

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Enriquecimiento supergénico, fraccionamiento geoquímico y destino ambiental de elementos traza potencialmente tóxicos en suelos del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (Huelva)

**Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:**

María Belén Rivera Cantero

Fecha de lectura: 11 de julio de 2017

Bajo la dirección de los doctores:

Juan Carlos Fernández Caliani

Inmaculada Giráldez Díaz

Huelva, 2017



Tesis Doctoral

ENRIQUECIMIENTO SUPERGÉNICO,
FRACCIONAMIENTO GEOQUÍMICO
Y DESTINO AMBIENTAL DE ELEMENTOS TRAZA
POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELOS
DEL PARQUE NATURAL SIERRA DE ARACENA
Y PICOS DE AROCHE (HUELVA)



Universidad
de Huelva

M^a Belén Rivera Cantero
Huelva 2017



**ENRIQUECIMIENTO SUPERGÉNICO, FRACCIONAMIENTO
GEOQUÍMICO Y DESTINO AMBIENTAL DE ELEMENTOS TRAZA
POTENCIALMENTE TÓXICOS EN SUELOS DEL PARQUE NATURAL
SIERRA DE ARACENA Y PICOS DE AROCHE (HUELVA)**

Tesis Doctoral

2017

M^a BELÉN RIVERA CANTERO



Universidad de Huelva
Facultad de Ciencias Experimentales

M^a Belén Rivera Cantero

Tesis presentada para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Huelva

2017

DIRECTORES

Dr. Juan Carlos Fernández Caliani

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Ciencias de la Tierra
Universidad de Huelva

Dra. Inmaculada Giráldez Díaz

Profesora Titular de Universidad
Departamento de Química *Profesor José Carlos Vilchez Martín*
Universidad de Huelva



D. JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI, Profesor Titular del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Huelva y D^ª MARÍA INMACULADA GIRÁLDEZ DÍAZ, Profesora Titular del Departamento de Química de la Universidad de Huelva,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado *Enriquecimiento supergénico, fraccionamiento geoquímico y destino ambiental de elementos traza potencialmente tóxicos en suelos del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (Huelva)* constituye la memoria que presenta D^ª MARÍA BELÉN RIVERA CANTERO para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Huelva, ha sido realizado bajo nuestra dirección y reúne los requisitos legales exigidos, por lo que puede pasar a su defensa pública.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos la presente certificación en Huelva, a quince de mayo de dos mil diecisiete

Dr. Juan Carlos Fernández Caliani

Dra. M^ª Inmaculada Giráldez Díaz

*La utopía está en el horizonte.
Camino dos pasos, ella se aleja dos pasos
y el horizonte se corre diez pasos más allá.
¿Entonces para qué sirve la utopía?
Para eso, sirve para caminar.*

Eduardo Galeano

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al Dr. Juan Carlos Fernández Caliani y a la Dra. Inmaculada Giráldez Díaz, directores de esta tesis por sus aportaciones y apoyo constante. Gracias a ellos ha sido posible compaginar el trabajo fuera de la Universidad de Huelva con la elaboración de esta memoria.

A Juan Carlos gracias por su inestimable ayuda, por transmitirme su conocimiento y darme ánimos a seguir con la tesis cuando me sentía estancada. Siempre estaré agradecida por sus palabras de apoyo y su paciencia. Su motivación ha sido fundamental para la finalización de esta tesis doctoral. Has sido y seguirás siendo un referente para mí.

De Inma, he de destacar la amistad que nos une, gracias por aportarme todo tu conocimiento y por ofrecerme tus sabios consejos en todos estos años. Has sabido escucharme y ayudarme siempre que lo he necesitado.

A los grupos de investigación de Geología y Geoquímica Ambiental (RMN 347) y Análisis Metalómico y Medioambiental (FQM 349) por su apoyo financiero sin el cual el desarrollo de esta tesis no hubiera sido posible.

Al Departamento de Ciencias de la Tierra y al Departamento de Química Profesor José Carlos Vílchez Martín de la Universidad de Huelva donde he realizado todo el desarrollo experimental, gracias por vuestra colaboración.

También me gustaría dar las gracias al Dr. Vicente Timón Salinero, investigador del CSIC, y al Dr. Rafael Pérez López, de la Universidad de Huelva, por su colaboración en los cálculos computacionales sobre la estructura de la vermiculita.

A los compañer@s del CIQSO por su amabilidad, buenos consejos y ayuda, a todos ellos gracias por darme ánimos cuando todo se hacía un poco cuesta arriba.

A mis tías Feli y Santi, por enseñarme que para obtener grandes recompensas hay que hacer grandes esfuerzos.

A mi familia, por incentivar me cada día para conseguir mis metas, gracias por su cariño y su confianza.

A Javi, sin duda la persona que más me ha apoyado moralmente, muchas gracias por ayudarme a alcanzar mis sueños.

Resumen

Los suelos del sector central del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (Huelva) ofrecen un excelente ejemplo de geodisponibilidad y enriquecimiento natural de elementos traza potencialmente tóxicos, en particular Zn, Pb, Ag, Cd, As, Sb, Cu y Tl, debido a la alteración supergénica de depósitos de sulfuros de tipo exhalativo-sedimentario, estratoligados a las rocas carbonatadas cámbricas que constituyen la roca madre del suelo.

La alteración edáfica ha desarrollado una formación superficial constituida por suelos pardos con un perfil ABC bien evolucionado, y algunos depósitos residuales de gossan. El suelo dominante (Cambisol éutrico) presenta una textura franco-limosa, reacción neutra ($\text{pH}_{\text{agua}} = 7,0 \pm 0,6$), capacidad oxidante ($\text{Eh} = +436 \pm 34$ mV), y un contenido moderadamente bajo de carbono orgánico ($\text{TOC} = 1,83 \pm 0,84\%$). Los minerales esenciales del suelo son cuarzo (30-50%), mica y vermiculita (>50%), acompañados de feldespatos, caolinita, talco, hematites, goethita y barita, entre otras fases accesorias.

El suelo presenta elevadas concentraciones totales de los elementos traza que se encontraban geodisponibles en la roca madre. Las máximas concentraciones de Zn ($12-26 \text{ g kg}^{-1}$), Pb (más de 5 g kg^{-1}), As (346 mg kg^{-1}), Cd (319 mg kg^{-1}), Cu (197 mg kg^{-1}), Ag (154 mg kg^{-1}), Sb (109 mg kg^{-1}), y Tl (82 mg kg^{-1}) se han detectado en el suelo residual desarrollado sobre las rocas carbonatadas mineralizadas. Estos metal(oid)es estaban originalmente unidos a los sulfuros (pirita, esfalerita y galena) y sulfosales de Ag-Sb-(Pb) de la mineralización. Durante la meteorización, los elementos traza se liberaron fácilmente por reacciones de disolución oxidativa y fueron retenidos en el suelo, alcanzando así concentraciones significativamente anómalas.

En comparación con los niveles de fondo geoquímico regional, el suelo está enriquecido en metales pesados, con factores de concentración notablemente altos para Zn (50,8), Cd (49,3), Ag (30,6), Sb (22,5) y Pb (20,8) e índices de geo-acumulación

($I_{geo} = 4-5$) que reflejan una fuerte contaminación de origen geogénica. En concreto, el enriquecimiento edafogeoquímico de Zn se explica en gran medida por la precipitación de fases sólidas (vermiculita rica en Zn, hemimorfita e hidrozincita). La combinación de métodos experimentales (difracción de rayos-X, microsonda de electrones, extracciones químicas selectivas) con un estudio computacional basado en la teoría del funcional densidad (DFT), permite concluir que el Zn contenido en la vermiculita (hasta 0,52 apfu) no se encuentra adsorbido en el complejo de cambio, sino alojado en las capas octaédricas de la estructura cristalina.

El estudio de la disponibilidad ambiental, evaluada mediante procedimientos de extracción simple con sales neutras débiles (CaCl_2 0,01 M, MgCl_2 1M y NH_4OAc 1M), demostró que la fracción de elementos traza disponible para las plantas o lixiviable hacia las aguas subterráneas es despreciable ($< 1\%$), debido a la baja actividad de los iones libres disueltos e intercambiables. Según el modelo de especiación química obtenido con el programa CHEAQS, los cationes metálicos Cd^{2+} and Zn^{2+} fueron las especies dominantes en la solución del suelo a valores de pH entre 5,8 y 7,8. La fracción potencialmente disponible, extraída con un agente complejante (EDTA 0,05 M), es inferior a 5% del contenido total de los elementos traza en el suelo, excepto para Cd y Pb con promedios de 23 y 20%, respectivamente.

El reparto o fraccionamiento geoquímico de los elementos traza fue determinado mediante técnicas analíticas de extracción secuencial, después de poner a punto un procedimiento optimizado para suelos ricos en oxi-hidróxidos de hierro cristalinos (goethita y hematites). La mayor parte de los elementos analizados está asociada a las fracciones reducible y residual, lo cual sugiere que los oxi-hidróxidos de hierro y los filosilicatos de la arcilla, respectivamente, desempeñaron un papel crucial en la retención de los metales. No obstante, una proporción relevante de Cd (22%) y de Zn (7%) está presente como especies solubles en ácido, y en las zonas de mayor enriquecimiento supergénico se ha detectado una elevada concentración de Ag (60%) y Cu (32%) en la fracción oxidable, que podría estar unida a sulfuros secundarios.

El análisis de riesgos para la salud humana debido a la exposición a metales pesados por consumo directo de aguas subterráneas afectadas por lixiviados del suelo, reveló que el riesgo está dentro del nivel aceptable. El índice de riesgo calculado (HI= 0,55) con el programa RBCA permite concluir que, en las condiciones físico-químicas y ambientales actuales, los elementos traza no suponen un riesgo tóxico para la vía de exposición evaluada, incluso considerando el escenario más desfavorable.

El abandono progresivo del cultivo tradicional del castaño en la zona de estudio y el posible cambio de uso del suelo podría alterar las condiciones ambientales y el equilibrio biogeoquímico natural del medio edáfico, incrementando el riesgo de movilización de los metales más lábiles. De entre los casos ensayados (acidificación, reducción y oxidación), la inducción de condiciones reductoras por saturación de agua (hidromorfía) o por degradación de la estructura edáfica es el escenario más arriesgado, pues se estima que podría solubilizar elevadas proporciones de As, Pb, y Cd (entre 45 y 60% de su contenido en el suelo), debido a la probable disolución de los oxi-hidróxidos de hierro durante un hipotético proceso de gleyzación.

Summary

Soil developed on mineralized bedrock areas of the Sierra de Aracena and Picos de Aroche Natural Park (SW Spain) is a striking example of geoavailability and pedochemical enrichment with geologically-sourced trace elements, notably Zn, Pb, Ag and Cd, but also As, Sb, Cu and Tl. The data from this study provide evidence that such metal(loid)s were originally bound to reactive sulfides (pyrite, sphalerite and galena) and Ag-Sb-(Pb) sulfosalts residing in carbonated-hosted exhalative sedimentary deposits. At the early stages of weathering, these geoavailable elements were easily liberated from the mineralized bedrock through oxidative dissolution reactions, and then transferred to the soil, thus reaching anomalously high concentrations.

The dominant soil type in the area (Eutric Cambisol) is uniformly silty loam, near-neutral in reaction ($\text{pH}_{\text{water}} = 7,0 \pm 0,6$), moderately oxidizing ($\text{Eh} = +436 \pm 34 \text{ mV}$), and has a total organic carbon content of $1,83 \pm 0,84\%$. Soil minerals are almost invariably quartz (30-50%), feldspars (< 10%), and phyllosilicates (> 50%), namely vermiculite and mica (illite/muscovite), together with a range of accessory phases (hematite, goethite, talc, kaolinite and barite, among others).

The most extreme amounts of Zn ($12\text{-}26 \text{ g kg}^{-1}$), Pb (más de 5 g kg^{-1}), As (346 mg kg^{-1}), Cd (319 mg kg^{-1}), Cu (197 mg kg^{-1}), Ag (154 mg kg^{-1}), Sb (109 mg kg^{-1}), y Tl (82 mg kg^{-1}) were measured in soil developed over carbonate-hosted sulfide occurrences. When compared to the regional pedogeochemical baseline, the soil was found to be largely enriched with all the fourteen elements analyzed, except Co, Cr and Ni, yielding concentration factors particularly high for Zn (50.8), Cd (49.3), Ag (30.6), Sb (22.5), and Pb (20.8), and geo-accumulation indices ($I_{\text{geo}} = 4\text{-}5$) that consistently point to strong geogenic contamination. The pedochemical enrichment of Zn can be reasonably attributed to the result of precipitation as solid phases (Zn-vermiculite, hemimorphite, hydrozincite). A combination of experimental methods (X-ray diffraction, electron microprobe analysis and selective chemical extractions) and DFT-based computational

calculations supported the conclusion that Zn is structurally bound in vermiculite and resides in octahedral sheets (up to 0.52 apfu) rather than in interlayer exchange sites.

To assess environmental availability, chemical speciation and potential health risk of trace elements, soil samples were subjected to one-step extraction procedures (0.01 M CaCl₂, 1 M MgCl₂, 1 M NH₄OAc, and 0.05 M EDTA), aqueous speciation modeling, and site-specific risk analysis. Metal fraction available for plant uptake or leaching to groundwater was found to be negligible (< 1%) due to the low activity of dissolved and exchangeable ions in soil solution, as predicted from the CaCl₂ extracts. Based on modeling calculations, free metal ions, primarily Cd²⁺ and Zn²⁺, were the dominant species in solution over the soil pH range of 5.8 to 7.8. For most metals, the EDTA-extractable pool generally accounted for less than 5%, except Cd (23%) and Pb (20%), showing that a limited reservoir of trace elements could be potentially available.

Trace elements of concern were also analytically partitioned into residual and labile fractions, using a five-step sequential extraction procedure optimized for Fe-rich soils, notably crystalline iron oxy-hydroxides (goethite and hematite). The findings conclusively indicate that the majority of heavy metals are tightly bonded to residual or reducible phases, so that clay minerals and iron oxy-hydroxides, respectively, played an important role in the metal accumulation. However, significant proportions of Cd (22%) and Zn (7%) are bound to carbonates, and locally considerable amounts of Ag (60%) and Cu (32%) seem to be retained in the oxidizable fraction, suggesting association with secondary sulfides in the remnants of a supergene enriched zone.

The results of the health risk assessment for ingestion exposure to groundwater affected by soil leaching revealed that the hazard quotients of heavy metals, calculated using the RBCA software, are all within the acceptable risk level. The cumulative hazard index (HI= 0.55) fell below the regulatory threshold value of 1.0, even in the worst-case scenario, leading to the conclusion that no toxic effects are expected to humans under present-day environmental conditions.

The increasing abandonment of traditional chestnut groves by their owners due to unprofitability constitutes a driving force for environmental changes that might affect the geochemical status of the trace elements stored in the soil. Results from the geochemically-based sequential extractions allowed us to simulate the effects of changing environmental conditions. Upon reducing conditions induced either by waterlogging processes or by structural degradation, the dissolution of iron oxyhydroxides could release large amounts (45-60%) of adsorbed and occluded trace elements, particularly As, Pb and Cd, in a worst (but unlikely) case scenario of gleying.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	3
1.2 Justificación e hipótesis de partida	7
1.3 Antecedentes	8
1.4 Objetivos	11
2. ÁREA DE ESTUDIO	13
2.1 Localización geográfica	15
2.2 Rasgos fisiográficos y edafológicos	16
2.3 Marco geológico	17
2.4 Litología y metalogenia	20
3. MATERIAL Y MÉTODOS	23
3.1 Trabajos sobre el terreno.....	26
3.1.1 Levantamiento de perfiles edáficos	26
3.1.2 Toma de muestras	26
3.2 Métodos y técnicas de análisis.....	28
3.2.1 Preparación de las muestras.....	29
3.2.2 Determinación de propiedades edáficas	29
3.2.3 Análisis mineralógicos de suelos y roca madre.....	31
3.2.4 Análisis químicos de elementos mayoritarios y traza	33
3.2.5 Extractabilidad de elementos traza	34
3.2.5.1 <i>Procedimientos de extracción simple</i>	34
3.2.5.2 <i>Procedimientos de extracción secuencial</i>	35
3.2.6 Controles de calidad	40
3.3 Tratamiento de datos, modelización y análisis de riesgos	41
3.3.1 Análisis estadístico.....	41
3.3.2 Especiación química de la solución del suelo	42
3.3.3 Modelización basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT)	43
3.3.4 Análisis de riesgos para la salud humana	43
3.4 Elaboración de publicaciones	45
4. RESULTADOS	49
4.1 Perfil del suelo	51
4.2 Roca madre y mineralizaciones asociadas	52
4.3 Propiedades edáficas	59
4.4 Composición mineralógica del suelo	62
4.4.1 Minerales esenciales y accesorios	62
4.4.2 Caracterización cristalquímica de la vermiculita	64
4.5 Composición química del suelo	68
4.5.1 Composición química de elementos mayoritarios	68
4.5.2 Concentraciones totales de elementos traza	70
4.6 Ensayos de movilidad	76
4.6.1 Extracción con CaCl ₂	76
4.6.2 Extracción con MgCl ₂	78
4.6.3 Extracción con NH ₄ OAc	78
4.6.4 Extracción con EDTA.....	79
4.6.5 Extracción secuencial.....	81

5. DISCUSIÓN	91
5.1 Alteración supergénica, geodisponibilidad y enriquecimiento de elementos traza	93
5.1.1 Geodisponibilidad de elementos traza: de la roca madre al suelo	93
5.1.2 Evaluación e interés del enriquecimiento edafogeoquímico.....	97
5.2 Disponibilidad ambiental, especiación química y valoración del riesgo para la salud humana	102
5.2.1 Disponibilidad ambiental y especiación de elementos traza.....	102
5.2.2 Evaluación del riesgo para la salud humana.....	109
5.3 Fraccionamiento y destino ambiental en respuesta a posibles alteraciones geoquímicas del medio edáfico	113
5.3.1 Modelo de fraccionamiento geoquímico.....	113
5.3.2 Comportamiento geoquímico y destino ambiental.....	118
5.4 El papel de la vermiculita en la retención de zinc.....	124
5.4.1 La vermiculita como sumidero de zinc.....	124
5.4.2 Implicaciones geoambientales y mineralogénicas	130
6. CONCLUSIONES	133
REFERENCIAS	137
ANEXO.....	156

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El suelo es el reservorio más importante de elementos traza en los sistemas terrestres ([Hooda, 2010](#)). Algunos de estos elementos como Cu, Zn y Mo son micronutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas y, en cambio, otros metales como Cd, Hg y Pb no tienen una función biológica conocida. Su origen puede ser natural (elementos geogénicos) o antrópico (elementos antropogénicos). Los elementos traza geogénicos, a su vez, pueden ser heredados directamente de la roca madre (elementos litogénicos) o haber estado sometidos a procesos de edafización (elementos pedogénicos).

La contaminación de suelos por elementos traza antropogénicos ha sido el centro de atención de muchos investigadores y legisladores durante las últimas décadas, debido a sus efectos potencialmente tóxicos sobre los ecosistemas y la salud de las personas (e.g. [Jung y Thornton, 1996](#); [Bech et al., 1997](#); [Cabrera et al., 1999](#); [Loska et al., 2004](#); [Sharma et al., 2007](#); [Fernández-Caliani, 2012](#); [Morgan, 2013](#); [Li et al., 2014](#)). Por el contrario, los suelos que presentan anomalías geoquímicas de elementos geogénicos han recibido una escasa vigilancia desde el punto de vista geoambiental, y el riesgo potencial que suponen para el medio ambiente raras veces se ha tomado en consideración ([Lottermoser, 2002](#)). Además, la estimación de la contribución geogénica en suelos potencialmente contaminados por actividades antrópicas es fundamental para cuantificar la extensión de la contaminación ([Galán et al., 2014](#)).

El proceso de edafización suele concentrar a los elementos traza geogénicos en el suelo, actuando como un sumidero geoquímico natural pero, en general, sin rebasar los umbrales de ecotoxicidad, y en forma de especies químicas poco accesibles para los organismos ([Adriano, 2001](#)). No obstante, es conocido que algunos metales y metaloides pueden plantear un riesgo ambiental, como se ha demostrado en los suelos de algunas regiones de Europa y Estados Unidos que contienen elevadas

concentraciones de elementos geogénicos ([Rapant et al., 2008](#); [Kelepertzis y Stathopoulou, 2013](#)).

Los elementos traza se encuentran generalmente en concentraciones inferiores a 1000 mg kg^{-1} , aunque sus proporciones en los suelos varían ampliamente. La abundancia y variabilidad espacial dependen de la geodisponibilidad. Este término se refiere a la fracción de elementos traza que un material geológico puede liberar al medio superficial mediante procesos mecánicos, biológicos y reacciones de meteorización química ([Plumlee, 1994](#); [Smith y Huyck, 1999](#)).

La distribución espacial de los elementos traza litogénicos está condicionada principalmente por la litología y la composición química de la roca madre ([Fuge et al., 1991](#); [Palumbo et al., 2000](#); [Salminen y Gregorauskiene, 2000](#); [Acosta et al., 2011](#); [Ramos-Miras et al., 2014](#)). Así, por ejemplo, los suelos desarrollados sobre rocas ultramáficas meteorizadas (serpentinitas), contienen de forma natural altas concentraciones de Cr, Ni y Co (e.g. [Kierczak et al., 2016](#)). Así mismo, los elementos geodisponibles por alteración meteórica de rocas mineralizadas por sulfuros pueden acumularse en el suelo mediante diferentes mecanismos, llegando a alcanzar concentraciones anómalas en comparación con los valores del fondo geoquímico regional ([Galán et al., 2008](#); [Batista et al., 2013](#)). En estas situaciones, los componentes bióticos están adaptados a las condiciones geoquímicas del suelo y presentan una elevada tolerancia al estrés por metales pesados ([Alloway, 2013](#)).

Los elementos traza acumulados en el suelo pueden encontrarse desigualmente repartidos en distintas fracciones geoquímicas (e.g. [Reeder et al., 2006](#)): a) en la solución del suelo, como iones de metal libre y complejos metálicos solubles; b) adsorbidos en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo; c) unidos a fases oxidables, como materia orgánica y sulfuros; d) precipitados como óxidos, hidróxidos, carbonatos; y e) alojados en la red cristalina de los silicatos, ya sean minerales primarios o neoformados.

La interacción sinérgica, antagónica y/o aditiva de procesos tales como intercambio iónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución, y formación de complejos afectan al reparto o fraccionamiento de los metales entre la solución del suelo y las fases sólidas, lo que determina su movilidad y disponibilidad ambiental. Los factores del suelo que afectan mayormente a la movilidad son el pH, las condiciones redox, la textura, el contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de hierro y manganeso, y la presencia de iones en solución ([Mattigod et al., 1981](#); [Jackson, 1998](#)).

Las actividades humanas y el cambio de uso del suelo puede provocar una transformación del medio biogeoquímico superficial, y por consiguiente desencadenar una liberación repentina de los elementos traza almacenados (*chemical time bomb*), con posibles efectos tóxicos para los ecosistemas y la salud de las personas expuestas ([Stigliani, 1988, 1991](#); [Gupta et al., 1996](#)).

Se ha demostrado que el equilibrio biogeoquímico del suelo puede alterarse ante cambios ambientales producidos por procesos y actividades antrópicas, como la lluvia ácida, el abuso de agroquímicos, movimientos de tierras, malas prácticas agroforestales, etc. (e.g. [Post y Kwon, 2000](#); [Bain y Griffen, 2002](#); [Guo y Gifford, 2002](#); [Velde y Peck, 2002](#); [Bain, 2007](#); [Jelinski y Kucharik, 2009](#)). En consecuencia, la retención de los elementos traza en el medio edáfico no está garantizada a lo largo del tiempo, ya que los factores que controlan su especiación y, en definitiva, su movilidad, disponibilidad y toxicidad pueden cambiar en respuesta a posibles cambios ambientales. Una forma práctica de evaluar la posible movilización de los contaminantes consiste en investigar su solubilidad mediante procedimientos de extracción química diseñados para simular los posibles cambios que se prevén en el medio edáfico ([Bourg, 1995](#); [Rauret, 1998](#); [Pueyo et al., 2003](#)).

Por otra parte, generalmente se admite que la concentración total de elementos traza en el suelo no es un indicador aceptable para valorar el riesgo ambiental asociado ([Houba et al., 1996](#); [Gupta et al., 1996](#); [D'Amore et al., 2005](#); [Degryse et al., 2009](#); [Cui y Du, 2011](#)). El conocimiento del fraccionamiento o reparto de los elementos traza entre las distintas fracciones geoquímicas del suelo tiene mayor interés para

estimar la movilidad y el destino ambiental de los contaminantes más disponibles (Rao et al., 2008; Rodrigues et al., 2010a).

La disponibilidad ambiental se define como la cantidad disponible del contenido total de un elemento traza en el suelo, incluyendo tanto la fracción móvil como la fracción potencialmente móvil (Kim et al., 2015). La aplicación de extracciones químicas simples con reactivos específicos es la técnica más habitual que se usa para predecir la movilidad real y potencial de los elementos traza. Por lo tanto, se trata de un procedimiento práctico y sencillo para estimar la fitodisponibilidad de estos contaminantes y su capacidad para migrar en la solución del suelo a través del sistema poroso, contaminando así las aguas subterráneas (Rauret, 1998; Sahuquillo et al., 2003; Rao et al., 2008).

Los principales extractantes que se usan para valorar la fracción móvil fitodisponible son disoluciones acuosas de sales neutras débiles (e.g. CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4NO_3), ya que proporcionan las mejores correlaciones entre la fracción de elementos traza extraídos y su concentración en las plantas (Degryse et al., 2003; Menzies et al., 2007; Madejón et al., 2011). De entre estos extractantes el más indicado es una disolución 0,01 M de CaCl_2 , como se ha demostrado en un buen número de trabajos (e.g. Novozamsky et al., 1993; Houba et al., 1996; Sahuquillo et al., 2003; Pueyo et al., 2004; Meers et al., 2007; Ettler et al., 2007; Ruiz et al., 2009; Rodrigues et al., 2010b; Kim et al., 2015), ya que simula mejor la fuerza iónica de la solución del suelo, su baja salinidad reduce las interferencias analíticas, y no modifica el pH durante la extracción.

La fracción potencialmente disponible suele valorarse mediante el empleo de agentes quelatantes, como EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) (e.g. Lindsay y Norvell, 1978; Quevauvillier et al., 1998; Sun et al., 2001; Sahuquillo et al., 2003). Estos agentes complejantes permiten extraer los elementos traza intercambiables, ligados a carbonatos, adsorbidos mediante complejación de esfera externa y formando complejos órgano-metálicos (Ure, 1996; Rauret, 1998). En concreto, se asume que la fracción extraíble con una disolución 0,05

M de EDTA está compuesta por los elementos potencialmente móviles, y refleja la disponibilidad ambiental a corto y largo plazo (Ure, 1996; Sahuquillo et al., 1999; Madejón et al., 2009).

1.2 Justificación e hipótesis de partida

Los suelos del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (provincia de Huelva) ofrecen la oportunidad de investigar un excelente caso de geodisponibilidad y enriquecimiento edafogeoquímico natural de una cierta diversidad de metales y metaloides potencialmente tóxicos. Hasta hoy, el proceso de enriquecimiento geogénico no está bien documentado, y por lo tanto no se conocen los niveles de concentración de los elementos traza ni sus relaciones con las fases más reactivas del suelo. Evidentemente tampoco existe una previsión del riesgo ambiental asociado a la posible movilización de las fases más lábiles, ya sea por causas naturales o inducidas por las actividades humanas.

Los objetivos de la tesis se sustentan en la hipótesis de que los suelos del sector central del parque natural presentan indicios de un elevado grado de enriquecimiento geogénico de elementos traza potencialmente tóxicos (Pb, Zn, As, Cd, Ag, entre otros), debido a la alteración meteórica de las mineralizaciones primarias de sulfuros polimetálicos ligadas a la roca madre. Como consecuencia de la alteración supergénica, la carga metálica se ha transferido desde la roca madre al suelo, cambiando su especiación química y mineralógica como reajuste a las condiciones físico-químicas y termodinámicas del sistema edáfico. De hecho, podría tratarse de una anomalía geoquímica regional relacionada con un enriquecimiento edafogenético natural y condicionada por la composición química y mineralógica del sustrato geológico.

En las condiciones físico-químicas actuales del suelo, estos elementos se encuentran repartidos entre las distintas fracciones geoquímicas, interaccionando con las superficies más reactivas del suelo (materia orgánica, óxidos de hierro y

manganeso, minerales de la arcilla) mediante procesos de adsorción, complejación y (co)precipitación. La modificación de este sistema natural por influencias antrópicas (acidificación, inundación, descomposición de la materia orgánica del suelo, etc.) podría alterar el estado de equilibrio biogeoquímico actual y liberar especies móviles y tóxicas de elementos traza, con el riesgo de afectar a otros medios más sensibles, como los cursos de aguas superficiales, los acuíferos y la biota.

En este contexto se enmarca la tesis doctoral, con el propósito de generar nuevos conocimientos sobre el ciclo geoquímico de los elementos traza y los factores que gobiernan el enriquecimiento supergénico, fraccionamiento geoquímico, disponibilidad y destino ambiental de elementos traza potencialmente tóxicos en el ecosistema edáfico del parque natural. En particular, el estudio edafogeoquímico de un metal raro en la naturaleza, como la plata, del cual existen muy pocos antecedentes relativos a su enriquecimiento supergénico, fraccionamiento y comportamiento edáfico, es otro argumento que justifica la realización de la presente tesis.

Finalmente, los resultados de la tesis doctoral pueden constituir la base científica que permita orientar y decidir a los gestores del parque natural la introducción de nuevos usos del suelo compatibles con el mantenimiento de las condiciones biogeoquímicas del sistema edáfico y la conservación de los valores ambientales existentes. Por otro lado, los suelos del parque natural también constituyen un recurso mineral por su contenido en plata. La identificación de indicadores de la acumulación de plata en determinadas fracciones del suelo podría tener aplicabilidad como criterio de prospección minera.

1.3 Antecedentes

Las mineralizaciones del sector estudiado han sido objeto de beneficio en épocas pasadas, sin que existan restos de escombreras que permitan calcular el volumen de mineral extraído. A principios del siglo XX se realizaron pequeñas labores mineras en la

zona para beneficiar el plomo ([Pinedo Vara, 1963](#)), y existen referencias históricas que documentan la explotación de plata en tiempos de Felipe II (siglo XVI), cuando nuestro país necesitaba este metal precioso para el sostenimiento de sus ejércitos y empresas colonizadoras ([Sánchez Gómez, 1989](#)).

El incremento experimentado por la cotización de la plata suscitó de nuevo el interés de algunas empresas mineras por la exploración de esta zona. Así, entre 1973 y 1976, la compañía Phelps Dodge Española realizó un reconocimiento geológico de indicios mineros con métodos de exploración geoquímica y geofísica, que complementó con una campaña de sondeos mecánicos.

A finales de 1970, el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) desarrolló actividades de exploración en el marco del proyecto *Investigación minera de la parte norte de la Reserva Estatal del Suroeste*, cuyo resultado fue la individualización de varias áreas de interés, entre las que figuraba el sector Castaño del Robledo-Fuenteheridos y una banda comprendida entre Aracena y Los Marines.

A principios de 1980 continuó la exploración en las zonas seleccionadas mediante los proyectos *Exploración minera en el área comprendida entre Castaño del Robledo y Fuenteheridos* ([INGEMISA, 1980](#)) y *Exploración mediante sondeos de las mineralizaciones de Cu, Pb y Zn de la banda comprendida entre Aracena y Los Marines* ([INGEMISA, 1983](#)), concluyendo que las mineralizaciones están asociadas a rocas carbonatadas con niveles volcanoclásticos intercalados, con leyes medias variables entre 2,6 y 7,9% de Pb y entre 25,7 y 154,6 g de Ag por tonelada. Los resultados de estos proyectos están recogidos en documentos inéditos del IGME.

Más tarde, las mineralizaciones de Pb-Zn asociadas a rocas carbonatadas del sector Castaño del Robledo-Fuenteheridos fueron descritas por [Fernández-Caliani et al. \(1989\)](#) y [Arribas et al. \(1990\)](#). Los primeros autores proponen un origen exhalativo-sedimentario (SEDEX) para la mineralización primaria, con posterior recristalización metamórfica y removilización de menas en relación con la fracturación tardihercínica. En general, esta evolución mineralogénica es compartida por [Arribas et al. \(1990\)](#), si

bien estos autores resaltan el papel que ha jugado la tectónica sinsedimentaria en la deposición de la menas.

Así mismo, [Fernández-Caliani et al. \(1989\)](#) destacan la importancia de los procesos supergénicos en la alteración de la mineralización y en el desarrollo de un suelo enriquecido en plata, estableciendo la hipótesis de la fijación de este metal en los productos de la meteorización. La alteración edáfica está muy desarrollada en la región, lo que ha originado una formación superficial de varios metros de espesor constituida principalmente por suelos pardos y algunos depósitos residuales de gossan, que evidencian la alteración supergénica de la mineralización primaria.

En 1988 la empresa multinacional Charter Exploraciones presentó un proyecto de explotación para beneficiar la plata concentrada en los suelos y depósitos residuales, y no en la mineralización primaria como hasta entonces se había enfocado la exploración. A pesar de la rentabilidad económica del yacimiento, el proyecto minero fue desautorizado por la Junta de Andalucía debido a motivos ambientales. Los principales impactos ambientales que podrían derivarse de la explotación minera eran la pérdida del suelo, la exterminación de un bosque de castaños centenarios y la posible contaminación de las aguas subterráneas, dado que el proceso mineralúrgico proyectado para beneficiar la plata se basaba en la cianuración de las menas ([Fernández-Caliani, 1996; 2004](#)).

Más recientemente, el *Estudio de Elementos Traza en los Suelos de Andalucía* desarrollado a iniciativa de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía para definir los niveles de fondo regional ([Junta de Andalucía, 2004](#)) reveló la existencia de anomalías de As, Pb, Zn y Cd en los suelos del sector comprendido entre Aracena y Fuenteheridos. Las concentraciones naturales de estos elementos exceden ampliamente los valores del fondo geoquímico regional establecido para los suelos de su dominio geológico ([Galán et al., 2008](#)).

En definitiva, la validez de la hipótesis de partida de la tesis doctoral está avalada por los antecedentes y los datos preliminares disponibles en la literatura.

1.4 Objetivos

Con este trabajo de investigación se pretende abordar mediante una aproximación holística el estudio del ciclo geoquímico de trece elementos traza potencialmente tóxicos (Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn), desde su especiación mineralógica en la mineralización primaria, liberación de la roca madre e incorporación a las distintas fracciones geoquímicas del suelo, hasta su posible destino ambiental ante diferentes escenarios hipotéticos (salinización, acidificación, inundación, oxidación de la materia orgánica).

Los objetivos concretos que se pretenden cubrir en la tesis doctoral se resumen en los siguientes puntos:

1. Investigar el **origen, grado de enriquecimiento y distribución espacial** de elementos traza potencialmente tóxicos en los suelos del sector central del parque natural.
2. Determinar la **disponibilidad ambiental** de elementos traza seleccionados mediante la cuantificación de la fracción móvil y potencialmente móvil, y evaluar la influencia de la composición mineralógica y condiciones físico-químicas del suelo sobre la disponibilidad.
3. Evaluar el **riesgo para la salud humana** asociado a los elementos traza en las condiciones ambientales actuales, debido a la ingestión de aguas subterráneas potencialmente contaminadas por lixiviación de los suelos.
4. Establecer el **modelo de fraccionamiento geoquímico** de los elementos traza entre las distintas fases sólidas del suelo, siguiendo un esquema optimizado de extracción secuencial.

5. Predecir el **comportamiento geoquímico y destino ambiental** de los elementos traza más lábiles ante posibles cambios de uso del suelo o del equilibrio biogeoquímico natural del medio edáfico.

2. ÁREA DE ESTUDIO

2.1 Localización geográfica

El área de estudio se localiza en el sector central del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche, en el norte de la provincia de Huelva (Fig. 1). Se llega fácilmente desde Huelva por la carretera N-435, hasta Castaño del Robledo, y desde Sevilla por la N-433 hasta Fuenteheridos. La zona de interés se sitúa entre ambas localidades, accediendo por la carretera provincial HU-8114.



Figura 1. Localización de la zona de estudio en el Parque Natural de la Sierra de Aracena y Picos de Aroche, al norte de la provincia de Huelva, entre las localidades de Fuenteheridos y Castaño del Robledo.

2.2 Rasgos fisiográficos y edafológicos

La Sierra de Aracena y los Picos de Aroche constituyen un espacio natural declarado Parque Natural por la Junta de Andalucía el 28 de julio de 1989. Este espacio protegido ocupa una superficie de 186.827 ha y alberga una de las masas forestales más extensas y mejor conservadas de Europa, declarada Reserva de la Biosfera por la UNESCO.

Se trata de una zona de media montaña, surcada por numerosos barrancos y riveras que vierten sus aguas a tres cuencas hidrográficas diferentes (Guadiana, Guadalquivir y Odiel). Desde el punto de vista geomorfológico el parque natural presenta un relieve accidentado, con alineaciones montañosas de dirección NNW-SSE, pertenecientes a las estribaciones más occidentales de Sierra Morena. La zona de interés está situada en el *corazón* del parque, a una altitud comprendida entre 750 y 960 m s.n.m. aproximadamente, con pendientes inferiores a 20%. La cumbre más elevada es el Pico Castaño (962 m).

El clima es mediterráneo continental, con temperaturas medias algo frescas y abundantes precipitaciones debido a la influencia atlántica. En la zona de estudio la precipitación media anual está por encima de 1000 mm, lo que proporciona unas condiciones de humedad favorables para el desarrollo del bosque de castaños (*Castanea sativa* Mill.) que domina el paisaje más emblemático de la Sierra de Aracena. Según los datos meteorológicos de la estación de Alájar, la precipitación media anual es 1170 mm y la temperatura media anual de 15,4° C. En raras ocasiones se producen heladas o precipitaciones en forma de nieve.

La alteración edáfica está muy desarrollada en la región, lo que ha originado una formación superficial de varios metros de espesor, constituida principalmente por suelos pardos bien evolucionados. Los Cambisoles eútricos son los suelos dominantes en el área de estudio, con más del 90% de extensión cartográfica, mientras que el resto del territorio está representado principalmente por Luvisoles crómicos ([Junta de](#)

[Andalucía, 2005](#)). El lecho rocoso fresco generalmente se encuentra a 1 ó 2 m por debajo de la superficie del suelo, y está constituido por un complejo de rocas volcanosedimentarias con intercalaciones de rocas carbonatadas. El uso y aprovechamiento del suelo está basado en el cultivo tradicional del castaño. El castañar se encuentra perfectamente integrado en el paisaje desde hace siglos, ocupando hoy día la mayor parte del suelo (Fig. 2).



Figura 2. Aspecto de los suelos pardos y del castañar en otoño (izquierda) y primavera (derecha).

2.3 Marco geológico

Desde el punto de vista geológico regional, el área de estudio es un enclave privilegiado para el estudio de la evolución tectono-metamórfica del Macizo Ibérico. Se localiza en el borde meridional de la Zona Ossa-Morena del Macizo Ibérico, en una franja constituida principalmente por materiales metamórficos del Precámbrico y Paleozoico inferior que se conoce en la literatura geológica como Banda Metamórfica de Aracena (e.g. [Díaz-Azpiroz et al., 2004](#)).

Más concretamente, el área de estudio forma parte de la zona de bajo grado metamórfico del dominio continental de la Banda Metamórfica de Aracena (Fig. 3), según la subdivisión propuesta por [Castro et al. \(1996\)](#). Este dominio geológico se caracteriza por una gran complejidad litológica, tectónica y metamórfica, y por el

emplazamiento de numerosas intrusiones ígneas de distinta extensión y naturaleza, que han superpuesto efectos metasomáticos en las rocas encajantes.

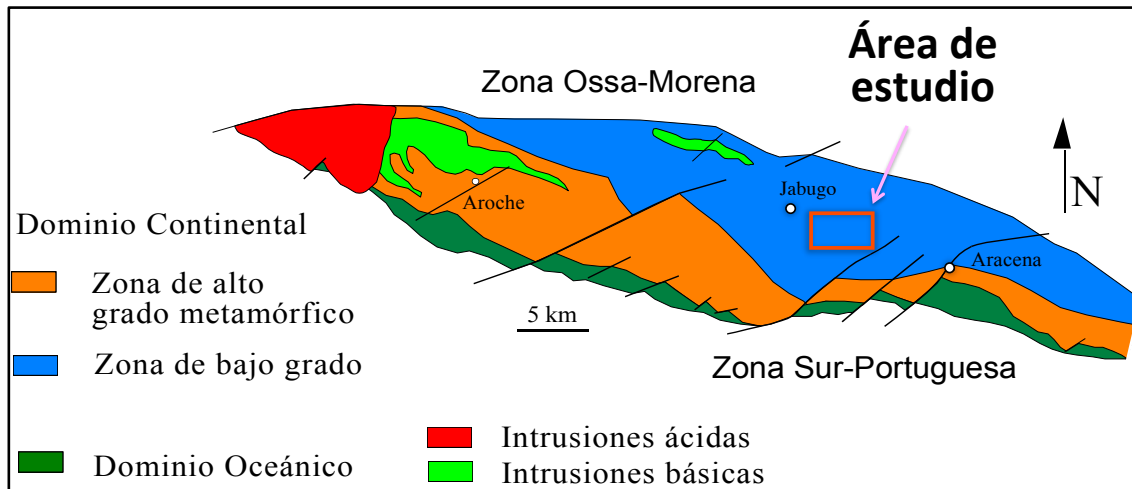


Figura 3. Localización geológica de la zona de estudio en la Banda Metamórfica de Aracena.

La secuencia estratigráfica regional de la zona de bajo grado metamórfico (Fig. 4) consta de tres series bien diferenciadas (Bard, 1969; Florido y Quesada, 1983; Apatalegui et al., 1984):

1) *Serie de La Umbría*, atribuida al Precámbrico superior y constituida esencialmente por una alternancia de metapelitas y cuarcitas.

2) *Serie volcano-sedimentaria*, constituida por rocas volcánicas metamorfizadas (metatobas y metacineritas), con niveles y lentejones de rocas carbonatadas intercaladas. En el muro de esta serie aparece un potente tramo (250-400 m) de dolomías marmóreas (*Dolomías de Aracena*) que se atribuyen al Cámbrico inferior. En relación espacial con esta serie existen mineralizaciones volcanogénicas de sulfuros masivos asociadas a las metavolcanitas y mineralizaciones de sulfuros de Pb-Zn-(Ag) asociadas a los niveles y lentejones de rocas carbonatadas.

3) *Serie de El Cubito*, formada por una secuencia monótona de filitas y esquistos de edad incierta, con algunas intercalaciones de cuarcitas y rocas volcánicas básicas.

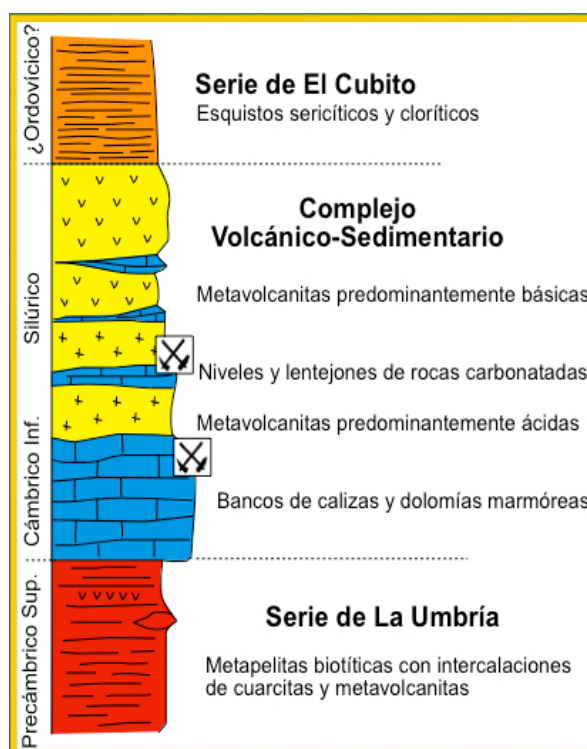


Figura 4. Columna litoestratigráfica y localización de las mineralizaciones de sulfuros (basada en [Florida y Quesada, 1983](#)).

En la zona de estudio afloran extensamente los materiales de la serie volcano-sedimentaria, principalmente metatobas y metacineritas de carácter ácido en el muro y básico en el techo, con abundantes bancos e intercalaciones de rocas carbonatadas (Fig. 5). Las rocas carbonatadas dominantes son dolomías marmóreas y mármoles dolomíticos de tamaño de grano fino o medio y de aspecto masivo. Por el color se pueden diferenciar mármoles blancos, de color crema, y grises que, generalmente, tienen una textura bandeada.

Estos materiales se disponen en una estructura anticlinal vergente al suroeste (anticlinal de Fuenteheridos) y han sido afectados durante la orogenia Varisca por cuatro fases principales de plegamiento y por un metamorfismo epizonal ([Díaz-Azpiroz et al., 2004](#)).

