Elementos contaminantes**

Son aquellos elementos que llegaron con los lodos en altas concentraciones y que tienen altas concentraciones en comparación con los suelos no contaminados: As, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi, Tl y Cd.

- **Grupo II: Elementos no contaminantes.**

Metales que a pesar de encontrarse en el vertido en cantidades mayores a las de los suelos no contaminados, no se han concentrado en los suelos: Ba, Co, Mo, Sn, In y Hg.

- **Grupo III: Elementos no contaminantes.**

Metales que tenían una concentración en el vertido similar o inferior a la que presentaban los suelos inalterados, y sus concentraciones apenas se han modificado en los suelos contaminados: Mn, Cr, Y, Th, Sc, Ni, V y U.

Las contaminaciones más intensas se debieron a Sb, Pb, As, Bi y Cu, encontrados en el grupo I, y los más importantes a nivel ambiental debido a que poseen mayor toxicidad son: Cu, Cd, Pb, As y Zn.

4.3.4 Contaminación por arsénico (As)

El As era un componente importante en los lodos del vertido de la mina de Aznalcóllar y de las partículas en suspensión asociadas a las aguas ácidas (Taggart *et al.*, 2004). El As se puede encontrar de dos formas, en compuestos orgánicos e inorgánicos; estos últimos tienen mayor capacidad de solubilizarse en el agua (Aguilar *et al.*, 2007b).

La precipitación incentivó la infiltración del agua ácida, aumentando la concentración de contaminantes en los suelos afectados por el vertido (Simón *et al.*, 1999). En los suelos donde la penetración de los lodos fue mayor, la concentración de As superó los 1000 mg kg⁻¹. Sin embargo, los lodos se secaron y se airearon en condiciones ambientales normales, produciendo oxidación de sulfuros a sulfatos, bajando el pH y solubilizando los

contaminantes que habían permanecido insolubles en el suelo, lo que generó el incremento de la contaminación (Simón *et al.*, 2009).

4.3.5 Contaminación por Cobre (Cu)

El Cu se encontraba en los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, calcopirita, bornita y enargita y en minerales oxidados como la cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola y la brocantita.

El descenso del pH a causa de la oxidación de los sulfuros a sulfatos, permitió que en algunos sectores contaminados el Cu tuviera concentraciones considerables, ya que se solubilizó el 45% del Cu total (Aguilar *et al.*, 2003a).

4.3.6 Contaminación por Plomo (Pb)

La concentración de Pb en el suelo aumentó en 3.5 veces cuando los sulfuros se oxidaron a sulfatos principalmente en los primeros 20 cm de profundidad del suelo (Aguilar *et al.*, 2003a, Álvarez-Ayuso *et al.*, 2008). El Pb tiene mayor capacidad para formar carbonatos y se tiende a fijar en los minerales de arcilla, hidróxidos y materia orgánica. La distribución del Pb en suelos minerales tiene una correlación positiva con la fracción granulométrica fina, y al aumentar la cantidad de arcilla se incrementan los valores de fondo del Pb en el suelo. El Pb⁺² tiene características geoquímicas similares a los metales alcalinotérreos divalentes, por lo que puede sustituir fácilmente al K, Ba, Sr y Ca, como también a minerales en sitios de adsorción (Kabata-Pendias, 2011).

4.3.7 Contaminación por Zinc (Zn)

La concentración del Zn en los suelos aumentó de manera significativa en condiciones aeróbicas, alcanzando valores de hasta 800 mg kg^{-1} en los residuos, generando un gran riesgo al medio ambiente. El Zn, inicialmente se encontraba como sulfuros insolubles, los cuales al oxidarse se transformaron en sulfatos y Zn^{2+} soluble que presentan una mayor solubilidad en suelos ácidos (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2004, Aguilar *et al.*, 2003a).

A los tres años de efectuadas las medidas de remediación, el 20% de los suelos georeferenciados superaban el nivel máximo permitido para el Zn en suelos agrícolas (1000 mg kg^{-1}) (Simón *et al.*, 2009).

4.4 Criterios para declarar un suelo contaminado

Un suelo será declarado como contaminado cuando se determinen riesgos inaceptables para la protección de la salud humana o, en su caso, de los ecosistemas, debido a la presencia en este de alguna de las sustancias contaminantes recogidas en los anexos V y VI o de cualquier otro contaminante químico (Real Decreto 9/2005).

4.4.1 Niveles de concentración de metales pesados totales.

De acuerdo a los criterios de la Consejería de la Junta de Andalucía (1999), los umbrales para declarar la contaminación de los suelos por los metales pesados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Umbrales propuestos para los metales pesados en estudio (mg kg^{-1}).

Nivel según uso	pH	As	Cu	Pb	Zn
Nivel de Referencia	Acido	20	50	100	200
	Neutro y Alcalino			200	300
Nivel de Intervención para Suelos Agrícolas	Acido	50	300	350	600
	Neutro y Alcalino		500	500	1000
Niveles de intervención para Parques naturales y zonas forestales		100	500	1000	1000
Niveles de intervención para áreas industriales		300	1000	2000	3000

Tomado de: CMAJA (1999)

4.4.2 Niveles tóxicos para metales pesados solubles.

En la Tabla 4 se puede apreciar los niveles tóxicos para los metales pesados en la solución del suelo.

Tabla 4. Límites máximos permitidos (mg kg^{-1}) para las formas solubles de los metales pesados en estudio

ELEMENTO	Límites permitidos (mg kg^{-1})
As	0,04
Cu	0,7
Pb	1
Zn	0,5

Tomado de: Aguilar *et al.* (2003a)

4.4.3 Niveles de referencia para metales pesados biodisponibles

El concepto de metal biodisponible en el suelo, se refiere a aquella fracción metálica en forma química, la cual puede ser tomada por diferentes organismos del suelo o por las plantas (Mench *et al.*, 2000). En la Tabla 5 se muestran los límites máximos permitidos para los metales biodisponibles en el suelo.

Tabla 5. Límites máximos permitidos (mg kg^{-1}) para las formas biodisponibles de los metales pesados en estudio

ELEMENTO	Límites permitidos (mg kg^{-1})
As	2
Cu	200
Pb	20
Zn	150

Tomado de: Aguilar *et al.* (2003b)

4.5 Medidas de remediación de la contaminación

Debido a la contaminación del accidente minero, la Consejería del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y el Ministerio de Medio Ambiente a través de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir, crearon el Plan de Medidas Urgentes para descontaminar los suelos y retirar las tierras contaminadas. Estas acciones se encaminaron a la recuperación ecológica de la cuenca del Guadiamar, que se completó con la declaración del Corredor Verde del Guadiamar como espacio protegido. La creación de este corredor verde, supuso el traslado de fincas agrícolas hacia sitios menos sensibles, eliminación de fincas aisladas como también la eliminación de pozos próximos a los ríos (RAMSAR, 2011).

Las medidas de remediación de la contaminación efectuadas para la recuperación de los suelos tras el vertido se presentan a continuación.

4.5.1 Retirada de lodos

La primera medida de remediación efectuada en los suelos, se realizó en la primavera-verano de 1998, y consistió en la retirada de aproximadamente 7 millones de m³ de lodos y suelo, que fueron llevados a la antigua corta y rellenados por seguridad. Con ello la contaminación se rebajó sensiblemente aunque para las muestras de 0-10 cm siguió quedando por encima de los valores medios que produjo la contaminación inicial; las concentraciones en los horizontes de 10-30 y 30-50 quedaron por debajo, aunque siempre más altos que los de los suelos no afectados por el vertido (Dorronsoro, 2009). La zona afectada se cerró, para delimitar un Corredor Verde que une las marismas del río Guadalquivir con la Sierra Morena, con el fin de realizar la recuperación ecológica (RAMSAR, 2011).



Fotografía 3. Suelos cubiertos con lodo.

Tomado de: Archivo Dpto. de Edafología y Química Agrícola. UGR



Fotografía 4. Suelos después de realizado el retiro de lodos.

Tomado de: Archivo Dpto. de Edafología y Química Agrícola. UGR

4.5.2 Relimpieza

En una segunda etapa realizada en la primavera-verano de 1999, se procedió a la relimpieza de los sectores más contaminados, con la aplicación de encalado generalizado por toda la cuenca afectada y arado de suelos con mezcla del encalante (espuma de azucarera) (Aguilar *et al.*, 2003a). Ordóñez *et al.* (2005) encontraron que la enmienda caliza permitió la inmovilización de metales en los suelos afectados por el vertido, ya que el incremento del pH en una o dos unidades, permitió reducciones de hasta un 50% del contenido de metales solubles en la mayoría de los suelos. Sin embargo, la desigualdad de la contaminación y los diferentes grados de toxicidad en varios puntos, no permitió utilizar la misma cantidad de encalante en todos los suelos.

4.5.3 Adición de enmiendas

En la tercera etapa de la remediación de los suelos llevada a cabo en primavera – verano del año 2000, se volvieron a relimpiar las zonas con mayor concentración de metales pesados, y se añadieron materiales orgánicos y arcillosos ricos en hierro, mediante arado en los primeros 20 cm del primer horizonte de los suelos (Aguilar *et al.*, 2003a).

Con estas medidas se logró disminuir la contaminación por debajo de la alcanzada en la contaminación inicial, pero el As seguía en concentraciones preocupantes en los suelos (Aguilar *et al.*, 2007a).



Fotografía 5. Aplicación de enmiendas orgánicas.

Tomado de: Archivo Dpto. de Edafología y Química Agrícola. UGR

4.5.4 Fitorremediación

En las zonas contaminadas, se realizaron sembríos de gramíneas, arbustos, especies arbóreas y otras plantas nativas con el fin de que contribuyeran a la absorción y acumulación de los metales pesados contenidos en los suelos. Esta medida, no fue tan efectiva debido a que muchas de las plantaciones no lograron desarrollarse, además de no generar una fuerte capacidad de acumulación de contaminantes (Bernal *et al.*, 2007).



Fotografía 6. Sembrío de plantas estabilizadoras en los suelos afectados por el vertido.

Tomado de: Archivo Dpto. de Edafología y Química Agrícola. UGR

5 Materiales y Métodos

5.1 Caracterización de la zona de estudio

La zona afectada se encuentra en el oeste de la provincia de Sevilla, con una distribución de norte a sur, finalizando el cauce del Río Agrio y en la parte media-baja del Río Guadiamar, hasta llegar al Parque Nacional Doñana. Tiene una extensión de aproximadamente 58 km de longitud y 500 m de anchura media. Sus coordenadas son entre 37°30' y 37°00' de latitud norte y los 6°20' de longitud oeste. En esta zona se encuentran nueve de los municipios donde Aznalcázar, seguido por Sanlúcar la Mayor y Villafranco del Guadalquivir que fueron los más afectados por el vertido (Aguilar *et al.*, 2003b).

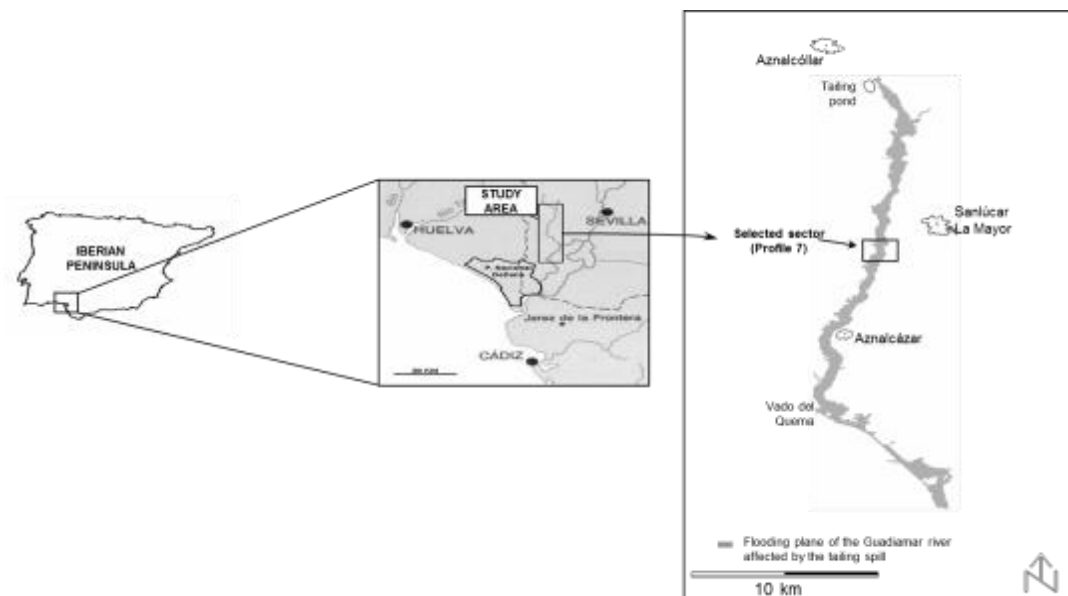


Figura 2. Localización del área de estudio: Perfil 7, sector Puente de las Doblas

5.1.1 Clima

El clima es xérico, caracterizado por tener veranos calurosos y secos e inviernos fríos y húmedos, y con una sequía estival bien diferenciada. Durante 6 meses al año la evapotranspiración supera a la precipitación. La temperatura media anual es de aproximadamente 17,7°C, y las temperaturas medias de los meses más fríos no bajan de los 10°C. La precipitación media anual es de 630 mm y la evapotranspiración potencial de 975 mm (Aguilar *et al.*, 2003b, Dorronsoro *et al.*, 2002).

5.1.2 Vegetación

En la zona existían dos tipos de ambientes, uno de ellos eran los terrenos agrícolas que predominaban con un 60% del total del área, y estaban representados por cultivos de herbáceas, frutales y arrozales; los pastizales que eran exclusivos para la ganadería con altas extensiones (13% del área total). En las zonas de vegetación natural (27%), predominaban los pastos, eucaliptos y vegetación de ribera.

Las especies arbóreas y arbustivas que son nativas de la zona y que se encuentran en mayor proporción son los fresnos (*Fraxinus angustifolia Vahl.*), álamos (*Populus alba L.*), chopos (*Populus nigra L.*), olmos (*Ulmus minor Mill.*) y sauces (*Salix purpurea L.* y *Salix atrocinerea Brot.*); como también especies relacionadas con el bosque mediterráneo. También aparecen dehesas que se caracterizan por la presencia de encinas (*Quercus ilex L.*) y alcornoques (*Quercus suber L.*) como especies principales, que cuentan una cubierta variable sobre el pastizal natural. Así mismo, en el sitio suele presenciarse especies leñosas indicadoras de degradación del bosque, tales como piruétano (*Pyrus bourgaeana Decne.*), retama (*Retama sphaerocarpa L.*), torvisco (*Daphne gnidium L.*) y mejorana (*Thymus mastichina L.*) entre otras.

En las zonas de ribera, la vegetación se caracteriza por un bosque débil en galería, donde aparecen especies introducidas que poseen crecimiento rápido como el eucalipto

(*Eucaliptus sp.*) o el chopo híbrido (*Populus x canadensis Moench.*) (Aguilar *et al.*, 2003b).

5.1.3 Relieve

El relieve depende del cauce fluvial de los ríos que se encuentran en la zona. Se encuentra que hay pocas variaciones, ya que en la parte más septentrional su altitud es de 45 m.s.n.m, mientras que en la parte baja (cerca al Parque Nacional Doñana) las altitudes son entre 2 y 3 m.s.n.m (Aguilar *et al.*, 2003b).

5.1.4 Geología

Su ubicación se centra en la parte suroccidental de la cuenca del Guadalquivir y se constituye por sedimentos Neógeno-Cuaternarios. Se incluye en un área comprendida entre las zonas Subbética, en su límite meridional y el Paleozoico de la meseta que aparece justo en el borde norte de la zona de estudio.

La red fluvial que interactúa, tiene sucesivos cambios en el nivel de base, originando una serie de terrazas a diferente altura y depósitos aluviales. En la parte más baja o marisma se encuentran zonas de llanura de inundación, donde predominan los sedimentos terrígenos muy finos que se asocian a márgenes antiguos de la red fluvial de Guadalquivir (Aguilar *et al.*, 2003b).

5.1.5 Suelos

Los suelos afectados en su mayoría son poco desarrollados y ligados al régimen fluvial con aportes continuos, y con una influencia antrópica muy importante representada por la actividad agropecuaria. Los suelos de esta zona son Fluvisoles calcáricos y eútricos (FAO, 1990), unidos a otros que ocupan menor extensión como los Luvisoles cálcicos y crómicos, Vertisoles cálcicos, Regosoles calcáricos y Cambisoles calcáricos y vérticos

(C.S.I.C.-I.A.R.A., 1989). En la parte discal de la cuenca, asociados a las zonas de marisma, aparecen Fluvisoles calcáricos y/o gípsicos (Simón *et al.*, 1998).

A. Fluvisoles

Estos suelos se encuentran en las márgenes de los ríos Guadalquivir y sus principales afluentes. Se constituyen por materiales jóvenes poco transformados que pueden inundarse en épocas lluviosas. Su estructura es grumosa y poseen buena porosidad y aireación. El contenido en carbonato cálcico varía desde el 0% al 20% de los Fluvisoles eútricos a los calcáricos. El pH varía desde ligeramente ácido hasta francamente alcalino y el contenido en materia orgánica del 0,6% a 2,5%. Generalmente están cultivados con cultivos de regadío, como frutales, naranjas, hortícolas, etc. (CMAJA, 1999).

5.1.6 Hidrología

El río Agrio es el principal afluente del río Guadiamar y éste, a su vez, desemboca en el río Guadalquivir en su margen derecha. El Agrio se encontraba embalsado en una presa cercana a la mina en la parte de arriba, ya que sus aguas las usaban para el proceso de extracción de mineral, provocando así una fuerte alteración de su régimen hidrológico.

El río Guadiamar alimenta la marisma y al Guadalquivir, por medio de unos canales llamados caños y por desbordamiento.

El área del río Guadiamar es de aproximadamente 1878 km², con un volumen medio anual de 209 hm³. El caudal máximo (en promedio 13 m³/s) se da entre los meses de Enero a Marzo, mientras que el mínimo se genera entre Junio y Octubre (no supera los 3 m³/s) (Aguilar *et al.*, 2003b).

5.2 Muestreo de suelos

El muestreo de suelos fue realizado por los investigadores del departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada (España) a los diez años de ocurrido el accidente en el “Puente de las Doblas” en Sevilla, España, que se encuentra a unos 300 metros de la puerta sur de la salida del Corredor verde del Guadiamar, en la margen derecha del río (perfil 7).

Realizaron una calicata de 2x1 m para el suelo contaminado, y para los demás suelos (remediado y no contaminado) fueron de 1x1 m aproximadamente. La toma de muestras se realizó por profundidades en cada tipo de suelo y teniendo en cuenta la descripción macromorfológica de campo y la aparición de las diferentes capas de contaminación u horizontes edáficos. Dentro de cada calicata, el perfil de suelo se muestreo por triplicado en secciones paralelas y según la misma distribución de profundidades. Se tomaron entre 50 -100 gramos de muestra en todos los casos.

- **Suelo Contaminado (SC): Coordenadas UTM: 29S 0745430 – 4141952**

Este suelo posee las siguientes características:

- Capa de lodo (espesor variable de 1 a 4 cm)
- Capa 10YR 9/1: Capa blanca de alteración intensa (de 2 a 3 cm de espesor).
- Capa 2.5YR 4/6: Capa roja de alteración (hasta los 28 cm de profundidad)
- Capa 2.5YR 5/4: Capa pardo rojiza (hasta los 80 cm de profundidad)
- Suelo “aparentemente” no afectado (> 80 cm de profundidad)

Para el muestreo se separó el lodo y la capa blanca.



Fotografía 7. Muestreo sistemático en suelo contaminado, perfil 7

El proceso de contaminación alteró por completo la distribución original de horizontes, los cuales tenían la siguiente secuencia original:

- Horizonte superficial tipo Ah (rico en materia orgánica)
- Horizontes sub-superficiales tipo C (material original, aluvial, poco alterado)

- **Suelo Remediado (SR): Coordenadas UTM: 29S 0745436 – 4141620**

Este suelo tiene tres tipos de horizontes:

- Horizonte 7.5YR 4/2: Horizonte pardo oscuro (0 a 7 cm), que corresponde a un horizonte tipo Ah (acumulación de materia orgánica)
- Horizonte 10YR 5/3: Horizonte pardo (de 7 – 20-25 cm). En este horizonte aparecen restos de una capa irregular de material rojizo y arcilloso (restos de enmiendas ricas en óxidos de hierro). Éste es un horizonte antrópico, generado por aporte y enterramiento de materiales aportados en la enmienda.
- Suelo aparentemente no afectado (>25 cm de profundidad), horizonte C.



