

NIVELES DE CONTAMINACIÓN EN METALES PESADOS Y ARSÉNICO EN LOS SUELOS DE LA RÍA DE HUELVA

1. INTRODUCCIÓN

El suelo constituye uno de los medios receptores de la contaminación más sensibles y vulnerables. Ya en la Cumbre de Río, en 1992, se reconoció la importancia de la protección de los suelos y de sus usos potenciales en el contexto de un desarrollo sostenible, en particular contra la contaminación procedente de acciones o actividades de origen antrópico. En el marco de la Unión Europea, el mandato del Parlamento Europeo a la Comisión para que desarrolle una estrategia temática para la protección del suelo –cuyos trabajos se iniciaron durante el semestre de la presidencia española en 2002-, insiste en esta misma idea: la necesidad de adoptar medidas que eviten, limiten o reduzcan el impacto sobre el suelo de las actividades humanas.

Por tanto, va surgiendo un reconocimiento creciente de que las funciones realizadas por el suelo, tanto en los ecosistemas naturales como agrarios, van más allá de las correspondientes al crecimiento y desarrollo de las plantas. Así, Blum (1990) y Sims et al. (1997), señalan la necesidad de abrir un debate por parte de los científicos del suelo entorno al concepto de calidad del suelo, que permitan desarrollar nuevas metodologías para cuantificar los riesgos ambientales que amenazan a los suelos, tanto en ambientes agrícolas como no agrícolas.

Este cambio conceptual de la calidad del suelo refleja la creciente preocupación y sensibilidad de los problemas de degradación del mismo y sus inevitables consecuencias en el deterioro del medio ambiente. Aumenta así la conciencia sobre los problemas generados por la intensificación de las actividades agrícolas e industriales, degradación del suelo por erosión, contaminación por SPC (Sustancias Potencialmente Contaminantes, i.e. metales pesados, plaguicidas...), compactación, pérdida de materia orgánica, salinización, sodificación y encharcamientos, etc.

Actualmente los estudios se encaminan hacia trabajos específicos y se orientan en torno a la problemática ambiental: repercusión de los suelos contaminados sobre el ecosistema y especialmente sobre los seres vivos, establecimiento de prácticas de conservación y regeneración de áreas degradadas.

Por otro lado, la evolución del nivel de contaminación de un suelo, requiere el conocer las concentraciones de las sustancias potencialmente contaminantes, las formas en que se encuentran éstas en el suelo (movilidad, biodisponibilidad, etc.), así como la capacidad de amortiguación del suelo. Esta capacidad de amortiguación está estrechamente relacionada con las propiedades y composición mineralógica del suelo. Así, según Palmer (1978), las principales reacciones de amortiguación que actúan en un suelo con el descenso del pH son: el intercambio catiónico, la alteración de silicatos, la disolución de hidróxidos de hierro y aluminio, y la disolución de carbonatos. La influencia del intercambio catiónico es poco efectiva y dependiente del grado de saturación y de la capacidad de intercambio catiónico (principalmente de la cantidad y naturaleza de la arcilla, y de la cantidad y grado de transformación de la materia orgánica). La neutralización ejercida por los silicatos requiere una gran cantidad de este tipo de minerales y una alta superficie específica de los mismos para que ésta sea efectiva, además, la velocidad de reacción es lenta y en la mayoría de los casos la neutralización es parcial (Morin y Hutt, 1994). Por otra parte, la disolución de hidróxidos de hierro y aluminio es efectiva en condiciones ácidas, por lo que su actuación se produce una vez que el suelo ha perdido su capacidad de neutralización. Aunque de todas las reacciones de amortiguación citadas, la disolución de carbonatos es el mecanismo más efectivo.

En este contexto, la ciudad de Huelva se encuentra rodeada por uno de los complejos de industrias químicas y básicas más grandes de España, en los que se producen, entre otros, plaguicidas, fertilizantes, metales, cemento, papel, detergentes, gases, cloro, ácidos y derivados del petróleo. Así mismo, se sitúa entre los estuarios de los ríos Tinto y Odiel, cuyas cuencas fluviales están casi totalmente incluidas en el Cinturón Pirítico Ibérico, asociado a una intensa actividad minera, hoy abandonada, pero que sigue generando un intenso Drenaje Ácido de Mina (AMD), señalado este último por numerosos autores como uno de los problemas medioambientales más extendidos y el primer problema de contaminación difusa de EEUU. La proximidad de los núcleos urbanos a estos focos contaminantes, junto con la presencia de zonas agrícolas y de recolección faunística (pescados, moluscos y crustáceos) en áreas adyacentes, supone un riesgo evidente para la población de estas zonas. Si añadimos la presencia de espacios naturales protegidos localizados en sus inmediaciones (Parque

Natural de Doñana, Marismas del Odiel, Isla de Enmedio, Enebrales de Punta Umbría), el interés de un estudio medioambiental exhaustivo se considera imprescindible.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1. Estrategia de muestreo.

