

UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología



**VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL
DESARROLLO DE TÉCNICAS DE TRATAMIENTO
INNOVADORAS EN SUELOS CONTAMINADOS DE
LA REGIÓN DE MURCIA**

Jorge Marimón Santos
2015

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química
por la Universidad de Murcia.

AÑO 2015

Fdo. Jorge Marimón Santos



D. Simón Navarro García Director del Departamento de Química Agrícola,
Geología y Edafología, Catedrático de Química Agrícola.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL DESARROLLO DE TÉCNICAS DE TRATAMIENTO INNOVADORAS EN SUELOS CONTAMINADOS DE LA REGIÓN DE MURCIA” ha sido realizada por D. Jorge Marimón Santos, bajo la inmediata dirección y supervisión de D^a. Carmen Pérez Sirvent y D^a. M^a José Martínez Sánchez y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

Murcia, a 2 de noviembre de 2015

Fdo: Simón Navarro García

Facultad de Química
Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología

Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia



D^a. Carmen Pérez Sirvent, Profesora Titular de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología.

AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL DESARROLLO DE TÉCNICAS DE TRATAMIENTO INNOVADORAS EN SUELOS CONTAMINADOS DE LA REGIÓN DE MURCIA”, realizada por Jorge Marimón Santos, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

Murcia, a 2 de noviembre de 2015

Fdo.: Carmen Pérez Sirvent

Facultad de Química
Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología

Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia



D^a. M^a José Martínez Sánchez, Profesora Titular de Universidad del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología.

AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “VALORIZACIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN EL DESARROLLO DE TÉCNICAS DE TRATAMIENTO INNOVADORAS EN SUELOS CONTAMINADOS DE LA REGIÓN DE MURCIA”, realizada por Jorge Marimón Santos, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

Murcia, a 2 de noviembre de 2015

Fdo.: María José Martínez Sánchez

Facultad de Química
Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología

Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia

Todo esto quizás empezó, hace muchos años, ojeando unos libros de mi Padre, *Mundo Submarino*, de un tal Couestau, estos libros no eran solo un estudio de especies marinas, eran un tratado de ecología, y se planteaba el grave impacto del hombre sobre el medio ambiente. Su propósito era llamar la atención sobre los peligros a los que se enfrentarían las futuras generaciones ante el deterioro de nuestro planeta. Conmigo consiguió su objetivo.

La perseverancia de Jacques-Yves Cousteau, hizo que se sentaran las bases para la publicación Declaración de los Derechos Humanos de las Generaciones Futuras o Declaración de La Laguna, donde se plasma que nuestros sucesores tienen derecho a un planeta no contaminado y libre de daños. Sirva la presente Tesis Doctoral, como mi pequeño homenaje a este hombre.

Cuando terminé la carrera, en el albor de los tiempos, tome la decisión de posponer durante unos años mi incorporación al mercado laboral y dedicarme de lleno a la investigación. Ahora que puedo verlo con perspectiva, el paso del tiempo es lo que tiene, puedo decir que fue una decisión acertada.

Los conocimientos adquiridos, el trabajo en equipo, el esfuerzo, el ensayo-error, las largas jornadas de muestreos, los congresos, las colaboraciones, los proyectos, las tesis, me han dado una experiencia que difícilmente podría haberla adquirido en otro ámbito, y la visión de que solo con el esfuerzo se consiguen los objetivos que nos proponemos en la vida.

Si bien es cierto que comencé con una beca asociada a un Proyecto de restauración de morteros del Patrimonio Histórico, enseguida me picó el gusanillo del estudio de los suelos contaminados y así como pude, fui llevando en paralelo ambos proyectos.

Esta tesis además de ser un compendio de publicaciones, es más un compendio de esfuerzo y de ilusiones y una parte de mi vida.

Ahora que echo la vista atrás, y recuerdo todas las personas con las que he compartido alegrías, penas, ilusiones, ideas y mi pasión por la investigación, creo necesario que participen en esta memoria y no encuentro mejor forma de hacerlo que acordarme de todos ellos en estos agradecimientos.

Quiero expresar mi gratitud y cariño a las Doctoras Carmen Pérez Sirvent y M^a José Martínez Sánchez, directoras de este trabajo, por la confianza que depositaron en mi, por sus consejos durante todo este tiempo, por la libertad que me dieron para que

planteara todas las experiencias que se me pasaron por la cabeza y porque sin su esfuerzo y especial empeño, esta tesis nunca se habría terminado.

A todos mis compañeros del Grupo de Investigación de Suelos, que llegamos a formar una gran familia, que han sido parte importante de este trabajo y cuya colaboración ha sido indispensable. A Cortes, M^a Luz, Jose, Pepe, Chema, Pedro, Rosendo, Carmen, Marilen, William, Fakher... A Cortes por su alegría y su amistad. Con los que compartí viajes a congresos internacionales, gracias por los buenos momentos pasados. Nunca pensé que en Grecia, tendría que dormir con un hombre...

En esta última etapa agradecer a M^a Luz y Chema su constante apoyo para terminar esta tesis.

A mis grandes amigos de Cartagena, porque aunque nos veamos poco los sentimientos nos acompañan toda la vida. A Goñi porque siempre me ha entendido, siempre me ha servido de referencia de que con el esfuerzo y el trabajo se consiguen las cosas. A Javi porque en nuestras largas jornadas de baloncesto, siempre me motivaba para que llegara más alto. Gracias a ellos nunca he tenido un límite que no pueda superar.

A todos los miembros del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología que han manifestado su interés por mi trabajo, Pura, Purita, Antonio, Alberto, Simón, Ginés, Joaquín, María José, Asun, Pepe, Rodri, y en esta última etapa agradecer a Lucía el tiempo que ha dedicado.

A tantas y tantas personas de los Departamentos de Química Analítica y Química Industrial, con los que compartí experiencias y conocimientos, en especial a Víctor porque siempre me ha dado ánimos.

A Manuel Hernández Córdoba e Ignacio López García por su predisposición a ayudar en todo momento.

A Marcos, Juan Antonio, Roberto, David, compañeros de Universidad y de piso, por todos los buenos momentos que pasamos juntos.

A Pepe Molina, con el que he colaborado fuera y dentro de la Universidad en distintos ámbitos, por su amistad, su apoyo, sus conocimientos, en fin tantas cosas.

A la Fundación Séneca por la concesión de la beca, gracias a la cual tuve la oportunidad de entrar a trabajar en el Grupo de Investigación de Suelos.

A mis actuales compañeros de trabajo en el Área de Medioambiente e inspecciones de LQMSA, Sergio, Pablo, Javi, José, porque siempre se han interesado por

este trabajo, en especial a Sergio porque me ha cubierto las espaldas en el tiempo que he necesitado para poder terminarlo y porque siempre puedo contar con él.

A toda mi familia de Cieza, sobrinos, cuñados, y suegros. Siento no nombrarlos a todos pero necesitaría incluirlos en un apéndice.

A mi familia de Huesca, en especial a mi tío Alberto, porque ahora si podré darle un tema sobre el que escribir.

A mi familia en Mahón, mi hermana, sobrinas y cuñado.

A mis padres, Jorge y María Rosa, porque sin vosotros no estaría aquí, porque jamás habéis permitido que me pusiera un límite, por inculcarme la autoestima, por vuestra paciencia y por la educación que me habéis dado. En especial a mi madre por que la pregunta retórica ¿Cuándo vas a terminar? ¿Pero cuando vas a terminar? ha hecho que en mi conciencia siempre haya estado la idea de finalizar este trabajo.

A mis dos soles, María y Lucía, que me han acompañado en todo momento a lo largo del proceso de redacción y que no paraban de dejarme notas escritas y dibujos por si me podían servir de ayuda. Así que, como no podía ser de otro modo cito una de sus notas, aunque no pueda ser incluida en la bibliografía de la Tesis; Marimón, María y Marimón, Lucía, 2015, *“El medio ambiente es el lugar donde viven unas personas que se llaman humanos, todos ellos aunque sean muy diferentes tienen algo en común, el medio ambiente. Algunas personas son muy malas y por eso hay que pararlas, por eso queremos hacer este trabajo...”* aquí empezó a embalsarse y tuve que pararla.

A mi compañera de viaje, Ascensión, por compartir mis aciertos y también mis errores, creer en mí en todo momento, incluso en los momentos en los que me he encontrado perdido, por no parar de repetirme que las cosas hay que terminarlas, gracias a su apoyo y a su fe en mí, termino hoy este trabajo.

Aunque las lágrimas se me han escapado en algún momento al escribir estas palabras, *por supuesto de forma involuntaria*, han sido debidas a recordar los buenos momentos vividos con tanta gente, gracias a todos.

Resumen

En esta Tesis, presentada en la modalidad de compendio de publicaciones, incide en dos aspectos englobados en el análisis y la gestión de riesgos por el cambio de uso en suelos contaminados por ETPs como son el estudio de caracterización de suelos afectados por contaminación en ETPs con influencia minera e industrial y la aportación tecnológica de para la recuperación de los emplazamientos. Se lleva a cabo una experiencia de inmovilización *in situ* utilizando lodos de corte de mármol con materiales de origen minero (bahía de Portman) y con residuos industriales (planta de sulfúrico, Escombreras). Se emplea un residuo (lodos de mármol) material con elevado contenido en carbonato cálcico, pH elevado y granulometría fina, que puede ser valorizado y con ello se prolonga su ciclo de vida, obteniendo unos resultados excelentes.

Los estudios de movilización de metales pesados en distintas situaciones medioambientales están relacionados con la especiación del metal, y son necesarios para realizar una evaluación del riesgo presente. Por ello se resaltan tres aspectos:

- La evaluación de la movilidad potencial y natural de los sedimentos de origen minero, efectuando estudios *in vitro* de especiación mediante extracciones selectivas y secuenciales. Se utilizan técnicas de DRXD y de SEM-EDX, estudiando los residuos después de los tratamientos, para comprobar la efectividad de los mismos.

- La importancia de conocer los valores bioaccesibles de los ETPs para realizar una evaluación correcta del riesgo de ingesta en el hombre y la relación existente entre estos valores y la mineralogía.

- La formación de eflorescencias a consecuencia del drenaje ácido de mina que pueden representar un peligro por la alta solubilidad y biodisponibilidad de los ETPs que contienen. Se utiliza el modelo MINTEQ para la evaluación de estos hechos.

Los resultados obtenidos de la toxicidad de los lixiviados obtenidos de las experiencias de inmovilización en columnas experimentales dan una estimación de la capacidad residuos de corte de mármol para inmovilizar metales y reducir la toxicidad de los sedimentos. El tratamiento de los residuos ricos en carbonato cálcico es viable para producir compuestos estables con los metales y reducir el riesgo para el ecosistema biótico, tal como se confirma con los resultados de los bioensayos efectuados con el método Microtox.

Este método es válido para una evaluación de la toxicidad rápida de los lixiviados generados en las diferentes fases pero no discrimina sobre la causa del problema toxicológico que puede ser la elevada concentración de metales, acidez, alta concentración salina, etc. . Por esta razón, otros métodos complementarios de diagnosis han de aplicarse.

El proceso de estabilización/inmovilización de los metales pesados usando residuos ricos en carbonato cálcico es muy efectivo y la toxicidad desaparece totalmente en los correspondientes lixiviados de los sedimentos tratados. La EC_{50} presenta una relación directa con la concentración de los metales solubles y la acidez de las muestras.

ABSTRACT

The present thesis, which follows the format of a selection of publications, looks at two aspects of risk analysis associated with land use changes involving soils contaminated with **ETPs** - the characterisation of these soils as a result of mining and industrial activities, and the techniques that may be applied to recover the same.

We describe an *in situ* immobilisation experiment using the sludge resulting from cutting marble on material of mining origin (Portman Bay) and with the industrial wastes from a Chemical Industry (Escombreras). The residues used (marble sludge), which have a high calcium carbonate content, high pH and fine granulometry, can in this way be reused and given extra value since the results obtained can be considered excellent.

Heavy metal mobilisation in different situations is related with metal speciation and studies are necessary to evaluate the risks involved. In this respect, three aspects should be emphasised:

- The evaluation of the potential and natural mobility of sediments of mining origin through *in vitro* speciation studies and selective and sequential extractions. DRXD and SEM-EDX techniques were used to study the wastes after treatment to assess the effectiveness of the speciation test.

- The importance of knowing the bioavailable values of the ETPs for realising the correct evaluation of the risk of ingestion by humans and the relation between these values and the mineralogy of the soils.

- The formation of outcrops as a consequence of acid mining drainage that may represent a danger due to the high solubility and bioavailability of the ETPs they contain. We use the MINTEQ model to evaluate the same.

The results for the toxicity of the leachates obtained in the immobilisation experiments in columns provide an estimate of the capacity of marble sludge to immobilise metals and reduce sediment toxicity. Treatment with calcium carbonate-rich wastes is viable for producing stable compounds with the metals and for reducing the risk for the biotic ecosystem, as confirmed by the results of the bioassays carried out using the Microtox method. This method is valid for evaluating the toxicity of the leachates generated in the different phases but it does not identify the cause of the toxicological problem, which might be the high concentration of

metals, acidity, high saline concentration, etc.. for this reason other, complementary diagnostic methods must be applied.

The stabilisation/immobilisation of heavy metals using calcium carbonate-rich wastes was very effective and the toxicity of the leachates of the treated wastes disappeared. The EC_{50} presented a direct relation with the concentration of the soluble metals and acidity in the samples.



Índice

INDICE GENERAL

CAPITULO 1. TESIS COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES	3
1.1. Encuadre de la Tesis. Grupo de Investigación	5
CAPITULO 2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Perspectivas de la gestión de los recursos y residuos en el marco de la economía verde y economía circular	9
2.2. Marco legislativo de residuos y suelos contaminados	11
2.3. Políticas Medioambientales Europeas en relación a actividades mineras	16
2.4. Contaminación de suelos por metales pesados	17
2.4.1. El origen de la contaminación de suelos	17
2.4.2. Metales pesados en el suelo	18
2.4.3. Movilización y biodisponibilidad	20
2.4.4. Análisis de riesgos / Gestión de riesgos de suelos contaminados	24
2.5. Estado de las técnicas de recuperación de suelos	26
2.5.1. Tecnologías de tratamiento	29
2.6. Estudios previos	37
CAPITULO 3. OBJETIVOS	43
CAPITULO 4. ESTRUCTURA Y PLAN DE TRABAJO	49
4.1. Plan de trabajo	49
4.2. Estructura de la Tesis	50

CAPITULO 5. TRABAJOS PUBLICADOS	57
5.1. Aportación A1	59
5.2. Aportación A2	75
5.3. Aportación A3	83
5.4. Aportación A4	97
5.5. Aportación A5	103
CAPITULO 6. CONCLUSIONES	115
6.1. Consideraciones finales	115
6.2. Conclusiones parciales	117
6.3. Conclusiones finales y líneas de trabajo futuras	118
CAPITULO 7. METODOLOGIA	123
7.1. Metodología general	124
7.1.1. Descripción de las muestras	124
7.1.2. Determinaciones analíticas generales	124
7.1.3. Difracción de Rayos X (DRX)	125
7.1.4. Análisis termico diferencial y termogravimérico	128
7.1.5. Análisis FT-IR	130
7.1.6. Análisis químico total	131
7.1.7. Determinación de iones solubles	132
7.1.8. Microscopio electrónico de barrido con detector de Rayos X. (SEM/EDS)	134
7.1.9. Determinación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs)	136

7.1.10. Determinación de la especiación química en la solución acuosa	144
7.1.11. Ensayos de toxicidad	145
7.1.12. Análisis estadístico	148
7.2. Metodología específica	151
7.2.1. Esquema metodológico de la publicación de referencia A1	152
7.2.2. Esquema metodológico de la publicación de referencia A2	153
7.2.3. Esquema metodológico de la publicación de referencia A3	154
7.2.4. Esquema metodológico de la publicación de referencia A4	155
7.2.5. Esquema metodológico de la publicación de referencia A5	156
CAPITULO 8. BIBLIOGRAFIA	159
APÉNDICES	I
APÉNDICE 1. Factor de impacto y área temática de las revistas	III
APÉNDICE 2: Utilización de lodos de la industria del mármol para estabilización de metales pesados en suelos contaminados. Jorge Marimón Santos. Feria de Calidad Ambiental y Ecoeficiencia (junio, 2004. Servicio de Calidad Ambiental de la Dirección General de Calidad Ambiental de la CARM. CEMACAM)	IX



Capítulo 1

Tesis como compendio de publicaciones

1. TESIS COMO COMPENDIO DE PUBLICACIONES

La presente Tesis Doctoral, se presenta en la modalidad de compendio de publicaciones, de acuerdo con los informes que así lo avalan, emitidos por los Directores de Tesis, el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología así como la Comisión General de Doctorado de la Universidad de Murcia. La normativa aplicable para la presentación de esta tesis, en el formato de compendio de publicaciones, especifica que como mínimo se ha de incluir como documentación determinados apartados que complementen a las publicaciones presentadas.

En base a lo expuesto anteriormente y aunque la normativa marca unos requisitos mínimos para la presentación de la tesis en el formato de compendio de publicaciones, se han ampliado estos contenidos mínimos en el Capítulo 2. Introducción, con una documentación complementaria más extensa, con objeto de facilitar tanto su revisión, como la comprensión y valoración del alcance del trabajo realizado como una unidad temática.

Así este tercer capítulo consiste en presentar todos los vectores que inciden y que están estrechamente relacionados en este trabajo: la sostenibilidad, la problemática ambiental de emplazamientos potencialmente contaminados por metales pesados, y su evolución en el tiempo, la necesidad de priorizar la valorización de residuos, así como las tecnologías existentes para implementar la valorización de residuos en la remediación de suelos contaminados, de modo que se pueda obtener un enfoque global de los ámbitos científicos por los que discurre la tesis, y al mismo tiempo enlaza directamente con el Capítulo 5. Trabajos publicados.

Los contenidos mínimos de la presente memoria están comprendidos por una introducción general, en la que se presenten los trabajos y se justifique la unidad científica de la tesis, un resumen global de los objetivos de la investigación y de las conclusiones finales en el que se unifiquen los resultados parciales obtenidos en cada una de las publicaciones y al menos tres artículos publicados, o aceptados para su publicación en revistas indexadas en bases de datos internacionales de reconocido prestigio. Este es el caso de las revistas indexadas con índice de impacto en el listado ISI/JCR (Journal Citations Report). El doctorando presentó 5 publicaciones incluidas en este listado.

Las referencias completas de los artículos que constituyen el cuerpo de la tesis son los siguientes:

- M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, J. Marimón, J. Vidal, M.L. García-Lorenzo and J. Bech. *Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean)*. Journal of Geochemical Exploration, 96, 171–182. (2008). **(A1)**
- M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón *Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain)*. Chemosphere, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489, 2006. **(A2)**
- M L García-Lorenzo & J. Marimón & M C Navarro-Hervás & C. Pérez-Sirvent & M J Martínez-Sánchez & José Molina-Ruiz. *Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site*. Environ SciPollut Res. DOI 10.1007/s11356-015-5337-2. September 2015. **(A3)**
- C. Pérez-Sirvent, M.L. García-Lorenzo, M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, J. Marimón and J. Bech. *Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation*. Environment International, Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 502-504. **(A4)**
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. Marimon, J. y Navarro, M.C. *Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals*. Environmental Progress & Sustainable Energy. Volume 30, Issue 4, pages 533–539, December 2011. **(A5)**

La siguiente codificación de los artículos indexados **(A1)**, **(A2)**, **(A3)**, **(A4)** y **(A5)** servirá de identificación a lo largo de lectura de esta tesis.

En el Apéndice 1 de la presente memoria, se pueden consultar la relevancia y factor de impacto de las publicaciones, según los datos publicados en el listado ISI/JCR (Journal Citations Report).