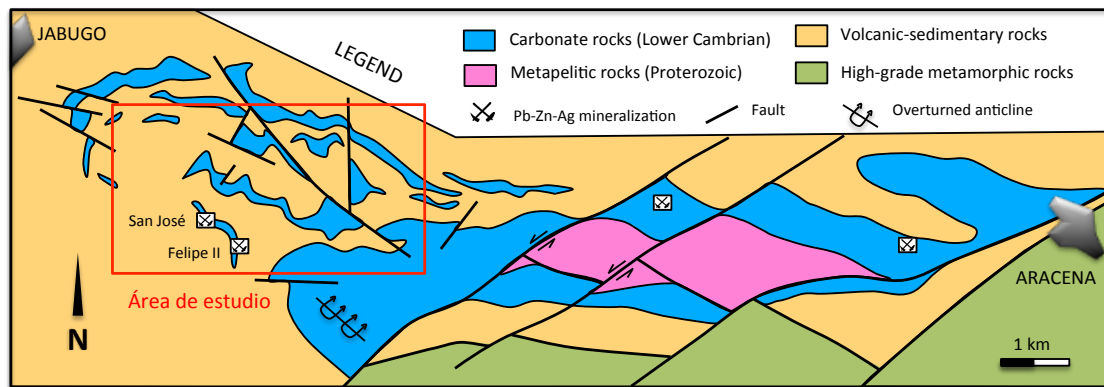


Figura 5. Mapa geológico del anticlinal de Fuenteheridos (basado en [Apatalegui et al., 1984](#)) y delimitación de la zona de estudio.

2.4 Litología y metalogenia

En este dominio geológico se conocen numerosos indicios de minerales metálicos. Los registros mineros más importantes sobre mineralizaciones de Pb-Zn-Ag (minas San José, Felipe II, Zizitte, La Catalana, etc.) se localizan en el sector comprendido entre Aracena y Castaño del Robledo ([Fernández-Caliani et al., 1989](#)). Estas mineralizaciones estratoligadas a rocas carbonatadas se extienden por el oeste hasta la región portuguesa de Ficalho-Portel, constituyendo una *Faixa Zincífera* ([Schermerhörn, 1982](#)), donde la mineralización primaria contiene leyes medias de 30-35 g de Ag por tonelada en algunas zonas ([Goinhas, 1971](#)).

Actualmente no existen explotaciones mineras activas, y en el pasado reciente sólo hubo un centro minero de importancia en las proximidades de La Nava (mina María Luisa) para beneficiar el cobre contenido en los sulfuros volcánogénicos de la serie volcánico-sedimentaria ([Vázquez, 1972](#)). Las razones que justifican el escaso interés de estos recursos son las reducidas reservas y leyes de las mineralizaciones, y sobre todo el severo impacto ambiental que potencialmente producirían las actividades mineras en el parque natural ([Fernández-Caliani, 1996, 2004](#)).

Las mineralizaciones de Pb-Zn-Ag son de carácter estratiforme, con una geometría concordante o congruente con la estratificación de las rocas carbonatadas. Se disponen formando pequeños niveles de algunos centímetros y lentejones constituidos por diseminaciones de sulfuros. También existen zonas de removilización tardía donde la mineralización, constituida fundamentalmente por galena, rellena fracturas de las rocas encajantes. La composición mineralógica de la mineralización singenética está formada por pirita, galena y esfalerita como fases metálicas esenciales, y como ganga aparece cuarzo, carbonatos, anfíboles y barita (Fernández Caliani et al., 1989).

La mineralización más interesante aflora en las proximidades del Pico Castaño (minas San José y Felipe II), en el término municipal de Castaño del Robledo (Fig. 6). En este sector, la zona mineralizada tiene una potencia de 4-5 m y ha sido cortada por sondeos a profundidades siempre inferiores a 80 m (INGEMISA, 1980). En la mina San José aún pueden observarse los restos de la actividad minera desarrollada a principios del siglo XX, como un socavón obstruido y un pequeño lavadero de mineral (Fig. 7).

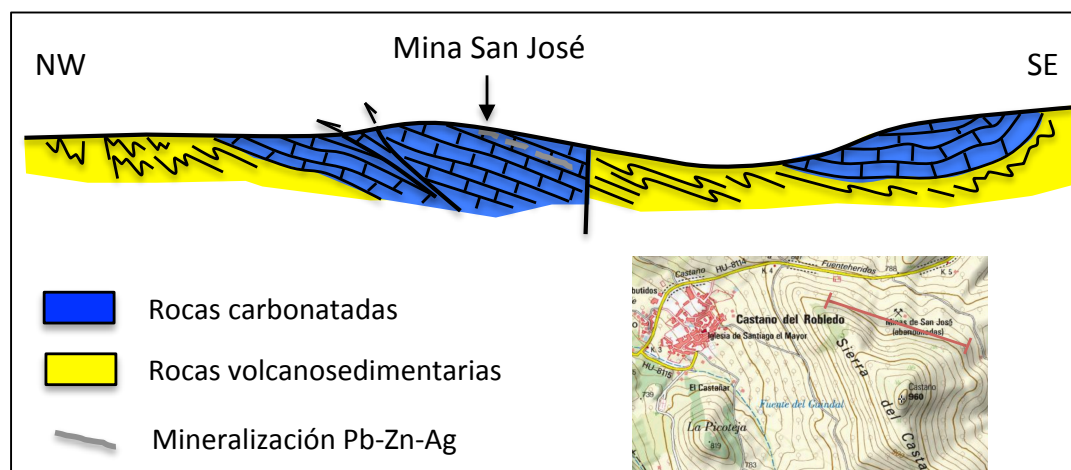


Figura 6. Localización y corte geológico de la mina San José (modificado de INGEMISA, 1980).



Figura 7. Aspecto actual del socavón principal de la mina San José (arriba) y del antiguo lavadero de mineral (abajo).

3. MATERIAL Y MÉTODOS

Para lograr los objetivos propuestos, se ha diseñado un plan metodológico (Fig. 8) que comprende las actividades de campo, laboratorio y gabinete que se describen a continuación.

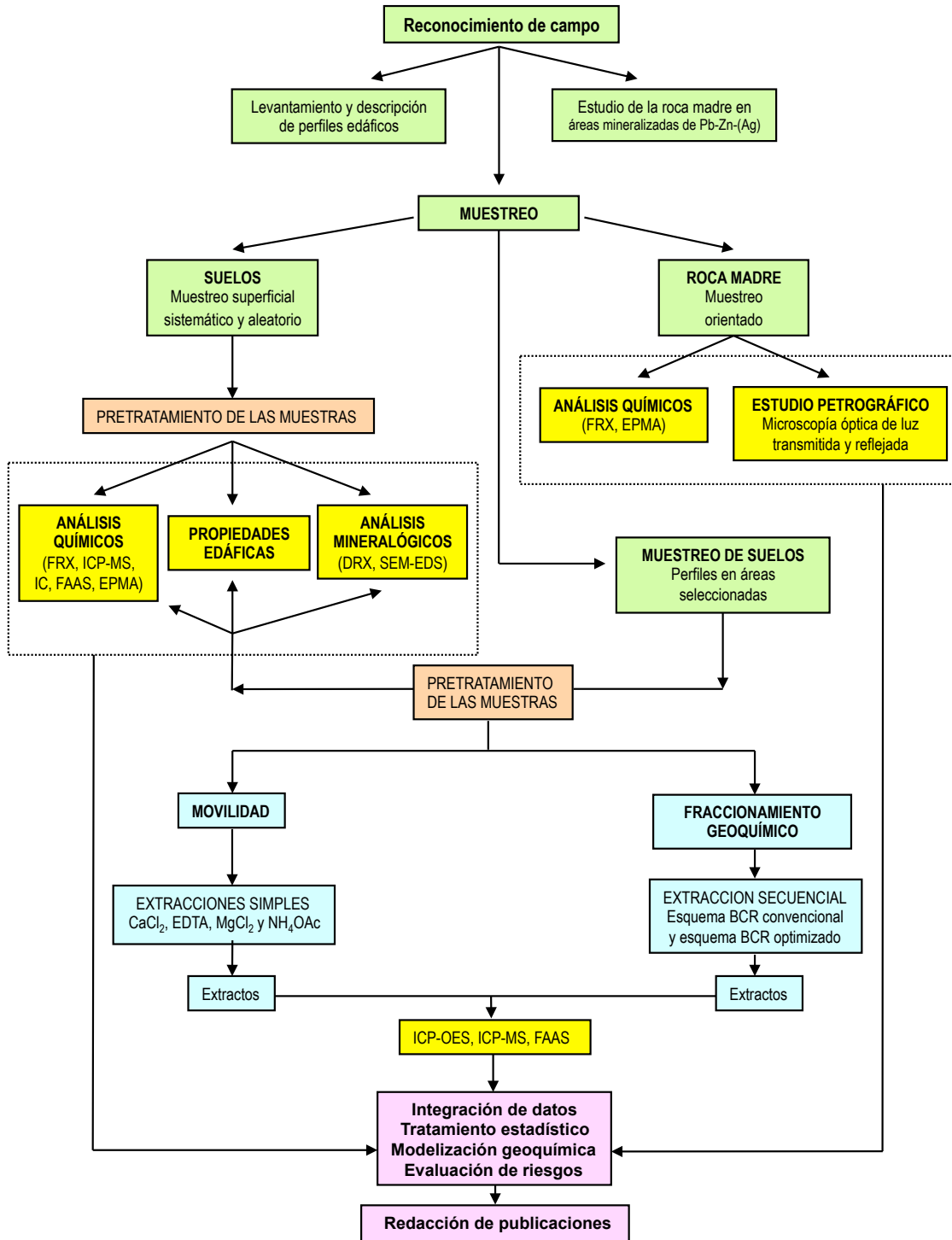


Figura 8. Diagrama de flujo metodológico.

3.1 Trabajos sobre el terreno

3.1.1 Levantamiento de perfiles edáficos

Primeramente, se realizó un reconocimiento general del área de estudio sobre la base topográfica a escala 1:10.000, lo que permitió localizar antiguos registros mineros de Pb-Zn-Ag y reconocer los principales grupos de suelos que se han desarrollado a partir de las rocas portadoras de las mineralizaciones. Se tomaron datos sobre las relaciones de campo entre las rocas mineralizadas y sus productos de alteración supergénica, y se levantaron perfiles edáficos representativos del grupo de suelos dominantes, con una descripción detallada de sus horizontes edáficos.

Las observaciones de campo, junto con las propiedades determinadas en el laboratorio, permitió clasificar el suelo de acuerdo con sus horizontes diagnósticos, utilizando la base referencial de la FAO (IUSS, 2015). Así mismo, se tomaron datos complementarios sobre usos del suelo, roca madre, vegetación, formas del relieve, condiciones de humedad y drenaje, etc.

3.1.2 Toma de muestras

Se programaron dos campañas de muestreo. En la primera se realizó un desmuestre superficial sobre un área de unos 12 km², con una distribución aleatoria estratificada de dos puntos de muestreo por cada kilómetro cuadrado, lo que supone un total de 24 puntos muestrales (Fig. 9) Las muestras se tomaron a nivel superficial (0-20 cm) con una barrena manual de tipo Edelman (Fig. 10), y con el fin de lograr una mayor representatividad estaban compuestas por cinco submuestras recogidas en el centro y en los extremos de una cruz griega de un metro de brazo. Además, se tomaron 10 muestras de la roca madre en los afloramientos más próximos de las áreas mineralizadas. El posicionamiento geográfico de los puntos muestrales se realizó con un GPS, para su posterior traslado a un sistema de información geográfica.

La segunda campaña de muestreo se planificó, una vez conocidos los datos químicos preliminares, en áreas seleccionadas por su mayor concentración de elementos traza potencialmente tóxicos. En estas zonas se tomaron muestras del subsuelo (20-40 cm de profundidad) en 5 puntos diferentes, y se excavó un perfil de un metro de profundidad con una sonda sacatestigos de suelos, de media caña o tipo gubia (Fig. 10), lo que permitió obtener varias muestras del suelo a distintas profundidades para estudiar los procesos de translocación por lixiviación o transporte coloidal.

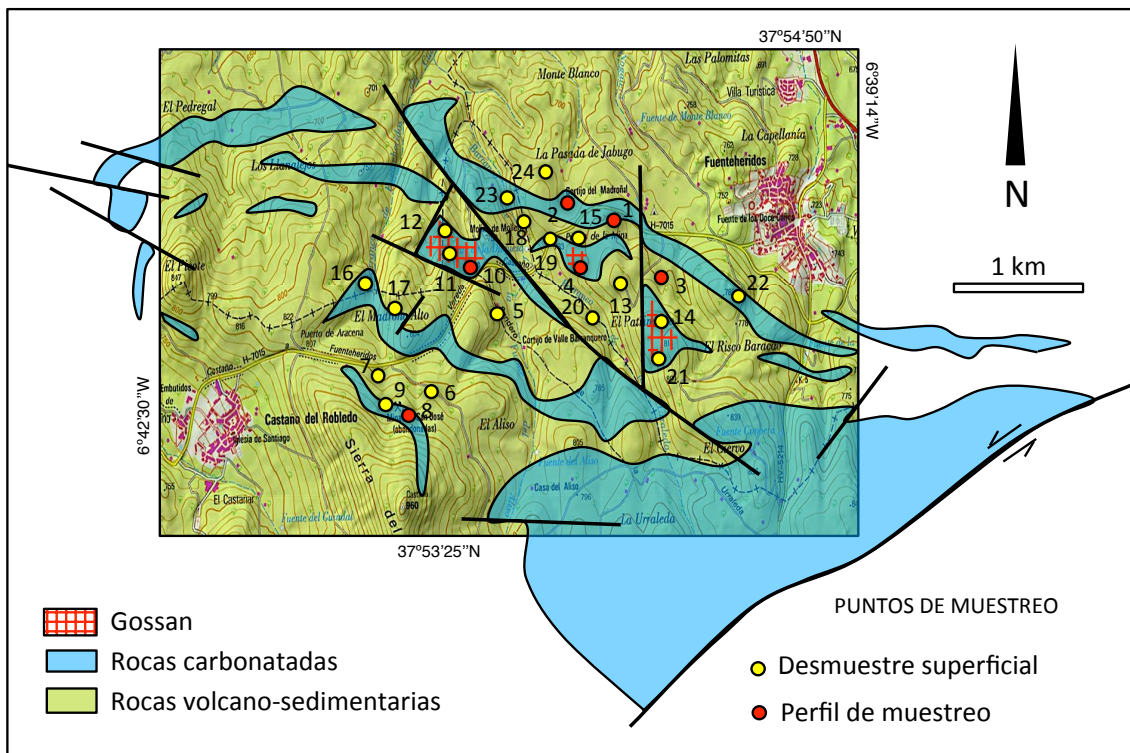


Figura 9. Localización de los puntos de muestreo del suelo en el área de estudio.

En total, el número de muestras estudiadas para cubrir los objetivos de este trabajo se aproximó a 50, contabilizando las muestras de roca madre. Las muestras fueron transportadas en bolsas de polietileno con cierre hermético hasta el laboratorio.



Figura 10. Muestreo de los suelos con barrena manual Edelman (izquierda) y sonda sacatestigos (derecha) de la firma Eijkelkamp.

3.2 Métodos y técnicas de análisis

Dado el carácter experimental de la investigación, se utilizaron diversos métodos y técnicas de laboratorio enfocados principalmente a determinar las propiedades edáficas de interés geoambiental, la composición mineralógica y química de los suelos y rocas parentales, y el fraccionamiento, especiación química, disponibilidad y movilidad relativa de los elementos traza.

Los estudios experimentales se realizaron con las técnicas disponibles en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva (www.uhu.es/scid/index.html), en el Laboratorio de Investigación y Control Alimentario de la Universidad de Huelva (www.uhu.es/licauh), en el Centro de Investigación en Química Sostenible de la Universidad de Huelva (www.uhu.es/ciqso), y en los departamentos de Ciencias de la Tierra y de Química de la Universidad de Huelva. Excepcionalmente, las concentraciones totales de elementos traza en las muestras de suelo fueron analizadas en Activation Laboratories Ltd., Ancaster, Ontario, Canadá (www.actlabs.com), un laboratorio acreditado según la norma internacional ISO/IEC 17025:2005.

3.2.1 Preparación de las muestras

Las muestras de suelos se prepararon antes de proceder a su caracterización, mediante una serie de tratamientos convencionales que incluyen secado al aire, desagregación, tamizado, homogeneización y cuarteo.

Las muestras de suelo se extendieron sobre papel de filtro y se secaron a temperatura ambiente. Una vez secas, fueron desagregadas suavemente con un rodillo de madera, se homogeneizaron y se tamizaron a través de un tamiz de acero inoxidable de 2 mm de luz de malla con el fin de separar la fracción más gruesa del suelo (pedregosidad). Las porciones representativas o alícuotas de cada muestra se sometieron a diferentes análisis químicos y mineralógicos después de su molturación en mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño de partícula inferior a 63 μm . La fracción arcilla (<2 μm) se extrajo del resto de la muestra mediante dispersión en agua desionizada y posterior centrifugación.

En cuanto a las muestras de roca madre, se prepararon láminas delgadas pulidas para su estudio petrográfico, y fueron reducidas a polvo (<63 μm) con un molino de bolas de ágata para su análisis químico.

Algunas muestras de suelo fueron montadas sobre resina epoxi, pulidas y recubiertas con una capa de carbono para su examen al microscopio electrónico y microanálisis químico.

3.2.2 Determinación de propiedades edáficas

- *Textura*. La clase textural del suelo se determinó a partir de la distribución de partículas dentro de los intervalos granulométricos de arena (0.05-2.0 mm), limo (0.002-0.05 mm) y arcilla (<0.002 mm). El análisis granulométrico se realizó con un analizador de partículas por difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern

Instruments), tras haber dispersado la muestra en agua deionizada utilizando métodos químicos (agentes dispersantes) y mecánicos (agitación con agua o ultrasonidos).

- *Color.* El color del suelo se describió en seco, usando la notación convencional de la carta de Munsell.
- *Valores de pH, potencial redox (Eh) y conductividad eléctrica.* Estos parámetros electroquímicos se midieron con sus correspondientes electrodos potenciométricos en una suspensión de suelo en agua desionizada a 25°C, usando una relación masa/volumen igual a 1/2.5, tras agitación durante 15 min seguida de un período de equilibrio de 30 min, lo que permite obtener valores relativos a la acidez activa o real, condiciones redox y salinidad del suelo, respectivamente.
- *Capacidad de intercambio catiónico (CIC).* Esta importante propiedad edáfica se determinó por saturación y extracción de la muestra de suelo con un exceso de solución de acetato de sodio (USEPA, 1986). La cantidad de sodio liberada a la solución (C_{Na}) se midió mediante espectrofotometría de emisión atómica utilizando un espectrofotómetro Varian SpectrAA 50B. La CIC se calculó a partir de la siguiente relación:

$$CIC = \frac{2C_{Na}}{23.0} \text{ cmol/kg}$$

- *Azufre y carbono totales.* Las concentraciones totales de estos elementos se determinaron usando un analizador elemental LECO SC-144DR. El método se basa en la combustión de la muestra en un horno a alta temperatura en presencia de oxígeno purificado, liberándose así CO_2 y SO_2 que se miden por espectroscopía infrarroja. El contenido de carbono total (TC) en las muestras de suelo incluye el carbono orgánico total (TOC) y el carbono inorgánico total (TIC).

- *Carbono orgánico e inorgánico.* El contenido de carbono orgánico se determinó mediante el método tradicional de Walkley-Black. Este método volumétrico se basa en el empleo de un exceso de agente oxidante (dicromato potásico) en un medio ácido y permite calcular la materia orgánica activa (OM), a partir del contenido en carbono orgánico oxidable (Pansu y Gautheyrou, 2006), según la fórmula:

$$(\%) OM = (\%) TOC \times 1.724$$

La concentración de carbono inorgánico total, representativa del contenido de carbonatos, se calculó por diferencia (TIC = TC - TOC).

- *Sales solubles.* Las concentraciones de iones solubles (cloruro, bromuro, sulfato, nitrato, nitrito y fosfato) se midieron en los extractos acuosos obtenidos a partir del lavado de las muestras de suelo con agua desionizada, en una relación de 1:5 (p/v), durante una hora en un volteador automático. Transcurrido el tiempo de extracción, las muestras se centrifugaron durante 10 min a 5000 rpm y el sobrenadante recogido con pipeta Pasteur fue analizado por cromatografía iónica en un equipo Dionex DX-120, equipado con una columna de intercambio de aniones IonPac AS9-HC y membrana ASRS ULTRAI 4 mm para aniones inorgánicos.

3.2.3 Análisis mineralógicos de suelos y roca madre

Se aplicaron los siguientes métodos y técnicas de análisis mineralógico:

- *Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada.* La composición mineralógica de la roca madre de los suelos se determinó por microscopía óptica de luz transmitida sobre láminas delgadas, y de luz reflejada en caso de contener minerales metálicos.
- *Difracción de rayos-X (DRX).* El análisis mineralógico de los suelos se efectuó rutinariamente por DRX al objeto de identificar las fases cristalinas mayoritarias

por el método de polvo desorientado, usando radiación $K\alpha$ de Cu, excitada por una corriente de 30 mA de intensidad, 40 kV de tensión y filtrada con una lámina de Ni. Se utilizó un difractómetro de rayos-X marca BRUKER, modelo D8 Advance, provisto de un tubo generador con ánodo de Cu, monocromador de grafito, detector de centelleo, y portamuestras automático. Las muestras de polvo desorientado se escanearon entre 3 a 65° de 2θ con un paso de 0,02° y un tiempo de 0,6 s por paso.

La caracterización de los filosilicatos de la arcilla se realizó en muestras de agregados orientados sometidos a los tratamientos térmicos (a 300° C y 550° C) y de solvatación con etilenglicol y dimetilsulfóxido, según los métodos habituales (Moore y Reynolds, 1997). Los agregados orientados se escanearon entre de 1 a 30° de 2θ usando un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de 1,2 s por paso. Los porcentajes de abundancia (análisis semicuantitativo) de los minerales del suelo se determinaron a partir de los poderes reflectantes propuestos por diversos autores y corregidos para las condiciones instrumentales empleadas (Kahle et al., 2002).

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*. Algunas muestras seleccionadas de suelo y de roca madre se examinaron por SEM para determinar las relaciones texturales (formas cristalinas, tamaño y orientación de partículas, etc.), e identificar los minerales accesorios y las fases amorfas o de baja cristalinidad que son indetectables por DRX. En este caso, el estudio microscópico se centró fundamentalmente en el reconocimiento y caracterización de las fases portadoras de elementos pesados (minerales metálicos), mediante barridos de áreas seleccionadas y análisis químicos puntuales por energías dispersivas de rayos-X (EDS) sobre imágenes de electrones retrodispersados (BSE). Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental, marca FEI modelo Quanta 200, con opción de alto y bajo vacío, y equipado con un espectrómetro de EDS de la marca EDAX. Las condiciones instrumentales fueron: un voltaje de aceleración de 20 kV, una distancia de trabajo de 10 mm y un diámetro de haz de hasta 5 μm .

3.2.4 Análisis químicos de elementos mayoritarios y traza

Se aplicaron los siguientes métodos y técnicas de análisis químicos:

- *Fluorescencia de rayos-X (FRX)*. La composición química de elementos mayoritarios de los suelos y de sus rocas parentales se determinó por FRX sobre perlas de vidrio obtenidas por fusión de la muestra con tetraborato de litio en una relación de dilución de 1:10. El equipo empleado fue un espectrómetro marca BRUKER S4 Pioneer, provisto de tubo de Rh y detectores de flujo y centelleo.
- *Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS)*. La determinación de las concentraciones totales de elementos traza (Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Sb, Pb, Tl, Zn) en los suelos se analizaron por ICP-MS usando un instrumento Perkin Elmer Optima 3000, tras una digestión multiácida (HClO₄-HNO₃-HCl-HF) en reactores SAVILLEX.
- *Análisis microquímicos por sonda de electrones (EPMA)*. La caracterización microquímica detallada de los sulfuros metálicos diseminados en las rocas parentales y de los minerales del suelo se efectuó mediante análisis químicos puntuales de cristales seleccionados, con una microsonda de electrones JEOL, modelo JXA-8200 SuperProbe, equipada con cuatro espectrómetros dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS) y un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS), así como detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Las condiciones instrumentales fueron un voltaje de aceleración de 20 kV, una corriente de haz de 20 nA y un diámetro de haz de hasta 5 µm.

3.2.5 Extractabilidad de elementos traza

Para estudiar la distribución de elementos traza en las diferentes fracciones geoquímicas del suelo y estimar su reactividad y movilidad relativa, se realizaron dos tipos de extracciones químicas: simple y secuencial.

3.2.5.1 Procedimientos de extracción simple

Las extracciones simples permiten evaluar un mecanismo concreto de liberación de elementos traza, como por ejemplo la desorción por incremento de la concentración salina o la complejación por competición con agentes quelatantes (Ure, 1996). En este caso, se utilizaron 4 agentes extractantes diferentes: CaCl_2 , MgCl_2 , NH_4OAc y EDTA.

Se tomó una alícuota de las muestras seleccionadas de suelo seco al aire (tamaño de partícula <2 mm) y se agitó durante 2 h en tubos de polipropileno de 50 ml con una disolución 0,01 M de CaCl_2 en una relación suelo:solución de 1:10 (p/v), a temperatura ambiente (Houba et al., 1996, 2000). Al finalizar el tiempo de extracción, las suspensiones fueron centrifugadas durante 10 min a 5000 rpm, y los elementos traza extraídos se midieron en el sobrenadante después de filtrarlo con membrana de nylon con $0,45 \mu\text{m}$ de diámetro de poro. Las extracciones simples con MgCl_2 y NH_4OAc se realizaron de forma análoga al procedimiento anterior, empleando disoluciones 1 M de cada reactivo. Finalmente, la extracción con EDTA se efectuó con una disolución 0,05 M a pH neutro, ajustado con una disolución de hidróxido sódico.

Las concentraciones extraídas de elementos traza fueron medidas por ICP-MS usando un instrumento Agilent Serie 7700, excepto el contenido de Zn en los extractos de suelo obtenidos con MgCl_2 y NH_4OAc que, por encontrarse fuera del intervalo lineal de concentración del ICP-MS, fue analizado por FAAS en un espectrofotómetro Varian SpectrAA 50B.

3.2.5.2 *Procedimientos de extracción secuencial*

Esta técnica proporciona una información más completa sobre la especiación operacional y movilidad potencial de los elementos traza cuando sufren cambios de pH, potencial redox o salinidad. En la secuencia de extracción se emplearon diferentes extractantes, en orden de agresividad química o poder lixivante creciente, con el objeto de disolver selectivamente las fracciones geoquímicas definidas operacionalmente, y liberar los elementos traza asociados a cada una de ellas.

Como estudio preliminar, la autora de esta tesis aplicó en su Trabajo Fin de Máster (Rivera, 2010) el esquema propuesto por el Programa SM&T (*European Standard, Measurements and Testing*) o antiguo *Community Bureau of Reference* (BCR) de la Comisión Europea (Quevauviller et al., 1994; Davidson et al., 1998, 1999), con el objetivo de determinar el fraccionamiento o reparto de los elementos traza entre las fracciones geoquímicas (soluble y cambiante, reducible, oxidable y residual) de dos muestras de suelo del área de estudio.

Los resultados preliminares mostraron que una buena parte de los elementos analizados, especialmente Cr, Ni, As, Fe y Zn, se concentraban en la fracción residual en una proporción superior a 75%, indicando que mayormente se encuentran alojados en la estructura de los silicatos. O bien que el esquema de extracción empleado (BCR) no fue óptimo para liberar los metal(oid)es unidos a otras fracciones geoquímicas del suelo.

En efecto, en el trabajo previo citado se examinaron por SEM-EDS los sólidos residuales procedentes de la segunda etapa del esquema de extracción, detectándose la presencia de óxidos de hierro que no habían sido atacados por el clorhidrato de hidroxilamina. Esto sugiere que dicho extractante no fue suficientemente energético para disolver los óxidos de hierro y liberar los elementos traza asociados, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (e.g. He et al., 2013).

Con objeto de optimizar el esquema de la BCR, adaptándolo a las características de los suelos estudiados (bajos contenidos de materia orgánica y carbonatos, y abundancia de oxi-hidróxidos de hierro cristalinos), se han ensayado tres tipos de agentes extractantes diferentes (Tabla 1) para liberar los elementos traza unidos a los oxi-hidróxidos de hierro cristalinos.

Para ello se seleccionó la muestra 14 por su elevado contenido en hierro (24,25% Fe_2O_3), debido a la presencia de goethita y hematites, confirmada por DRX. Se aplicaron las etapas 1 y 2 del esquema de la BCR a 0,5 g de la muestra seca, y el residuo resultante de la etapa 2 fue extraído con cada uno de los reactivos ensayados:

Ensayo A. El residuo de la etapa 2 se extrajo con 25 ml de ácido ascórbico 0,1 M + NH_4 -oxalato 0,2 M (a pH 3,25) durante 30 min en una placa calefactora a $96 \pm 1^\circ\text{C}$ con agitación (Zeien y Brümmer, 1989 cf. Rinklebe y Shaheen, 2014).

Ensayo B. El residuo de la etapa 2 se extrajo con 20 ml de $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ 0,4 M en ácido acético al 25% (v/v) durante 6 horas en una placa calefactora a $96 \pm 1^\circ\text{C}$ con agitación (Tessier et al., 1979).

Ensayo C. El residuo de la etapa 2 se extrajo con 10 ml de citrato sódico 0,25 M + bicarbonato sódico 0,11 M junto con 1,5 g de ditionito sódico durante 30 min en una placa calefactora a $75 \pm 1^\circ\text{C}$ con agitación (Mehra y Jackson, 1960; Fortin et al., 1993).

Cada ensayo se llevó a cabo por triplicado. El sobrenadante de los extractos se guardó para la determinación de su contenido en hierro por FAAS, y el residuo se secó en estufa para su análisis mineralógico por DRX.

Tabla 1

Comparativa de agentes extractantes ensayados para disolver los óxidos de hierro cristalinos

Etapa	Fracción	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C
1	Soluble y cambiante	0.11 M HOAc	0.11 M HOAc	0.11 M HOAc
2	Reducible (óxidos de hierro y manganeso)	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 2)	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 2)	0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH 2)
3	Reducible (óxidos de hierro cristalinos)	0.1 M ácido ascórbico + 0.2 M NH ₄ -oxalato (pH 3.25)	0.4 M NH ₂ OH.HCl en ácido acético al 25% (v/v)	0.25 M citrato sódico + 0.11 M bicarbonato sódico y 1.5 g de ditionito sódico

Los resultados obtenidos (Tabla 2) demuestran que la concentración de hierro liberado con el extractante usado en el ensayo C es significativamente ($p= 0,0001$) mayor que el liberado con los otros dos extractantes (ensayos A y B) y con el extractante utilizado en la etapa 2 de la BCR, y se corresponde con la ausencia de picos diagnósticos de los oxi-hidróxidos de hierro cristalinos (goethita y hematites) en los difractogramas. Por lo tanto, estos resultados demostraron que el ditionito de sodio, en combinación con citrato de sodio y bicarbonato de sodio (ensayo C), fue el extractante más eficaz para disolver los óxidos de hierro cristalinos presentes en el suelo estudiado.

Tabla 2

Resultados de los ensayos realizados para determinar la eficacia de la disolución de los oxi-hidróxidos cristalinos mediante diferentes agentes extractantes

	BCR	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C
Fe (g/kg)	1.98 ± 0.02	39.7 ± 3.5	30.4 ± 1.7	124.0 ± 5.9
Goethita y hematites	Presentes	Indicios	Indicios	Ausentes

Esquema de extracción secuencial BCR optimizado

Se propone un esquema de extracción secuencial de la BCR optimizado para las muestras de suelo de este estudio (Tabla 3), donde se incluye una nueva etapa para liberar los metales unidos a los oxi-hidróxidos de hierro cristalinos, basado en el uso de ditionito de sodio - citrato de sodio - bicarbonato de sodio. Para ello se seleccionaron 10 muestras representativas de suelo procedente del área de estudio (muestras 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14 y 16).

Tabla 3
Procedimiento optimizado de extracción secuencial usado en este estudio
(esquema BCR, modificado por Pérez-Cid et al., 1998, y adaptado de Fortin et al., 1993)

Fracción	Definición	Reactivos	Tiempo de extracción
F1	Fracción soluble y cambiante	20 ml 0.11 M HOAc	7 min*
F2	Fracción reducible (oxi-hidróxidos de hierro amorfos)	20 ml 0.1 M NH ₂ OH.HCl (pH=2)	7 min*
F3	Fracción reducible (oxi-hidróxidos de hierro cristalinos)	10 ml 0.25 M citrato sódico + 0.11 M bicarbonato sódico y 1.5 g de ditionito sódico	Agitación durante 30 min en placa agitadora a 75°C
F4	Fracción oxidable (materia orgánica y sulfuros)	10 ml H ₂ O ₂ 30% (p/v)(evaporación hasta 1-2 ml) 25 ml 1M NH ₄ OAc	2 min* 6 min*
F5	Residual	HNO ₃ -HCl-HF	24 h a 90°C

* Proceso de extracción acelerado con sonda de ultrasonidos ajustada a 50 W de forma continua

Las fracciones definidas operacionalmente se describen a continuación:

Fracción 1 (F1) - Fracción intercambiable y unida a carbonatos. Se pesaron 0,5 g de suelo seco y tamizado, y se extrajeron durante 7 min con 20 ml de HOAc 0,11 M con sonda de ultrasonidos.

Fracción 2 (F2) - Fracción unida a óxidos de hierro y manganeso amorfos. El residuo de la F1 se extrajo durante 7 min con 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,1 M (ajustado a $\text{pH} = 2$ con ácido nítrico) usando sonda de ultrasonidos.

Fracción 3 (F3) - Fracción unida a oxi-hidróxidos de hierro cristalinos (goethita y hematites). El residuo de la F2 se extrajo durante 30 min mediante agitación en una placa calefactora a $75 \pm 1^\circ\text{C}$ con 10 ml de una solución de 0,25 M de citrato de sodio + 0,11 M de bicarbonato de sodio junto con 1,5 g de ditionito sódico.

Fracción 4 (F4) - Fracción unida a materia orgánica y sulfuros. El residuo de la F3 se extrajo durante 2 min con 10 ml de H_2O_2 al 30% (p/v) con sonda de ultrasonidos. Posteriormente las muestras se calentaron a 85°C durante 2 h, hasta casi sequedad (1 ml aprox.) en un baño de vapor. Una vez reducido el volumen, se añadieron 25 ml de NH_4OAc 1 M y se extrajeron con sonda de ultrasonidos durante 6 min.

Fracción 5 (F5) - Fracción residual unida a silicatos. Al residuo de la F4 se añadieron 8 ml de HF y 3 ml de HNO_3 en un reactor SAVILLEX cerrado, y se calentó a 90°C durante 24 h en una placa calefactora hasta sequedad. Se adicionó 3 ml de HNO_3 y se mantuvo durante 24 h a 90°C . Por último, se añadió 3 ml de HCl y se llevó a sequedad. El residuo se redisolvió en una disolución de HNO_3 al 2% y se enrasó a 25 ml con agua desionizada.

Las extracciones selectivas se realizaron en tubos cerrados de centrífuga. Entre cada extracción sucesiva, la separación se logró mediante centrifugación a 5000 rpm durante 10 min. Tras la centrifugación el sobrenadante se retiró con una pipeta Pasteur y se almacenó a 4°C hasta su análisis. El residuo se lavó con 20 ml de agua

desionizada en agitación durante 15 min, desechándose el extracto acuoso tras la centrifugación.

Las concentraciones de elementos traza en los extractos se midieron por ICP-MS con un espectrofotómetro Agilent Serie 7700, excepto los contenidos de Zn, Fe, Pb y Mn que fueron analizados por FAAS en un espectrofotómetro Varian SpectrAA 50B al encontrarse fuera del intervalo lineal de concentración del ICP-MS. Aparte de los elementos traza, se estudió la extractabilidad de Fe y Mn debido al interés de los óxidos de estos elementos mayoritarios en la retención de metales en ambientes oxidantes.

3.2.6 Controles de calidad

Todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica Suprapur (Merck, Alemania), y el agua utilizada en todos los procesos analíticos fue agua ultrapura de 18.2 M Ω /cm de resistividad específica, obtenida con un sistema purificador Milli-Q (Millipore). El material de plástico (polietileno y propileno) y de vidrio (calidad A) fue lavado con una disolución de ácido nítrico al 10% durante 24 h. Posteriormente se enjuagó repetidas veces con agua ultrapura y se secó a temperatura ambiente antes de usar.

El control de calidad para la determinación de las concentraciones de elementos traza incluyó el uso de blancos de reactivos (blancos de procedimientos) y materiales de referencia certificados (SDC-1, SCO-1 y GXR Series; cf. [Gladney y Roelandts, 1990](#)). Para verificar la exactitud y precisión de los datos analíticos, los análisis químicos se realizaron con replicados. La precisión expresada como desviación estándar relativa (RSD) fue inferior al 10% para todos los elementos traza analizados.

Los estándares multi-elementales de calibración fueron realizados a partir de patrones individuales certificados y de una disolución multi-elemental estandarizada, usando como matriz los propios extractantes de cada etapa de la extracción secuencial. La cuantificación en el ICP-MS se llevó a cabo mediante la técnica del

patrón interno, empleando para tal fin disoluciones de Sc, Rh, Tb y Ge. Los límites de detección de los elementos traza analizados fueron los siguientes (en $\text{mg}^{-1} \text{kg}$): Ag (0,02), As (0,01), Cd (0,01), Co (0,01), Cr (0,01), Cu (0,01), Fe (0,1), Mn (0,06), Ni (0,01), Pb (0,3), Sb (0,04), Se (0,1), Tl (0,01) y Zn (0,03).

En el caso de las extracciones químicas secuenciales, el sumatorio de las concentraciones extraídas de cada etapa se comparó con la concentración total del elemento en el suelo para calibrar el grado de recuperación obtenido, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\sum(F1 + F2 + F3 + F4 + F5)}{\text{Total}} \cdot 100$$

Por último, para los análisis químicos puntuales por EPMA se usó una combinación de materiales sintéticos y minerales bien caracterizados como estándares de calibración, y se aplicó a los datos obtenidos el procedimiento convencional de corrección ZAF, en función del número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F). Los límites de detección son 0,10% en peso para EDS y 0,01% en peso para WDS.

3.3 Tratamiento de datos, modelización y análisis de riesgos

3.3.1 Análisis estadístico

La evaluación estadística de los datos experimentales se realizó utilizando el paquete informático STATISTICA versión 10.0 para Windows. Previamente al análisis estadístico se verificó la normalidad de los datos mediante el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S). La mayoría de las variables no se distribuyeron normalmente, como es habitual en los materiales geológicos (Salminen y Tarvainen, 1997; Reimann et al., 2005), por lo que se utilizó el valor de la mediana en lugar del valor promedio para evaluar la tendencia central del conjunto de datos. Los datos transformados

logarítmicamente tenían una distribución normal, y por lo tanto se utilizó el coeficiente de correlación de Pearson para cuantificar la relación lineal entre las variables. El nivel de confianza se estableció en el 95% ($\alpha= 0,05$).

El análisis de componentes principales (ACP) se llevó a cabo con la finalidad de reducir el número de datos y comprender mejor la influencia de las variables interrelacionadas. Se aplicó una rotación Varimax normalizada a los ejes de los componentes principales con el fin de maximizar la varianza de los factores. Los componentes principales extraídos de las variables fueron seleccionados de acuerdo con el criterio de Kaiser, que aconseja conservar los componentes principales cuyos valores propios (autovalores) son mayores que la unidad.

El programa ArcGIS versión 10.2 se utilizó para representar gráficamente la distribución espacial de los elementos traza, con el fin de diferenciar las zonas más enriquecidas mediante el método geoestadístico de interpolación *Kriging*.

3.3.2 Especiación química de la solución del suelo

La especiación química de los principales elementos traza disueltos en la solución del suelo fue determinada utilizando el software CHEAQS (*CHemical Equilibria in AQuatic Systems*), que incluye una amplia base de datos de las constantes de equilibrio (Verweij, 2015).

Los principales datos introducidos en el programa para realizar la modelación fueron las concentraciones de elementos traza en los extractos de suelo obtenidos con CaCl_2 y las concentraciones de cloruro y sulfato (ligandos), así como los valores de pH y Eh de la solución.

Los valores de salida estimados por el modelo en base a consideraciones termodinámicas y de equilibrio químico permiten calcular las proporciones de las distintas especies inorgánicas (iones libres y complejos formados a partir de los cationes y ligandos de la solución). Así mismo, el programa predice los sólidos

precipitados a partir del cálculo de los índices de saturación de cada fase, en función de la actividad química de los iones disueltos y el producto de solubilidad.

3.3.3 Modelización basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT)

Al objeto de analizar comparativamente los resultados teóricos y experimentales sobre la retención de elementos traza por los minerales del suelo, se realizó una modelización estructural basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density functional theory*) mediante la parametrización GGA (*Generalized Gradient Approximation*) de Perdew et al. (1996). En concreto, el estudio se realizó para el caso de la retención de zinc por vermiculita, en el centro de supercomputación de la Universidad de Granada (UGR-Grid) con la colaboración con el Dr. Vicente Timón (Instituto de Estructura de la Materia-CSIC), usando el programa computacional SIESTA (Soler et al., 2002).

3.3.4 Análisis de riesgos para la salud humana

La evaluación de riesgos para la salud humana se realizó mediante la metodología RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), por ser acorde con lo establecido en el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establecen los criterios para la evaluación de riesgos en suelos que superan los niveles genéricos de referencia. Esta metodología es ampliamente utilizada en la Comunidad Autónoma Andaluza para la caracterización y modelización del riesgo en emplazamientos potencialmente contaminados (Junta de Andalucía, 2017).

El análisis de riesgos se realizó con la versión 2.6 del software RBCA *Tool Kit for Chemical Releases* (Connor et al., 2007), el cual incluye modelos de transporte y dispersión de contaminantes, y una extensa base de datos toxicológicos.

En el área de estudio, los elementos traza disponibles pueden lixiviarse y migrar a través del perfil del suelo, y eventualmente contaminar las aguas subterráneas. Por

lo tanto, se asume que la ingestión de aguas subterráneas potencialmente contaminadas es la vía de exposición más relevante. Se usaron factores de exposición por defecto tomando como base las recomendaciones de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1989), y algunos parámetros específicos del suelo estudiado que afectan a la movilidad de los contaminantes como el pH, el contenido en materia orgánica y la textura.

La evaluación del riesgo basada en el transporte de los contaminantes desde suelo hasta el acuífero se estimó a partir de las concentraciones de elementos traza extraídas con una disolución 0,01 M de CaCl₂, por considerarse equivalente a la concentración total de electrolitos en la solución de los suelos no salinos (Houba, 1996). La estimación de las concentraciones de elementos traza del agua subterránea en el punto de exposición se cuantificó aplicando el modelo de transporte de solutos incluido en el RBCA (Domenico, 1987).

La dosis de exposición por ingestión de aguas subterráneas recibida por un potencial receptor, que bebe el agua de un manantial ubicado en la localidad de Fuenteheridos, se calculó mediante la siguiente ecuación (USEPA, 1989):

$$ADD = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

donde ADD es la dosis diaria media (mg/kg-día); C es la máxima concentración del elemento traza en el punto de exposición (mg/L); IR es la tasa de ingestión de agua subterránea (L/día); EF es la frecuencia de exposición (días/año); ED es la duración de la exposición (años); BW es el peso corporal del individuo expuesto (kg); y AT es el promedio del período de tiempo (días).

El cociente de riesgo (HQ) para los elementos traza con efectos tóxicos considerados individualmente fue calculado a partir de la relación entre la dosis de exposición (ADD) y la dosis de referencia (RfD) especificada para cada elemento en la base de datos toxicológicos:

$$HQ = \frac{ADD}{RfD}$$

Por último, el índice de riesgo (HI) o riesgo acumulado es igual al sumatorio de los cocientes de riesgo calculados de forma individual para cada elemento (i):

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i$$

donde HI es el índice de riesgo acumulado; HQ es el cociente de riesgo para los elementos individuales con efectos tóxicos; ADD es la dosis de exposición (mg/kg-día), y RfD es la dosis de referencia (mg/kg-día).