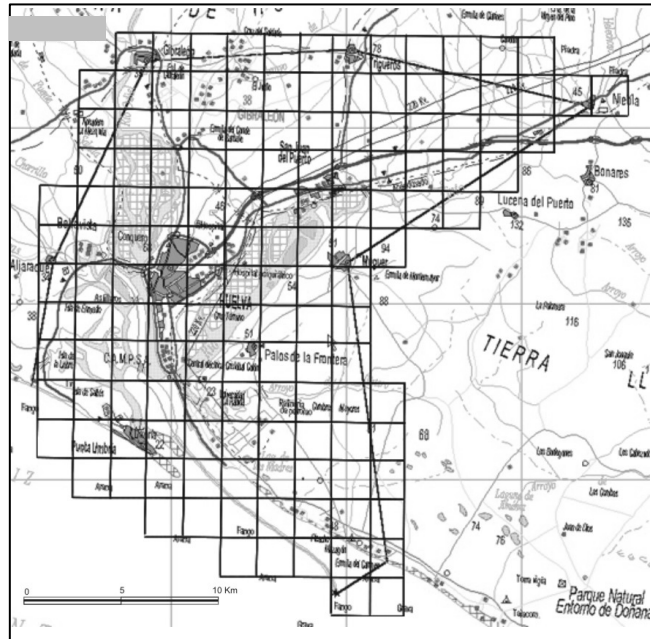
La fase de toma de muestras, en este tipo de estudios de contaminación de suelos es una etapa fundamental, ya que el modo, tipo y cantidad del muestreo pueden condicionar los resultados posteriores. Para muchos autores es la etapa más importante del análisis de suelos, ya que por muy buenas que sean las técnicas analíticas empleadas, los resultados no son válidos si no son representativos de la zona y material a analizar.

En los estudios de contaminación este problema es especialmente delicado, debido fundamentalmente a las grandes superficies que se suelen ver afectadas. Por tanto, esta primera fase debe asegurarnos una representatividad de los resultados en el sentido de obtener un conocimiento lo más próximo a la realidad del fenómeno a estudiar. En este sentido, hay definidos multitud de diseños de muestreo específicos para la caracterización de fenómenos de contaminación medioambiental (Gilbert, 1987).

En zona de estudio, ya definida en el capítulo de caracterización de suelos, se diseñó un muestreo encaminado a obtener datos suficientes como para realizar el diagnóstico inicial de los niveles de metales pesados y arsénico en los suelos ya analizados. En este sentido, se seleccionó un muestreo compuesto sistemático-aleatorio, teniendo como objetivo básico el obtener el máximo de información a partir de un muestreo forzosamente limitado. El muestreo puramente aleatorio tiene la ventaja de no introducir sesgos que invalidasen las inferencias estadísticas, sin embargo, por razones de tiempo, y dado el carácter de estudio preliminar del trabajo, se prefirió utilizar dentro de los diferentes esquemas de muestreo probabilísticos, uno más versátil y flexible, como es el muestreo aleatorio estratificado por cuadrículas basado en las coordenadas UTM.

Para ello se dividió el área en 143 cuadrículas de 2 km de en función de los valores obtenidos a partir de las correspondientes coordenadas UTM; realizando el diseño de toma de muestras a partir de los mapas a escala 1:50.000 (Figura 1).

Para introducir la componente aleatoria, cada cuadrícula se dividió a su vez en 4 subcuadrículas de 1 km de lado. La selección del punto de muestreo se realizó de forma



aleatoria, tras la numeración de las cuatro subcuadrículas del 1 al 4, y su localización exacta, tras definir los valores de las coordenadas UTM de la subcuadrícula y selección de las coordenadas exactas mediante la utilización de la tabla de números aleatorios (Figura 2).

Figura 1. División sistemática de la zona de estudio.