Fotografía 8. Muestreo en suelo remediado, perfil 7

▪ **Suelo No Contaminado (SNC): Coordenadas UTM: 29S 0745303 – 4141578**

El SNC es aquel que no fue afectado por la contaminación, donde sus propiedades físicas y químicas se tomaron de referencia para estudiar el grado de afectación de los suelos. Este tiene características semejantes al suelo remediado, pero se encuentra en el tercer nivel de la terraza fluvial, con una secuencia de horizontes de tipo Ah a C.



Fotografía 9. Muestreo en suelo no contaminado, perfil 7

En base a la descripción macromorfológica de los perfiles de suelos, se seleccionaron muestras discretas en profundidad. Dos muestras dentro de la zona de máxima influencia de la contaminación (0 – 1 y 4 – 5 cm), dos muestras dentro de la zona de alteración intermedia (10 – 15 y 40 – 50 cm).

Las muestras de suelo se encontraban almacenadas en bolsas plásticas oscuras, en el laboratorio de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada, España.

5.3 Determinación de propiedades físico-químicas del suelo y contenido de elementos contaminantes.

Las muestras de suelo se encontraban secas al aire y tamizadas a 2 mm. Todas las determinaciones analíticas se realizaron sobre la fracción de tierra fina, para determinar el contenido de metales pesados, las muestras fueron molidas (< 2 mm) en mortero de bolas. Las técnicas y metodologías utilizadas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Técnicas y Metodologías analíticas

TIPO DE ANÁLISIS	ANÁLISIS	METODOLOGÍA	EQUIPO	REFERENCIA
FÍSICO	Textura	Pipeta de Robinson		Loveland & Whalley, 1991
	Mineralogía	polvo cristalino desorientado	Difracción de Rayos X	Martín, 2004
QUÍMICO	pH	Relación 1:2.5 y 1:10 (suelo:agua)	Crison pH/mV meter dig 501	USDA, 1999
	CE	Relación 1:10 (suelo:agua)	CRISON mod. 522	
	Carbono Total	Combustión seca a 1100°C	LECO-SC32	Barahona, 1984
	Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	Medida de CO ₂ desprendido al reaccionar los carbonatos del suelo con HCl 1:1	Calcímetro de Bernard	

Continuación Tabla 6. Técnicas y Metodologías analíticas

TIPO DE ANÁLISIS	ANÁLISIS	METODOLOGÍA	EQUIPO	REFERENCIA
QUÍMICO	Carbono Orgánico	C total – C inorgánico		
	CIC	Acetato de sodio 1N a pH 8.2	Espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN SpectrAA 220FS.	USDA-SCS, 1972
	Formas de Fe y Mn libre	Solución de citrato de sodio y ditionito sódico a pH 7.0		Holmgren, 1967
	Formas de Fe y Mn amorfo	Solución de ácido oxálico y oxalato amónico a pH 3.		Schwertmann, 1964
	As, Cu, Pb y Zn total	Digestión ácida (HNO ₃ +HF) en microondas y medición.	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS):Espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000A	
	As, Cu, Pb y Zn soluble	Extracto, relación agua:suelo (1:10) y acidificación con HNO ₃ concentrado. ICP-MS		Sposito <i>et al.</i> , 1982
	As, Cu, Pb y Zn biodisponible	Suspensión suelo: EDTA (1:10). EDTA 0.05M a pH 7.0		Quevauviller <i>et al.</i> ,1998

5.4 Ensayos de toxicidad

La importancia de realizar bioensayos radica en que éstos proporcionan una medida más directa de la toxicidad ambiental de sitios contaminados, reflejando una integración de las variables ambientales y los contaminantes (Kungolos *et al.*, 2004) de los cuales, las formas solubles de los metales pesados podrían tener una mayor importancia debido a su capacidad de movilizarse dentro del ecosistema y acumularse en los organismos.

La posible toxicidad de los metales pesados presentes en las soluciones de los suelos (SNC, SC y SR) fue evaluada mediante la realización de bioensayos de toxicidad con *Vibrio fischeri* y con *Lactuca sativa*, efectuados en el laboratorio del Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada.

5.4.1 Bioensayo con *Vibrio Fischeri*

El ensayo biológico con la bacteria *Vibrio fischeri* se realizó según la modificación del protocolo descrito para Microtox® *Basic Test for Aqueous Extracts* (Martín *et al.*, 2010), y basado en la medida de la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, en el equipo MICROTOX 500, según normas UNE-EN ISO 11348-1, 2, 3; ASTM D5660.



Fotografía 10. Equipo MICROTOX 500

Tomado de: Antúnez, 2010

La bacteria marina fue reconstituida con el uso de una solución reconstituyente facilitada por Azur Environmental; luego se colocaron 500 μ l de los extractos solubles de cada una de las muestras de suelo (SC, SNC y SR), en las cubetas dispuestas en la incubadora y, junto a cada una de ellas, una cubeta control (500 μ l de NaCl 3.5 %). Una vez inoculados los 10 μ l de la bacteria en los controles se procedió a medir la luz que emitieron y se registró como la intensidad del control en el tiempo cero (I_0). Luego, 500 μ l de cada solución problema se transferirá a su cubeta control correspondiente a intervalos de

tiempo de 20 segundos. La luminiscencia se midió a los 5 y a los 15 minutos (I_5 , I_{15} , respectivamente), con el equipo Microtox 500.

Para estas mediciones se calcularon dos porcentajes de inhibición de luminiscencia a los 5 minutos (Inh_5) y a los 15 minutos (Inh_{15}), por medio de las siguientes expresiones:

$$Inh_5 = 100 * \left(\frac{I_5}{I_0} \right)$$

$$Inh_{15} = 100 * \left(\frac{I_{15}}{I_0} \right)$$

donde:

Inh_5 e Inh_{15} son porcentajes de inhibición de luminiscencia a los 5 y 15 minutos, respectivamente.

Posteriormente, se calcula la reducción de la luminiscencia con respecto al control (VfR), según la siguiente formula:

$$VfR = [(Inh_5 - Inh_C)/(100 - Inh_C)] * 100$$

$$VfR = [(Inh_{15} - Inh_C)/(100 - Inh_C)] * 100$$

donde:

Inh_5 y Inh_{15} es el porcentaje de reducción de la luminiscencia a los 5 y 15 minutos respectivamente en la muestra, y Inh_C es el porcentaje de reducción de la luminiscencia a los 15 minutos en el control. Los valores varían entre 0, para las muestras que no presentan toxicidad, y 100, para las muestras que presentan una toxicidad máxima.

La toxicidad se expresó como porcentaje de reducción de la luminiscencia con respecto al control (agua destilada), y los valores obtenidos se clasifican en los siguientes rangos:

- a) Toxicidad baja: < 25%,
- b) Toxicidad moderada: 25 a 50%,
- c) Toxicidad alta: 50 a 75%, y
- d) Toxicidad muy alta: > 75%.

Los valores < 0 indican la estimulación de la luminiscencia (hormesis) (Martín *et al.*, 2010).

5.4.2 Bioensayo con *Lactuca Sativa*

Este ensayo biológico se realizó según el protocolo de la OECD (2003) y las recomendaciones de la U.S. EPA (1996). Las semillas de lechuga son de la especie *Lactuca sativa* var. *Larga rubia-galaica*.

Dentro de cada placa de Petri se colocó un papel de filtro del mismo tamaño de la placa, y se agregaron 5 ml del extracto soluble de cada una de las muestras de suelo (suelos contaminado, remediado y no contaminado). Luego se colocaron en cada placa 15 semillas de Lechuga (*Lactuca sativa*). Todas las placas con el total de muestras y sus respectivas repeticiones fueron colocadas dentro de bolsas plásticas para reducir el riesgo a desecación dentro de la incubadora en la que permanecieron durante 120 horas (5 días) a una temperatura de 24°C. Luego del periodo de incubación se determinaron los siguientes parámetros:

- Número de semillas germinadas.
- Elongación radicular.

Los resultados para cada muestra se expresan como porcentaje de variación respecto al control. Posteriormente se calcula la reducción de la elongación radicular respecto al control (LsR), según la siguiente fórmula:

$$LsR = -[(ER_M - ER_C)/ER_C] * 100$$

donde:

ER_M es la elongación radicular (cm) de la muestra, y ER_C es la elongación radicular (cm) del control.

La toxicidad se expresa como porcentaje de reducción con respecto al control (agua destilada), y los valores obtenidos se clasifican en los siguientes rangos:

- a) Toxicidad baja: < 25%,
- b) Toxicidad moderada: 25 a 50%,
- c) Toxicidad alta: 50 a 75%, y
- d) Toxicidad muy alta: > 75%.

5.5 Diseño experimental

5.5.1 Evaluación de suelos

El diseño experimental para el ensayo, se asemeja a un “Completamente al Azar” (CAA), donde los tratamientos corresponden a una estructura factorial, representado por 3 tipos de suelos (SNC, SC y SR) a diferentes profundidades de muestreo y tres repeticiones.

i. Factores

- Profundidades
- Suelos (SNC, SC y SR)
- Suelo*profundidad

ii. Unidad experimental

Las unidades experimentales representan cada una de las capas de suelo, rango de profundidades o suelos donde se tomaron las muestras para cada calicata.

iii. Modelo estadístico

$$Y_{ijk} = \mu + S_i + H_{j(i)} + \varepsilon_{ijk}$$

Donde,

Y_{ijk} : Variable de respuesta

μ : Media general del experimento

τ_i : Efecto del suelo i

H_j : Efecto de la profundidad j dentro del suelo i

ϵ_{ijk} : Error experimental asociado al tratamiento k en el profundidad j dentro del suelo i

iv. Hipótesis

H_0 : Hipótesis nula: $\mu_i = \mu_j$

Entre tratamientos no hay diferencias significativas en las variables estudiadas.

H_a : Hipótesis alterna: $\mu_i \neq \mu_j$

Entre tratamientos hay diferencias significativas en las variables estudiadas.

5.5.2 Análisis de datos

Inicialmente, se realizó un análisis preliminar de los datos para detectar posibles errores (media, mediana, desviación típica, máximo, mínimo, etc.). La normalidad se verificó con el test de Kolmogorov-Smirnov, indicando que todos los datos (físico-químicos y biológicos) son normales. Por tanto, se realizó un análisis de la varianza de un factor (ANOVA), para todos los factores (entre suelos, profundidades y suelo*profundidad).

Como método de comparaciones múltiples se aplicó el test de Tukey (teniendo en cuenta la normalidad, homogeneidad de varianza, aleatoriedad e independencia de los datos). Con el fin de analizar la influencia de las propiedades de los suelos sobre la solubilidad y

toxicidad del As, Cu, Pb y Zn, se realizaron correlaciones de Pearson y regresiones lineales modelizadas (paso adelante). Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (ACP) entre las diferentes propiedades y las extracciones de los metales y los resultados de los bioensayos. Todos estos análisis fueron realizados con un nivel de confianza >95%. Para el análisis estadístico se utilizó el paquete SPSS 20.0 (SPSS Inc., Chicago, USA).

6 Resultados y Discusión

6.1 Caracterización de los suelos

De acuerdo a los análisis estadísticos ANOVA y post hoc de Tukey ($p < 0,05$), los suelos presentan diferencias significativas en cuanto al contenido de Arena (A), Limo (L) y Arcilla (Ar), aun cuando el SR y el SNC tienen la misma clasificación textural (Franco Arenosa) (Tabla 7). El mismo resultado se encuentra entre la comparación entre profundidades y suelos*profundidad (Anexo A.3).

Tabla 7. Distribución del tamaño de partículas en los suelos (Media).

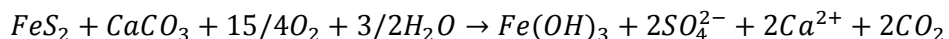
Perfil	Profundidad (cm)	ID	% A	% L	% Ar	Clasificación Textural
SC	0-1	1	18,90	51,60	29,50	Franco Arcillo Limoso
	4-5	2	18,40	48,30	33,30	Franco Arcillo Limoso
	10-15	3	21,20	46,10	32,70	Franco Arcilloso
	40-50	4	48,11	27,36	24,53	Franco Arcillo Arenoso
SR	0-1	5	59,57	22,26	18,17	Franco Arenoso
	4-5	6	65,34	22,35	12,30	Franco Arenoso
	10-15	7	63,28	22,53	14,20	Franco Arenoso
	40-50	8	71,55	19,24	9,21	Franco Arenoso
SNC	0-1	9	62,71	30,05	7,24	Franco Arenoso
	4-5	10	63,99	29,04	6,97	Franco Arenoso
	10-15	11	69,42	24,36	6,22	Franco Arenoso
	40-50	12	68,08	24,31	7,62	Franco Arenoso

A: Arena; L: Limo; Ar: Arcilla

La clasificación textural del SC es Franco Arcillo Limosa hasta los 5 cm de profundidad, y presenta variaciones en su textura a partir de los 10 cm de profundidad, lo cual podría justificarse porque el suelo está desarrollado a partir de un material aluvial (llanura de inundación), caracterizado por la alternancia de capas de diferente granulometría, en función de la energía de la inundación. Estas variaciones texturales en profundidad son características de los suelos asociados a las terrazas jóvenes de los ríos.

Las propiedades químicas y mineralógicas de los suelos se muestran en el Anexo A.1 y Anexo A.2, respectivamente. El estudio comparativo de las propiedades químicas (ANOVA y pruebas post hoc de Tukey ($p < 0,05$) (Anexo A.4), muestra que los contenidos de Fe y Mn, libre y amorfo, tienen diferencias significativas entre suelos, entre profundidades y suelo*profundidad. La comparación entre profundidades de cada suelo, determinó que sólo existen diferencias en el SC. No obstante, esto se debe a que en el SR el hierro fue añadido como medida de remediación para retener el alto contenido de metales pesados en el suelo (en especial As), el cual se ha distribuido uniformemente por todo el perfil, mientras que en el SC su presencia y concentración desigual se debe principalmente al vertido (Aguilar *et al.*, 2000).

El contenido de CaCO_3 presenta diferencias significativas entre suelos y entre profundidades. De acuerdo a la comparación de medias de Tukey, se presentan dos grupos de medias, el primero representado por el SC y el segundo por el SR y el SNC. En el SR, el contenido de CaCO_3 se incrementó ligeramente como consecuencia de la adición de espuma de azucarera en los primeros 15 cm de profundidad como medida de remediación (Aguilar *et al.*, 2003a), mientras que en el SC éstos fueron eliminados debido a las condiciones ácidas del medio. Dicha reacción se muestra a continuación (Martín *et al.*, 2008):



Se presentan diferencias significativas en el pH del suelo (pHS) ($p < 0,05$) entre suelos, profundidades y suelo*profundidad, y de acuerdo a la comparación de Tukey, entre

suelos se generan dos grupos donde el primero está representado por el SC, y el segundo por el SR y el SNC.

El SC presenta variaciones en todas las profundidades, teniendo un mayor valor de pH en los primeros cm de profundidad (0 – 5 cm), disminuyendo a los 10 – 15 cm, e incrementándose de nuevo a partir de los 40 cm de profundidad, lo cual podría atribuirse a la textura y/o a la contaminación generada por los sulfatos solubles eluviados (Kraus & Wiegand, 2006) (Figura 3).

El pH del suelo (pHS) del SR, disminuye a medida que se incrementa la profundidad, siendo extremadamente ácido a los 40 - 50 cm de profundidad, lo cual se le puede atribuir a la posible presencia de sulfatos provenientes del vertido.

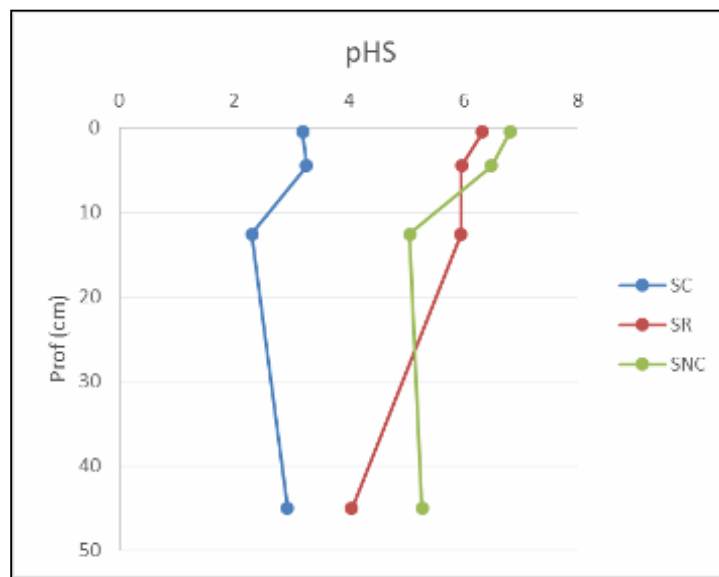


Figura 3. Comportamiento del pH del suelo vs la profundidad (cm) de los suelos.

Los contenidos de carbono total (CT) y de carbono orgánico (CO) no difiere entre suelos, pero si lo hacen entre profundidades y suelo*profundidad ($p < 0,05$). En el SC presenta variaciones en sus profundidades, pudiendo estar relacionado con su clasificación textural, ya que el franco arcillo limoso puede llegar a incorporar mayor contenido de éste que los suelos arenosos.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), es media para el SC y el SR, y es baja para el SNC, a partir de los 4 cm de profundidad; y se presentan diferencias significativas entre suelos, profundidades y suelo*profundidad ($p < 0,05$).

La mineralogía de los suelos, que incluye cuarzo, feldspatos, filosilicatos, jarosita y yeso, presentan diferencias significativas entre suelos, profundidades, suelo*profundidad ($p < 0,05$). Sin embargo, el contenido de jarosita y yeso es nulo en la mayoría de las profundidades del SNC y el SR.

De acuerdo a las propiedades relacionadas con la solución del suelo (Tabla 8), el pH de la solución del suelo (pHW) y la conductividad eléctrica (CE) presentan diferencias significativas entre suelos, profundidades, suelo*profundidad ($p < 0,05$). El pHW del SNC es neutro en el primer centímetro, y a medida que se profundiza se hace moderadamente ácido. En el SC, es extremadamente ácido, mientras que en el SR es moderadamente ácido, excepto a los 40 - 50 cm donde es extremadamente ácido (USDA, 1998), y posiblemente debido a la infiltración de los sulfuros y su oxidación a sulfatos (lo que provoca acidificación del medio), y a que el poder restaurador de las enmiendas no ha alcanzado esa profundidad.

La conductividad eléctrica de la solución del suelo (CE) es elevada en el SC, siendo mayor entre los 4 - 5 cm, superando los valores obtenidos en los otros dos suelos, en tanto que el SR no presenta diferencias significativas con el SNC. La alta CE en el primer centímetro de profundidad en el SR se puede atribuir a la posible presencia de sales de sulfatos (contaminación secundaria) (Clemente *et al.*, 2003).

Tabla 8. Caracterización de la solución del suelo (Media).

Perfil	Profundidad (cm)	ID	pHW	CE
SC	0-1	1	3,34	2935
	4-5	2	3,46	3145
	10-15	3	2,51	2645
	40-50	4	3,02	2660
SR	0-1	5	6,47	394,50
	4-5	6	6,19	76,57
	10-15	7	6,11	38,25
	40-50	8	4,19	13,45
SNC	0-1	9	6,88	140,95
	4-5	10	6,53	89,77
	10-15	11	5,28	5,05
	40-50	12	5,37	40,45

pHW: pH de la solución del suelo (1:10); CE: Conductividad eléctrica de la solución del suelo ($\mu\text{S}/\text{cm}$) .

6.1.1 Relación entre las propiedades edáficas

A. Suelo no contaminado (SNC)

La CIC tiene una correlación altamente significativa con el pHS, el pHW, el CT, CO, los feldspatos y las formas de Mn ($p < 0,01$) (Anexo B.1). Estas variables aportan cargas negativas al medio mediante procesos de disolución, hidrólisis y meteorización, promoviendo el intercambio catiónico en el suelo.