1.1. Marco de la Tesis. Grupo de investigación.

El trabajo se ha desarrollado dentro del ámbito de trabajo del Grupo de Investigación de Contaminación de Suelos (E048-08) de la Universidad de Murcia.

Los proyectos de investigación de financiación pública en los que se enmarcó este trabajo han sido los siguientes:

- Empleo de lodos procedentes de la fabricación de fosfato bicálcico como estabilizador de residuos industriales y suelos contaminados por metales pesados. PROFIT. Ministerio de Ciencia y Tecnología. U. de Murcia- ERCROS - TRADEMED. 2000-2002
- Revalorización de residuos industriales (lodos de bicálcico y lodos de corte de mármol) en el desarrollo de técnicas de tratamiento innovadoras en suelos contaminados y RTP's. PROFIT. Ministerio de Ciencia y Tecnología. Universidad de Murcia- ERCROS - Centro Tecnológico del mármol. 2001-2003
- PB/57/FS/02. Evaluación de la contaminación difusa de metales pesados en áreas próximas a zonas de actividad minero-metálicas. Fundación Seneca. 2003-2005.
- 1.1-411/2005/3-B; 333/2006/2-1.1; A299/2007/1-01.1. Descontaminación de suelos con metales pesados mediante tecnologías in situ con valorización de residuos de la construcción y demolición. Ministerio De Medio Ambiente. 2005-2008. Bahía de Portman.
- CTM 2008/04567. Recuperación de suelos contaminados por metales pesados: Tecnologías sostenibles en el marco de la propuesta de Directiva Europea para la protección del suelo. Ministerio de Ciencia e Innovación. 2008- 2011

El doctorando también ha formado parte del equipo de investigaciones de otros proyectos relacionados con el ámbito de la tesis doctoral. Los detalles de estas acciones se indican a continuación:

- Programa de iniciativa comunitaria INTERREG IIIB ESPACIO MEDOCC. Proyecto DESERNET. Acción Piloto Región de Murcia.

- Proyecto de elaboración de criterios de calidad del suelo para la caracterización y clasificación de suelos contaminados en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Los trabajos de los proyectos anteriormente citados, quedaron plasmados en la redacción de los siguientes libros:

Desertificación: monitorización mediante indicadores de degradación química. Martínez Sanchez M.J., Perez Sirvent C., Tudela Serrano M.L., Molina Ruiz,J., Linares Moreno, P., Navarro Hervás, C., Vidal Otón, J., Barberán Murcia, R., Mantilla, W., Tovar Frutos, P. J., Solano Marín, A. M., Marimón Santos, J., Agudo Juan, I., Hernández Pérez, C. 84-609-5968-6, 2005

Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Martínez Sanchez M.J., Perez Sirvent C., Tudela Serrano M.L., Linares Moreno P., Garcia Lorenzo M.L., Hernandez Cordoba, M., Lopez Garcia I.F., Molina Ruiz J. Navarro Hervás, C., Vidal Otón, J., Barberán Murcia, R., Mantilla, W., Tovar Frutos, P. J., Solano Marín, A. M., Marimón Santos, J., Agudo Juan, I., Hernández Pérez, C. 978-84-6909-104-3, 2007



Capítulo 2

Introducción

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Perspectivas de la gestión de los recursos y residuos en el marco de la economía verde y economía circular

En 2015, Europa se encontrará más o menos a mitad de camino entre la puesta en marcha de las políticas medioambientales comunitarias a principios de la década de 1970 y su visión para 2050 de «vivir bien, respetando los límites de nuestro planeta». Esta visión implica el reconocimiento de que la prosperidad económica y el bienestar de los que goza Europa están íntimamente ligados a su entorno natural, esto es, a suelos fértiles, aguas limpias y un aire puro. Haciendo una retrospectiva de los últimos cuarenta años, las políticas en materia de clima y medio ambiente han resultado realmente beneficiosas para el funcionamiento de los ecosistemas europeos y la salud y el nivel de vida de sus ciudadanos. En muchas regiones de Europa, podría decirse que el estado del medio ambiente es el mejor desde que comenzara el proceso de industrialización. A ello han contribuido la reducción de los niveles de contaminación, la protección de la naturaleza y la mejor gestión de los residuos. (AEMA, 2015.)

«En 2050, vivimos bien, respetando los límites ecológicos del planeta. Nuestra prosperidad y nuestro medio ambiente saludable son la consecuencia de una economía circular innovadora, donde nada se desperdicia y en la que los recursos naturales se gestionan de forma sostenible, y la biodiversidad se protege, valora y restaura de tal manera que la resiliencia de nuestra sociedad resulta fortalecida. ». Séptimo Programa de Acción en materia de Medio Ambiente (UE, 2013).

La visión expuesta más arriba es un aspecto clave de la política medioambiental comunitaria expresada en el Séptimo Programa de Acción en materia de Medio Ambiente (VII PMA) aprobado por la Unión Europea (UE) en 2013 (UE, 2013).

La noción de «economía circular donde nada se desperdicia» (UE, 2013) es un elemento esencial de los esfuerzos para fomentar la eficiencia en el uso de los recursos. La prevención de residuos, la reutilización y el reciclaje permiten a la sociedad sacar el mayor partido posible a los recursos y adaptar su consumo a las necesidades reales.

La noción de economía verde va un paso más allá que la economía circular, ya que tiene en cuenta los recursos materiales y los residuos pero también la gestión adecuada del agua, la energía, el suelo y la biodiversidad, con el fin último de promover la resiliencia de los ecosistemas y el bienestar de las personas (Figura 2.1.). La economía verde contempla aspectos económicos y sociales de carácter más general, tales como la capacidad competitiva y las desigualdades en el grado de exposición a las presiones medioambientales y el acceso a los espacios verdes.

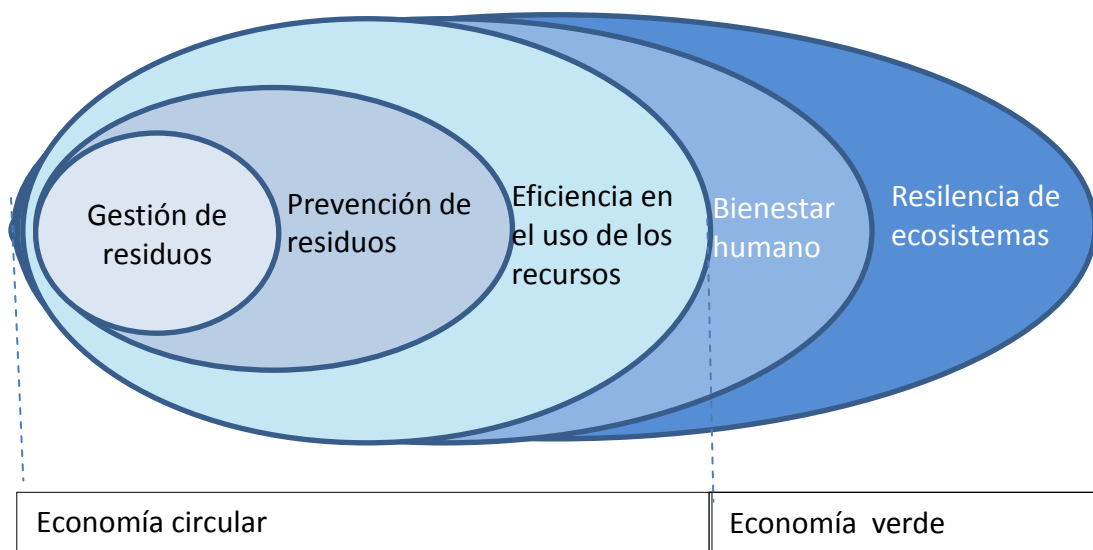


Figura 2.1. La economía verde como marco integrador de las políticas sobre el uso de los recursos materiales Fuente: AEMA. Planteamiento de economía circular Prevención de residuos

Vivir bien respetando los límites del planeta exige la transición a una economía verde. La mejora de la eficiencia, pero muy probablemente es insuficientes. La transición a una economía verde es un proceso fundamental, a largo plazo y pluridisciplinar que exigirá que nos apartemos del actual modelo económico lineal de «extraer-fabricar-consumir -desechar» basado en un acceso fácil a grandes cantidades de recursos y energía.

Los planteamientos para impulsar la transición hacia una economía verde pueden resumirse en los siguientes términos: mitigación, adaptación, contención y restauración. Cada uno de ellos se basa en distintos tipos de conocimiento y mecanismos de gobernanza, y generan diferentes necesidades de innovación.

2.2. Marco legislativo de residuos y suelos contaminados

La degradación del suelo, entendida ésta como la pérdida de la capacidad de realizar las funciones que le son propias, tiene las siguientes causas principales: la erosión, la pérdida de materia orgánica, la salinización, ciertas catástrofes naturales tales como inundaciones y deslizamientos de tierras y la contaminación. Por tanto, los procesos de contaminación son una variante de la degradación a la que están sometidos los suelos, centrándose el presente documento en las actuaciones a acometer en este ámbito. Ya en la Cumbre de Río del año 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. La Estrategia Temática del suelo (European Commission, 2002) es una guía sobre la protección de las funciones del suelo y prevenir la degradación, pero no existe una legislación marco de la UE, si bien otras leyes proveen controles directos o indirectos sobre la contaminación del suelo.

La actividad industrial es una fuente de generación de riqueza, pero al mismo tiempo supone grandes y graves impactos para el medio ambiente como son la contaminación del aire, el suelo o el agua. Los suelos contaminados se contemplan como un bloque estratégico dentro de la gestión ambiental. La existencia de más de 200 años de industrialización en Europa ha causado un problema de contaminación importante. Las empresas de metal y gasolineras son las principales fuentes contaminantes, junto a las actividades mineras en algunos lugares. Los contaminantes más frecuentes son los metales pesados y aceites minerales. El número de lugares potencialmente contaminados es de alrededor de 3 millones, de los cuales solo un 15% están identificados. La gestión de los suelos contaminados en Europa supone un coste estimado del orden de los 6,5 M euros/año, parte de los cuales son pagados por empresas, pero otra parte es sufragada por los Estados.

Se espera que hacia el año 2025, si no hay cambios en las legislaciones de los distintos países, el número de suelos contaminados se incremente un 50% (EEA, 2007). También hay una evidencia del progreso de la remediación de suelos contaminados, pero es más leve (EU, 2014, Progress in the management of contaminated sites in Europe).

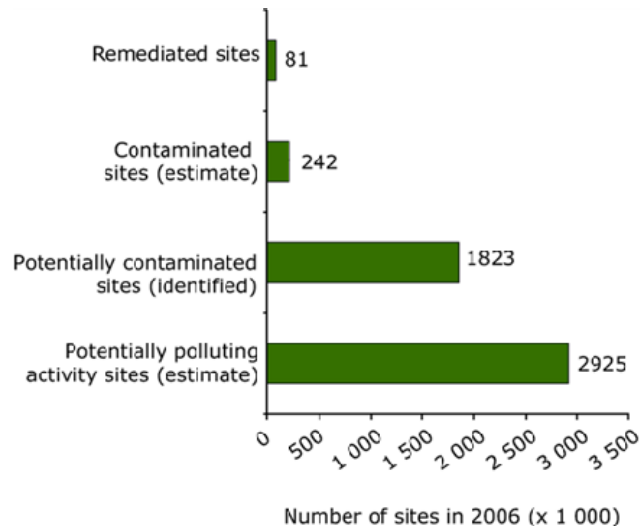


Figura 2.2. Contaminated sites in Europe. Fuente: EEA, 2007

La Figura 2.2. muestra el estado de la identificación y recuperación de sitios contaminados en Europa en el año 2007, según informó a la Agencia Europea de Medio Ambiente a través de la red de información medioambiental Eionet.

Es evidente que actualmente la proporción de actuaciones llevadas a cabo de remediación de sitios contaminados, frente a los lugares potencialmente contaminados (identificados o bien estimados) es muy baja.

La producción de residuos se encuentra en continuo aumento y alcanza cada vez mayor importancia, por su envergadura y por su repercusión en la sostenibilidad del modelo económico. Por ello, es imprescindible la correcta gestión de los residuos industriales que, además de ser una obligación legal, contribuirá a disminuir los impactos ambientales de los procesos productivos.

La legislación relativa a residuos a nivel europeo comienza con la Directiva 75/439/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, modificada por 91/689/CEE del Consejo, de 18 de marzo de 1991. La Comunicación de la Comisión de 27 de mayo de

2003, «Hacia una estrategia temática para la prevención y el reciclado de residuos», y el Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente instaban a avanzar en su revisión, lo que se llevó a cabo por la Directiva 2006/12/CE, derogadas por la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos. Todo ello, ha supuesto una moderna concepción de la política de residuos, pasando a establecer una norma común para todos los ellos, Directiva marco europea. Esta Directiva proporciona los instrumentos que permiten disociar la relación existente entre crecimiento económico y producción de residuos, haciendo especial hincapié en la prevención, la reutilización, el reciclaje u otras formas de valorización, incluida la valorización energética, para reducir tanto la cantidad y contenido en sustancias peligrosas, como los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente de los residuos generados

La transposición de estas Directivas en el ordenamiento jurídico interno en España se lleva a cabo a través de esta Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, que en su Título V contiene la regulación de los suelos contaminados, concepto utilizado por primera vez en nuestro ordenamiento jurídico, y que no existe en otros países de la UE.

Artículo 27. Declaración de suelos contaminados. 1. Las Comunidades Autónomas declararan, delimitaran y harán un inventario de los suelos contaminados debido a la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, evaluando los riesgos para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que, en función de la naturaleza de los suelos y de los usos, se determinen por el Gobierno previa consulta a las Comunidades Autónomas.

Artículo 28. Reparación en vía convencional de los daños al medio ambiente por suelos contaminados.

El Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, amplía la Ley 10/98, en el se establecen la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Así mismo en dicho R.D establece alguno de los contaminantes y niveles genéricos de referencia (concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas, y calculada de acuerdo con los criterios recogidos en el anexo VII del R.D) para la protección humana y de los

ecosistemas, así como la sistemática a seguir a la hora de utilizar otros niveles genéricos de referencia para contaminantes no indicados en el mencionado R.D.

El R.D. 9/2005 define suelo contaminado como “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa” (art. 2.j) (R.D. 9/2005).

La transposición de la Directiva marco de residuos y la sustitución de la anterior Ley de residuos hacen necesaria la actualización del régimen jurídico de la producción y gestión de residuos a la luz de la experiencia adquirida, de las lagunas detectadas, y de la evolución y modernización de la política de residuos, lo que se lleva a cabo con la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Ésta orienta la política de residuos conforme al principio de jerarquía en la producción y gestión de los mismos, maximizando el aprovechamiento de los recursos y minimizando los impactos de la producción y gestión de residuos. La nueva Ley promueve la implantación de medidas de prevención, la reutilización, el reciclado u otras formas de valorización de los residuos, conforme a lo que establece la Directiva marco.

Esta Ley tiene por objeto regular el régimen jurídico de los suelos contaminados, desde las actividades potencialmente contaminantes al mecanismo de declaración de un suelo como contaminado, indicando los sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de estos suelos.

En su Título V, se trata de los Suelos contaminados en los Artículos siguientes:

- Artículo 33. Actividades potencialmente contaminantes
- Artículo 34. Declaración de suelos contaminados
- Artículo 35. Inventarios de suelos contaminados
- Artículo 36. Sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de suelos contaminados

Además en la Ley 22/2011 se establecen una serie de definiciones:

Residuo: cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseche o tenga la intención o la obligación de desechar.

Residuos industriales: residuos resultantes de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial, excluidas las emisiones a la atmósfera reguladas en la Ley 34/2007, de 15 de noviembre.

Residuo peligroso: residuo que presenta una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III, y aquél que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido.

Tratamiento: las operaciones de valorización o eliminación, incluida la preparación anterior a la valorización o eliminación.

Valorización: cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general.

Subproductos: Una sustancia u objeto, resultante de un proceso de producción, cuya finalidad primaria no sea la producción de esa sustancia u objeto, puede ser considerada como subproducto y no como residuo definido en el artículo 3, apartado a), cuando se cumplan las siguientes condiciones:

a) Que se tenga la seguridad de que la sustancia u objeto va a ser utilizado ulteriormente,

b) Que la sustancia u objeto se pueda utilizar directamente sin tener que someterse a una transformación ulterior distinta de la práctica industrial habitual,

c) Que la sustancia u objeto se produzca como parte integrante de un proceso de producción, y

d) Que el uso ulterior cumpla todos los requisitos pertinentes relativos a los productos así como a la protección de la salud humana y del medio ambiente, sin que produzca impactos generales adversos para la salud humana o el medio ambiente.

2.3. Políticas Medioambientales Europeas en relación a actividades mineras

Según la Ley 22/2011, de Residuos y Suelos Contaminados, los residuos mineros son aquellos residuos sólidos, acuosos o en pasta que quedan tras la investigación y aprovechamiento de un recurso geológico, tales como son los estériles de mina, gangas de todo uno, rechazos, y las colas de proceso.

La contaminación accidental a partir de minas en activo ha llevado a un desarrollo legislativo en Europa. Dos recientes roturas de balsas de acumulación en Europa (Aznalcóllar y Baia Mare) revelaron serias insuficiencias en los marcos regulatorios. Como resultados la Comisión Europea aprobó la Directiva 2004/35/CE y posteriormente su modificación mediante la Directiva 2006/21/CE de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas.

En esta directiva se establece la gestión de los residuos de las industrias extractivas de tierra firme para reducir en la medida de lo posible cualquier efecto adverso sobre el medio ambiente y la salud humana derivado de la gestión de residuos de las industrias extractivas.

Las responsabilidades fijadas en esta directiva, indica que la entidad explotadora será responsable del mantenimiento, seguimiento, control y medidas correctoras en la fase posterior al cierre durante todo el tiempo que exija la autoridad competente y deberá, entre otros aspectos, controlar la estabilidad física y química de la instalación y reducir al mínimo cualquier efecto medioambiental negativo, en particular en lo que se refiere a las aguas superficiales y subterráneas. En esta misma directiva para evaluar el comportamiento a largo tiempo (sobre todo en residuos que contienen sulfuros) indica la necesidad de realizar ensayos estáticos o cinéticos para determinar el drenaje de rocas ácidas y el lixiviado de metales con el paso del tiempo, así como el pH como factor principal para comprobar los lixiviados. Así mismo en el Anexo II de la Directiva 2006/21/CE indica la necesidad de que el estudio contemple la estabilidad en las condiciones atmosféricas/meteorológicas reinantes en superficie, y siempre como base teniendo en cuenta los minerales de la zona.

Otra Decisión de la Comisión derivada de la Directiva 2006/21/CE es la Decisión 2009/359/CE en la que se amplían la caracterización de los residuos para contemplarlos como inertes o no, indicando el contenido en sulfuro y un cociente de potencial de

neutralización, definido como el cociente entre el potencial de neutralización y el potencial de acidez y determinado mediante una prueba estática. Así mismo aparecen los metales pesados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V y Zn) como fundamentales a la hora del riesgo ambiental y por tanto la caracterización del tipo de residuo.

Por último la Comisión Europea trabaja actualmente en diferentes comunicaciones sobre aspectos medioambientales de la minería, así como guías técnicas en forma de Documento BAT (Best Available Technologies) para la gestión de los lodos y estériles en las actividades mineras en relación con la Directiva de Prevención y Control Integrado de la Contaminación.

2.4. Contaminación de suelos por metales pesados

2.4.1. El origen de la contaminación de suelos

La contaminación provoca una perturbación del suelo, que se traduce en una pérdida de calidad y aptitud para el uso o lo hace inutilizable, a no ser que se someta a un tratamiento previo.

La deposición atmosférica, el uso excesivo de sustancias agroquímicas, las fugas durante procesos industriales y la inadecuada eliminación de residuos son las principales causas de la contaminación edáfica (Kabata-Pendias, 1995; Alloway, 1995; Han y col., 2001). Entre los contaminantes más importantes se incluyen los metales pesados, provenientes de la actividad industrial, actividad minera, aplicación de lodos de depuradora y de fertilizantes, y prácticas militares. Uno de las actividades potencialmente más contaminantes para el suelo son las actividades mineras.