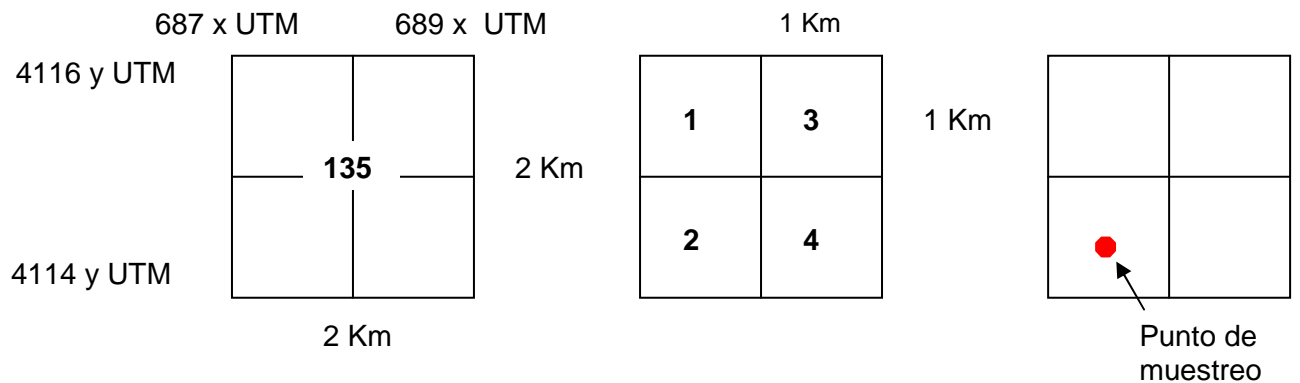


Figura 2. Procedimiento para la ubicación de los puntos de muestreo

Una vez prefijados los puntos en el gabinete, dentro del área de estudio, se acordó que aquellos puntos que por su situación geográfica o posición fisiográfica no se pudiese tomar, la muestra quedarían sin información. Así, de las 144 muestras posibles se llegaron a recoger un total de 127, cuya localización geográfica se detalla en la Figura 3.

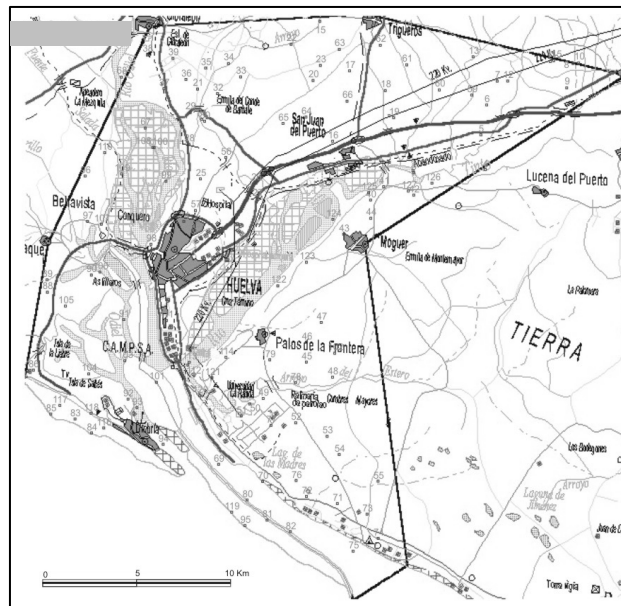


Figura 3. Localización de los puntos de muestreo.

A continuación se diseñó la estrategia de toma de muestras a seguir en campo, basándose en los siguientes puntos:

- a) Profundidad de muestreo y número de muestras por punto.
 - b) Tipo de muestra.
 - c) Procedimiento operativo.
- a) La profundidad de muestreo se realizó a tres niveles: suelo superficial 0-10 cm; suelo subsuperficial 10-30 cm; y suelo profundo 30-50 cm. Se utilizó para control de análisis e información sólo 2 profundidades 0-10 cm y 30-50 cm, con el fin de diferenciar contenidos de ambas capas y posibles aportes superficiales de contaminación (vía lluvia, aguas de riego, polvo atmosférico, abono, etc.). En el

caso de haber una concentración de elementos debida a la propia meteorización de los materiales originarios, o al ascenso capilar desde un manto freático profundo, la muestra de 30-50 cm presentará contenidos más altos que la superficial. Por lo tanto, dado el incremento en coste que supone realizar para cada punto de muestreo los análisis de las tres muestras correspondientes a cada una de las tres profundidades, se dejó de controlar analíticamente la muestra de 10-30 cm, ya que la comparación entre las muestras superficiales y las profundas aportarán información suficiente para comprobar la distribución de la contaminación en profundidad.

b) Tipo de muestra: La unidad mínima de muestreo considerada es el pedión, lo que nos permite emplear métodos estadísticos y determinar las anomalías puntuales en problemas de toxicidad por contaminación, que puedan tener más importancia que los valores medios. La toma de muestras fue compuesta dentro del pedión a pesar de suponer un incremento del trabajo de campo, pero se pretendió definir una unidad básica de muestreo con un patrón reproducible. El punto de muestreo se localizó por medio de un GPS, con resolución de 10 m; este punto se considera el centro de un pedión de 1 m x 1 m (Figura 4). A continuación se procedió a la toma de una muestra compuesta a cada profundidad considerada (0-10 cm. 10-30 cm. y 30-50 cm). Estas muestras compuestas constaban de una cantidad de 200 g de suelo aproximadamente de cada una de las cuatro esquinas y del centro del cuadrado, mezclada y homogeneizada en el posterior proceso de preparación para los análisis