El pHS y el pHW son modificados por la presencia de minerales primarios y secundarios como los feldspatos y los filosilicatos, la presencia de sales (CE), las formas de manganeso ($p < 0,01$), el CT y CO ($p < 0,05$).

La CE presenta correlación positiva con el CT, y con los feldespatos ($p < 0,01$), los cuales al disolverse liberan iones como potasio, sodio o calcio en la solución del suelo (Besoain, 1985; Jordán, 2009-2010).

El CO presenta correlación con las formas de manganeso ($p < 0,01$), donde la interacción con este último, permite la regulación de la lixiviación, la densidad aparente y la macroporosidad del suelo (Stavi *et al.*, 2008).

Los feldespatos presentan correlación con el pHS, pHW, los filosilicatos, Mno ($p < 0,01$), el CT, CO, y con el Mnd ($p < 0,05$). El pH participa en la meteorización de los minerales, ya que los H^+ reemplazan los cationes estructurales superficiales, y pueden afectar los productos mineralógicos que se generan durante la meteorización (Besoain, 1985).

B. Suelo contaminado (SC)

El pHS tiene correlación positiva con el pHW y negativa con la jarosita ($p < 0,01$), que se explica por los productos generados por la oxidación y la hidrólisis de la pirita (Ordoñez *et al.*, 2007). De acuerdo a la regresión lineal modelizada, las variables que más contribuyen al pHS son:

$$pHS = 0,978pHW - 5,855E^{-006}Feo - 0,029CIC + 0,499$$

$$R = 0,999R^2 = 0,998 \quad p < 0,05$$

La CIC de este suelo, depende principalmente del contenido de manganeso amorfo, contenido de arcillas y filosilicatos (ilita) teniendo como ecuación de regresión:

$$CIC = -0,031Mno - 0,342Ar - 1,275Filosilicatos + 34,771$$

$$R = 0,970 \quad R^2 = 0,941 \quad p < 0,05$$

Los feldespatos, presentan correlación negativa con el yeso y positiva con los filosilicatos ($p < 0,01$) y su modelo de regresión se muestra una relación negativa con la CIC. Los feldespatos son minerales parentales fundamentales de los que se forman especialmente

las arcillas por su meteorización, y durante este proceso, los cationes liberados juegan un papel importante como cationes de cambio o de entre capas (Besoain, 1985).

$$FELDESPATOS = 2,315Filosilicatos - 0,524CIC - 0,001Feo + 23,706$$

$$R = 0,999 \quad R^2 = 0,999 \quad p < 0,05$$

El CO presenta una alta correlación con el Fed ($p < 0,01$), y su regresión incluye las arenas y los feldespatos. Las arcillas que se forman durante el proceso de meteorización de los feldespatos junto con el hierro, tienen una alta capacidad de retención de materia orgánica, protegiéndola de la descomposición (Juárez *et al.*, 2006).

$$CO = 2,022E^{-005}Fed + 0,068A - 0,011Feldespatos - 1,088$$

$$R = 0,994 \quad R^2 = 0,989 \quad p < 0,05$$

Algunas de estas propiedades pueden estar enmascarando la contaminación potencial propia en el suelo, como es el caso del Fe y de la CE, ya que cuando ocurrió la contaminación primaria y secundaria, los sulfuros se oxidaron a SO_4^{2-} incrementando la CE, y el Fe^{2+} liberado, en presencia de carbonatos y pH superior de 4,5, pudo precipitar como hidróxido, conduciendo a la acidificación del medio, a la hidrólisis parcial de los silicatos (feldespatos, filosilicatos), la movilización de los metales pesados asociados a la pirita (Martín *et al.*, 2008).

C. Suelo remediado (SR)

Las correlaciones de Pearson (Anexo B.3), muestran que la CIC tiene una relación significativa con el pHS, el pHW, CO y las formas de manganeso ($p < 0,01$), y en el modelo de regresión lineal se incluye el hierro amorfo.

$$CIC = 19,355pHS - 16,229pHW - 0,001Feo + 3,769$$

$$R = 0,993 \quad R^2 = 0,987 \quad p < 0,05$$

El pHS y el pHW está correlacionado con el CO, CaCO₃, y las formas de manganeso ($p < 0,01$), indicando que el CaCO₃ añadido como medida de remediación, está neutralizando la acidez, y con la participación del hierro está disminuyendo la contaminación del suelo. No obstante, la capa ácida presente entre los 40 – 50 cm de profundidad indica que los materiales añadidos a este suelo (enmiendas orgánicas, encalantes y materiales ricos en óxidos de hierro), no han sido suficientes para neutralizar el potencial ácido generado por la oxidación de los sulfuros.

$$pHS = 0,856pHW + 4,742E^{-005}Feo + 0,045CE - 0,187$$

$$R = 1,00 \quad R^2 = 1,00 \quad p < 0,05$$

La CE tiene correlación con el yeso ($p < 0,01$), el cual se formó, junto con las sales complejas de sulfatos de Fe, Al, Zn, Ca y Mn y oxihidróxidos de Fe, por la acción de la acidez de la solución del suelo sobre los minerales de la fracción de arcilla (filosilicatos) (Dorronsoro *et al.*, 2002).

$$CE = 94,536YESO - 163,918pHW + 3,251L - 337,938$$

$$R = 0,959 \quad R^2 = 0,920 \quad p < 0,05$$

6.2 Metales Pesados

6.2.1 Concentración de metales pesados totales

Las concentraciones totales de As, Cu, Pb y Zn en los suelos se muestran en el Anexo C.1. El estudio comparativo de éstas, se realizó mediante Anova de 1 factor, indicando que existen diferencias significativas entre los suelos y entre profundidades. El análisis de suelo*profundidad del SC no presenta diferencias significativas, sólo las presenta para el Cu (Anexo D.1).

Las comparaciones de Tukey ($p < 0,05$), entre suelos muestran que las medidas de remediación no han sido efectivas para el contenido de CuT, ya que no se presentan diferencias significativas entre el SC y el SR.

Las concentraciones totales de metales totales en el SNC (AsT, CuT, PbT y ZnT) no superan los niveles de intervención de suelos agrícolas y de parques naturales y zonas forestales, y se mantienen por debajo de los valores encontrados en el suelo contaminado y remediado (CMAJA, 1999).

En el SC, la concentración de AsT en los primeros 50 cm de profundidad, supera ampliamente los niveles de intervención para suelos agrícolas y parques naturales y en consecuencia es importante que se mantenga el uso de suelo para parques naturales y zonas forestales, y la prohibición de la caza y el pastoreo. El ZnT y el PbT superan el nivel de intervención para suelos agrícolas, en el primer centímetro y en todas las profundidades, respectivamente, pero no superan el de parques naturales. El Cu presenta concentraciones muy inferiores a las establecidas en los niveles de intervención mencionados anteriormente (Figura 4).

En el SR, las concentraciones de los metales pesados son superiores a los valores de fondo, y aun cuando la del As sobrepasa el nivel crítico de suelos agrícolas hasta los 15 cm, ninguna de ellas supera el nivel de intervención de parques naturales a ninguna profundidad (CMAJA, 1999) (Figura 4).

El mayor contenido de los metales en el SR respecto al SNC, puede deberse a una posible contaminación residual generada por la oxidación de los lodos, que alteran algunas de las características de los suelos (Martín *et al.*, 2008), lo cual podría indicar que persiste el riesgo de contaminación potencial.

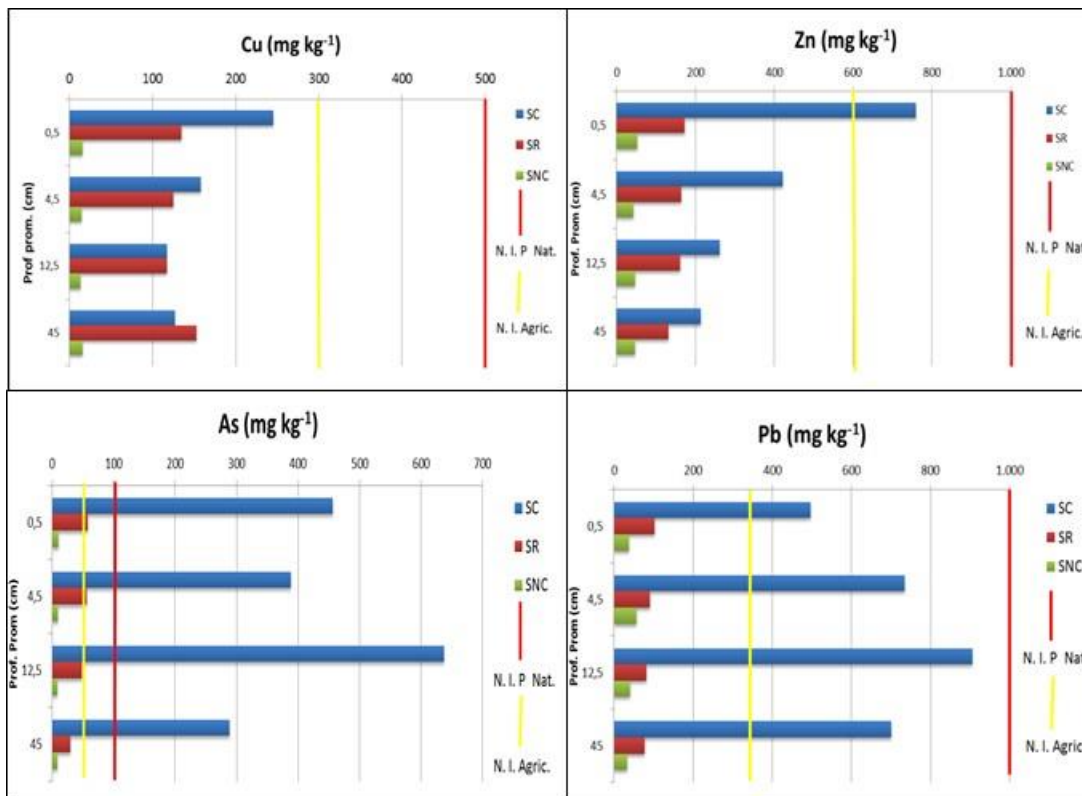


Figura 4. Concentraciones de elementos totales (mg kg^{-1}) respecto al nivel de intervención para parques naturales y de suelos agrícolas.

6.2.2 Relación metales pesados totales - propiedades edáficas.

A. Suelo no contaminado (SNC)

En el SNC, sólo el AsT tuvo correlaciones significativas, presentándolas con el CO, CT y las formas de Mn ($p < 0,01$).

B. Suelo contaminado (SC)

En el SC, el CuT y el ZnT tienen correlación positiva con las formas de manganeso ($p < 0,01$), las cuales influyen sobre su estado en el suelo (Kabata-Pendias, 2011). En el modelo de regresión lineal modelizada, el CuT está relacionado con el Mn_o y el

contenido de Ar, ya que tienden a regular la infiltración de las soluciones cargadas con este contaminante. El ZnT está relacionado con el yeso, CIC, jarosita y el limo.

$$CuT = 1,194Ar + 1,016Mno + 27,710$$

$$R = 0,999 \quad R^2 = 0,999 \quad p < 0,05$$

$$ZnT = 18,751YESO - 55,563CIC - 22,280JAROSITA - 1,738L + 950,587$$

$$R = 0,999 \quad R^2 = 0,999 \quad p < 0,05$$

El AsT está correlacionado con el CO y el Fed ($p < 0,01$). El CO pudo movilizar el As adsorbido por los óxidos de hierro, en dichas condiciones (Bauer y Blodau, 2006; Wang y Mulligan, 2009; Zhu *et al.*, 2011; Dobran y Zagury, 2006). El Fe y el As fueron liberados durante la oxidación de la arsenopirita (AsFeS), incrementando sus concentraciones en el suelo (Aguilar *et al.*, 2003b; Hartley *et al.*, 2004).

$$AsT = 0,013Fed - 244,407 \quad R = 0,884 \quad R^2 = 0,781 \quad p < 0,05$$

Se presenta una correlación negativa entre el PbT y el Mno, y positiva con jarosita ($p < 0,01$), que es el factor que más contribuye al R^2 del modelo de regresión. El Pb, tiene un rango de variación muy amplio en este mineral, sugiriendo que este metal pudo sustituir al K, apareciendo cantidades traza de plumbojarosita (Monteroso y Macías, 1998). En contraste, el Mn debido a su menor presencia en relación con los óxidos de hierro, y a las condiciones oxidantes del lodo, pudo reducir la disponibilidad del PbT (Juárez *et al.*, 2006).

$$PbT = 36,437JAROS - 1,249Mno + 116,504$$

$$R = 0,984 \quad R^2 = 0,968 \quad p < 0,05$$

C. Suelo remediado (SR)

En el SR, el CuT presenta correlación negativa con el CaCO₃ y el pHW ($p < 0,01$), la cual puede deberse a que este metal pudo ser co-precipitado por ellos y adsorbido por los óxidos de hierro y de manganeso (Juárez *et al.*, 2006). La regresión muestra que los factores que más contribuyen sobre el ajuste del modelo son la CE, pHW y la CIC, y esto se justifica por la asociación del Cu con los sulfuros provenientes de los lodos (Aguilar *et al.*, 2003a).

$$CuT = 0,069CE - 3,314CIC - 9,998pHW + 230,466$$

$$R = 0,989 \quad R^2 = 0,979 \quad p < 0,05$$

El ZnT y el AsT presentan correlación con el pHW, pHS, CIC, CT, CaCO₃ y las formas de manganeso ($p < 0,01$). El AsT presenta además correlación con el CO ($p < 0,01$). De acuerdo al modelo de regresión lineal modelizada, el ZnT está relacionado con el pHW, CaCO₃ y con el CT. Mientras, que el AsT con el pHW. Esto puede deberse a la adición al suelo de enmiendas orgánicas e inorgánicas (que contenían dichos materiales), con el objetivo de incrementar el pH, la retención de dichos metales y disminuir su presencia en la solución del suelo.

El CaCO₃ puede incentivar la movilización del AsT en el suelo, mediante la formación de complejos o por procesos de desorción, e incrementar su solubilidad debido al ascenso del pH (Ravenscroft *et al.*, 2009, Hartley *et al.*, 2004). Cuando la solución del suelo se encuentra saturada, el Zn tiende a precipitar con los aniones (hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y humatos), pero su unión al complejo de cambio (CIC) es mucho más estable (CMAJA, 1999).

$$ZnT = 17,745pHW - 22,305CaCO_3 + 14,1517CT + 59,725$$

$$R = 0,993 \quad R^2 = 0,986 \quad p < 0,05$$

$$AsT = 11,964pHW - 20,586$$

$$R = 0,956 \quad R^2 = 0,919 \quad p < 0,05$$

El PbT presenta correlación con el CO, el CT y la CE, donde este último factor y el yeso contribuyen al modelo de regresión lineal modelizada. La relación entre el PbT y CE proviene de la contaminación residual generada por la oxidación del lodo que liberó al metal y a las sales solubles (sulfatos).

$$PbT = 0,097CE - 4,771YESO + 78,707$$
$$R = 0,903 \quad R^2 = 0,815 \quad p < 0,05$$

6.2.3 Metales pesados en la solución del suelo

Las concentraciones de los metales pesados en la solución del suelo se presentan en el Anexo C.2. Las comparaciones entre sus concentraciones medias, se llevó a cabo mediante Anova de 1 factor, señalando que hay diferencias significativas entre suelos, profundidades y suelos*profundidad (Anexo D.2).

Las comparaciones de Tukey ($p < 0,05$) entre suelos, para las concentraciones solubles de los metales en estudio, indican que las medidas de remediación han sido eficaces para todos ellos, puesto que no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre el SNC y el SR.

En el SNC, el AsW es el único metal que supera el nivel crítico de $0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ hasta los 15 cm de profundidad, lo cual puede deberse al arrastre de este metal por la escorrentía (intensidades de lluvia superiores a la tasa de infiltración final de los suelos).

En el SC, las concentraciones de AsW, CuW y ZnW se consideran potencialmente tóxicas, porque superan los niveles críticos ($0,04$, $0,7$ y $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente), y su incremento se debe al pH ácido. Las concentraciones de PbW no representan riesgo tóxico potencial a ninguna de las profundidades (Figura 5).

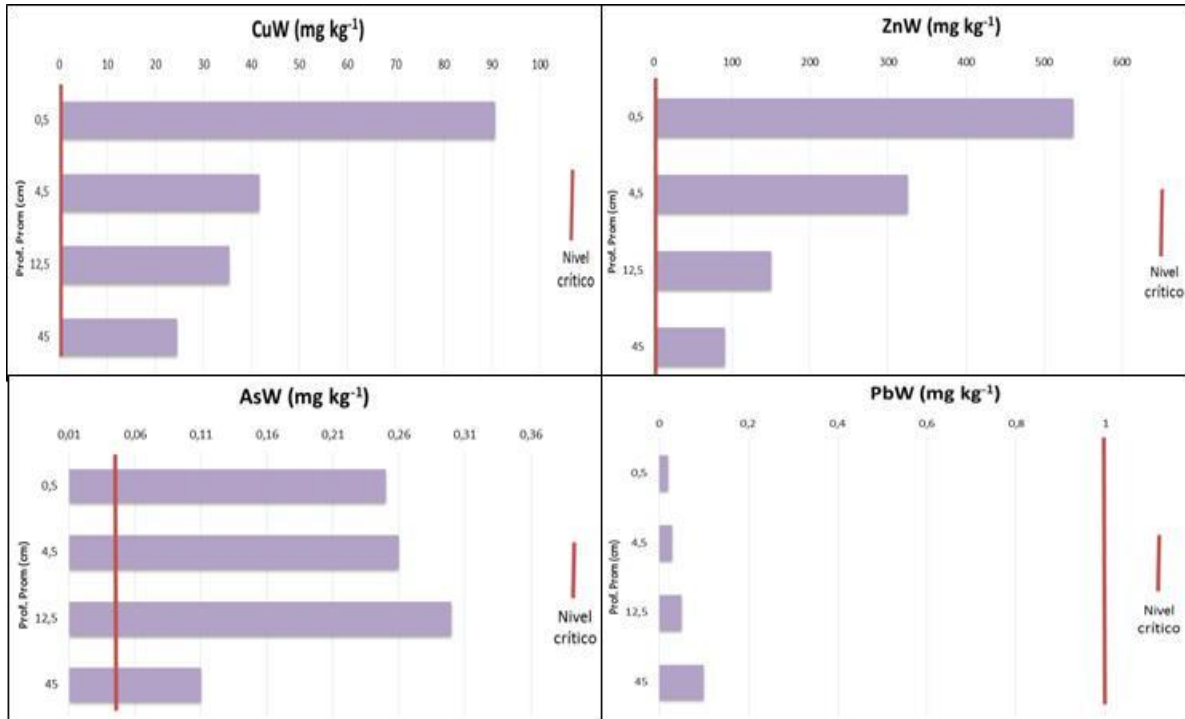


Figura 5. Contenido de metales pesados solubles (mg kg⁻¹) respecto al nivel tóxico en la solución del suelo del SC.

En el SR se observa una marcada reducción de AsW en relación al SC, con valores semejantes a los del SNC, pero en el SR se logra eliminar el potencial tóxico a menor profundidad. Por otro lado, las concentraciones de CuW y ZnW superan el valor de referencia. Las concentraciones de PbW no superan el nivel crítico, pero si los valores obtenidos en el SC, ya que este metal pudo ser liberado durante la precipitación de la jarosita (plumbojarosita), ya que a pH mayores que 6, se transforma en óxidos de hierro amorfo (Silva, 1989; Paz, 2012) (Figura 6).