El suelo es uno de los componentes fundamentales del medio ya que constituye la parte de la superficie terrestre sobre la que se asienta la vida vegetal y sobre la cual se implanta la mayor parte de las actividades humanas, siendo, además, la interfaz entre la tierra, el aire y el agua lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso. No es un cuerpo estático, sino que mantiene un equilibrio dinámico con el medio que lo rodea (Martínez y Pérez, 2007).

Además, el suelo presenta una gran multifuncionalidad medioambiental, socioeconómica y cultural, siendo de suma importancia para los ecosistemas y la salud. Muchas de estas funciones son interdependientes y su desarrollo y evolución afectan a la sostenibilidad (Martínez y Pérez, 2004).

El suelo, debido a su capacidad de tampón, puede contener una gran variedad de contaminantes, siendo la ruta principal para su transferencia a seres humanos y animales (Popescu et al., 2013).

En las últimas décadas la sociedad se ha ido concienciando cada vez más de que la calidad del aire, del agua, del suelo y de los alimentos influye en la calidad de nuestra salud y de nuestras vidas (Hamilton, 2000). Las causas de los diversos problemas sanitarios relacionados con el medio ambiente son numerosas y comprenden la contaminación generada por los transportes, la actividad agrícola, los procesos industriales, los efluentes domésticos y los desechos. La Organización Mundial de la Salud (OPS-OMS, 2000) incide en la calidad del ambiente como un factor determinante de la salud. El deterioro ambiental produce efectos negativos directos e indirectos sobre la salud de las personas y compromete el desarrollo sostenible, mientras que, por el contrario, un medio ambiente protegido significa, entre otras cosas, agua, aire y suelo no contaminados, alimentos inocuos, lugares de trabajo apropiados y formas de vida saludables.

A menudo puede ser difícil de establecer vínculos concretos entre los suelos y la salud humana. Esto, junto con la aparición de nuevos riesgos, conocimientos o descubrimientos, significa que hay un margen considerable para la investigación. Esas investigaciones deben incluir un enfoque multidisciplinario en el que todo el conocimiento asegure el bienestar del ser humano (Abrahams, 2002).

2.4.2. Metales pesados en el suelo

De manera general, se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 6 gr/cm^3 cuando está en forma elemental (Kabata-Pendias y Pendias, 1992), o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo alcalinos y alcalino-térreos).

También tienen esta consideración aquellos que presentan orígenes y comportamientos semejantes como el As, B, Ba y Se (Martínez y Pérez, 2007). En la corteza terrestre su presencia es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%, además, contiene muy pocos elementos traza en su forma libre, de hecho As, Cd, Hg y Pb suelen encontrarse como sulfuros.

Junto a estos metales pesados hay otros elementos químicos que aunque son metales ligeros o no metales se suelen englobar con ellos por presentar orígenes y comportamientos asociados; es el caso del arsénico, bario, boro y selenio. Por ello, resulta mejor hablar de elementos traza.

De todos los elementos traza encontrados en el suelo, hay 17 que presentan elevada biodisponibilidad, por lo pueden considerarse potencialmente tóxicos para los organismos. Éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn (Galán y Romero, 2008). Actualmente ha cobrado importancia el concepto de elementos potencialmente tóxicos de interés.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes elementos potencialmente tóxicos: Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn.

La concentración de elementos traza en el suelo puede relacionarse, por un lado, con la composición del material original y los procesos edafogénicos, y por otro lado, con la actividad humana (Martínez-Sánchez et al., 2007).

Al contenido natural de elementos químicos existentes en un suelo se le llama fondo geoquímico local o nivel de fondo (Ross, 1994), y representa una situación ideal que se debe conocer para determinar la contaminación por la presencia de cantidades de metales inusualmente elevadas (Gough, 1993). La contaminación de los suelos deriva de un incremento del contenido de metales en muchas ocasiones varias veces por encima del nivel de fondo, que surge de la ejecución de determinadas actividades humanas (Nriagu, 1984).

En el libro *Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia* (Martínez Sánchez M.J., et al 2007, 978-84-6909-104-3), se presentan los contenidos de metales en los suelos de esta Comunidad Autónoma y reflejan la naturaleza de la roca sobre la que se han desarrollado.

Los elementos traza forman parte de los ciclos biogeoquímicos que determinan su presencia y concentración en las distintas partes del medio ambiente (agua, aire, suelo y biota). Las actividades humanas (minería, las actividades industriales, vertederos y otras instalaciones, tanto en funcionamiento como tras el cierre) alteran estos ciclos y modifican la concentración y posterior distribución al resto de compartimentos ambientales (Moreno Grau, 2003). La actuación sobre estos elementos consiste, por un lado en introducirlos en el medio ambiente, y por otro, en modificar la forma química o bioquímica en que éstos se encuentran.

Este tipo de actividades contaminantes aportan metales pesados a los suelos hasta que alcanzan niveles que superan los límites propuestos, afectando al crecimiento y reproducción de los organismos. El principal problema de la contaminación causada por los metales pesados, es debido a que no se biodegradan y se pueden presentar asociadas a fases minerales en formas muy estables, lo que supone un elevado tiempo de residencia en el ambiente.

Los elementos potencialmente tóxicos, son una de las principales causas de preocupación ambiental, debido a su elevada persistencia, así como su capacidad de bioacumulación, sobre todo, porque los de fuentes antropogénicas son más móviles que los nativos (Popescu et al., 2013).

2.4.3. Movilización y biodisponibilidad

La transferencia de metales al hombre puede ocurrir a través del suelo (inhalación e ingestión de polvo), alimentos, agua, aire o piel (resultado de la absorción dérmica de contaminantes del suelo y el agua) (Chang et al., 1993; Ryan & Chaney, 1997). Los efectos toxicológicos de los metales hacia los humanos, particularmente de As, Cd, Zn, Hg y Pb, actualmente están bien documentados (Adriano, 2001; Rubio et al., 2007).

Las formas químicas en las que se encuentran los metales en el suelo y en gran medida la movilidad y biodisponibilidad que presentan viene determinada por el conjunto de los diferentes componentes del suelo, así como los factores químicos, físicos y biológicos que influyen en la reactividad de esos componentes (He et al., 1998; García et al., 2005).

Los elementos traza de un suelo se reparten entre una fracción soluble en agua, en posiciones intercambiables de arcillas y materia orgánica, unidos a óxidos, carbonatos, sulfatos y fosfatos, complejados en materia orgánica y dentro de las redes cristalinas de la fracción residual (Shuman, 1991) (Figura 2.3.). Ciertos cambios en las condiciones medioambientales (cambios pH, T^º, potencial redox, descomposición de la M.O., lavado, intercambio iónico y actividad microbiana), pueden acelerar la liberación de elementos tóxicos al medio (Filgueiras et al., 2002; Martínez y Pérez, 2007).

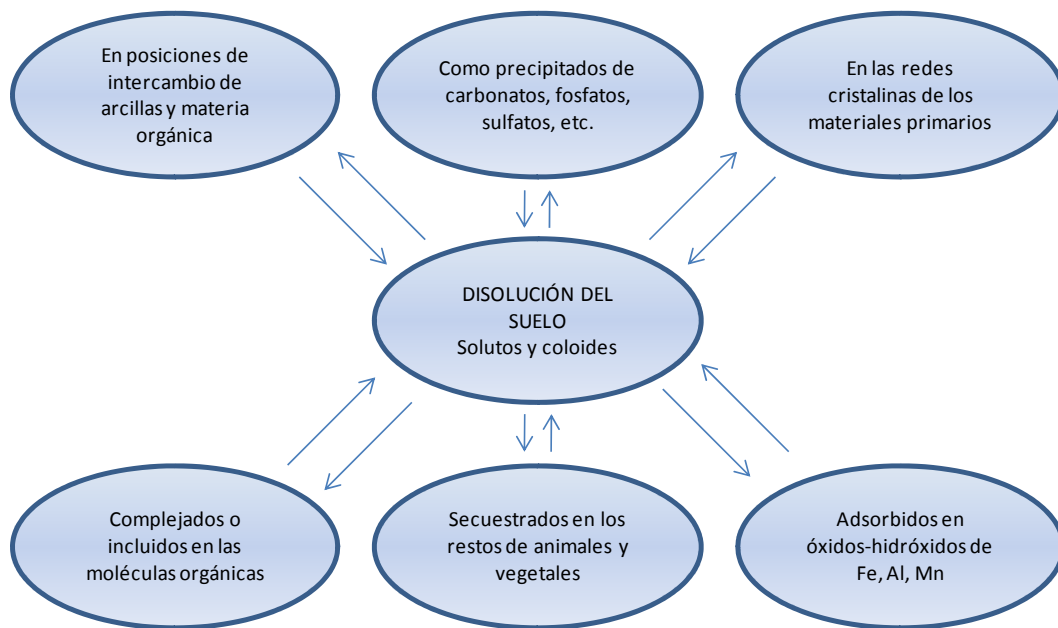


Figura 2.3. Formas químicas en que se encuentran los metales pesados en el suelo

El equilibrio de los metales entre los diferentes componentes del suelo viene regulado por una serie de procesos bióticos y abióticos que gobiernan su comportamiento y determinan su permanencia en un compartimento u otro, es decir, su especiación biogeoquímica.

Uno de los factores más estudiados es la movilización de los elementos traza en los suelos debido a la dependencia de la adsorción con el pH. Un aumento de pH hace que aumenten las cargas negativas en las superficies minerales, por lo que los grupos de la superficie pueden ser capaces de adsorber elementos más fácilmente. Por otra parte, un aumento de la acidez puede producir un aumento de la movilidad de los elementos traza (Alloway, 1995).

Los cambios en el estado de oxidación también ejercen una gran influencia en la movilización de muchos elementos. Las condiciones oxidantes pueden ocasionar la oxidación y disolución de sulfuros y precipitados insolubles, incrementando la movilidad de muchos elementos, ya que aumenta la acidez como consecuencia de la oxidación del sulfuro (Cambier y Charlatchka, 1997). Por el contrario, en condiciones reductoras se puede producir la disolución de oxihidróxidos y la liberación al medio de los elementos traza adsorbidos y precipitados sobre ellos (Rieuwertz et al., 1999).

La composición de la solución del suelo puede afectar a los procesos de adsorción-desorción y complejación de los elementos traza debido a la presencia de ligandos, tanto inorgánicos como orgánicos, que pueden complejarlos (Alloway, 1997; Naidu et al., 2001) interviniendo en la movilidad, biodisponibilidad y transporte de los elementos en el suelo; la materia orgánica evolucionada, que forma parte de la estructura del suelo, es un sumidero importante para muchos elementos traza, ya que los retiene adsorbidos en su superficie, modificando su movilidad en la solución del suelo.

La mineralogía del suelo debe considerarse al evaluar el riesgo planteado por la presencia de metales en los suelos en los alrededores de las áreas urbanas así como en otras áreas de uso recreativo. (M.C. Navarro et al 2006).

El tamaño de partícula influye en la retención de elementos traza, siendo las partículas de menor tamaño las que presentan una superficie específica mayor y, por tanto, una capacidad de adsorción también mayor (Ljung et al., 2006, Madrid et al., 2008).

La biodisponibilidad de un elemento se refiere a las formas biológicamente disponibles que pueden llegar a ser absorbidas por un organismo e integrarse en su metabolismo (Campbell, 1995), y va a depender fundamentalmente de las formas o especiación en las que se encuentren los metales en el suelo y de la capacidad de absorción del propio organismo.

El National Research Council (NRC, 2003) define biodisponibilidad en términos de la fracción del contaminante total de masa en el suelo y los sedimentos que está fácilmente disponible para los organismos receptores, incluidos los humanos, o la potencial de los organismos vivos que ocupan los productos químicos de alimentos o medio abiótico e incorporarlos en su metabolismo.

Debido a la variedad de factores que intervienen en la movilidad de los metales, actualmente la biodisponibilidad de los metales pesados, en lugar de su contenido total, se utiliza cada vez más como un indicador clave del potencial riesgo que los contaminantes suponen para el medio ambiente y salud humana (Ruby et al., 1999)

En resumen, la movilidad y toxicidad de los elementos traza en los suelos están relacionadas con las fases mineralógicas (cristalinas, amorfas, solubles e insolubles) a las que están asociados (Ure y Davidson, 2002; Navarro et al., 2006) y con las condiciones del medio como son el pH, potencial redox, existencia de sustancias complejantes, etc (Ruby et al., 1999; Naidu et al., 2001; Kim et al., 2002; Navarro Hervás, 2004).

2.4.3.1. Problemas ambientales derivados de la actividad minera.

Caso particular de los drenajes ácidos de zonas mineras

La principal problemática de los emplazamientos mineros que ya no se encuentran en uso, es la gran cantidad de restos de estériles presentes en ellos, que pueden ser transportados por el viento o el agua, constituyen una importante fuente de contaminación, tanto en los suelos como en las aguas que se hallan en los alrededores de las minas, además de en los suelos de las zonas aluviales que se encuentran aguas abajo (El Khalil et al., 2008; Pérez-Sirvent et al., 1999).

La contaminación por elementos traza en zonas con actividad minera presenta tres problemas fundamentales: no pueden ser biodegradados, pueden ser transportados por agentes activos y pueden ser acumulados por los organismos vivos (Mlayah et al., 2009).

Los residuos y sedimentos mineros ricos en azufre, al exponerse al aire y la lluvia, producen un cambio en las características de las aguas, dando lugar a una acidificación de las mismas, aumentando la solubilidad de ciertos metales, y con ello su movilidad. Entre las principales fuentes que generan drenaje ácido se encuentran los lixiviados de escombreras, las balsas de relaves o tailings, los desagües de galerías subterráneas, minas a cielo abierto, los residuos de plantas de tratamiento y concentración, y cualquier material que tenga sulfuros susceptibles de ser oxidados (García Lorenzo, 2009; Martínez Sánchez y Pérez-Sirvent, 2008).

El drenaje ácido de minas se refiere a las aguas resultantes de la disolución oxidativa y lixiviación de sulfuros metálicos, particularmente pirita y marcasita, cuando se exponen artificialmente, por la actividad minera, a las condiciones físico-químicas de la superficie terrestre (Fernández Caliani, 2003).

De la interacción entre los sulfuros y el agua en estos ambientes tiene lugar la generación de un efluente muy contaminado y el desarrollo de minerales de hierro afectados por alteración supergénica, generalmente hidróxido férrico. Estos minerales supergénicos se denominan precipitados de drenaje ácido de minas, ya que su aparición depende de procesos de evaporación, oxidación, hidrólisis y neutralización en estas aguas (Valente y Leal Gomes, 2009).

Cabe destacar los estudios referentes a los suelos de influencia minera dentro de las cordilleras béticas, los de la faja pirítica en la zona de Río Tinto (Galan et al., 2008; González et al., 2008) y los de la Sierra minera Cartagena -La Unión (Navarro et al., 2008; Martínez Sánchez et al., 2008; García Lorenzo et al., 2012a; Navarro Hervás et al., 2012 y García Lorenzo et al., 2012b).

Si se dan estas circunstancias, estos lugares deben ser estudiados como emplazamientos contaminados y por consiguiente, evaluar la disponibilidad de los metales pesados en condiciones naturales si estos afectan a ecosistemas frágiles.

Teniendo en cuenta el riesgo que suponen dichos emplazamientos para la salud humana y los ecosistemas, estos deben ser recuperados.

2.4.4. Análisis de riesgos / Gestión de riesgos de suelos contaminados

Según la definición de suelo contaminado anteriormente mencionada, la gestión de los suelos contaminados se basa en la aceptabilidad del riesgo existente en los emplazamientos.

El análisis de riesgos es un proceso de identificación, medida y comparación de diversos parámetros, mediante el cual se identifican y evalúan los riesgos potenciales y reales que la presencia de un suelo contaminado puede suponer para el hombre y el medio ambiente, contemplando los escenarios posibles para el uso actual y futuro. Se

contemplan 4 etapas: (1) Identificación de peligros; (2) Análisis de la toxicidad de los contaminantes; (3) Análisis de la exposición, y (4) Caracterización del riesgo (Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C. 2008; González-Ciudad, E. 2014).

Un punto fundamental en el análisis/gestión de riesgos de los suelos contaminados es la caracterización fisicoquímica y mineralógica de los materiales contaminantes en superficie y en profundidad (Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C. 2008; Navarro-Hervás MC, et al, 2012; Martínez López, S. 2010) y de los procesos de movilización que tienen lugar en las condiciones de alteración actuales y futuras.

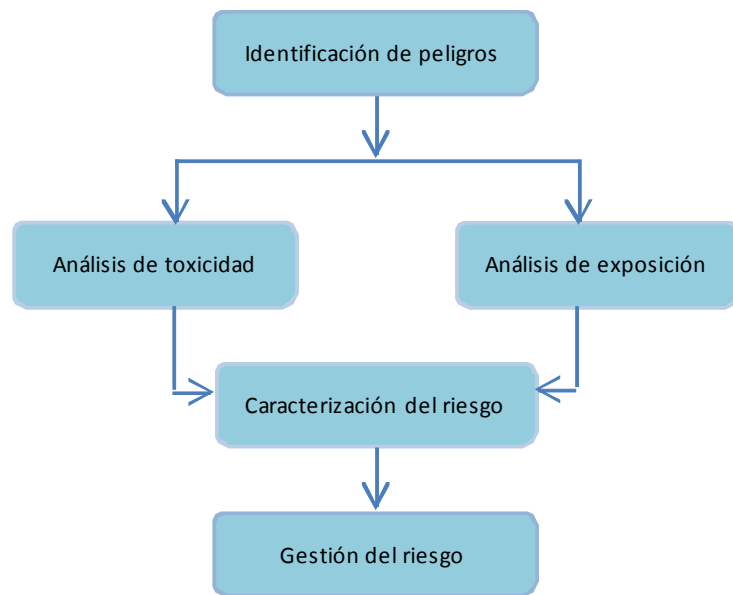


Figura 2.4. Etapas del análisis de riesgos

La presente tesis se centra en la etapa de Identificación de peligros, del análisis de riesgos, teniendo en cuenta para ello, los focos de contaminación, las vías de dispersión, receptores, así como el uso del suelo en los emplazamientos estudiados. También se estudia la disponibilidad de los metales pesados en diferentes condiciones ambientales, detectándose los elementos críticos que van a provocar un riesgo.

La gestión de los riesgos encontrados en los emplazamientos servirá para la toma de decisiones y la selección de las técnicas de descontaminación.

2.5. ESTADO DE LAS TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE SUELOS

El tratamiento descuidado que durante años se le ha dado a los residuos generados en actividades industriales y mineras, así como diversos desastres ecológicos, han dejado una herencia de lugares contaminados por residuos peligrosos, lo que obliga a su adecuado tratamiento, por el riesgo que tanto para la salud como para el medio ambiente, produce la masa de residuos y suelos sobre la que se pretende actuar. (AEMA-PNUMA, 2002).

En la “Thematic Strategy on Soil Protection” lanzada por la comisión Europea (CEC, 2002) se contempla que los Estados miembros de la UE deberán asegurarse de que se toman acciones para restaurar los espacios contaminados identificados en su territorio nacional. La restauración debe consistir en acciones sobre el suelo que permitan extraer, controlar, contener o reducir los contaminantes de un área determinada, considerando su uso actual y su futuro uso, impidiendo además cualquier riesgo significativo para la salud humana y el medio ambiente. Se asume que todos los espacios contaminados identificados deberán ser restaurados en un tiempo de entre 30-50 años, debiéndose responsabilizar el propio Estado de aquellos lugares sin propietario o en donde no se puedan asumir los costes de la restauración (Directiva 2004/35/EC (CEC, 2004)). Los objetivos de restauración se definieron en cada “Estrategia Nacional de Restauración”, y se ordenó la prioridad por la cual los espacios contaminados deben ser recuperados.