3.4 Elaboración de publicaciones

Los resultados de investigación obtenidos se interpretaron y discutieron en numerosas reuniones de trabajo con los directores de la tesis, y con otros investigadores en congresos nacionales e internacionales, culminando con la redacción de las siguientes publicaciones, que constituyen la base de la tesis doctoral (Anexo).

a) Publicaciones en revistas indexadas

1. TÍTULO: Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk?

REVISTA: Science of the Total Environment

AÑO PUBLICACIÓN: 2016

VOLUMEN: 560-561

PÁGINAS INICIAL Y FINAL: 254-265

Indicios de calidad

ÍNDICE DE IMPACTO: 3,976

RANKING DE LA REVISTA: 32/225 (Q1)

NÚMERO DE CITAS RECIBIDAS: 4 (ISI Web of Science) – 10 (Google Scholar)

2. TÍTULO: **Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain)**

REVISTA: Geoderma

AÑO PUBLICACIÓN: 2015

VOLUMEN: 259-260

PÁGINAS INICIAL Y FINAL: 164-173

Indicios de calidad

ÍNDICE DE IMPACTO: 2,855

RANKING DE LA REVISTA: 6/34 (Q1)

NÚMERO DE CITAS RECIBIDAS: 4 (ISI Web of Science) – 5 (Google Scholar)

3. TÍTULO: **Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils**

REVISTA: Clay Minerals

AÑO PUBLICACIÓN: 2013

VOLUMEN: 48

PÁGINAS INICIAL Y FINAL: 164-173

Indicios de calidad

ÍNDICE DE IMPACTO: 0,756

RANKING DE LA REVISTA: 138/174 (Q4)

NÚMERO DE CITAS RECIBIDAS: 2 (ISI Web of Science) – 4 (Google Scholar)

4. TÍTULO: **Geochemical partitioning and mineral speciation of Zn in naturally metal-enriched soils of SW Spain**

REVISTA: Mineralogical Magazine

AÑO PUBLICACIÓN: 2011

VOLUMEN: 75 (3)

PÁGINAS INICIAL Y FINAL: 840-840

Indicios de calidad

ÍNDICE DE IMPACTO: 1,321

RANKING DE LA REVISTA: 12/26 (Q2)

5. TÍTULO: **Geochemical behavior and environmental fate of potentially toxic trace elements in naturally-contaminated soils under future environmental change scenarios**

EN PREPARACIÓN

b) Comunicaciones presentadas a congresos

1. TITULO: **Papel de la vermiculita en la formación de depósitos supergénicos no sulfurados de zinc**

CONGRESO: XXIV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

LUGAR Y AÑO DE CELEBRACIÓN: Sevilla (2015)

2. TITULO: **Alteración supergénica de las mineralizaciones Pb-Zn-(Ag) de la Sierra de Aracena (Huelva). Implicaciones edafogeoquímicas**

CONGRESO: XXXV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Comunicación oral

LUGAR Y AÑO DE CELEBRACIÓN: Huelva (2015)

3. TITULO: **Presencia de vermiculita rica en zinc en suelos de la Sierra de Arcena (Huelva)**

CONGRESO: Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

LUGAR Y AÑO DE CELEBRACIÓN: Madrid (2011)

4. TITULO: **Geochemical partitioning and mineral speciation of Zn in naturally metal-enriched soils of SW Spain**

CONGRESO: Annual V.M. Goldschmidt Conference

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

LUGAR Y AÑO DE CELEBRACIÓN: Praga (2011)

4. RESULTADOS

4.1 Perfil del suelo

El suelo dominante en la zona de estudio es relativamente profundo, la roca madre se encuentra a más de 2 m por debajo de la superficie en algunos puntos, y en general está bien evolucionado, con una diferenciación en horizontes que se pone de manifiesto por cambios de textura, estructura y color. Su perfil típico es A-B-C.

El suelo se caracteriza por su coloración pardo-amarillenta o rojiza si bien el horizonte A, donde enraíza la vegetación herbácea, suele presentar una tonalidad parda más oscura (Fig. 11). De acuerdo con el mapa edafológico a escala 1:400.000 de Andalucía (Junta de Andalucía, 2005), este suelo se clasifica genéricamente dentro del grupo de los Cambisoles.

Las propiedades y componentes del suelo se describirán con detalle en los siguientes apartados de este capítulo.



Figura 11. Perfiles característicos del suelo dominante en la zona de estudio.

4.2 Roca madre y mineralizaciones asociadas

El suelo del sector estudiado se ha desarrollado sobre los materiales que constituyen la serie volcano-sedimentaria, principalmente metavolcanitas, rocas carbonatadas y sus mineralizaciones asociadas.

En general, las rocas carbonatadas son dolomías y calizas marmóreas impuras, de tamaño de grano fino o medio, tonalidades grises o verdosas y aspecto masivo o finamente laminadas (Fig. 12), que se disponen en bancos y lentejones intercalados con las metavolcanitas ácidas.

La composición mineralógica de las rocas carbonatadas examinadas al microscopio petrográfico está constituida esencialmente por dolomita y en menor proporción calcita, con cantidades subordinadas de cuarzo, anfíboles de la serie actinolita-tremolita y talco. Además, al microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) se han identificado otras fases accesorias, tales como: feldespatos alcalinos ricos en bario, plagioclasa, biotita, clorita, barita y titanita. El elevado estado de alteración que presentan las metavolcanitas en los afloramientos ha impedido su estudio petrográfico en roca fresca.

Localmente, en relación sinéctica con las rocas carbonatadas intercaladas en la serie volcanosedimentaria aparecen las mineralizaciones SEDEX de sulfuros de Pb-Zn-(Ag) de la *Faixa Zincífera* que se extiende por la parte meridional de la Zona Ossa-Morena. La mineralización se presenta diseminada y localmente se concentra en niveles y bandas centimétricas concordantes con las superficies de estratificación, que confieren al depósito un aspecto estratiforme. La ganga de la mineralización está formada por carbonatos, cuarzo, anfíboles y barita.

En las muestras estudiadas, procedentes de la antigua mina San José, la mineralización primaria (Fig. 12) está constituida esencialmente por pirita (FeS_2), galena (PbS) y esfalerita (ZnS), si bien existen zonas de remobilización tardía donde la

galena y diversas sulfosales de plata y/o plomo se disponen en pequeñas venas que rellenan fisuras de las rocas encajantes (mineralización epigenética).



Figura 12. Aspecto de las dolomías marmóreas en muestra de roca fresca (izquierda), y de la mineralización de sulfuros metálicos estratoligada (derecha). Abreviaturas: G (galena), Py (pirita), Sph (esfalerita).

Al microscopio la pirita generalmente se observa en agregados policristalinos anhedrales y en forma de cristales cúbicos aislados en la ganga o en galena intersticial, mientras que esfalerita y galena siempre aparecen formando agregados xenomorfos intersticiales (Fig. 13).

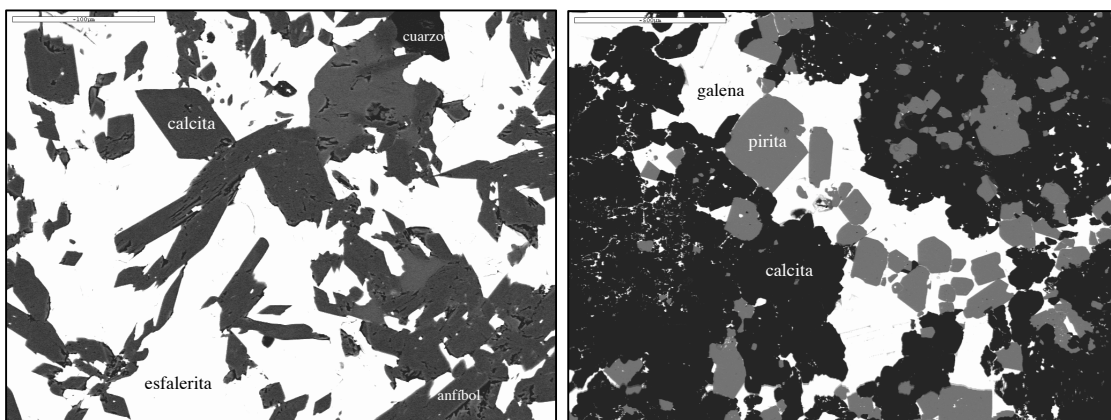


Figura 13. Imágenes de SEM-BSE de la mineralización singenética rica en esfalerita (izquierda) y de la mineralización epigenética de galena con cristales cúbicos de pirita diseminados en fisuras de las rocas carbonatadas (derecha).

4. Resultados

De acuerdo con los análisis químicos puntuales realizados por EPMA sobre cristales seleccionados, pirita, esfalerita y galena tienen una composición química muy próxima a la composición teórica o ideal, aunque alojan en su estructura cristalina una cierta proporción de elementos traza (Tabla 4).

Tabla 4
Análisis químicos representativos de los sulfuros y sulfosales asociados a las rocas carbonatadas, obtenidos por EPMA (N: número de análisis; nd: no detectado)

% peso	Pirita	Esfalerita	Galena	Sulfosales de plata				
	(N=6)	(N=5)	(N=5)	Estefanita	Pirargirita	Freibergita	Diaforita	Zoubekita
S	52.79±0.37	33.46±0.14	13.47±0.06	15.58	17.72	20.32	18.77	18.97
Fe	46.24±0.27	4.29±0.14	nd	0.10	nd	4.63	nd	nd
As	0.01±0.02	0.03±0.04	nd	0.09	0.17	0.18	0.26	0.27
Pb	0.15±0.01	0.04±0.05	86.34±0.20	nd	nd	nd	30.08	49.34
Co	0.06±0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cu	nd	nd	nd	0.02	0.06	13.34	0.09	0.37
Zn	0.10±0.11	61.24±0.47	nd	nd	nd	1.41	nd	nd
Sb	0.03±0.01	0.04±0.01	0.20±0.03	15.17	22.75	26.42	27.13	27.95
Se	nd	0.01±0.01	nd	nd	nd	nd	0.04	0.02
Ag	nd	0.02±0.02	nd	68.14	59.38	33.97	22.78	2.79
Hg	0.13±0.04	0.10±0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Bi	0.04±0.03	0.04±0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cd	0.07±0.04	0.18±0.04	0.32±0.04	0.06	0.06	nd	0.07	0.07
Total	99.61±0.52	99.45±0.32	100.3±0.20	99.17	100.14	100.27	99.22	99.78

Los elementos traza detectados en mayor proporción en los cristales de pirita son Pb, con una media de 0,15%, y Hg con un promedio de 0,13%. La esfalerita se caracteriza por un contenido medio de 4,3% de Fe y una proporción de Cd comprendida entre 0,13 y 0,24%. Otros elementos traza detectados en menor proporción en estos sulfuros son: As, Co, Bi y Sb. La galena contiene una menor diversidad de elementos traza detectables por EPMA, ya que solo se han cuantificado Cd y Sb.

Es importante destacar que ninguno de los análisis microquímicos de galena ha detectado Ag en cantidades superiores al límite de detección de la microsonda de electrones (0,01%), lo cual aparentemente contrasta con el carácter argentífero que se atribuía a este mineral en la bibliografía (Pinedo Vara, 1963; INGEMISA, 1980, 1983).

Las imágenes BSE de detalle tomadas con la microsonda han revelado que, efectivamente, la Ag no se encuentra como solución sólida en la red cristalina de la galena, sino que reside en una cierta diversidad de sulfosales que aparecen como inclusiones en la galena intersticial (Fig. 14). Tomando como base los cálculos estequiométricos sobre los análisis microquímicos cuantitativos obtenidos por EPMA, se han identificado las siguientes sulfosales:

- a) Sulfosales de Ag-Sb: pirargirita (Ag_3SbS_3), estefanita (Ag_5SbS_4) y freibergita ($\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$).
- b) Sulfosales de Ag-Pb-Sb: diaforita ($\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$), zoubekita ($\text{AgPb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{10}$).
- c) Sulfosales de Pb-Sb: semseyita ($\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$) y boulangierita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$).

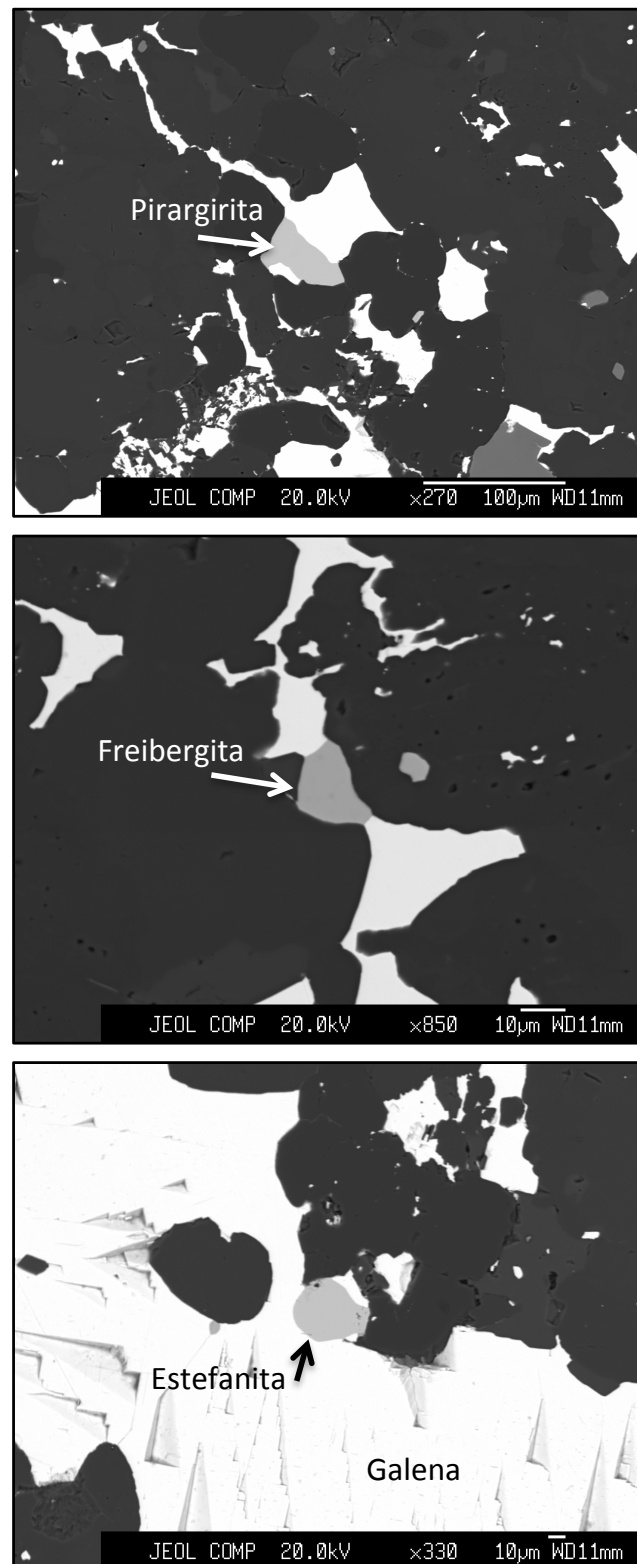


Figura 14. Imágenes BSE de la mineralización epigenética de galena con inclusiones de sulfosales de Ag y Sb: pirargirita, freibergita y estefanita.

La exposición subaérea de la mineralización ha provocado en algunas zonas la oxidación de los sulfuros primarios y la formación de depósitos residuales o gossan (Fig. 15), constituidos por concreciones y masas botroidales de goethita con abundante barita y cuarzo (Fig. 16).



Figura 15. Aspecto de los depósitos residuales (gossan) originados por alteración meteórica de las mineralizaciones de sulfuros asociadas a las rocas carbonatadas.

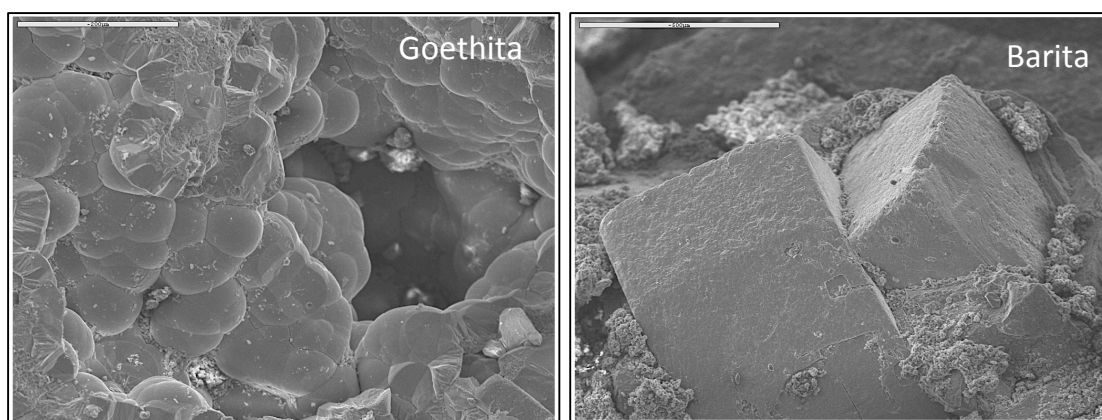


Figura 16. Imágenes SEM-SE de las masas botroidales de goethita y de los cristales de barita que caracterizan a los depósitos residuales

4. Resultados

Así mismo, en las cavidades cavernosas del gossan y en los rellenos arcillosos de las cavidades kársticas de las rocas carbonatadas parcialmente meteorizadas se han reconocido minerales secundarios de Zn en proporciones abundantes (Fig. 17).

Las menas supergénicas identificadas por DRX y SEM-EDS en estos depósitos secundarios no sulfurados de zinc son hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) e hidrocincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), acompañadas por proporciones variables de goethita, hematites, cuarzo, barita, mica, talco, caolinita y vermiculita.

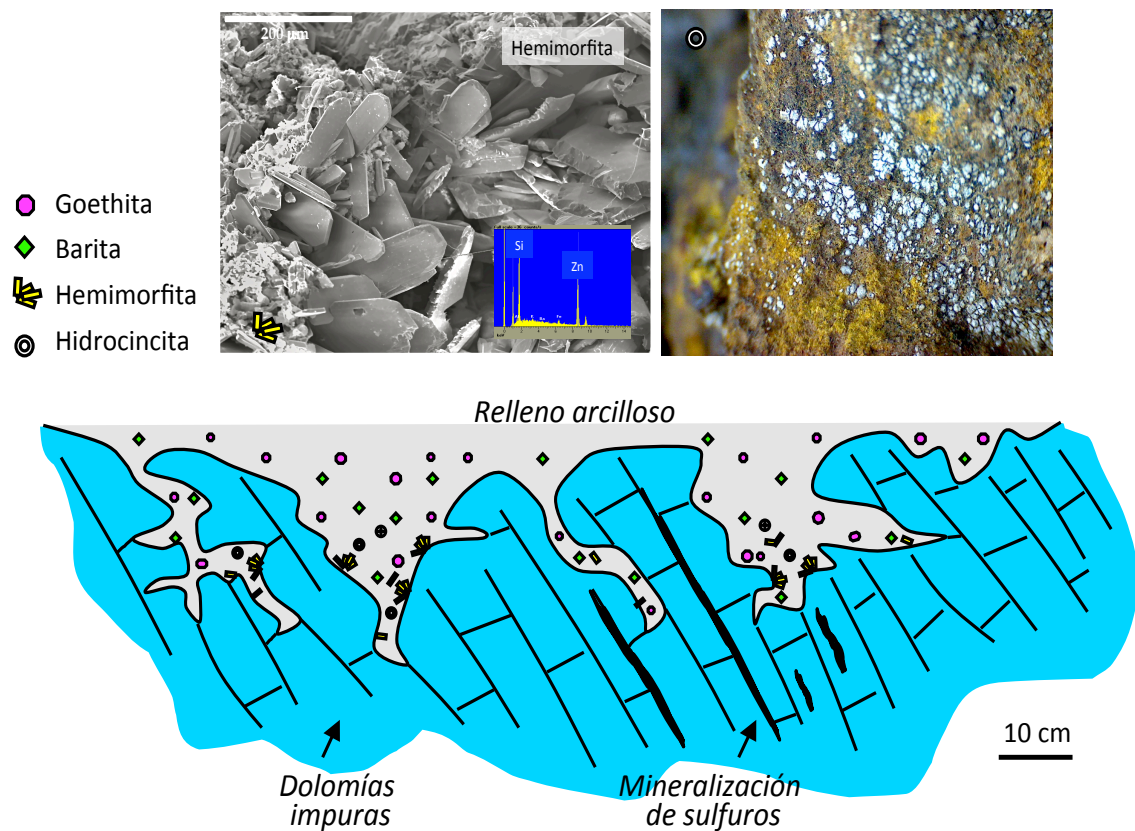


Figura 17. Esquema ilustrativo de los depósitos no sulfurados de zinc. Las fotografías ilustran una imagen SEM-SE y un espectro EDS de hemimorfita (izquierda) y una imagen de hidrocincita tomada con lupa (derecha).

4.3 Propiedades edáficas

La mayoría de las muestras de suelo superficial (0-20 cm) tienen colores pardos oscuros en un matiz 10YR (en seco), si bien en los perfiles edáficos se observa que en profundidad el horizonte cámbrico suele presentar matices más amarillentos (7.5YR). Los suelos desarrollados sobre las rocas encajantes de las mineralizaciones de sulfuros se caracterizan cromáticamente por matices pardo-rojizos (5YR).

La clase textural del suelo estudiado es típicamente franco-limosa (*silt loam*) y en algunos casos limosa (Fig. 18), con un contenido inferior a 10% de partículas de tamaño arcilla en todas las muestras.

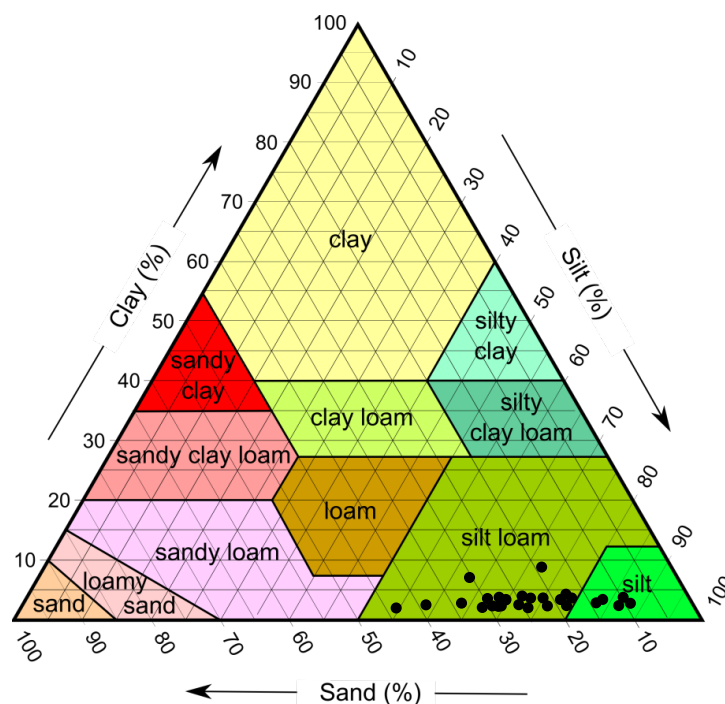


Figura 18. Proyección de la composición granulométrica de las muestras de suelo en un diagrama textural convencional.

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos de algunos parámetros de interés edáfico y geoambiental, referidos a las muestras superficiales del suelo (0-20 cm), así como algunos valores estadísticos descriptivos.

4. Resultados

Tabla 5

Valores de los parámetros edáficos analizados en las muestras superficiales del suelo (0-20 cm)

Muestra	Arena	Limo	Arc.	pH	Eh	CE	Sales solubles		CEC	TC	OM	TOC	TIC
	%	%	%	-	mV	mS/cm	cloruro (mg/L)	sulfato (mg/L)	cmol _c /kg	%	%	%	%
1	18	73	9	5,8	486	37,3	2,49	2,00	23,4	1,93	2,89	1,68	0,25
2	30	63	7	5,8	487	22,7	1,78	1,85	23,6	0,89	0,88	0,51	0,38
3	49	48	3	5,8	464	58,1	3,52	3,27	ND	1,97	3,23	1,88	0,09
4	38	60	2	6,4	438	72,5	2,02	2,50	20,3	1,81	2,60	1,51	0,30
5	31	66	3	6,4	473	96,4	0,07	2,19	23,7	2,18	3,34	1,94	0,24
6	28	69	3	6,9	412	84,7	3,62	1,79	36,6	2,82	4,45	2,59	0,23
7	18	77	5	6,2	407	72,0	2,24	2,60	26,2	2,51	3,85	2,24	0,27
8	26	70	4	7,6	390	77,0	1,77	6,99	21,9	2,86	0,30	0,17	2,69
9	9	86	5	6,7	427	80,5	3,57	2,36	16,3	3,30	5,22	3,03	0,27
10	28	69	3	6,7	435	65,2	1,70	1,82	28,5	1,85	2,68	1,56	0,29
11	38	59	3	7,4	438	90,9	6,28	2,28	25,6	2,98	4,92	2,86	0,12
12	44	54	2	7,5	411	61,4	2,12	2,39	20,6	4,18	ND	ND	ND
13	29	67	4	7,4	449	30,9	1,70	2,33	14,4	1,23	2,15	1,25	0,0
14	30	67	3	7,2	488	32,9	2,07	1,70	6,1	0,45	0,55	0,32	0,13
15	14	82	4	7,6	444	36,2	2,13	1,57	18,3	1,70	2,51	1,46	0,24
16	26	70	4	7,2	458	40,4	2,27	2,14	25,2	3,14	5,09	2,96	0,18
17	13	82	5	7,1	404	57,5	3,58	3,96	26,3	3,22	4,98	2,89	0,33
18	22	73	5	7,8	377	55,3	3,38	2,97	26,2	2,75	4,47	2,60	0,15
19	17	79	5	7,3	427	25,7	2,03	1,93	22,1	2,29	3,32	1,93	0,36
20	18	79	3	7,3	425	76,6	3,18	1,75	22,7	2,62	3,62	2,11	0,51
21	33	64	3	7,0	476	36,0	2,01	2,75	14,9	1,98	ND	ND	ND
22	16	80	4	6,6	471	26,0	1,67	3,03	9,0	1,16	1,70	0,99	0,17
23	10	85	5	7,8	412	58,5	2,30	3,60	17,2	1,46	2,61	1,52	0,0
24	11	85	4	7,6	373	92,7	2,67	2,46	19,9	2,16	3,78	2,20	0,0
<i>Media</i>	24,8	71,2	4,0	7,0	436,4	57,8	2,51	2,59	21,26	2,23	3,14	1,83	0,38
<i>Desv. St.</i>	10,9	10,2	1,6	0,6	34,2	23,3	1,15	1,12	6,53	0,86	1,44	0,84	0,57
<i>Mínimo</i>	8,6	48,0	2,0	5,8	372,6	22,7	0,07	1,57	6,07	0,45	0,30	0,17	0,09
<i>Máximo</i>	49,0	86,0	9,0	7,8	488,2	96,4	6,28	6,99	36,63	4,18	5,22	3,03	2,69
<i>Mediana</i>	26,3	70,1	3,7	7,2	436,3	58,3	2,19	2,35	22,12	2,17	3,27	1,90	0,25

Abreviaturas: CE (conductividad eléctrica); CEC (capacidad de cambio catiónico); TC (carbono total); OM (materia orgánica); TOC (carbono orgánico total); TIC (carbono inorgánico total); ND (no determinado)

El suelo presenta una reacción neutra, con un valor promedio de pH igual a $7,0 \pm 0,6$ y rango de variación comprendido entre 5,8 y 7,8. No se observaron cambios significativos de los valores de pH en función de la profundidad de las muestras. En general, el suelo está bien drenado y aireado (Fig. 19), abarcando un intervalo de valores de Eh entre +373 y +488 mV, lo cual refleja condiciones moderadamente oxidantes.

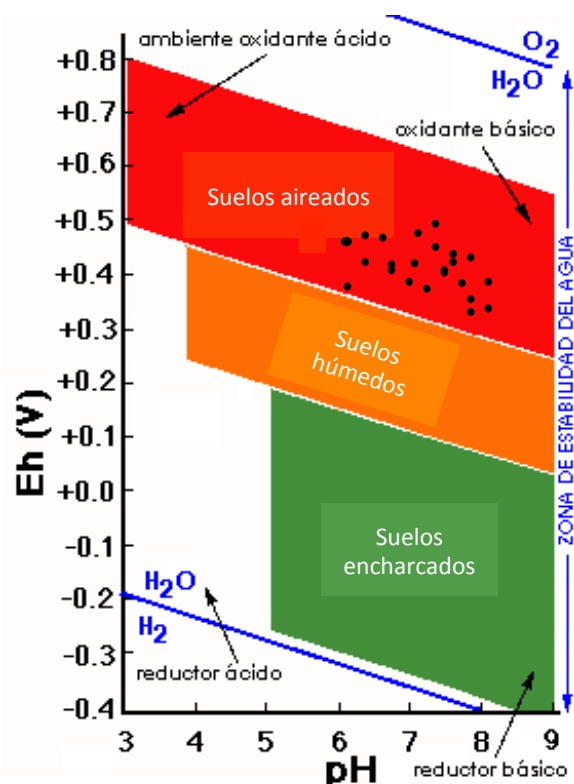


Figura 19. Proyección de los valores de Eh y pH de las muestras de suelo superficial en el diagrama de estabilidad del agua.

La conductividad eléctrica (CE) es variable entre 22,7 y 96,4 $mS\ cm^{-1}$, con un valor medio de 57,8 $mS\ cm^{-1}$, lo que sugiere un bajo contenido de sales solubles en la solución del suelo. Estos resultados son coherentes con las bajas concentraciones de iones cloruro y sulfato detectadas por cromatografía iónica, con valores medios en torno a 2,5 $mg\ L^{-1}$. Otros aniones analizados (no figuran en la Tabla) como fosfato, nitrito y bromuro se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica (0,05

mg L⁻¹), mientras que el nitrato varía desde concentraciones indetectables hasta 18,5 mg L⁻¹ en la muestra 7.

Los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) son bastante uniformes en la mayoría de las muestras, oscilando entre 6 y 37 cmol₍₊₎ kg⁻¹ con un promedio de aproximadamente 21 cmol₍₊₎ kg⁻¹, lo cual es coherente con la textura franco-limosa que presentan los suelos.

El valor medio de carbono orgánico total (TOC) contenido en el suelo (1,83 ± 0,84%) es relativamente bajo, aunque está dentro de los niveles normales de las capas superficiales de los suelos del sur de Europa (Zdruli et al., 2004). No obstante en algunos puntos de la zona de estudio (muestra 12) el contenido de TOC alcanza hasta 4,18%. Los contenidos de azufre total (no se aportan en la Tabla) fueron despreciables (<0,1%), excepto en las muestras 14 y 21 que superaron el 2%.

Finalmente, según el valor promedio obtenido de carbono inorgánico total (TIC) obtenido se deduce que el contenido de carbonatos en el suelo es insignificante (<0,5%), excepto en la muestra 8 (TIC= 2,7%) que se compone de una cantidad apreciable de dolomita heredada de la roca madre, tal como se comprobó por DRX.

4.4 Composición mineralógica del suelo

4.4.1 Minerales esenciales y accesorios

La Tabla 6 recoge los resultados del análisis mineralógico de la muestra total del suelo, clasificando los minerales en esenciales y accesorios de acuerdo con la estimación semicuantitativa realizada por DRX.

Tabla 6
Composición mineralógica de la muestra global del suelo superficial (0-20 cm)

Muestra	COMPOSICIÓN MINERALÓGICA	
	Fases esenciales	Fases accesorias (<5%)
1	Qz-Fd-Mca	ND
2	Qz-Mca-Vrm	Fd-Tlc
3	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc
4	Qz-Fd-Mca-Vrm	H-Gth-Kao
5	Qz-Fd-Mca-Vrm	H-Gth-Ba-Kao
6	Qz-Fd-Mca-Vrm	Amp-Tlc-Kao
7	Qz-Fd-Mca-Vrm-Tlc	Amp-H-Gth
8	Qz-Fd-Mca-Vrm	Dol-Tlc-Kao-H-Gth-Amp
9	Qz-Fd-Mca-Vrm-Tlc	Amp
10	Qz-Mca-Vrm	Fd-Tlc
11	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc-Ba-H
12	Qz-Fd-Mca	H-Gth-Ba-Ce
13	Qz-Fd-Mca-Vrm	ND
14	Qz-Mca-Ba	H-Gth-Ce-Pg
15	Qz-Fd-Mca-Vrm	Amp
16	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc
17	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc
18	Qz-Fd-Mca-Vrm	Amp
19	Qz-Fd-Mca-Vrm	Kao
20	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc
21	Qz-Mca-Vrm-Ba	Fd-H-Gth-Hm-Hz
22	Qz-Fd-Mca-Vrm	ND
23	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc-K-Gth
24	Qz-Fd-Mca-Vrm	Tlc-Kao

Abreviaturas: Qz (cuarzo); Fd (feldespatos); Mca (mica); Vrm (vermiculita); Tlc (talco); Kao (caolinita); Ba (barite); H (hematites); Gth (goethita); Amp (anfíbol); Dol (dolomita); Hm (hemimorfita); Hz (hidrozincita); Ce (cerusita); Pg (plumbogummita); ND (no detectado)

Los minerales esenciales del suelo son casi invariablemente: filosilicatos (>50% en peso), cuarzo (30-50%) y feldespatos (<10%). Localmente, en algunas muestras de suelos residuales (14 y 21), la barita también se encuentra en proporciones superiores a 5%. Entre los filosilicatos esenciales, las micas dioctaédricas (illita/moscovita)

aparecen en todas las muestras y las vermiculitas también están presentes en la mayoría de ellas (Fig. 20). Por otra parte, en las muestras 7 y 9 se ha hallado talco en proporciones significativas, si bien este filosilicato suele ser un componente mineralógico accesorio habitual en el suelo estudiado.

Los minerales accesorios del suelo son más diversos y su presencia depende de la localización del punto de muestreo. Así, por ejemplo, existe una gama de minerales primarios heredados de la roca madre, tales como talco, anfíbol, barita y dolomita. En los suelos residuales asociados a los depósitos de gossan abundan relativamente los óxi-hidróxidos de hierro (Fig. 20), como hematites y goethita, junto con barita y más raramente cerusita y plumbogummita, mientras que en los depósitos no sulfurados de Zn las fases oxidadas de hierro suelen estar acompañadas por minerales secundarios de Zn (hemimorfita e hidrocincita). Otra mineral accesorio detectado en algunas muestras fue caolinita.

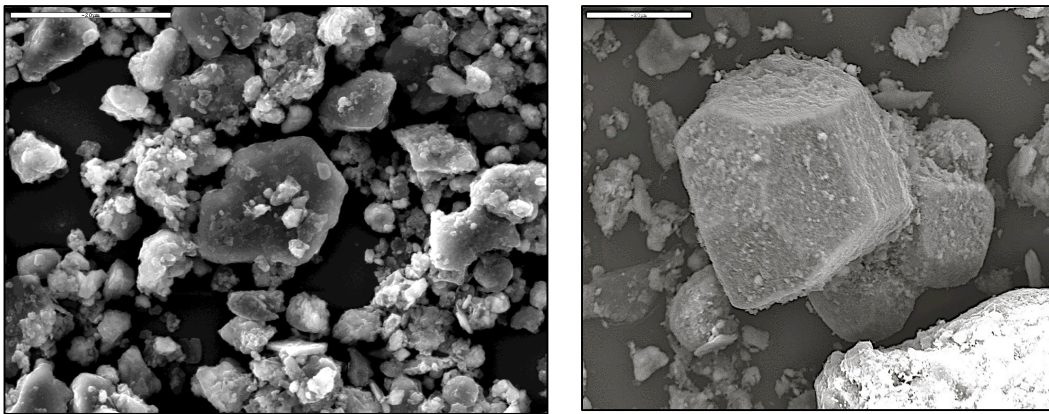


Figura 20. Imágenes SEM de algunos componentes mineralógicos típicos del suelo, como los cristales laminares de vermiculita (izquierda) y los cristales de hematites, en este caso pseudomorfizando a un cristal dodecaédrico de pirita (derecha).

4.4.2 Caracterización cristaloquímica de la vermiculita

De entre los filosilicatos identificados, la vermiculita es con diferencia el mineral de la arcilla más interesante desde el punto de vista geoambiental y edafológico, por

su elevada capacidad de cambio catiónico en comparación con la del resto de componentes mineralógicos del suelo estudiado.

La vermiculita se presenta generalmente en láminas subidiomorfas de contorno hexagonal, que varían de tamaño entre 10 y 40 μm de arista.

Los patrones DRX obtenidos a partir de agregados orientados saturados con Mg^{2+} (Fig. 21), muestran una serie de reflexiones características (a 14,3, 7,12, 4,77 y 3,57 \AA) que se han atribuido a los espaciados basales de la vermiculita, de acuerdo con los siguientes criterios:

1) La relación de intensidades correspondientes a las reflexiones 7,12 y 14,3 \AA es muy baja (0,25-0,30).

2) El tratamiento de solvatación con etilenglicol no provocó desplazamientos en la posición angular de los picos.

3) El tratamiento térmico a 550° C durante 2 h (incluso después de un calentamiento suave a 300° C) provocó un acortamiento del espacio basal desde 14,3 \AA hasta 10 \AA .

Los efectos de estos tratamientos descartan la presencia en las muestras estudiadas de otros filosilicatos de la arcilla con espaciado basal (d_{001}) en torno a 14 \AA , como esmectitas y cloritas. El valor de la anchura del pico más intenso (a 14,3 \AA) medida a mitad de su altura (0,23-0,27° de 2θ) es indicativo de una vermiculita con una estructura cristalina bien ordenada.

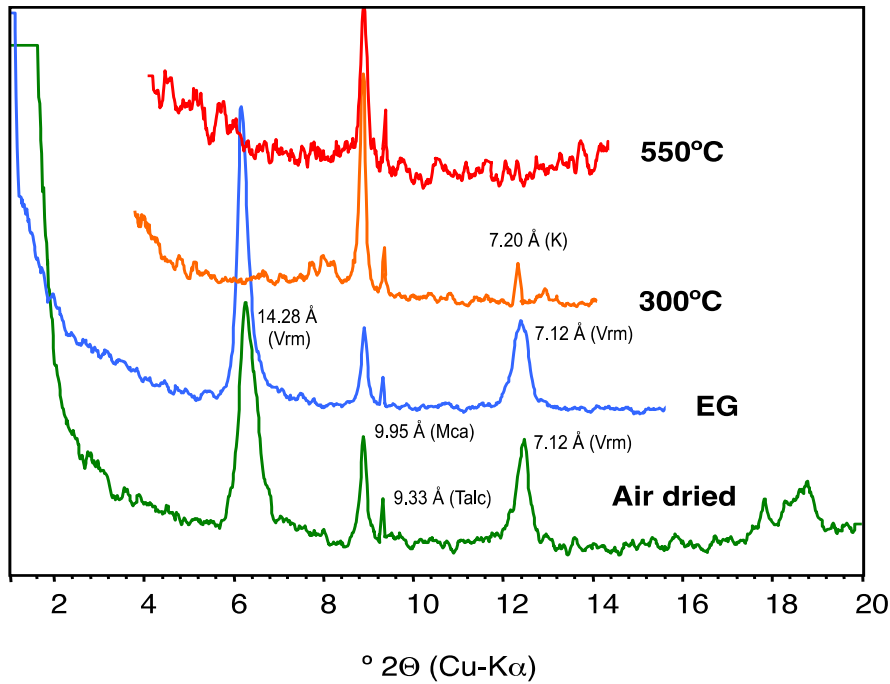


Figura 21. Patrones de DRX típicos de agregados orientados de las partículas del suelo, sometidos a diferentes tratamientos: secados al aire libre (Air dried), solvatados con etilenglicol (EG), calentados a 300° C y a 550° C. Abreviaturas: Vrm (vermiculita); Mca (mica); K (caolinita); Talc (talco).

Los análisis SEM-EDS de cristales seleccionados revelaron que la vermiculita contiene cantidades de Zn detectables por EDS (Fig. 22), de ahí que en las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) dichos cristales se observen con un brillo más intenso que otros filosilicatos como las micas.

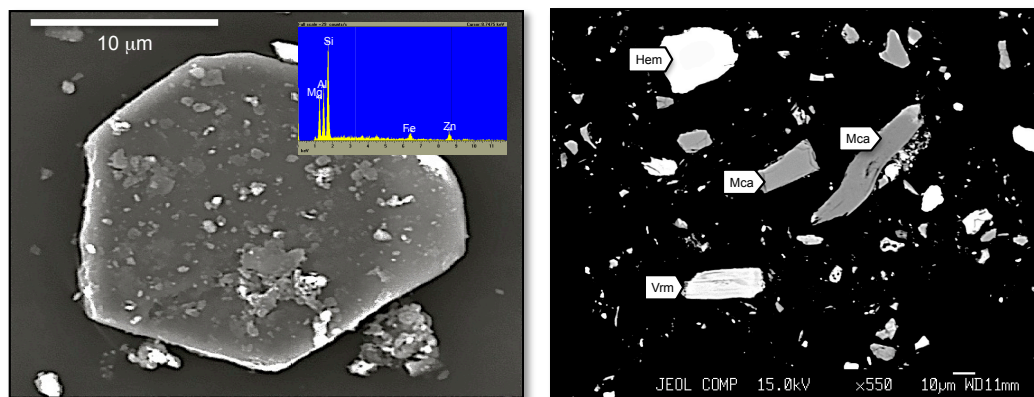


Figura 22. Espectro EDS de una lámina pseudo-hexagonal de vermiculita rica en Zn (izquierda) e imagen BSE mostrando el contraste con las micas (derecha), debido al contenido en dicho metal pesado. Vrm (vermiculita); Mca (mica); Hem (hematites).

Los análisis microquímicos por EPMA (Fig. 23 y Tabla 7) confirmaron que la vermiculita contiene un porcentaje de ZnO cuantificado entre 2,05 y 9,11% en peso. La fórmula estructural de los cristales analizados se calculó sobre la base de 10 átomos de oxígeno y 2 hidroxilos por fórmula unidad, asumiendo que todo el hierro es ferroso, obteniéndose que la proporción de Si es variable entre 2,50 y 2,69 apfu (átomos por fórmula unidad) y las capas octaédricas contienen mayoritariamente Mg (de 1,87 a 2,19 apfu). El contenido de Fe octaédrico oscila entre 0,16 y 0,29 apfu, mientras que el Zn varía en un rango comprendido entre 0,09 a 0,52 apfu. La deficiencia de carga laminar (0,7-1,0 por fórmula unidad) está equilibrada por la entrada de cationes intercambiables en el espacio interlaminar, especialmente Mg (0,30 y 0,49 apfu). Según estos datos, se trata de una vermiculita trioctaédrica de elevada carga laminar.

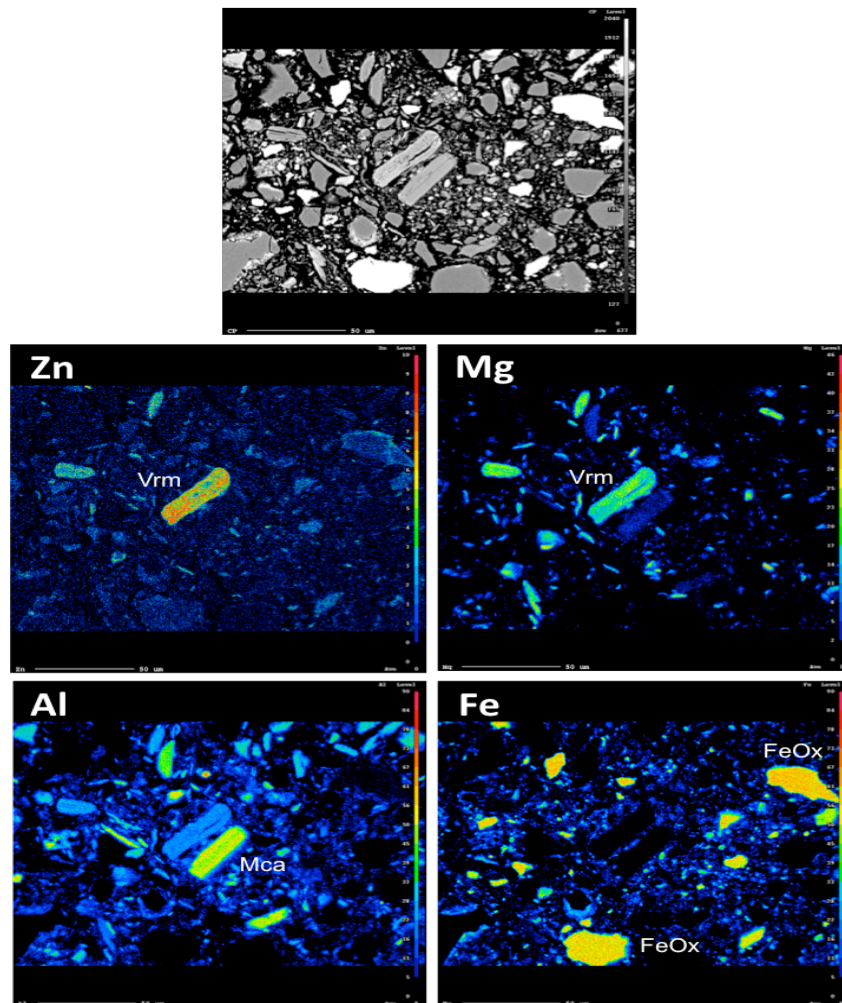


Figura 23. Mapas de distribución elemental (Al, Fe, Mg y Zn) obtenidos por EPMA en una muestra de suelo. Vrm (vermiculita); Mca (mica); FeOx (óxido de hierro).