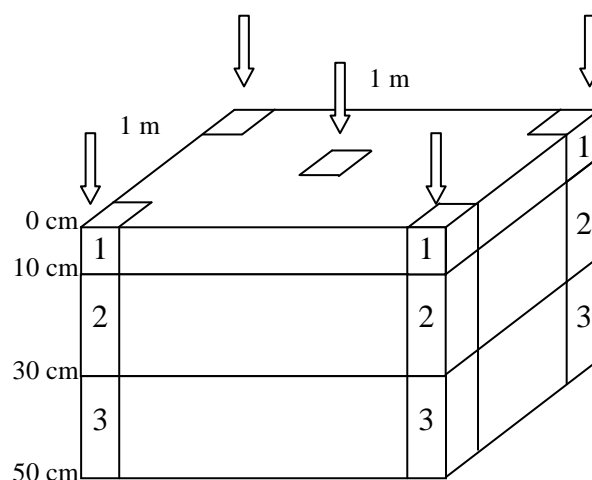


Figura 4. Toma de muestras compuestas en cada punto de muestreo seleccionado

c) El procedimiento para la toma de muestra, se realizó de dos formas, dependiendo de las dificultades del terreno a muestrear. En la mayoría de los casos se tomaron con barrena de media caña, pero cuando las condiciones del terreno lo impedían, se procedió a la realización de una cata adecuada a este tipo de metodología.

2.2. Determinaciones analíticas

Las determinaciones químicas y físicas se realizaron de acuerdo con las técnicas establecidas en *Methods of Soil Analysis*, 1: Physical and Mineralogical Properties (Black, 1965); 2: Chemical and Microbiological properties (Page et al. 1982), *Diagnóstico y Rehabilitación de Suelos Salinos Sódicos* (Richards, 1973) y *Soil Survey Laboratory Methods Manual* (1996).

Una vez recogidas las muestras se llevaron al laboratorio, se extendieron y se secaron al aire y, tras homogeneización de la muestra, proceso realizado con especial cuidado ya que se trataba de muestras compuestas, se realizó una molienda suave. Posteriormente se tamizaron a 2 mm para la obtención de la fracción tierra fina necesaria para los análisis. La grava se separó y se calculó el porcentaje con respecto al total de muestra tomada.

Tras esta preparación se procedió a realizar los análisis de elementos potencialmente contaminantes en sus concentraciones totales. Esta determinación se realizó mediante ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) en un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000A, previa molienda muy fina de las muestras (tamaño < 0,05 mm) y digestión en ácidos fuertes ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$).

Se analizaron un total de 24 elementos, entre los que prestamos especial atención a los siguientes: Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, As, Hg, Cr, Tl, V y Sn.

La distribución areal de la contaminación se ha llevado a cabo utilizando algoritmos de mínima distancia euclídea con el programa informático Surfer 7.0, definiendo una serie de intervalos en función de la intensidad de la carga de los distintos contaminantes, a partir de los datos de localización (GPS) y los valores obtenidos en los análisis de laboratorio. Posteriormente se diseñó un código de colores según niveles de contaminación. Una vez generados los distintos mapas se diseñó un sistema de integración y contaje de pixels según los diferentes niveles de color, calculando el porcentaje de cada una de las superficies.

3. CONCENTRACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS Y ARSÉNICO

El estudio analítico de todas las muestras analizadas (superficiales: 0-10 cm y subsuperficiales: 30-50 cm) indicó que no había diferencias estadísticamente significativas entre las muestras de estas dos profundidades, por lo que el análisis de resultados se realizó sobre todas las muestras en su conjunto.

Los análisis realizados dieron como resultado las concentraciones (mg kg^{-1}) de metales pesados y elementos traza que se muestran en la Tabla 1.

	Media	Desv. St.	Mediana	Mínimo	Máximo
Pb	136,52	338,64	16,76	2,66	1974,43
Zn	214,03	557,14	45,99	4,15	6503,29
As	118,83	267,49	30,13	12,33	1636,25
Cu	124,22	257,60	16,64	2,32	1688,74
Cd	0,45	1,27	0,11	0	11,38
Hg	0,56	0,66	0,33	0,09	5,01
Tl	0,47	1,03	0,18	0,02	8,37
V	83,04	40,59	78,76	29,25	519,26
Cr	175,50	67,55	167,49	77,83	966,35
Co	7,22	7,58	5,12	0,33	56,27
Ni	15,08	10,88	14,22	1,15	64,38
Sn	2,96	8,34	0	0	55,01

Tabla 1. Concentración (mg kg^{-1}) de los principales elementos analizados.