El Real Decreto 9/2005, de 14 de Enero (B.O.E nº 15, 2005), en su artículo 7, puntualiza que:

“El alcance y ejecución de las actuaciones de recuperación será tal que garantice que la contaminación remanente, si la hubiera, se traduzca en niveles de riesgo aceptables de acuerdo con el uso del suelo”.

“La recuperación de un suelo contaminado se llevará a cabo aplicando las mejores técnicas disponibles en función de las características de cada caso. Las actuaciones de recuperación deben garantizar que materializan soluciones permanentes, priorizando, en la medida de lo posible, las técnicas de tratamiento in situ que eviten la generación, traslado y eliminación de residuos”.

“Siempre que sea posible, la recuperación se orientará a eliminar los focos de contaminación y a reducir la concentración de los contaminantes en el suelo. En el caso de que por razones justificadas de carácter técnico, económico o medioambiental no sea posible esa recuperación, se podrán aceptar soluciones de recuperación tendentes a reducir la exposición, siempre que incluyan medidas de contención o confinamiento de los suelos afectados”.

En la actualidad se dispone de un amplio abanico de tecnologías de recuperación de suelos contaminados con metales pesados, algunas de aplicación habitual y otras todavía en fase experimental. Todas ellas están diseñadas para aislar o eliminar las sustancias contaminantes alterando su estructura química mediante procesos generalmente físico-químicos, térmicos o biológicos. La Comisión Europea habla del principio de “Best Available Technology” (BAT), (Van-Camp et al., 2004), que considera la necesidad de elección de la mejor tecnología disponible para la restauración de un suelo contaminado, así como la necesidad de innovación y desarrollo sobre nuevas tecnologías.

Según diversos autores (Seoánez, 1999; Kaifer et al, 2004) la recuperación de suelos contaminados, puede llevarse a cabo mediante técnicas de confinamiento, técnicas de excavación y depósito o mediante tratamientos específicos o tecnologías de tratamiento (Figura 2.5.).

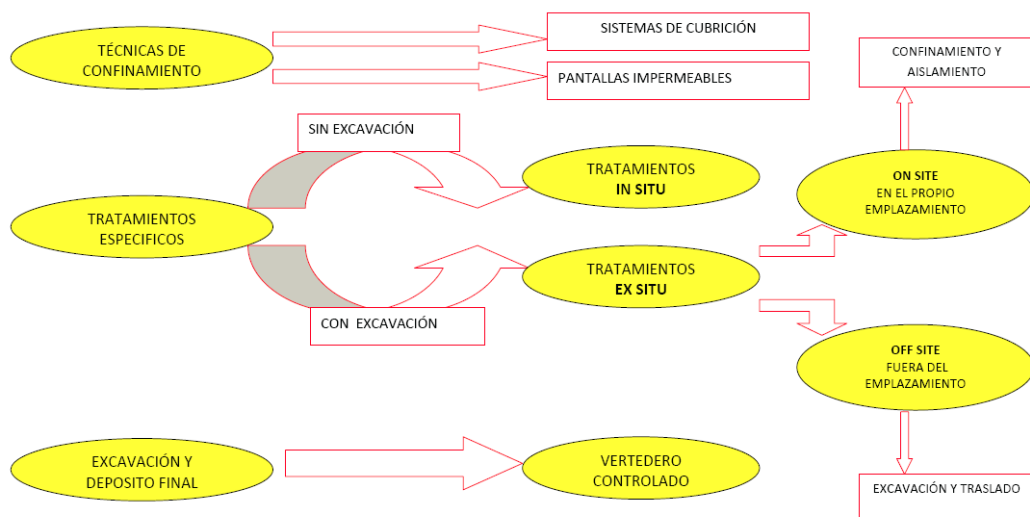


Figura 2.5. Clasificación de las tecnologías de descontaminación (Seoánez, 1999).

Muchas de las tecnologías físico-químicas expuestas anteriormente para su uso en la recuperación de suelos clasificados como contaminados por metales pesados son invasivas, y no permiten la restauración del equilibrio natural del entorno. Por ello, la aplicación de fases carbonatadas en el suelo para la estabilización *in situ* de metales pesados es uno de los mecanismos de mayor crecimiento, debido a que estos tratamientos, aunque no reducen la concentración de los elementos, potencian los mecanismos naturales de retención, inducen la precipitación, la adsorción superficial y reducen su movilidad y biodisponibilidad.

La elección final de la técnica de restauración, en cualquier caso, depende ampliamente de las características del suelo y de la naturaleza y grado de contaminación, de la disponibilidad de innovación y coste de la técnica, del tiempo estimado para su desarrollo y finalmente de la función o uso que se le quiera dar al área restaurada (Reddy et al., 1999). La preferencia de los tratamientos “*in situ*” deriva generalmente de que suponen unos menores costes y una menor destrucción y alteración del medio.

Es necesario proceder a un estudio descriptivo del proceso contaminante en el terreno afectado en el que se determine, entre otros aspectos los flujos de agua en el subsuelo, la extensión horizontal y vertical de los contaminantes, las propiedades de los distintos horizontes (porosidad, permeabilidad, distribución del tamaño de granos, etc.) o las características físico-químicas de los contaminantes (solubilidad, distribución en fase, presión de vapor, etc.) pues todos estos parámetros junto con las características socioeconómicas de la zona afectada, el efecto sobre los potenciales receptores y el coste estimado de tratamiento, han de influir en la elección del método de recuperación adecuado para cada caso.

Las técnicas de tratamiento, consisten en líneas generales en alterar materiales contaminados, destruyéndolos o modificándolos, con objeto que sean menos peligrosos o dejen de serlo. Este objetivo se puede llevar a cabo por diferentes vías de actuación, reducir la cantidad de material contaminado, recuperar o retirar un componente que confiera al material sus propiedades peligrosas, o bien inmovilizarlo. El desarrollo tecnológico en remediación ambiental se ha orientado hacia el diseño de procesos físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos que tengan las siguientes características:

- Que transformen los tóxicos ambientales en sustancias menos peligrosas para el hombre.
- Los riesgos para la salud durante el proceso de limpieza deben de ser tolerables.
- Los riesgos remanentes, después de terminada la restauración, deben ser iguales o menores que los establecidos en las metas de restauración.
- Que la transformación se lleve a cabo en el sitio mismo donde se encuentran los tóxicos, de ser posible sin tener que desplazar, dentro del sitio, el medio contaminado (técnicas in situ).
- Que logren la disminución o eliminación del peligro para la salud en tiempos y costos razonables.

2.5.1. Tecnologías de tratamiento

Las tecnologías de tratamiento son aquellas tecnologías que, bien cambian la composición del contaminante para formar otros compuestos que son menos peligrosos para la salud humana y del medio ambiente, o limitan la movilidad de los contaminantes a través de medios físicos y/o químicos (US EPA, 2000a).

Según la forma en la que se apliquen las técnicas de recuperación, se denominan a los tratamientos con los términos in situ, ex situ, on site y off site. Los tratamientos in situ, se llevan a cabo cuando se actúa directamente sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan. Por otro lado, hablaremos de los tratamientos ex situ si requieren de excavación previa, para su posterior tratamiento, en el mismo lugar (tratamiento on site) o en instalaciones externas, si se requiere de transporte (tratamiento off site).

Las tecnologías de tratamiento in situ son las técnicas recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental (US EPA) frente a las técnicas de excavación y transporte. Para que los tratamientos in situ sean eficaces, son necesarios la monitorización en continuo del emplazamiento, y el control analítico del terreno contaminado antes y después de la aplicación del tratamiento. Estas técnicas, generalmente, buscan estabilizar el contaminante, mejorando la adsorción, la precipitación y la capacidad de formación de complejos, disminuyendo la movilidad

potencial o la biodisponibilidad. De esta forma, se mejoraría la inmovilización del contaminante, aunque su contenido total no disminuiría, por lo que en ciertas condiciones especiales, las especies problema podrían volver a mobilizarse.

Tipo de tratamiento		Tratamiento	Aplicación
Confinamiento		Estabilización físico-química	Ex situ (Albergaria et al, 2008)
		Inyección de solidificantes	In situ (Suthersan, 1997)
		Vitrificación	Ex situ–In situ (FRTR, 1999b)
Contención		Barreras verticales	In situ (US EPA, 2000a)
		Barreras horizontales	In situ (Mulligan et al., 2001a)
		Barreras de suelo seco	In situ (Aminian and Ameri, 2000)
		Sellado profundo	In situ
		Barreras hidráulicas	In situ (Kaifer, et al, 2014)
Descontaminación	Físico-Químico	Extracción	In situ
		Lavado	Ex situ (FRTR, 2002; Peters, 1999)
		Flushing	In situ (Boulding, 1996)
		Electrocinética	In situ (Peng et al., 2011; Kim et al., 2011)
		Estabilización/Solidificación	In situ (US EPA, 2000b; FRTR, 2002)
		Barreras permeables activas	In situ (Phillips DH Nooten et al, 2011, ITRC, 2011; US EPA, 2013).
	Térmico	Incineración	Ex situ (FRTR, 2002)
		Desorción térmica	Ex situ (FRTR, 2002)
	Biológico	Biotransformación de metales	In situ (Valls et al., 2002)
		Landfarming	Ex situ (USEPA, 1998b; Hejazi, 2002)
		Biopilas	Ex situ (FRTR, 1999d; Mohn et al., 2001; Plaza et al, 2005)
		Compostaje	Ex situ (Thorn and Kennedy, 2002)
		Fitocorrección	In situ (FRTR, 2002; Wenzel et al, 1999)
		• Fitoextracción	
		• Fitoestabilización	

Tabla 2.1.- Principales tratamientos de suelos contaminados por metales pesados

Las tecnologías de tratamiento ex situ, normalmente pueden disminuir en un alto grado el porcentaje del contaminante problema, consiguiendo una recuperación más completa de la zona afectada. Sin embargo, también implican el deterioro de la estructura de los materiales y, sobre todo, un elevado coste, que limita su aplicación sobre amplias áreas de terreno (Peng et al., 2009a).

Con el fin de evaluar si una técnica en particular puede ser utilizada en un sitio contaminado, es necesario tener en cuenta detalles como: El tipo de contaminación presentes, si los contaminantes están presentes en suelo y/ o en el agua subterránea, el tipo de materiales presentes en la superficie del suelo y el subsuelo. (Vik y Bardos, 2002)

A continuación, se describen de forma resumida las técnicas de tratamiento para la remediación de suelos contaminados con metales pesados, que han sido objeto de estudio y evaluación en la presente tesis; técnicas de inmovilización/estabilización, así como las barreras permeables reactivas en los estudios previos (Punto 2.6. y Apéndice 2).

2.5.3.1. Estabilización

La estabilización in situ es un proceso que se ha utilizado mundialmente para reducir la naturaleza peligrosa de un residuo (Bone et al., 2004; Peng et al., 2009), transformando el residuo y sus constituyentes peligrosos en un bloque.

La estabilización in situ está especialmente indicada para aquellos terrenos donde el peligro atañe a grandes extensiones de suelo. En muchos casos, el excavar, transportar y verter o incinerar los suelos con alto nivel de contaminación no será ni medioambientalmente correcto ni económicamente viable, debido principalmente a la contaminación atmosférica adicional causada por el equipo de excavación, camiones y la exposición de suelos contaminados enterrados a la atmósfera, lo que incrementa la volatilización de compuestos orgánicos.

Estas técnicas producen una encapsulación del residuo, y reducen la lixiviación potencial, modificando las características químicas, y físicas del suelo (US EPA, 2000b)

La tecnología de estabilización/solidificación, es una técnica que combina dos procesos que se encuentran estrechamente relacionados entre sí, la estabilización y la

solidificación. Aunque principalmente se aplica in situ, se puede aplicar ex situ, requiriendo, por lo general, la eliminación de los materiales resultantes (FRTR, 2002).

La estabilización tiene como objetivo reducir el peligro de los contaminantes mediante una conversión a formas menos solubles, móviles o tóxicas. Para ello, inmoviliza químicamente las sustancias contaminantes.

Los agentes estabilizantes más comúnmente usados son: cemento, puzolanas, mezclas con cal y/o carbonatos y polímeros orgánicos termoestables (Peng et al., 2009).

Para suelos contaminados los agentes estabilizantes más utilizados son mezclas de cal y/o carbonatos. Estas mezclas cuya composición es variable, al reaccionar con los metales presentes pueden dar lugar a una subida del pH como en los casos anteriores. Así mismo el tratamiento, manejo y preparación de estas mezclas son mucho más sencillos y económicos que en el caso del cemento y las puzolanas.

Los procesos de estabilización/solidificación pueden ser in situ o ex situ. La selección del proceso que se debe implementar depende, como en el resto de tecnologías, de una serie de factores, que incluyen las características del material contaminante a tratar, los requisitos necesarios para su aplicación y utilización, los objetivos que se quieren alcanzar, la legislación vigente, así como las limitaciones económicas (Wiles et al., 1988).

Con la estabilización se busca:

- Eliminar o minimizar la migración de los constituyentes.
- Eliminar o disminuir la toxicidad y/o solubilidad de los contaminantes presentes.
- Impedir que el residuo fluya o adquiera características viscosas a temperatura ambiente.
- Mejorar las características físicas del residuo para un manejo más seguro del mismo.
- Eliminar líquidos libres.
- Impedir que el residuo tratado sea fácilmente transportado por el viento.
- Mejorar su resistencia mecánica.

- Impedir la contaminación de aguas subterráneas.

Según el Consejo Interestatal Regulatorio y de Tecnología (ITCR, 2011a), las ventajas que presenta la estabilización/solidificación son:

- Los tratamientos de estabilización/solidificación son eficaces para un gran número de materiales contaminados inorgánicos y materiales contaminantes orgánicos, aunque en menor rango, e incluso pueden tratar contaminantes no solubles en agua, los llamados líquidos de fase no acuosa (NAPL, siglas en inglés).
- Los tratamientos pueden tener el efecto deseado/esperado en un periodo de tiempo relativamente corto.
- Pueden mejorar las características estructurales del suelo, residuo, o lodos que se están tratando, dando lugar a una posible reutilización beneficiosa del suelo.
- Los tratamientos pueden ser aplicados in situ o ex situ, dependiendo de las condiciones específicas del lugar.
- Se han aplicado bajo condiciones secas y húmedas, por lo que se conocen los problemas que conllevan estas situaciones y su gestión.
- Los tratamientos on-site eliminan los problemas derivados del transporte y disposición en vertederos, evitando la dispersión eólica de contaminantes, y dando lugar al ahorro derivado de las correspondientes actividades de gestión.

Por otro lado la estabilización/solidificación también presenta una serie de dudas (ITCR, 2011a), como:

- La eficacia limitada de la tecnología para determinados contaminantes, como algunos productos orgánicos o especies de gran movilidad, que hacen necesaria la utilización de medidas adicionales.
- Los posibles problemas a la hora de realizar modificaciones en el tratamiento y post-tratamiento condicionadas por el tiempo disponible para realizar las pruebas de rendimiento en el campo y las propiedades modificadas del material tratado.

- La principal limitación de esta técnica, es que su viabilidad depende fundamentalmente de las toneladas a tratar. Sólo en el caso de grandes volúmenes la técnica resulta asequible, pues siendo volúmenes pequeños resulta más rentable trasladar los residuos y realizar una estabilización en planta.
- El rendimiento a largo plazo, es un aspecto importante a tener en cuenta al aplicar esta tecnología. El seguimiento posterior a su aplicación, control y monitoreo a los largo del tiempo de la zona tratada, de forma constante, son necesarios. Existen estudios de monitoreo de las zonas tratadas donde se documenta su evolución y funcionamiento.

La problemática común que refleja los procesos de estabilización descritos para suelos contaminados por metales pesados es que se desconocen las posibles reacciones geoquímicas que se pueden producir bajo las condiciones ambientales de la zona a tratar, a largo plazo, por lo que si el tratamiento in situ induce su efecto a través de un cambio de pH, dando lugar a una mayor precipitación o adsorción, entonces una reacidificación del suelo podría aumentar de nuevo la biodisponibilidad de los metales y su toxicidad (Kabata-Pendias, 2001). Sin embargo, si las enmiendas promueven el secuestro de metales en formas no lábiles en suelo, atrapados en las estructuras de las arcillas o complejados por enlaces covalentes, entonces la inmovilización de los metales puede ser mucho más duradera (Adriano et al., 2001).

Muchas de estas técnicas de recuperación de suelos contaminados, son aplicables en general a zonas mineras pero hay que tener en cuenta su problemática particular:

- Generalmente son zonas abandonadas.
- Abarcan grandes superficies que afectan a la población y a la agricultura.
- Limitan e interaccionan con ecosistemas, a veces muy frágiles, como son Río Tinto, Mar Mediterráneo, Mar Menor, Parque de Doñana, etc.

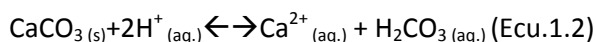
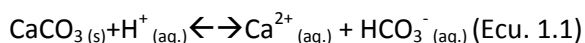
2.5.3.2. Tecnologías basadas en el uso de carbonatos presentes en residuos del corte mármol.

En Europa y los EEUU, el uso de calcita ha sido ampliamente utilizado en sistemas de tratamiento para la corrección de drenajes ácidos de mina (AMD), mediante la construcción de “drenajes anóxicos de caliza” (Ulrich, 1999).

Los carbonatos desempeñan un papel importante en la reacciones tampón. Las aguas ácidas generadas por la oxidación de los sulfuros son neutralizadas por minerales como la calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) o magnesita (MgCO_3) (Lottermoser, 2010).

El mineral carbonatado más usado es la calcita (CaCO_3) $K_{ps} = 10^{-8.48}$, que se disuelve mucho más rápidamente que dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) $K_{ps} = 10^{-17}$.

La calcita neutraliza la acidez, reaccionando con los iones de hidrógeno, formando bicarbonato (HCO_3^-), o ácido carbónico (H_2CO_3), en ambientes fuertemente ácidos (Lottermoser, 2010) (ecuaciones 1.1 y 1.2).



La disolución de la calcita, neutraliza la acidez y aumenta el pH de las aguas. Los cambios de temperatura, la pérdida de agua o de dióxido de carbono, pueden producir de la reversibilidad de las ecuaciones anteriores, provocando la disminución del pH por la liberación de iones hidrógeno y la reprecipitación de los carbonatos.

La presencia de dióxido de carbono influye en la solubilidad de la calcita. En sistemas abiertos, si la calcita está en contacto con agua y con la fase gaseosa, el dióxido de carbono puede intervenir en la disolución de la calcita:



Normalmente, ambientes anóxicos contienen elevadas presiones parciales ($10^{-3.5}$ atm en condiciones abiertas a 10^{-1} atm en condiciones de soterramiento) de CO_2 (debido en gran medida a la descomposición de la materia orgánica u otras reacciones en anaerobiosis) con lo que se favorece la correspondiente disolución de los carbonatos (Veiga del Baño, 2011).

A niveles atmosféricos, las bajas presiones parciales del CO₂ limitan la disolución de carbonato de calcio, de forma que solamente pueden ser disueltos 60-75 mg/L de alcalinidad, sin embargo en las condiciones anóxicas puede llegar entre 200-400 mg/L. Otra ventaja del uso de las tecnologías basadas en los carbonatos, es sin duda la capacidad tampón del CO₃²⁻/HCO₃⁻ (tal y como viene expresado por la reacción 1.1), puesto que los impactos dañinos por acidez empiezan a ser notables una vez que el pH cae por debajo de 5 unidades de pH (Younger, P.L., 1997) el efecto amortiguador de los carbonatos puede ser muy importante, para evitar rebasar esta frontera de pH.