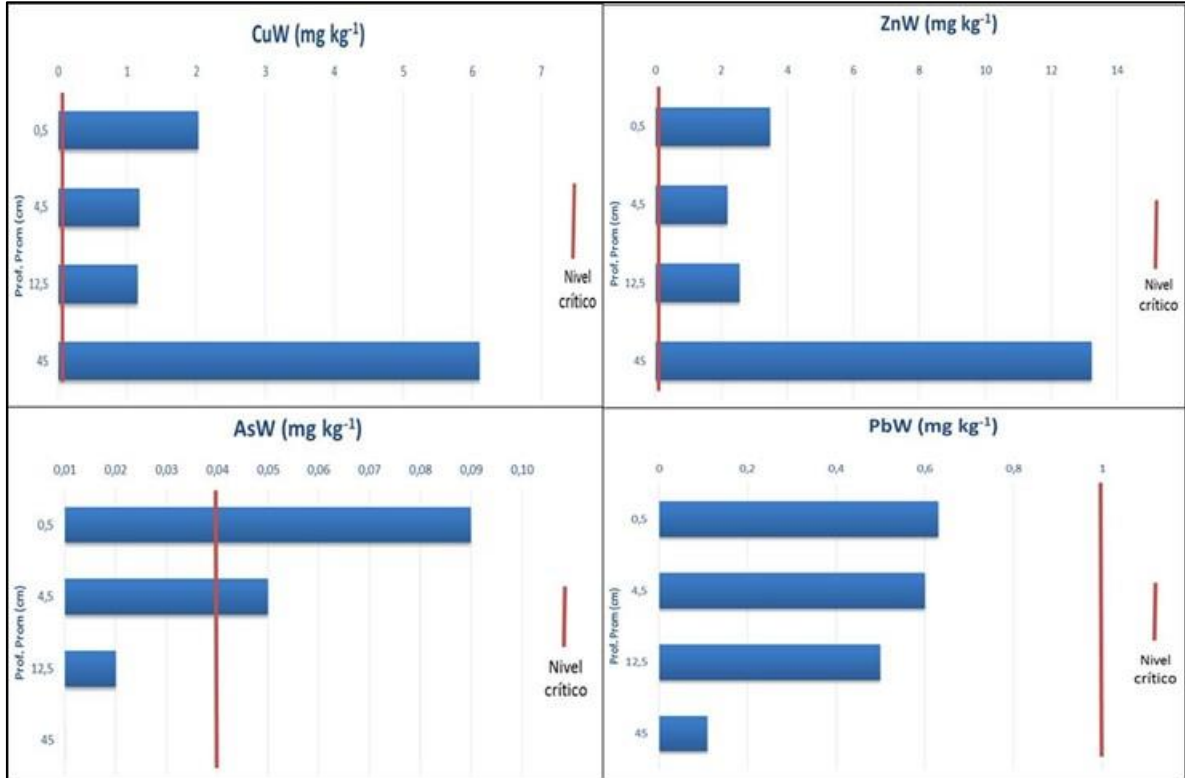


Figura 6. Contenido de metales pesados solubles (mg kg^{-1}) en el SR respecto al nivel crítico establecido.

6.2.4 Relación metales pesados solubles - propiedades edáficas.

A. Suelo no contaminado (SNC)

Ya que el AsW es el único metal que supera el nivel crítico, éste presenta correlación positiva con CIC, pH_S, pH_W, CE, CT, CO, FELDES, L, y las formas de Mn ($p < 0,01$). La regresión muestra que los factores de mayor importancia son la CE, CaCO_3 y el L.

$$\text{AsW} = 0,001\text{CE} + 0,170\text{CaCO}_3 + 0,001\text{L} - 0,108$$

$$R = 0,999 \quad R^2 = 0,999 \quad p < 0,05$$

B. Suelo contaminado (SC)

El CuW se correlaciona positivamente con las formas de Mn ($p < 0,01$), y en la regresión lineal modelizada, los factores que más influyen sobre el comportamiento de este metal son el Mno, el pHs y la CE.

$$CuW = 0,601Mno + 0,012CE - 24,010pHS + 28,961$$

$$R = 1,00 \quad R^2 = 1,00 \quad p < 0,05$$

El ZnW tiene correlación positiva con el yeso y las formas de Mn ($p < 0,01$), y de acuerdo al modelo de regresión los factores que más contribuyen son el Mno, CT y el Feo.

$$ZnW = 124,390CT + 0,002Feo + 2,983Mno - 171,227$$

$$R = 1,00 \quad R^2 = 1,00 \quad p < 0,05$$

El AsW tiene correlación positiva con la CIC, el CO, yeso y el Fed ($p < 0,01$) y negativa con los feldespatos ($p < 0,01$), ya que el As se encuentra asociado con oxianiones minerales (sulfatos, fosfatos y carbonatos) que les sirven como depósitos, influyendo sobre su comportamiento y movilidad (Aguilar *et al.*, 2007b). El modelo de regresión muestra que los factores de mayor importancia son los feldespatos y el Mnd.

$$AsW = -0,017FELDESPATOS - 0,001Mnd + 0,495$$

$$R = 0,995 \quad R^2 = 0,989 \quad p < 0,05$$

El PbW presenta correlación positiva con los feldespatos y los filosilicatos ($p < 0,01$), y negativa con el yeso y el CT ($p < 0,01$). No obstante, el factor que más influye sobre el modelo de regresión es el yeso.

$$PbW = 0,183 - 0,003YESO \quad R = 0,988 \quad R^2 = 0,975 \quad p < 0,05$$

C. Suelo Remediado (SR)

El CuW presenta correlación negativa con el pHS, pHW, CT, CIC, CaCO₃ y con las formas de manganeso (p<0,01) y en la regresión, los factores que más influyen son el CaCO₃ y el Fed.

$$CuW = Fed - 10,003CaCO_3 + 12,462$$

$$R = 0,997 \quad R^2 = 0,994 \quad p < 0,05$$

El ZnW presenta correlación negativa con la CIC, el pHS, pHW, CaCO₃, Mnd y con el Mno (p<0,01). De acuerdo a la regresión, el comportamiento del ZnW está influenciado por el pHW y por los filosilicatos.

$$ZnW = 45,936 - 4,767pHS - 0,571FILOSILICATOS$$

$$R = 0,998 \quad R^2 = 0,997 \quad p < 0,05$$

El AsW presenta correlación con la CE, el CO, el CT y el yeso (p<0,01), siendo el CO, la CIC y el CT los factores que más influyen en la regresión lineal modelizada. Por lo tanto, la movilidad del As puede ser incrementada por la materia orgánica presente en las enmiendas del suelo, pero los parámetros que rigen estos efectos no son bien conocidos (Redman *et al.*, 2002).

$$AsW = 0,140CO + 0,047CT - 0,005CIC - 0,045$$

$$R = 0,998 \quad R^2 = 0,995 \quad p < 0,05$$

El PbW está correlacionado positivamente con la CIC, el pHS, pHW, CT, CaCO₃, las formas de Mn (p<0,01). En la regresión, su comportamiento está influenciado por el pHW, el CT y el Mno.

$$PbW = 0,365pHW + 0,428CT - 0,003Mno$$

$$R = 0,999 \quad R^2 = 0,997 \quad p < 0,05$$

En síntesis, la correlación negativa que se presenta entre las formas de manganeso, el pH de la solución y del suelo con el contenido de CuW y ZnW, pudieron deberse a que su solubilidad y movilidad es mayor en los suelos con pH ácido, y el Mn puede jugar un papel importante a la hora de incorporar una gran diversidad de elementos de transición, ya sea por adsorción en la superficie de los óxidos o por incorporación en la estructura cristalina (Méndez *et al.*, 2003).

El CaCO_3 no ha disminuido la concentración de CuW y ZnW en el suelo respecto a los niveles críticos, aunque según Jiménez *et al.* (2006) la espuma azucarera (CaCO_3) evita completamente la disolución de Cu y Zn en suelos ácidos. Sin embargo, podría estar siendo además regulado por los óxidos de manganeso, y por la formación de complejos con la fracción orgánica (Ordoñez *et al.*, 2007).

El PbW puede estar asociado a las partículas de CaCO_3 y a los óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Mn (Aguilar *et al.*, 2003b), ya que su solubilidad se está viendo disminuida por el encalado generalizado, el cual aumenta el pH y éste metal precipita como hidróxidos, fosfatos o carbonatos, y puede formar complejos orgánicos muy estables. El CaCO_3 promueve la precipitación del hierro y de los SO_4^{2-} en forma de hidroxisulfatos de hierro y yeso, los cuales tienden a retener los elementos menos móviles (As y Pb) en los primeros centímetros de profundidad del suelo (Simón *et al.*, 2010).

6.2.5 Metales pesados biodisponibles

Los contenidos de metales pesados biodisponibles del suelo se presentan en el Anexo C.3. Las comparaciones entre medias de estas concentraciones, indican que entre suelos y entre profundidades hay diferencias significativas, mientras que en suelos*profundidad no las hay, excepto para el AsE en el SNC (Anexo D.3).

Las comparaciones de Tukey ($p < 0,05$) entre suelos, para los cuatro metales biodisponibles, indican que las medidas de remediación sólo han sido eficaces para el AsE y el ZnE, porque no hay diferencias significativas entre el SR y el SNC.

En el SNC el contenido de los metales pesados biodisponibles es bajo respecto a los niveles críticos establecidos.

En el SC, el CuE y el PbE no superan el nivel crítico de 200 y 20 mg kg⁻¹ respectivamente en ninguna de las profundidades, lo cual puede deberse a la precipitación con aniones como sulfatos, carbonatos, óxidos y oxihidróxidos.

El ZnE supera el nivel crítico de 150 mg kg⁻¹ hasta los 15 cm de profundidad, lo cual puede estar relacionado tanto a su contenido total como a la presencia de materia orgánica, con la que forma complejos o quelatos (Alloway, 1995). En contraste, el AsE supera su nivel crítico de 2 mg kg⁻¹ a los 0-1 cm y a los 10-15 cm de profundidad, teniendo un comportamiento diferente en todo el perfil.

En el SR se observa una marcada reducción de AsE en relación al SC, con valores semejantes a los del SNC. Las concentraciones de los metales biodisponibles de interés no superan los niveles críticos, por lo que a los diez años del vertido no representan riesgo de contaminación ambiental. El aumento de las formas biodisponibles puede relacionarse con el descenso del pH (Simón *et al.*, 2005).

6.2.6 Relación metales pesados biodisponibles - propiedades edáficas.

A. Suelo contaminado (SC)

En el SC, el CuE y el ZnE se correlacionan positivamente con las formas de Mn ($p < 0,01$). En la regresión se puede observar que los factores de mayor importancia para el CuE son el yeso, la CE, pHS, pHW y el Feo. Para el ZnE son el yeso, CIC, jarosita, A, CT y el CO.

$$CuE = 3,788YESO - 0,159CE + 224,151pHS - 117,922pHW + 0,001Feo + 35,739$$

$$R = 1,00 \quad R^2 = 1,00 \quad p < 0,05$$

$$ZnE = 2,823A + 23,975YESO - 26,242JAROSITA - 39,750CIC - 126,817CO - 126,817CT - 130,297 \quad R = 1,00 \quad R^2 = 1,00 \quad p < 0,05$$

El AsE presenta correlación positiva con el CO, jarosita y el Fed, y negativa con el pHS, pHW ($p < 0,01$). Por lo tanto, la precipitación de la jarosita en suelos ácidos puede adsorber y retener el As liberado de la pirita (Fernández del Baño, 2013). De acuerdo al modelo de regresión, las variables que más contribuyen al modelo son el pHS, los feldespatos, L, yeso y el Feo.

$$AsE = 0,044L - 0,573FELDES - 12,301pHS - 0,034YESO - 4,792E^{-005}Feo + 47,789 \quad R = 1,00 \quad R^2 = 0,999 \quad p < 0,05$$

El PbE se correlaciona con la jarosita, y de la misma forma en su regresión, indicando que la movilidad de este metal se ve afectada por este mineral y por el limo.

$$PbE = 0,049L + 0,411JARO - 6,409 \quad R = 0,934 \quad R^2 = 0,873 \quad p < 0,05$$

En el SC, los principales factores que controlan la solubilidad y biodisponibilidad de los metales pesados, son el pHS, la textura y el CO, y según Clemente *et al.* (2003) también influyen el potencial redox y la CIC.

Los óxidos e hidróxidos de hierro amorfos (Feo) también juegan un papel importante a la hora de incorporar metales pesados menos móviles, como el caso del As y el Cu. No obstante, debido a la alta afinidad química que tiene con el As (en forma de arseniato) con ellos, la acumulación de Fe conduce a una mayor concentración de As en el suelo (Kraus & Wiegand, 2006).

B. Suelo remediado (SR)

El CuE presenta correlación negativa con el CaCO_3 ($p < 0,01$), pero no está inmovilizando al metal, debido posiblemente a que este material presenta un revestimiento de hidroxisulfatos de hierro y yeso, impidiendo su reacción con la solución ácida (Álvarez-Ayuso *et al.*, 2008; Simón *et al.*, 2009).

El ZnE se correlaciona de forma positiva con la CIC, pHS, pHW ($p < 0,01$), indicando que su movilidad en el suelo se debe principalmente a su presencia como ion libre, formando complejos en la solución del suelo, o adsorbido de forma específica y no específica con especies iónicas como el hierro (Kabata-Pendias, 2011).

El AsE tiene correlación positiva con el CE, CO y el yeso ($p < 0,01$). En el modelo de regresión su comportamiento está influenciado por la CE y el Fed.

$$AsE = 2,537E^{-006}Fed + 0,001CE + 0,122 \quad R = 0,996 \quad R^2 = 0,992 \quad p < 0,05$$

La correlación negativa entre el PbE y el CT ($p < 0,01$), puede deberse a las diferentes enmiendas utilizadas para la remediación.

En general, el Fe precipitado en relación con la CIC, adsorbe o co-precipita al Cu y al As. La inmovilización de Pb y Zn está controlada principalmente por el contenido en arcilla, óxidos de hierro y por el pH del suelo como lo afirma García *et al.* (SF).

6.3 Bioensayos

6.3.1 Bioensayo con *Vibrio fischeri* y *Lactuca Sativa*

Los resultados de los bioensayos (Medias y comparaciones de Tukey) se muestran en el Anexo E.1. Se encontró que existen diferencias significativas entre suelos y entre profundidades tanto para VfR5, VfR15 y LsR. Las comparaciones entre suelo*profundidad, muestra que en el SC no hay diferencias para VfR5 y VfR15, mientras que en el SR si las hay (Anexo E.2). De ellos se infiere que en el SNC no existe toxicidad para los organismos objeto de ensayo, mientras que entre los 40 y 50 cm de profundidad del SR se presenta toxicidad alta para la *Vibrio fischeri* y nula para la *Lactuca sativa*. En el suelo contaminado (SC) la toxicidad es muy alta en todo el perfil para la bacteria, y la lechuga (Tabla 9).

Las diferencias entre toxicidades para ambas especies podría explicarse por una mayor sensibilidad a los contaminantes experimentada por la *Vibrio fischeri*.

Tabla 9. Grado de toxicidad en los bioensayos

SUELO	VfR5	VfR15	LsR
SNC	Nula	Nula	Nula
SC	Muy alta	Muy alta	Muy alta
SR (40-50 cm)	Alta	Alta	Nula

6.3.2 Relación entre la toxicidad generada en los bioensayos y las propiedades edáficas.

- **Suelo contaminado (SC)**

En el suelo contaminado (SC), la toxicidad experimentada por la *Vibrio fischeri* a los 5 minutos (VfR5) no presenta correlación con las propiedades físico-químicas. Sin

embargo, el modelo de regresión muestra una relación poco significativa con el Fed, y según Tsiridis *et al.* (2006) el Zn, tiene un efecto sinérgico, potenciador o aditivo sobre la toxicidad de *Vibrio fischeri* cuando se encuentra mezclado con otros metales pesados, los cuales se encuentran en altas concentraciones en este suelo.

$$VfR5 = 3,55E^{-005}Fed + 97,038 \quad R = 0,519 \quad R^2 = 0,269$$

A los 15 minutos (VfR15), la toxicidad está relacionada con la VfR5.

$$VfR15 = 1,904VfR5 - 90,77 \quad R = 0,889 \quad R^2 = 0,789$$

La toxicidad generada en la *Lactuca sativa*, se correlaciona con el AsT y AsE, carbono orgánico y con el Feo, el cual en un pH extremadamente ácido puede determinar la distribución de los metales, tanto totales como solubles (Martín *et al.*, 2008). El As pudo generar en la *Lactuca sativa* un estrés oxidativo, debido a la producción de especies de oxígeno reactivo (ROS), que en presencia de Fe (>5%) pueden causar problemas de crecimiento (Koo *et al.*, 2011).

▪ Suelo remediado (SR)

En el suelo remediado (SR) la toxicidad para la *Vibrio fischeri* (VfR5 y VfR15), se encuentra correlacionada negativamente con la CIC, pHS, pHW, CaCO₃ y las formas de Mn, y positivamente con el CuT, CuW, ZnW y el ZnE (p<0,01), con lo que se evidencia que las propiedades químicas influyen en la disponibilidad de los metales pesados y su comportamiento tóxico (Lock & Janssen, 2005).

El modelo de regresión relaciona esta toxicidad con el ZnW y el pHS para VfR5, y pHW y CE para VfR15.

$$VfR5 = 4,183ZnW - 11,825pHS + 60,559 \quad R = 0,999 \quad R^2 = 0,998$$

$$VfR15 = 0,036CE - 37,132pHW + 226,280 \quad R = 0,999 \quad R^2 = 0,998$$

En este suelo, los metales pesados se solubilizaron debido a la acidez del suelo (pHS de 4,05) y de su solución (pHW de 4,19), generando toxicidad en la bacteria, principalmente por el Cu y Zn. El cobre pudo alterar algunas funciones de las proteínas y la actividad enzimática de la bacteria, causando daños en sus tejidos y generando estrés oxidativo (Gaete *et al.*, 2010; Kabata-Pendias, 2011). Mientras que el Zn, pudo afectar a la membrana celular por formación de ROS extracelular, y/o contacto directo con su pared celular, causando cambios en el microambiente (Heinlaan *et al.*, 2008).

▪ **Análisis de componentes principales**

El análisis de componentes principales entre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo indica que el 93,78% de la varianza es explicada por cuatro componentes (Tabla 10), de los que se infiere que los factores que están regulando la toxicidad y la movilidad de los metales en los suelos son principalmente, el pHS, pHW, CaCO₃, cuarzo, las formas de Mn. En consecuencia, las medidas de remediación aunque no han sido lo suficientemente eficaces, han logrado disminuir la contaminación y la toxicidad generada por dichos metales pesados en los primeros 40 cm de profundidad del suelo.

Tabla 10. Análisis de componentes principales entre las diferentes propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos.

	Componente			
	1	2	3	4
CIC	0,462	0,561	-0,047	0,617
pHS	-0,902	0,069	0,327	0,222
pHW	-0,904	0,084	0,322	0,215
CE	0,975	-0,014	-0,003	0,055
CT	0,269	0,444	0,817	-0,127
CO	0,104	0,065	0,270	0,865
CaCO ₃	-0,932	0,168	0,127	0,063
CUARZ	-0,900	-0,364	0,111	-0,131
FELDES	-0,580	0,595	-0,422	0,045
YESO	0,986	0,018	0,121	0,038
FILO	-0,655	0,663	-0,193	0,106
JARO	0,967	-0,103	-0,146	0,122
A	0,383	-0,867	0,234	0,035
L	-0,132	0,914	-0,221	-0,032
Ar	-0,609	0,745	-0,224	-0,031
Fed	0,960	0,122	-0,113	0,138
Feo	0,980	0,092	-0,004	0,073
Mnd	-0,864	0,096	0,422	0,239
Mno	-0,850	0,043	0,456	0,239
CuT	0,651	0,731	0,024	-0,171
ZnT	0,813	0,372	0,416	-0,157
AsT	0,957	-0,001	-0,065	0,178
PbT	0,931	-0,085	-0,258	0,175
CuW	0,895	0,164	0,376	-0,138
ZnW	0,855	0,167	0,452	-0,158
AsW	0,894	-0,034	0,145	0,326
PbW	-0,836	-0,013	0,121	-0,101
CuE	0,563	0,770	0,175	-0,195
ZnE	0,794	0,239	0,525	-0,177
AsE	0,640	-0,140	-0,227	0,393
PbE	-0,805	0,414	-0,179	0,069
VfR5	0,938	0,083	-0,238	-0,089
VfR15	0,931	0,092	-0,246	-0,098
LsR	0,987	-0,055	-0,026	0,067
%Acumulado	63,93	79,42	88,00	93,78

7 Conclusiones

En general, las propiedades que controlan la retención de los metales pesados (As, Cu, Pb y Zn) y su movimiento a través del perfil de los suelos, son el carbono orgánico, las arcillas, carbonatos, formas de hierro y manganeso, capacidad de intercambio catiónico, el pH del suelo y el pH de la solución del suelo. En el SC, las formas de Manganeso son la principal propiedad que influye en la retención e inmovilización de los metales que fueron liberados durante la oxidación de los lodos, mientras que en el SR, es el CaCO_3 que además de incrementar el pH del suelo, está incorporando, precipitando o formando complejos con los metales pesados, regulando su solubilidad.