A partir de estos resultados, se observa claramente que el Pb, Zn, As y Cu, muestran una distribución asimétrica con respecto a la curva normal, presentando unos valores medios muy superiores a los de la mediana, lo que nos indica que una parte de

las muestras analizadas poseen concentraciones elevadas y, por tanto, alejadas de la distribución normal de la población.

Para establecer la localización de estas muestras evaluamos el contenido en elementos potencialmente contaminantes en las principales unidades geomorfológicas, dado que pueden considerarse condicionantes de su distribución. Se separaron un total de 5 unidades geomorfológicas: 1. Planicies aluviales (actuales y subactuales); 2. Terrazas aluviales (más antiguas que las anteriores); 3. Peniplanicies (glacis y afloramientos Terciarios); 4. Cordones litorales; 5. Marismas. La estadística descriptiva de estas unidades se detalla en la Tabla 2.

	Unidad geom.	Media	Desv. St.	Mediana	Mínimo	Máximo
Pb	1	559,0	738,3	81,1	4,5	1974,4
	2	31,5	79,1	13,2	2,7	632,3
	3	60,3	190,1	16,5	3,7	1283,5
	4	40,4	78,2	9,7	2,9	342,8
	5	271,0	309,3	143,5	12,3	1306,9
Zn	1	220,4	250,7	90,2	7,9	829,2
	2	52,1	76,8	32,8	4,2	495,6
	3	67,6	101,8	47,5	22,3	736,1
	4	92,0	190,6	32,4	7,8	935,4
	5	842,7	1138,9	513,8	41,3	6503,3
As	1	383,3	503,5	43,4	12,6	1636,3
	2	36,9	48,2	26,2	16,6	390,9
	3	46,8	104,2	30,1	22,0	743,9
	4	30,3	16,7	25,0	12,3	83,6
	5	270,2	332,8	127,1	22,6	1630,6
Cu	1	226,5	266,1	53,0	2,8	778,1
	2	33,1	86,1	12,1	2,3	617,1
	3	27,4	38,3	13,6	2,6	198,6
	4	41,2	71,4	20,2	2,9	342,0
	5	446,7	402,1	384,9	7,5	1688,7

Tabla 2. Estadística descriptiva de las unidades geomorfológicas de la zona.

El estudio estadístico de estas cinco unidades (Tabla 2), indica que las mayores concentraciones en elementos potencialmente contaminantes se localizan en las planicies aluviales actuales y subactuales (unidad 1) y en las marismas (unidad 5). En ambos casos el incremento en las concentraciones de estos elementos parece estar directamente relacionado con los aportes fluviales de los ríos Tinto y Odiel.

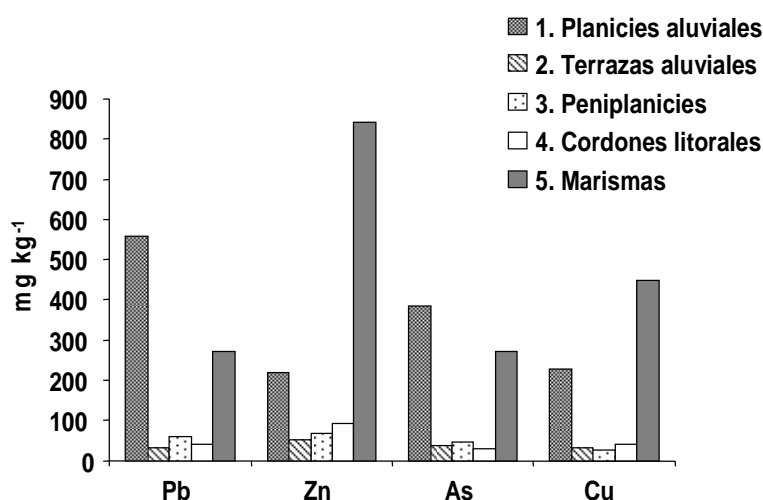


Figura 5. Concentraciones medias en elementos potencialmente contaminantes en las unidades geomorfológicas de la zona de estudio.

Las unidades geomorfológicas 2. Terrazas aluviales, 3. Peniplanicies y 4. Cordones litorales, presentan un contenido claramente inferior en elementos potencialmente contaminantes, como se aprecia en la Figura 5, lo que podría indicar la ausencia anomalías en cuanto a los elementos considerados. En este sentido, el nivel de fondo de la zona estudiada se estableció a partir del percentil 90 de estas unidades (Tabla 3).

Pb	Zn	As	Cu	Cd	Hg	Tl	V	Cr	Co	Ni	Sn
34,3	70,5	36,4	44,6	0,2	1,1	0,3	110,7	202,0	8,8	25,5	0,7

Tabla 3. Nivel de fondo de los distintos elementos en la zona estudiada (n = 159)

Estos niveles de fondo son muy similares a los obtenidos en los suelos no contaminados de los terrenos aluviales del río Guadiamar (López-Pamo, et al., 1999; Simón et al., 1999). Ambas zonas presentan una gran similitud geomorfológico y están a su vez incluidas en la cuenca de drenaje de un área de explotación de mineralizaciones ricas en sulfuros y elementos asociados del Cinturón Pirítico Ibérico.