En lo que respecta al material utilizado en la presente tesis, los lodos de mármol al contener una elevada concentración de carbonato cálcico, pueden ser utilizados de forma eficaz en las barreras permeables reactivas permeables y como material estabilizante en técnicas de estabilización (C. Pérez-Sirvent et al, 2007; Pérez-Sirvent, C et al, 2011). Los materiales basados en carbonatos, pueden reducir la solubilidad de ciertos metales (Cravottalii et al., 1999), o mejorar las condiciones hidrogeoquímicas, con el fin de ayudar a otros procesos de tratamiento, como puede ser la biorremediación (ITRC, 2005). La utilización de material del tipo piedra caliza, se aplica desde hace décadas para reducir los efectos del drenaje ácido de mina (AMD) (Cravottalii et al., 1999; Mylona et al., 2000; Miller et al., 2013). Aunque en muchas ocasiones se han aplicado a canales, humedales u otras cuencas de drenaje superficiales (Alcolea et al., 2012), también se han estudiado para tratar aguas subterráneas o subsuperficiales, aplicándolos en barreras permeables (Komnitsas et al., 2004).

La utilización de sistemas basados en piedra caliza, compuesta mayoritariamente por carbonato cálcico y/o dolomita, con el fin de aumentar el pH, es una medida efectiva para controlar los niveles de ácido y por tanto reducir la movilidad de los metales solubles (punto 2.6 y Apéndice 2).

Así, el aumento del pH provoca la inmovilización de los metales, debido a que disminuye la solubilidad del metal, y favorece la precipitación y la adsorción (Houben et al., 2013).

2.6. ESTUDIOS PREVIOS

El origen de esta tesis, se enmarca en los trabajos desarrollados en el marco de proyecto PROFIT, Revalorización de residuos industriales (lodos de bicálcico y lodos de corte de mármol) en el desarrollo de técnicas de tratamiento innovadoras en suelos contaminados y RTP's, llevado a cabo en colaboración con el Ministerio de Ciencia y Tecnología, la Universidad de Murcia, ERCROS y el Centro Tecnológico del mármol, entre los años 2001-2003.

El planteamiento y conclusiones de estos trabajos, se presentó en la feria de Calidad Ambiental y Ecoeficiencia (Junio, 2004. CEMACAM), organizada por el Servicio de Calidad Ambiental de la Dirección General de Calidad Ambiental de la CARM, y sirvió de punto de partida para el planteamiento del plan de trabajo desarrollado en esta tesis.

Aunque aquí solo se expondrá de forma resumida el trabajo llevado a cabo, se ha considerado conveniente incluir los estudios previos, en el Apéndice 2 de la presente memoria, con objeto de que pueda ser consultado, ya que este estudio es el nexo de unión con los artículos publicados.

A continuación se presenta un breve resumen del trabajo y sus principales conclusiones:

Los episodios de lluvias, en emplazamientos mineros e industriales potencialmente contaminados por metales pesados (Bahía de Portman, Cabezo Rajao), pueden derivar en procesos de alteración supergénica, con la consecuente generación de lixiviados y drenajes ácidos, lo que hace necesario un estudio exhaustivo de la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados, así como del conocimiento de las especies minerales a los que están asociados. (M.C. Navarro et al, 2006; M.J. Martínez-Sánchez, et al 2008; M L García-Lorenzo et al, 2015).

Como paso previo a los estudios de inmovilización (solidificación/estabilización) (C. Pérez-Sirvent et al, 2007; Pérez-Sirvent, C et al, 2011) se llevo a cabo un estudio piloto para evaluar la capacidad de los lodos de mármol, para retener metales pesados contenidos en disoluciones que simulaban drenajes ácidos mineros. La técnica que se desarrollo para llevar a cabo esta experiencia es la de las barreras reactivas permeables,

mediante ensayos en columna filtrantes cuyo material de relleno eran los residuos del corte de mármol (LCM).

Del estudio de caracterización de los residuos generados en el proceso del corte de mármol (análisis químico y mineralógico), se desprende que presentan un elevado poder amortiguador, y una elevada superficie específica, que los convierte en unos óptimos candidatos a su valorización como estabilizante de metales pesados en suelos contaminados y por lo tanto aumentado el ciclo de vida de los mismos.

La técnica de las barreras reactivas permeables, se basa en una material de relleno que es permeable al agua y posee una reactividad química específica frente a uno o varios compuestos químicos mediante mecanismos de (adsorción, intercambio iónico, oxidación-reducción y/o precipitación). El objetivo de esta técnica es que la barrera actué como un filtro frente a los posibles contaminantes. Obteniéndose a la salida de la barrera un agua depurada, sin elementos potencialmente tóxicos.

Las columnas con LCM, se sometieron a varios ciclos de lixiviación con disoluciones ácidas que contenían metales pasados (As, Cd, Pb y Zn).

Se estudio el rendimiento de estas columnas, evaluando para ello tanto las características químicas (concentración de aniones, metales, pH, CE, Eh) como la ecotoxicidad de los lixiviados generados, así como las características químicas y mineralógicas el material de relleno de las columnas (BRP) una vez finalizado los ensayos.

De los estudios en columna, se obtuvieron resultados concluyentes ya que el LCM, neutraliza la acidez obteniéndose un pH final próximo a 8 y el % de retención de metales en todos los casos se situó por encima del 99%.

Este trabajo corroboró el planteamiento inicial de utilizar este material (LCM) para la retención de metales pesados y su posterior uso en estudios de inmovilización (solidificación/estabilización). (C. Pérez-Sirvent et al, 2007; Pérez-Sirvent, C., et al, 2011).

Las conclusiones obtenidas se ajustan a los objetivos del proyecto. A continuación se enumeran las principales conclusiones de este trabajo:

- Aumento de ciclo de vida de los materiales.
- Valorización de LCM, con la consecuente minimización de los residuos, al transformarlos en subproductos.
- Desarrollo de un método de recuperación de suelos rápido, económicamente viable y ecológicamente eficiente (una vez instaladas las BRP funcionan con el flujo natural de las aguas subterráneas).
- Elevada capacidad amortiguadora de los lodos de mármol frente a aguas ácidas.
- Elevada capacidad de inmovilización de metales pesados por precipitación.



Capítulo 3

Objetivos

3. OBJETIVOS

Para la consecución de un desarrollo sostenible y para mejorar el comportamiento general ante el medio ambiente, se han de cambiar significativamente las pautas actuales de desarrollo, producción, consumo y comportamiento.

La Comisión Mundial del Medio Ambiente y Desarrollo, en su informe Brundtland, definió Desarrollo Sostenible como “aquel que satisface las necesidades del presente sin poner en peligro la de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”.

La gestión sostenible de los recursos naturales, la lucha integrada contra la contaminación, minimización del volumen y peligrosidad de los residuos y la salud y seguridad pública, son algunos de los objetivos y estrategias orientadas a una política medioambiental destinada a favorecer un desarrollo sostenible.

En la actualidad la gestión integral de residuos sólidos se convierte en una parte integrante de la economía de los países, la problemática de los residuos ocupa un lugar prioritario y los sectores públicos y privados demandan actividades tendentes a minimizar los perjuicios medioambientales de los procesos productivos e industriales.

En el proyecto de tesis presentado en 2003, se señalaba como objetivo principal tratar de inmovilizar / estabilizar residuos peligrosos provenientes de actividad minera, e industrial, utilizando mezclas con inertes que actúen como matriz estabilizante. Se considera que el ciclo de vida de los residuos generados en los procesos industriales y mineros constituye un objeto prioritario de investigación y que materiales como lodos de corte de piedra natural o lodos derivados de la actividad industrial, pueden ser reciclados y transformados en subproductos.

Por ello, se plantea un estudio con la finalidad de evaluar tanto la capacidad de inmovilización y estabilización de estos materiales frente a un residuo sólido peligroso, como para evaluar la capacidad de estos lodos como barrera permeable reactiva que actúe como filtro frente a un posible vertido minero o industrial. Para ello se precisa de una metodología adecuada para identificar el estado, fases o formas en que se encuentra la especie metal, para una correcta evaluación de los riesgos de movilización de los metales pesados en diferentes situaciones medioambientales (especiación).

Todo esto puede resumirse como “el desarrollo de una técnica “in situ” de recuperación de suelos contaminados por metales pesados, generando una externalidad positiva en el medio ambiente y una valorización de residuos de lodos de corte de la piedra natural, así como residuos de la actividad industrial y minera”.

A partir de esta premisa, los objetivos parciales que se plantearon derivados del objetivo principal, fueron los siguientes:

- Caracterización de los diversos residuos industriales y mineros que pueden resultar focos de dispersión de contaminantes.
- Estudio de la movilización de metales pesados en distintas situaciones medioambientales.
- Evaluación de distintas técnicas de tratamiento para la estabilización y retención de metales pesados: Estabilización/solidificación y barreras reactivas permeables.
- Desarrollo de modelos matemáticos que predigan el comportamiento del sistema estabilizante / residuo, conociendo de antemano sus propiedades físico-químicas.
- Aumentar el ciclo de vida de residuos industriales.
- Valorización de residuos industriales en subproductos compatibles con el medio ambiente.

Estos objetivos se han mantenido y aparecen como tales en las diferentes aportaciones que constituyen la tesis, junto a otros objetivos más específicos que plantea cada investigación en particular.

El primero de ellos, caracterización de los diversos residuos industriales y mineros que pueden resultar focos de dispersión de contaminantes, constituye una parte básica en las investigaciones reflejadas en las cinco aportaciones, ya que siempre se realiza un estudio completo de los materiales que se utilizan en el trabajo, abarcando aspectos, químicos, morfológicos y mineralógicos básicos para estas investigaciones.

Los estudios de movilización de metales pesados en distintas situaciones medioambientales están relacionados con la especiación del metal, y son necesarios para realizar una evaluación del riesgo presente. En un modelo conceptual fuente- vía-

receptor, lo más importante es poder calibrar la cantidad de metal que llega a la diana y su biodisponibilidad

Por esta razón es conveniente destacar tres aspectos que se corresponden con tres de las aportaciones.

En la aportación **(A1)** se realiza una evaluación de la movilidad potencial y natural de los sedimentos de origen minero, efectuando estudios *in vitro* de especiación mediante extracciones selectivas y secuenciales. Se realiza un estudio crítico de las diferentes pautas metodológicas y se realiza un estudio de especiación que constituye la primera etapa de caracterización de peligros en el Análisis de riesgos. Para ello se utilizan técnicas de DRXD y de SEM-EDX, estudiando los residuos después de los tratamientos, para comprobar la efectividad de los mismos y evaluar comportamientos futuros frente a condiciones ambientales diferentes como cambios de las condiciones redox (paso a condiciones reductoras como inundación o aumento de las condiciones oxidantes), lluvia, influencia de drenajes ácidos, vegetación, etc.

El segundo aspecto se aborda en el estudio de la bioaccesibilidad del Cabezo Rajao **(A2)**, la importancia de conocer los valores bioaccesibles de los ETPs para realizar una evaluación correcta del riesgo de ingesta en el hombre y la relación existente entre estos valores y la mineralogía. La proximidad de poblaciones o el uso recreativo o residencial de una zona afectada por actividades mineras, justifica estos estudios ya que cuando las concentraciones de los ETPs son elevadas y/o se carecen de valores diana, tanto por economía como por seguridad, es necesario conocer realmente cual es la peligrosidad de la fuente frente a la salud humana.

Por último, en el caso de los sedimentos mineros con sulfuros metálicos afectados por la alteración supergénica, se producen una gran cantidad de minerales secundarios solubles que cuando llueve son transportados por el agua y cuando se produce la evaporación, cristalizan como eflorescencias. Son generalmente sulfatos polihidratados de Fe, Mg, Zn, y en menor cantidad Ca, Al y Na. La importancia de este hecho reside en que los ETPs como Cd, Pb, As ... pueden estar retenidos en estas sales y representar un peligro por su alta solubilidad y biodisponibilidad.

Para poder evaluar estos hechos, en la aportación **(A3)**, se comparan los resultados obtenidos de forma experimental con los que se podrían obtener aplicando un modelo, en este caso MINTEQ.

El resto de los objetivos parciales están incluidos como objetivos de las aportaciones **(A4)** y **(A5)**.

En ambas se describe la aportación tecnológica de la experiencia de inmovilización *in situ* utilizando lodos de corte de mármol con materiales de origen minero (bahía de Portman) y con residuos industriales (planta de sulfúrico, Escombreras). Se emplea un residuo (lodos de mármol) que puede ser valorizado y con ello se prolonga su ciclo de vida, obteniendo unos resultados excelentes.

Hay que tener en cuenta que la gestión de los suelos contaminados está condicionada por el riesgo que presentan, y que este se evalúa de acuerdo con el uso del suelo, condicionando el proyecto de recuperación al análisis de riesgos que se haga para el emplazamiento.

Por ello esta tesis en sus diferentes aspectos, mantiene una unidad argumental y es la neutralización del riesgo mediante una buena caracterización de peligros, un estudio de las vías de dispersión, y una propuesta tecnológica que evite la transmisión de los contaminantes y restaure el suelo de acuerdo a las funciones previstas. La utilización de lodos de corte de mármol como estabilizante, presenta varias ventajas, como su elevado contenido en carbonato cálcico, su pequeña granulometría que le confiere una alta reactividad y ser un residuo inerte que puede constituir un problema por su elevado volumen (Molina Ruiz, J. 2000).

Por último se debe resaltar la especial atención de la introducción del Test Microtox como un simple, rápido y barato método que permita evaluar la efectividad del tratamiento de inmovilización en las aportaciones **(A4)** y **(A5)**.



Capítulo 4

Estructura y plan de trabajo

4. ESTRUCTURA Y PLAN DE TRABAJO

4.1. PLAN DE TRABAJO

Para llevar a cabo los objetivos propuestos se siguió el plan de trabajo que se muestra a continuación:



Figura 4.1. Plan de trabajo.

4.2. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta Tesis aborda en primer lugar la problemática del diagnóstico y la recuperación de los suelos contaminados por actividades mineras/industriales mediante técnicas de tratamiento innovadoras, ecoeficientes, y en segundo lugar, valorizar residuos procedentes de la industria de corte del mármol (LCM).

La zona de estudio seleccionada es la Región de Murcia, ya que son abundantes tanto los suelos mineros abandonados, degradados, como los lodos (LCM).

La definición de **suelo contaminado** como “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un **riesgo inaceptable** para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa” (RD, 2005)”, es la base sobre la que se asienta esta Tesis Doctoral.

El pilar fundamental en el diagnóstico y la recuperación de los suelos contaminados es la aceptabilidad del riesgo. La selección y objetivos de la tecnología para la recuperación es función de la gestión del riesgo. Éste depende de la naturaleza de los materiales contaminados, de la movilidad de los contaminantes, de la posibilidad de transferencia a los receptores (personas o medio ambiente), **en resumen, de la biodisponibilidad y toxicidad de los contaminantes. Estos son los puntos en los que se ha centrado esta Tesis Doctoral, siendo su pilar fundamental la identificación de peligros.**

Por ello, se ha estructurado siguiendo los puntos que se comentan a continuación, y que corresponden a las **Publicaciones** que se presentan como Aportaciones a esta Tesis (**A1, A2, A3, A4 y A5**), y a otras publicaciones no indexadas, comunicaciones a congresos, informes, etc, que no forman parte del cuerpo de este documento:

1. **Revisión bibliográfica del estado del arte** en que se encuentran los diferentes temas tratados.
2. **Identificación de peligros**, con dos fases:
 - a. **Modelo conceptual de los emplazamientos contaminados, mineros/industriales.**

- **Fuentes contaminantes:** se establecieron los criterios de selección siguientes:

- Emplazamientos abandonados degradados.
- Próximos a zonas habitadas.
- Con uso futuro recreativo o industrial.

Con dichos criterios, se seleccionaron tres emplazamientos: **Bahía de Portman** junto al pueblo de Portman, (se presenta en **A1**) y uso futuro recreativo (parque y playa), **Cabezo Rajao**, colindante con la población de La Unión (Murcia) y uso futuro de parque minero ambiental (se presenta en **A2**); y antigua fábrica de ácido sulfúrico en el **Valle de Escombreras**, junto a zona industrial de Cartagena, y con uso futuro industrial (se presenta en **A5**).

La caracterización físico-química, contenido en arsénico y metales pesados más abundantes y caracterización mineralógica de los materiales más representativos de cada emplazamiento se resumen de forma estadística en (**A1**), (**A2**) y (**A5**).

- **Vías de transferencia**

Según estudios realizados (Pérez Sirvent et al, 1999; Navarro Hervás, 2004; Navarro et al, 2006), la vía de transferencia más importante para la dispersión de contaminantes en emplazamientos mineros con clima semiárido es la vía hídrica, sobre todo por las lluvias torrenciales.

La vía de ingesta es la de mayor importancia para la transferencia a las personas (adultos, niños) en uso residencial.

- **Receptores:** Personas y medio ambiente.

b. Movilización de metales pesados en suelos contaminados

El estudio exhaustivo de movilización natural y potencial de contaminantes por vía hídrica (soluble y particulado), que se realiza en la Aportación (**A1**), es fundamental para simular diferentes situaciones ambientales, que pueden originar una disponibilidad de contaminantes en dichos emplazamientos.

Además, se estudia el impacto que los drenajes ácidos de mina pueden tener sobre las aguas superficiales en estos emplazamientos contaminados (Aportación (**A3**)),

estudiando datos experimentales y modelización con el programa MINTEQ. La transferencia de metales pesados a las personas se estudia en la Aportación **(A2)**.

Los resultados obtenidos **(A1, A2 y A3)**, junto a la revisiones bibliográficas sobre Análisis de la toxicidad de los metales pesados estudiados (US EPA RED IRIS, Integrated Risk Information System, <http://www2.epa.gov/iris>), han permitido identificar los peligros existentes en los suelos contaminados, ya que pueden presentar movilización de arsénico y metales pesados biodisponibles, que en muchas ocasiones suponen un riesgo inaceptable, lo que conllevaría la obligación legal de descontaminar/recuperar esos suelos. (La etapa de **Caracterización del riesgo** de los emplazamientos no ha sido objeto de esta Tesis Doctoral, por lo que esta etapa no ha sido realizada)

3. Valorización de residuos lodos de corte de mármol, y experiencias de técnicas de tratamiento de descontaminación/recuperación de suelos contaminados.

Se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica para seleccionar la tecnología idónea (se resumen en el punto 2.5 de la Introducción), que, a priori, pudiera ajustarse a las condiciones de movilización (disponibilidad) de los emplazamientos estudiados, a la toxicidad de los contaminantes y a los usos definidos del suelo.

Las técnicas que más se adaptan a estos casos son las de Estabilización, y se plantearon diseños experimentales para la descontaminación/recuperación mediante tratamiento con lodos de corte de mármol, cuyos resultados se reflejan en las Aportaciones **(A4)** y **(A5)**, que están en publicaciones indexadas.

Además, se llevaron a cabo estudios previos, (punto 2.6 de la introducción, y Apéndice 2), cuyas conclusiones también se ajustan a los objetivos de la Tesis Doctoral. A continuación se enumeran las principales conclusiones de este trabajo:

- Aumento de ciclo de vida de los materiales.
- Valorización de LCM, con la consecuente minimización de los residuos, al transformarlos en subproductos.
- Desarrollo de un método de recuperación de suelos rápido, económicamente viable y ecológicamente eficiente. (una vez instaladas las BRP funcionan con el flujo natural de las aguas subterráneas)

- Elevada capacidad amortiguadora de los lodos de mármol frente a aguas ácidas.
- Elevada capacidad de inmovilización de metales pesados por precipitación.

En base lo expuesto anteriormente, se concluyo, que el uso de este material (LCM) era viable para la retención de metales pesados.