Tabla 7

Análisis químicos puntuales (EPMA) de cristales seleccionados de vermiculita y fórmula estructural calculada en base a 22 cargas por fórmula unidad

Análisis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO₂	35.98	31.89	36.01	33.19	33.64	32.38	32.96	35.19	33.26	35.77
Al₂O₃	21.59	19.95	22.15	20.96	20.15	19.97	23.09	18.68	19.58	22.01
TiO₂	0.32	0.36	0.63	0.58	0.28	0.77	0.50	0.37	0.19	0.27
FeO_(t)	2.60	4.30	3.15	2.86	3.67	3.02	4.50	4.06	2.70	4.04
MgO	22.28	20.07	22.68	21.43	20.96	21.77	19.65	22.3	21.13	22.14
MnO	0.12	0.91	0.08	0.12	0.06	0.28	0.13	1.13	0.12	0.12
ZnO	2.26	5.07	2.05	8.37	6.02	6.48	3.57	2.24	9.11	1.61
CaO	0.90	0.62	0.87	0.72	0.38	0.35	0.77	0.81	0.43	0.63
Na₂O	0.07	0.16	0.15	0.14	0.12	0.14	0.11	0.08	0.17	0.04
K₂O	0.08	0.09	0.15	0.03	0.04	0.03	0.13	0.23	0.05	0.04
Total	86.20	83.42	87.92	88.4	85.32	85.19	85.41	85.09	86.74	86.67
Si	2.66	2.58	2.62	2.50	2.59	2.51	2.51	2.69	2.56	2.64
Al	1.34	1.42	1.38	1.50	1.41	1.49	1.49	1.31	1.44	1.36
Σ^(IV)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Al	0.54	0.42	0.52	0.36	0.42	0.34	0.59	0.37	0.34	0.55
Ti	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01
Fe	0.16	0.28	0.19	0.16	0.24	0.20	0.29	0.26	0.17	0.25
Mn	0.01	0.06	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.07	0.01	0.01
Zn	0.12	0.29	0.11	0.42	0.34	0.37	0.20	0.13	0.52	0.09
Mg	2.15	1.93	2.15	2.02	1.98	2.03	1.87	2.15	1.95	2.09
Σ^(VI)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mg	0.30	0.41	0.31	0.39	0.43	0.49	0.36	0.39	0.48	0.34
Ca	0.07	0.05	0.07	0.06	0.03	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06
Na	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Σ(interlámina)	0.37	0.47	0.40	0.46	0.47	0.56	0.44	0.47	0.55	0.41

4.5 Composición química del suelo

4.5.1 Composición química de elementos mayoritarios

Las concentraciones de elementos mayoritarios en los suelos analizados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Análisis químicos de elementos mayoritarios determinados por FRX en muestra total de suelo.
Los resultados se expresan en porcentaje en peso de óxidos
(LOI: pérdida por calcinación; na: no analizado)

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	na	na	na	53,69	50,34	54,65	43,38	42,49	46,95	65,62	55,41	48,79
Al ₂ O ₃	10,09	12,94	8,71	6,63	6,88	13,07	10,30	11,56	10,66	6,29	7,81	4,01
Fe ₂ O _{3(t)}	9,71	12,58	4,93	21,73	18,01	9,10	20,53	14,17	13,92	11,50	16,49	21,98
MnO	0,75	0,50	0,31	1,34	1,56	0,59	1,79	0,84	0,81	1,10	1,70	1,02
MgO	1,06	0,81	0,83	2,16	2,73	6,51	7,39	8,33	9,49	4,30	3,39	0,97
CaO	0,14	0,11	0,10	0,34	0,24	1,58	1,44	4,44	1,32	0,47	0,60	0,36
Na ₂ O	0,13	0,07	0,07	0,07	0,10	0,31	0,20	0,23	0,20	0,80	0,15	0,11
K ₂ O	2,23	1,67	3,54	1,24	2,37	2,43	1,89	2,30	1,62	0,96	2,08	1,24
P ₂ O ₅	na	na	na	0,10	0,11	0,13	0,19	0,13	0,15	0,07	0,12	0,14
TiO ₂	na	na	na	0,25	0,41	0,85	0,57	0,56	0,54	0,23	0,30	0,08
BaO	na	na	na	0,97	2,36	0,34	0,35	0,09	0,47	0,45	1,41	0,57
LOI	na	na	na	9,9	10,3	10,5	10,9	13,2	12,4	8,1	9,0	13,8
Muestras	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	61,90	34,13	61,05	55,12	56,25	55,08	57,64	60,49	54,05	70,32	60,42	59,26
Al ₂ O ₃	10,98	2,50	14,84	12,18	14,41	14,78	16,10	10,97	6,49	12,64	13,73	15,02
Fe ₂ O _{3(t)}	13,48	24,25	8,42	12,98	10,00	11,31	9,24	8,34	8,28	5,29	9,71	8,22
MnO	0,82	2,04	0,55	1,53	1,30	1,06	0,76	0,65	0,63	0,25	0,67	0,42
MgO	1,83	0,26	2,48	2,89	1,99	2,84	2,11	3,17	2,74	1,06	2,78	2,63
CaO	0,12	0,06	0,20	0,43	0,28	0,32	0,22	0,42	0,09	0,07	0,34	0,42
Na ₂ O	0,23	0,01	0,59	0,30	0,34	0,13	0,30	0,18	0,07	0,19	0,38	0,28
K ₂ O	2,11	0,27	2,78	2,75	3,26	1,79	2,39	2,99	1,50	3,85	2,54	3,15
P ₂ O ₅	0,12	0,13	0,11	0,13	0,13	0,14	0,13	0,16	0,15	0,07	0,09	0,09
TiO ₂	0,55	0,10	0,96	0,68	0,76	0,81	1,06	0,50	0,17	0,49	0,88	1,04
BaO	0,67	16,09	0,19	0,50	0,25	0,21	0,10	0,47	14,35	0,12	0,22	0,27
LOI	6,7	10,3	8,2	10,7	11,1	11,4	10,0	10,0	9,7	5,7	8,3	9,3

La composición química de elementos mayoritarios está dominada por Si, Al, Fe, y en menor proporción por Mg y K, lo cual refleja claramente la composición mineralógica general del suelo, aunque las concentraciones pueden variar ampliamente según los puntos de muestreo.

Así, por ejemplo, el contenido de sílice presenta un amplio rango de variación, entre 34 y 70% de SiO_2 , así como el porcentaje de alúmina (entre 2,5 y 16,1% Al_2O_3) y el contenido de hierro total (entre 4,9 y 24,3% Fe_2O_3). Las concentraciones más elevadas de hierro total se hallaron en los suelos residuales desarrollados sobre las rocas carbonatadas ferruginosas.

El resto de los elementos mayoritarios se encuentran en porcentajes generalmente inferiores a 10% excepto el bario que, en algunas muestras de suelos residuales ricas en barita, puede alcanzar concentraciones de hasta 16% en peso de BaO . Las proporciones relativamente altas de magnesio (hasta 9,5% MgO) se explica por la abundancia de vermiculita trioctaédrica y talco en los suelos estudiados, mientras que el contenido en potasio (hasta 3,85% K_2O) se relaciona con la presencia de mica. Las muestras analizadas también contienen apreciables cantidades de manganeso (hasta 2,04% MnO). Sin embargo, el contenido de calcio es típicamente inferior a 1% en peso de CaO , exceptuando las muestras que contienen carbonatos.

4.5.2 Concentraciones totales de elementos traza

En la Tabla 9 se presentan las concentraciones totales de los elementos traza analizados en las muestras de suelo, tanto superficial como subsuperficial, y en la Tabla 10 se recogen algunos parámetros básicos de estadística descriptiva.

Los valores característicos de centralización (media mediana), dispersión (valores atípicos y extremos) y ordenación (percentiles) también se ilustran gráficamente para cada elemento mediante diagramas de cajas y bigotes (Fig. 24).

Tabla 9

Concentraciones totales de elementos traza en muestras de suelo superficial (a: 0-20 cm) y subsuperficial (b: 20-40 cm). Los resultados se expresan en mg kg⁻¹

Muestra	Cd	Cr	Ni	Ag	Co	Bi	Se	Zn	As	Sb	Cu	Tl	Pb
1a	1.2	72.9	55.2	1.43	29.0	1.35	1.3	1250	74.2	21.5	40.6	2.52	308
1b	1.4	80.6	61.0	1.50	31.5	0.82	2.1	1440	76.0	28.4	44.1	2.71	328
2a	1.0	63.0	44.2	1.98	25.4	0.41	1.6	1330	74.2	9.3	33.6	2.44	301
2b	0.9	62.9	48.8	2.62	24.8	0.28	0.5	1430	76.8	18.1	34.9	2.34	304
3a	4.5	19.3	11.7	2.05	7.1	0.40	1.1	1050	27.1	14.2	4.9	1.80	213
3b	0.4	17.1	9.9	1.31	5.3	0.19	3.1	185	16.0	13.3	2.6	0.85	96
4a	32.9	33.5	19.3	40.7	8.5	0.66	1.8	7680	346	109	26.2	13.2	1630
4b	39.3	34.2	17.2	43.0	7.7	0.52	1.5	8140	330	88.9	24.3	13.0	1500
5a	21.6	34.3	30.8	17.0	10.5	0.83	1.4	5540	94	43.5	50.6	3.81	947
5b	6.3	34.2	25.4	2.78	8.6	0.02	0.3	3530	121	31.5	22.7	2.79	656
6a	7.4	99.4	39.1	3.70	25.5	0.79	1.5	2640	30.5	1.8	40.2	0.86	375
7a	30.4	71.4	26.7	31.1	18.2	0.77	2.8	14200	82	24.0	49.2	3.12	3140
8a	25.9	158	23.7	42.6	22.2	0.39	1.8	8110	48.2	12.8	37.0	2.45	>5000
9a	7.9	121	26.1	21.1	22.4	0.77	3.0	14900	60.4	7.6	34.6	2.61	2820
10a	116	51.4	35.8	38.6	10.8	0.52	2.2	12000	104	17.2	52.3	2.85	634
11a	319	54.1	42.4	30.6	13.1	0.48	2.4	18800	114	81.5	55.1	3.33	774
12a	70.9	39.5	30.8	154	10.4	0.55	2.5	18300	70.6	52.6	197	2.68	4240
13a	7.3	61.3	30.1	10.4	13.8	0.46	1.6	4350	114	6.6	33.4	3.30	1270
14a	28.7	34.0	10.5	116	20.8	0.19	1.3	15400	230	45.3	39.1	82.8	>5000
15a	2.0	56.3	28.2	3.64	18.3	0.57	1.3	1080	48.9	3.2	30.8	2.74	360
16a	12.3	57.6	29.8	8.38	14.8	1.13	2.4	844	116	17.7	37.6	1.07	442
17a	1.7	49.6	26.9	2.98	14.2	1.18	1.9	370	124	11.8	31.1	0.90	418
18a	7.0	66.5	43.9	8.95	18.5	0.62	1.9	2460	85.5	8.5	44.5	2.77	469
19a	2.1	69.6	41.9	2.69	22.5	0.57	1.4	1060	65.1	21.2	38.7	2.25	302
20a	8.5	61.2	28.7	8.13	138	0.51	1.4	6550	52.1	28.8	46.1	2.04	1000
21a	38.6	28.9	13.9	50.3	4.4	0.49	2.3	26000	73.8	62.3	24.3	15.5	1280
22a	0.6	32.4	14.3	1.37	8.7	0.38	1.7	513	24.2	4.2	15.4	1.11	124
23a	4.7	43.9	28.4	4.01	18.8	0.40	1.3	2630	38.8	1.8	37.3	2.17	300
24a	11.7	46.0	24.3	6.15	28.1	0.94	1.9	1640	53.2	3.2	34.2	2.32	643

4. Resultados

Tabla 10

Parámetros estadísticos descriptivos de las concentraciones totales de elementos traza (N: número de muestras; AM: media aritmética; SD: desviación estándar; MAD: desviación absoluta media)

Elemento mg kg ⁻¹	Nivel superficial (N= 24)				Nivel subsuperficial (N= 5)			
	Rango	AM ± SD	Mediana	MAD	Rango	AM ± SD	Mediana	MAD
Cd	0.6 - 319	31.8 ± 66.6	7.9	6.8	0.4 - 39.3	9.7 ± 16.7	1.0	0.6
Cr	19.3 - 158	59.4 ± 30.8	54.1	15.1	17.1 - 80.6	45.8 ± 25.5	34.2	17.1
Ni	10.5 - 44.2	29.4 ± 11.2	28.4	6.1	9.9 - 61.0	32.5 ± 21.6	25.4	15.5
Ag	1.37 - 154	25.3 ± 37.5	8.38	7.0	1.31 - 43.0	10.24 ± 18.32	2.62	1.12
Co	4.4 - 138	21.8 ± 25.7	18.2	6.2	5.3 - 31.5	15.6 ± 11.8	8.6	3.3
Bi	0.19 - 1.20	0.60 ± 0.30	0.55	0.16	0.02 - 0.82	0.34 ± 0.31	0.28	0.24
Se	1.1 - 3.0	1.8 ± 0.5	1.7	0.4	0.3 - 3.1	1.5 ± 1.2	1.5	1.0
Zn	370 - 26000	7029 ± 7316	2640	2817	185 - 8140	2945 ± 3143	1440	1255
As	24.2 - 346	89.6 ± 69.7	73.8	25.5	16 - 330	124 ± 121	76.8	44.2
Sb	1.8 - 109	25.4 ± 27.5	14.2	10.3	13.3 - 88.9	36.0 ± 30.5	28.4	10.3
Cu	4.9 - 197	43.1 ± 34.7	37.3	6.5	2.6 - 44.1	25.7 ± 15.6	24.3	10.6
Tl	0.86 - 82.8	6.70 ± 16.6	2.52	0.54	0.85 - 13.0	4.34 ± 4.90	2.71	0.37
Pb	124 - (>5000)	(>1333) ± (>1527)	>634	>338	96 - 1500	577 ± 554	328	232

En general, los suelos presentan elevadas concentraciones de ciertos elementos traza que se caracterizan por su afinidad geoquímica por el azufre (elementos calcófilos). Particularmente destacan Zn, Pb, As, Cd y Ag, pero también Cu, Sb y Tl, aunque sus concentraciones totales varían ampliamente dependiendo de la ubicación de las muestras, como se deduce de los altos valores obtenidos de desviación estándar. Por el contrario, la distribución de Ni, Cr, Co, Bi y Se es más homogénea y, por consiguiente, los rangos de variación son mucho más cortos en comparación con el primer grupo de elementos. Las concentraciones medias de elementos traza en las muestras de suelo superficial aumentaron en el siguiente orden de abundancia: Bi<Se<Tl<Cd<Ag<Sb<Co<Ni<Cu<Cr<As<<Pb<<Zn.

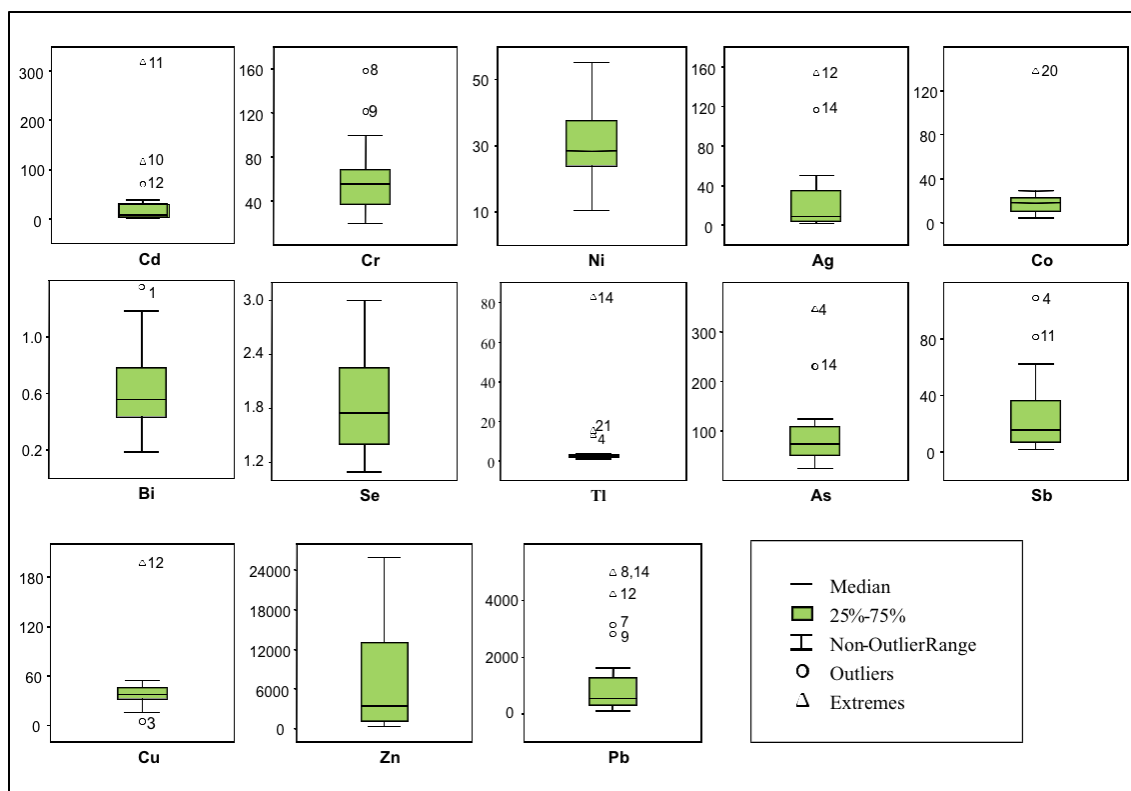


Figura 24. Diagramas de cajas y bigotes de las concentraciones totales de elementos traza analizados (mg kg^{-1}).

La variabilidad espacial de las concentraciones de elementos traza en el suelo está relacionada con la existencia de mineralizaciones primarias de sulfuros en determinadas localizaciones de la roca madre. Los valores más extremos de Zn (entre 12 y 26 g kg^{-1}), Pb (más de 5 g kg^{-1} en algunas muestras), As (346 mg kg^{-1}), Cd (319 mg kg^{-1}), Cu (197 mg kg^{-1}), Ag (154 mg kg^{-1}), Sb (109 mg kg^{-1}), y Tl (83 mg kg^{-1}) se midieron en las muestras de suelos desarrollados sobre mineralizaciones de sulfuros metálicos encajados en rocas carbonatadas (muestras 7a, 8a y 9a) y de suelos residuales ferruginosos (muestras 4a, 4b, 10a, 11a, 12a, 14a, y 21a).

Los mapas de distribución espacial reflejan la dependencia existente entre la concentración de los elementos traza litogénicos y la localización de las áreas mineralizadas (Fig. 25). Las zonas más enriquecidas en elementos pesados se alienan en dirección NO-SE, siguiendo la estratificación de las rocas carbonatadas.

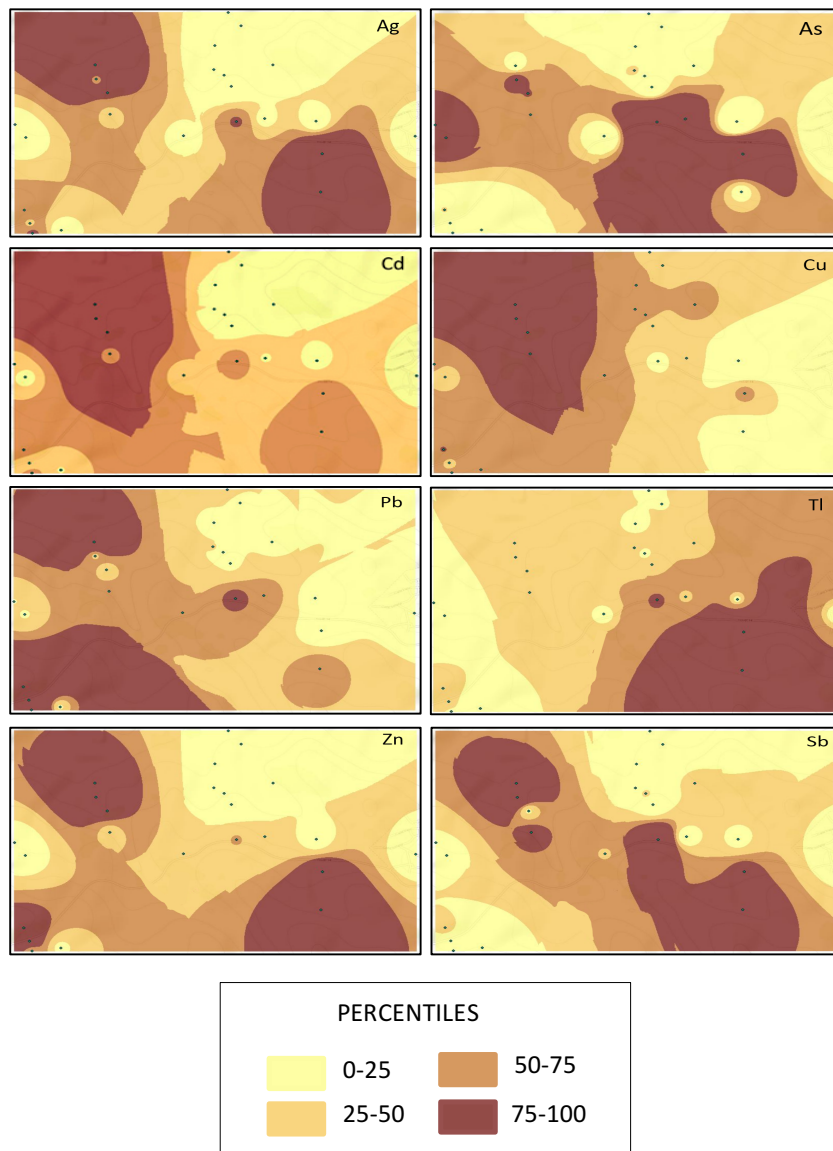


Figura 25. Mapas de distribución espacial de elementos traza en el suelo superficial del área investigada.

En cuanto a la distribución vertical de los elementos traza deducida a partir de los perfiles investigados (puntos de muestreo 1, 2, 3, 4 y 5), parece que los metales y metaloides están preferentemente retenidos en la capa superficial del suelo, según los resultados obtenidos.

Los resultados del test de normalidad K-S indican que las concentraciones de elementos traza no se distribuyen normalmente, excepto el Ni. Por lo tanto, los valores fueron logarítmicamente transformados para asegurar la normalidad ($p > 0,2$). Como se deduce de los coeficientes de correlación de Pearson (Tabla 11), las muestras de suelo superficial revelan elevadas correlaciones lineales positivas entre los siguientes pares de elementos traza: Zn-Ag ($r = 0,88$), Cd-Ag ($r = 0,86$), Cd-Zn ($r = 0,83$), As-Sb ($r = 0,65$), Tl-Ag ($r = 0,63$), Se-Pb ($r = 0,63$), Tl-As ($r = 0,61$) Sb-Ag ($r = 0,61$), y Tl-Zn ($r = 0,60$).

Tabla 11

Matriz de correlación de Pearson para las concentraciones de elementos traza.
Los valores marcados con asterisco son significativos ($p < 0.05$)

	Ni	Cd	Cr	Ag	Co	Bi	Se	Zn	As	Sb	Cu	Tl	Pb
Ni	1.00												
Cd	-0.12	1.00											
Cr	0.51	-0.06	1.00										
Ag	-0.30	0.86*	-0.02	1.00									
Co	0.38	-0.24	0.56*	-0.23	1.00								
Bi	0.44	-0.15	0.26	-0.28	0.10	1.00							
Se	0.01	0.51	0.27	0.52	-0.22	0.28	1.00						
Zn	-0.15	0.83*	0.07	0.88*	-0.10	-0.32	0.47	1.00					
As	0.02	0.44	-0.11	0.54	-0.15	0.05	0.25	0.35	1.00				
Sb	-0.09	0.58	-0.30	0.61*	-0.25	-0.07	0.26	0.54	0.65*	1.00			
Cu	0.47	0.44	0.37	0.51	0.27	0.17	0.42	0.45	0.31	0.23	1.00		
Tl	-0.38	0.42	-0.33	0.63*	-0.21	-0.51	-0.05	0.60*	0.61*	0.55	0.06	1.00	
Pb	0.07	0.45	0.01	0.45	-0.09	0.37	0.63*	0.53	0.27	0.34	0.46	0.04	1.00

El análisis de componentes principales (ACP) con rotación Varimax permite extraer cuatro componentes principales con autovalores superiores a la unidad, que representan el 80,71% de la varianza total explicada (Tabla 12). El Factor 1 tiene elevados factores de carga positiva (superior a 0,75) para Zn, Pb, Ag, Cd y Se, y contribuye al 27,44% de la varianza total; el Factor 2 se correlaciona de manera positiva principalmente con Cr, Co y Ni; el Factor 3 tiene una correlación negativa muy alta con Bi (-0,905); y finalmente el Factor 4 se correlaciona de manera positiva con As, Sb, y en menor medida con Tl, representando el 19,83% de la varianza total.

Tabla 12

Autovalores, porcentajes de varianza explicada y porcentajes acumulados de varianza para los factores extraídos del ACP. Los factores de carga en negrita se consideran excelentes

Elemento	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Ni	-0.086	0.695	-0.511	0.093
Cd	0.753	-0.033	0.277	0.388
Cr	0.196	0.796	-0.092	-0.301
Ag	0.752	-0.012	0.428	0.453
Co	-0.222	0.814	0.057	-0.118
Bi	0.115	0.135	-0.905	-0.026
Se	0.865	-0.019	-0.246	-0.030
Zn	0.756	0.092	0.472	0.336
As	0.188	0.009	-0.063	0.882
Sb	0.323	-0.173	0.045	0.796
Cu	0.535	0.606	-0.097	0.284
Tl	0.099	-0.164	0.592	0.688
Pb	0.757	-0.024	-0.343	0.171
Autovalores	4.95	2.88	1.47	1.18
Porcentaje de varianza	27.44	17.16	16.28	19.83
Porcentaje acumulado	27.44	44.60	60.88	80.71

4.6 Ensayos de movilidad

4.6.1 Extracción con CaCl₂

Para la mayoría de las muestras, las concentraciones de elementos traza extraídas del suelo con una disolución 0,01 M de CaCl₂ estuvieron por debajo de los límites de detección de la técnica empleada (ICP-MS), con algunas excepciones notables (Tabla 13), como en el caso del Cd, Cu y Zn.

Tabla 13
Concentraciones de elementos traza medidas en los extractos de CaCl₂
y porcentajes de las fracciones extraídas

	Cd		Ag		Zn		As		Cu		Pb		Sb		Tl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
LD	0,01	-	0,07	-	0,2	-	0,01	-	0,01	-	0,02	-	0,08	-	0,03	-
1	0,04	3,39	nd	-	nd	-	nd	-	0,02	0,05	nd	-	nd	-	nd	-
2	0,03	3,42	nd	-	nd	-	nd	-	0,02	0,06	nd	-	nd	-	nd	-
4	0,12	0,37	nd	-	0,68	0,01	nd	-	0,03	0,12	nd	-	nd	-	0,04	0,16
5	0,23	1,08	nd	-	4,65	0,08	nd	-	0,02	0,05	nd	-	nd	-	nd	-
6	0,23	3,13	nd	-	nd	-	nd	-	0,03	0,07	nd	-	nd	-	nd	-
7	0,56	1,84	nd	-	11,4	0,08	nd	-	0,03	0,05	0,04	0,00	nd	-	nd	-
8	0,04	0,14	nd	-	nd	-	nd	-	0,03	0,09	0,04	0,00	nd	-	nd	-
9	0,30	3,78	nd	-	31,44	0,21	nd	-	0,03	0,08	0,44	0,02	nd	-	nd	-
10	0,34	0,29	nd	-	0,65	0,01	nd	-	0,04	0,07	nd	-	nd	-	nd	-
11	2,17	0,68	nd	-	4,97	0,03	nd	-	0,05	0,09	nd	-	nd	-	nd	-
12	1,76	2,49	nd	-	107,2	0,59	nd	-	0,07	0,04	0,03	0,00	nd	-	nd	-
13	0,19	2,55	nd	-	3,67	0,08	nd	-	0,02	0,06	0,02	0,00	nd	-	nd	-
14	0,46	1,61	0,08	0,07	77,32	0,50	nd	-	0,02	0,04	0,61	0,01	nd	-	1,32	3,36
15	0,05	2,29	nd	-	0,39	0,04	nd	-	0,03	0,08	nd	-	nd	-	nd	-
16	0,13	1,03	nd	-	0,61	0,07	nd	-	0,02	0,05	0,07	0,01	nd	-	nd	-
17	0,03	1,81	nd	-	nd	-	nd	-	0,02	0,06	nd	-	nd	-	nd	-
18	0,10	1,49	nd	-	nd	-	nd	-	0,04	0,09	nd	-	nd	-	nd	-
19	0,05	2,60	nd	-	nd	-	nd	-	0,02	0,05	nd	-	nd	-	nd	-
20	0,13	1,52	nd	-	5,65	0,09	nd	-	0,05	0,11	0,02	0,00	nd	-	nd	-
21	1,94	5,02	nd	-	170,7	0,66	nd	-	0,03	0,13	0,34	0,03	nd	-	0,07	0,27
22	0,02	3,25	nd	-	nd	-	nd	-	0,02	0,13	nd	-	nd	-	nd	-
23	0,02	0,50	nd	-	nd	-	nd	-	0,03	0,09	nd	-	nd	-	nd	-
24	0,01	0,12	nd	-	nd	-	nd	-	0,05	0,14	nd	-	nd	-	nd	-

LD: límite de detección; nd: no detectado

La máxima concentración de Cd medida en los extractos fue 2,17 mg kg⁻¹ (muestra 11), con un promedio de 0,39 mg kg⁻¹. Esta fracción extraída representó aproximadamente menos de 5% respecto a su concentración total en el suelo, con un porcentaje medio extraído inferior a 2%. La concentración media de Cu extraído con CaCl₂ fue 0,03 mg kg⁻¹, lo cual representa apenas el 0,08% de su contenido total en las muestras. Las concentraciones de Zn en los extractos variaron ampliamente entre las distintas muestras de suelo, desde niveles indetectables hasta valores superiores a 100 mg kg⁻¹ (e.g. muestras 12 y 21). Sin embargo, en general, la proporción extraída de Zn

fue prácticamente insignificante (< 1%) en relación con la concentración total en el suelo.

En cuanto a otros elementos traza analizados, As y Sb no se detectaron en ninguno de los extractos, mientras que Pb, Ag y Tl también se encontraron por debajo del límite de detección, excepto en algunas muestras singulares. Así, por ejemplo, las máximas concentraciones de Pb ($0,61 \text{ mg kg}^{-1}$), Ag ($0,08 \text{ mg kg}^{-1}$) y Tl ($1,32 \text{ mg kg}^{-1}$) se midieron en el extracto de la muestra 14, si bien representan una pequeña fracción de metales extraíbles (0,01% Pb, 0,07% Ag, y 3,36% Tl) si se comparan con las concentraciones totales existentes en el suelo.

4.6.2 Extracción con MgCl_2

Los contenidos de los elementos traza extraídos con MgCl_2 en las muestras de suelo ensayadas se presentan en la Tabla 14, así como sus correspondientes proporciones relativas a las concentraciones totales en el suelo.

Con diferencia, el Cd fue el metal más extraído en términos relativos, con porcentajes comprendidos entre 10 y 40%. Otros elementos extraídos en cantidades detectables fueron Zn, Pb y Ag, si bien las mayores fracciones de estos metales no excedieron 1,1%, 0,7% y 0,5%, respectivamente.

4.6.3 Extracción con NH_4OAc

Las concentraciones de elementos traza medidas en los extractos de NH_4OAc y los porcentajes de las fracciones extraídas (Tabla 15) también muestran que Cd es el elemento más extraíble, con porcentajes variable entre 7 y 12%.

Como en los casos anteriores, el resto de los elementos analizados se extrae en porcentajes muy bajos (< 1%), o en cantidades indetectables.

Tabla 14
Concentraciones de elementos traza medidas en los extractos de MgCl₂
y porcentajes de las fracciones extraídas

Muestra	4		5		6		8		23	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
Ag	na	-	na	-	nd	-	0,3	0,70	nd	-
As	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
Cd	na	-	na	-	1,5	20,27	2,7	10,42	1,9	40,42
Cu	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
Pb	na	-	na	-	1,9	0,51	21,4	<0,43	0,50	0,17
Tl	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
Zn	26,4	0,34	59,6	1,08	3,3	0,12	17,5	0,22	4,2	0,16

na: no analizado; nd: no detectado

Tabla 15
Concentraciones de elementos traza medidas en los extractos de NH₄OAc
y porcentajes de las fracciones extraídas

Muestra	4		5		6		8		23	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
Ag	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
As	na	-	na	-	0,4	1,31	nd	-	0,4	1,03
Cd	na	-	na	-	0,9	12,16	1,8	6,95	0,5	10,64
Cu	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
Pb	na	-	na	-	1,1	0,29	97,8	<1,96	0,9	0,30
Tl	na	-	na	-	nd	-	nd	-	nd	-
Zn	11,5	0,15	21,4	0,39	0,6	0,02	27,1	0,33	2,1	0,08

na: no analizado; nd: no detectado

4.6.4 Extracción con EDTA

Las concentraciones de elementos traza extraídas de las muestras de suelo empleando una disolución 0,05 M de EDTA (a pH neutro) como agente extractante varió ampliamente dependiendo del elemento traza en cuestión y del punto de muestreo (Tabla 16).

4. Resultados

Tabla 16
Concentraciones de elementos traza medidas en los extractos de EDTA
y porcentajes de las fracciones extraídas

	Cd		Ag		Zn		As		Cu		Pb		Sb		Tl	
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
LD	0,01	-	0,01	-	0,02	-	0,02	-	0,10	-	1,0	-	0,10	-	0,01	-
1	0,21	17,85	0,02	1,09	3,45	0,28	0,03	0,04	1,16	2,85	44	14,29	nd	-	0,04	1,44
2	0,13	13,20	0,03	1,63	1,79	0,13	nd	-	0,44	1,32	70	23,26	nd	-	0,05	1,87
4	6,05	18,40	0,83	2,04	101,5	1,32	0,14	0,04	2,67	10,18	277	16,97	0,18	0,16	0,26	2,00
5	6,66	30,83	0,54	3,18	110,7	2,00	0,05	0,06	2,51	4,96	196	20,70	0,16	0,36	0,04	1,04
6	2,55	34,48	0,03	0,85	4,76	0,18	0,03	0,10	1,99	4,95	68	18,13	nd	-	0,01	1,39
7	6,53	21,49	0,16	0,51	127,7	0,90	0,03	0,04	2,69	5,47	763	24,28	0,11	0,47	0,05	1,69
8	4,32	16,67	0,65	1,53	231,1	2,85	0,06	0,12	3,37	9,11	3546	<71	1,45	11,33	0,05	2,21
9	1,56	19,70	0,04	0,21	138,0	0,93	0,04	0,06	2,35	6,79	796	28,22	nd	-	0,06	2,34
10	49,4	42,60	1,22	3,16	190,4	1,59	0,08	0,07	4,06	7,76	128	20,19	0,22	1,28	0,03	1,13
11	168	52,60	0,77	2,52	659,1	3,51	0,09	0,08	5,00	9,07	158	20,41	0,28	0,34	0,04	1,06
12	27,2	38,41	0,96	0,62	1376	7,52	0,06	0,09	13,91	7,06	812	19,15	0,30	0,57	0,03	1,23
13	1,69	23,13	0,02	0,16	47,47	1,09	0,03	0,03	1,48	4,43	279	21,99	nd	-	0,05	1,55
14	2,84	9,88	0,04	0,03	1245	8,08	0,03	0,01	2,36	6,04	4260	<85	0,12	0,26	6,05	7,31
15	0,64	32,03	nd	0,14	12,00	1,11	0,03	0,05	0,65	2,11	57	15,88	nd	-	0,02	0,78
16	3,20	26,01	0,05	0,60	5,28	0,63	0,04	0,03	1,49	3,96	77	17,42	0,06	0,34	0,02	1,48
17	0,49	29,09	nd	-	1,97	0,53	0,04	0,03	0,96	3,10	78	18,68	nd	-	0,02	1,69
18	2,52	35,94	0,07	0,78	15,92	0,65	0,05	0,06	1,77	3,98	108	23,03	0,11	1,35	0,04	1,49
19	0,47	22,52	nd	-	2,72	0,26	0,03	0,04	0,82	2,12	47	15,64	nd	-	0,02	0,97
20	2,59	30,49	0,04	0,48	120,9	1,85	0,07	0,13	1,98	4,30	323	32,30	0,15	0,52	0,03	1,55
21	8,07	20,89	0,35	0,70	570	2,19	0,06	0,08	2,87	11,80	596	45,56	0,19	0,30	0,25	1,61
22	0,08	12,91	nd	-	1,46	0,28	nd	-	0,12	0,75	23	18,95	nd	-	0,01	1,04
23	4,62	98,3	0,09	2,29	50,97	1,94	0,06	0,15	1,64	4,40	210	70,00	0,23	12,92	0,04	1,84
24	1,76	15,02	0,07	1,17	17,95	1,09	0,08	0,14	1,38	4,04	76	11,86	0,17	5,20	0,02	0,92

LD: Límite de detección; nd: no detectado

En este caso, Pb y Zn fueron los metales mayoritarios en los extractos del suelo, con gran diferencia respecto a los demás elementos. Como promedio, el tratamiento con EDTA disolvió 565 mg kg^{-1} de Pb y 219 mg kg^{-1} de Zn, alcanzando valores excepcionalmente altos en algunos puntos de muestreo (hasta 4260 mg kg^{-1} de Pb y 1376 mg kg^{-1} de Zn). A pesar de estas elevadas concentraciones, el valor medio de la fracción movilizable de Pb fue 20,2%, y la de Zn solo representó 1,1%, con un valor máximo de 8,1%.

El contenido extraído de Cd y Cu generalmente varió entre menos de 1 y 10 mg kg⁻¹, con la excepción de la muestra 11 donde se obtuvo una concentración de 168 mg kg⁻¹ de Cd en el extracto, lo que representa el 53% de su concentración total en el suelo. Las concentraciones extraídas de otros elementos como Ag, As, Sb y Tl estuvieron por debajo de 1 mg kg⁻¹ del contenido total en la gran mayoría de las muestras, con valores medios muy discretos (0,05, 0,04, 0,11 y 0,04 mg kg⁻¹, respectivamente). No obstante, en el extracto de la muestra 14 se midió una concentración relativamente alta de Tl (6,05 mg kg⁻¹), que representa una fracción movilizable del 7,3%.

4.6.5 Extracción secuencial

Los resultados de la extracciones y la distribución de los elementos traza entre las fracciones geoquímicas del suelo, definidas operativamente (F1, F2, F3, F4 y F5) en el esquema de extracción secuencial optimizado, se muestran en la Tabla 17. También se muestran los resultados del fraccionamiento de Fe y Mn, por la importancia que tienen los óxidos de estos elementos en la retención de elementos traza. Así mismo, para cada elemento, en la Tabla se incluye el sumatorio de las concentraciones medias extraídas en cada etapa y el grado de recuperación del procedimiento de extracción secuencial.

Los valores de recuperación de las 10 muestras analizadas se encontraron comprendidos en el intervalo 70-115% para todos los elementos estudiados, si bien el análisis y discusión de los resultados solo ha tenido en cuenta aquellas muestras con un porcentaje de recuperación aceptable, entre 80 y 105%.

Por otra parte, con la finalidad de ilustrar gráficamente los resultados, en la Figura 26 se presentan los porcentajes extraídos en cada etapa del proceso secuencial con respecto a las concentraciones totales, para cada elemento analizado.

4. Resultados

Tabla 17

Concentración total de elementos traza en las muestras de suelo y concentraciones medias extraídas en cada etapa de la extracción secuencial del esquema BCR optimizado. Todos los valores están expresados en mg kg⁻¹ en base seca (<LD: no detectado)

Muestra	4	5	7	8	9	11	12	13	14	16
CADMIO										
Total	32,9	22	30	26	8	319	71	7	29	12,3
F1	4,0	4,6	5,7	5,9	1,5	89,5	23,1	1,7	7,4	1,7
F2	15,6	9,9	12,9	7,4	1,3	168,8	29,6	2,6	16,9	7,1
F3	0,6	0,3	0,5	<L.D.	<L.D.	12,7	2,2	0,2	<L.D.	0,8
F4	3,1	2,2	3,0	2,0	0,7	29,5	8,0	0,6	6,3	1,1
F5	4,6	2,7	6,3	8,3	2,0	17,0	7,2	0,8	2,2	1,1
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	27,8	19,7	28,4	23,7	5,5	317,5	66,8	5,9	32,9	11,6
Recuperación (%)	84	91	94	91	70	100	94	81	115	94
CROMO										
Total	33,5	34,3	71,4	158,0	121,0	54,1	39,5	61,3	34,0	57,6
F1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
F2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4
F3	12,9	19,6	20,3	23,6	26,0	9,2	8,9	23,1	9,3	19,4
F4	2,1	1,2	1,4	1,8	2,3	1,8	1,6	3,4	0,9	2,3
F5	9,6	4,0	29,2	97,8	60,8	29,0	19,6	19,9	13,9	23,2
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	25,1	25,2	51,2	123,5	89,8	40,3	30,5	46,8	24,4	45,2
Recuperación (%)	75	73	72	78	74	75	77	76	72	78
NÍQUEL										
Total	19,3	30,8	26,7	23,7	26,1	42,4	30,8	30,1	10,5	29,8
F1	0,3	0,5	0,4	0,2	0,4	1,0	1,4	0,4	0,4	0,4
F2	2,4	3,9	2,2	0,2	0,4	7,9	6,2	1,4	2,4	2,2
F3	4,8	15,8	5,7	2,5	2,9	14,9	11,2	7,7	3,5	5,8
F4	<L.D.	1,7	1,2	0,7	0,6	1,3	2,1	1,1	0,6	1,1
F5	10,1	11,6	13,7	15,0	20,8	9,8	7,4	14,1	2,6	15,6
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	17,5	33,5	23,2	18,5	25,1	34,8	28,4	24,7	9,5	25,1
Recuperación (%)	91	109	87	78	96	82	92	82	90	84
COBALTO										
Total	8,5	10,5	18,2	22,2	22,4	13,1	10,4	13,8	20,8	14,8
F1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,7	0,3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,1	<L.D.
F2	3,3	4,9	7,2	6,5	7,5	4,2	4,2	6,5	19,4	6,5
F3	1,8	2,8	4,3	3,6	3,3	4,1	2,3	2,7	0,3	3,2
F4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
F5	1,5	1,4	2,7	6,2	5,7	0,7	1,2	1,9	0,5	2,5
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	7,1	9,6	14,6	17,4	17,2	9,5	8,2	11,6	20,8	12,7
Recuperación (%)	83	91	80	79	77	72	79	84	100	86
ZINC										
Total	7680	5540	14200	8110	14900	18800	18300	4350	15400	844
F1	212	281	301	602	243	1330	2844	123	2705	8
F2	603	631	554	391	351	2850	3051	220	2651	38
F3	2297	2783	3178	1370	1656	5462	5393	1188	6140	259
F4	87	31	56	56	70	457	290	37	248	14
F5	3693	1102	8587	5243	9678	6384	5727	2105	2083	305
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	6891	4828	12676	7661	11998	16483	17304	3673	13827	624
Recuperación (%)	90	87	89	94	81	88	95	84	90	74
ARSÉNICO										
Total	346,0	94,0	82,0	48,2	60,4	114,0	70,6	114,0	230,0	116,0
F1	1,7	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	0,8	0,7	0,8
F2	4,6	2,5	2,2	2,3	2,5	2,2	2,1	2,1	1,8	2,1
F3	112,7	50,2	36,1	15,5	23,3	60,8	23,4	42,6	80,3	77,7
F4	9,1	1,1	1,0	<L.D.	0,6	1,5	<L.D.	9,5	5,9	8,3
F5	166,1	23,5	40,7	21,0	32,0	51,6	33,4	48,5	91,8	16,6
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	294,2	78,4	80,9	39,8	59,3	116,9	59,9	103,6	180,4	105,5
Recuperación (%)	85	83	99	82	98	103	85	91	78	91

Tabla 17 (continuación)

Muestra	4	5	7	8	9	11	12	13	14	16
COBRE										
Total	26,2	50,6	49,2	37,0	34,6	55,1	197,0	33,4	39,1	37,6
F1	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,4	1,1	0,7	0,4	0,2
F2	0,9	1,5	1,5	0,5	1,0	0,7	2,5	1,7	2,4	0,6
F3	0,5	1,1	0,7	0,2	0,6	6,0	22,4	0,3	0,2	1,5
F4	3,4	7,7	4,7	3,6	3,4	16,7	100,8	7,9	9,8	9,4
F5	18,5	30,7	29,2	22,7	19,7	17,5	30,2	13,7	17,7	18,6
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	23,5	41,5	36,8	27,3	25,1	41,3	156,9	24,3	30,5	30,4
Recuperación (%)	90	82	75	74	73	75	80	73	78	81
PLOMO										
Total	1630	947	3140	7900	2820	774	4240	1270	14562	442
F1	5	<L.D.	44	631	95	<L.D.	10	11	927	<L.D.
F2	493	291	1267	2392	1204	125	964	638	8876	121
F3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
F4	37	90	249	1153	187	93	812	18	2569	14
F5	825	362	1156	3474	797	353	1566	393	1627	303
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	1360	743	2717	7650	2282	571	3352	1061	13998	438
Recuperación (%)	83	78	87	97	81	74	79	84	96	99
TALIO										
Total	13,2	3,8	3,1	2,5	2,6	3,3	2,7	3,3	82,8	1,1
F1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
F2	1,5	<L.D.	0,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	44,4	<L.D.
F3	0,7	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	9,6	<L.D.
F4	0,5	0,0	0,0	0,2	<L.D.	<L.D.	0,1	<L.D.	16,8	<L.D.
F5	8,9	2,7	2,5	1,6	1,9	2,4	1,9	2,8	13,6	1,0
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	11,7	2,9	2,8	1,8	2,0	2,5	2,2	2,8	84,5	1,0
Recuperación (%)	89	76	89	72	76	75	82	86	102	89
PLATA										
Total	40,7	17,0	31,1	42,6	21,1	30,6	154,0	10,4	116,0	8,4
F1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
F2	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	3,5	1,0	0,9	1,0
F3	1,3	1,2	1,3	1,1	1,2	1,7	4,3	1,1	1,0	1,1
F4	6,7	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	3,0	0,3	62,3	0,3
F5	20,5	12,5	25,5	33,9	14,4	23,0	98,1	5,0	39,6	6,2
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	29,7	15,1	28,5	36,4	17,1	26,2	109,0	7,5	103,9	8,7
Recuperación (%)	73	89	92	85	81	86	71	72	90	104
HIERRO										
Total	151947	125935	143556	99083	97335	115306	153695	94259	169568	90762
F1	6	7	9	2	6	4	2	4	15	6
F2	1649	1494	1899	1581	1690	1606	1443	1102	1982	32
F3	80666	94592	90088	46904	47872	72910	89829	58841	94831	69496
F4	78	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	24	21
F5	25851	10040	18651	32952	30253	6909	25658	6546	27323	10529
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	108250	106132	110648	81438	79822	81429	116933	66493	124174	80085
Recuperación (%)	71	84	77	82	82	71	76	71	73	88
MANGANESO										
Total	10378	12082	13863	6505	6273	13166	7899	6351	15799	11849
F1	178	575	502	459	442	855	560	332	253	465
F2	6829	11097	10564	4069	4201	8337	6161	5075	14067	9024
F3	1729	2734	2239	860	655	2228	1228	868	1123	2418
F4	29	19	9	35	5	54	48	6	15	25
F5	258	200	458	758	437	166	57	130	17	237
Σ(F1+F2+F3+F4+F5)	9023	14624	13772	6181	5740	11640	8054	6411	15473	12168
Recuperación (%)	87	121	99	95	92	88	102	101	98	103

4. Resultados



Figura 31. Reparto de elementos traza (en % extraído) entre las fracciones operacionalmente definidas en el procedimiento de extracción secuencial: F1 (intercambiable/soluble en ácido); F2 (reducible I); F3 (reducible II); F4 (oxidable); F5 (residual).