Las medidas de remediación fueron eficaces, en general, en la disminución de AsT, ZnT, PbT, todos los metales solubles, AsE y ZnE, ya que no presentaron diferencias significativas con el SNC ($p < 0,05$). Las enmiendas orgánicas (CT y CO) lograron disminuir las concentraciones de CuT, ZnT, AsT, PbW, ZnE y PbE, mientras que las enmiendas inorgánicas (Ar, CaCO_3 , Fe y Mn) disminuyeron las concentraciones totales de CuT, ZnT, AsT, las de todos los metales solubles, y las biodisponibles de CuE, ZnE y AsE. La adición de espuma azucarera (CaCO_3) no ha logrado disminuir la concentración de CuW y ZnW, hasta valores inferiores a los niveles críticos de toxicidad.

La toxicidad generada sobre la *Vibrio fischeri* en el SC, se debió principalmente al contenido de hierro, el cual fue liberado en gran cantidad durante la oxidación de la arsenopirita, y al alto contenido de metales pesados en el suelo. En *Lactuca sativa*, la toxicidad se debió al contenido de AsT y AsE. En el SR, solo se encontró toxicidad sobre la bacteria a los 40 – 50 cm de profundidad, debido principalmente al pH de la solución del suelo y al contenido de Cu y Zn solubles.

A. Anexo: propiedades físico-químicas del suelo

Anexo A.1. Valores medios de las diferentes propiedades químicas del suelo

SUELO	Profundidad (cm)	ID	pHS	CaCO ₃	CT	CO	CIC	Feo	Fed	Mno	Mnd
SC	0-1	1	3,2	0,00	1,14	1,21	15,37	20896,85	51041,32	174,00	153,12
	4-5	2	3,27	0,00	1,51	1,11	18,36	15749,08	49798,40	91,15	90,84
	10-15	3	2,31	0,00	0,95	1,52	18,36	20904,59	63345,28	52,21	60,52
	40-50	4	2,93	0,00	0,44	0,93	14,50	14103,63	42169,23	58,62	58,10
SR	0-1	5	6,33	0,74	1,00	1,28	17,55	3921,52	19166,95	355,52	326,29
	4-5	6	5,97	0,89	0,98	0,89	14,67	4009,97	15681,06	333,81	300,91
	10-15	7	5,96	0,84	0,67	0,88	16,43	3616,38	17759,47	311,95	290,06
	40-50	8	4,05	0,39	0,55	0,62	11,01	3160,36	14320,46	191,65	183,18
SNC	0-1	9	6,82	0,63	3,18	3,09	15,55	1091,27	6974,94	466,13	397,38
	4-5	10	6,49	0,59	0,88	0,79	9,48	1042,49	7154,80	357,37	292,59
	10-15	11	5,07	0,71	0,41	0,34	1,82	1024,13	6653,14	277,79	249,10
	40-50	12	5,28	0,50	0,31	0,25	6,23	1437,66	6436,62	309,08	268,38

pHS: pH del suelo (1:2.5); CaCO₃: Carbonato de calcio (mg kg⁻¹); CT: % Carbono total; CO: % Carbono orgánico; CIC: Capacidad de intercambio Catiónico (Cmol Kg⁻¹); Feo: Hierro amorfo (mg kg⁻¹); Fed: Hierro libre (mg kg⁻¹); Mno: Manganeso amorfo (mg kg⁻¹); Mnd: Manganeso libre(mg kg⁻¹).

Anexo A.2. Valores medios de las diferentes propiedades mineralógicas del suelo

SUELO	PROFUNDIDAD (cm)	ID	CUARZO	FELDESPATOS	FILOSILICATOS ¹	JAROSITA ²	YESO
SC	0-1	1	12	8	3	17	60
	4-5	2	13	10	3	20	54
	10-15	3	13	9	4	24	50
	40-50	4	25	20	6	19	30
SR	0-1	5	49	26	22	0	3
	4-5	6	52	21	27	0	0
	10-15	7	51	22	27	0	0
	40-50	8	52	24	24	0	0
SNC	0-1	9	71	16	13	0	0
	4-5	10	69	15	16	0	0
	10-15	11	81	12	7	0	0
	40-50	12	85	12	3	0	0

¹Incluye illita y esmectita

²Incluye jarosita y plumbojarosita

Anexo A.3. Anova de 1 factor y comparaciones de tukey para textura.

ANOVA DE 1 FACTOR

- **Entre suelos**

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
ARENA	Inter-grupos	12075,824	2	6037,912	91,648	0,000
	Intra-grupos	2174,084	33	65,881		
	Total	14249,908	35			
LIMO	Inter-grupos	3081,496	2	1540,748	43,356	0,000
	Intra-grupos	1172,727	33	35,537		
	Total	4254,224	35			
ARCILLA	Inter-grupos	3376,226	2	1688,113	202,795	0,000
	Intra-grupos	274,700	33	8,324		
	Total	3650,926	35			

- **Entre profundidades**

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
ARENA	Inter-grupos	14249,866	11	1295,442	740252,773	0,000
	Intra-grupos	0,042	24	0,002		
	Total	14249,908	35			
LIMO	Inter-grupos	4254,182	11	386,744	220996,442	0,000
	Intra-grupos	0,042	24	0,002		
	Total	4254,224	35			
ARCILLA	Inter-grupos	3650,844	11	331,895	97936,210	0,000
	Intra-grupos	0,081	24	,003		
	Total	3650,926	35			

- **Entre suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
ARENA	Inter-grupos	1855,077	3	618,359	122447,342	0,000
	Intra-grupos	0,040	8	0,005		
	Total	1855,118	11			
LIMO	Inter-grupos	1067,422	3	355,807	70456,871	0,000
	Intra-grupos	0,040	8	0,005		
	Total	1067,462	11			
ARCILLA	Inter-grupos	145,052	3	48,351	9574,391	0,000
	Intra-grupos	0,040	8	0,005		
	Total	145,092	11			

SUELO REMEDIADO		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
ARENA	Inter-grupos	226,334	3	75,445	754445,000	0,000
	Intra-grupos	0,001	8	0,000		
	Total	226,334	11			
LIMO	Inter-grupos	22,298	3	7,433	74325,000	0,000
	Intra-grupos	0,001	8	0,000		
	Total	22,298	11			
ARCILLA	Inter-grupos	126,418	3	42,139	8344,436	0,000
	Intra-grupos	0,040	8	0,005		
	Total	126,459	11			

SUELO NO CONTAMINADO		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
ARENA	Inter-grupos	92,631	3	30,877	308770,000	0,000
	Intra-grupos	,001	8	,000		
	Total	92,632	11			
LIMO	Inter-grupos	82,966	3	27,655	276554,000	0,000
	Intra-grupos	,001	8	,000		
	Total	82,967	11			
ARCILLA	Inter-grupos	3,148	3	1,049	15741,792	0,000
	Intra-grupos	,001	8	,000		
	Total	3,149	11			

COMPARACIONES DE TUKEY (p<0,05)

• Entre suelos

ARENA			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SC	12	26,65	
SR	12		64,93
SNC	12		66,05
Sig.		1,00	0,94

LIMO			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SR	12	21,59	
SNC	12	26,94	
SC	12		43,34
Sig.		0,09	1,00

• **Entre suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO

ARENA^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
2	3	18,40			
1	3		18,90		
3	3			21,20	
4	3				48,11
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

LIMO^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	3	27,36			
3	3		46,10		
2	3			48,30	
1	3				51,60
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

ARCILLA^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	3	24,53			
1	3		29,50		
3	3			32,70	
2	3				33,30
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

SUELO REMEDIADO

ARENA ^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
5	3	59,57			
7	3		63,28		
6	3			65,34	
8	3				71,55
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

LIMO ^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
8	3	19,24			
5	3		22,26		
6	3			22,35	
7	3				22,53
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

ARCILLA ^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
8	3	9,21			
6	3		12,30		
7	3			14,20	
5	3				18,17
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

SUELO NO CONTAMINADO

ARENA^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
9	3	62,71			
10	3		63,99		
12	3			68,08	
11	3				69,42
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

LIMO^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
12	3	24,31			
11	3		24,36		
10	3			29,04	
9	3				30,05
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

ARCILLA^a					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
11	3	6,22			
10	3		6,97		
9	3			7,24	
12	3				7,62
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Anexo A.4. Anova de 1 factor para propiedades químicas y minerales del suelo.

- **Entre suelos**

HIERRO LIBRE (Fed) Y AMORFO (Feo)

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeAMOR	Inter-grupos	1306992831,16	2	653496415,58	165,28	0,00
	Intra-grupos	83029354,82	21	3953778,80		
	Total	1390022185,98	23			
FeLIBRE	Inter-grupos	13276425510,64	2	6638212755,32	221,19	0,00
	Intra-grupos	990365701,27	33	30011081,86		
	Total	14266791211,91	35			

MANGANESO LIBRE (Mnd) Y AMORFO (Mno)

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
MnLIBRE	Inter-grupos	211611,41	2	105805,71	35,09	0,00
	Intra-grupos	63317,11	21	3015,10		
	Total	274928,53	23			
MnAMOR	Inter-grupos	297442,69	2	148721,34	33,33	0,00
	Intra-grupos	93695,48	21	4461,69		
	Total	391138,17	23			

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	469,26	2	234,63	18,80	0,00
Intra-grupos	411,78	33	12,49		
Total	881,04	35			

CARBONO ORGANICO (CO)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,33	2	0,16	0,30	0,74
Intra-grupos	11,52	21	0,55		
Total	11,85	23			

CARBONO TOTAL

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,62	2	,31	,53	,59
Intra-grupos	12,37	21	,58		
Total	13,00	23			

CUARZO

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	22333,50	2	11166,75	399,14	0,00
Intra-grupos	923,25	33	27,97		
Total	23256,75	35			

FELDESPATOS

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	906,00	2	453,00	38,85	0,00
Intra-grupos	384,75	33	11,65		
Total	1290,75	35			

FILOSILICATOS

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	2826,50	2	1413,25	115,36	0,00
Intra-grupos	404,25	33	12,25		
Total	3230,75	35			

JAROSITA

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	3200,00	2	1600,00	613,95	0,00
Intra-grupos	86,00	33	2,60		
Total	3286,00	35			

YESO

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	18531,50	2	9265,75	197,11	0,00
Intra-grupos	1551,25	33	47,01		
Total	20082,75	35			

CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	2,35	2	1,17	71,05	0,00
Intra-grupos	0,34	21	0,01		
Total	2,70	23			

pH DEL SUELO (pHS)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	64,11	2	32,05	58,43	0,00
Intra-grupos	18,10	33	0,54		
Total	82,22	35			

pH DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO (pHW)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	63,12	2	31,56	59,78	0,00
Intra-grupos	17,42	33	0,52		
Total	80,54	35			

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (CE)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	60363455,14	2	30181727,57	1195,74	0,00
Intra-grupos	832948,13	33	25240,85		
Total	61196403,28	35			

- **Entre profundidades**

HIERRO LIBRE (Fed) Y AMORFO (Feo)

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeAMOR	Inter-grupos	1382196157,48	11	125654196,13	192,67	0,00
	Intra-grupos	7826028,50	12	652169,04		
	Total	1390022185,98	23			
FeLIBRE	Inter-grupos	14010414642,61	11	1273674058,42	119,23	0,00
	Intra-grupos	256376569,30	24	10682357,05		
	Total	14266791211,91	35			

MANGANESO LIBRE (Mnd) Y AMORFO (Mno)

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
MnLIBRE	Inter-grupos	211611,41	2	105805,70	35,09	0,00
	Intra-grupos	63317,11	21	3015,10		
	Total	274928,52	23			
MnAMOR	Inter-grupos	297442,68	2	148721,34	33,33	0,00
	Intra-grupos	93695,48	21	4461,69		
	Total	391138,16	23			

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO (CIC)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	880,14	11	80,01	2143,37	0,00
Intra-grupos	0,89	24	0,03		
Total	881,04	35			

CARBONO ORGANICO (CO)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	11,84	11	1,07	2904,55	0,00
Intra-grupos	0,00	12	0,00		
Total	11,85	23			

CARBONO TOTAL

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	13,00	11,00	1,18	5907,79	0,00
Intra-grupos	0,00	12,00	0,00		
Total	13,00	23,00			

CUARZO

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	23232,75	11	2112,06	2112,06	0,00
Intra-grupos	24,00	24	1,00		
Total	23256,75	35			

FELDESPATOS

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1266,75	11	115,15	115,15	0,00
Intra-grupos	24,00	24	1,00		
Total	1290,75	35			

FILOSILICATOS

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	3206,75	11	291,52	291,52	0,00
Intra-grupos	24,00	24	1,00		
Total	3230,75	35			

JAROSITA

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	3278,00	11	298,00	894,00	0,00
Intra-grupos	8,00	24	0,33		
Total	3286,00	35			

YESO

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	20072,75	11	1824,79	4379,50	0,00
Intra-grupos	10,00	24	0,41		
Total	20082,75	35			

CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	2,70	11	0,24	3471,41	0,00
Intra-grupos	0,00	12	0,00		
Total	2,70	23			

pH DEL SUELO (pHS)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	82,20	11	7,47	14086,28	0,00
Intra-grupos	0,01	24	0,00		
Total	82,22	35			

pH DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO (pHW)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	80,48	11	7,31	2962,82	0,00
Intra-grupos	0,05	24	0,0		
Total	80,54	35			

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (CE)

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	61196395,24	11	5563308,65	16615571,29	0,00
Intra-grupos	8,036	24	0,33		
Total	61196403,28	35			

- **Entre suelo*profundidad**

HIERRO LIBRE (Fed) Y AMORFO (Feo)

SC		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeAMOR	Inter-grupos	74093639,91	3	24697879,97	14,67	0,01
	Intra-grupos	6733260,31	4	1683315,07		
	Total	80826900,23	7			
FeLIBRE	Inter-grupos	691345079,20	3	230448359,73	11,08	0,01
	Intra-grupos	166357259,90	8	20794657,48		
	Total	857702339,10	11			
SR		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeAMOR	Inter-grupos	882502,63	3	294167,54	1,32	0,38
	Intra-grupos	886161,55	4	221540,39		
	Total	1768664,19	7			
FeLIBRE	Inter-grupos	41714035,13	3	13904678,37	1,93	0,20
	Intra-grupos	57457106,54	8	7182138,31		
	Total	99171141,67	11			
SNC		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeAMOR	Inter-grupos	227183,76	3	75727,92	1,46	0,35
	Intra-grupos	206606,62	4	51651,65		
	Total	433790,39	7			
FeLIBRE	Inter-grupos	930017,63	3	310005,87	0,07	0,97
	Intra-grupos	32562202,85	8	4070275,35		
	Total	33492220,48	11			

MANGANESO LIBRE (Mnd) Y AMORFO (Mno)

SC		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
MnLIBRE	Inter-grupos	11740,31	3	3913,43	22,19	0,01
	Intra-grupos	705,43	4	176,35		
	Total	12445,74	7			
MnAMOR	Inter-grupos	18813,30	3	6271,10	3158,41	0,00
	Intra-grupos	7,94	4	1,98		
	Total	18821,24	7			
SR		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
MnLIBRE	Inter-grupos	23920,34	3	7973,44	51,44	0,00
	Intra-grupos	619,97	4	154,99		
	Total	24540,31	7			
MnAMOR	Inter-grupos	32190,08	3	10730,02	256,04	0,00
	Intra-grupos	167,62	4	41,90		
	Total	32357,70	7			
SNC		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
MnLIBRE	Inter-grupos	26229,06	3	8743,02	342,91	0,00
	Intra-grupos	101,98	4	25,49		
	Total	26331,04	7			
MnAMOR	Inter-grupos	40805,45	3	13601,81	31,79	0,01
	Intra-grupos	1711,06	4	427,76		
	Total	42516,52	7			

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	36,26	3	12,08	109,61	0,00
Intra-grupos	0,88	8	0,11		
Total	37,15	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	73,64	3	24,54	245475,00	0,00
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	73,64	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	300,97	3	100,32	62703,89	0,00
Intra-grupos	0,01	8	0,0		
Total	300,99	11			

CARBONO ORGANICO (CO)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,37	3	0,12	215,36	0,00
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,37	7			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,44	3	0,14	423,00	0,00
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,44	7			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	10,70	3	3,56	19028,69	0,00
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	10,70	7			

CARBONO TOTAL

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1,19	3,00	0,40	1984,67	0,00
Intra-grupos	0,00	4,00	0,00		
Total	1,19	7,00			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	,304	3	,101	506,000	,000
Intra-grupos	,001	4	,000		
Total	,304	7			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	10,878	3	3,626	18129,667	,000
Intra-grupos	,001	4	,000		
Total	10,879	7			

CUARZO

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	344,25	3	114,75	114,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	352,25	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	18,00	3	6,00	6,00	0,02
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	26,00	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	537,00	3	179,00	179,00	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	545,00	11			

FELDESPATOS

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	278,25	3	92,75	92,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	286,25	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	44,25	3	14,75	14,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	52,25	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	38,25	3	12,75	12,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	46,25	11			

FILOSILICATOS

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	18,00	3	6,00	6,00	0,02
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	26,00	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	54,00	3	18,00	18,00	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	62,00	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	308,25	3	102,75	102,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	316,25	11			

JAROSITA

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	78,00	3	26,00	26,00	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	86,00	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,00	3	0,00		
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	0,00	11			
SNC	Suma de cuadrado	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,00	3	0,00		
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	0,00	11			

YESO

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1521,00	3	507,00	507,00	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	1529,00	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	20,25	3	6,75	27,00	0,00
Intra-grupos	2,00	8	0,25		
Total	22,25	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,00	3	0,00		
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	0,00	11			

CARBONATO DE CALCIO (CaCO₃)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,00	3	0,00		
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,00	7			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,30	3	0,10	805,46	0,00
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,30	7			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,04	3	0,01	173,09	0,00
Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,04	7			

pH DEL SUELO (pHS)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1,72	3	0,57	2155,19	0,00
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	1,72	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	9,58	3	3,19	14744,85	0,00
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	9,58	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	6,78	3	2,26	2039,88	0,00
Intra-grupos	0,01	8	0,00		
Total	6,79	11			

pH DE LA SOLUCIÓN DEL SUELO (pHW)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1,62	3	0,54	737,59	0,00
Intra-grupos	0,01	8	0,00		
Total	1,62	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	9,86	3	3,28	10955,14	0,00
Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	9,86	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	5,87	3	1,96	307,39	0,00
Intra-grupos	0,05	8	0,01		
Total	5,93	11			

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA (CE)

SC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	516956,25	3	172318,75	172318,75	0,00
Intra-grupos	8,00	8	1,00		
Total	516964,25	11			
SR	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	284445,18	3	94815,06	27284909,83	0,00
Intra-grupos	0,02	8	0,00		
Total	284445,21	11			
SNC	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	31538,66	3	10512,88	10512888,30	0,00
Intra-grupos	0,01	8	0,00		
Total	31538,67	11			

B. Anexo: correlaciones por tipo de suelo

Anexo B. 1. Correlaciones de Pearson para el SNC

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CaCO ₃	CUARZ	FELDES	FILO
CIC	1									
pHS	0,930**	1								
pHW	0,920**	0,994**	1							
CE	0,993**	0,966**	0,957**	1						
CT	0,897**	0,814*	0,808*	0,886**	1					
CO	0,897**	0,811*	0,805*	0,884**	1,000**	1				
CaCO ₃	-0,194	-0,006	0,029	-0,137	0,180	0,178	1			
CUARZ	-0,707*	-0,913**	-0,913**	-0,783**	-0,627	-0,622	-0,244	1		
FELDES	0,834**	0,896**	0,917**	0,869**	0,807*	0,804*	0,056	-0,790**	1	
FILO	0,611*	0,847**	0,862**	0,696*	0,530	0,525	0,277	-0,953**	0,854**	1
A	-0,232	-0,309	-0,278	-,259	-0,402	-0,402	-0,060	0,360	-0,174	-0,286