A continuación se describe a nivel esquemático como se ha estructurado el trabajo:

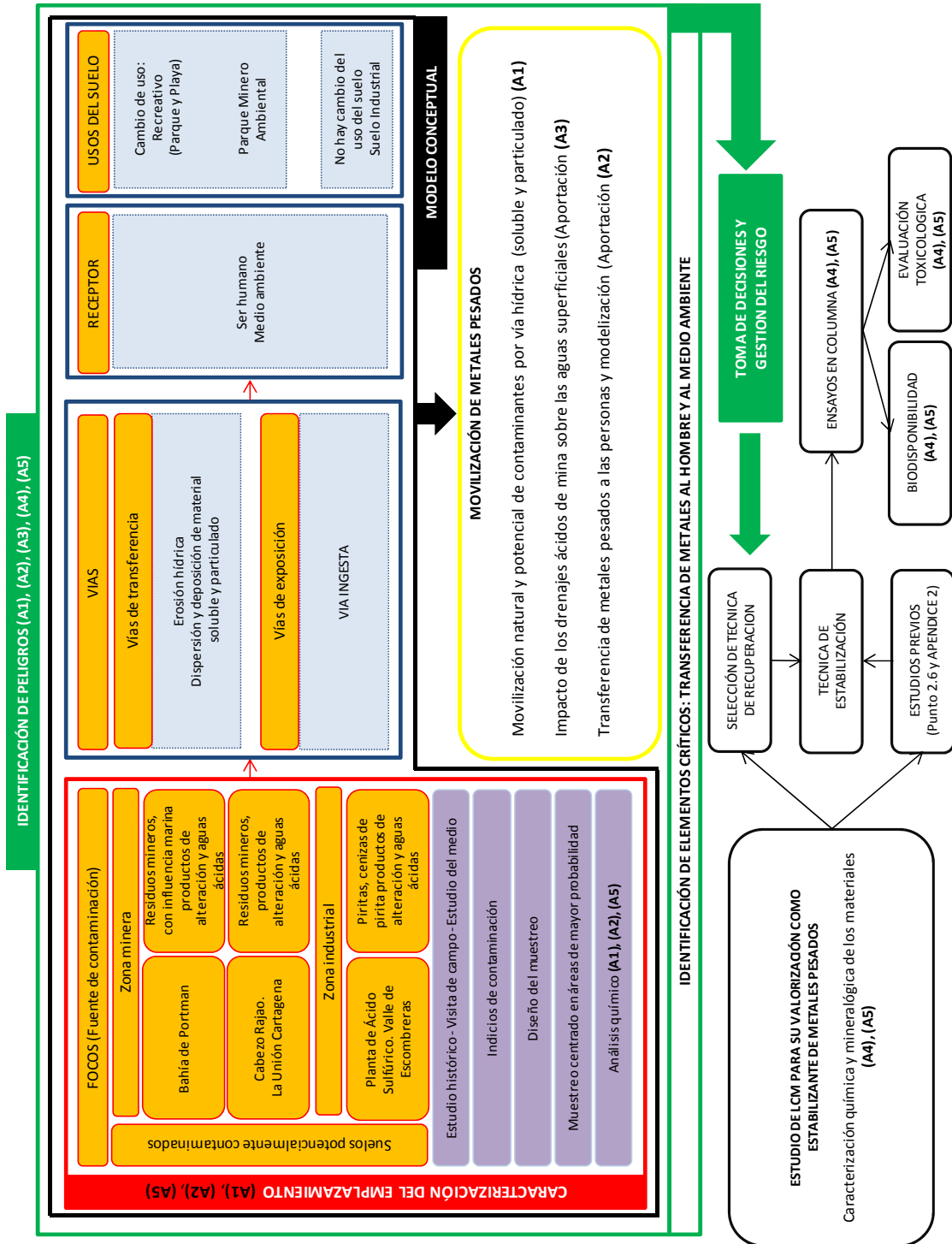


Figura 4.2. Estructura del trabajo.



Capítulo 5

Trabajos publicados

5. TRABAJOS PUBLICADOS

La normativa aplicable para la presentación de esta Tesis en el formato de compendio de publicaciones implica la presentación de al menos tres artículos publicados o aceptados para su publicación en revistas indexadas en bases de datos internacionales de reconocido prestigio. Este es el caso de las revistas indexadas con índice de impacto en el listado ISI/JCR.

A continuación y siguiendo lo indicado en la normativa, se muestra el texto completo de los 5 artículos mencionados.

A1.-M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, J. Marimón, J. Vidal, M.L. García-Lorenzo and J. Bech. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 171–182. (2008).

A2.- M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere*, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489, 2006.

A3.- M L García-Lorenzo & J. Marimón & M C Navarro-Hervás & C. Pérez-Sirvent & M J Martínez-Sánchez & José Molina-Ruiz. Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. *Environ SciPollut Res*. DOI 10.1007/s11356-015-5337-2. September 2015.

A4.- C. Pérez-Sirvent, M.L. García-Lorenzo, M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, J. Marimón and J. Bech. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 502-504.

A5.-Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. Marimon, J. y Navarro, M.C. Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Volume 30, Issue 4, pages 533–539, December 2011.

5.1. APORTACIÓN A1

Denominación de la revista:

Journal of Geochemical Exploration, 96, 171–182. (2008).

Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, J. Marimón, J. Vidal, M.L. García-Lorenzo and J. Bech.

Abstract:

A study on metal mobilisation (Zn, Pb and As) from contaminated sediments in Portman Bay (SE Spain) was carried out. This area has suffered a major impact from mining activity, as millions of tons of mine tailings have been dumped into the bay over a long period, gradually filling the bay. A three-step sequential extraction procedure, modified from the BCR (Community Bureau of Reference) method, as well as selective extractions (H_2O , 0.1 N HNO_3 , citrate–dithionite and 1 M NH_4OAc after H_2O_2 attack) were applied to selected samples in order to evaluate the potential mobility of fixed metals. Acid volatile sulfides (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) were also determined. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled to with an energy-dispersion spectrometry (SEM-EDS) were applied to the characterization of both raw samples and the residues remaining after each extraction, providing additional information about the sediment phases carrying the metals studied. Metals associated with sediments showed different behaviour depending on the mineralogical phase they were bound to. Zn was the most labile metal, while Pb and As showed a lower mobility. The fraction of metals associated with jarosites presented a high stability under different physicochemical conditions, while metals associated with mineralogical phases that are undergoing supergenic alteration processes presented a high mobility. The results obtained may be useful to assess both the short and the long-term environmental impact of such disposal activities as well as supporting decisions for a future remediation of the zone.

URL:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674207000507>

5.2. APORTACIÓN A2

Denominación de la revista:

Chemosphere, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489, 2006

Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain).

M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón

Abstract:

An in vitro method that simulated the physiological conditions of the digestive process was applied to samples taken from an old mining site, providing information on the levels of metals (Cd, Pb and As) that can be ingested and assimilated by humans. Samples were first characterized by determining pH, texture, mineralogical composition and total metal contents. The mean pH value was 5.4, ranging from 3.1 to 8.4. The mean total metal content for Pb was 2632 ± 59 mg kg⁻¹, 65 ± 1.5 mg kg⁻¹ for Cd and 279.9 ± 9.9 mg kg⁻¹ for As. Cadmium was the most bioavailable metal both in the stomach and intestinal phases (mean value of 47% and 27.8%, respectively), followed by lead (25.3% and 11.5%) and arsenic (4.9% and 0.5%). A Pearson correlation matrix suggested that pH and mineralogical composition were important factors controlling metal bioavailability from materials in abandoned mining sites.

URL:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505010167>

5.3. APORTACIÓN A3

Denominación de la revista:

Environmental Science and Pollution Research. DOI 10.1007/s11356-015-5337-2 (2015)

Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site.

M L García-Lorenzo & J. Marimón & M C Navarro-Hervás & C. Pérez-Sirvent & M J Martínez-Sánchez & José Molina-Ruiz.

Abstract:

Weathering of sulphide minerals produces a great variety of efflorescences of soluble sulphate salts. These minerals play an important role for environmental pollution, since they can be either a sink or a source for acidity and trace elements. This paper aims to characterise surface waters affected by mining activities in the Sierra Minera of Cartagena-La Union (SE, Spain). Water samples were analysed for trace metals (Zn, Cd, Pb, Cu, As and Fe), major ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) and anions (F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) concentrations and were submitted to an Evaporation-precipitation experiment that consisted in identifying the salts resulting from the evaporation of the water aliquots sampled onsite.

Mineralogy of the salts was studied using X-ray diffraction and compared with the results of calculations using VISUAL MINTEQ. The study area is heavily polluted as a result of historical mining and processing activities that has produced large amount of wastes characterised by a high trace elements content, acidic pH and containing minerals resulting from the supergene alteration of the raw materials. The mineralogical study of the efflorescences obtained from waters shows that magnesium, zinc, iron and aluminium sulphates predominate in the acid mine drainage precipitates. Minerals of the hexahydrate group have been quantified together with minerals of the rozenite group, alunogen and other phases such as coquimbite and copiapite. Calcium sulphates correspond exclusively to gypsum. In a semiarid climate, such as that of the study area, these minerals contribute to understand the response of the system to episodic rainfall events. MINTEQ model could be used for the analysis of waters affected by mining activities but simulation of evaporation gives more realistic results considering that MINTEQ does not consider soluble hydrated salts.

URL:

<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-015-5337-2#page-1>

5.4. APORTACIÓN A4

Denominación de la revista:

Environment International, Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 502-504

Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation.

C. Pérez-Sirvent, M.L. García-Lorenzo, M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, J. Marimón and J. Bech.

Abstract:

The major risks due to metal pollution of sediments consist of leaching to groundwater and potential toxicity to animals and/or plants. The objective of this study was to evaluate by means of an ecotoxicological approach the effects of the addition of cutting marble sludges on the mobile metal fraction of sediments polluted with heavy metals. The study was carried out on two sediments derived from mining activities in Portman Bay (SE, Spain) polluted by heavy metals. These sediments were mixed with sludges left after the cutting of marble. The results obtained by leaching experiments showed that the addition of marble cutting sludge, consisting mainly of carbonates, to a heavy-metal polluted sediment produces a decrease of available metal forms. The carbonate content seems to play a role in chemical stabilisation of metals and in a decrease of toxicity of sediments. The leached solutions have a non-toxic effect. The mild remediation by addition of sludge has moreover effects to long term.

URL:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412006001826>

5.5. APORTACIÓN A5

Denominación de la revista:

Environmental Progress & Sustainable Energy. Volume 30, Issue 4, pages 533–539, December 2011.

Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals.

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. Marimon, J. v Navarro, M.C.

Abstract:

The addition of marble-cutting sludge to soils and sediments was assessed as a possible way of remediating heavy metal contamination. Two sediments from a site affected by historic mining activities and two sediment samples obtained from a highly industrialized area were used for the study. The samples were mixed with marble-cutting sludge providing four stabilized samples from which forty leachates were studied. The results suggest that the addition of this sludge, consisting mainly of carbonates, to heavy metal polluted sediments, decreases available metal forms. The leached solutions showed a nontoxic effect when they were submitted to the Microtox® bioassay. The carbonate content plays a role in the chemical stabilization of metals and in lowering the toxicity of these types of samples.

URL:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.10502/pdf>



Capítulo 6

Conclusiones

6. CONCLUSIONES

6.1. Consideraciones finales

Se ha realizado un estudio de caracterización de suelos afectados por contaminación en ETPs con influencia minera e industrial.

En lo que respecta a los suelos afectados por la actividad minera, situados en la zona Sierra Minera de La Unión - Cartagena, se caracterizan por tener un contenido elevado en ETPs (Pb, Zn, Cd, As), pH neutros o ácidos, contenidos en carbonato cálcico bajo o ausente, granulometrías muy variadas y elevada conductividad. La composición mineralógica varía según estén afectados por procesos de alteración supergénica y tengan sulfuros metálicos. Si ese es el caso, los suelos tendrán contenidos variables de jarosita, yeso, óxidos y oxihidroxidos de Fe y filosilicatos. Si además las condiciones pueden ser reductoras o pasar etapas en que lo son, aparecen fases como la siderita. La presencia de geles y amorfos (fases poco o mal cristalizadas) es común a todos ellos.

Si la influencia de los materiales de mina corresponde a una contaminación secundaria o terciaria, la mineralogía presente es similar a la de los suelos de la zona, con contenidos medios o altos en calcita y/o dolomita, filosilicatos y óxidos de Fe.

Los suelos de procedencia industrial son materiales de elevado contenido en metales, con pH bajos y una textura muy fina. Están descarbonatados y la mineralogía está ligada a las operaciones que tenían lugar en el emplazamiento, pudiendo constituir piritas, mezclas de residuos de tostación de piritas u otras combinaciones. Son mucho más reactivos y los metales que contienen se movilizan muy fácilmente en cualquier medio comparados con los suelos de mina.

Por otro lado los materiales utilizados como inmovilizantes, los lodos de corte de mármol, son materiales de elevado contenido en carbonato cálcico, pH elevado y granulometría fina.

El factor que influye más sobre la movilidad de los metales Zn, Pb y As en los sedimentos estudiados, es la mineralogía. Se demuestra que la formación de jarosita inmoviliza a los metales a bajo pH y cuando esta fase se encuentra bien cristalizada resulta muy estable. Esto no ocurre igual con otras fases como los carbonatos, que

pueden alterarse si el pH se hace más bajo. La presencia de otras fases como goetita o ferrihidrita, también juega un importante papel en procesos de adsorción/desorción superficial. La presencia de sulfuros en algunos sedimentos implica la posibilidad de que estos se oxiden en presencia de oxígeno y liberen metales, estando este hecho relacionado con los resultados obtenidos en la extracción en medio oxidante y la tercera etapa del BCR, especialmente en la muestra B.

A la luz de los resultados obtenidos, el transporte de los sedimentos a otro lugar, implica cambios en las condiciones ambientales actuales y a la movilidad potencial de los metales asociados. Su baja movilidad en agua (extracción 1:5 que simula la movilidad natural) apunta cierto grado de inestabilidad en las presentes condiciones. Es necesario resaltar que la elevada cantidad de AVS presente en estos sedimentos constituye un riesgo serio si son movidos a otro emplazamiento con condiciones oxidantes. En ese caso, se produciría una elevada concentración de ácido sulfúrico con severas consecuencia para el medio ambiente. Como alternativa con el menor riesgo está la aplicación de una estabilización y medidas de recuperación in situ.

Las actividades mineras como las que se han producido en el Cabezo Rajao han producido una gran cantidad de residuos a lo largo del tiempo. Como consecuencia se origina un DAM (drenaje ácido de mina) con pH bajo y elevada concentración de metales pesados y de As. En condiciones climáticas semiáridas, como las de la Sierra Minera, el estudio geoquímico y mineralógico de las eflorescencias minerales es muy importante ya que sus depósitos controlan la movilidad y la dispersión de los elementos traza en el medio ambiente.

La aplicación del test de bioaccesibilidad in vitro comprende dos fases: gástrica e intestinal, y permite evaluar que fracción de ETPs es bioaccesible por ingesta. Para los materiales estudiados procedentes del Cabezo Rajao, la bioaccesibilidad siguió el orden Cd>Pb>As y fue más alta en la fase gástrica que en la fase intestinal. La composición mineralógica y el pH fueron factores muy importantes como controladores de la bioasimilabilidad de los metales pesados. Los datos muestran que la mineralogía del suelo debe ser considerada cuando se evalúa el riesgo provocado por la presencia de metales en el suelo en las proximidades de áreas urbanas o en zonas usadas como áreas recreativas.

Además estos precipitados pueden ser los responsables de la movilización de los elementos traza durante los episodios de lluvia. Este estudio demuestra que el modelo MINTEQ no proporciona resultados concordantes en el contexto del DAM presente, y que la presencia de diferentes fases mineralógicas encontradas en experimentos de evaporación/ precipitación en el laboratorio no están consideradas en este modelo.

Los resultados obtenidos de la toxicidad de los lixiviados da una estimación de la capacidad residuos de corte de mármol para inmovilizar metales y reducir la toxicidad de los sedimentos. La adición de estos residuos reduce significativamente los efectos toxicológicos de los lixiviados en los organismos testados. Además el uso de los residuos de lodos de mármol para la recuperación de suelos contaminados constituye una excelente opción, y pueden ser aplicados tanto a suelos de mina como a suelos industriales contaminados por metales pesados. El tratamiento de los residuos ricos en carbonato cálcico es viable para producir compuestos estables con los metales y reducir el riesgo para el ecosistema biótico, tal como se confirma con los resultados de los bioensayos.

El método Microtox es válido para una evaluación de la toxicidad rápida de los lixiviados generados en las diferentes fases de los sedimentos contaminados por metales pesados. Este método no discrimina sobre la causa del problema toxicológico que puede ser elevada concentración de metales, acidez, alta concentración salina, etc. . Por esta razón, otros métodos complementarios de diagnosis han de aplicarse.

Los resultados de la ecotoxicidad obtenidos en los lixiviados de los sedimentos recogidos en Bahía de Portman fueron positivos. El proceso de estabilización/inmovilización de los metales pesados usando residuos ricos en carbonato cálcico fue muy efectivo y la toxicidad desapareció totalmente en los correspondientes lixiviados de los sedimentos tratados. La EC_{50} presenta una relación directa con la concentración de los metales solubles y la acidez de las muestras.

6.2. Conclusiones parciales

La caracterización de los suelos a recuperar ha de realizarse con criterios fisicoquímicos, geoquímicos y mineralógicos. Han de hacerse estudios de especiación y

se resalta la importancia de la caracterización mineralógica para evaluar la movilidad y el comportamiento de los ETPs. Para ello es conveniente una adecuación metodológica en cada caso, que incluye en algunos casos, SEM, EDX y DRXD.

La bioaccesibilidad de los ETPs es un factor importante para la toma de decisiones en el análisis de riesgos y está relacionado con la mineralogía de los suelos.

Los procesos de alteración de los materiales de mina que provocan DAM, son el origen de sales solubles con alta reactividad y poder de dispersión de metales pesados, no coincidiendo los valores obtenidos por experimentación in vitro con los datos en modelos como MINTEQ.

El carbonato cálcico y los materiales que lo contienen en elevada concentración y granulometría fina, constituyen un inmovilizante excelente para los ETPs. Bajan la concentración de ETPs en los lixiviados, aumentan el pH y se reduce totalmente la toxicidad evaluada aplicando el test de Microtox.

Por último se puede proponer que la aplicación tecnológica de recuperar suelos contaminados con ETPs utilizando inmovilizantes como Lodos de corte de mármol, es una solución ecoeficiente, efectiva y que elimina el riesgo ecotoxicológico.

6.3. Conclusiones finales y líneas de trabajo futuras.

Estos trabajos corroboran que los lodos de mármol son un excelente agente para inmovilizar metales pesados, tanto en suelos como en drenajes ácidos generados.

La utilización de los RCM para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados al presentar todos ellos un elevado contenido en carbonato cálcico finamente dividido, permite una valorización de los mismos y un ahorro de recursos no renovables. Además, se trata de residuos de bajo costo, estables física y químicamente, que no presentan toxicidad, baja permeabilidad y solubilidad en agua, y buenas características mecánicas.

La utilización de los RCM se plantea como la mejor alternativa por sumar todas las ventajas anteriormente expuestas para agentes inmovilizantes. Su aplicación con éxito en esta tesis, presenta una solución a dos problemas ambientales ya que se amplía

el ciclo de vida de los materiales, por el uso que se le da a los residuos convirtiéndose éstos en subproductos, y por otro lado sirvan como material estabilizante de metales pesados en emplazamientos potencialmente contaminados, con objeto de su remediación.

En base a los satisfactorios resultados que se presentan en la tesis, se están planteando nuevos estudios que se enumeran a continuación:

Las experiencias en columna llevadas a cabo en laboratorio, se podrán adaptar a ensayos in situ, mediante ensayos en parcelas controladas.

Se abre una vía de investigación, con objeto de repetir los estudios de inmovilización con otros residuos, que pudieran ser por su naturaleza, unos buenos candidatos para su utilización en la estabilización de ETPs (como es el caso de los lodos de bicálcico, por su elevada concentración en fosfatos).