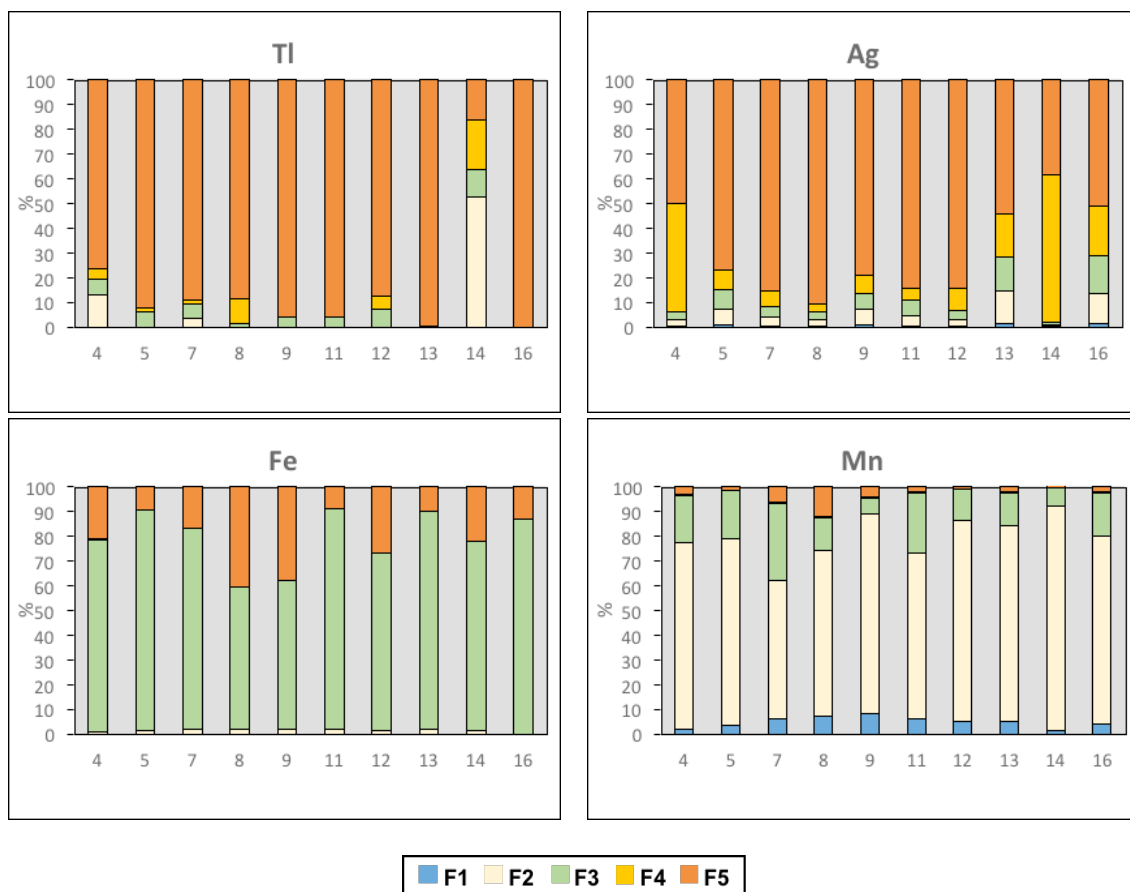


Figura 25 (continuación). Reparto de Tl, Ag, Fe y Mn (en % extraído) entre las fracciones operacionalmente definidas en el procedimiento de extracción secuencial: F1 (intercambiable/soluble en ácido); F2 (reducible I); F3 (reducible II); F4 (oxidable); F5 (residual).

A continuación se describen los resultados de la extractabilidad y los patrones de distribución observados entre las distintas fracciones geoquímicas consideradas en el esquema:

▪ Fracción intercambiable y soluble en ácido (F1)

En esta fracción se extraen los elementos alojados en posiciones de intercambio iónico y asociados a fases solubles en medio ácido. En general, las concentraciones extraídas en esta fracción son relativamente bajas, excepto para algunas muestras de ciertos metales como Cd, Zn y Pb.

El Cd llegó a liberar hasta 90 mg kg^{-1} en la muestra 11 lo que representa el 28% de su concentración total. La concentración liberada de Cd se correlaciona significativamente con la concentración total de Cd en el suelo (Fig. 27).

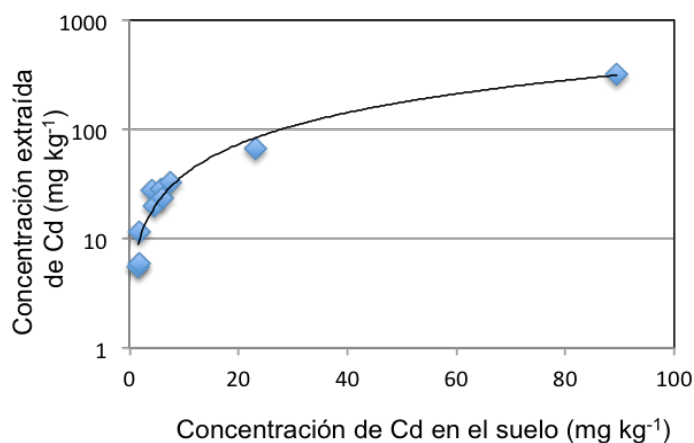


Figura 27. Relación entre la concentración de Cd intercambiable y soluble en ácido (F1) y su concentración total en el suelo.

En esta etapa también se extrajeron cantidades muy elevadas de Zn (hasta 2844 mg kg^{-1} en la muestra 12), aunque comparadas con la concentración total representan proporciones moderadamente bajas (hasta 16%). La extracción de Pb osciló extraordinariamente, desde concentraciones por debajo del límite de detección hasta 927 mg kg^{-1} en la muestra 14, si bien representa un porcentaje discreto (7%) en relación con el contenido total de Pb en el suelo.

▪ Fracción reducible I (F2)

La fracción reducible I representa el contenido de elementos traza unidos a óxidos de hierro y/o manganeso amorfos o de baja cristalinidad que se liberaría cuando la muestra se somete a condiciones reductoras y ácidas.

En esta etapa se extrajeron las máximas concentraciones de Cd (hasta 169 mg kg^{-1} en la muestra 11) y de Pb (hasta 8876 mg kg^{-1} en la muestra 14), que suponen el 53% y el 63% del contenido total, respectivamente. En la muestra 14 también se extrajo

una elevada concentración de Tl ($44,4 \text{ mg kg}^{-1}$), que representa el 53% de la concentración total. Las concentraciones extraídas en esta fracción también se correlacionan con el contenido total de los metales en el suelo (Fig. 28). Así mismo, la mayor parte del Mn contenido en el suelo se liberó en esta fracción reducible I, como consecuencia de la disolución de los óxidos amorfos de este metal. En cambio, las concentraciones extraídas de Fe fueron muy bajas si se comparan con el contenido total de Fe, y con la cantidad extraída en la fracción reducible II (F3).

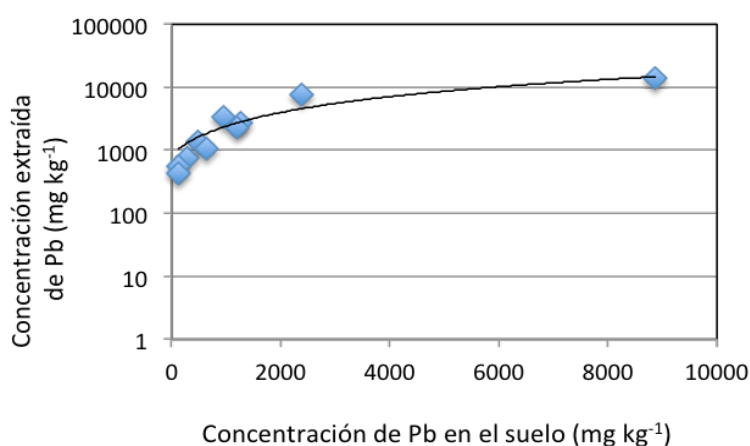


Figura 28. Relación entre la concentración de Pb unido a óxi-hidróxidos de Fe y/o Mn amorfos (F2) y la concentración total.

▪ Fracción reducible II (F3)

Esta fracción representa los elementos traza unidos en óxidos y oxi-hidróxidos de hierro cristalinos, como hematites y goethita. Como era previsible por la presencia común de tales minerales en el suelo, la mayor parte del Fe se libera en esta fracción reducible. Los elementos traza que se extraen en mayor cantidad absoluta por disolución de los oxi-hidróxidos cristalinos son el Zn (hasta 6140 mg kg^{-1} en la muestra 14) y el As (hasta 113 mg kg^{-1} en la muestra 4). Estas concentraciones representan el 44% y 38% de sus respectivos contenidos totales en el suelo. La concentración liberada de As en esta fracción aumentó exponencialmente en función de su contenido total en las muestras (Fig. 29). El Cd también fue liberado en una cantidad significativa ($12,7 \text{ mg kg}^{-1}$) en la muestra 11.

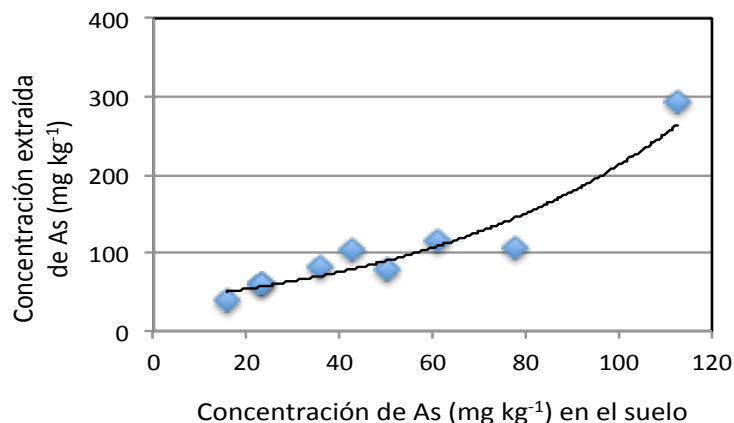


Figura 29. Relación entre la concentración de As unido a óxi-hidróxidos de Fe cristalinos (F3) y la concentración total.

▪ Fracción oxidable (F4)

La fracción oxidable representa la cantidad de elementos traza que son liberados por oxidación de la materia orgánica, y de los sulfuros en caso de estar presentes. Los resultados indican que Cu es el metal que presenta mayor porcentaje de extractabilidad (promedio 48%), si bien en algunas muestras otros metales como Ag (hasta 62 mg kg⁻¹ en la muestra 14) puede llegar hasta el 60% de extractabilidad. Por el contrario, se extrajeron cantidades relativamente bajas de As, Zn y Co. La máxima cantidad de Cu extraída (101 mg kg⁻¹) se midió en la muestra de suelo que contenía la mayor concentración total de Cu (Fig. 30).

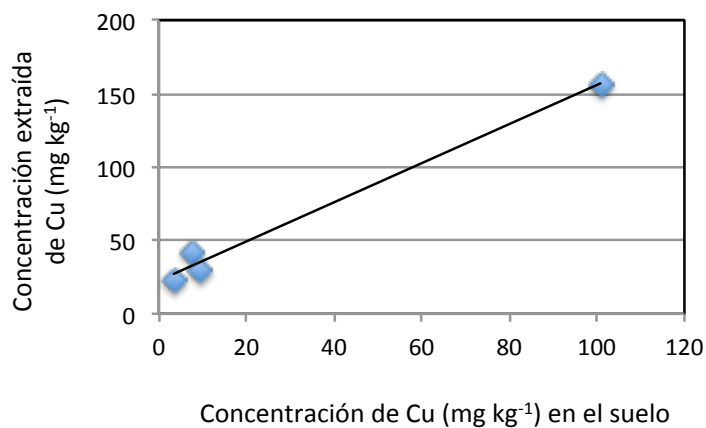


Figura 30. Relación entre el contenido de Cu en la fracción oxidable (F4) y el contenido total.

▪ Fracción residual (F5)

La fracción residual concentra los metales y metaloides ligados a las redes cristalinas de los silicatos. En valores absolutos, los elementos traza que se acumulan preferentemente en esta fracción, por término medio, son Zn (4956 mg kg^{-1}) y Pb (1225 mg kg^{-1}), seguidos a distancia por As (48 mg kg^{-1}) y Cr (33 mg kg^{-1}). Ahora bien, en valores relativos, el metal más recalcitrante es Ag, ya que en la mitad de las muestras analizadas el 90% de su contenido se concentra en la fracción residual. La concentración extraída de Ag crece exponencialmente con su contenido en el suelo (Fig. 31). Otros elementos concentrados en esta fracción en porcentajes medios significativos son As y Zn, ambos con 47% de extractabilidad.

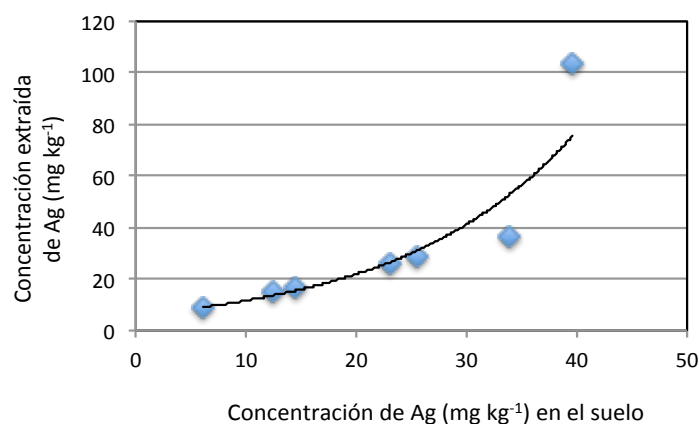


Figura 31. Relación entre el contenido de Ag en la fracción residual (F5) y el contenido total.

5. DISCUSIÓN

5.1 Alteración supergénica, geodisponibilidad y enriquecimiento de elementos traza

Basado en el artículo:

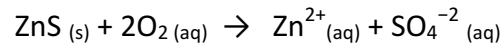
Rivera, M.B., Fernández-Caliani, J.C. y Giráldez, M.I., 2015. *Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain)*. *Geoderma*, 259-260, 164-173

5.1.1 Geodisponibilidad de elementos traza: de la roca madre al suelo

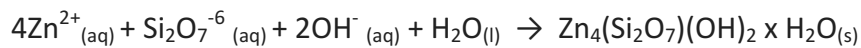
Las mineralizaciones de sulfuros metálicos de Pb-Zn-(Ag) estratoligadas a las rocas carbonatadas cámbricas constituyen la principal fuente litogénica de elementos traza potencialmente tóxicos en los suelos del sector central de la Sierra de Aracena. Las rocas carbonatadas encajantes de las mineralizaciones sufrieron una intensa disolución por exposición a las condiciones físico-químicas del medio superficial, dando lugar a depósitos residuales de gossan y a la formación de suelos enriquecidos con metales y metaloides pesados.

En efecto, los fenómenos de alteración supergénica y pedogénesis desarrollaron suelos con elevados niveles de concentraciones de Zn, Pb, As, Cd, Ag, Sb y Tl, que exceden los valores normales citados en la bibliografía para suelos no afectados por contaminación antropogénica (Alloway, 2013). Estos elementos trazas litogénicos se encontraban fácilmente geodisponibles en la roca madre ya que originalmente estaban unidos a sulfuros (pirita, esfalerita, galena) y a sulfosales de Ag-Sb-(Pb), es decir, minerales propensos a sufrir procesos de disolución oxidativa por alteración meteórica en condiciones ambientales (e.g. Alpers y Blowes, 1994; Rimstidt y Vaughan, 2003). Se puede asumir, por lo tanto, que la alteración supergénica de las mineralizaciones debió generar aguas ácidas y liberar con cierta facilidad los elementos traza contenidos en los sulfuros y sulfosales, contaminando así los suelos que estaban desarrollándose concomitantemente sobre las rocas encajantes de los depósitos minerales.

Una fracción importante de Zn fue liberada a la solución del suelo debido a la disolución oxidativa de esfalerita (ZnS), de acuerdo con la siguiente reacción:



Los iones Zn^{2+} reaccionaron con la sílice disuelta por la hidrólisis de los silicatos que residían en las calizas impuras (anfíboles, feldespatos alcalinos, plagioclasas, micas, etc.), y posteriormente precipitaron como fases silicatadas secundarias (e.g. hemimorfita) en las cavidades del gossan, según la reacción:



La formación de hemimorfita ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$) es indicativa de condiciones ácidas producidas por meteorización química de sulfuros en presencia de sílice ([Hitzman et al., 2003](#)).

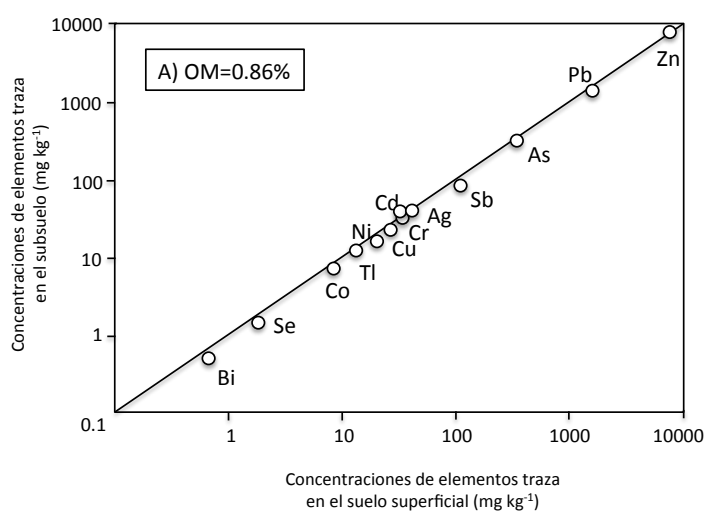
La liberación de protones (H^+) proporcionó suficiente acidez a la solución, al menos localmente, por lo cual la disolución de los carbonatos tuvo lugar a la vez que la descomposición química de los sulfuros, neutralizando así el drenaje ácido mediante la siguiente reacción:



La reacción entre las soluciones ácidas y las rocas carbonatadas parentales evitó una lixiviación completa de los elementos traza, ya que éstos son difícilmente móviles en condiciones oxidantes y a valores de pH próximos a la neutralidad ([Smith, 2007](#)). Una vez neutralizada la acidez, los elementos traza geodisponibles fueron inmovilizados y repartidos entre las diferentes fracciones geoquímicas del suelo, favoreciendo la geoacumulación de altos niveles de metales y metaloides.

Además de Zn, otros elementos geodisponibles como Pb, Ag, Cd, As, Sb y Tl se liberaron en cantidades significativas por meteorización de la roca madre mineralizada por sulfuros y, posteriormente, se concentraron en el medio superficial. En base a su distribución vertical en los perfiles edáficos, la mayor parte de los elementos traza estudiados fueron retenidos preferentemente en la capa superficial del suelo. La presencia de minerales secundarios de Pb en algunos puntos de muestreo, como cerusita (PbCO_3) y plumbogummita ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$), es indicativa de precipitación de elementos traza con aniones específicos (carbonato, fosfato) bajo las condiciones geoquímicas prevalecientes en el medio edáfico.

Los procesos de inmovilización y enriquecimiento de elementos traza están relacionados con las propiedades y componentes del suelo (Matos et al., 2001; Sparks, 2003). La materia orgánica podría haber desempeñado un papel importante en la retención de elementos traza, principalmente en el caso de Ag, Cd y Cu, debido a que las concentraciones de estos metales tienden a ser más altas cuando el contenido de materia orgánica en la capa superficial del suelo aumenta (Fig. 32). No obstante, los oxi-hidróxidos de hierro también podrían haber inmovilizado cantidades adicionales de elementos traza por procesos de adsorción (e.g. Chorover et al., 2007).



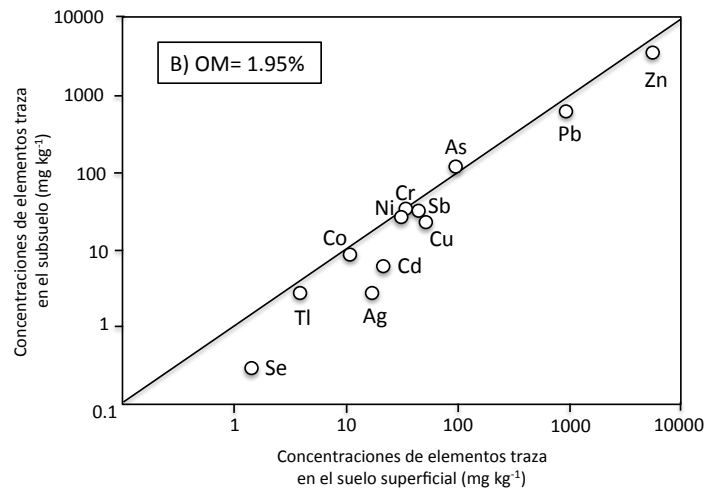


Figura 32. Diagramas de isoconas de elementos traza en muestras de suelo con bajo (0,86%) y alto (1,95%) contenido de materia orgánica (OM).

La movilización diferencial y dispersión secundaria probablemente produjo una redistribución de los metales y metaloides durante los procesos edafogénicos de meteorización y translocación, dando lugar a diferentes relaciones multi-elementales, como se deduce del análisis estadístico multivariante (Fig. 33).

El primer factor extraído del análisis ACP es estadísticamente dominante y permite identificar claramente una agrupación de metales (Zn-Pb-Ag-Cd) con elevadas cargas factoriales. Esta asociación refleja la signatura geoquímica de la mineralización de sulfuros ligada a la roca madre, y comprende una serie de metales interrelacionados que, probablemente, responden de forma similar a las condiciones del suelo respecto a otros elementos calcófilos (As-Sb-Bi-Tl). El segundo factor permite reconocer otra asociación de metales (Cr-Ni-Co) que no tienen afinidad con las mineralizaciones.

Por otra parte, el Factor 1 también permite discriminar entre muestras de suelos ferruginosos desarrollados sobre las mineralizaciones encajadas en las rocas carbonatadas, fuente principal de los metales geodisponibles en la zona, y de suelos derivados de otros materiales parentales.

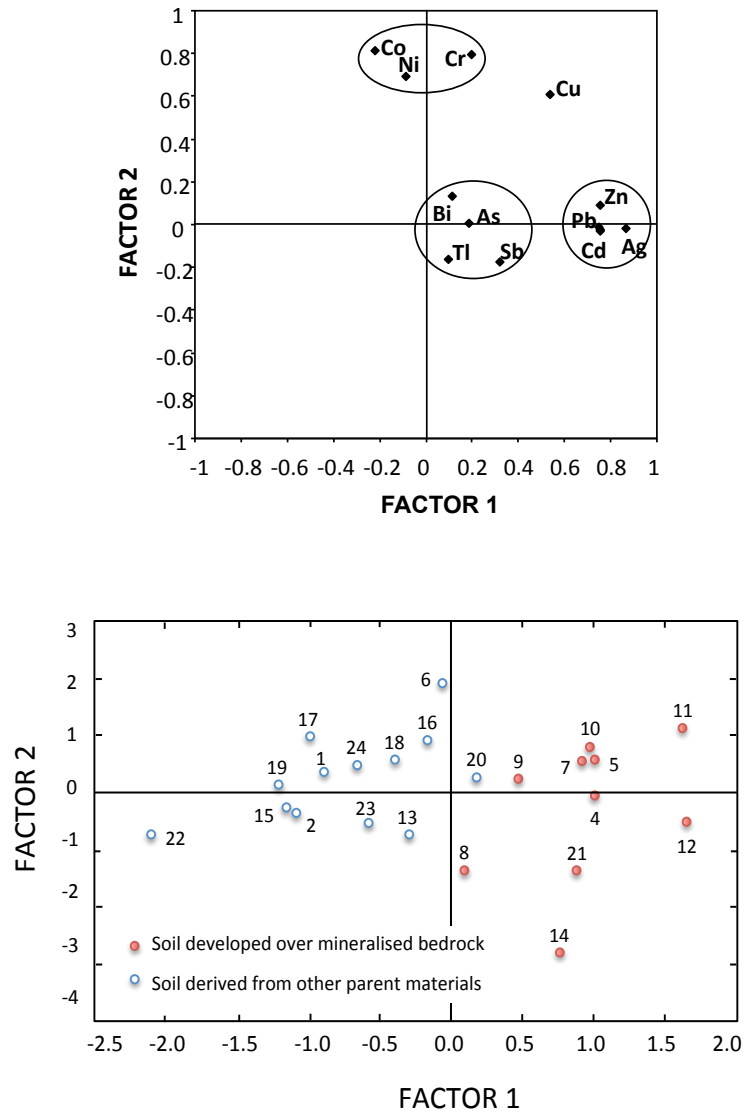


Figura 33. Diagramas ACP mostrando las principales asociaciones de elementos traza discriminadas por los Factores 1 y 2, en función de su origen y concentración en el suelo (arriba). En el diagrama de abajo el Factor 1 diferencia las muestras de suelo con concentraciones normales (puntos azules) y enriquecidas en elementos traza (puntos rojos).

5.1.2 Evaluación e interés del enriquecimiento edafogeoquímico

Los resultados analíticos demostraron que las concentraciones totales de la mayoría de los elementos traza en el suelo estudiado están muy por encima del valor de la mediana para las capas superficiales del suelo de la Zona Ossa-Morena (fondo geoquímico regional) y de Europa occidental (Fig. 34). De hecho, las concentraciones de Zn, Cd, Ag y Sb exceden hasta dos órdenes de magnitud los niveles de referencia

mencionados, alcanzando valores comparables a los encontrados en suelos mineros severamente contaminados de la Faja Pirítica Ibérica (Fernández-Caliani et al., 2009). En cambio, las concentraciones totales de Cr, Ni, Co y Cu se encuentran en torno a los valores de fondo regional.

En comparación con los niveles genéricos de referencia para metales, establecidos en el reglamento que regula el régimen aplicable a los suelos contaminados de Andalucía (Junta de Andalucía, 2015), se observa que algunos elementos traza geogénicos como As, Cd, Sb y Pb superan dichos niveles en algunas muestras, debido a las características geológicas particulares de la zona de estudio. De ahí el interés que tiene conocer el fondo geoquímico local del área de estudio (Tabla 19), calculado como el valor medio del elemento más el doble de la desviación media absoluta (Reimann et al., 2005). La identificación de estos niveles de referencia naturales en la zona es importante ya que permite fijar objetivos de remediación en caso de sufrir un episodio contaminante en el futuro.

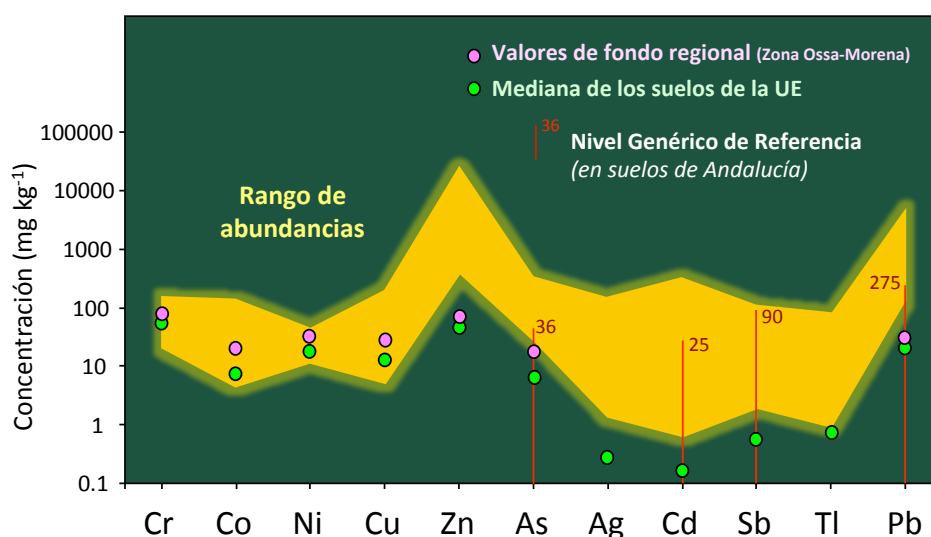


Figura 34. Diagrama araña mostrando el rango de abundancia (escala logarítmica) de los elementos traza en el suelo del área de estudio, en comparación con los valores de fondo regional (Galán et al., 2008), la mediana de los suelos del oeste de la Unión Europea (Salminen, 2005), y los niveles genéricos de referencia de algunos elementos para los suelos andaluces (Junta de Andalucía, 2015).

Las concentraciones obtenidas resultan muy elevadas, particularmente para Zn y Pb, evidenciando la influencia de la geología y metalogenia local en la geoquímica del suelo. Estos valores de fondo podrían ser generalizados para los suelos que recubren otras áreas mineralizadas del cinturón metalogénico (*Faixa Zincífera*) que recorre el borde meridional de la Zona Ossa-Morena (Tornos et al., 2004).

Tabla 19

Valores de fondo natural ($x+2\sigma$) de los suelos de la zona de estudio

Elemento (mg kg^{-1})	Cd	Cr	Ni	Ag	Co	Bi	Se	Zn	As	Sb	Cu	Tl	Pb
Suelo superficial	21.7	85.3	40.6	22.6	30.5	0.88	2.55	9128	125	36.3	50.4	3.60	1314
Suelo subsuperficial	2.2	68.4	56.4	4.86	15.2	0.76	3.5	3950	165	49	45.5	3.45	792

x (media); σ desviación media absoluta)

El grado de enriquecimiento edafogeoquímico, evaluado mediante la relación entre la concentración media del elemento traza en las muestras de suelo y su valor de fondo regional, arrojó los resultados que se ilustran en la Figura 35.

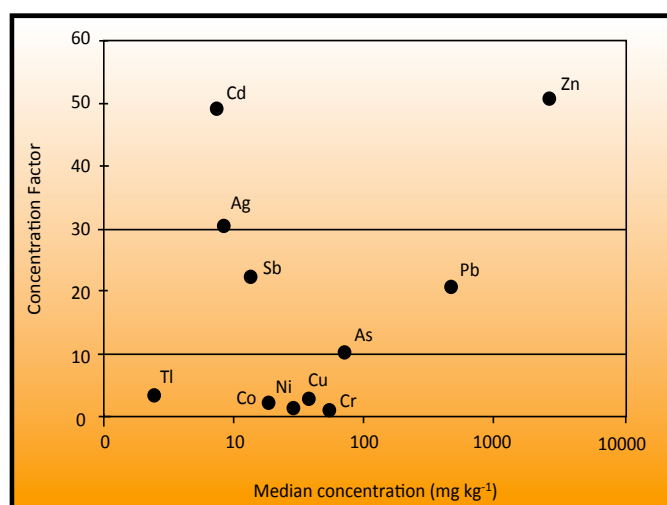


Figura 35. Factores de concentración de elementos traza en las muestras de suelo superficial en comparación con los valores de la mediana de las concentraciones (escala logarítmica).

En este estudio, los valores de referencia utilizados fueron los niveles de fondo geoquímico de los suelos de la Zona Ossa-Morena (Galán et al., 2008) para As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, y la mediana de los suelos de Europa occidental (Salminen, 2005) para Ag, Sb y Tl. Los factores de concentración más elevados se obtuvieron para Zn (50,8), Cd (49,3), Ag (30,6), Sb (22,5) y Pb (20,8), lo cual es congruente con la asociación de metal(oid)es típica de la roca madre mineralizada.

El índice de geo-acumulación (I_{geo}) de los elementos analizados fue también calculado para evaluar el grado de enriquecimiento respecto a los valores de fondo, utilizando la siguiente fórmula (Müller, 1969):

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 C_b}$$

donde C_n es la concentración medida del elemento n en el suelo, y C_b es el valor de fondo geoquímico. La constante 1,5 es un factor de corrección de la matriz de fondo. Los valores de I_{geo} negativos obtenidos para Cr (-1,22), Ni (-1,03), Co (-0,78) y Cu (-0,22) son indicativos de suelos no contaminados. En contraste, los índices de Sb (4,00), Pb (4,01), Ag (4,69), Zn (4,94) y Cd (5,45) apuntan a una fuerte contaminación geogénica (Fig. 36).

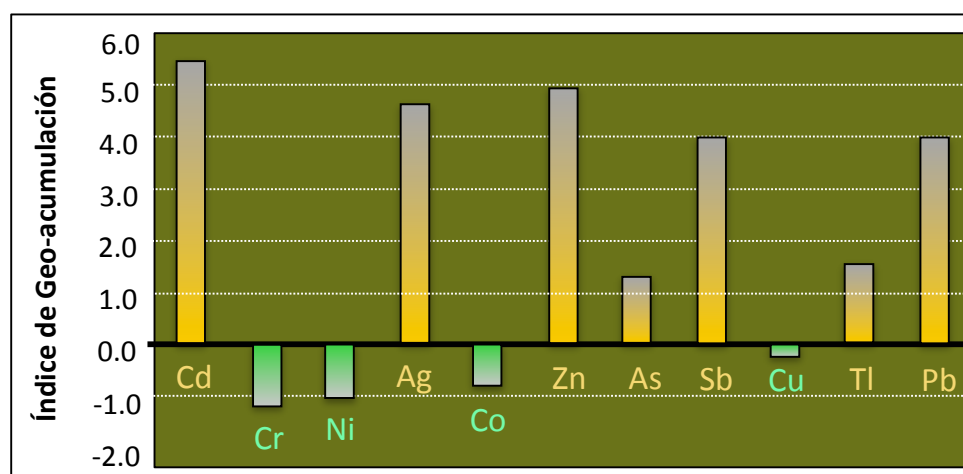


Figura 36. Diagramas de barras mostrando los valores característicos del índice de geo-acumulación (I_{geo}) para cada elemento, e ilustrando su grado de enriquecimiento en el suelo.

Como se ha demostrado previamente, los suelos del sector estudiado del Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche presentan un enriquecimiento natural en ciertos metales, algunos de ellos de gran valor económico como la plata.

La alteración supergénica y los procesos edafogénicos han incrementado la ley de este metal precioso, que ha pasado de 30-35 g de Ag por tonelada en la mineralización primaria (Goinhas, 1971) a más de 100 g/t en algunas muestras de suelo. La magnitud del enriquecimiento edáfico y el interés económico del suelo estudiado como recurso minero se comprenden mejor sabiendo que el contenido normal de Ag en los suelos del mundo está en torno a 1 mg kg^{-1} (Jacobson et al., 2005).

5.2 Disponibilidad ambiental, especiación química y valoración del riesgo para la salud humana

Basado en el artículo:

Rivera, M.B., Giráldez, M.I. y Fernández-Caliani, J.C. 2016. *Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk?*. Science of the Total Environment, 560-561, 254-265

5.2.1 Disponibilidad ambiental y especiación de elementos traza

Generalmente se asume que los elementos traza de origen natural o geogénico son prácticamente inmóviles y rara vez tóxicos ([Adriano, 2001](#)), aunque se han demostrado casos de disponibilidad ambiental y bioaccesibilidad que pueden constituir un riesgo para los ecosistemas y la salud de las personas (e.g. [Kelepertzis y Stathopoulou, 2013](#)). El área investigada ofrece una gran oportunidad para evaluar la disponibilidad ambiental y el riesgo potencial de suelos contaminados por elementos traza geogénicos en un ecosistema forestal mediterráneo dentro de un espacio natural protegido.

Las concentraciones de elementos traza en la solución del suelo, estimadas a partir de las extracciones realizadas con CaCl_2 , son bajas y están dentro de los valores típicos de suelos no contaminados ([Kabata-Pendias, 2011](#)). Los elementos traza mostraron la siguiente secuencia de extractabilidad decreciente:



En consecuencia, Cd y Zn fueron los metales más lábiles, particularmente en muestras de suelos desarrollados sobre rocas carbonatadas con mineralizaciones de sulfuros. El orden de movilidad de estos metales concuerda con los resultados de otros estudios (e.g. [Degryse et al., 2007](#); [Römkens et al., 2009](#); [Rodrigues et al., 2010b](#)).

No obstante, conviene destacar que la fracción de metal extraído representa menos de 5% de Cd y menos de 1% de Zn, es decir la cantidad de estos metales que puede estar disponible para la absorción de las plantas y ser fácilmente lixiviable del suelo es muy baja en términos relativos.

Esta fracción ambientalmente disponible incluye metales solubles en agua y metales no adsorbidos específicamente, que se encontraban retenidos sobre las partículas del suelo por interacción electrostática relativamente débil, de manera que pueden liberarse al medio ambiente mediante reacciones de intercambio iónico. El procedimiento de extracción liberó una pequeña fracción de metales, por lo cual el porcentaje de elementos traza que está presente como cationes intercambiables puede considerarse bajo en relación al contenido total en el suelo.

La baja proporción de Zn extraída con CaCl_2 (< 1%) coincide con los resultados obtenidos usando MgCl_2 y acetato amónico (NH_4OAc) como agentes extractantes. Se puede argumentar que la disponibilidad ambiental a corto plazo es muy baja en las condiciones actuales del suelo y, por consiguiente, no es probable que los elementos traza estén sufriendo lixiviación hacia las aguas subterráneas.

Los resultados de la especiación química de Cd y Zn en la solución del suelo, obtenidos mediante un cálculo teórico realizado con el programa CHEAQS ([Verweij, 2015](#)), mostraron un patrón de especiación similar. Los iones libres metálicos (Cd^{2+} y Zn^{2+}) son las especies químicas predominantes, con porcentajes tan elevados como 97,7-99% y 89,5-99,5% respectivamente de la fracción disuelta. La actividad química de los metales libres es un factor crítico para comprender la biodisponibilidad de los metales tóxicos ([Peijnenburg et al., 1997](#)).

Los complejos sulfato, cloruro e hidroxilo representaron menos de 10% del Zn y menos de 2% de las especies de Cd en solución. Por lo tanto, no se prevé que estos complejos inorgánicos sean ligandos complejantes significativos, especialmente bajo condiciones ácidas o neutras. De acuerdo con los cálculos de la especiación acuosa, los

extractos estaban subsaturados (índices de saturación inferiores a la unidad) con respecto a todas las fases portadoras de Cd y Zn registradas en la base de datos del programa informático utilizado.

El porcentaje de abundancia de cada especie varía notablemente con el pH de la solución (Fig. 37). La actividad de Zn^{2+} (y de Cd^{2+} en menor medida) disminuyó con el aumento de pH, mientras que la contribución de los complejos hidroxilados aumentaba con el pH. Los sulfatos mostraban poca variación en el rango de pH de 5,8 a 7,8. Por lo tanto, se ha comprobado que el pH de la solución es un factor importante que rige la especiación del metal y, a su vez, la disponibilidad y absorción por las plantas (Vega et al., 2010).

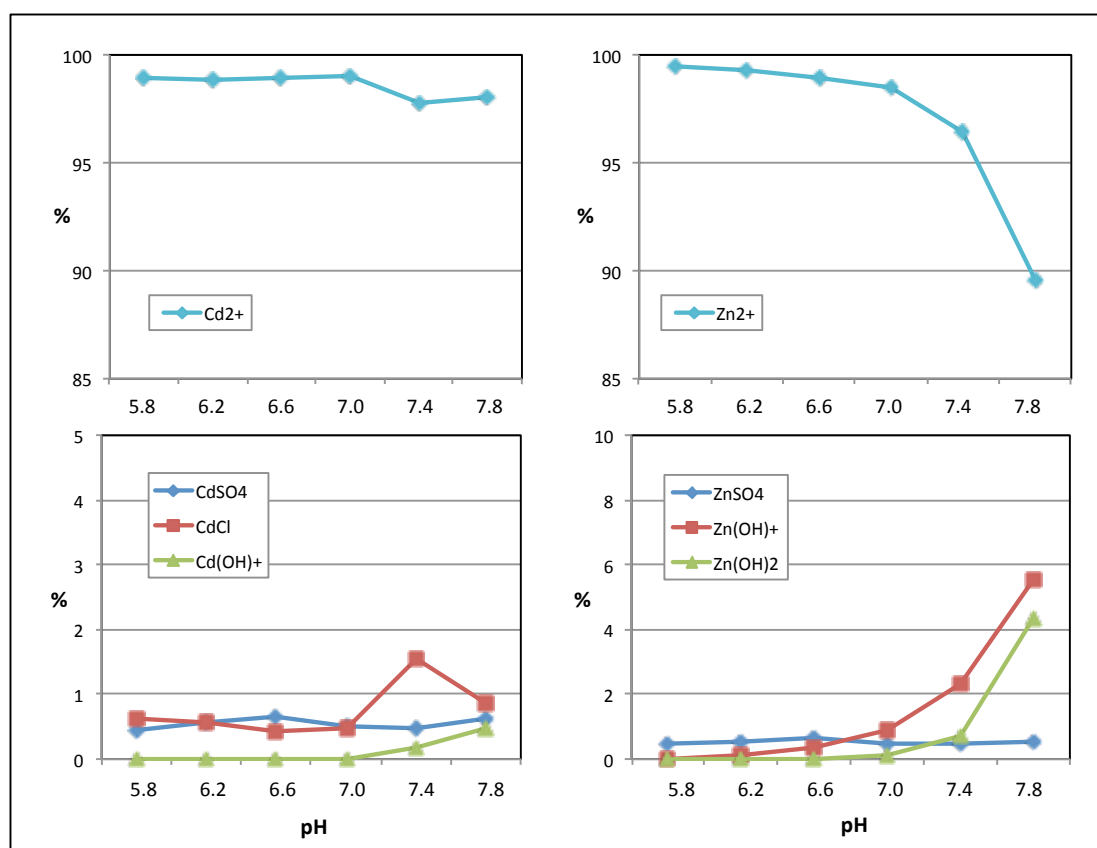


Figura 37. Efecto del pH sobre la especiación de Zn y Cd en las soluciones extraídas con $CaCl_2$ en muestras de suelos con valores de pH variables entre 5,8 y 7,8. La contribución de las principales especies acuosas se indica en porcentaje de la concentración total disuelta.