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CaCO3	CUARZ	FELDES	FILO
L	0,265	0,328	0,298	0,288	0,401	0,401	0,058	-0,372	0,142	0,259
Ar	-0,103	-0,007	-0,021	-0,073	0,390	0,389	0,095	-0,038	0,222	0,225
Fed	0,101	0,158	0,142	0,116	0,155	0,155	0,084	-0,204	-0,005	0,112
Feo	-0,070	-0,273	-0,280	-0,139	-0,219	-0,217	-0,623	0,477	-0,336	-0,525
Mnd	0,952**	0,853**	0,837**	0,936**	0,985**	0,985**	0,027	-0,636	0,831*	0,533
Mno	0,961**	0,897**	0,884**	0,956**	0,945**	0,945**	-0,009	-0,706	0,839**	0,595
CuT	0,435	0,268	0,280	0,391	0,233	0,232	-0,536	-0,050	0,131	-0,075
ZnT	0,442	0,219	0,266	0,384	0,634	0,636	-0,016	0,031	0,391	-0,017
AsT	0,762**	0,723**	0,730**	0,760**	0,897**	0,899**	0,152	-0,546	0,763**	0,542
PbT	0,069	0,408	0,405	0,176	-0,102	-0,108	0,119	-0,683*	0,355	0,749**
CuW	0,123	0,071	0,054	0,107	-0,310	-0,310	-0,918**	0,055	0,010	-0,048
ZnW	-0,346	-0,455	-0,445	-0,386	0,064	0,067	0,586	0,461	-0,348	-0,452
AsW	0,855**	0,926**	0,930**	0,892**	0,912**	0,910**	0,320	-0,877**	0,923**	0,822*
PbW	-0,961**	-0,850**	-0,833*	-0,942**	-0,950**	-0,951**	0,083	0,607	-0,847**	-0,520
CuE	0,896**	0,858**	0,869**	0,898**	0,919**	0,918**	0,123	-0,701*	0,789**	0,613*
ZnE	0,872**	0,822**	0,842**	0,873**	0,990**	0,989**	0,278	-0,681*	0,780**	0,592*
AsE	0,802**	0,802**	0,823**	0,817**	0,930**	0,929**	0,413	-0,723**	0,751**	0,639*
PbE	0,308	0,430	0,470	0,355	0,561	0,558	0,751*	-0,565	0,369	0,500

	A	L	Ar	Fed	Feo	Mnd	Mno	CuT	ZnT	AsT	PbT
A	1										
L	-0,984**	1									
Ar	-0,367	0,195	1								
Fed	-0,835**	0,863**	0,088	1							
Feo	0,450	-0,456	-0,429	-0,044	1						
Mnd	-0,438	0,438	0,416	0,137	-0,172	1					
Mno	-0,432	0,435	0,403	0,053	-0,181	,0973**	1				
CuT	-0,207	0,272	-0,262	0,130	0,305	0,326	0,487	1			
ZnT	0,110	-0,089	-0,144	0,001	0,320	0,595	0,437	0,206	1		
AsT	0,163	-0,131	-0,198	-0,235	-0,205	0,901**	0,894**	0,099	0,387	1	
PbT	-0,188	0,144	0,274	0,028	-0,408	-0,072	0,061	-0,225	-0,590*	0,018	1
CuW	0,031	-0,031	-0,053	-0,013	0,534	-0,165	-0,094	0,525	-0,185	-0,367	0,233
ZnW	0,147	-0,152	-0,108	0,142	0,006	-0,063	-0,195	-0,549	0,443	0,150	-0,679
AsW	-0,550	0,549	0,540	0,223	-0,458	0,895**	0,900**	0,223	0,360	0,775*	0,292
PbW	0,531	-0,531	-0,507	-0,223	0,116	-0,985**	-0,967**	-0,427	-0,592	-0,876**	0,077
CuE	-0,432	0,469	-0,066	0,391	-0,225	0,910**	0,861**	0,345	0,566	0,612*	0,009
ZnE	-0,234	0,279	-0,164	0,140	-0,298	0,960**	0,918**	0,270	0,624*	0,726**	-0,046
AsE	-0,299	0,348	-0,169	0,243	-0,402	0,880**	0,817*	0,165	0,579*	0,648*	0,037
PbE	-0,572	0,609*	-0,020	0,485	-0,693	0,465	0,466	0,107	0,225	0,165	0,173

	CuW	ZnW	AsW	PbW	CuE	ZnE	AsE	PbE
CuW	1							
ZnW	-0,783 [†]	1						
AsW	-0,302	-0,129	1					
PbW	0,062	0,115	-0,857 ^{**}	1				
CuE	-0,154	-0,073	0,908 ^{**}	-0,905 ^{**}	1			
ZnE	-0,364	0,074	0,945 ^{**}	-0,917 ^{**}	0,940 ^{**}	1		
AsE	-0,435	0,105	0,948 ^{**}	-0,822 [†]	0,935 ^{**}	0,976 ^{**}	1	
PbE	-0,665	0,238	0,737 [†]	-0,427	0,618 [*]	0,638 [†]	0,725 ^{**}	1

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).
 † . La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

* . La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

Anexo B. 2. Correlaciones de Pearson para el SC

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CUARZ	FELDES	YESO	FILO	JARO	A	L
CIC	1												
pHS	-0,315	1											
pHW	-0,203	0,991**	1										
CE	0,310	0,794**	0,860**	1									
CT	0,682	0,410	0,527	0,871**	1								
CO	0,656	-0,700	-0,616	-0,221	0,280	1							
CUARZ	-0,628 [†]	-0,031	-0,130	-0,516	-0,842**	-0,691	1						
FELDES	-0,585 [†]	0,012	-0,082	-0,453	-0,792 [†]	-0,724 [†]	0,996**	1					
YESO	0,473	0,233	0,325	0,620 [†]	0,844**	0,524	-0,944**	-0,938**	1				
FILO	-0,404	-0,284	-0,352	-0,620 [†]	-0,877**	-0,424	0,867**	0,858**	-0,772**	1			
JARO	0,709**	-0,820**	-0,759**	-0,397	-0,020	0,677	-0,109	-0,102	-0,061	0,233	1		
A	0,250	-0,177	-0,163	-0,105	-0,396	0,235	0,247	0,271	-0,154	0,536	0,441	1	
L	-0,197	0,167	0,164	0,133	0,472	0,155	-0,288	-0,309	0,200	-0,543	-0,396	-0,987**	1
Ar	-0,345	0,188	0,151	0,032	-0,297	-0,336	-0,115	-0,142	0,022	-0,449	-0,498	-0,899**	0,817**
Fed	0,603 [†]	-0,627 [†]	-0,549	-0,171	0,318	0,928**	-0,645 [†]	-0,669 [†]	0,446	-0,445	0,579 [†]	-0,234	0,295
Feo	0,273	-0,381	-0,314	-0,103	0,257	0,792 [†]	-0,687	-0,736 [†]	0,692	-0,399	0,259	-0,178	0,475
Mnd	-0,208	0,597	0,608	0,541	0,474	0,001	-0,549	-0,567	0,711 [†]	-0,674	-0,703	-0,296	0,200

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CUARZ	FELDES	YESO	FILO	JARO	A	L
Mno	-0,290	0,632	0,642	0,528	0,423	-0,071	-0,484	-0,504	0,684	-0,580	-0,740*	-0,473	0,321
CuT	-0,324	0,642*	0,645*	0,519	0,413	-0,094	-0,456	-0,474	0,663*	-0,498	-0,728**	-0,324	0,317
ZnT	-0,172	0,587*	0,609*	0,568	0,530	0,041	-0,595*	-0,611*	0,776**	-0,604*	-0,633*	-0,316	0,322
AsT	0,618*	-0,704*	-0,631*	-0,242	0,259	0,997**	-0,676*	-0,710**	0,522	-0,360	0,652*	-0,006	0,042
PbT	0,653*	-0,777**	-0,733**	-0,407	-0,090	0,494	0,031	0,047	-0,280	0,194	0,919**	0,283	-0,261
CuW	-0,191	0,443	0,465	0,417	0,422	0,147	-0,596	-0,628	0,762*	-0,622	-0,588	-0,414	0,340
ZnW	-0,042	0,624	0,668	0,676	0,639	0,050	-0,663	-0,667	0,831*	-0,739*	-0,610	-0,510	0,421
AsW	0,834*	-0,259	-0,132	0,331	0,746*	0,838**	-0,936**	-0,930**	0,830*	-0,752*	0,472	-0,141	0,410
PbW	-0,540	-0,213	-0,328	-0,631	-0,863**	-0,525	0,958**	0,949**	-0,988**	0,880**	0,023	0,482	-0,553
CuE	-0,187	0,632*	0,652*	0,598*	0,512	-0,007	-0,565	-0,576*	0,758**	-0,580*	-0,658*	-0,301	0,310
ZnE	-0,152	0,585*	0,609*	0,577*	0,537	0,055	-0,608*	-0,623*	0,788**	-0,610*	-0,620*	-0,317	0,327
AsE	0,563	-0,896**	-0,845**	-0,498	-0,007	0,943**	-0,409	-0,446	0,215	-0,095	0,803**	0,109	-0,084
PbE	0,712**	-0,732**	-0,670*	-0,285	0,068	0,651	-0,248	-0,241	0,007	-0,060	0,847**	0,039	0,028
VfR5	0,171	-0,118	-0,059	0,038	0,140	0,219	-0,188	-0,187	0,293	0,137	0,276	-0,551	0,810*
VfR15	-0,105	0,108	0,137	0,078	0,022	-0,073	0,015	0,017	0,163	0,265	0,009	-0,601	0,863**
LsR	0,194	-0,571	-0,546	-0,393	0,023	0,837**	-0,332	-0,382	0,305	-0,021	0,401	0,349	-0,329

Anexo B. Correlaciones por tipo de suelo

	Ar	Fed	Feo	Mnd	Mno	CuT	ZnT	AsT	PbT	CuW	ZnW	AsW
Ar	1											
Fed	0,037	1										
Feo	-0,502	0,839**	1									
Mnd	-0,082	-0,049	0,379	1								
Mno	-0,128	-0,051	0,409	0,971**	1							
CuT	0,303	-0,151	0,388	0,962**	0,998**	1						
ZnT	0,263	-0,018	0,477	0,971**	0,989**	0,985**	1					
AsT	-0,089	0,884**	0,813*	0,003	-0,059	-0,078	0,053	1				
PbT	-,301	0,495	-0,043	-0,819*	-0,884**	-0,893**	-0,813**	0,478	1			
CuW	-0,193	0,156	0,599	0,950**	0,973**	0,967**	0,981**	0,161	-0,779*	1		
ZnW	-0,215	0,080	0,454	0,954**	0,966**	0,961**	0,990**	0,055	-0,763*	0,951**	1	
AsW	-0,392	0,850**	0,710*	0,237	0,179	0,161	0,317	0,830*	0,293	0,331	0,384	1
PbW	0,365	-0,593	-0,675	-0,639	-0,629	-0,617	-0,730*	-0,528	0,221	-0,707	-0,789*	-0,855**
CuE	0,243	-0,063	0,450	0,970**	0,994**	0,987**	0,997**	-0,002	-0,836**	0,976**	0,988**	0,275
ZnE	0,252	-0,003	0,494	0,968**	0,987**	0,981**	0,999**	0,063	-0,804**	0,982**	0,991**	0,330
AsE	-0,164	0,829**	0,655	-0,284	-0,346	-0,367	-0,258	0,943**	0,680*	-0,125	-0,264	0,645
PbE	-0,215	0,766**	0,300	-0,604	-0,646	-0,676*	-0,557	0,646*	0,865**	-0,507	-0,504	0,506
VfR5	-0,654	0,519	0,537	-0,046	0,101	0,080	0,121	0,251	0,010	0,165	0,150	0,313
VfR15	-0,716*	0,205	0,366	0,018	0,206	0,192	0,184	-0,045	-0,222	0,211	0,198	0,027
LsR	-0,370	0,488	0,848**	0,258	0,225	0,061	0,123	0,706*	0,180	0,433	0,227	0,570

	PbW	CuE	ZnE	AsE	PbE	VfR5	VfR15	LsR
PbW	1							
CuE	-0,703	1						
ZnE	-0,740*	0,997**	1					
AsE	-0,231	-0,313	-0,250	1				
PbE	-0,054	-0,578*	-0,537	0,751**	1			
VfR5	-0,333	0,142	0,147	0,179	0,427	1		
VfR15	-0,179	0,221	0,208	-0,114	0,138	0,889**	1	
LsR	-0,419	0,081	0,122	0,690*	0,179	0,074	-0,063	1

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* . La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

Anexo B. 3. Correlaciones de Pearson para el SR

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CaCO3	CUARZ	FELDES	YESO	FILO	A	L
CIC	1												
pHS	0,951**	1											
pHW	0,941**	0,999**	1										
CE	0,673*	0,584*	0,568	1									
CT	0,654	0,795*	0,801*	0,702	1								
CO	0,884**	0,836**	0,821*	0,932**	0,799*	1							
CaCO3	0,759*	0,896**	0,911**	0,19	0,668	0,517	1						
CUARZ	-0,645*	-0,503	-0,484	-0,771**	-0,475	-0,857**	-0,194	1					
FELDES	0,144	-0,058	-0,082	0,681*	0,065	0,46	-0,481	-0,353	1				
YESO	0,586*	0,462	0,445	,944**	0,571	0,852**	0,062	-0,665*	0,785**	1			
FILO	-0,065	0,099	0,119	-0,691*	-0,159	-0,457	0,498	0,722**	-0,703*	-0,673*	1		
A	-0,306	-0,273	-0,262	-0,302	-0,134	-0,178	-0,356	0,534	0,031	-0,308	0,318	1	
L	0,191	0,141	0,135	0,322	-0,54	-0,441	-0,391	-0,655*	-0,016	0,323	-0,518	-0,861**	1
Ar	0,331	0,309	0,298	0,269	0,157	0,187	0,376	-0,434	-0,036	0,281	-0,202	-0,977**	0,732**

	CIC	pHS	pHW	CE	CT	CO	CaCO3	CUARZ	FELDES	YESO	FILO	A	L	Ar
Fed	0,620*	0,54	0,519	0,501	0,266	0,651	0,208	-0,685*	0,112	0,41	-0,314	-0,697*	0,616*	0,671*
Feo	0,535	0,647	0,641	0,389	0,636	0,505	0,59	-0,02	0,063	0,356	0,232	-0,693	-0,845**	0,716*
Mnd	0,930**	0,984**	0,980**	0,63	0,827*	0,846**	0,861**	-0,543	0,01	0,551	0,06	-0,453	-0,516	0,469
Mno	0,919**	0,990**	0,989**	0,623	0,860**	0,847**	0,880**	-0,546	-0,035	0,514	0,064	-0,35	-0,499	0,368
CuT	-0,712**	-0,792**	-0,800**	0,002	-0,362	-0,303	-0,927**	0,073	0,488	0,064	-0,615*	0,148	0,048	-0,223
ZnT	0,927**	0,981**	0,981**	0,654*	0,867**	0,896**	0,827*	-0,493	0,038	0,529	0,035	-0,225	0,107	0,259
AsT	0,855**	0,956**	0,959**	0,622*	0,926**	0,814*	0,842**	-0,415	-0,022	0,504	0,07	-0,265	0,14	0,301
PbT	0,677*	0,708**	0,710**	0,877**	0,893**	0,864**	0,417	-0,633*	0,361	0,756**	-0,446	-0,193	0,248	0,154
CuW	-0,840**	-0,938**	-0,945**	-0,278	-0,658	-0,594	-0,984**	0,279	0,36	-0,174	-0,433	0,417	0,424	-0,436
ZnW	-0,865**	-0,961**	-0,967**	-0,352	-0,712*	-0,655	-0,977**	0,336	0,302	-0,236	-0,364	0,388	0,455	-0,407
AsW	0,730*	0,741*	0,731*	0,944**	0,894**	0,952**	0,437	-0,759*	0,47	0,856**	-0,515	-0,106	-0,51	0,12
PbW	0,891**	0,980**	0,986**	0,582	0,870**	0,819*	0,903**	-0,515	-0,104	0,441	0,098	-0,292	-0,513	0,312
CuE	-0,544	-0,746**	-0,764**	0,031	-0,64	-0,365	-0,968**	-0,028	0,646*	0,192	-0,615*	0,039	0,096	-0,097
ZnE	0,866**	0,859**	0,858**	0,268	0,369	0,541	0,819*	-0,359	-0,216	0,195	0,323	-0,082	0,024	0,102
AsE	0,666*	0,573	0,554	0,993**	0,665	0,923**	0,163	-0,811**	0,658*	0,926**	-0,720**	-0,347	0,374	0,306
PbE	-0,640*	-0,747**	-0,760**	-0,591*	-0,899**	-0,751*	-0,694	0,342	-0,049	-0,454	0,042	-0,123	0,099	0,12
VfR5	-0,909**	-0,983**	-0,986**	-0,439	-0,737*	-0,726*	-0,954**	0,424	0,21	-0,324	-0,272	0,363	0,471	-0,382
VfR15	-0,910**	-0,983**	-0,988**	-0,439	-0,740*	-0,728*	-0,958**	0,444	0,223	-0,324	-0,26	0,385	0,425	-0,401

	Fed	Feo	Mnd	Mno	CuT	ZnT	AsT	PbT	CuW	ZnW	AsW	PbW	CuE	ZnE	AsE	PbE	VfR5
Fed	1																
Feo	0,548	1															
Mnd	0,540	0,716*	1														
Mno	0,490	0,690	0,991**	1													
CuT	-0,293	-0,498	-0,717*	-0,718*	1												
ZnT	0,521	0,678	0,968**	0,978**	-0,705*	1											
AsT	0,503	0,773*	0,956**	0,970**	-0,681*	0,974**	1										
PbT	0,338	0,390	0,670	0,707	-0,188	0,797**	0,784**	1									
CuW	-0,362	-0,639	-0,911**	-0,918**	0,929**	-0,863**	-0,865**	-0,414	1								
ZnW	-0,390	-0,659	-0,934**	-0,946**	0,896**	-0,902**	-0,900**	-0,489	0,996**	1							
AsW	0,522	0,523	0,774*	0,786*	-0,141	0,844**	0,818*	0,950**	-0,484	-0,554	1						
PbW	0,404	0,649	0,962**	0,983**	-0,722*	0,983**	0,963**	0,744*	-0,915**	-0,946**	0,773*	1					
CuE	-0,198	-0,548	-0,744*	-0,784*	0,859**	-0,693*	-0,735**	-0,294	0,920**	0,911**	-0,333	-0,826*	1				
ZnE	0,420	0,306	0,740*	0,759*	-0,900**	0,792**	0,714**	0,371	-0,865**	-0,858**	0,320	0,747*	-0,704*	1			
AsE	0,562	0,366	0,615	0,605	0,016	0,632*	0,603*	0,844**	-0,261	-0,333	0,921**	0,551	0,041	0,262	1		
PbE	0,011	-0,342	-0,754*	-0,809*	0,436	-0,791**	-0,780**	-0,851**	0,651	0,700	-0,796*	-0,861**	0,571	-0,524	-0,541	1	
VfR5	-0,456	-0,650	-0,955**	-0,966**	0,856**	-0,935**	-0,917**	-0,548	0,983**	0,994**	-0,621	-0,964**	0,873**	-0,863**	-0,421	0,723*	1
VfR15	-0,407	-0,623	-0,959**	-0,966**	0,859**	-0,935**	-0,907**	-0,565	0,980**	0,990**	-0,624	-0,968**	0,867**	-0,858**	-0,419	0,753*	0,995**

** . La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

*. La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

C. ANEXO: contenido de metales pesados en el suelo

Anexo C. 1. Valores medios de las concentraciones de los Metales Pesados Totales (T)

PERFIL	Profundidad (cm)	ID	CuT	ZnT	AsT	PbT
SC	0-1	1	244,86	759,23	456,37	497,43
	4-5	2	158,07	421,37	387,98	735,25
	10-15	3	117,12	262,14	637,26	906,68
	40-50	4	127,25	213,63	288,39	700,60
SR	0-1	5	134,96	172,56	58,14	101,81
	4-5	6	125,24	164,84	56,27	91,00
	10-15	7	117,55	160,96	48,22	80,99
	40-50	8	153,04	132,25	29,86	77,24
SNC	0-1	9	16,10	51,79	10,43	37,14
	4-5	10	14,56	43,18	9,01	56,96
	10-15	11	13,41	46,78	7,91	40,09
	40-50	12	16,02	46,69	8,23	33,33

Anexo C. 2. Valores medios de las concentraciones de los Metales Pesados Solubles (W)

PERFIL	Profundidad (cm)	ID	CuW	ZnW	AsW	PbW
SC	0-1	1	90,72	537,94	0,25	0,02
	4-5	2	41,66	325,35	0,26	0,03
	10-15	3	35,47	150,57	0,30	0,05
	40-50	4	24,55	91,32	0,11	0,10
SR	0-1	5	2,03	3,47	0,09	0,63
	4-5	6	1,18	2,19	0,05	0,60
	10-15	7	1,15	2,55	0,02	0,50
	40-50	8	6,10	13,23	0,01	0,11
SNC	0-1	9	0,16	0,22	0,10	0,25
	4-5	10	0,20	0,18	0,07	0,48
	10-15	11	0,14	0,24	0,04	0,60
	40-50	12	0,21	0,20	0,02	0,52

Anexo C. 3. Valores medios de las concentraciones de los Metales Pesados Biodisponibles (E)

PERFIL	Profundidad (cm)	ID	CuE	ZnE	AsE	PbE
SC	0-1	1	142,64	696,78	3,31	2,82
	4-5	2	83,37	330,68	1,72	4,10
	10-15	3	48,32	152,89	14,19	5,47
	40-50	4	44,69	89,59	0,92	3,39
SR	0-1	5	73,80	33,07	0,38	14,27
	4-5	6	65,25	31,85	0,20	14,46
	10-15	7	69,17	36,89	0,18	16,24
	40-50	8	80,46	23,52	0,17	17,64
SNC	0-1	9	6,45	11,58	0,29	12,40
	4-5	10	4,71	4,07	0,16	10,26
	10-15	11	3,68	2,44	0,13	11,39
	40-50	12	3,75	0,95	0,07	6,84

D. ANEXO: comparación de metales pesados en el suelo

Anexo D.1. Anova de 1 factor y comparaciones de tukey para metales pesados totales.