Es necesario profundizar en los mecanismos de adsorción de los metales en los residuos, por lo que se debería llevar a cabo estudios cinéticos de adsorción para ver como se ajustan a modelos de adsorción ampliamente estudiados (Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson)

Al no ser posible la monitorización experimental directa del comportamiento de un residuo inmovilizado por estabilización en el tiempo de vida de un depósito de seguridad, es necesario desarrollar modelos matemáticos que predigan el comportamiento del sistema estabilizante/residuo conociendo de antemano sus propiedades físico-químicas. Los resultados de estos modelos matemáticos se podrán utilizar mediante su integración en un sistema de información geográfico (SIG) con objeto de evaluar la evolución en el tiempo de emplazamientos recuperados.



Capítulo 7

Metodología

7. METODOLOGIA

Este apartado se divide, en metodología general y metodología específica, en el apartado de metodología específica se reflejan los métodos analíticos que se han utilizado en los 5 trabajos indexados.

Aunque la normativa, marca unos requisitos mínimos para la presentación de la tesis en el formato de compendio de publicaciones, se ha estimado conveniente incluir este capítulo de Metodología General, con objeto, de poder ampliar la información relativa a las técnicas analíticas utilizadas, en las diversas publicaciones indexadas que constituyen esta tesis.

El diseño del muestreo de los distintos materiales, se baso en los estudios previos de los emplazamientos potencialmente contaminados, llevados a cabo por el Grupo de Investigación de Suelos y en los que el Doctorando participo en sus distintas fases estudio histórico, diseño del muestreo, y distintos ensayos llevados a cabo para su caracterización.

En este capítulo no se incluirán los materiales, ya que su naturaleza y caracterización analítica, ha quedado reflejada en los apartados correspondientes de metodología específica de cada publicación indexada **(A1), (A2), (A3), (A4) y (A5)**.

7.1. METODOLOGIA GENERAL

7.1.1. Descripción de las muestras

La descripción de las características más representativas de las muestras en lo que respecta a la localización y descripción del material: color en húmedo y en seco (Soil Color Charts Munsell, 1992), manchas de color, textura, estructura, consistencia en húmedo y en seco, poros y contenido de fragmentos de rocas y minerales, se realizó según la metodología propuesta por FAO en la Guía para la descripción de perfiles de suelos (1977).

7.1.2. Determinaciones analíticas generales

Las muestras fueron secadas al aire y posteriormente se separó la fracción tierra fina (<2 mm) de las gravas, que fueron cuantificadas.

A la fracción tierra fina se le realizaron las siguientes determinaciones analíticas:

- **pH:** Medido en H₂O y KCl 1M en la suspensión 1:5 (suelo:agua) con un pHmetro Crison GLP21.
- **Conductividad eléctrica:** Medida en el extracto 1:5 (suelo: agua) y expresada en dS m⁻¹ con un conductímetro Crison GLP31.
- **Potencial redox:** Medido en el extracto 1:5 (suelo: agua) y expresado en mV.
- **Materia orgánica:** Se siguió el método de Anne (1945), modificado por Duchaufour (1970) para calcular el contenido en carbono orgánico. El contenido de materia orgánica se calculó multiplicando el valor obtenido de carbono orgánico por el factor 1,72 y el resultado se expresó en porcentaje (%).
- **Carbonato cálcico equivalente:** Se determinó mediante el método volumétrico del calcímetro de Bernard, que previamente fue calibrado frente a Na₂CO₃ R.A., partiendo del peso adecuado de tierra fina, según su contenido en carbonatos (Hulseman, 1966; Muller y Gatsner, 1971). Los resultados se expresaron en porcentaje (%).

- **Contenido en Humedad** (Annual book of ASTM Standards, part 19. Method D2216, Norma UNE 103-300-93).
- **Capacidad de cambio catiónico:** aplicando el método descrito por Chapman (1965).
- **Análisis granulométrico:** Tras la adecuada dispersión de la tierra fina se determinaron, combinando la extracción con la pipeta de Robinson y la tamización, los porcentajes de arcilla ($\phi < 2$ micras), limo fino (2-20 micras ϕ), limo grueso (20-50 micras ϕ) y las fracciones de arena de 50-100, 100-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 micras.

7.1.3. Difracción de rayos X

Se realizó un estudio de la composición mineralógica de las muestras sin tratar (fracción menor de 2 mm).

Para tal fin, se utilizó un espectrómetro Philips X'Pert con anticátodo de cobre (Figura 6.1), provisto de procesador PDP 11/23 con Winchester de 10 Mb, terminal VT220B y software Philips X'Pert desarrollado por Philips Electronics N.V. 1996-1999 (versión 1.2d). Las condiciones instrumentales se han adaptado a los objetivos a alcanzar variando la sensibilidad del registro dependiendo de cada muestra (Tabla 7.1).

<i>Parámetros</i>	
Radiación (nm)	1.54
Tensión (KV)	45.0
Corriente (mA)	40.0
Rango Angular ($^{\circ} 2\theta$)	3.02-69.98
Tamaño de paso ($^{\circ} 2\theta$)	0.04
Cte. tiempo (s)	1

Tabla 7.1.- Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.

Se realizó un análisis cualitativo con un Difractómetro de RX Philips PW3040 con rendija de ventana 1 $^{\circ}$, contador proporcional y filtro de níquel.

Para el estudio de la mineralogía, la muestra se homogeniza en molino de bolas, para obtener un tamaño de partícula menor de 50 μm y se depositó en un portamuestras de aluminio, de características específicas para el Difractómetro de RX Philips PW3040. La muestra se compactó con un pistón macizo para que quedara homogénea y firme, siendo posteriormente introducida en el carro portamuestras del que dispone el Difractómetro.



Figura 7.1. a) Difractómetro de RX Philips PW3040, b) Detalle del carro portamuestras, diferentes portamuestras y prensa y pistón utilizados en la preparación de muestras.

7.1.3.1. Análisis mineralógico cualitativo

La interpretación de los diagramas se realizó con ayuda del programa Philips X'Pert Graphics and Identify perteneciente al software del equipo RX Philips PW3040 y el programa Xpowaer (Martín, 2004). Estos programas permiten comparar los picos de difracción del diagrama de la muestra con los del mineral que se busca, determinando la mineralogía que posee la muestra. Para la identificación de picos de difracción se empleó la base de datos (PDF2) teniendo en cuenta que la determinación de minerales por difracción de Rayos X no se asegura si su contenido es menor al 5% del peso total de la muestra (dependiendo de la cristalinidad del mineral).

El programa suministra el listado de los picos de difracción que aparecen en el espectro de la muestra, la intensidad de cada uno de ellos y una lista con los posibles minerales presentes. Ocasionalmente también se utilizaron las fichas informatizadas del J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

7.1.3.2. Análisis mineralógico semicuantitativo

Para la cuantificación de los minerales presentes en una muestra, hay que tener en cuenta los distintos factores que Mellinger (1979) resume y que afectan a la intensidad de la reflexión a analizar:

- Las sustituciones isomórficas y la cristalinidad de la muestra (Rodríguez Gallego et al., 1969).
- La homogeneidad de la muestra (Parrish, 1962) y la cantidad empleada (Stokke y Carson, 1973).
- Las condiciones instrumentales y el método empleado en la cuantificación (Pierce y Siegel, 1969).
- El enmascaramiento por sustancias amorfas, el solapamiento de picos de dos o más minerales (Starkey et al., 1984).

Se ha realizado el análisis semicuantitativo para poder utilizar los resultados en la interpretación mineralógica, pero, teniendo en cuenta que los datos no deben tomarse como valores absolutos de cantidad sino como indicadores relativos de la concentración de cada mineral.

Una vez interpretado el diagrama se determinaron las áreas correspondientes a los minerales identificados y se realizó el análisis semicuantitativo empleando el método de poderes reflectantes (Martín Pozas et al., 1969; Martín Vivaldi et al., 1968). Para realizar dicho análisis se consideraron los poderes reflectantes de las principales fases, que se resumen en la Tabla 7.2.

Mineral	Reflexión	Poder reflectante	Referencia
Cuarzo	4,25 Å	0,5	Cosgrove y Sulaiman (1973)
Calcita	3,03 Å	1	Barahona (1974)
Dolomita	2,88 Å	1	Barahona (1974)
Yeso	7,56 Å	1	Barahona (1974)
Feldespatos	3,24 Å	1	Barahona (1974)
Clorita y Caolinita	7,00 Å	1	Barahona (1974)
Moscovita	10,0 Å	1	Barahona (1974)
Jarosita	3,06 Å	1	-
Ankerita	2,89 Å	1	-
Siderita	2,80 Å	1	-
Pirita	2,70 Å	1	-

Tabla 7.2. Poderes reflectantes utilizados

7.1.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Sobre pesadas variables (10-20 mg) de muestras previamente homogeneizadas, se registraron las pérdidas de peso producidas por el efecto térmico generado entre las temperaturas 25-1000 °C. Se empleó un equipo Mettler, mod.TA 3000, TG 50. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- Velocidad de calentamiento: 25 °C/min.
- Exploración de 25 a 900 °C en aire.
- Material de referencia: Corindón (alúmina pura).

Teniendo en cuenta las temperaturas de las señales de las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) debidas a deshidrataciones y descarbonataciones (Tabla 7.3) de los componentes de las muestras, se determinaron las pérdidas de peso correspondientes a los minerales presentes, obteniendo de forma cuantitativa sus contenidos.

Es posible que existan pérdidas de peso correspondientes a otros compuestos presentes en pequeña proporción y que la sensibilidad del método no aprecia.

Mineral	Región de temperatura (°C)	Tipo de reacción	Pérdida de peso (g kg ⁻¹)
Gibbsita	250	-OH, H ₂ O	312
Goethita	300-400	-OH, H ₂ O	101-112
Calcita	750-900	CO ₃ , CO ₂	440
Dolomita	500-950	CO ₃ , CO ₂	475
Magnesita	500-750	CO ₃ , CO ₂	524
Siderita	450-600	CO ₃ , CO ₂	379
Na ₂ CO ₃	500-1000	CO ₃ , CO ₂	415
Yeso	100-350	-H-OH, H ₂ O	209
Caolinita	400-600	-OH, H ₂ O	140
Halosita	400-600	-OH, H ₂ O	122
Esmectita	25-250	-H-OH, H ₂ O	228
Esmectita	600-900	-OH, H ₂ O	50
Vermiculita	600-900	-H-OH, H ₂ O	24
Talco	850-1050	-OH, H ₂ O	50
Illita	500-900	-OH, H ₂ O	50
Clorita	540-800	-OH, H ₂ O	123

Fuente: Karathanasis y Harris, 1994.

Tabla 7.3. Regiones de pérdida de peso termogravimétrica (TG) empleadas para la estimación cuantitativa de determinados minerales en el suelo



Figura 7.2. Equipo Mettler, mod.TA 3000, TG 50.

7.1.5. Análisis de Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro electromagnético en la que se trabaje y por lo tanto de la energía de la radiación utilizada, esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las características espectrales de los minerales en el intervalo de longitudes de onda del infrarrojo es resultado de cambios entre estados de energía vibracional.

Se prepararon las muestras para su análisis de infrarrojos, mediante la técnica de pastillas de KBr. Las sales de haluros tienen la propiedad de fluir en frío por lo cual cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado presenta propiedades transparentes o translúcidas como el vidrio (Skoog, et al, 2001). Para la fabricación de las pastillas, pesadas variables (1-1.5 mg) de las muestras previamente homogeneizadas en el molino de bolas, se mezclan en un mortero de ágata (también en un molino de bolas) con una cantidad variable (100-150 mg) de polvo de KBr desecado y se trituran hasta obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla finamente triturada se pasa a una prensa donde se somete a una presión elevada (2000-4000 Kg cm⁻²) combinada con bomba de vacío, durante 5 minutos. Se produce la fusión del KBr dando lugar a discos transparentes listos para su análisis, donde la muestra a analizar se encuentra en forma de suspensión de grano muy fino. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico.

Para evitar errores es necesario que la dispersión de la muestra sea uniforme, lo que se consigue homogenizando bien la mezcla previa. La transparencia de las pastillas obtenidas depende mucho de la humedad de la mezcla, por lo que conviene secar muy bien la muestra y el KBr. La adsorción de vapor de agua, durante el prensado, se evita haciendo vacío en el interior de la matriz.

La medida más común en el infrarrojo medio para compuestos sólidos es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida).

Región	Transición característica	Intervalo de longitud de onda (λ), μm .	Intervalo de número de onda, cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν) Hz
IR Cercano	Sobretonos y combinaciones	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
IR Medio	Vibraciones fundamentales	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
IR Lejano	Rotaciones	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Tabla 7.4. Regiones del espectro infrarrojo

Los espectros fueron registrados mediante un espectrofotómetro Perkin-elmer 16F PC FT-IR en el intervalo de frecuencias, $200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 2 cm^{-1} .



Figura 7.3. Espectrofotómetro Perkin-elmer 16F PC FT-IR.

7.1.6. Análisis químico total

Se determinó el contenido en componentes mayoritarios de las muestras mediante Fluorescencia de Rayos X, en forma de pastillas, empleando un Espectrómetro de Fluorescencia modelo MAGIXPro de Philips (Figura 7.4), con el programa semicuantitativo IQ+, previamente calibrado con materiales de referencia de matriz similar a las muestras empleadas (NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, NRC BCSS-1, NRC PACS-1).

Las muestras molidas y homogeneizadas se mezclaron en un mortero de ágata con 2 ml de aglutinante Elvacite 2044 disuelto en acetona. Las pastillas se realizaron

adicionando en una cápsula de aluminio un fondo de ácido bórico y la mezcla de la muestra con el aglutinante, y compactando posteriormente en una prensa Herzog aplicando una presión de 200 kN.

Esta técnica ha sido empleada con éxito en la determinación semicuantitativa y cuantitativa de componentes mayoritarios en muestras de suelos (Ure, 1995), sin embargo, es poco sensible para la determinación de componentes minoritarios.



Figura 7.4. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Philips MAGIXPro

7.1.7. Determinación de iones solubles

En las muestras de agua de escorrentía y aguas de poro se determinó el contenido en iones solubles (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) mediante cromatografía iónica, con un cromatógrafo iónico Methrom 761 Compact IC (Figura 7.5) formado por: válvula de inyección, banda de pistón doble, amortiguador de pulsaciones, cámara de columnas, columnas, supresor, bomba peristáltica y un detector.



Figura 7.5. Cromatógrafo iónico Methrom 761 Compact IC

Para la separación de aniones, el relleno de la columna supresora es la forma ácida de una resina de intercambio catiónico, que convierte eficazmente los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizadas, sin alterar los iones del analito.

El cromatógrafo de aniones Metrohm 761 Compact IC está dotado con la columna Metrosep A supp 1 cuyas características vienen reflejadas en la Tabla 7.6 y previa a la columna de separación Metrosep A supp 1, está dispuesta una precolumna de seguridad Metrosep A Guard.

La inyección de las muestras se realizó mediante un automuestreador Metrohm 813 Compact Autosampler, que dispone de un carro de 36 posiciones para viales con una aguja inyectora y una bomba peristáltica que inyectó la muestra a un caudal constante de 1 ml min^{-1} .

Material de relleno	Copolímero poliestireno/divinilbenceno
Dimensiones	4,6 x 250 mm
Flujo standard	1,0 ml/min
Flujo máximo	2,5 ml/min
Presión máxima	15 MPa
Tamaño de partícula	7 μm
Rango de pH	1-13
Eluyente	Na_2CO_3 3mmol/l

Tabla 7.6. Condiciones experimentales

Para el estudio de los cationes presentes en las muestras se utilizó un cromatógrafo iónico Metrohm, modelo 761 Compact IC con columna METROSEP C2 150 para cationes, cuyas características vienen reflejadas en la Tabla 7.7 y previa a la columna de separación, está dispuesta una precolumna de seguridad Metrosep C2 Guard.

Dimensiones	4,0 x 150 mm
Flujo standard	1,0 ml/min
Flujo máximo	5,0 ml/min
Presión máxima	35 MPa
Tamaño de partícula	7 µm
Rango de pH	2-7
Eluyente	Acido Tartárico 4 mmol/l Acido Dipicolínico 0,75 mmol/l

Tabla 7.7. Condiciones experimentales

Los tiempos de retención de los iones determinados vienen recogidos en la Tabla 7.8.

Aniones	Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Nitratos	Fosfatos	Sulfatos
Tiempo (min)	3,479	6,232	6,768	10,870	14,586	21,647
Cationes	Litio	Sodio	Amonio	Potasio	Calcio	Magnesio
Tiempo (min)	4,167	5,279	6,045	8,137	14,101	18,897

Tabla 7.8. Tiempos de retención de iones (min)

7.1.8. Microscopio electrónico de barrido con detector de Rayos X. (SEM/EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que

deseemos (aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles. Cuando este equipo (SEM) se acopla a un detector de rayos X (EDS), como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como Microanálisis por EDS.

La morfología superficial de las fases sólidas y los cambios en la microestructura de las muestras se examinaron, usando un microscopio electrónico de barrido JEOL 6100 equipado con sistema (EDS) Link Isis L-200 X. Permite trabajar de 1 a 30 Kv, de forma continua. Tiene incorporados detector de Rayos X y electrones retrodispersados y un sistema de captación de imágenes. Corriente de emisión 200 μ A y distancia de trabajo de 20 mm. Procesamiento de datos mediante el software INCA SUITE V.4.09.

Esta técnica permite, además, la identificación tanto cualitativa como cuantitativa (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor que 9. El microscopio permite la obtención de mapas de rayos X de hasta 30 elementos simultáneamente, así como cuantificación de muestra rugosa (PB Quant) y muestra lisa (SEM Quant).



Figura 7.6. Microscopio electrónico de barrido JEOL 6100 con sistema (EDS) Link Isis L-200 X

7.1.9. Determinación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

El estudio analítico de EPTs comprendió los contenidos totales y una serie de extracciones simples, con el objetivo de simular diferentes situaciones medioambientales y así determinar la movilidad de estos elementos en las muestras seleccionadas.

7.1.9.1. Contenido total de elementos traza. Digestión en microondas

Las muestras de sedimento se molieron durante 15 minutos en un molino de bolas y el polvo resultante se mantuvo en un recipiente de plástico herméticamente cerrado hasta su análisis.

Se pesaron 100 mg de muestra molida, se introdujeron en tubos de teflón y se adicionaron 5 ml de HF concentrado, 200 μ l de HNO₃ concentrado y 5 ml de agua ultrapura (MilliQ). Los tubos de teflón se introdujeron en el microondas y se sometieron a una digestión durante 15 minutos (microondas Milestone ETHOS PLUS). El programa de calentamiento del microondas consistió en una rampa de 7 minutos hasta alcanzar los 1000 W y posteriormente se mantuvieron 1000 W durante 8 minutos. Tras la digestión, las muestras se llevaron a 50 ml y se almacenaron hasta su análisis (Figura 7.7).



Figura 7.7. a) Microondas Milestone ETHOS PLUS, b) Tubo de teflón

7.1.9.2. Determinación analítica del contenido en elementos traza. Condiciones experimentales y parámetros instrumentales

7.1.9.2.1. Determinación analítica del contenido total de Zn, Pb, Fe, Cd y Cu

Para determinar los contenidos de Zn, Pb, Cd, Fe y Cu se emplearon las técnicas de espectrometría de absorción atómica mediante atomización con llama (Perkin-Elmer 1100B Flame Atomic Absorption Spectrophotometer) y espectrometría de absorción atómica mediante atomización electrotérmica (Unicam 929 AASpectrometer) cuando el analito se encontraba a nivel de traza, ya que emplea un sistema de atomización más eficaz (Figura 7.8).