Las extracciones con EDTA dieron como resultado unos rendimientos mucho más altos que los obtenidos con CaCl_2 (de hasta varios órdenes de magnitud para algunos elementos), como era previsible en virtud de la fuerte capacidad complejante de este agente extractante. Ambos esquemas de extracción proporcionaron información similar sobre la movilización relativa de metales, excepto para el Pb. Los elementos traza mostraron la siguiente tendencia general, en orden de mayor a menor extractabilidad con EDTA:

$\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ag} > \text{Sb, Tl, As}$

El tratamiento con EDTA no sólo puede solubilizar metales intercambiables sino que también es capaz de extraer metales de prácticamente todas las fases del suelo, exceptuando aquellos elementos que se encuentran alojados en las redes cristalinas de los silicatos. Por lo tanto, podría considerarse un indicador de la disponibilidad ambiental a largo plazo (Ure, 1996).

La relación media entre la concentración extraída con respecto a la total fue inferior a 5% para la mayoría de los elementos, lo que indica un potencial limitado de disponibilidad a largo plazo, aunque se obtuvieron valores notablemente altos para ciertos metales, especialmente Pb y Cd. La pequeña fracción de Zn movilizada por el agente quelatante (media 1,8%, mediana 1,1%) es coherente con que la mayor parte de este metal reside en la estructura cristalina de los filosilicatos, tal como reflejan los análisis químicos puntuales por EDS y EPMA de vermiculita.

El nivel relativamente alto de Pb detectado en los extractos de EDTA puede ser atribuido, en gran medida, a la presencia generalizada de oxi-hidróxidos de hierro en el suelo, debido a la reconocida capacidad de adsorción o co-precipitación de estos componentes bajo condiciones oxidantes y a valores de pH neutro (Bowers y Huang, 1986). No obstante, conviene destacar que la complejación de Pb con EDTA puede sobreestimar la movilidad potencial de este metal (Sahuquillo et al., 2003).

Para la mayoría de los metales, las concentraciones disponibles (extraídas con CaCl_2 y EDTA) se correlacionan positiva y significativamente ($p < 0.05$) con el contenido total en el suelo (Fig. 38), lo cual indica que el nivel de contaminantes tiene un efecto importante sobre el porcentaje de metales extraídos (intercambiables y complejados). Resultados similares fueron publicados por otros autores (e.g. Zhou et al., 2007; Ruiz et al., 2009).

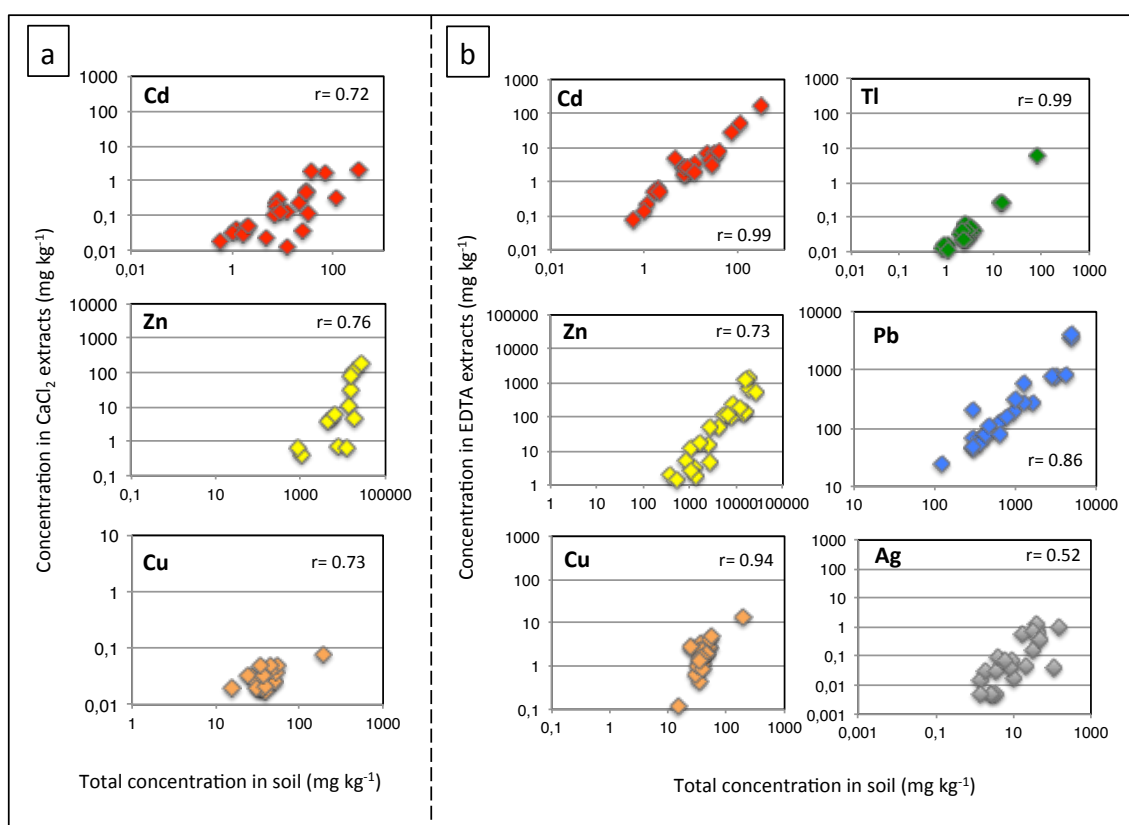


Figura 38. Diagramas bivariantes mostrando correlaciones lineales significativas ($p < 0.05$) entre: a) las concentraciones de Cd, Zn y Cu en el suelo y en los extractos de CaCl_2 ; y b) las concentraciones de Cd, Zn, Cu, Tl, Pb y Ag en el suelo y en los extractos de EDTA.

De hecho, se obtuvo una relación lineal positiva entre las concentraciones totales de Cd, Cu y Zn en el suelo y sus respectivas concentraciones en los extractos de CaCl_2 (Fig. 38a), con coeficientes de correlación lineal de 0.72, 0.73 y 0.76, respectivamente. No se incluyeron otros metales en el análisis estadístico porque sus concentraciones estaban por debajo del límite de detección. Las cantidades extraídas

con EDTA de Cd, Cu, Pb, Tl y Zn se correlacionaron muy bien con sus contenidos totales en el suelo (Fig. 38b), alcanzando elevados coeficientes de correlación (0.99, 0.94, 0.86, 0.99, y 0.73, respectivamente). Sin embargo, no se obtuvieron correlaciones significativas para Ag, As y Sb.

Es bien conocido que las fases más reactivas del suelo (minerales de la arcilla, oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, y materia orgánica) y ciertas propiedades edáficas pueden desempeñar un papel importante en la retención de elementos traza (Rieuwerts et al., 2006, Römkens et al., 2009, Unamuno et al., 2009; Rodrigues et al., 2010a) y, por consiguiente, en el control de la solubilidad y disponibilidad de contaminantes.

Un análisis de regresión lineal simple (Tabla 20) demostró una relación significativa ($p < 0,05$) entre las proporciones de algunos componentes del suelo y las concentraciones de elementos traza extraídas con CaCl_2 y EDTA, si bien los coeficientes de correlación son discretos. Esto podría explicarse por el hecho de que las propiedades y componentes del suelo que afectan a la disponibilidad de elementos traza están interrelacionadas y, por lo tanto, el efecto de estos parámetros no suele ser evidente (Peijnenburg y Jager, 2003).

No obstante, para la mayoría de los elementos traza, las fracciones disponibles están significativamente correlacionadas de forma directa con el contenido total de Fe, y de forma inversa con las partículas arcillosas. Estas relaciones estadísticas sugieren que una fracción relevante de metales está unida a los oxi-hidróxidos de hierro y/o alojados en la estructura de los minerales de la arcilla (vermiculita) u otros silicatos (hemimorfita) en el caso del Zn. Esto corrobora la evidencia de que el contenido de oxi-hidróxidos de hierro es uno de los principales factores que determinan el enriquecimiento metálico y la disponibilidad potencial en el suelo (Bradl, 2004; Ni et al., 2009).

Tabla 20

Matriz de correlación de Pearson entre las concentraciones de elementos traza extraídas y las propiedades y componentes del suelo. Los valores significativos ($p < 0.05$) se indican en negrita. Abreviaturas: EC (conductividad eléctrica); CEC (capacidad de cambio catiónico); Clay (arcilla); TOC (carbono orgánico total); TIC (carbono inorgánico total)

Concentración extraíble	pH	Eh	EC	CEC	TOC	log (Clay)	log (TIC)	log (Fe ₂ O ₃)
log Zn-CaCl ₂	-0.01	0.27	0.10	-0.36	-0.26	-0.48	-0.34	0.52
log Cd-CaCl ₂	-0.02	0.17	0.21	0.06	-0.09	-0.57	-0.28	0.55
log Cu-CaCl ₂	0.40	-0.55	0.57	0.24	-0.03	-0.54	-0.22	0.09
log Zn-EDTA	0.24	-0.04	0.39	-0.24	-0.33	-0.64	-0.19	0.62
log Cd-EDTA	0.29	-0.25	0.58	0.25	0.05	-0.73	-0.21	0.53
log Cu-EDTA	0.23	-0.29	0.55	0.26	-0.05	-0.60	-0.13	0.66
log Pb-EDTA	0.18	-0.08	0.24	-0.32	-0.41	-0.36	0.10	0.65
log As-EDTA	0.36	-0.44	0.66	0.21	0.14	-0.66	-0.11	0.33
log Ag-EDTA	0.00	-0.14	0.57	0.20	-0.21	-0.65	-0.04	0.57
log Sb-EDTA	0.35	-0.36	0.50	0.04	-0.37	-0.52	0.14	0.34
log TI-EDTA	-0.06	0.36	-0.15	-0.55	-0.46	-0.21	-0.11	0.56

La influencia de los parámetros edáficos sobre la disponibilidad de los elementos traza también fue analizada mediante estadística multivariante (Tabla 21). El contenido de hierro total en el suelo (expresado como Fe₂O₃) y las concentraciones de metales extraíbles fueron las variables mejor relacionadas en el Factor 1 (cargas factoriales hasta 0.91), mientras que CEC y TOC fueron los parámetros del suelo con mayor carga (en torno a 0,82) en el Factor 2. El Factor 3 se caracteriza por una fuerte carga positiva para el pH y negativa para el Eh, mientras que el Factor 4 parece estar influenciado por principalmente el contenido de TIC.

Tabla 21
Cargas, autovalores y porcentajes de varianza de cada factor extraído en el ACP.
Los valores significativos (>0.7) se resaltan en negrita

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
pH	-0.014	-0.145	0.809	0.297
Eh	-0.055	-0.338	-0.779	0.173
Conductividad eléctrica	0.568	0.448	0.385	-0.265
Capacidad cambio iónico	0.181	0.825	0.053	-0.339
Carbono orgánico total	-0.041	0.818	-0.008	0.064
log (arcilla)	-0.702	0.025	-0.294	-0.132
log (C inorg.)	-0.098	0.078	-0.120	-0.875
log (Fe ₂ O ₃)	0.741	-0.205	-0.240	-0.198
log (Zn-CaCl ₂)	0.708	-0.374	-0.225	0.411
log (Cd-CaCl ₂)	0.843	-0.041	-0.206	0.349
log (Cu-CaCl ₂)	0.512	0.165	0.674	0.116
log (Zn-EDTA)	0.858	-0.417	0.198	0.096
log (Cd-EDTA)	0.888	0.104	0.309	0.104
log (Cu-EDTA)	0.908	0.011	0.253	-0.011
log (Pb-EDTA)	0.632	-0.614	0.098	-0.212
log (As-EDTA)	0.678	0.125	0.545	-0.043
log (Ag-EDTA)	0.850	-0.044	0.227	-0.205
log (Sb-EDTA)	0.566	-0.287	0.597	-0.376
log (Tl-EDTA)	0.408	-0.728	-0.244	0.008
Autovalores	8.13	3.70	1.79	1.55
Varianza explicada (%)	38	16	16	8
Varianza acumulada (%)	38	54	70	78

5.2.2 Evaluación del riesgo para la salud humana

En el área de estudio, se asume que el principal riesgo para la salud de las personas podría derivarse de la exposición a los elementos traza por consumo directo de aguas subterráneas afectadas por lixiviados del suelo. Por lo tanto, en el análisis de riesgos se consideró un escenario residencial (núcleo poblacional de Fuenteheridos), alejado unos 1000 m de los suelos enriquecidos en metales pesados, cuyos receptores potenciales son las personas (niños y adultos) que ingieren aguas subterráneas en fuentes y manantiales (Fig. 39).



Figura 39. Fuente pública de los doce caños (Plaza del Coso, Fuenteheridos).

En la Tabla 22 se recogen los parámetros de exposición usados en el análisis de riesgos sobre duración potencial, frecuencia y tasa de ingestión de agua. Estos valores conservadores son recomendados por [USEPA \(2011\)](#) y vienen establecidos por defecto en el programa RBCA para receptores residenciales. Los parámetros específicos del suelo estudiado, como la granulometría, el pH y el contenido en materia orgánica, también se introdujeron en el algoritmo usado para cuantificar el riesgo.

La fracción disponible extraída con CaCl_2 proporciona información sobre las concentraciones de elementos traza disueltos en la solución del suelo o en el agua intersticial de los sedimentos ([Degryse et al., 2003](#); [Sahuquillo et al., 2003](#)). En consecuencia, las concentraciones extraídas con este extractante podrían utilizarse como un indicador para evaluar la contaminación potencial de las aguas subterráneas y para la evaluación del riesgo de lixiviación de metales en los suelos ([De Vries y Groenberg, 2009](#); [Rodrigues et al., 2010a, 2010b](#)).

Se asume, por lo tanto, que la concentración de metales en los lixiviados del suelo es igual a la obtenida en los extractos de CaCl_2 , cuyo comportamiento es similar

a la fracción móvil que puede ser fácilmente transportada a través del perfil edáfico hacia las aguas subterráneas. En el análisis de riesgos se usaron las máximas concentraciones extraídas de los elementos traza de mayor interés (Cd, Cu, Pb, Tl y Zn), al objeto de evaluar las condiciones de exposición más extremas (*worst-case scenario*) para compensar las limitaciones e incertidumbres asociadas a los datos.

De acuerdo con la legislación española en materia de suelos contaminados (Tarazona et al., 2005), el riesgo por exposición a metales tóxicos es inaceptable para la salud humana cuando la relación entre la dosis recibida por el receptor (dosis de exposición) supera a la dosis de referencia de algún elemento tóxico, y por lo tanto el cociente de riesgo (HQ) es superior a la unidad.

Tabla 22

Parámetros de exposición y datos específicos de los suelos y aguas subterráneas usados en el análisis de riesgos

Parámetros de exposición		Unidad	Receptor residencial		
			Niño	Adolescente	Adulto
AT	Promedio de tiempo	yr	6	12	30
BW	Peso corporal	kg	15	35	70
ED	Duración de la exposición	yr	6	12	30
EF	Frecuencia de exposición	d/yr	350	350	350
IR	Tasa de ingestión de agua	L/d	1	1	2
Parámetros del suelo					
Espesor de la columna de suelo		3 m			
Longitud del área afectada en dirección paralela al flujo del agua subterránea		2000 m			
Textura del suelo		Franco-limosa			
Fracción de carbon orgánico		0.45%			
pH (agua)		7			
Parámetros del acuífero					
Anchura de la pluma en el área		100 m			
Espesor saturado		1 m			
Conductividad hidráulica		8.1E-6 cm/d			
Distancia al receptor		1000 m			

Los resultados de la evaluación del riesgo para la salud humana en el escenario considerado se presentan en la Tabla 23. Los cocientes de riesgo (HQ) para los elementos traza individualizados variaron ampliamente, incluso en varios órdenes de magnitud, desde valores despreciables (3.4E-5 para Cu, 6.5E-4 para Zn, 1.4E-3 para Cd, y 1,3E-3 para Pb) hasta 5,5E-1 (para Tl). En consecuencia, el índice de riesgo resultante (HI= 0,55) está por debajo del valor crítico establecido por la legislación (1.0), indicando que no existe riesgo tóxico para la población local expuesta a los elementos traza por ingestión de aguas subterráneas, según las condiciones y asunciones del análisis realizado.

Tabla 23

Cuantificación del riesgo para un receptor residencial *off-site* (1000 m) expuesto a elementos traza potencialmente tóxicos por ingestión de aguas subterráneas afectadas por la lixiviación de los suelos estudiados

Metal	Concentración máxima en el agua subterránea del área fuente ⁽¹⁾ (mg/kg)	Factor de atenuación natural ⁽²⁾ (L/kg)	Concentración en el punto de exposición ⁽³⁾ (mg/L)	Factor de exposición ⁽⁴⁾ (L/kg-day)	Dosis de ingestión ⁽⁵⁾ (mg/kg-day)	Dosis de referencia ⁽⁶⁾ (mg/kg-day)	Cociente de riesgo (HQ) ⁽⁷⁾ (unitless)
Cd	2.2E+0	9.9E+4	2.2E-5	6.4E-2	1.4E-6	1.0E-3	1.4E-3
Cu	7.0E-2	3.3E+4	2.1E-6	6.4E-2	1.4E-7	4.0E-2	3.4E-6
Pb	6.1E-1	8.2E+3	7.4E-5	6.4E-2	4.7E-6	3.6E-3	1.3E-3
Tl	1.3E+0	1.9E+3	6.9E-4	6.4E-2	4.4E-5	8.0E-5	5.5E-1
Zn	1.7E+2	5.6E+4	3.0E-3	6.4E-2	1.9E-4	3.0E-1	6.5E-4
Índice de riesgo (HI) ⁽⁸⁾							5.5E-1
⁽¹⁾ As predicted with CaCl ₂ soil extracts ⁽²⁾ As derived from the Domenico groundwater dispersion model ⁽³⁾ By dividing the soil solution concentration by the natural attenuation factor ⁽⁴⁾ As derived from the equation: (IR x EF x ED) / (BW x AT). For the abbreviations see Table 22 ⁽⁵⁾ By multiplying the point of exposure by the exposure multiplier ⁽⁶⁾ As specified in the Chemical Toxicity Database ⁽⁷⁾ By dividing the maximum intake rate by the oral reference dose ⁽⁸⁾ By summing up the hazard quotient for each trace element of concern							

5.3 Fraccionamiento y destino ambiental en respuesta a posibles alteraciones geoquímicas del medio edáfico

Basado en el artículo:

Geochemical behavior and environmental fate of potentially toxic trace elements in naturally-contaminated soils under future environmental change scenarios.

En preparación

5.3.1 Modelo de fraccionamiento geoquímico

Según los resultados experimentales obtenidos por el procedimiento de extracción química secuencial optimizado, y tomando en consideración los elementos traza enriquecidos en el suelo y el valor de la mediana de las muestras que presentaron un grado aceptable de recuperación, se ha llegado a determinar el modelo de fraccionamiento que se expone en la Figura 40. Esta aproximación permite estimar las fracciones geoquímicamente reactivas y predecir el comportamiento, movilidad y destino ambiental de los elementos traza en el suelo, si bien no está exenta de incertidumbres y limitaciones inherentes a la propia técnica analítica, como la efectividad y selectividad de los extractantes y la posible re-adsorción o re-precipitación de los metales solubilizados (Gómez-Ariza et al., 1999).

Los elementos traza geogénicos se encuentran desigualmente repartidos entre las fracciones geoquímicas del suelo que fueron definidas en la metodología operativa:

1. *Elementos intercambiables y unidos a carbonatos* (F1). El esquema de extracción empleado no distingue entre metal "intercambiable" (F1a) y "unido a carbonato" (F1b), por lo que ambas especies se cuantifican en la misma fracción. No obstante, teniendo en cuenta que la fracción intercambiable es asimilable a la obtenida experimentalmente mediante extracción simple con sales neutras débiles (CaCl_2 , MgCl_2), la proporción de metales solubles en medio ácido, es decir unidos a

carbonatos, se ha estimado por diferencia ($F1b = F1 - F1a$).

2. *Elementos unidos a fases reducibles (óxidos de hierro y/o manganeso)*. El esquema de extracción secuencial optimizado para el suelo del área de estudio ha permitido diferenciar y cuantificar elementos traza adsorbidos específicamente sobre oxi-hidróxidos de hierro amorfos (F2), y aquellos otros que se encuentran unidos a oxi-hidróxidos de hierro cristalinos (F3), es decir hematites y goethita.

3. *Elementos unidos a fases oxidables (materia orgánica y sulfuros)*. En este caso podría asumirse que todos los elementos extraídos en esta fracción (F4) están unidos a las sustancias orgánicas del suelo, ya que no existen sulfuros primarios estables en las condiciones actuales del medio edáfico.

4. *Elementos unidos a silicatos (F5)*, ya sean origen primario (heredados de la roca madre) o secundario (neoformados en el suelo), retenidos en las redes cristalinas, donde se encuentran indisponibles.

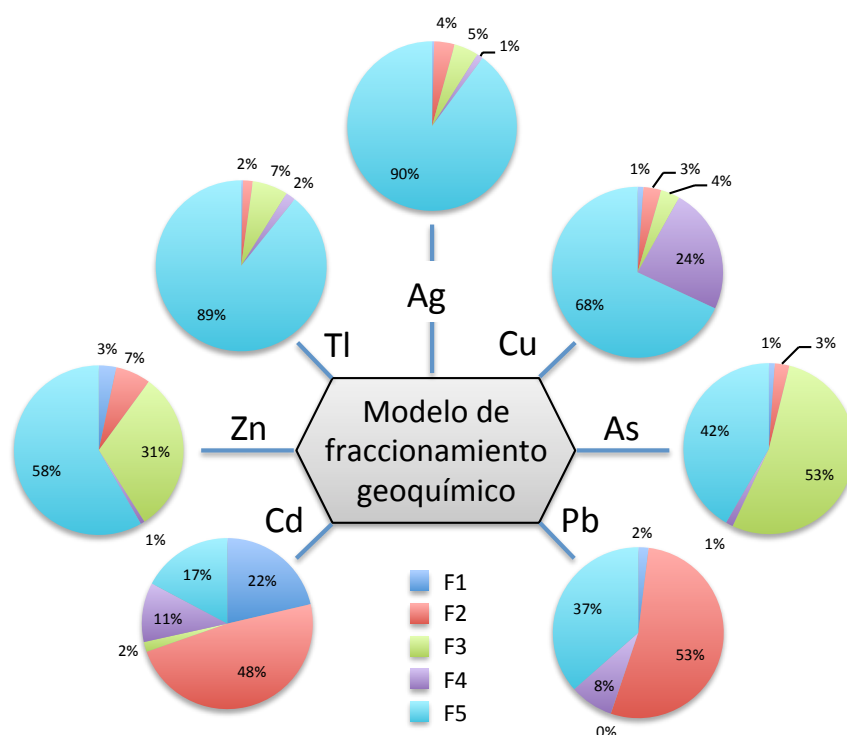


Figura 40. Modelo de fraccionamiento de los elementos traza entre las fracciones geoquímicas del suelo: F1: Fracción intercambiable y soluble en medio ácido; F2: Fracción reducible I (elementos unidos a óxidos de hierro amorfos); F3: Fracción reducible II (unidos a óxidos de hierro cristalinos); F4: Fracción oxidable (unidos a materia orgánica); F5: Fracción residual.

A continuación se discuten los resultados del fraccionamiento geoquímico de los elementos traza de mayor interés por su enriquecimiento edáfico, en orden alfabético:

Arsénico

Este metaloide aparece distribuido mayoritariamente entre la fracción oxidable II (53%) y la fracción residual (42%), es decir casi todo su contenido en el suelo se encuentra inmovilizado en los oxi-hidróxidos de hierro cristalinos y en los silicatos. El fraccionamiento geogénico obtenido en este estudio difiere del modelo de reparto que normalmente presenta el As en suelos o sedimentos contaminados por actividades mineras, donde suele estar asociado a sulfuros (Candeias et al., 2011; Reis et al., 2012) u óxidos de hierro amorfos (Galán et al., 2003; López et al., 2008). Por otra parte, la proporción más lábil de As, unido a la fracción intercambiable y soluble en condiciones ácidas, es prácticamente despreciable (~1%).

Cadmio

Casi la mitad de la concentración de Cd en el suelo se extrajo en la fracción reducible I, de lo cual se deduce que este metal se encuentra unido preferentemente a los oxi-hidróxidos de hierro y/o manganeso amorfos. No obstante, es importante señalar que una proporción relevante de Cd (22%) es intercambiable y/o está unida a carbonatos. Dado que la fracción media intercambiable evaluada mediante extracción con CaCl_2 y MgCl_2 es muy baja (~1%), se puede interpretar que la fracción más móvil de Cd está unida a carbonatos, por lo que podría liberarse con cierta facilidad en condiciones ácidas. Esta especiación mineralógica del Cd está documentada en los suelos mineros de la Faja Pirítica Ibérica (Fernández Caliani et al., 2009).

Cobre

El Cu está asociado preferentemente a la fracción residual silicatada (68%) del suelo. No obstante, un porcentaje importante de Cu (24%) se encuentra en la fracción oxidable. Existen evidencias mineralógicas de que todos los sulfuros primarios fueron

oxidados durante la alteración supergénica (e.g. pseudomorfismo de hematites en pirita), de ahí que pueda considerarse que, en general, el Cu permanece unido a las sustancias orgánicas. De hecho, es conocida la capacidad de la materia orgánica para insolubilizar y retener Cu en los suelos (Vega et al., 2004). Sin embargo, la muestra 14 presenta un 32% de Cu unido a la fracción oxidable y se caracteriza por un bajo contenido en materia orgánica (0,55%). En este caso no se descarta que el metal se encuentre en forma de sulfuros secundarios, ya que se trata de una muestra con un contenido muy significativo de azufre total (2,45%) procedente de un suelo residual relacionado con un depósito de gossan. Por otra parte, la fracción más móvil representa un porcentaje despreciable (~1%).

Plata

Este metal precioso se concentra fundamentalmente en la fracción residual, en una proporción de 90%. El porcentaje restante se encuentra en las fracciones reducibles, probablemente adsorbido a los óxidos de hierro. Excepcionalmente, el 60% de la Ag se encuentra unida a la fracción oxidable en la muestra 14. La acumulación de Ag en esta fracción no puede explicarse por retención en materia orgánica, sino más bien por el enriquecimiento supergénico de sulfuros secundarios en el suelo residual, como en el caso del Cu.

Plomo

Más de la mitad (53%) de la concentración de Pb en el suelo se encuentra fuertemente unida a los oxi-hidróxidos de hierro y/o manganeso amorfos, probablemente mediante mecanismos de adsorción específica (quimisorción). Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores en suelos de áreas mineras (e.g. López et al., 2008; Rodríguez et al., 2009). Otra proporción importante de Pb se encuentra inmovilizada en la fracción residual (37%). El valor de la mediana de la fracción más móvil solo representa el 2%, si bien las muestras 8 y 14 pueden liberar entre 6 y 8% del contenido en Pb. La concentración de Pb intercambiable medida en los extractos de CaCl₂ fue indetectable o insignificante, por lo cual se interpreta que en

estas muestras todo el Pb lábil está unido a carbonatos, como en el caso del Cd. Esta interpretación está avalada además por el hallazgo de cerusita (PbCO_3) en algunas muestras.

Talio

El Tl es un elemento potencialmente muy tóxico que se encuentra inmovilizado esencialmente en la fracción residual (89%). El resto de su concentración en el suelo se reparte entre las fracciones reducibles (9%) y oxidable (2%). Este modelo de fraccionamiento se ajusta bastante bien al patrón encontrado por [Yang et al. \(2005\)](#), para el Tl geogénico de suelos no contaminados.

Zinc

Se distribuye principalmente entre la fracción residual (58%) y la fracción reducible en asociación con los oxi-hidróxidos de hierro cristalinos (31%). La elevada concentración de este metal en la fracción residual silicatada se explica por la presencia de vermiculita rica en Zn, y en algunos puntos por la precipitación de hemimorfita. En general, la proporción de Zn unida a la fracción intercambiable y soluble en medio ácido es muy baja (3%), aunque en las muestras 12 y 14 las proporciones de Zn en esta fracción alcanzan hasta 16 y 20%, respectivamente. En general, el porcentaje de metal intercambiable está por debajo de 1%, de acuerdo con los resultados de las extracciones con sales neutras débiles. Así pues, la mayor parte del Zn lábil está unido a carbonatos. La identificación de hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) en alguna muestra refuerza esta interpretación.

En definitiva, la afinidad de los elementos traza por los componentes más reactivos del suelo, expresada en función de su mayor a menor concentración en las fracciones correspondientes, se indica mediante las siguientes secuencias:

- Carbonatos: Cd >> Zn > Pb > Cu, As > Ag, Tl

- Oxi-hidróxidos de hierro amorfos: Pb > Cd >> Zn > Ag > As, Cu > Tl
- Oxi-hidróxidos de hierro cristalinos: As > Zn >> Tl > Ag > Cu > Cd > Pb
- Materia orgánica: Cu >> Cd > Pb > Tl > As, Ag, Zn
- Silicatos: Ag > Tl >> Cu > Zn > As > Pb >> Cd

Por último, los elementos traza pueden ordenarse de acuerdo con su índice de movilidad (Pueyo et al., 2003), tomando como base los valores obtenidos de la relación entre la fracción F1 (intercambiable y soluble en agua y ácido) frente a la suma del resto de las fracciones:

$$IM = \frac{F1}{\sum(F2 + F3 + F4 + F5)}$$

de modo que un elevado índice de movilidad (IM) implica mayor movilidad del elemento traza en el suelo. Según los valores obtenidos (entre paréntesis), la secuencia de mayor a menor movilidad relativa es la siguiente:

$$Cd (0,27) >> Zn (0,03) > Pb (0,02) > As, Cu (0,01) > Ag, Tl (0,00)$$

Por lo tanto, el Cd es con diferencia el metal más móvil en las muestras de suelo analizadas, mientras que el resto de los elementos traza, en general, se consideran prácticamente inmóviles.

5.3.2 Comportamiento geoquímico y destino ambiental

En las condiciones edáficas actuales (moderadamente oxidantes y reacción neutra), los componentes del suelo ejercen un efecto inmovilizante sobre los elementos traza potencialmente tóxicos, actuando como un sumidero geoquímico natural. Se ha demostrado mediante las extracciones simples con sales débiles que todos los elementos analizados son prácticamente inmóviles (<1%), excepto el Cd cuya movilidad máxima se ha estimado en 5% de la concentración total, con un valor medio de 2%.

Sin embargo, no está garantizado que los elementos potencialmente tóxicos permanezcan almacenados en el suelo de forma permanente y segura a largo plazo, debido a que los factores determinantes de la movilidad pueden perturbarse en respuesta a cambios en las condiciones ambientales que afectan a la especiación y, en definitiva a la solubilidad, disponibilidad y toxicidad de los elementos traza (Sparks, 2005). Los elementos retenidos en cada uno de los reservorios o fracciones del suelo podrían redistribuirse por procesos biogeoquímicos o por cambios en las condiciones ambientales (Smith y Huyck, 1999).

Las actividades antrópicas y los cambios de uso del suelo también pueden alterar las condiciones físico-químicas del suelo, y por lo tanto la movilidad de los contaminantes. La liberación repentina de los metales y metaloides acumulados podría provocar una cadena de acontecimientos con efectos tóxicos para el medio ambiente, de modo que el suelo dejaría de ser un sumidero geoquímico y se transformaría en una fuente de contaminación.

En el área de estudio, algunos factores antrópicos que podrían contribuir a incrementar el riesgo de movilización de los elementos traza son los residuos forestales generados por diferentes trabajos silvícolas y tratamientos fitosanitarios, y la aplicación de determinadas técnicas agrícolas y prácticas ganaderas. Otro factor desencadenante podría ser el cambio de uso del suelo en el futuro, dado que el cultivo tradicional del castaño sufre una grave crisis estructural debido a múltiples causas que impiden su mantenimiento como aprovechamiento forestal rentable. Este fenómeno está acelerando su degradación y abandono, como se reconoce en el plan rector de uso y gestión del parque natural (Decreto 210/2003, de 15 de julio, de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía). El abandono del cultivo tradicional puede aumentar la disponibilidad ambiental de los metales (e.g. Santiago-Martín, 2016).

Los procedimientos de extracción química diseñados en este trabajo permiten simular los posibles cambios de pH y/o Eh que se prevén en el medio edáfico a largo plazo con la finalidad de predecir el comportamiento geoquímico y la movilización potencial de los elementos traza (Tabla 24).

Tabla 24
Predicción del comportamiento geoquímico de los elementos traza
ante diferentes condiciones ambientales

Condiciones ambientales		Extractante	Muy móvil (>50%)	Móvil (5-50%)	Poco móvil (1-5%)	Inmóvil (<1%)
Actuales (movilidad natural)	Oxidantes (Eh= 436±34 mV) a pH neutro (7,0±0,6)	0.01 M CaCl ₂			Cd	As, Ag, Cu, Pb, Tl, Zn
Potenciales (movilidad provocada)	Acidificación (pH 2,8)	CH ₃ COOH		Cd	Zn, Pb, Cu, As	Ag, Tl
	Reducción moderada	NH ₂ OH.HCl	Pb	Cd, Zn	As, Cu, Ag, Tl	
	Reducción fuerte	Ditionito-citrato sódico	As	Zn, Tl	Ag, Cu, Cd, Pb	
	Oxidación	H ₂ O ₂ / CH ₃ COONH ₄		Cu, Cd, Pb	As, Ag, Zn, Tl	

El pH de la solución del suelo y el potencial redox (Eh) influyen directa o indirectamente en todos los procesos físico-químicos (Houda, 2010), y por tanto son las variables máster que determinan el comportamiento y el tiempo de residencia de los elementos traza en el suelo. La solubilidad y, por consiguiente, la movilidad de los elementos traza retenidos en el suelo puede incrementarse mediante dos procesos principales que inducen cambios en la especiación de los metales y metaloides:

- 1) bajando el pH
- 2) alterando el estado de reducción-oxidación

A continuación se describen algunos efectos o impactos potenciales que podrían provocar estos procesos en el área investigada (Fig. 41), considerando diversos escenarios hipotéticos que modificarían las condiciones ambientales del suelo y en consecuencia afectarían a la capacidad de retención de los elementos traza.

1. Efectos de la acidificación

La extracción química con ácidos débiles, como el ácido acético, simula el efecto de la acidificación del suelo, ya sea debido a un vertido accidental, un efluente industrial o como consecuencia de la lluvia ácida.

La acidificación del suelo produciría la disolución de los carbonatos y con ello la inmediata liberación de los elementos traza asociados. Por otra parte, los elementos retenidos débilmente en la superficies adsorbentes del suelo también podrían liberarse si disminuye el pH, debido a la mayor actividad química y competencia de los cationes ácidos (H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}) por los sitios de adsorción.

En el suelo estudiado, la proporción de metales unidos a la fracción intercambiable y soluble en ácido es muy discreta, excepto para el Cd, por lo que la movilización y dispersión de los contaminantes sería limitada (Fig. 41, tendencia acidificante). Además, en la zona existen abundantes afloramientos de rocas carbonatadas (roca madre) que garantizaría la neutralización de la acidez a corto plazo.

2. Efectos de la oxidación

Los elementos traza retenidos en la fracción oxidable de un suelo pueden moverse principalmente por descomposición de la materia orgánica y/o por disolución oxidativa de los sulfuros.

Un incremento del estado de oxidación del suelo estudiado afectaría principalmente a la estabilidad de la materia orgánica, cuya degradación implicaría la liberación de los elementos traza asociados. En particular, se estima que Cu sería el metal que se movilizaría en mayor proporción hacia la solución del suelo (Fig. 41, tendencia oxidante). Las condiciones aeróbicas y oxidantes también favorecen la mineralización de la materia orgánica, y por lo tanto la solubilidad de tales elementos.

Los sulfuros primarios de la roca madre fueron completamente oxidados durante la alteración supergénica, por lo que no tienen más capacidad para liberar metales pesados y acidez al medio, si bien localmente podrían existir algunos sulfuros secundarios de Cu y Ag susceptibles de oxidarse.

3. Efectos de la reducción

El suelo contiene apreciables cantidades de óxidos e hidróxidos de hierro con diferentes grados de cristalinidad, que mantienen fuertemente retenida una proporción considerable de elementos traza, mediante mecanismos de quimisorción o coprecipitación.

En caso de que el suelo modificara su estado redox por saturación de agua (hidromorfía), o por degradación de la estructura edáfica, pasando de las condiciones oxidantes que imperan actualmente a condiciones reductoras, cabe esperar la disolución de los oxi-hidróxidos de hierro ya que estos componentes del suelo son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas (Smith, 2007). Este proceso de gleyzación produciría la liberación de elevadas proporciones de As, Pb, Cd y Zn en el agua intersticial del suelo (Fig. 41, tendencia reductora).

La actividad microbiológica también puede inducir condiciones reductoras en un suelo cuando la difusión de oxígeno atmosférico se ve limitada u obstaculizada por inundación o encharcamiento prolongado, si bien esto parece improbable teniendo en cuenta el acusado relieve y las características geomorfológicas de la zona.

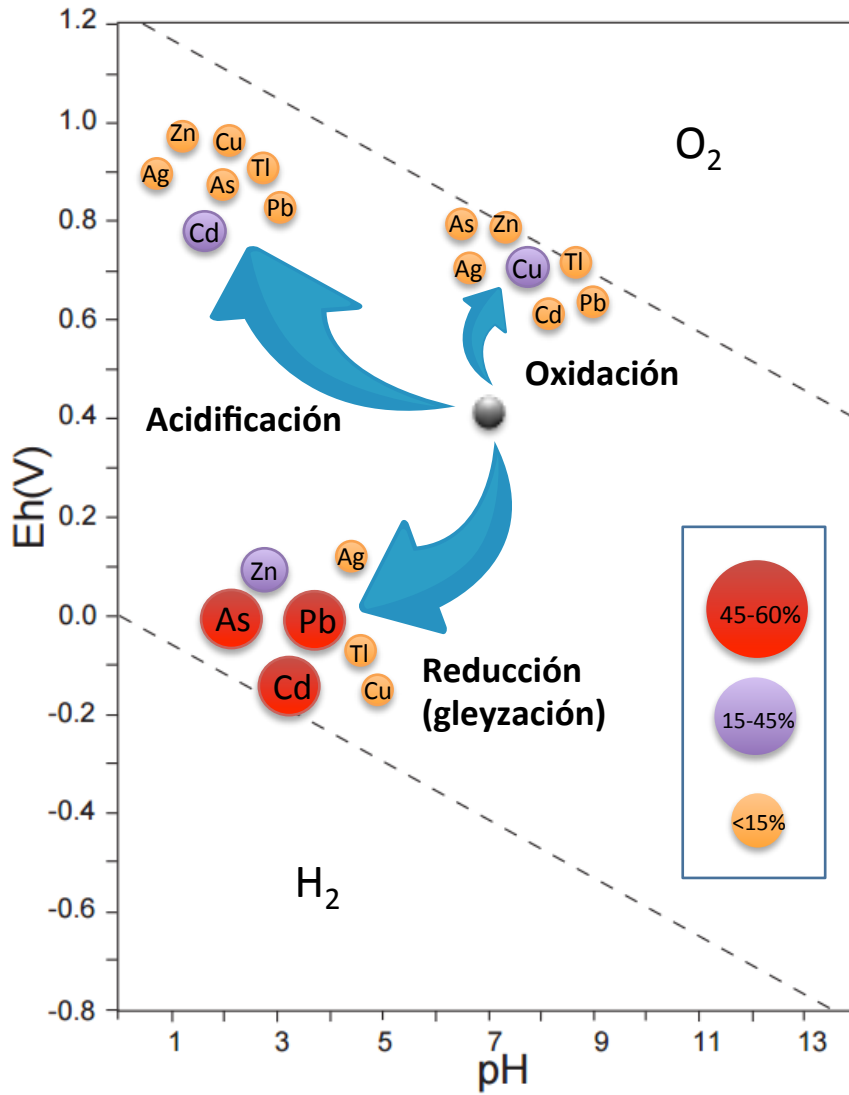


Figura 41. Representación esquemática de las principales tendencias y cuantificación de la movilidad prevista para los elementos traza en función de las variaciones de pH y potencial redox (Eh).

5.4 El papel de la vermiculita en la retención de zinc

Basado en el artículo:

Fernández-Caliani, J.C., Timón, V., Rivera, M.B., Giráldez, M.I. y Pérez-López, R. 2013. *Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils*. Clay Minerals, 48, 529-541.

5.4.1 La vermiculita como sumidero de zinc

Es bien reconocido que las arcillas son eficientes sumideros de elementos traza en suelos y sedimentos. El conocimiento de los mecanismos de retención de metales en los minerales de la arcilla puede proporcionar una información valiosa sobre el destino ambiental a largo plazo de tales contaminantes, y también apoyar la optimización de estrategias de remediación para suelos contaminados (Jacquat et al., 2009a).

Numerosos estudios espectroscópicos sobre especiación de metales en suelos han demostrado que la formación de ciertos minerales laminares como filosilicatos, hidróxidos, e hidróxidos dobles laminares puede ser un mecanismo importante de retención (Manceau et al., 2000, 2004, Scheinost et al., 2002; Juillot et al., 2003; Jacquat et al., 2008, 2009a,b; Voegelin et al., 2011). En suelos derivados de depósitos sulfurados de Zn se ha identificado una amplia variedad de filosilicatos ricos en Zn, como Zn-kerolite, fraipontita (Zn-serpentina), sauconita (Zn-esmectita), baileychlore (Zn-clorita), entre otros.

En los filosilicatos, el Zn puede incorporarse en, o adsorbido sobre, la capa octaédrica o bien en la capa hidroxilada de la región interlaminar (Manceau et al., 2004). La adsorción específica de Zn en la interlámina de la vermiculita es un mecanismo de inmovilización de Zn en suelos ácidos expuestos a frecuentes ciclos de humectación y secado, y con bajo contenido en materia orgánica (Rich, 1968; Yin et al.,

2013). Sin embargo, no admite la acumulación de altos niveles de metal debido a su limitada capacidad de adsorción (Jacquat et al., 2008b,c).

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, las concentraciones de Zn extraídas con sales neutras débiles (CaCl_2 , MgCl_2 y NH_4OAc) representan menos del 1,1% del contenido total de Zn en el suelo. MgCl_2 y NH_4OAc son los reactivos más empleados para lixiviar la fracción intercambiable (Filgueiras et al., 2002). Por consiguiente, la fracción de Zn débilmente adsorbida e intercambiable puede considerarse prácticamente insignificante, a pesar de los múltiples sitios de sorción que posee la vermiculita para retener Zn a través de mecanismos de intercambio catiónico.

Los resultados de la extracción química secuencial de Zn también demostraron que la mayor parte de este metal se distribuye entre la fracciones reducibles y la fracción residual. Algunas muestras ricas en vermiculita contienen más del 50% de la concentración total de Zn en la fracción residual. Esto sugiere que la mayor parte del Zn esta fuertemente unida a la estructura de este filosilicato.

Por otra parte, también se detectó la presencia de Zn en los espectros EDS de los cristales de vermiculita analizados. El análisis cuantitativo por EPMA de la vermiculita confirmó la presencia de Zn en concentraciones variables entre 2,05 y 9,11% en peso de ZnO. De entre los cristales analizados se seleccionaron tres de ellos, con bajo (2,26% ZnO), medio (6,02% ZnO) y alto contenido de Zn (9,11% ZnO) para modelizar la estructura cristalina en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se utilizaron varios modelos computacionales para evaluar la estabilidad energética considerando tres estudios de caso:

- 1) con todo el Zn como catión intercambiable en el espacio interlaminar;
- 2) con todo el Zn en las posiciones octaédricas de la estructura, reemplazando a algunos iones de Mg; y

- 3) con proporciones variables de Zn tanto, en los espacios interlaminares como en los huecos octaédricos.

El modelo estructural teórico utilizado en los cálculos se basa en la geometría descrita por [Vahedi-Faridi y Guggenheim \(1999\)](#). Se asumió que los átomos de hidrógeno estaban unidos a átomos de oxígeno formando grupos hidroxilos en capas octaédricas, y estas posiciones fueron optimizadas. Además, en el modelo se consideró la existencia de dos capas de agua en el espacio interlaminar debido a que este estado de hidratación es más habitual en las vermiculitas de los suelos ([Zhou et al., 1993](#)), y porque esta configuración implica un espesor de la unidad estructural acorde con el espaciado basal medido por DRX ($\sim 14,3 \text{ \AA}$).