- **Entre suelos**

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	144990,10	2	72495,05	73,31	0,00
Cu Intra-grupos	32632,08	33	988,85		
Total	177622,18	35			
Inter-grupos	850624,67	2	425312,33	25,47	0,00
Zn Intra-grupos	550922,55	33	16694,62		
Total	1401547,22	35			
Inter-grupos	1380346,77	2	690173,38	116,10	0,00
As Intra-grupos	196161,13	33	5944,27		
Total	1576507,91	35			
Inter-grupos	3342569,10	2	1671284,55	215,24	0,00
Pb Intra-grupos	256230,56	33	7764,56		
Total	3598799,67	35			

CuT			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	15,02	
SR	12		132,69
SC	12		161,82
Sig.		1,00	0,07

ZnT			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	47,11	
SR	12	157,65	
SC	12		414,09
Sig.		0,11	1,00

AsT			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	8,89	
SR	12	48,12	
SC	12		442,50
Sig.		0,43	1,00

PbT			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	41,87	
SR	12	87,76	
SC	12		709,98
Sig.		0,42	1,00

• **Entre profundidades**

ANOVA de un factor						
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.	
CuT	Inter-grupos	177426,83	11	16129,71	1981,60	0,00
	Intra-grupos	195,35	24	8,14		
	Total	177622,18	35			
ZnT	Inter-grupos	1400870,58	11	127351,87	4517,07	0,00
	Intra-grupos	676,64	24	28,19		
	Total	1401547,23	35			

Inter-grupos	1576389,23	11	143308,11	28981,51	0,00
AsT Intra-grupos	118,67	24	4,94		
Total	1576507,91	35			
Inter-grupos	3598433,49	11	327130,31	21441,13	0,00
PbT Intra-grupos	366,17	24	15,25		
Total	3598799,67	35			

CuT							
HSD de Tukey							
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
11	3	13,40					
10	3	14,56					
12	3	16,02					
9	3	16,10					
3	3		117,12				
7	3		117,55				
6	3		125,24	125,24			
4	3			127,25	127,25		
5	3				134,96		
8	3					153,04	
2	3					158,07	
1	3						244,86
Sig.		0,98	0,06	0,99	0,09	0,59	1,00

ZnT								
HSD de Tukey								
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
10	3	43,18						
12	3	46,69						
11	3	46,78						
9	3	51,79						
8	3		132,25					
7	3			160,96				
6	3			164,84				
5	3			172,55				
4	3				213,63			
3	3					262,14		
2	3						421,37	
1	3							759,23
Sig.		0,69	1,00	0,29	1,00	1,00	1,00	1,00

AsT									
HSD de Tukey									
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
11	3	7,90							
12	3	8,23							
10	3	9,01							
9	3	10,43							
8	3		29,85						
7	3			48,21					
6	3				56,26				
5	3				58,14				
4	3					288,39			
2	3						387,98		
1	3							456,36	
3	3								637,25
Sig.		0,95	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

PbT										
HSD de Tukey										
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	3	33,33								
9	3	37,14								
11	3	40,09								
10	3		56,96							
8	3			77,24						
7	3			80,99	80,99					
6	3				91,00	91,00				
5	3					101,81				
1	3						497,42			
4	3							700,59		
2	3								735,25	
3	3									906,68
Sig.		0,61	1,00	0,98	0,13	0,07	1,00	1,00	1,00	1,00

• **Suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CuT	Inter-grupos	30309,53	3	10103,17	628,56	0,00
	Intra-grupos	128,58	8	16,07		
	Total	30438,11	11			
ZnT	Inter-grupos	547343,04	3	182447,68	2590,85	0,00
	Intra-grupos	563,36	8	70,42		
	Total	547906,40	11			

Inter-grupos	194530,12	3	64843,37	6806,09	0,00
AsT Intra-grupos	76,21	8	9,52		
Total	194606,34	11			
Inter-grupos	253793,22	3	84597,74	2857,74	0,00
PbT Intra-grupos	236,82	8	29,60		
Total	254030,04	11			

CuT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
3	3	117,12		
4	3	127,25		
2	3		158,07	
1	3			244,86
Sig.		0,05	1,00	1,00

ZnT					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	3	213,63			
3	3		262,14		
2	3			421,37	
1	3				759,23
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

AsT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
4	3	288,33		
2	3		387,98	
1	3			456,36
3	3			
Sig.		1,00	1,00	1,00

PbT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
1	3	497,42		
4	3		700,59	
2	3			735,25
3	3			
Sig.		1,00	1,00	1,00

SUELO REMEDIADO

ANOVA de un factor ^a					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	2112,25	3	704,08	129,41	0,00
CuT Intra-grupos	43,52	8	5,44		
Total	2155,77	11			
Inter-grupos	2790,06	3	930,02	114,34	0,00
ZnT Intra-grupos	65,07	8	8,13		
Total	2855,13	11			
Inter-grupos	1500,98	3	500,32	114,21	0,00
AsT Intra-grupos	35,04	8	4,38		
Total	1536,02	11			
Inter-grupos	1092,92	3	364,31	28,31	0,00
PbT Intra-grupos	102,91	8	12,86		
Total	1195,84	11			

CuT					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
7	3	117,55			
6	3		125,24		
5	3			134,96	
8	3				153,04
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

ZnT					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	
8	3	132,25			
7	3		160,96		
6	3		164,84		
5	3			172,55	
Sig.		1,00	0,39	1,00	

AsT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
8	3	29,85		
7	3		48,21	
6	3			56,26
5	3			58,14
Sig.		1,00	1,00	0,70

PbT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
8	3	77,24		
7	3	80,99		
6	3		91,00	
5	3			101,81
Sig.		0,59	1,00	1,00

SUELO NO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	14,95	3	4,98	1,71	0,24
CuT	Intra-grupos	23,24	8	2,90		
	Total	38,19	11			
	Inter-grupos	112,80	3	37,60	6,23	0,02
ZnT	Intra-grupos	48,21	8	6,02		
	Total	161,01	11			
	Inter-grupos	11,35	3	3,78	4,08	0,04
AsT	Intra-grupos	7,41	8	0,92		
	Total	18,76	11			
	Inter-grupos	978,24	3	326,08	98,69	0,00
PbT	Intra-grupos	26,43	8	3,30		
	Total	1004,67	11			

CuT		
HSD de Tukey		
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05
		1
11	3	13,40
10	3	14,56
12	3	16,02
9	3	16,10
Sig.		0,28

AsT			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
11	3	7,90	
12	3	8,23	8,23
10	3	9,01	9,01
9	3		10,43
Sig.		0,52	0,09

ZnT			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
10	3	43,18	
12	3	46,69	46,69
11	3	46,78	46,78
9	3		51,79
Sig.		0,34	0,12

PbT				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
12	3	33,33		
9	3	37,14	37,14	
11	3		40,09	
10	3			56,95
Sig.		0,12	0,26	1,00

Anexo D.2. Anova de 1 factor y comparaciones de tukey para metales pesados solubles.

- **Entre suelos**

ANOVA de un factor						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	11657,12	2	5828,56	23,63	0,00
CuW	Intra-grupos	5178,82	21	246,61		
	Total	16835,94	23			
	Inter-grupos	399079,26	2	199539,63	17,31	0,00
ZnW	Intra-grupos	241947,96	21	11521,33		
	Total	641027,23	23			
	Inter-grupos	0,17	2	0,08	32,68	0,00
AsW	Intra-grupos	0,05	21	0,00		
	Total	0,22	23			
	Inter-grupos	0,90	2	0,45	18,82	0,00
PbW	Intra-grupos	0,50	21	0,02		
	Total	1,40	23			

CuW			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	8	0,17	
SR	8	2,61	
SC	8		48,09
Sig.		0,94	1,00

ZnW			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	8	0,21	
SR	8	5,35	
SC	8		276,29
Sig.		0,99	1,00

AsW			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	8	0,04	
SR	8	0,05	
SC	8		0,22
Sig.		0,81	1,00

PbW			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SC	8	0,05	
SR	8		0,46
SNC	8		0,46
Sig.		1,00	1,00

- **Entre profundidades**

ANOVA de un factor						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	16834,53	11	1530,41	13010,81	0,00
CuW	Intra-grupos	1,41	12	0,11		
	Total	16835,94	23			
	Inter-grupos	641012,75	11	58273,88	48314,34	0,00
ZnW	Intra-grupos	14,47	12	1,20		
	Total	641027,23	23			
	Inter-grupos	0,22	11	0,02	837,81	0,00
AsW	Intra-grupos	0,00	12	0,00		
	Total	0,22	23			
	Inter-grupos	1,39	11	0,12	190,93	0,00
PbW	Intra-grupos	0,00	12	0,00		
	Total	1,40	23			

CuW								
HSD de Tukey								
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05						
		1	2	3	4	5	6	7
11	2	0,13						
9	2	0,15						
10	2	0,19						
12	2	0,20						
7	2	1,15	1,15					
6	2	1,18	1,18					
5	2		2,03					
8	2			6,10				
4	2				24,55			
3	2					35,46		
2	2						41,65	
1	2							90,72
Sig.		0,20	0,38	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

ZnW							
HSD de Tukey							
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
10	2	0,17					
12	2	0,20					
9	2	0,21					
11	2	0,24					
6	2	2,19					
7	2	2,54					
5	2	3,46					
8	2		13,22				
4	2			91,32			
3	2				150,57		
2	2					325,34	
1	2						537,93
Sig.		0,21	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

AsW									
HSD de Tukey									
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
8	2	0,01							
7	2	0,02	0,02						
12	2	0,02	0,02						
11	2		0,04	0,04					
6	2			0,04					
10	2				0,06				
5	2				0,08	0,08			
9	2					0,09	0,09		
4	2						0,10		
1	2							0,24	
2	2								0,26
3	2								0,29
Sig.		0,31	0,07	0,94	0,05	0,51	0,68	0,10	1,00

PbW						
HSD de Tukey						
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
1	2	0,02				
2	2	0,03				
3	2	0,04				
4	2	0,10				
8	2	0,10				
9	2		0,25			
10	2			0,47		
7	2			0,50	0,50	
12	2			0,52	0,52	
11	2				0,60	0,60
6	2				0,60	0,60
5	2					0,63
Sig.		0,13	1,00	0,84	0,05	0,97

• **Suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CuW	Inter-grupos	5144,00	3	1714,66	5498,79	0,00
	Intra-grupos	1,24	4	0,31		
	Total	5145,24	7			
ZnW	Inter-grupos	241766,69	3	80588,89	23232,69	0,00
	Intra-grupos	13,87	4	3,46		
	Total	241780,56	7			

AsW	Inter-grupos	0,04	3	0,01	220,75	0,00
	Intra-grupos	0,00	4	0,00		
	Total	0,04	7			
PbW	Inter-grupos	0,00	3	0,00	56,40	0,00
	Intra-grupos	0,00	4	0,00		
	Total	0,01	7			

CuW					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	2	24,55			
3	2		35,46		
2	2			41,65	
1	2				90,72
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

AsW				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
4	2	0,10		
1	2		0,24	
2	2		0,26	
3	2			0,29
Sig.		1,00	0,25	1,00

ZnW					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	2	91,32			
3	2		150,57		
2	2			325,34	
1	2				537,93
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

PbW				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	
1	2	0,02		
2	2	0,03		
3	2	0,04		
4	2		0,10	
Sig.		0,08	1,00	

SUELO REMEDIADO

ANOVA de un factor ^a					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	33,39	3	11,13	271,60	0,00
CuW Intra-grupos	0,16	4	0,04		
Total	33,56	7			
Inter-grupos	166,79	3	55,59	371,79	0,00
ZnW Intra-grupos	0,59	4	0,15		
Total	167,39	7			
Inter-grupos	0,01	3	0,00	317,78	0,00
AsW Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,01	7			
Inter-grupos	0,35	3	0,11	118,57	0,00
PbW Intra-grupos	0,00	4	0,00		
Total	0,35	7			

CuW				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
7	2	1,15		
6	2	1,18		
5	2		2,03	
8	2			6,10
Sig.		0,99	1,00	1,00

ZnW			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
6	2	2,19	
7	2	2,54	
5	2	3,46	
8	2		13,22
Sig.		0,09	1,00

AsW					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
8	2	0,01			
7	2		0,02		
6	2			0,04	
5	2				0,08
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

PbW				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
8	2	0,10		
7	2		0,50	
6	2		0,60	0,60
5	2			0,63
Sig.		1,00	0,10	0,75

SUELO NO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	0,007	3	0,002	34,23	0,003
CuW	Intra-grupos	0,000	4	0,00		
	Total	0,007	7			
	Inter-grupos	0,005	3	0,002	14,51	0,013
ZnW	Intra-grupos	0,000	4	0,00		
	Total	0,005	7			
	Inter-grupos	0,007	3	0,002	503,51	0,00
AsW	Intra-grupos	0,000	4	0,00		
	Total	0,007	7			
	Inter-grupos	0,136	3	0,045	47,09	0,001
PbW	Intra-grupos	0,004	4	0,00		
	Total	0,140	7			

CuW			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
11	2	0,13	
9	2	0,15	
10	2		0,19
12	2		0,20
Sig.		0,21	0,63

AsW					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
12	2	0,02			
11	2		0,04		
10	2			0,06	
9	2				0,09
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

ZnW			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
10	2	0,17	
12	2	0,20	0,20
9	2		0,21
11	2		0,24
Sig.		0,15	0,06

PbW			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
9	2	0,20	
10	2		0,47
12	2		0,52
11	2		0,60
Sig.		1,00	0,05

Anexo D.3. Anova de 1 factor y comparaciones de tukey para metales pesados biodisponibles.

- **Entre suelos**

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	41029,67	2	20514,83	35,65	0,00
CuE Intra-grupos	18987,34	33	575,37		
Total	60017,01	35			
Inter-grupos	721537,12	2	360768,56	17,77	0,00
ZnE Intra-grupos	669709,17	33	20294,21		
Total	1391246,29	35			
Inter-grupos	187,01	2	93,50	8,94	0,00
AsE Intra-grupos	345,04	33	10,45		
Total	532,06	35			
Inter-grupos	823,73	2	411,86	115,37	0,00
PbE Intra-grupos	117,80	33	3,57		
Total	941,53	35			

CuE			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	4,65	
SR	12		72,16
SC	12		79,75
Sig.		1,00	0,72

ZnE			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	4,76	
SR	12	31,33	
SC	12		317,48
Sig.		0,89	1,00

AsE			
HSD de Tukey			
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	12	0,16	
SR	12	0,23	
SC	12		5,03
Sig.		0,99	1,00

PbE				
HSD de Tukey				
TIPOSUELO	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
SC	12	3,94		
SNC	12		10,22	
SR	12			15,65
Sig.		1,00	1,00	1,00

- **Entre profundidades**

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	59985,16	11	5453,19	4108,60	0,00
CuE Intra-grupos	31,85	24	1,32		
Total	60017,01	35			
Inter-grupos	1391212,02	11	126473,82	88568,65	0,00
ZnE Intra-grupos	34,27	24	1,42		
Total	1391246,29	35			
Inter-grupos	531,21	11	48,29	1360,86	0,00
AsE Intra-grupos	0,85	24	0,03		
Total	532,06	35			
Inter-grupos	911,05	11	82,82	65,20	0,00
PbE Intra-grupos	30,48	24	1,27		
Total	941,53	35			

CuE									
HSD de Tukey									
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
11	3	3,68							
12	3	3,75							
10	3	4,71							
9	3	6,45							
4	3		44,69						
3	3			48,32					
6	3				65,25				
7	3					69,17			
5	3						73,79		
8	3							80,46	
2	3								83,36
1	3								142,64
Sig.		0,18	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,14	1,00

ZnE										
HSD de Tukey										
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
12	3	0,95								
11	3	2,44								
10	3	4,06								
9	3		11,58							
8	3			23,52						
6	3				31,85					
5	3				33,07					
7	3					36,89				
4	3						89,59			
3	3							152,89		
2	3								330,67	
1	3									696,77
Sig.		0,11	1,00	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

AsE						
HSD de Tukey						
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
12	3	0,07				
11	3	0,13				
10	3	0,16				
8	3	0,17				
7	3	0,18				
6	3	0,20				
9	3	0,29				
5	3	0,37	0,37			
4	3		0,91			
2	3			1,72		
1	3				3,31	
3	3					14,18
Sig.		0,70	0,06	1,00	100	1,00

PbE							
HSD de Tukey							
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05					
		1	2	3	4	5	6
1	3	2,82					
4	3	3,38					
2	3	4,10	4,10				
3	3	5,47	5,47				
12	3		6,84				
10	3			10,26			
11	3			11,39	11,39		
9	3			12,40	12,40		
5	3				14,27	14,27	
6	3				14,45	14,45	14,45
7	3					16,23	16,23
8	3						17,64
Sig.		0,21	0,17	0,48	0,08	0,60	0,06

- **Suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	18555,77	3	6185,25	2488,00	0,00
CuE Intra-grupos	19,88	8	2,48		
Total	18575,65	11			
Inter-grupos	669188,20	3	223062,73	140090,58	0,00
ZnE Intra-grupos	12,73	8	1,59		
Total	669200,94	11			
Inter-grupos	344,03	3	114,67	1082,98	0,00
AsE Intra-grupos	0,84	8	0,10		
Total	344,88	11			
Inter-grupos	11,78	3	3,92	13,98	0,00
PbE Intra-grupos	2,24	8	0,28		
Total	14,03	11			

CuE				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
4	3	44,69		
3	3	48,32		
2	3		83,36	
1	3			142,64
Sig.		0,08	1,00	1,00

ZnE					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
4	3	89,59			
3	3		152,89		
2	3			330,67	
1	3				696,77
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

AsE				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
4	3	0,91		
2	3	1,72		
1	3		3,31	
3	3			14,18
Sig.		0,06	1,00	1,00

PbE			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
1	3	2,82	
4	3	3,38	
2	3	4,10	4,10
3	3		5,47
Sig.		0,07	0,05

SUELO REMEDIADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	384,77	3	128,25	101,88	0,00
CuE	Intra-grupos	10,07	8	1,25		
	Total	394,84	11			
	Inter-grupos	285,92	3	95,30	36,68	0,00
ZnE	Intra-grupos	20,78	8	2,59		
	Total	306,70	11			
	Inter-grupos	0,08	3	0,02	198,80	0,00
AsE	Intra-grupos	0,00	8	0,00		
	Total	0,08	11			
	Inter-grupos	22,93	3	7,64	7,38	0,01
PbE	Intra-grupos	8,28	8	1,03		
	Total	31,21	11			

CuE					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
6	3	65,25			
7	3		69,17		
5	3			73,79	
8	3				80,46
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

AsE			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
8	3	0,17	
7	3	0,18	
6	3	0,20	
5	3		0,37
Sig.		0,05	1,00

ZnE				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
8	3	23,51		
6	3		31,85	
5	3		33,07	33,07
7	3			36,89
Sig.		1,00	0,79	0,07

PbE			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
5	3	14,27	
6	3	14,45	
7	3	16,23	16,23
8	3		17,64
Sig.		0,16	0,38

SUELO NO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
	Inter-grupos	14,94	3	4,98	21,02	0,00
CuE	Intra-grupos	1,89	8	0,23		
	Total	16,84	11			
	Inter-grupos	200,76	3	66,92	713,83	0,00
ZnE	Intra-grupos	0,75	8	0,09		
	Total	201,51	11			
	Inter-grupos	0,07	3	0,02	60,94	0,00
AsE	Intra-grupos	0,00	8	0,00		
	Total	0,08	11			
	Inter-grupos	52,59	3	17,53	7,02	0,01
PbE	Intra-grupos	19,95	8	2,49		
	Total	72,55	11			

CuE			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
11	3	3,68	
12	3	3,75	
10	3	4,71	
9	3		6,45
Sig.		0,11	1,00

ZnE					
HSD de Tukey					
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
12	3	0,95			
11	3		2,44		
10	3			4,06	
9	3				11,58
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

AsE				
HSD de Tukey				
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
12	3	0,07		
11	3		0,13	
10	3		0,16	
9	3			0,29
Sig.		1,00	0,43	1,00

PbE			
HSD de Tukey			
ID	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
12	3	6,84	
10	3	10,26	10,26
11	3		11,39
9	3		12,40
Sig.		0,10	0,40

E. ANEXO: Bioensayos

Anexo E.1. Valores medios de los bioensayos con *Vibrio fischeri* y *Lactuca sativa*.