Una vez definidas las zonas con altas concentraciones de elementos, se procedió al estudio en detalle de las mismas, para lo cual se diferenciaron dos subambientes en cada una de estas dos unidades geomorfológicas. En el caso de las planicies aluviales (unidad 1) se agruparon, por un lado, las muestras asociadas al río Tinto y, por otro, las asociadas con el resto de la red fluvial de la zona. Las marismas (unidad 5) se separaron en función de su pertenencia al río Tinto u Odiel.

Planicies aluviales

En este tipo de materiales, tanto pertenecientes a los aluviales del río Tinto, como a los de otros ríos de la zona, se obtuvieron las siguientes concentraciones de elementos potencialmente contaminantes (Tabla 4).

		Media	Desv, St,	Mediana	Mínimo	Máximo
Pb	Tinto	1038,8	752,7	1170,9	18,2	1974,4
	Otros	39,3	68,0	8,6	4,5	231,0
Zn	Tinto	360,0	266,8	321,3	49,5	829,2
	Otros	69,0	107,0	20,1	7,9	336,4
As	Tinto	707,6	518,7	787,8	31,4	1636,3
	Otros	31,9	22,0	23,8	12,6	83,2
Cu	Tinto	400,2	262,4	457,2	15,8	778,1
	Otros	38,4	71,5	10,2	2,8	247,9

Tabla 4. Concentración de los principales elementos potencialmente contaminantes en las planicies aluviales.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, este tipo de materiales presenta una clara diferenciación en función del origen de la red fluvial considerada, siendo los

materiales asociados al río Tinto los que presentan unas concentraciones muy elevadas en los distintos elementos potencialmente contaminantes.

El elemento que alcanza mayores concentraciones en los sedimentos aluviales del río Tinto es el Pb, multiplicando por 30 los valores de fondo de los suelos no contaminados del área (Tabla 3). Estas altas concentraciones aparecen tanto en las muestras superficiales como en las subsuperficiales, así como en los materiales aluviales actuales y en los materiales aluviales de las terrazas subactuales (no activas), por lo que podríamos considerar que los aportes de este metal se han realizado a través de la cuenca del río Tinto y a lo largo de un período de tiempo relativamente amplio. En otros materiales aluviales, los niveles de Pb se mantienen en los valores de fondo estimados para el área de estudio.

Otro elemento que alcanza concentraciones elevadas en los aluviales del río Tinto es el As, multiplicando por 20 los valores de fondo del área, y sobrepasando en algunos puntos las máximas concentraciones permitidas incluso para zonas industriales (Tabla 5), siendo este dato de especial consideración dado el alto grado de toxicidad de este elemento. Las zonas con altas concentraciones de arsénico coinciden con las que presentan altas concentraciones de plomo y afectan igualmente a los materiales superficiales y subsuperficiales.

Entre los elementos más móviles, también se aprecia un incremento en los materiales aluviales del río Tinto con respecto al resto de materiales aluviales recientes. El Cu y el Zn multiplican por 9 y 5, respectivamente, los niveles de fondo para estos elementos, alcanzándose los valores más elevados en los materiales más próximos a la entrada de la marisma y afectando tanto a las muestras superficiales como a las subsuperficiales.

	Suelos agrícolas ⁽¹⁾	Áreas naturales	Áreas industriales
Pb	350 - 500	1000	2000
Zn	600 - 1000	1000	3000
As	50	100	300
Cu	300 - 500	500	1000
Cd	7 - 10	15	30
Hg	10	15	30
Tl	5	10	30

Cr	450	500	1000
Co	100 - 300	300	400
Ni	200 - 300	500	750
Sn	150	300	500
V	150 ⁽²⁾	-	-

Tabla 5. Niveles para declarar un suelo contaminado en Andalucía (Aguilar et al, 1999)

(1) Valores para suelos con pH < 7 y pH > 7 respectivamente.

(2) Kabata-Pendias (1994)

Marismas

Las concentraciones de elementos potencialmente contaminantes en estas zonas se muestran en la Tabla 6.

		Media	Desv. St.	Mediana	Mínimo	Máximo
Pb	Tinto	374,2	368,9	221,6	73,7	928,3
	Odiel	248,4	296,6	123,7	12,3	1306,9
Zn	Tinto	941,4	625,4	839,4	217,4	2186,0
	Odiel	821,1	1229,5	350,8	41,3	6503,3
As	Tinto	488,5	591,1	230,5	63,9	1630,6
	Odiel	222,4	234,6	119,8	22,6	778,3
Cu	Tinto	551,7	203,7	587,4	159,8	753,6
	Odiel	423,7	432,6	234,8	2,5	1688,7

Tabla 6. Concentración de los principales elementos potencialmente contaminantes en las zonas de marisma.