La composición de la vermiculita se calculó sobre la base de 10 átomos de oxígeno y 2 hidroxilos por fórmula unidad (22 cargas negativas) y asumiendo que todo el hierro se encuentra en estado de oxidación ferroso. Las fórmulas estructurales deducidas a partir de los análisis químicos por EPMA (véase Tabla 7) corresponden a una vermiculita trioctaédrica con un contenido de Si variable entre 2,50 y 2,69 apfu (átomos por unidad de fórmula) y con Mg (de 1,87 a 2,19 apfu) ocupando mayoritariamente las posiciones octaédricas. El contenido de Zn osciló entre 0,09 a 0,52 apfu. Las fórmulas estructurales de los cristales de vermiculita seleccionados para realizar la simulación estructural fueron las siguientes:

- $[\text{Mg}_{0.30}, \text{Ca}_{0.07}, \text{Zn}_{0.12-x}][\text{Mg}_{2.15}, \text{Al}_{0.54}, \text{Fe}_{0.16}, \text{Zn}_x][\text{Si}_{2.66}, \text{Al}_{1.34}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Mg}_{0.43}, \text{Ca}_{0.03}, \text{Zn}_{0.34-x}][\text{Mg}_{1.98}, \text{Al}_{0.42}, \text{Fe}_{0.24}, \text{Zn}_x][\text{Si}_{2.59}, \text{Al}_{1.41}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Mg}_{0.48}, \text{Ca}_{0.06}, \text{Zn}_{0.52-x}][\text{Mg}_{1.95}, \text{Al}_{0.34}, \text{Fe}_{0.17}, \text{Zn}_x][\text{Si}_{2.56}, \text{Al}_{1.44}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

donde: x puede variar entre 0 hasta el contenido total de Zn; $x = 0$ para modelos con todos los átomos de Zn en el espacio interlaminar; $x = \textit{contenido total de Zn}$ para modelos con todos los átomos de Zn en huecos octaédricos, y $0 < x < \textit{contenido total de Zn}$ en los casos intermedios.

Dado que el Mg puede ocupar teóricamente ambas posiciones estructurales, es decir, en la interlámina como catión intercambiable y en la capa octaédrica, las simulaciones computacionales se iniciaron optimizando la estructura (posiciones atómicas y parámetros de red) para una vermiculita magnésica pura con dos capas de moléculas de agua interlaminar. Los cationes interlaminares están solvatados formando complejos de esfera externa con las moléculas de agua.

Seguidamente se tomaron en consideración las sustituciones isomórficas de Mg por otros cationes (Fe, Al y Zn) en las dos posiciones estructurales posibles del modelo de celda unitaria. Para el cálculo estructural se utilizó una supercelda de $5 \times 1 \times 1$, en la que los átomos se fueron redondeado al número entero más cercano. Las fórmulas químicas resultantes contienen uno (modelo ${}_1V_{Zn}$), tres (modelo ${}_3V_{Zn}$) y cinco (modelo ${}_5V_{Zn}$) átomos de Zn:

- ${}_1V_{Zn} = [Mg_3, Ca_1, Zn_{1-x}][Mg_{21}, Al_5, Fe_2, Zn_x][Si_{27}, Al_{13}]O_{100}(OH)_{20} \cdot 60H_2O$
- ${}_3V_{Zn} = [Mg_4, Zn_{3-x}][Mg_{20}, Al_4, Fe_2, Zn_x][Si_{26}, Al_{14}]O_{100}(OH)_{20} \cdot 60H_2O$
- ${}_5V_{Zn} = [Mg_5, Ca_1, Zn_{5-x}][Mg_{20}, Al_3, Fe_2, Zn_x][Si_{25}, Al_{15}]O_{100}(OH)_{20} \cdot 60H_2O$

Los resultados obtenidos para la optimización geométrica y la sustitución de Zn en el espacio interlaminar y en las capas octaédricas se presentan en la Tabla 24. De acuerdo con los cálculos teóricos, la presencia de Zn dentro de la estructura de la vermiculita no cambia significativamente los parámetros de la celda en comparación con lo observado en estudios previos (e.g. [Mathieson y Walker, 1954](#), [Walker, 1955](#)). Los resultados obtenidos a partir de los cálculos computacionales están de acuerdo con las distancias del espaciado basal determinadas por DRX. A su vez, estos datos confirman la existencia de dos capas de agua en el dominio interlaminar.

En cuanto a la estabilidad energética, los cálculos de DFT mostraron que la estructura más estable corresponde a los modelos que consideran todos los átomos de Zn ocupando posiciones octaédricas. Así, la sustitución isomórfica de Mg por el 100% de Zn en coordinación octaédrica hace que la coordinación sea seis veces más estable

5. Discusión

en 0,22 eV, 0,76 eV y 0,69 eV que simulando el 100% de Zn en los espacios interlaminares para los modelos ${}_1V_{Zn}$, ${}_3V_{Zn}$ y ${}_5V_{Zn}$, respectivamente (Tabla 25). Estas pequeñas desviaciones en energía son suficientes para explicar sustituciones isomórficas de cationes similares en filosilicatos que no sufren cambios notables en el tamaño de la celda unidad (Sáinz-Díaz et al., 2002; Timón et al., 2004).

Tabla 25

Parámetros de celda para los modelos de vermiculita con uno (${}_1V_{Zn}$), tres (${}_3V_{Zn}$), y cinco (${}_5V_{Zn}$) átomos de Zn. Se muestran los valores obtenidos por otros autores para su comparación.

Model*	Rates (%)		b (Å)	c (Å)	Angles (°)		Volume (Å ³)	Energy (eV)	ΔE (eV)***
	Zn-oct	Zn-int			α, γ	β			
${}_1V_{Zn}^{1oct}$	100	0	9.35	15.03	90.4,90.3	96.4	3755.65	-88474.7261	
${}_1V_{Zn}^{1int}$	0	100	9.34	15.04	90.3,90.3	96.4	3760.1	-88474.5064	0.22
${}_3V_{Zn}^{3oct}$	100	0	9.35	14.92	90,90.3	96.6	3756.65	-91343.4858	
${}_3V_{Zn}^{2oct-1int}$	67	33	9.34	14.94	90.2,90.3	96.5	3761.04	-91343.1650	0.32
${}_3V_{Zn}^{1oct-2int}$	33	67	9.35	14.93	89.9,90.4	96.6	3759.26	-91342.9044	0.58
${}_3V_{Zn}^{3int}$	0	100	9.35	14.93	90,90.4	96.6	3760.84	-91342.7211	0.76
${}_5V_{Zn}^{5oct}$	100	0	9.32	14.88	90.4,90.2	96.5	3726.44	-94302.2738	
${}_5V_{Zn}^{4oct-1int}$	80	20	9.31	14.87	90.2,90.2	96.5	3714.94	-94302.1254	0.15
${}_5V_{Zn}^{3oct-2int}$	60	40	9.31	14.88	90.2,90.2	96.5	3718.33	-94301.8376	0.44
${}_5V_{Zn}^{2oct-3int}$	40	60	9.3	14.87	90.3,90.3	96.5	3720.47	-94301.7830	0.49
${}_5V_{Zn}^{1oct-4int}$	20	80	9.3	14.87	90.2,90.3	96.6	3717.75	-94301.7179	0.56
${}_5V_{Zn}^{5int}$	0	100	9.3	14.87	90.2,90.3	96.5	3715.3	-94301.5799	0.69
Gruner (1934)			9.2	14.29-14.39	90.0	97.15	-	-	
Mathieson & Walker (1954)			9.18	14.45	90.0	97	701.76	-	
Walker (1955)			~9.25	14.36-14.81	90.0	97-101	~690	-	
* Models V_{Zn}^{int} = 100% of interlayer Zn; models V_{Zn}^{oct} = 100% of octahedral Zn; model $V_{Zn(x)oct}^{(1-x)int}$ with $0 < x < total$ Zn number for intermediate configurations.									
** The parameter <i>a</i> of the unit cell of our models of vermiculite is increased by a factor of five.									
*** Respect to the model with all Zn atoms in the octahedral sites.									

En los modelos de vermiculita con cationes de Zn ocupando simultáneamente ambas posiciones estructurales (espacio interlaminar y huecos octaédricos), también se observó que el aumento de Zn en las capas octaédricas induce una mayor estabilidad estructural. Por lo tanto, parece que los cationes de Zn se encuentran preferentemente localizados en las posiciones octaédricas de la vermiculita (Fig. 42), lo cual reduciría drásticamente su movilidad en los suelos bajo condiciones ambientales adversas.

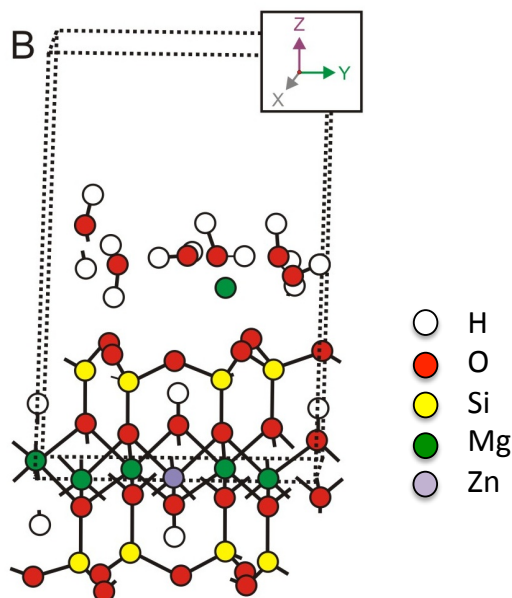


Figura 42. Modelo estructural calculado para la vermiculita con Zn en la capa octaédrica.

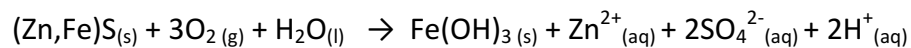
Por último, cabe señalar que la relación entre la estabilidad energética y el porcentaje de Zn octaédrico en el modelo $_5V_{Zn}$ no es lineal. Las configuraciones más estables con el 80% y el 100% de Zn octaédrico están separadas de los modelos restantes por unas diferencias de energía relativamente mayores que las diferencias observadas entre los distintos cristales. En consecuencia, una ligera sustitución de Zn en el espacio interlaminar también podría ser favorable energéticamente. Estos resultados concuerdan con el modelo de fraccionamiento de Zn obtenido a partir de las extracciones químicas secuenciales.

En definitiva, aunque la entrada de Zn provoca una ligera distorsión de la celda unidad de la vermiculita, indicada por una discreta modificación de sus constantes cristalográficas. La estructura teóricamente es más estable si el Zn se aloja en los huecos de la capa octaédrica, en sustitución de Mg, que en las posiciones de cambio del espacio interlaminar, lo cual concuerda con los resultados experimentales.

5.3.2 Implicaciones geoambientales y mineralogénicas

En el área de estudio, la vermiculita rica en Zn se encuentra asociada a menas secundarias de este metal (hemimorfita, hidrocincita) formando depósitos no sulfurados de Zn desarrollados por alteración supergénica de los sulfuros primarios (esencialmente esfalerita) asociados a las rocas carbonatadas.

La vermiculita desempeñó un papel relevante en la retención y enriquecimiento supergénico de Zn. Previamente, los iones Zn^{2+} fueron liberados por disolución oxidativa de esfalerita [(Zn,Fe)S] mediante la siguiente reacción:

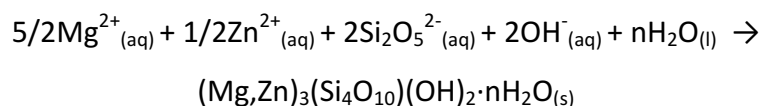


Al mismo tiempo, los iones H^+ producidos por esta reacción proporcionó la acidez necesaria para disolver, al menos localmente, los carbonatos de las dolomías encajantes de la mineralización primaria, según la reacción:



Y, al mismo tiempo, hidrolizar los silicatos (micas, anfíboles, feldspatos) que contenían las rocas carbonatadas como minerales accesorios, con la subsecuente liberación de cationes (principalmente Mg^{2+} y Ca^{2+}) y sílice soluble a la solución acuosa.

Por último, una vez que la acidez de la solución fue neutralizada, tuvo lugar la formación de vermiculita $[(\text{Mg,Zn})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ con una proporción notable de Zn estructuralmente ligado a la capa octaédrica, de acuerdo con la siguiente reacción:



En conclusión, existen evidencias experimentales y teóricas para argumentar que la vermiculita actuó como un sumidero efectivo del Zn liberado durante la meteorización química de las dolomías mineralizadas, alojándolo preferentemente en la capa octaédrica de la estructura, lo que sugiere un comportamiento geoquímico inmóvil en las condiciones ambientales actuales del suelo.

La cristalización de vermiculita puede contribuir al secuestro de una fracción significativa del Zn geodisponible en la zona de oxidación de los sulfuros primarios y, por consiguiente, a su enriquecimiento supergénico en los suelos residuales y en las arcillas asociadas a los depósitos de menas no sulfuradas de este metal base.

Estos depósitos secundarios de *calaminas*, antiguo vocablo minero con que se designaban las menas supergénicas de Zn, se explotaron intensamente durante el siglo XIX en numerosas regiones europeas, incluyendo la zona zincífera del norte de España y la sierra minera de Cartagena-La Unión. En los últimos años se aprecia un renovado interés minero por estos recursos, gracias a los avances en las técnicas hidrometalúrgicas de lixiviación-extracción por solventes y *electrowinning* (Abkhoshk et al., 2014), que actualmente permiten beneficiar las menas no sulfuradas de Zn con rentabilidad económica.

6. CONCLUSIONES

En relación los objetivos concretos planteados al inicio de la tesis, las conclusiones más relevantes de la investigación realizada se resumen en los siguientes puntos.

- Las mineralizaciones exhalativo-sedimentarias de Pb-Zn-Ag asociadas a las rocas carbonatadas cámbricas son la principal fuente litogénica de elementos pesados en el sector central de la Sierra de Aracena.
- El suelo se ha comportado como un sumidero geoquímico natural para los elementos geodisponibles en la roca madre durante la alteración meteórica de las mineralizaciones, dando lugar a una importante anomalía edafogeoquímica local, especialmente de Zn, Pb, Ag, Sb, Cd y Tl.
- Las concentraciones más elevadas de estos elementos se localizan en los suelos ferruginosos residuales que contienen abundantes óxidos e hidróxidos de hierro cristalinos (hematites y goethita), barita, cuarzo, vermiculita, y localmente menas secundarias no sulfuradas de Zn (hemimorfita, hidrocincita) y Pb (cerusita).
- En general, la fracción móvil y potencialmente móvil de elementos traza es muy limitada debido a la baja actividad química de iones libres e intercambiables, lo que determina una reducida capacidad de lixiviación y de disponibilidad para la absorción radical de las plantas.
- El modelo de especiación química de los metales más lábiles sugiere que Cd^{2+} y Zn^{2+} son las especies dominantes en la solución del suelo, aunque la actividad de estos iones libres disminuye con el aumento del pH en el intervalo considerado.
- El modelo de fraccionamiento geoquímico obtenido a partir de un esquema de extracción secuencial, optimizado para este tipo de suelo, ha puesto en evidencia que la mayor parte de los elementos traza se encuentra retenida en los oxihidróxidos de hierro cristalinos y en la estructura de los silicatos.

- La caracterización cristaloquímica y estructural de la vermiculita permiten concluir que el Zn no se encuentra en posiciones de intercambio iónico, sino alojado en las capas octaédricas de este filosilicato, lo que garantiza su inmovilización en las condiciones biogeoquímicas actuales del sistema edáfico.
- El índice de riesgo tóxico para la salud humana, calculado a partir de la dosis de exposición diaria por ingesta de aguas subterráneas potencialmente contaminadas por lixiviación del suelo, resultó inferior al valor crítico establecido por la legislación española, así pues el riesgo es aceptable en las condiciones ambientales actuales.
- La inducción de condiciones reductoras en el medio edáfico podría movilizar elevadas proporciones de elementos traza, especialmente As, Pb y Cd, durante un hipotético proceso de gleyzación promovido por un cambio de uso del suelo. Esta circunstancia debería tomarse en consideración en la futura planificación del uso y gestión del parque natural.

REFERENCIAS

- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harabsheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M. 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometal.* 149, 153-167
- Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., Faz, A., Arocena, J. 2011. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. *Geoderma*, 161, 30-42
- Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. *Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals* (4th Ed.) Springer, New York
- Alloway, B.J. (Ed.) 2013. *Heavy Metals in Soils*. (3th Ed.) Springer, Dordrecht
- Alpers, C.A. Blowes, D.W. (Eds.). 1994. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Am. Chem. Soc., Symposium Series, Vol. 550
- Apalategui, O., Barranco, E., Contreras, F., Delgado, M., Roldán, F.J. 1984. Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, Hoja nº 917 (Aracena). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid
- Arribas, A., Bechstadt, T., Boni, M. 1990. Stratabound ore deposits related to synsedimentary tectonics: south-west Sardinia (Italy) and Sierra de Aracena (Spain); a comparison. *Geol. Rundsch.* 79, 373-386
- Bain, D.C. 2007. Soil clay minerals and their relevance to environmental change. *Macla* 7, 57-59
- Bain, D.C., Griffen, D.T. 2002. Possible effects of land use on the clay mineralogy of a brown forest soil. *Clay Min.* 37, 663-670
- Bard, J.P. 1969. Le métamorphisme regional progressif des Sierras d'Aracena en Andalousie occidentale (Espagne): sa place dans le segment hercynien sub-Ibérique. Thèse d'Etat, U.S.T.L. Montpellier, 397 pp
- Batista, M.J., Oliveira, D.P.S., Abreu, M.M., Locutura, J., Shepherd, T., Matos, J., Bel-Lan, A., Martins, L. 2013. Sources, background and enrichment of lead and other elements: Lower Guadiana River. *Geoderma*, 193-194, 265-174
- Bech, J., Poschenrieder, C., Llugany, M., Barceló, J., Tume, P., Tobias, F.J., Barranzuela, J.L., Vázquez, E.R. 1997. Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Sci. Total Environ.* 203, 83-91

- Bourg, A.C.M. 1995. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. In: Salomons, W., Förstner, U., Mader, P. (Eds.), *Heavy Metals. Problems and Solutions*. Springer, Berlin, pp. 19-32
- Bowers, A.R., Huang, C.P. 1986. Adsorption characteristics of metal-EDTA complexes onto hydrous oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 110, 575-590
- Bradl, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1-18
- Cabrera, F., Clemente, L., Díaz-Barrientos, E., López, R., Murillo, J.M. 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *Sci. Total Environ.* 242, 117-129
- Candeias, C., Da Silva, E.F., Salgueiro, A.R., Pereira, H.G., Reis, A.P., Patinha, C., Matos, J.X., Avila, P.H. 2011. Assessment of soil contamination by potentially toxic elements in the Aljustrel mining area in order to implement soil reclamation strategies. *Land Degrad. Dev.* 22,565-585
- Castro, A., Fernández, C., De la Rosa, J., Moreno-Ventas, I., El-Hmidi, H., El-Biad, M., Bergamín, J.F., Sánchez, N. 1996. Triple-junction migration during Paleozoic plate convergence: the Aracena metamorphic belt, Hercynian massif, Spain. *Geol. Rundsch.*, 85, 180-185
- Chorover, J., Kretschmar, R., García-Pichel, F., Sparks, D.L. 2007. Soil biogeochemical processes in the critical zone. *Elements*, 3, 321-326.
- Connor, J.A., Bowers, R.L., McHugh, T.H., Spexet, A.H. 2007. *RBCA Tool Kit for Chemical Releases. Software Guidance Manual*. GSI Environ Inc.
- Cui, Y., Du, X. 2011. Soil heavy-metal speciation and wheat phytotoxicity in the vicinity of an abandoned lead-zinc mine in Shangyu City, Eastern China. *Environ. Earth Sci.* 62, 257-264
- D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A. 2005. Methods for speciation of metals in soils: a review. *J. Environ. Qual.* 34, 1707-1745
- Davidson, C.M., Duncan A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M., Garden, L.M. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to asses the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land.

- Anal. Chim. Acta, 363, 45-55
- Davidson, C.M., Ferreira, P.C.S., Ure, A.M. 1999. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially contaminated soil. *Fres. J. Anal. Chem.* 363, 446-451
- De Vries, W., Groenenberg, J.E. 2009. Evaluation of approaches to calculate critical metal loads for forest ecosystems. *Environ. Pollut.* 157, 3422-3432
- Degryse, F., Broos, K., Smolders, E., Merckx, R. 2003. Soil solution concentration of Zn and Cd can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 149-157
- Degryse, F., Smolders, E., Parker, D.R. 2009. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 590-612
- Degryse, F., Vlassak, V., Smolders, E., Merckx, R. 2007. Mobilization of Cd upon acidification of agricultural soils: column study and field modelling. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 152-165
- Díaz-Azpiroz, M., Castro, A., Fernández, C., López, S., Fernández-Caliani, J.C., Moreno-Ventas, I. 2004. The contact between the Ossa-Morena and the south-Portuguese zones. Characteristics and significance of the Aracena metamorphic belt, in its central sector between Aroche and Aracena (Huelva). *J. Iber. Geol.* 30, 23-51
- Domenico, P.A. 1987. An analytical model for multidimensional transport of decaying contaminant species. *J. Hydrol.* 91, 49-58
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Grygar, T. 2007. Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments-analytical and thermodynamic approaches. *Anal. Chim. Acta* 602, 131-140
- Fernández-Caliani, J.C. 1996. La explotación de los recursos minerales y sus repercusiones medioambientales en el Parque Natural Sierra de Aracena y Picos de Aroche (Huelva). *Actas I Jornadas Transfronterizas sobre La Contienda Hispano-Portuguesa*, 237-252
- Fernández-Caliani, J.C. 2004. Geología y Recursos Minerales del Cinturón Metamórfico de Aracena. En: Romero Macías, E., Pérez Macías, J.A. (Eds.), *Metallum, la Minería Suribérica*. Serv. Publ. Univ. Huelva, pp. 29-47

- Fernández-Caliani, J.C. 2012. Risk-based assessment of multimetallic soil pollution in the industrialized peri-urban area of Huelva, Spain. *Environ. Geochem. Health* 34, 123-139
- Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., Galán, E. 2009. Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain). *Water Air Soil Pollut.* 200, 211-226
- Fernández-Caliani, J.C., Requena, A., Sáez, R., Ruiz de Almodóvar, G. 1989. Las Mineralizaciones Pb-Zn Asociadas a Rocas Carbonatadas en el Sector de Fuenteheridos, Huelva. *Stvd. Geol. Salmant. Vol. Esp.* 4, 7-15
- Fernández-Caliani, J.C., Timón, V., Rivera, M.B., Giráldez, I., Pérez-López, R. 2013. Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils. *Clay Miner.* 48, 529-541
- Filgueiras, A.V., Lavilla I., Bendicho, C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monitor.* 4, 823-857
- Florido, P., Quesada, C. 1983. Estado actual de conocimientos sobre el macizo de Aracena. III Reunión Grupo Ossa-Morena. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 8, 257-279
- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A. 1993. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391-4404
- Fuge, R., Glover, S.P., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T. 1991. Some observations on heavy metal concentrations in soils of the Mendip region of north Somerset. *Environ. Geochem. Health*, 13, 193-196
- Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., Romero, A. 2008. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of south-west Spain. *J. Geochem. Explor.* 98, 89-106
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E., Giráldez, I. 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl. Geochem.* 18, 409-421
- Galán, E., González, I., Romero A., Aparicio, P. 2014. A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. Application to a case study. *J. Soils Sed.* 14, 810-818

- Gladney, E.S., Roelandts, I. 1990. Compilation of elemental concentration data for USGS geochemical exploration reference materials GXR-1 to GXR-6. *Geostandards Newslett.*, 14, 21-118
- Goinhas, A. 1971. Estudio geológico-económico preliminar dos jazigos de Zn/Pb da regio de Portel (Baixo Alentejo, Portugal). I Congreso Hispano-Luso-Americano de Geología Económica, Madrid-Lisboa. sec. 4, t. II, 621-64
- Gómez-Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E. 1999. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Anal. Chim. Acta* 399, 295-307
- Gruner J.W. 1934. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. *Am. Min.* 19, 557-575
- Guo, L.B., Gifford, R.M. 2002. Soil carbon stocks and land use change: A meta analysis. *Global Change Biol.* 8, 345-360
- Gupta, S.K., Vollmer, M.K., Krebs, R. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudototal heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Sci. Total Environ.* 178, 11-20
- He, Q., Ren, Y., Mohamed, I., Ali, M., Hassan, W., Zeng F. 2013. Assessment of trace and heavy metal distribution by four sequential extraction procedures in a contaminated soil. *Soil Water Res.* 2, 71-76
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E. 2003. Classification, genesis, and exploration guides for non-sulfide zinc deposits. *Econ. Geol.* 98, 685-714
- Hooda, P. 2010. *Trace Elements in Soils*. Blackwell, Oxford
- Houba, V.J.G., Lexmond, Th.M., Novozamsky, I., Van Der Lee, J.J. 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *Sci. Total Environ.* 178, 21-28
- Houba, V.J.G., Temminghoff, E.J.M., Gaikhorst, G.A., Van Vark, W., 2000. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Commun. Soil Sci. Plant* 31, 1299-1396

- INGEMISA, 1980. Exploración minera en el área comprendida entre Castaño del Robledo y Fuenteheridos. IGME, Documento inédito nº 10.695, 112 pp
- INGEMISA, 1983. Exploración mediante sondeos de las mineralizaciones Cu-Pb-Zn de la banda comprendida entre Aracena y Los Marines. Memoria y Planos. IGME, Documento inédito nº 10.876, 17 pp
- IUSS Working Group WRB. 2015. Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Actualización 2015. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos, 106. FAO, Roma
- Jackson, T.A. 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 93-205
- Jacobson, A.R., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S. 2005. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191-205
- Jacquat O., Voegelin A., Villard A., Marcus M.A., Kretzschmar R. 2008. Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 5037-5054
- Jacquat O., Voegelin A., Juillot F., Kretzschmar R. 2009a. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 5554-5571
- Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R. 2009b. Local coordination of Zn in hydroxy-interlayered minerals and implications for Zn retention in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 348-363
- Jacquat O., Voegelin A., Kretzschmar R. 2009c. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 5256-5272
- Jelinski, N.A., Kucharik, C.J. 2009. Land-use effects on soil carbon and nitrogen on a U.S. Midwestern floodplain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 217-225
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T.P., Benedetti M., Galois L., Calas G., Brown G.E. Jr. 2003. Occurrence of Zn/Al hydrozincite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am.*

- Min. 88, 509-526
- Jung, M.C., Thornton, I. 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead–zinc mine Korea. *Appl. Geochem.* 11, 53-59
- Junta de Andalucía. 2004. Estudio de Elementos Traza en los Suelos de Andalucía. www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Suelo.pdf
- Junta de Andalucía. 2005. Mapa de Suelos de Andalucía a escala 1:400.000. Consejería de Medio Ambiente
- Junta de Andalucía. 2015. Decreto 18/2015, de 27 de enero, por el que se aprueba el Reglamento que regula el régimen aplicable a suelos contaminados. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, BOJA, 38, 28-64
- Junta de Andalucía. 2017. Guía de Evaluación de Riesgos para la Salud Humana en Suelos Potencialmente Contaminados. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, 164 pp.
- Kabata-Pendias, A. 2011. Trace Elements in Soils and Plants (4th Edition) CRC Press, Boca Raton
- Kahle, M., Kleber, M., Reinhold, J. 2002. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. *Geoderma* 109, 191-205
- Kierczak, J., Pedziwiatr, A., Waroszewski, J., Modelska, M. 2016. Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate. *Geoderma*, 268, 78-91
- Kelepertzis, E., Stathopoulou, E. 2013. Availability of geogenic heavy metals in soils of Thiva town (central Greece). *Environ. Monit. Assess.* 185, 9603-9618
- Kim, R.Y., Yoon, J.K., Kim, T.S., Yang, J.E., Owens, G., Kim, K.R. 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation - a critical review. *Environ. Geochem. Health* 37, 1041-1061
- Li, Z., Ma, Z., Van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., Huang, L. 2014. A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 468-469, 843-853

- Lindsay, W.L., Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 421-428
- López, M., González, I., Romero, A. 2008. Trace elements contamination of agricultural soils affected by sulphide exploitation (Iberian Pyrite Belt, SW Spain). *Environ. Geol.* 54, 805-818
- Loska, K., Wiechula, D., Korus, I. 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environ. Int.* 30, 159-165
- Lottermoser, B. 2002. Exposure assessment of naturally metal enriched topsoils, Port Macquarie, Australia. *Environ. Geochem. Health* 24, 183-190
- Madejón, E., Madejón, P., Burgos, P., Pérez de Mora, A., Cabrera, F. 2009. Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: a 4-year field study. *J. Hazard. Mater.* 162, 931-938
- Madejón, P., Barba-Brioso, C., Lepp, N.W., Fernández-Caliani, J.C. 2011. Traditional agricultural practices enable sustainable remediation of highly polluted soils in southern Spain for cultivation of food crops. *J. Environ. Manag.* 92, 1828-1836
- Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Hargé J.C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J.L., Chateigner D., Lamble G.M. 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* 300, 289-343
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Lanson B. 2004. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2467-2483
- Mathieson, A.M., Walker G.F. 1954. Crystal structure of magnesium vermiculite. *Am. Min.* 39, 231-255
- Mattigod, S.V., Sposito, G., Page, A.L. 1981. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: Dowdy, R.H., Ryan, J.A., Volk, V.V., Baker, D.E. (Eds.), *Chemistry in the Soil Environment*. Am. Soc. Agronomy & Soil Sci. Soc. Am. pp. 203-221
- Matos de, A.T., Fontes, M.P.F., Costa da, L.M., Martinez, M.A. 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Pollut.* 111, 429-435

- Meers, E., Du Laing, G., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F.M.G., Verloo, M.G. 2007. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma* 141, 247-259
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. 1960. Iron oxides removal from soils and clays by dithionate citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Min. Proc. 7th National Conference Clays & Clay Minerals*, Pergamon, London, pp. 317-327
- Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M. 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environ. Pollut.* 145, 121-130
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York
- Morgan, R. 2013. Soils, heavy metals and human health. In: Brevik, E.C., Burgess, L.C. (Eds.), *Soils and Human Health*. CRC Press, Boca Raton
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118
- Ni, S., Ju, Y., Hou, Q., Wang, S., Lui, Q., Wu, Y., Xiao, L. 2009. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process. *Prog. Nat. Sci.* 19, 1133-1139
- Novozamsky, I., Lexmond, Th.M., Houba, V.J.G. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 47-58
- Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J. 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*, 95, 247-266
- Pansu, M., Gautheyrou, J. 2006. *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, Berlin
- Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T. 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56, 63-77
- Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Eijsackers, H.J.P., Allen, H.E. 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 37, 163-172

- Perdew J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868
- Pérez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta*, 360, 35-41
- Pinedo Vara, I. 1963. *Piritas de Huelva. Su historia, Minería y Aprovechamiento.* Summa, Madrid
- Plumlee, G.S. 1994. Environmental geology models of mineral deposits. *Soc. Econ. Geol., Newslett.*, 16, 5-6
- Post, W.M., Kwon, K.C. 2000. Soil carbon sequestration and land-use change: processes and potential. *Global Change Biol.* 6, 317-327
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernández, E., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.*, 32, 2054-2066
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. 2004. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta* 504, 217-226
- Quevauvillier, P., Lachica, M., Barahona, M., Gómez, A., Rauret, G., Muntau, H. 1998. Certified reference material for the quality control of EDTA and DTPA extractable trace metal contents in calcareous soils (CRM 6000). *Fres. J. Anal. Chem.* 360, 505-511
- Quevauvillier P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fres. J. Anal. Chem.* 349, 808-814
- Ramos-Miras, J.J., Díaz-Fernández, P., San José-Wery, A., Rodríguez-Martín, J.A., Roca, N., Bech, J., Roca-Pérez, L., Boluda, R., Gil, C. 2014. Influence of parent material and soil use on arsenic forms in soils: A case study in the Amblés Valley (Castilla-León, Spain). *J. Geochem. Explor.* 147B, 260-267
- Rao, C.R.N., Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F. 2008. A review of the different methods

- applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soil and related materials. *Water Air Soil Pollut.* 189, 291-333
- Rapant, S., Salminen, R., Tarvainen, T., Krcmova, K., Cveckova, V. 2008. Application of a risk assessment method to Europe-wide geochemical baseline data. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 8, 291-299
- Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46, 449-455
- Reeder, R.J., Schoonen M.A., Lanzirotti, A. 2006. metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. *Rev. Mineral. Geochem.* 64, 59-113
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1-16
- Reis, A.P., Patinha, C., Ferreira da Silva, E., Sousa, A.J. 2012. Metal fractionation of cadmium, lead and arsenic of geogenic origin in topsoils from the Marrancos gold mineralisation, northern Portugal. *Environ. Geochem. Health* 34, 229-241
- Rich, C.I. 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Min.* 16, 15-30
- Rieuwerts, J.S., Ashmore, M.R., Farago, M.E., Thornton, I. 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Sci. Total Environ.* 366, 864-875
- Rimstidt, J.D., Vaughan, D.J. 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 873-880
- Rinklebe, J., Shaheen, S.M. 2014. Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-Step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the central Elbe river, Germany. *Water Air Soil Pollut.* 225, 2039-2059
- Rivera, M.B. 2010. Fraccionamiento geoquímico de elementos traza potencialmente tóxicos en suelos de la Sierra de Aracena (Huelva). Trabajo Fin de Máster, Univ. Huelva (inédito), 51 pp
- Rivera, M.B., Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, M.I. 2015. Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the

- Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). *Geoderma* 259-260, 164-173
- Rivera, M.B., Giráldez, M.I., Fernández-Caliani, J.C. 2016. Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk?. *Sci Total Environ.* 560-561, 254-265
- Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferreira da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Römken, P.A.F.M. 2010a. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: part I – the role of key soil properties in the variation of contaminant's reactivity. *Chemosphere* 81, 1549-1559
- Rodrigues, S.M., Henriques, B., Ferreira da Silva, E., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Groenenberg, J.E., Römken, P.A.F.M. 2010b. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of 20 potentially toxic elements in soils: part II - solid-solution partitioning relationships and ion activity in soil solutions. *Chemosphere* 81, 1560-1570
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J., Rincón, J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *J. Environ. Manag.* 90 1106-1116
- Römken, P.F.A.M., Guo, H.Y., Chu, C.L., Liu, T.S., Chiang, C.F., Koopmans, G.F. 2009. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *J. Soils Sed.* 9, 216-228
- Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rodríguez, L., Rincón, J. 2009. Assessment of metal availability in soils from a Pb-Zn mine site of south-central Spain. *Soil Sediment Contam.* 18, 619-641
- Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M. 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 382, 317-327
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.* 22, 152-159
- Sáinz-Díaz, C.I., Timón, V., Botella, V., Artacho, E., Hernández-Laguna, A. 2002.

- Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distributions in pyrophyllite, illite, and smectite. *Am. Min.* 87, 958-965
- Salminen, R. (Ed.) 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps.* Geological Survey of Finland. www.gtk.fi/publ/foregsatlas
- Salminen, R., Gregorauskiene, V. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Appl. Geochem.* 15, 647-653
- Salminen, R., Tarvainen, T. 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Expl.* 60, 91-98
- Sánchez-Gómez, J. 1989. *De Minería, Metalurgia y Comercio de Metales. La Minería no Férrica en el Reino de Castilla 1450-1610.* Ediciones Univ. Salamanca
- Santiago-Martín, A., Vaquero C., Valverde, I., Quintana, J.R., González-Huecas, C., Lafuente, A.L., Vázquez de la Cueva, A. 2016. Impact of vineyard abandonment and natural recolonization on metal content and availability in Mediterranean soils. *Sci. Total Environ.* 551-552, 57-65
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F. 2007. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66, 258-266
- Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., Pfister, S., Roberts, D.R. 2002. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5021-5028
- Schermerhörn, L.J.G. 1982. Framework and evolution of Hercynian mineralization in the Iberian Meseta. *Com. Serv. Geol. Portugal*, 68, 91-140
- Smith, K.S. 2007. Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments. *Rev. Eng. Geol.* 17, 25-45
- Smith, K.S., Huyck, H.L.O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. In: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Rev. Econ. Geol.*, 6A, 29-70

- Soler J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. 2002. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* 14, 2745-2779
- Sparks, D.L. 2003. *Environmental Soil Chemistry* (2nd Ed.) Academic Press, San Diego
- Stigliani, W.M. 1988. Changes in valued capacities of soils and sediments as indicators of non-linear and time-delayed environmental effects. *Environ. Monit. Assess.* 10, 245-307
- Stigliani, W.M. (Ed.) 1991. *Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples*. International Institute for Applied Systems Analysis. Executive Report, 16. Laxenburg, Austria
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113, 111-120
- Tarazona, J.V., Fernández, M.D., Vega, M.M. 2005. Regulation of contaminated soils in Spain. A new legal instrument. *J. Soils Sed.* 5, 121-124
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blsson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 52, 45-53
- Timón, V., Sáinz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A. 2004. Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxyl groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Phys. Chem. Min.* 31, 475-486
- Tornos, F., Inverno, C.M.C., Casquet, C., Mateus, A., Ortiz, G., Oliveira, V. 2004. The metallogenic evolution of the Ossa-Morena Zone. *J. Iber. Geol.*, 30, 143-181
- Unamuno, V.I.R., Meers, E., Du Laing, G., Tack, F.M.G. 2009. Effect of physicochemical soil characteristics on copper and lead solubility in polluted and unpolluted soils. *Soil Sci.* 174, 601-610
- Ure, A.M. 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.* 178, 3-10
- USEPA, 1986. Cation-exchange capacity of soils (sodium acetate). Test method 9081. www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9081.pdf

- USEPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A) EPA/540/1-89/002. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC
- USEPA, 2011. Exposure Factors Handbook 2011 Edition. EPA/600/R-09/052F, 2011. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC
- Vahedi-Faridi A., Guggenheim S. 1999. Structural study of mono-methylammonium and dimethylammonium-exchanged vermiculites. *Clays Clay Min.* 47, 338-347
- Vázquez, F. 1972. Génesis de la mina María Luisa, La Nava (Huelva, España). Una mineralización zonada. *Bol. Geol. Min.* 83, 377-386
- Vega, F.A., Andrade, M.L., Covelo, E.F. 2010. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: comparison of linear regression and tree regression analyses. *J. Hazard. Mater.* 174, 522-533
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L., Marcet, P. 2004. Relationship between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Anal. Chim. Acta*, 524, 141-150
- Velde, B., Peck, T. 2002. Clay mineral changes in the Morrow experimental plots, University of Illinois. *Clays Clay Min.* 50, 364-370
- Verweij, W. 2015. Chemical Equilibria in Aquatic Systems (CHEAQS) Next 2015.3. www.cheaqs.eu
- Voegelin, A., Jacquat, O., Pfister, S., Barmettler, K., Scheinost, A.C., Kretzschmar, R. 2011. Time-dependent changes of zinc speciation in four soils contaminated with zincite or sphalerite. *Environ. Sci. Technol.* 45, 255-261
- Walker, G.F. 1955. The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Min.* 4, 101-115
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., Xie, C. 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Sci. Total Environ.* 341, 159-172
- Yin, K., Hong, H., Churchman, G.J., Li, R., Li, Z., Wang, C., Han, W. 2013. Hydroxy-interlayered vermiculite genesis in Jiujiang late Pleistocene red earth sediments and significance to climate. *Appl. Clay Sci.* 74, 20-27

- Zdruli, P., Jones, R.J.A., Montanarella, L. 2004. Organic matter in the soils of southern Europe. European Soil Bureau Technical Report, EUR 21083 EN, Luxembourg
- Zeien, H., Brümmer, G.W. 1989. Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden. Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges. 59, 505-510
- Zhou, P., Amarasekera, J., Solin, A., Mahanti, S.D., Pinnavaia, T.J. 1993. Magnetic properties of vermiculite intercalation compounds. Phys. Rev. B, 47, 486-493
- Zhou, J.M., Dang, Z., Cai, M.F., Liu, C.Q. 2007. Soil heavy metal pollution around the Dabaoshan mine, Guangdong Province, China. Pedosphere 17, 588-594

ANEXO

ANEXO

Los artículos que forman parte del capítulo “Anexo” han sido retirados de la tesis debido a restricciones relativas a los derechos de autor. En sustitución del artículo ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista, y resumen.

-Rivera, M.B., Fernández Caliani, J. C., Giráldez, M.I. (2015). Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). *Geoderma*, 259-260, 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.06.009>

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU)

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.06.009>

RESUMEN:

The chestnut grove soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain) are a striking example of geoavailability and pedochemical enrichment with geologically-sourced trace elements, notably Zn, Pb, Ag and Cd, but also As, Sb, Cu and Tl. The data from this study provide evidence that such metal(loid)s were originally bound to reactive sulphides (pyrite, sphalerite and galena) and Ag–Sb–(Pb) sulfosalts residing in the soil parent rock. At the early stages of weathering, these geoavailable elements were easily liberated from the mineralised bedrock through oxidative dissolution reactions, and then transferred to the soil, thus reaching anomalously high concentrations. The most extreme amounts of Zn (12–26 g kg⁻¹), Pb (> 5 g kg⁻¹), As (346 mg kg⁻¹), Cd (319 mg kg⁻¹), Cu (197 mg kg⁻¹), Ag (154 mg kg⁻¹), Sb (109 mg kg⁻¹), and Tl (82 mg kg⁻¹) were measured in soils developed over carbonate-hosted sulphide occurrences and their related gossan outcrops. When compared to the regional pedogeochemical baseline, the soils are largely enriched with all the elements analysed, except Co, Cr and Ni, yielding concentration factors particularly high for Zn (50.8), Cd (49.3), Ag (30.6), Sb (22.5), and Pb (20.8), and geo-accumulation indices that consistently point to strong geogenic contamination. The pedochemical enrichment may be reasonably attributed to the combined result of precipitation as a solid phase (e.g., Zn-vermiculite, hemimorphite, hydrozincite, and plumbogummite) and specific adsorption by soil constituents, mainly organic matter and iron oxy-hydroxides. The survey area can be considered as a hot spot in terms of both valuable metal prospecting and environmental concern. Although the soil acted as a natural sink for lithogenic trace elements, it could eventually turn into a source of potentially hazardous contaminants in response to future land-use changes and biogeochemical alterations.

-Rivera, M.B., Giráldez, M.I., Fernández Caliani, J.C. (2016). Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk? *Science of The Total Environment*, 560-561, 254-265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.029>

Enlace al texto completo del artículo (solo para miembros de la UHU):

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.029>

RESUMEN:

Soil developed on mineralised bedrock areas of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain) is geochemically characterised by naturally high levels of heavy metals and metalloids (notably Zn, Pb, Ag and Cd, but also As, Sb, Cu and Tl). To assess environmental availability, geochemical speciation and potential health risk of such geogenic trace elements, 24 randomly selected soil samples were subjected to one-step extraction procedures (0.01 M CaCl₂ and 0.05 M EDTA), aqueous speciation modelling, and site-specific risk analysis. Metal fraction available for plant uptake or leaching to groundwater was found to be negligible (< 1%) due to the low activity of dissolved and exchangeable ions in soil solution, as predicted from the CaCl₂ extracts. Based on modelling calculations, free metal ions, primarily Cd²⁺ and Zn²⁺, were the dominant species in solution over the soil pH range of 5.8 to 7.8. For most metals, the EDTA-extractable fraction generally accounted for < 5% suggesting that a limited reservoir of trace elements, mainly bound to Fe oxy-hydroxides, could be potentially available. The results of the health risk assessment for ingestion exposure to groundwater affected by soil leaching revealed that the hazard quotients of heavy metals are within the acceptable risk level. The cumulative hazard index (HI = 0.55) fell below the regulatory threshold value of 1.0, even in the worst-case scenario being evaluated, leading to the conclusion that no toxic effects are expected to humans under the conditions and assumptions of the assessment.

Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils

J. C. FERNÁNDEZ-CALIANI^{1,2,*}, V. TIMÓN³, M. B. RIVERA¹,
I. GIRÁLDEZ⁴ AND R. PÉREZ-LÓPEZ¹

¹ Department of Geology, University of Huelva, 21071-Huelva, Spain, ² Center for Research in Sustainable Chemistry (CIQSO), University of Huelva, 21071-Huelva, Spain, ³ Andalusian Institute of Earth Sciences, Spanish Research Council-University of Granada, 18100-Armilla, Granada, Spain, and ⁴ Department of Chemistry and Materials Sciences, University of Huelva, 21071-Huelva, Spain

(Received 14 January 2013; revised 16 April 2013; Editor: Juan Cornejo)

ABSTRACT: This paper provides evidence of appreciable amounts of Zn (up to 0.52 a.p.f.u.) residing in the crystal structure of trioctahedral vermiculite; the results were obtained by a combination of experimental methods (X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectrometry, electron microprobe analysis and selective chemical extractions) and theoretical studies based on density functional theory (DFT). Vermiculite occurs in size fractions ranging from 10 to 40 μm of near-neutral soils naturally enriched in Zn (up to 8110 mg kg^{-1}) due to the weathering of carbonate-hosted Zn-Pb deposits in SW Spain. Zinc was partitioned among the various pedogenic phases during soil formation, but the larger part (>80%) was concentrated in the residual silicate fraction. The soil exchangeable Zn pool was found to be virtually negligible. The DFT calculations support the hypothesis that the role of vermiculite is an effective sink for geogenic Zn; this is consistent, in terms of energetic stability, with the assumption that most Zn is structurally bound in octahedral sheets rather than in the interlayer exchange sites. The findings conclusively indicate that the potential mobility of Zn should remain low under the present soil conditions.