SUELO	PROFUNDIDAD (cm)	ID	VfR5	VfR15	LsR
SC	0-1	1	99,07	98,66	91,28
	4-5	2	98,92	98,08	80,49
	10-15	3	99,12	97,96	96,62
	40-50	4	98,68	98,07	82,67
SR	0-1	5	ND	0,01	ND
	4-5	6	ND	0,01	ND
	10-15	7	ND	0,01	ND
	40-50	8	68,00	71,20	ND
SNC	0-1	9	ND	ND	ND
	4-5	10	ND	ND	ND
	10-15	11	ND	ND	ND
	40-50	12	ND	ND	ND

VfR5: Reducción de la luminiscencia a los 5 minutos de *Vibrio fischeri* con respecto al control

VfR15: Reducción de la luminiscencia a los 15 minutos de *Vibrio fischeri* con respecto al control

LsR: Reducción de la elongación radicular en *Lactuca sativa*

ND: No determinado

Anexo E.2. Anova de 1 factor y comparaciones de tukey para *Vibrio fischeri* y *Lactuca sativa*.

- **Entre suelos**

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	44775,90	2	22387,95	67,52	0,00
VfR5 Intra-grupos	6962,28	21	331,53		
Total	51738,19	23			
Inter-grupos	43782,14	2	21891,07	60,26	0,00
VfR15 Intra-grupos	7628,02	21	363,23		
Total	51410,16	23			
Inter-grupos	61606,35	2	30803,17	1247,97	0,00
LsR Intra-grupos	814,52	33	24,68		
Total	62420,87	35			

VfR5			
HSD de Tukey			
tiposuelo	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	8	0,01	
SR	8	17,01	
SC	8		98,94
Sig.		0,17	1,00

VfR15			
HSD de Tukey			
tiposuelo	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SNC	8	0,01	
SR	8	17,80	
SC	8		98,19
Sig.		0,17	1,00

LsR			
HSD de Tukey			
tiposuelo	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
SR	12	0,01	
SNC	12	0,01	
SC	12		87,76
Sig.		1,00	1,00

- **Entre profundidades**

ANOVA de un factor					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	51709,08	11	4700,82	1938,12	0,00
VfR5 Intra-grupos	29,10	12	2,42		
Total	51738,19	23			
Inter-grupos	51384,76	11	4671,34	2206,88	0,00
VfR15 Intra-grupos	25,40	12	2,11		
Total	51410,16	23			
Inter-grupos	62115,51	11	5646,86	443,81	0,00
LsR Intra-grupos	305,36	24	12,72		
Total	62420,87	35			

VfR5				
HSD de Tukey				
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
5	2	0,01		
6	2	0,01		
7	2	0,01		
9	2	0,01		
10	2	0,01		
11	2	0,01		
12	2	0,01		
8	2		67,99	
4	2			98,67
2	2			98,91
1	2			99,07
3	2			99,12
Sig.		1,00	1,00	1,00

VfR15				
HSD de Tukey				
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
5	2	0,01		
6	2	0,01		
7	2	0,01		
9	2	0,01		
10	2	0,01		
11	2	0,01		
12	2	0,01		
8	2		71,20	
3	2			97,96
4	2			98,07
2	2			98,08
1	2			98,66
Sig.		1,00	1,00	1,00

LsR					
HSD de Tukey					
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
5	3	0,01			
6	3	0,01			
7	3	0,01			
8	3	0,01			
9	3	0,01			
10	3	0,01			
11	3	0,01			
12	3	0,01			
2	3		80,49		
4	3		82,66	82,66	
1	3			91,27	91,27
3	3				96,62
Sig.		1,00	1,00	0,18	0,78

- **Suelo*profundidad**

SUELO CONTAMINADO

ANOVA de un factor ^a					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,24	3	0,08	0,13	0,93
VfR5 Intra-grupos	2,38	4	0,59		
Total	2,62	7			
Inter-grupos	0,60	3	0,20	0,07	0,97
VfR15 Intra-grupos	11,46	4	2,86		
Total	12,06	7			
Inter-grupos	509,16	3	169,72	4,44	0,04
LsR Intra-grupos	305,36	8	38,17		
Total	814,52	11			

VfR5 ^a		
HSD de Tukey		
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05
		1
4	2	98,67
2	2	98,91
1	2	99,07
3	2	99,12
Sig.		0,93

VfR15 ^a		
HSD de Tukey		
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05
		1
3	2	97,96
4	2	98,07
2	2	98,08
1	2	98,66
Sig.		0,97

LsR ^a		
HSD de Tukey		
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05
		1
2	3	80,49
4	3	82,66
1	3	91,27
3	3	96,62
Sig.		0,05

SUELO REMEDIADO

ANOVA de un factor ^a					
	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	6932,94	3	2310,98	345,98	0,00
VfR5 Intra-grupos	26,71	4	6,68		
Total	6959,65	7			
Inter-grupos	7602,02	3	2534,01	727,16	0,00
VfR15 Intra-grupos	13,93	4	3,48		
Total	7615,96	7			
Inter-grupos	0,00	3	0,00		
LsR Intra-grupos	0,00	8	0,00		
Total	0,00	11			

VfR5^a			
HSD de Tukey			
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
5	2	0,01	
6	2	0,01	
7	2	0,01	
8	2		67,99
Sig.		1,00	1,00

VfR15^a			
HSD de Tukey			
id	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
5	2	0,01	
6	2	0,01	
7	2	0,01	
8	2		71,20
Sig.		1,00	1,00

Bibliografía

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Ortiz, I., Simón, M. 2000. El desastre ecológico de Aznalcóllar. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/donana/aznal.htm>

Aguilar, J., Bouza, P., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Ortiz, I., Simón, M. 2003a. Contaminación de los suelos afectados por el vertido de Aznalcóllar y su evolución en el tiempo (1998 – 2001). *Edafología*, 10-1: 65-73.

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Bellver, R., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Iriarte, A., Martín, F., Ortiz, I., Simón, M. 2003b. Contaminación de los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Granada, España.

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Simón, M. 2004. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132, 395–401.

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Sierra, M., Simón, M. 2007a. Arsenic Contamination in Soils Affected by a Pyrite-mine Spill (Aznalcóllar, SW Spain). *Water Air Soil Pollut*, 180, 271–281.

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Sierra, M., Simón, M. 2007b. Remediation of As-Contaminated Soils in the Guadiamar River Basin (SW, Spain). *Water Air Soil Pollut*, 180, 109–118.

Alloway, B. J. 1995. The origins of heavy metals in soils. En: B. J. Alloway (ed.). *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional.

Almodóvar, G. R., Sáez R., Pons, J. M., Maestre, A., Toscano, M., Pascual, E. 1998. Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita*, 33, 111-136.

Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Querol, X., Moyano, A. 2008. Trace element mobility in soils seven years after the Aznalcóllar mine spill. *Chemosphere*, 73, 1240–1246.

Antúnez M., G. N. 2010. Determinación de la toxicidad producida por arsénico presente en la fase soluble del suelo utilizando pruebas de germinación de semillas de lechuga (*Lactuca sativa*) y bacterias (*Vibrio fischeri*) como bioindicadores. Universidad Nacional de Agricultura. Catacamas, Honduras.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2004. Standard Test Method for Assessing the Microbial Detoxification of Chemically Contaminated Water and Soil Using a Toxicity Test with a Luminescent Marine Bacterium. ASTM D5660 – 96. USA.

Barahona, E. 1984. Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. Determinación de carbonatos totales y caliza activa (Grupo de trabajo de Normalización de Métodos Analíticos). I Congreso de la Ciencia del Suelo, Madrid, España, 1, 53-67.

Bauer, M., Blodau, C. 2006. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 354,179-190.

Bernal, M. P., Clemente, R., Vazquez, S., Walker, D. J. 2007. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*, 16-2: 1-14.

Besoain, E. 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). Serie de libros y materiales educativos No 60. San José, Costa Rica.

Bohn, H. 1993. *Química del suelo*. Editorial Limusa, S.A., de C.V. Primera edición. México.

Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F., Burló, F. 2004. Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma*, 122, 195–203.

Clemente, R., Walker, D. J., Roig, A., Bernal, M. P. 2003. Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation*, 14, 199–205.

CMAJA (Consejería de medio ambiente de la junta de Andalucía). 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. Andalucía, España.

CSI (Doñana Biological Station). 2008. Guía de Interpretación. Guadiamar, Ciencia, Técnica y Restauración. Pabellón del Futuro, Sevilla. Segunda parte. Disponible en: <http://www.ebd.csic.es/website1/Actividades/Divulgacion/Doc/PROFESOR%203.pdf>

Díez, M. 2006. Valores de fondo de elementos traza en suelos de la provincia de Granada. *Trabajo de Tesis Doctorado*. Universidad de Granada. España.

DIN 38414-S4 (1984), Deutsche Norm, Teil 4 Okt, 464-475.

Dobran, S., Zagury, G. 2006. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment* 364, 239 – 250.

Dorronsoró, C., Martín, F., Ortiz, I., García, I. Simón, M., Fernández, E., Aguilar, J., Fernández, J. 2002. Migration of Trace Elements from Pyrite Tailings in Carbonate Soils. *J. Environ. Qual.* 31, 829–835.

Dorronsoro, C. 2009. Aznalcóllar, hoy. La contaminación de los suelos a los once años del vertido. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 11, 11-13.

EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Test Methods for Evaluating Soil Waste Physical/Chemical Methods: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Method 3050B. Revisión 2.

Fernández del Baño, I. 2013. *Factores que afectan a la movilidad del arsénico en los suelos. Propuesta de protocolo de actuación para valorar la contaminación de suelos por arsénico*. Conferencia. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Sevilla, España

Gaete, H., Hidalgo, M. E., Neaman, A., Ávila, G. 2010. Evaluación de la toxicidad de cobre en suelos a través de biomarcadores de estrés oxidativo en *Eisenia foetida*. *Quim. Nova*, 33 (3), 566-570.

Galán, E., González, I., Fernández-Caliani, J. C. 2002. Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. *The Science of the Total Environment*, 286, 167-179.

García, I., Simón, M., Dorronsoro, C., Aguilar, J., Martín F., Ortiz, I. SF. Contaminación de suelos por oxidación de lodos piríticos. Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. España.

Gil, F., Capitán-Vallvey, L. F., De Santiago, E., Ballesta, J., Pla, A., Hernández, A. F., Gutiérrez-Bedmar, M., Fernández-Crehuet, J., Gómez, J., López-Guarnido, O., Rodrigo, L., Villanueva, E. 2006. Heavy metal concentrations in the general population of Andalusia, South of Spain A comparison with the population within the area of influence of Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 372, 49–57.

Gómez-Baggethun, E., Reyes-García, V., Olsson, P., Montes, C. 2012. Traditional ecological knowledge and community resilience to environmental extremes: A case study in Doñana, SW Spain. *Global Environmental Change*, 22, 640–650.

Grimalt, J. O., Ferrer, M., Macpherson, E. 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *The Science of the Total Environment*, 242, 3-11.

Hartley, W., Edwards, R., Leep, N. W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131, 495-504.

Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H-C., Kahru, A. 2008. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, 71, 1308–1316.

Holmgren, G.G.S. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Sci Soc Am Proc*, 31, 210-211.

Jiménez M. C., Iglesias, N., Palencia, I. 2006. Application of sugar foam to a pyrite contaminated soil. *Minerals Engineering*, 19, 399-406.

Juárez, S. M., Sánchez, A. J., Sánchez, S. A. 2006. Química del suelo y medio ambiente. Universidad de Alicante.

Jordán, L. A. 2009-2010. *Manual de Edafología*. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Sevilla, España.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants. (4^a Ed.). CRC Press, Boca Raton, FL. United States.

Koo N, Jo JH, Lee SH, Kim JG. 2011. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 192, 381– 387.

Kraus, U. & Wiegand, J. 2006. Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill—heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 367, 855–871.

Kungolos, A., Hadjispyrou, S., Petala, M., Tsiridis, V., Samaras, P., Sakellaropoulos, G. P. 2004. Toxic properties of metals and organotin compounds and their interactions on *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 4, 101–110.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados. BOE nº 181 de 29 de julio de 2011.

Lock, K., Janssen, C.R. 2005. Influence of soil zinc concentrations on zinc sensitivity and functional diversity of microbial communities. *Environmental Pollution*, 136, 275-281.

López-Pamo, E., Baretino, D., Antón-Pacheco, C., Ortiz, G., Arránz, J.C., Gumiel, J.C., Martínez-Pledel, B., Aparicio, M., Montouto, O. 1999. The extent of the Aznalcóllar pyritic sludge spill and its effects on soils. *The Science of the Total Environment*, 242, 57-88.

Loveland, P.J., Whalley, W.R. 1991. Particle size analysis, K.A. Smith, Ch.E. Mullis, Editors, *Soil Analysis: Physical Methods*, Marcel Dekker, New York, pp. 271–328.

Martín, J.D. 2004. *Using X Powder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis*. www.xpowder.com D.L. GR 1001/04. ISBN 84-609-1497-6. 105 p. Spain

Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simón, M., Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. *Applied Geochemistry*, 23, 1152–1165.

Martín, F., Escoto, M., Fernández, J., Fernández, E., Arco, E., Sierra, M., Dorronsoro, C. 2010. Toxicity assessment of sediments with natural anomalous concentrations in heavy metals by the use of bioassay. *International Journal of Chemical Engineering*, 2010, 1-6.

Mench, M., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Lepp, N.W., Edwards, R. 2000. *In situ metal immobilization and phytostabilization of contaminated soils*. In: Terry N & Bañuelos G (Eds) *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water* (pp 323–358). Lewis Publ., Boca Raton, FL.

Méndez, R. F., Gisbert, M. J., García, D. J., Marqués, M. A. 2003. Relación estadística entre metales pesados y propiedades de suelos de cultivo regados con aguas residuales no depuradas. *Interciencia*, 28 (5), 281–286.

Monteroso, C. y Macías, F. 1998. Procesos de inmovilización de elementos traza en aguas ácidas de mina. *Edafología*, 5, 59-70.

Muñoz-Reinoso, J.C. 2001. Vegetation changes and groundwater abstraction in SW Doñana, Spain. *Journal of Hydrology*, 242, 197-209.

OECD (Organization for Economic Co-operation and Development). 2003. *Terrestrial Plant Test N° 208: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*. Paris, France.

Ordóñez, R., Kheraiwish, D., Polo, M. J., Giráldez, J. V., González, P. 2005. Influencia del encalado sobre la movilidad de metales en un suelo contaminado en el Valle del Río Guadiamar (Sevilla). *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, 7, 29 – 32.

Ordóñez, R., Vicente, J., Vanderlinden, K., Carbonell, R., González, P. 2007. Temporal and Spatial Monitoring of the pH and Heavy Metals in a Soil Polluted by Mine Spill. Post Cleaning Effects. *Water Air Soil Pollut*, 178, 229-243.

Pain, D.J., Sánchez, A., Meharg A.A. 1998. The Doñana ecological disaster: Contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste. *The Science of the Total Environment*, 222, 45-54.

Paz, G. M. 2012. Efectos sobre la precipitación de jarosita por adición de potasio en drenajes ácidos de mina. *Tesis de Master en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales*. Universidad Internacional de Andalucía. España.

Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Gómez, A., Rauret, G., Ure, A., Muntau, H. (1998). Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000). *Presenius J. Anal. Chem.*, 360, 505–511.

RAMSAR (Convención sobre los Humedales). 2011. *Misión Ramsar de Asesoramiento N°70 al Humedal de Importancia Internacional Doñana. Informe y Recomendaciones*. Andalucía, España.

Ravenscroft, P., Brammer H., Richards K. 2009. *Arsenic Pollution. A Global Synthesis*. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom

Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. B.O.E. nº 15, 18 de enero de 2005. España.

Real Decreto 975/2009 de 12 de junio, sobre la gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. B.O.E nº 143, 13 de Junio de 2009. España.

Redman, A. D., Macalady, D. L., Ahmann, D. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology*, 13 (36): 2889-2896.

Rodríguez, M. J. C. 2001. The case of the Aznalcóllar mine and its impacts on coastal activities in Southern Spain. *Ocean & Coastal Management*, 44, 105-118.

Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 105, 194-202.

Silva, M. T. 1989. Precipitados de hierro en medios sulfato-ácidos que resultan de la alteración de anfibolitas ricas en sulfuros. *Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña*, 14, 29-42

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J. 1998. El desastre ecológico de Doñana. *Edafología*, 5: 153-161. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/revista/tomo5/a153t.htm>

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J. 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environment*, 242, 105-115.

Simón M, Martín F, García I, Bouza P, Dorronsoro C, Aguilar J. 2005. Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. *Environmental Pollution*, 135 (1), 65-72.

Simón, M., Díez, M., García, I., Martín, F. 2009. Distribution of As and Zn in Soils Affected by the Spill of a Pyrite Mine and Effectiveness of the Remediation Measures. *Water Air Soil Pollut*, 198, 77-85.

Simón, M., Díez, M., González, V., García, I., Martín, F., De Haro, S. 2010. Use of liming in the remediation of soils polluted by sulphide oxidation: A leaching-column study. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 241-246.

Sposito, G., Lund, L.J. y Chang, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.

Stavi, I., Ungar, E. D., Lavee, H., Sarah, P. 2008. Grazing-induced spatial variability of soil bulk density and content of moisture, organic carbon and calcium carbonate in a semi-arid rangeland. *Catena*, 75, 288–296.

Taggart, M. A., Carlisle, M., Pain, D. J., Williams, R., Osborn, D., Joyson, A., Meharg, A. A. 2004. The distribution of arsenic in soils affected by the Aznalcóllar mine spill, SW Spain. *Science of the Total Environment*, 323, 137–152.

Tsiridis, V., Petala, M., Samaras, P., Hadjispyrou, S., Sakellaropoulos, G., Kungolo, A. 2006. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 158–167.

USDA-SCS (U.S. Department of Agriculture-Soil Conservation Service). 1972. National Engineering Handbook. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. United States.

USDA. United States Department of Agriculture. 1998. Soil Quality Information Sheet. Soil Quality Indicators: pH. USDA Natural Resources Conservation Service. Disponible en: <http://soils.usda.gov/sqi/publications/files/indicate.pdf>

USDA. United States Department of Agriculture. 1999. Soil Quality Test Kit Guide. Washington, D.C., United States.

Wang, S., Mulligan, C. 2009. Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 721–726.

Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A., Violante, A. 2011. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, 189, 564–571.

Zúñiga, B. F., 1999. *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados*. Universidad Autónoma de Yucatán. Yucatán, México.