El elemento que alcanza mayores concentraciones en ambos ambientes es el Zn. En el caso de las marismas del Tinto se superan los límites establecidos para zonas naturales (Tabla 5) en la mayor parte de su extensión, afectando tanto a las muestras superficiales como a las subsuperficiales. En las marismas del Odiel, las mayores concentraciones se alcanzan en el área situada al oeste y suroeste de la capital, donde se superan también los límites antes citados. En este caso, parece observarse un

incremento en las concentraciones de Zn en profundidad, llegando a aparecer una muestra con un contenido de 6500 mg kg^{-1} entre 30 - 50 cm.

El Cu presenta una distribución parecida al Zn, superando en muchos puntos los límites establecidos para este elemento en zonas naturales (Tabla 5). En las marismas del Tinto muestra una distribución algo más restringida, alcanzándose los valores máximos en el centro del área (al este de la ciudad de Huelva). En las marismas del Odiel, la zona con las mayores concentraciones en Cu es muy similar a la del Zn, aunque en este caso se ven afectadas fuertemente tanto las muestras superficiales como las subsuperficiales. Es de destacar un punto en el que se llegan a superar los 1600 mg kg^{-1} en superficie (0 - 10 cm).

El As alcanza unas concentraciones muy elevadas, superando los límites establecidos (Tabla 5) en numerosos puntos de los dos subambientes considerados. En las marismas del Tinto, los valores de As son muy altos y presenta una distribución muy parecida al Zn, afectando tanto a las muestras superficiales como a las subsuperficiales. En esta zona se llegan a alcanzar contenidos en As superiores a 1600 mg kg^{-1} en una muestra superficial (0 - 10 cm). En las marismas del Odiel, las concentraciones alcanzadas son también muy elevadas, y afectan a un área más extensa incluso que en el caso del Zn. No obstante, se observa una cierta diferenciación espacial: en la marisma más distal, la más alejada de la influencia del río, la contaminación es muy intensa ($> 200 \text{ mg kg}^{-1}$) y afecta tanto a las muestras superficiales como a las subsuperficiales; mientras que en la marisma más próxima a la influencia fluvial, las altas concentraciones de As sólo se encuentran en superficie y siempre con valores inferiores a 200 mg kg^{-1} . Esto podría relacionarse en el primer caso, con procesos de contaminación antiguos y prolongados en el tiempo, mientras que en el segundo se podría deducir una influencia de procesos algo más recientes.

Finalmente, el Pb alcanza también unas elevadas concentraciones en estos ambientes. En las marismas del Tinto los valores más altos de Pb, muy próximos a los límites establecidos (Tabla 5), se alcanzan en la parte central y sólo en las muestras superficiales. En las marismas del Odiel las concentraciones más elevadas, por encima incluso de los límites establecidos para zonas naturales, se alcanzan igualmente en la parte central de las marismas y en las muestras superficiales, lo que puede relacionarse con la baja movilidad de este elemento en medios naturales, o con los aportes más recientes.

4. CONSIDERACIONES FINALES

El estudio de la distribución espacial de estos elementos en la zona estudiada, se realizó sobre la base de Unidades Geomorfológicas, tales como: Planicies aluviales actuales y subactuales, Peniplanicies, antiguos niveles de Terrazas fluviales, Glacis y ambientes de Marismas. El estudio estadístico de estas Unidades puso de relieve que la mayor concentración en Pb, Zn, As y Cu tenía lugar en las Planicies aluviales y en las Marismas. El contenido de los elementos analizados en el resto de las Unidades Geomorfológicas se utilizó para estimar los niveles de fondo del área, considerándose estos como el percentil 90.

Dentro de las planicies aluviales, diferenciamos las asociadas con el río Tinto del resto de la red fluvial de la zona, apreciándose claramente cómo la mayor concentración se da en las planicies relacionadas con el río Tinto. Este hecho, unido a las elevadas concentraciones que también se dan en las marismas del río Tinto y Odiel, indica que los elementos potencialmente contaminantes están relacionados fundamentalmente con los aportes fluviales de estos ríos.

Uno de los elementos que presenta mayores concentraciones es el Pb, que alcanza los valores medios más elevados ($>1000 \text{ mg kg}^{-1}$) en las planicies aluviales del río Tinto, donde llega a multiplicar por 30 los niveles de fondo de los suelos de la zona. En las áreas de marismas, la concentración media en este elemento es inferior y no supera los 400 mg kg^{-1} .