KEYWORDS: zinc, vermiculite, soil, geogenic enrichment, metal partitioning, selective chemical extractions, density functional theory.

Metals released from weathering of sulfide-bearing rocks and mineralized veins may be accumulated in near-surface environments through different retention mechanisms (e.g. Evans, 1989), providing exceptionally high metal concentrations of geogenic origin. It is recognized that layered minerals are efficient sinks for metals in soils and sediments. Studying the uptake mechanisms of metals on clays in pristine soils may provide valuable information

about the long-term fate of such potentially hazardous elements, and also support the optimization of remediation strategies for contaminated soils (Jacquat *et al.*, 2009a).

Recent spectroscopic studies on the speciation of metals in pristine and contaminated soils have shown that the formation of layered minerals, such as hydroxides, layered double hydroxides (LDH) and phyllosilicates may be a relevant sequestration mechanism (Manceau *et al.*, 2000, 2004; Scheinost *et al.*, 2002; Juillot *et al.*, 2003; Jacquat *et al.*, 2008, 2009a,b; Voegelin *et al.*, 2011). In soils derived from weathered Zn-sulfide ore deposits, a variety of Zn-rich phyllosilicates have been

* E-mail: caliani@uhu.es

DOI: 10.1180/claymin.2013.048.3.09

identified, including Zn-kerolite, fraipontite (Zn-serpentine), sauconite (Zn-smectite), baileychlore (Zn-chlorite), and hydroxy-interlayered minerals (vermiculites and smectites) (Jacquat, 2008, and references therein).

In phyllosilicates, Zn may be incorporated in, or sorbed on, the octahedral sheet or a hydroxy-Al sheet in the interlayer region (Manceau *et al.*, 2004). Specific sorption of Zn in the interlayer of hydroxy-interlayered vermiculite (HIV) is an important Zn uptake mechanism in acid soils exposed to frequent wetting and drying cycles and with low organic matter content (Rich, 1968; Yin *et al.*, 2013) that are too acidic to retain Zn by formation of inner-sphere sorption complexes or layered double hydroxides (Scheinost *et al.*, 2002). However, HIV does not allow for the accumulation of high levels of Zn in response to continued Zn input into soils due to its limited sorption capacity (Jacquat *et al.* 2008, 2009b,c).

In this paper, we have investigated vermiculitic soils with geogenically elevated metal contents in order to assess the role of vermiculite in Zn sequestration during soil development, and its environmental implications for long-term metal retention. The key objectives were: (1) to ascertain the geochemical partitioning and reactivity of Zn in soil; and (2) to elucidate the dominant residence site for Zn within the vermiculite structure.

MATERIALS AND METHODS

Sampling and sample pre-treatment

The samples studied came from unpolluted chestnut grove soils located in the central part of the Aracena and Picos de Aroche Natural Park, in Huelva province (SW Spain). In this area, the soils derived from a Lower Cambrian sequence of metavolcanic and carbonate rocks, host stratabound Pb-Zn-Ag deposits with sphalerite, galena and pyrite being the dominant ore minerals (Fernández-Caliani *et al.*, 1989; Arribas *et al.*, 1990). As a result of intensive chemical weathering of the sulfide-bearing parent rocks, the soils have been naturally enriched in Zn and other potentially toxic elements (Galán *et al.*, 2008).

Five profiles were selected to represent the geogenically Zn-rich soils in the area, classified as Eutric Cambisols according to Junta de Andalucía (1989). Their topsoil samples (0–20 cm depth) were collected using an Edelman auger and

immediately transferred to plastic bags. The soil samples were air-dried at room temperature, gently crushed to break aggregates, homogenised, and then passed through a 2 mm stainless-steel sieve for determining soil properties (texture, pH, Eh and electrical conductivity) and for chemical extractions. Aliquots of the sieved material were ground in an agate mortar to recover the <63 µm grain-size powder for mineralogical and chemical analyses. The clay fraction (<2 µm) was extracted from the whole sample after dispersion in deionised water and centrifugation. The soil samples were also mounted in epoxy, polished and carbon-coated for electron microscope examination and electron probe microanalysis.

Chemical extraction methods

Geochemical partitioning and reactivity of Zn in soil materials were investigated using single and sequential extractions. Two commonly used single-reagent extraction tests with 1 M MgCl₂ and with 1 M NH₄OAc were applied to assess the exchangeable and weakly adsorbed fraction of Zn (Ure, 1996). An aliquot of each air-dry soil sample was subjected to chemical extraction by shaking for 1 h with both neutral salt solutions at a soil:solution ratio of 1:10 (w/v). The single extraction procedure was repeated three times for each soil sample.

The sequential extraction scheme proposed by the European Standards, Measurements and Testing (SM&T) Program, formerly the Community Bureau of Reference (BCR), was applied for Zn partitioning among three operationally-defined geochemical fractions (acid soluble/exchangeable, reducible and oxidizable). Experimental details are provided in Quevauviller *et al.* (1994). The conventional BCR method was modified at each stage, applying ultrasonic energy with a Sonopuls ultrasonic homogenizer fitted with a HF generator 2200, in order to accelerate the extraction process (Pérez-Cid *et al.*, 1998). The selective extractions were conducted in stoppered polyethylene centrifuge tubes at room temperature. Between each successive extraction, separation was achieved by centrifugation at 5000 rpm for 10 min. The supernatant was then removed with a Pasteur pipette and stored at 4°C until analysis; the residue was washed with deionised water.

The Zn concentration in the residual fraction (i.e. the metal content structurally bound in silicates) was determined after multi-acid digestion of the

residue with a mixture of $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HCl-HF}$ that ensured dissolution of the entire sample. All digestions and sequential extractions steps were conducted in triplicate. The chemical extraction agents used in the sequential extraction procedure are summarized in Table 1. All the reagents were of analytical grade Suprapur quality, and ultrapure water obtained from a Milli-Q purifier system was used throughout the work.

Apparatus and instrumental conditions

Textural information was obtained by laser diffraction particle-size analysis, using a Malvern Mastersizer 2000 instrument. Soil reaction (pH), redox potential (Eh) and electrical conductivity (EC) were potentiometrically measured in the supernatant of a 1:2.5 (w/v) soil:deionized water suspension, after shaking for 15 min followed by a 30 min equilibration period.

Mineralogical analysis was carried out by powder X-ray diffraction (XRD) on a Bruker AXS D8-Advance diffractometer using Ni-filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation at 40 kV and 30 mA. Randomly oriented powders were scanned from 3 to 65° 2 θ with a step size of 0.02° and a counting time of 0.6 s per step. Oriented clay films were obtained from sedimentation of soil suspension onto glass slides and then analysed in the air-dried state (natural and Mg-exchanged) after ethylene glycol solvation (vapour at 60°C for 48 h) and after heating at 300°C and at 550°C for 2 h. The oriented aggregates were scanned from 1 to 30° 2 θ using a step size of 0.02° and a counting time of 1.2 s per step. The relative mineral abundance was semi-quantitatively estimated on randomly oriented powders (bulk mineralogy) and oriented aggregates (clay mineralogy) by empirical factors weighting the integrated

peak areas of distinctive reflections (Schultz, 1964; Biscaye, 1965).

The soil samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) on carbon-coated loose powder mounts, using a JEOL JSM-5410 instrument operated at 20 kV, and equipped with an energy dispersive X-ray (EDS) analytical system (Oxford Link ISIS).

Chemical analysis of major elements in bulk samples was done by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) with a Bruker AXS S4 Pioneer apparatus, using fused glass disks prepared with 1:10 proportion of sample:flux. Calibration curves were based on certified standard samples.

Electron probe microanalysis (EPMA) of selected vermiculite crystals was performed on a JEOL JXA-8200 SuperProbe equipped with four wavelength dispersive X-ray spectrometers (WDS), an EDS spectrometer and back-scattered (BSE) and secondary electron (SE) detectors. Quantitative chemical analysis was carried out by WDS using an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 20 nA, and a beam diameter of up to 5 μm . A combination of well-characterized minerals and synthetic materials was used as standard for calibration, and the conventional ZAF correction procedure was applied to the data.

The total concentration of Zn in bulk soil samples was determined by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) at the Activation Laboratories Ltd. (Canada), which is accredited to the ISO/IEC 17025 Quality System. The quality control method included the use of a reagent blank, certified reference materials and replicates. The average accuracy of the analytical data was $\pm 5\%$.

Concentrations of Zn extracted with MgCl_2 and NH_4OAc were measured, after centrifugation at

TABLE 1. Selective sequential extraction procedure (formerly BCR scheme, modified by Perez-Cid *et al.*, 1998), chemical extractants and conditions used in this study.

Fraction	Operational definition	Reagents and conditions	Sonication time
F1	Acid-soluble/exchangeable fraction	20 mL 0.11 M HOAc	7 min
F2	Reducible fraction	20 mL 0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2)	7 min
F3	Oxidizable fraction	10 mL H_2O_2 30% (w/v) (evaporated to 1–2 mL) 25 mL 1 M NH_4OAc	2 min 6 min
F4	Residual fraction	$\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HCl-HF}$ (evaporated to near dryness)	–

5000 rpm for 10 min, using a Varian SpectrAA 50B Atomic Absorption Spectrophotometer with air-acetylene flame. The source of radiation was a zinc hollow cathode lamp operating at 5 mA, which provided a 213.9 nm line with a spectral bandwidth of 1.0 nm. The analytical precision was better than 3% relative standard deviation (RSD).

Concentrations of Zn extracted in each sequential extraction step were analysed by ICP-OES at the University of Huelva. The instrument (Jobin Yvon Ultima 2 spectrometer) was calibrated using standard solutions. The analysis was repeated at two different wavelengths to check for any spectral

interference. The accuracy and precision of the measurements was better than 3% RSD.

Density functional theory calculations

To obtain quantitative comparison of experimental and theoretical results for geometry optimization density functional theory (DFT), a series of calculations was carried out using the SIESTA code (Soler *et al.*, 2002) within the generalized gradient approximation in the form of Perdew-Burke-Ernzerhof for the exchange-correlation functional (Perdew *et al.*, 1996). The ions were

TABLE 2. Physicochemical parameters, bulk chemical analysis (wt.% oxides) and semi-quantitative mineralogical composition (wt.%) of the soil samples.

Samples	FH-4a	FH-5a	FH-6	Fh-8a	FH-23
Physicochemical parameters					
pH	6.4	6.4	6.9	7.6	7.8
Eh (mV)	438	473	412	390	412
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	72.5	96.4	84.7	77.0	58.5
Chemical composition (wt.%)					
SiO ₂	53.69	50.34	54.65	42.49	60.42
TiO ₂	0.25	0.41	0.85	0.56	0.49
Al ₂ O ₃	6.63	6.88	13.07	11.56	13.73
Fe ₂ O ₃	21.73	18.01	9.10	14.17	9.71
MnO	1.34	1.56	0.59	0.84	0.67
MgO	2.16	2.73	6.51	8.33	2.78
CaO	0.34	0.24	1.58	4.44	0.34
Na ₂ O	0.07	0.10	0.31	0.23	0.38
K ₂ O	1.24	2.37	2.43	2.30	2.54
P ₂ O ₅	0.10	0.11	0.13	0.13	0.09
BaO	0.97	2.36	0.34	0.09	0.22
ZnO	0.96	0.68	0.32	1.01	0.32
LOI	9.9	10.8	10.3	13.2	8.3
Total	99.38	96.59	100.18	99.35	99.99
Mineral composition (wt.%)					
Quartz	+++	+++	+++	++	+++
Feldspars	+	+	+	+	++
Illite/muscovite	++	+++	+++	++	+++
Vermiculite	++	++	++	+++	++
Kaolinite	+	+	+	+	+
Talc	–	–	+	+	+
Hematite	+	+	–	+	–
Goethite	+	+	–	+	+
Amphibole	–	–	+	+	–
Dolomite	–	–	–	+	–
Baryte	–	+	–	–	–

+++ (>30%); ++ (10-30%); + (<10%); – not detected

described by norm-conserving atomic pseudopotentials generated using the Troullier-Martins scheme (Troullier & Martins, 1991). Wave functions were expanded in a plane-wave basis set up to an energy cut-off of 300 Ry. The self-consistent field tolerance was set at 1×10^{-5} eV/atom. For structural optimization, Brillouin-zone integrations were performed using a $2 \times 1 \times 1$ Monkhorst-Pack grid (Monkhorst & Pack, 1976) giving one k-point which is sufficient due to the large size of the unit cell. The Materials Studio 6.0 software was used to visualize the results (Materials Studio Modeling, 2010).

The simulation lattice was set to periodic boundary conditions in order to reproduce the infinite space. Full variable-cell geometry optimization was conducted for each configuration in order to reduce the external pressure due to the substitution and to characterize the most stable structure. Atoms and water molecules in the structure were allowed to relax to the lowest energy configuration. Due to the compromise between calculation accuracy and computational time for large cells with around 400 atoms and eight different atomic species, the convergence criteria in equilibrium geometries were relaxed freely by the conjugate gradient method until the forces were less than 0.1 eV/\AA .

RESULTS AND DISCUSSION

Basic soil characterization

The soil samples were dark brown in colour (dominant hue: 10YR dry) and had a uniformly silty loam texture, with less than 10% of clay-sized particles. They are indicative of soils with near-neutral reaction ($\text{pH} = 6.4\text{--}7.8$), very low salinity level ($\text{EC} = 58\text{--}97 \mu\text{S cm}^{-1}$), and moderately oxidizing conditions ($E_h = 390\text{--}473 \text{ mV}$).

Soil minerals identified by XRD in all the bulk samples were quartz, feldspars, vermiculite, dioctahedral mica (illite/muscovite) and kaolinite (Table 2). In addition, some samples contained appreciable amounts of iron oxides (hematite and/or goethite) and a variety of accessory phases such as talc, amphibole, baryte and dolomite, inherited from the parent rocks.

The XRD patterns obtained from an oriented vermiculite-rich sample after Mg-saturation are shown in Fig. 1, revealing a series of sharp 00/ reflections (14.3 , 7.12 , 4.77 and 3.57 \AA) that have been attributed to basal spacings of vermiculite (Douglas, 1989), based on the following diagnostic criteria: (1) the $7.12/14.3 \text{ \AA}$ peak intensity ratio is very low ($0.25\text{--}0.30$); (2) upon glycolation no shift was observed in the angular position of the peaks; and (3) heating at 550°C (even after mild

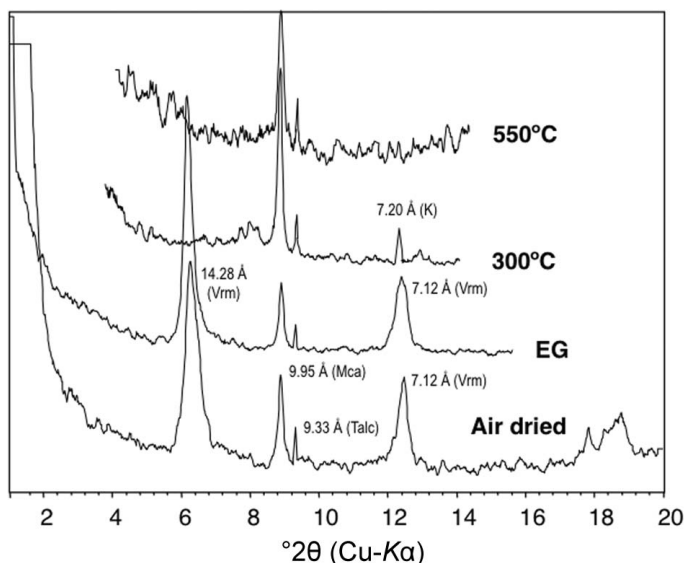


FIG. 1. Typical XRD patterns of oriented aggregates of the soil clays, showing the d -spacing after different treatments: untreated (air dried), solvation with ethylene glycol (EG), heated at 300°C and heated at 550°C . Mineral abbreviations: Vrm (vermiculite); Mca (mica); K (kaolinite).

heating to 300°C) caused a contraction of the basal spacing from 14.3 Å to ~10 Å. The effects of these treatments indicate that smectite and chlorite are not present in the samples, at least in any noticeable amount, and that there is no evidence for aluminium hydroxy-interlayered forms of either vermiculite or smectite (Barnhisel & Bertsch, 1989; Meunier, 2007). The 14.3 Å peak showed a narrow full width at half maximum (FWHM = 0.23–0.27° 2 θ) suggesting a well-ordered vermiculite mineral (Bortoluzzi *et al.*, 2008).

The chemical composition of major elements is dominated by Si, Al, Fe, Mg and K, clearly reflecting the mineral composition of the soils (Table 2). However the most remarkable result is that all the samples showed elevated Zn contents (0.33–1.01% ZnO), with maximum values (8110 mg kg⁻¹) exceeding by up to two orders of magnitude the regional soil geochemical baseline (Galán *et al.*, 2008), and within the range of values above which ecotoxicity is considered possible (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Geochemical partitioning of Zn in soil

The concentrations of Zn determined by single extractions with MgCl₂ and with NH₄OAc varied in the range 4.2–59.6 mg kg⁻¹ and 2.1–27.1 mg kg⁻¹ respectively (Table 3), accounting for less than 1.1% of the total Zn content in all the samples. MgCl₂ and NH₄OAc are the most widely employed

reagents for leaching the exchangeable fraction (Filgueiras *et al.*, 2002). Accordingly, the exchangeable and weakly adsorbed fraction of Zn can be considered to be practically negligible, despite the multiple sorption sites of vermiculite for Zn retention via cation exchange mechanisms.

The amounts of Zn sequentially extracted from the samples studied are shown in Table 3 and their relative portions in the operationally defined fractions are depicted graphically in Fig. 2. The sum of the metal concentrations extracted at each step agreed well with the total digestion results. The recoveries were satisfactory (92–107%).

The results from the sequential extraction procedure showed systematic trends in Zn extractability. More than 80% of the total concentration of Zn present in the soil samples remained in the residual fraction (F4). This suggests that most Zn is tightly bound to the silicate phases of the crystal structure. The proportion of Zn associated with reducible soil components (F2), such as amorphous or crystalline Fe oxy-hydroxides, accounted for up to 10%. The remaining Zn was almost evenly fractionated into the oxidizable (bound to organic ligands) and the acid-soluble/exchangeable fractions. In fact, a minor percentage of Zn (<5%) was bonded to ion-exchange sites of soil particles, in agreement with the findings from the single extractions, except for the sample FH-8a in which the readily extractable Zn accounted for 7.5% due to the occurrence of carbonates (acid-soluble phase).

TABLE 3. Total concentration of Zn in soil samples, and mean concentrations of Zn extracted by single and sequential chemical extractions. All values are expressed in mg kg⁻¹.

Samples	FH-4a	FH-5a	FH-6	FH-8a	FH-23
Total concentration in soil	7680	5540	2640	8110	2630
Single extractions					
1 M MgCl ₂	26.4±2.3	59.6±5.3	3.3±0.0	17.5±0.1	4.2±0.8
1 M NH ₄ OAc	11.5±0.5	21.4±1.2	0.6±0.0	27.1±2.2	2.1±0.1
Sequential extraction					
F1 (acid soluble/exchangeable)	195±4.0	295±11	8.2±0.3	623±25	69±4.5
F2 (reducible)	572±23	610±21	21±1.2	334±58	135±8
F3 (oxidizable)	254±30	265±19	10±0.7	30±4.6	49±1.0
F4 (residual)	7032±75	4797±93	2383±21	7305±40	2494±145
Σ (F1+F2+F3+F4)	8053	5967	2422	8292	2747
Recovery (%)	104	107	92	102	104

Vermiculite as an effective sink for Zn

Vermiculite usually occurs in the silt particle-size fraction of the soil, as partly pseudo-hexagonal plates ranging in size from 10 to 40 μm (Fig. 3). SEM-EDS analysis revealed that Zn is hosted mainly in the crystal lattice of vermiculite. A typical EDS spectrum for these particles (Fig. 3b) shows the presence of Zn in detectable levels, which back-scatters electrons (BSE) strongly; hence vermiculite appears brighter in the BSE images (Fig. 3c). Colour-gradient qualitative elemental mapping obtained by WDS-EPMA showed that most of the Zn and Mg is extensively associated with vermiculite crystals, whereas Al and Fe are present mostly in dioctahedral mica and iron oxides, respectively (Fig. 4).

Quantitative EPMA analysis of vermiculite at particle scale (Table 4) confirmed that ZnO is present in concentrations between 2.05 and 9.11 wt.% ZnO. Three specimens with low (2.26% ZnO), medium (6.02% ZnO) and high Zn contents (9.11% ZnO) were selected for the crystal structure analysis. For each specimen, several computational models were used to evaluate the energy stability by considering three case studies: (1) with all Zn as exchangeable cation in the interlayer space; (2) with all Zn in octahedral sites replacing to some Mg ions; and (3) with varying proportions of Zn in both interlayer space and octahedral sheets.

The theoretical structural model used in our calculations is based on the geometry described by Vahedi-Faridi & Guggenheim (1999). It was supposed that hydrogen atoms were bound to

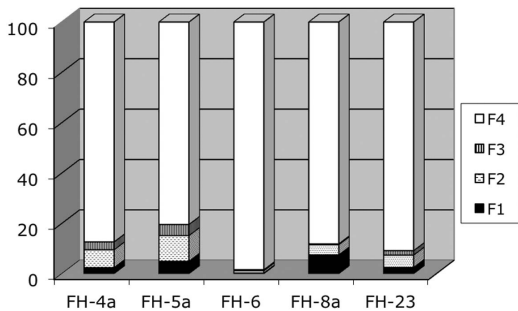


FIG. 2. Geochemical partitioning of Zn (extractable percent) among the fractions operationally-defined from the sequential extraction protocol: F1 (acid soluble/exchangeable); F2 (reducible); F3 (oxidizable); F4 (residual).

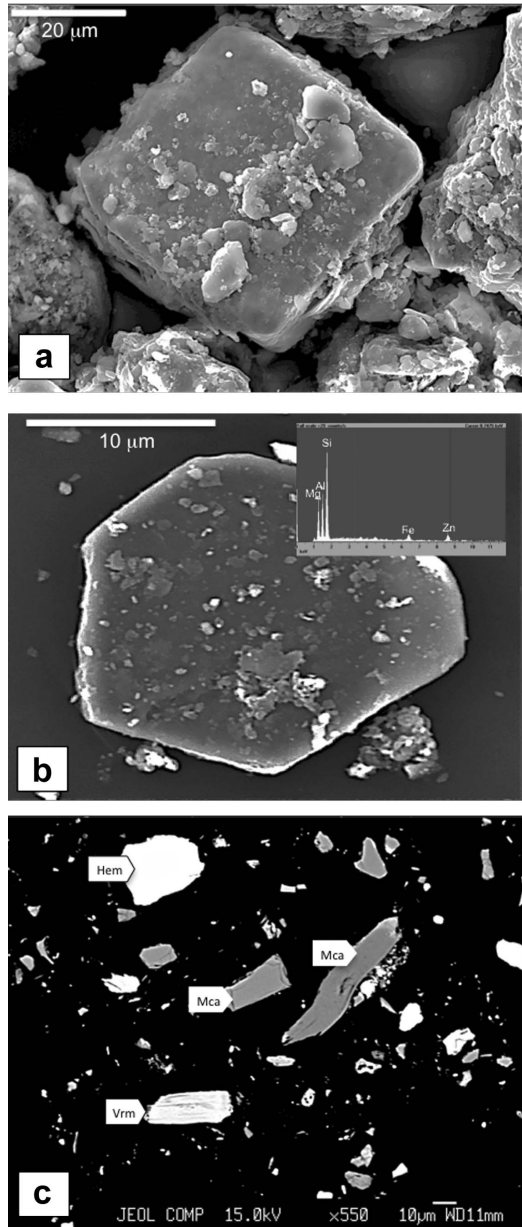


FIG. 3. Secondary electron images showing vermiculite flakes on hematite pseudomorph after pyrite cube (a) and a subeuhedral crystal of vermiculite along with its EDS spectrum (b), and back-scattered electron image (c) showing the contrast between Zn-vermiculite (brighter) and mica. Mineral abbreviations: Vrm (vermiculite); Mca (mica); Hem (hematite).

TABLE 4. Quantitative EPMA analysis (wt.% oxides) of selected vermiculite crystals, and structural formulas on the basis of 10 oxygen atoms and 2 hydroxyls per formula unit.

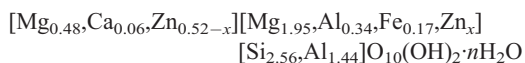
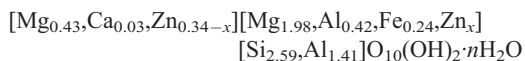
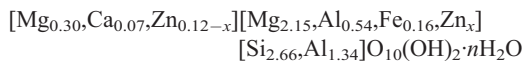
Analyses	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	35.98	31.89	36.01	33.19	33.64	32.38	32.96	35.19	33.26	35.77
Al ₂ O ₃	21.59	19.95	22.15	20.96	20.15	19.97	23.09	18.68	19.58	22.01
TiO ₂	0.32	0.36	0.63	0.58	0.28	0.77	0.50	0.37	0.19	0.27
FeO(t)	2.60	4.30	3.15	2.86	3.67	3.02	4.50	4.06	2.70	4.04
MgO	22.28	20.07	22.68	21.43	20.96	21.77	19.65	22.3	21.13	22.14
MnO	0.12	0.91	0.08	0.12	0.06	0.28	0.13	1.13	0.12	0.12
ZnO	2.26	5.07	2.05	8.37	6.02	6.48	3.57	2.24	9.11	1.61
CaO	0.90	0.62	0.87	0.72	0.38	0.35	0.77	0.81	0.43	0.63
Na ₂ O	0.07	0.16	0.15	0.14	0.12	0.14	0.11	0.08	0.17	0.04
K ₂ O	0.08	0.09	0.15	0.03	0.04	0.03	0.13	0.23	0.05	0.04
Total	86.20	83.42	87.92	88.4	85.32	85.19	85.41	85.09	86.74	86.67
Si	2.66	2.58	2.62	2.50	2.59	2.51	2.51	2.69	2.56	2.64
Al	1.34	1.42	1.38	1.50	1.41	1.49	1.49	1.31	1.44	1.36
Σ ^(IV)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Al	0.54	0.42	0.52	0.36	0.42	0.34	0.59	0.37	0.34	0.55
Ti	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01
Fe	0.16	0.28	0.19	0.16	0.24	0.20	0.29	0.26	0.17	0.25
Mn	0.01	0.06	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.07	0.01	0.01
Zn	0.12	0.29	0.11	0.42	0.34	0.37	0.20	0.13	0.52	0.09
Mg	2.15	1.93	2.15	2.02	1.98	2.03	1.87	2.15	1.95	2.09
Σ ^(VI)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mg	0.30	0.41	0.31	0.39	0.43	0.49	0.36	0.39	0.48	0.34
Ca	0.07	0.05	0.07	0.06	0.03	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06
Na	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Σ(interlayer)	0.37	0.47	0.40	0.46	0.47	0.56	0.44	0.47	0.55	0.41

oxygen atoms forming hydroxyl groups in octahedral sheets, and these positions were optimized. Moreover, two layers of water in the interlayer space were considered in this study for two reasons: first, this hydration state often occurs in vermiculites under natural conditions in soils (Zhou *et al.*, 1993); and second, this configuration implies a thickness of the structural unit in line with the XRD-measured basal spacing (~14.3 Å).

The composition of vermiculite was calculated on the basis of 10 oxygen atoms and 2 hydroxyls per formula unit (half unit cell content), and assuming all iron to be ferrous. Structural formulae (Table 4) show that Si varies between 2.50 and 2.69 apfu (atoms per formula unit) and the octahedral sheets contain mostly Mg (from 1.87 to 2.19 apfu), consistent with a high-charge trioctahedral vermiculite. The Zn content ranges from 0.09 to 0.52 apfu. The layer charge deficiency (0.7–1.0 per formula unit) is balanced

by hydrated exchangeable cations in the interlayer space, notably Mg and very minor amounts of Ca and Na.

The structural formulae of the three vermiculite crystals selected to perform the theoretical analysis were as follows:



where: x may range from 0 to total Zn content in each specimen; $x = 0$ for models with all Zn atoms in the interlayer space; $x =$ total Zn content for models with all Zn atoms in octahedral sites, and $0 < x <$ total Zn content for intermediate cases.

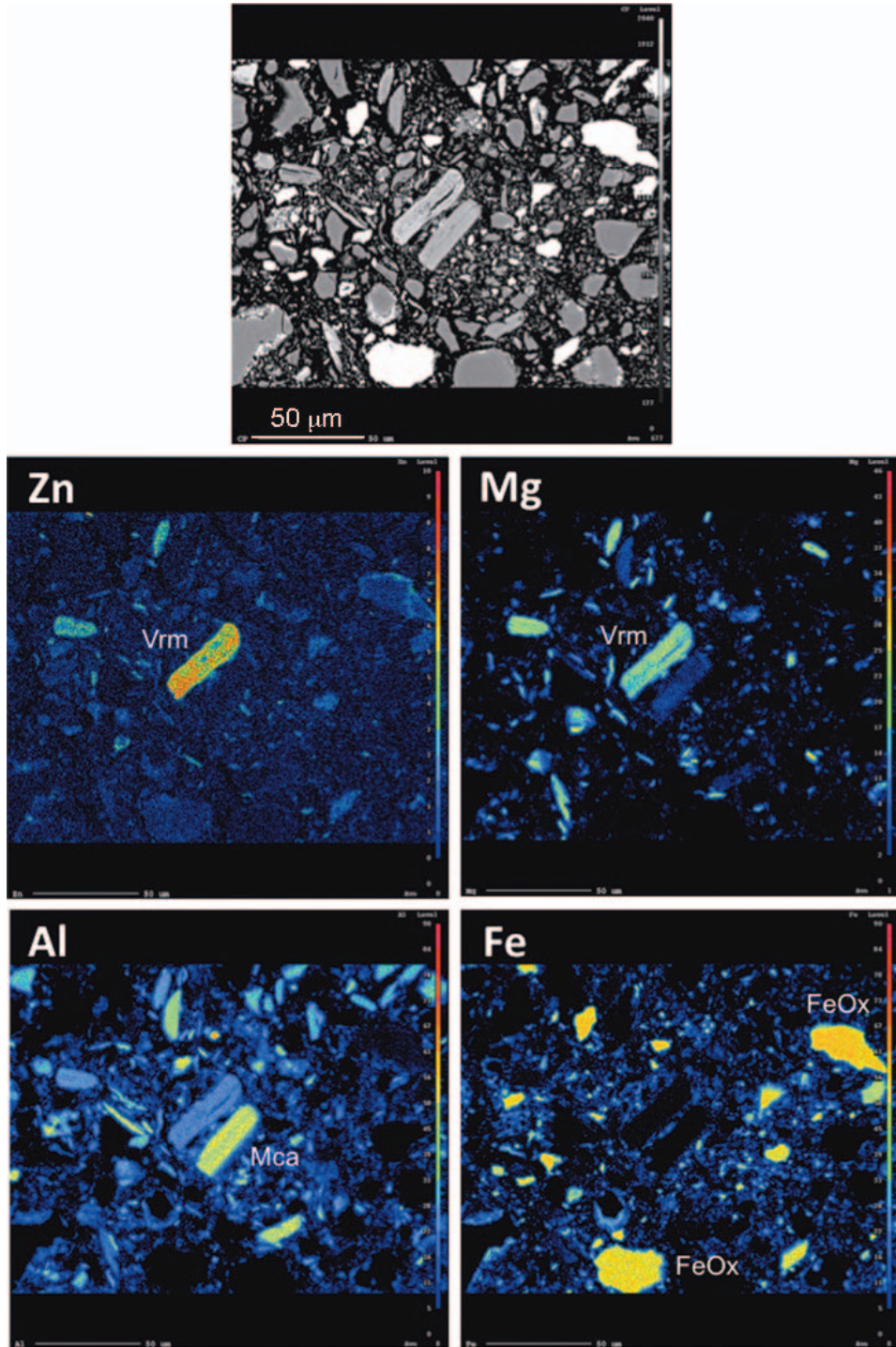


FIG. 4. Qualitative elemental mapping images showing the spatial distribution of Zn, Mg, Al and Fe in soil minerals. Mineral abbreviations: Vrm (vermiculite); Mca (mica); FeOx (iron oxides). The scale bars are 50 μm long.

TABLE 5. Crystal cell parameters for the models of vermiculite with one (model $_1V_{Zn}$), three (model $_3V_{Zn}$) and five (model $_5V_{Zn}$) atoms of Zn. Values obtained by other authors are shown for comparison.

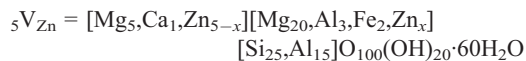
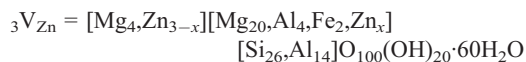
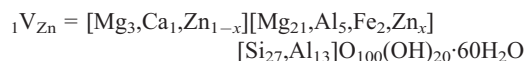
Model*	Zn-oct	Rates (%) Zn-int	a (Å)**	b (Å)**	c (Å)**	Angles (°) α, γ	β	Volume (Å ³)	Energy (eV)	ΔE (eV)**
$_1V_{Zn}^{1oct}$	100	0	26.89	9.35	15.03	90.4, 90.3	96.4	3755.65	-88474.7261	
$_1V_{Zn}^{1int}$	0	100	26.94	9.34	15.04	90.3, 90.3	96.4	3760.1	-88474.5064	0.22
$_3V_{Zn}^{3oct}$	100	0	27.08	9.35	14.92	90.90, 3	96.6	3756.65	-91343.4858	
$_3V_{Zn}^{2oct-1int}$	67	33	27.1	9.34	14.94	90.2, 90.3	96.5	3761.04	-91343.1650	0.32
$_3V_{Zn}^{1oct-2int}$	33	67	27.1	9.35	14.93	89.9, 90.4	96.6	3759.26	-91342.9044	0.58
$_3V_{Zn}^{3int}$	0	100	27.1	9.35	14.93	90.90, 4	96.6	3760.84	-91342.7211	0.76
$_5V_{Zn}^{5oct}$	100	0	27.04	9.32	14.88	90.4, 90.2	96.5	3726.44	-94302.2738	
$_5V_{Zn}^{4oct-1int}$	80	20	27.04	9.31	14.87	90.2, 90.2	96.5	3714.94	-94302.1254	0.15
$_5V_{Zn}^{3oct-2int}$	60	40	27.03	9.31	14.88	90.2, 90.2	96.5	3718.33	-94301.8376	0.44
$_5V_{Zn}^{2oct-3int}$	40	60	27.04	9.3	14.87	90.3, 90.3	96.5	3720.47	-94301.7830	0.49
$_5V_{Zn}^{1oct-4int}$	20	80	27.04	9.3	14.87	90.2, 90.3	96.6	3717.75	-94301.7179	0.56
$_5V_{Zn}^{5int}$	0	100	27.03	9.3	14.87	90.2, 90.3	96.5	3715.3	-94301.5799	0.69
Gruner (1934)			5.3	9.2	14.29-14.39	90.0	97.15	—	—	
Mathieson & Walker (1954)			5.33	9.18	14.45	90.0	97	701.76	—	
Walker (1955)			~5.32	~9.25	14.36-14.81	90.0	97-101	~690	—	

* Models $V_{Zn}^{int} = 100\%$ of interlayer Zn; models $V_{Zn}^{oct} = 100\%$ of octahedral Zn; model $V_{Zn}^{(x)oct-(1-y)int}$ with $0 < x < \text{total Zn number for intermediate configurations}$.

** The parameter a of the unit cell of our models of vermiculite is increased by a factor of five.

*** Respect to the model with all Zn atoms in the octahedral sites.

Given that Mg occupies both structural positions, i.e. exchangeable and octahedral, computational simulations were started by first optimizing the structure (atomic positions and lattice parameters) for pure Mg-vermiculite with two layers of interlayer water molecules. The interlayer cations are solvated in outer-sphere complexes with the water molecules. Full details of the Mg-water exchangeable complexes for a double layer of water in the interlayer can be found in Shirozu & Bailey (1966). Then, isomorphous substitutions of Mg by other cations (Fe, Al and Zn) were promoted in the two possible structural sites of our unit cell model. According to the structural formulae, a single unit cell contains non integer numbers of cations. For computing stable structures of periodic lattices, the edge *a* of the unit cell was increased by a factor of five. Thus, a $5 \times 1 \times 1$ supercell was used, in which atoms were rounded off to the nearest integer number. The resulting chemical formulae contain one (model ${}_1V_{Zn}$), three (model ${}_3V_{Zn}$) and five (model ${}_5V_{Zn}$) atoms of Zn:



The results obtained for the geometry optimization and substitution of Zn in the interlayer space and in octahedral sheets are listed in Table 5. According to the theoretical calculations, the presence of Zn inside the vermiculite structure does not significantly change the cell parameters in comparison with those observed in earlier studies (e.g. Mathieson & Walker, 1954; Walker, 1955). The results obtained in the computational simulations (Table 5) are in agreement with measurements of basal spacing by XRD. In turn, these data confirm the existence of two layers of water in the interlayer domain.

Regarding the energetic stability, DFT calculations showed that the more stable structure corresponds to the models with all Zn occupying the octahedral sites. Thus, the isomorphous substitution of Mg by 100% of Zn in six-fold coordination is more stable by 0.22 eV, 0.76 eV and 0.69 eV than 100% of Zn in the interlayer spaces

for the models ${}_1V_{Zn}$, ${}_3V_{Zn}$ and ${}_5V_{Zn}$, respectively (Table 5). These small deviations in energy are enough to explain isomorphous substitutions of similar cations in phyllosilicates that do not undergo notable unit cell size changes (Sáinz-Díaz *et al.*, 2002; Timón *et al.*, 2004).

In vermiculite models with Zn cations occupying simultaneously both structural positions, it was also observed that higher Zn percentage in octahedral sites induces greater structural stability. Hence, it seems that Zn cations are preferentially located at the octahedral positions of vermiculite, which would drastically reduce their mobility in soils under ambient conditions. It is worth noting that the relationship between energy stability and octahedral Zn percentage in the model ${}_5V_{Zn}$ is not linear. As clearly observed, the more stable configurations with 80% and 100% of octahedral Zn are separated from the remaining models by a relatively higher energy gap than the differences observed between specimens. Consequently, a slight substitution of Zn in the interlayer could be also be favourable energetically. These findings are in good agreement with the metal partitioning model obtained by sequential chemical extraction.

CONCLUSIONS

Experimental and theoretical results from this work have implications for long-term retention of Zn in soil. Metal released by weathering of carbonate-hosted sulfide mineralization was immobilized and unevenly partitioned among the various pedogenic phases, allowing for the accumulation of high levels of Zn in the chestnut grove soils, which become a hot spot of environmental concern. Selective chemical extractions showed that most of the Zn remained in the residual fraction, tightly bound to the silicate matrix of the samples, whereas in the soil exchangeable Zn pool, which potentially is the most harmful for the environment, it was practically negligible. Therefore, it may be concluded that most of the Zn occurs in an irreversible non-exchangeable form associated with lattice entrapment, and therefore is unavailable for plant uptake. Results from XRD, SEM-EDS and EPMA analyses provided evidence that pedogenic vermiculite was the most notable Zn scavenger. Our computational simulation supports the conclusion that Zn is structurally bound in vermiculite and resides in octahedral sites rather than in interlayer exchange positions, as predicted by DFT calculations.

Sequestration of Zn in the octahedral sheets of vermiculite led to long-term natural attenuation of significant inputs of geogenic Zn.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the UGRGrid (University of Granada) for permitting the use of their computational resources.

REFERENCES

- Arribas A., Bechstädt T. & Boni M. (1990) Stratabound ore deposits related to synsedimentary tectonics: South-West Sardinia (Italy) and Sierra de Aracena (Spain); a comparison. *Geologische Rundschau*, **79**, 373–386.
- Barnhisel R.I. & Bertsch P.M. (1989) Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. Pp. 729–788 in: *Minerals in Soil Environments* (J.B. Dixon & S.B. Weed, editors). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Biscaye P.E. (1965) Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, **76**, 803–832.
- Bortoluzzi E.C., Velde B., Pernes M., Dur J.C. & Tessier D. (2008) Vermiculite, with hydroxy-aluminum interlayer, and kaolinite formation in a subtropical sandy soil from south Brazil. *Clay Minerals*, **43**, 183–195.
- Douglas L.A. (1989) Vermiculites. Pp. 635–674 in: *Minerals in Soil Environments* (J.B. Dixon & S.B. Weed, editors). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Evans L.J. (1989) Chemistry of metal retention in soils. *Environmental Science & Technology*, **23**, 1046–1056.
- Fernández-Caliani J.C., Requena A., Sáez R. & Ruiz de Almodóvar G. (1989) Las mineralizaciones de Pb-Zn asociadas a rocas carbonatadas en el sector de Fuenteheridos (Huelva). *Studia Geologica Salmanticensis*, **4**, 7–15.
- Filgueiras A.V., Lavilla I. & Bendicho C. (2002) Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, **4**, 823–857.
- Galán E., Fernández-Caliani J.C., González I., Aparicio P. & Romero A. (2008) Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of Southwest Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, **98**, 89–106.
- Gruner J.W. (1934) The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. *American Mineralogist*, **19**, 557–575.
- Jacquat O. (2008) *Long-term fate of zinc in contaminated soils: Zinc speciation by synchrotron spectroscopy and chemical extractions*. PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 152 pp.
- Jacquat O., Voegelin A., Villard A., Marcus M.A. & Kretzschmar R. (2008) Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 5037–5054.
- Jacquat O., Voegelin A., Juillot F. & Kretzschmar R. (2009a) Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 5554–5571.
- Jacquat O., Voegelin A. & Kretzschmar R. (2009b) Local coordination of Zn in hydroxy-interlayered minerals and implications for Zn retention in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 348–363.
- Jacquat O., Voegelin A. & Kretzschmar R. (2009c) Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 5256–5272.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Trainor T.P., Benedetti M., Galois L., Calas G. & Brown G.E. Jr. (2003) Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist*, **88**, 509–526.
- Junta de Andalucía (1989) *Mapa de Suelos de Andalucía a escala 1:400.000*. <http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente>.
- Kabata-Pendias A. & H. Pendias (2001) *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Hargé J.C., Musso M., Eybert-Bérard L., Hazemann J.L., Chateigner D., & Lamble G.M. (2000) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, **300**, 289–343.
- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., & Lanson B. (2004) Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2467–2483.
- Materials Studio Modeling (2010) Accelrys Software Inc., San Diego, California, USA.
- Mathieson A.M. & Walker G.F. (1954) Crystal structure of magnesium vermiculite. *American Mineralogist*, **39**, 231–255.
- Meunier A. (2007) Soil hydroxy-interlayered minerals: A re-interpretation of their crystallochemical properties. *Clays and Clay Minerals*, **55**, 380–388.
- Monkhorst H.J. & Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **13**, 5188.
- Perdew J.P., Burke K. & Ernzerhof M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865–3868.

- Pérez-Cid B., Lavilla I. & Bendicho C. (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, **360**, 35–41.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.F., Fiedler H.D. & Griepink B. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **349**, 808–814.
- Rich C.I. (1968) Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **16**, 15–30.
- Sáinz-Díaz C.I., Timón V., Botella V., Artacho E. & Hernández-Laguna A. (2002) Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distributions in pyrophyllite, illite, and smectite. *American Mineralogist*, **87**, 958–965.
- Scheinost A.C., Kretzschmar R., Pfister S. & Roberts D.R. (2002) Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental Science & Technology*, **36**, 5021–5028.
- Schultz L.G. (1964) *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. United States Geological Survey, Professional Paper, 391-C.
- Shirozu H. & Bailey S.W. (1966) Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. *American Mineralogist*, **51**, 1124–1143.
- Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P. & Sánchez-Portal D. (2002) The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2745–2779.
- Timón V., Sáinz-Díaz C.I., & Hernandez-Laguna A. (2004) Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxyl groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, **31**, 475–486.
- Troullier N. & Martins J.L. (1991) Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, **43**, 1993–2006.
- Ure A.M. (1996) Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of the Total Environment*, **178**, 3–10.
- Vahedi-Faridi A. & Guggenheim S. (1999) Structural study of mono-methylammonium and dimethylammonium-exchanged vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 338–347.
- Voegelin A., Jacquat O., Pfister S., Barmettler K., Scheinost A.C. & Kretzschmar R. (2011) Time-dependent changes of zinc speciation in four soils contaminated with zincite or sphalerite. *Environmental Science & Technology*, **45**, 255–261.
- Walker G.F. (1955) The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, **4**, 101–115.
- Yin K., Hong H., Churchman G.J., Li R., Li Z., Wang C. & Han W. (2013) Hydroxy-interlayered vermiculite genesis in Jiujiang late Pleistocene red earth sediments and significance to climate. *Applied Clay Science*, **74**, 20–27.
- Zhou P., Amarasekera J., Solin A., Mahanti S.D. & Pinnavaia T.J. (1993) Magnetic properties of vermiculite intercalation compounds. *Physical Review B*, **47**, 486–493.



Universidad
de Huelva