El As, al igual que el Pb, se concentra principalmente en las planicies aluviales del río Tinto, donde llega a alcanzar concentraciones medias superiores a los 700 mg kg^{-1} . En las Marismas, estas concentraciones son algo inferiores, sobre todo en las del río Odiel; no obstante, aún siguen presentando valores medios superiores a 200 mg kg^{-1} . Si comparamos con los niveles de intervención propuestos por Aguilar et al (1999), se superan en casi todas las muestras de estas zonas los valores de 100 mg kg^{-1} establecidos para áreas naturales.

En el caso del Zn, elemento mucho más móvil, también se aprecia un fuerte incremento en las Planicies Aluviales del río Tinto con respecto al resto de la red fluvial, aunque en este caso la máxima concentración se da en las zonas de marisma, donde se alcanza valores medios próximos a los 1000 mg kg^{-1} .

Finalmente, el Cu presenta un comportamiento similar al del Zn, con una concentración media en las marismas del río Tinto superior a los 600 mg kg⁻¹ y contenidos algo menores (en torno a 400 mg kg⁻¹ de media) en las marismas del río Odiel y en las planicies aluviales del río Tinto.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Black, C. A. (Ed.). 1965. Methods of Soil Analysis. Parte 1: *Physical and Mineralogical Properties*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Blum, W. E. 1990. The challenge of soil protection in Europe. *Environmental Conservation*, 17: 72-74.
- Conserjería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. 1999. *Criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación*. Sevilla. 253 pp.
- ESB 2000. Una base de Datos de Suelos Georeferenciada para Europa. *Manual de Procedimientos*. Versión 1. Editado por European Soil Bureau Scientific Committee .
- FAO. 1989. *Soil Map of the World*, Revised Legend. World Soil Resources Report. Número 60, FAO. Roma.
- FAO. 1990. *Guidelines for Soil Description*, Tercera Edición . FAO, Roma.
- Gilbert, R.O. 1987. Statistical methods for environmental pollution monitoring. Van Nostrand Reinhold. ITP. US. p.320.
- Gopi. M.S. 1994. Environmental conservation and sustainable development require a new development approach. *Environmental Conservation*, 21: 18-29.
- López-Pamo, E., Baretino, D., Antón-Pacheco, C., Ortiz, G., Arránz, J.C., Gumiel, J.C., Martínez-Pledel, B., Aparicio, M. y Montouto, O. 1999. The extent of the Aznalcóllar pyretic sludge spill and its effects on soils. *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 57-88.
- Morin, K.A. y Hutt, N.M. 1994. Observed preferential depletion of neutralization potential over sulfide minerals in kinetic test: site-specific criteria for safe NP/AP ratios. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference. Bureau of Mines Special Publication. SP 06A-94, 1:148-156.

- Nieves M., Forcada R. y Gómez V. 1985. Precisión, Escala y Densidad de Observaciones en los Estudios de Suelos. *Bol. Est. Central de Edafología*, 27, MAPA.
- Page, A. L., Miller R. H. y Keeny D. R.. 1982. Methods of Soil Analysis. Parte 2: *Chemical and Microbiological properties*. Segunda edición. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Palmer, M.E. 1978. Acidity and nutrient availability in colliery spoil. En: *Environmental Management of Minerals Wastes*. Goodman, G.T. y Chadwick, M.J. (Eds.) The Netherlands.
- Porta J., López-Acevedo. M., Roquero. C. 1999. *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. Segunda edición. Edición Mundi Prensa, Madrid, España. 283 pp.
- Richards, L. A. 1973. Diagnóstico y Rehabilitación de Suelos Salinos Sódicos. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América, Sexta edición, México, 172p.
- Rubio, J.L. 1991. La desertificación del territorio Valenciano. En: Generalitat Valenciana (Ed.). *El Medio Ambiente en la Comunidad Valenciana*. Generalitat Valenciana, España. pp 188-193.
- Sanchez, J. 1991. Desertification and changermin land use, En: *Desertification and Hydric Resources in the European Community*. STOA Document, European, Parliament Brussels.
- Shirazi A. M., Boerma L. y Hart J. W. 1988. A Unifying Quantitative Analysis of Soil Texture; Improvement of Pprecision and Extrenson of Scale. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:181-190.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C. y Aguilar, J. 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain) *The Science of the Total Environment*. 242(1-3): 105-115.
- Soil Survey Laboratory Methods Manual, 1996. Soil Survey Investigations Report N° 42, Version 3.0, USDA. 693 p.
- Soil Survey Staff. 1998. *Keys to Soil Taxonomy*. USDA, Washington, DC.
- Van Genuchten M. Th. 1980. A closed-form Equation for Prediting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sc. Am. J.* 44: 928-898