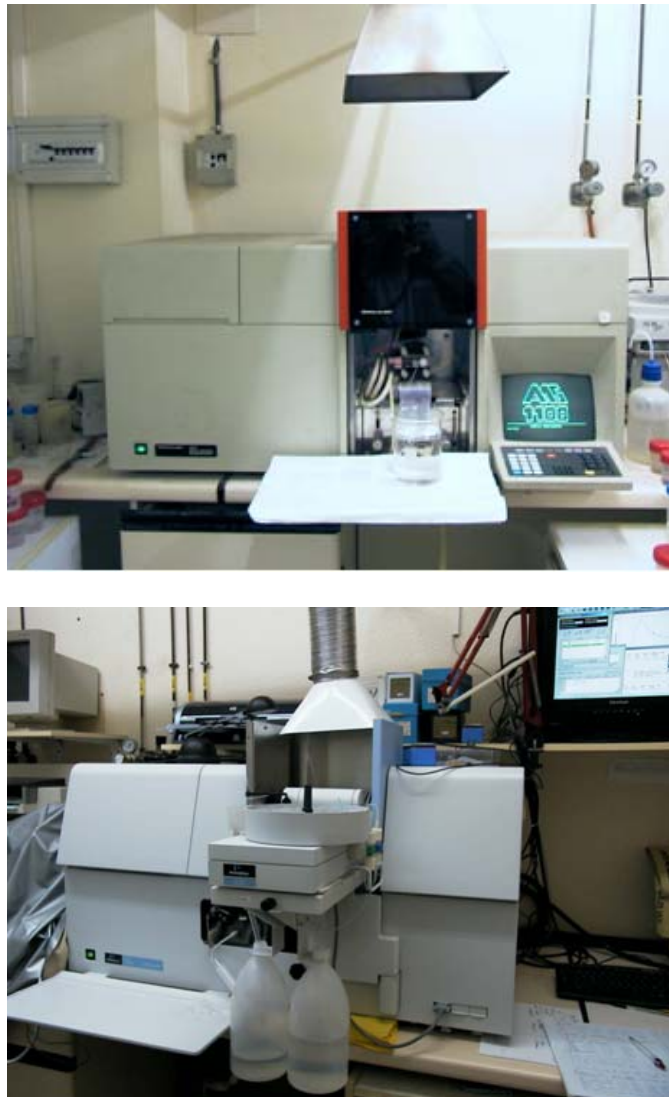


Figura 7.8. a) Espectrómetro Perkin-Elmer 1100B, b) Espectrómetro Unicam 929.

Las Tablas 7.9, 7.10 y 7.11 muestran las condiciones experimentales y parámetros instrumentales para las muestras analizadas mediante FAAS y ETAAS.

Parámetro y/o condición	Zn	Cd	Pb	Fe	Cu
Longitud de onda (nm)	213,9	228,8	217,0	248,3	324,8
Anchura de rendija (nm)	0,7	0,7	0,7	0,2	0,7
Calibración (mg l ⁻¹)	0,5-2	0,5-2	5-20	1-5	1-5
Caudal Aire-Acetileno	7,9-1,2	5,4-1,9	5,4-1,9	6,3-1,8	6,3-1,3

Tabla 7.9. Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para FAAS

Parámetro y/o condición	Cd	Pb	Cu
Longitud de onda (nm)	228,8	217,0	324,8
Anchura de rendija (nm)	0,5	0,5	0,5
Corrección de fondo	D2	D2	D2
Atomizador	Plataforma	Plataforma	Pared
Volumen de inyección (μl)	10	10	10
Calibración (μg l ⁻¹)	0,5-3	10-100	10-100

Tabla 7.10 Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para ETAAS

	Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tiempo mantenido (s)
Cd	1	300	20	15
	2	1700	0	4
	3	2700	0	3
Pb	1	200	20	10
	2	600	20	15
	3	1800	0	4
	4	2700	0	3
Cu	1	400	20	8
	2	600	20	15
	3	2100	0	3
	4	2300	0	3

Tabla 7.11 Programa de calentamiento para Cd, Pb y Cu en ETAAS

En la determinación del contenido de estos metales pesados se emplearon distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

7.1.9.2.2. Determinación analítica del contenido total de As

Para la determinación del contenido de arsénico se ha utilizado la fluorescencia atómica con generación de hidruros (GH-AFS). Las medidas se han realizado con un equipo no dispersivo PSA Millenium Excalibur 10055 (PS Analytical). Las muestras fueron preparadas en HCl al 30% y I-/AA (ácido ascórbico $C_6H_8O_6$) al 2%. Se empleó, $NaBH_4$ 0,7% (m/v) en 0,1M de NaOH, como reductor y argón como gas portador (Figura 7.12).

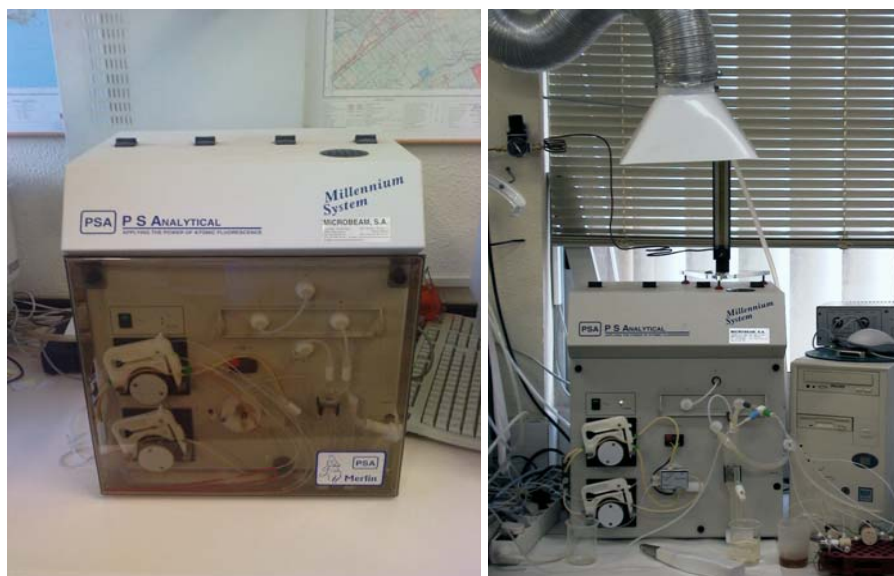


Figura 7.12. Equipo para GH-AFS, PSA Millenium Merlin 10025

En la determinación del contenido total de arsénico se emplearon distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325. La Tabla 7.12 muestra las condiciones experimentales y parámetros instrumentales para las muestras analizadas mediante GH-AFS:

Parámetro y/o condición	As
Longitud de onda (nm)	197,3
Volumen de inyección (ml)	2
Tiempo de espera (s)	15
Tiempo de medida (s)	30
Tiempo de memoria (s)	30
Modo de medida	Área de pico
Flujo Ar (ml min ⁻¹)	300
Calibración (µg l ⁻¹)	50-300

Tabla 7.12. Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As (GH-AFS)

7.1.9.3. Extracciones selectivas

7.1.9.3.1. Extraíbles en agua

Se determinó el contenido en elementos traza en los extractos obtenidos al filtrar la suspensión de una relación suelo:agua (1:5). Las concentraciones de elementos traza solubles en este medio son representativas de la fracción soluble y más fácilmente movilizable en el suelo. El residuo sólido se secó para su posterior determinación mediante Difracción de Rayos X.

7.1.9.3.2. Extraíbles en medio ácido

A 1 g de muestra se le añadieron 50 ml de ácido nítrico 0,1N, ajustando el pH (Vidal, 2002). En algunos casos fue necesario añadir unas gotas de ácido concentrado para alcanzar pH 1. La suspensión fue agitada durante una hora, posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos y se separó el residuo del sobrenadante. El líquido se guardó en un recipiente de plástico y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X. Con esta extracción se intentó simular la acción de aguas ácidas sobre los materiales estudiados.

7.1.9.3.3. Extraíbles en medio complejante-reductor

Este método, desarrollado por Mehra y Jackson (1960), permite extraer los óxidos de hierro libres y por tanto, los elementos asociados a ellos. Sílice y alúmina son también extraídos y pueden, por tanto, ser determinados.

Se pesó aproximadamente 1 g de muestra y se adicionaron 40 ml de citrato sódico 0,3M (agente quelatante para las formas ferrosa y férrica del hierro) y 5 ml de NaHCO_3 1N (que actúa como tampón). Se calentó la suspensión a 80 °C en un baño de agua y se añadió 1 g de ditionito sódico (agente reductor); se agitó la suspensión constantemente durante un minuto y de vez en cuando durante un total de 15 minutos. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos y se guardó el sobrenadante en un recipiente de plástico hasta la determinación de elementos traza. El residuo se secó y se determinó mediante Difracción de Rayos X.

7.1.9.3.4. Extraíbles en medio oxidante

Esta extracción es la tercera etapa de la extracción secuencial desarrollada por el BCR (Community Bureau of Reference) para la determinación de elementos traza en suelos y sedimentos (Sutherland y Tack, 2002).

A 1 g de muestra se le añadieron 40 ml de H_2O_2 (pH 2-3) y se mantuvo a temperatura ambiente durante una hora, tras la cual la digestión continuó en un baño a 85 °C hasta que el volumen quedó reducido a unos pocos mililitros. Se volvieron a añadir 10 ml de H_2O_2 (pH 2-3) y se repitió el procedimiento anterior.

Posteriormente se adicionaron 50 ml de NH_4OAc 1M (pH 2) y se agitó durante 16h a 22 ± 5 °C. El extracto se separó del residuo sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 20 minutos. El líquido se guardó en un recipiente de plástico y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

7.1.9.4. Extracciones secuenciales

La extracción secuencial, se llevo a cabo de acuerdo al esquema modificado propuesto por la Oficina de Materiales de Referencia de la Comunidad Europea (BCR),

que consiste en la obtención de cuatro tres fracciones separadas (ácido soluble extraíble, reducible, oxidable, residual) (Sutherland and Tack, 2002).

7.1.9.4.1. Fracción extraíble en ácido. (Etapa 1)

A 1 g de muestra se le añadieron 40 ml de ácido acético 0,1M y se agitó durante 16 h a 22 ± 5 °C. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos y se separó el residuo del sobrenadante. El sobrenadante se guardó en un recipiente de plástico y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

7.1.9.4.2. Fracción reducible. (Etapa 2)

A 1 g del residuo de la etapa 1, se le añadieron 40 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.5 M (pH 1.5) y se agitó durante 16 h a 22 ± 5 °C. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos y se separó el residuo del sobrenadante. El sobrenadante se guardó en un recipiente de plástico y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

7.1.9.4.3. Fracción oxidable (Etapa 3)

A 1 g del residuo de la etapa 2 se le añadieron 10 ml de H_2O_2 (pH 2-3) y se mantuvo a temperatura ambiente durante una hora, tras la cual la digestión continuó en un baño a 85 °C hasta que el volumen quedó reducido a unos pocos mililitros. Se volvieron a añadir 10 ml de H_2O_2 (pH 2-3) y se repitió el procedimiento anterior.

Posteriormente se adicionaron 50 ml de NH_4OAc 1M (pH 2) y se agitó durante 16h a 22 ± 5 °C. El extracto se separó del residuo sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante se guardó en un recipiente de plástico y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

7.1.9.4.4. Residual. (Etapa 4)

Al residuo de la etapa 3, se le añadieron 3 ml de agua destilada H_2O , 7,5 ml de HCl 6 M, y 2,5 ml de HNO_3 concentrado; dejándolo toda la noche a 20 °C, antes de hervir a reflujo durante 2 h , posteriormente se enfrió y se filtro.

7.1.9.5. Sulfuros ácidos volátiles y metales extraídos simultáneamente

Se utilizó un método para la determinación de sulfuros volátiles ácidos (AVS) en los sedimentos, utilizando un analizador elemental con detector de conductividad térmica (Fiedler et al., 1999). Después de un ataque ácido con HCl 2 M, se utilizó una mezcla de Sn y V₂O₅ para la pirólisis y combustión para determinar el azufre total (TS), y el azufre no volátil (NVS). Los AVS se calcularon como la diferencia entre TS y NVS. En el extracto se analizaron los medidos como metales extraídos simultáneamente (SEM).

7.1.9.6. Extraíbles en tracto Gastrointestinal

El método consta de dos pasos: una extracción en fase gástrica que simula la bioquímica de ácidos del estómago y una posterior extracción en fase intestinal que simula la bioquímica del intestino delgado.

La fracción del contaminante que se disuelve por este procedimiento se utiliza para estimar la biodisponibilidad relativa de los contaminantes en el suelo (Naidu et al., 2008).

Con el fin de establecer la cantidad del elemento que puede llegar a ser soluble y posteriormente absorbido en el tracto gastrointestinal se ha modificado el protocolo desarrollado por el SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium) para evaluar la cantidad biodisponible tras la ingestión de suelo (Kelley et al., 2002).

La extracción se realizó a partir de la fracción menor de 250 micras, ya que es este tamaño de partícula el que queda adherido a las manos.

Se pesó 1 g de muestra en una botella de plástico de 250 ml y se adicionaron 100 ml de disolución de glicina 0,4 M, a pH $1,5 \pm 0,5$, ajustado con HCl concentrado.

Las suspensiones se introdujeron en un baño de agua a 37 °C y se les hizo burbujear argón, con el fin de mantener unas condiciones anaerobias, y agitación constante durante el proceso, simulando así el proceso digestivo que tiene lugar en el estómago. Transcurrida una hora se detuvo la reacción, se comprobó que el pH se mantenía en $1,5 \pm 0,5$ y se extrajeron 20 ml de la suspensión con una jeringuilla, se filtraron a través de un filtro de nylon de 0,45 µm y la muestra filtrada se almacenó en un recipiente de plástico a 4 °C hasta que fue analizada.

En la segunda etapa, se elevó el pH de la suspensión existente en la botella a 7,0 \pm 0,5 con NaOH (50% v/v) y se añadieron 175 mg de bilis, 50 mg de pancreatina y se volvió a burbujear argón, continuando la extracción durante cuatro horas más, simulando el paso a través del intestino delgado. La suspensión resultante de esta etapa se filtró y acidificó con HNO₃ y se almacenó en un recipiente de plástico a 4 °C hasta que fue analizada.

La cantidad de elemento traza soluble en cada una de estas etapas se expresó en mg kg⁻¹ y como porcentaje respecto al contenido total en la fracción menor de 250 μ m.

7.1.10. Determinación de la especiación química en la solución acuosa

MINTEQ es un modelo de especiación geoquímica para sistemas acuosos, que permite estimar la distribución entre fases disueltas, adsorbidas y sólidas bajo una gran variedad de condiciones, incluyendo fases gaseosas.

Los datos requeridos para predecir la composición de equilibrio consisten en un análisis químico de la muestra, incluyendo las concentraciones disueltas de los elementos y cualquier otra medida relevante para el sistema, pudiendo incluirse el pH, el potencial redox y las presiones parciales de los gases.

MINTEQ tiene una base de datos extensa, adecuada para estudiar una amplia gama de datos sin la necesidad de añadir constantes de equilibrio adicionales.

Con este programa se ha determinado:

- Especiación iónica usando constantes de equilibrio recogidas en la base de datos MINTEQ.
- Cálculos de solubilidad y de adsorción usando isotermas de adsorción.
- Equilibrio entre fases en solución, adsorbidas, gaseosas, etc.
- Índices de saturación para los distintos minerales.

7.1.11. Ensayos de toxicidad

La determinación de la concentración de un contaminante no es suficiente en la evaluación de los efectos tóxicos o en la caracterización de emplazamientos contaminados (García-Lorenzo et al., 2009). Para estimar el riesgo de los contaminantes, además de emplear métodos químicos, éstos deben ser complementados con métodos biológicos (Leitgib et al., 2007). Los bioensayos de ecotoxicidad miden la biodisponibilidad de los contaminantes (Gruiz, 2005) constituyendo una herramienta para determinar la toxicidad de una muestra como complemento de los análisis químicos (Wilke et al., 2007).

Bioensayo Microtox®.

Actualmente se emplean gran cantidad de bioensayos, pero la necesidad de métodos rápidos y con buena relación coste-efectividad implica que los más empleados sean los basados en microorganismos. De entre ellos, las bacterias desempeñan un papel importante en el ciclo de nutrientes, descomposición de la materia orgánica y en el destino de los contaminantes en muestras de agua (Ocampo-Duque et al., 2008).

Los ensayos en bacterias y otros microorganismos tienen la ventaja de que presentan rutas bioquímicas similares a las de los organismos superiores, ciclos de vida cortos y además responden rápidamente a los cambios en el medio ambiente.

El test de inhibición de luminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* es uno de los más empleados, ya que abarca un amplio espectro de sustancias, así como presenta buena correlación con otros métodos de determinación de la toxicidad aguda (Parvez et al., 2006; Pérez-Sirvent et al., 2007).

Este método puede emplearse tanto en muestras sólidas como acuosas con el fin de (García Lorenzo, 2004; Volpi Ghirardini et al., 2009):

- Evaluar la toxicidad de compuestos puros.
- Monitorizar aguas superficiales o aguas residuales.
- Controlar la calidad de flujos de agua en plantas de tratamiento de agua.
- Evaluar la toxicidad de muestras sólidas (suelos o sedimentos) o sus extractos líquidos.

- Estudiar la toxicidad de sustancias liberadas durante la degradación de materiales.
- Controlar acciones de remediación en suelos o sedimentos.

El bioensayo bacteriano Microtox®, diseñado por Strategic Diagnostic Inc. (Azur Environmental, 1998) se basa en determinar los cambios en la emisión de luz natural de la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177). *Vibrio fischeri* es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia Vibrionaceae cuya característica más representativa es la bioluminiscencia. Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas (García Lorenzo, 2004).



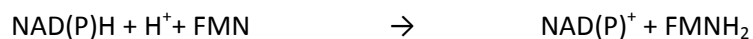
Figura 7.13. Equipo OPTOCOM para Microtox, MGM Instruments.

Las reacciones de emisión de luz en la mayoría de las bacterias involucran la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH_2) con emisión de luz verde-azulada, $\lambda_{\text{max}} = 490\text{-}505 \text{ nm}$ (Lin et al., 1993). La reacción en conjunto se muestra a continuación:



Dicha reacción está catalizada por la enzima luciferasa bacteriana, una heterodimérica ($\alpha\beta$) flavin monooxigenasa.

El flavin mononucleótido, FMN, junto con el flavin adenin dinucleótido, FAD, son los dos coenzimas que se derivan de la riboflavina (vitamina B2). En una bacteria luminosa, la forma reducida de FMN (FMNH_2) es un componente esencial de la reacción de luminiscencia y FMNH_2 puede ser suministrada por NAD(P)H y FMN mediante la siguiente reacción enzimática (Inouye, S., 1994), catalizada por flavin reductasa.



La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular.

Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular, alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia (Devesa-Rey et al., 2008; García Lorenzo, 2004).

En presencia de agentes contaminantes, la bioluminiscencia natural de *Vibrio fischeri* disminuye y la toxicidad se expresa como concentración efectiva 50 (CE₅₀): concentración del agente contaminante que produce una reducción del 50% en la emisión de luz inicial (Martínez-Sánchez et al, 2008b; Pérez-Sirvent et al, 2007).

El ensayo se llevó a cabo en las muestras de agua de escorrentía y en las aguas de poro. Se utilizaron viales de *Vibrio fischeri* liofilizada que deben conservarse a -20°C. Antes de ser reconstituidas se recomienda trasladar las bacterias a un frigorífico a una temperatura entre 2 y 8 °C, para evitar el cambio brusco de temperatura. Las bacterias fueron resuspendidas con una solución al 2% de NaCl a 15 °C hasta alcanzar una emisión de luz de 2000 RLU por alícuota de 100 µl. Las muestras fueron saladas con NaCl al 2% para evitar efectos osmóticos y se incubaron a 15 °C durante 15 minutos.

Para la preparación de las muestras se realizaron series de diluciones hasta completar un máximo de cuatro diluciones con un factor de dilución de dos, antes de adicionar a cada cubeta 10 µl de bacterias reconstituidas. Tras la incubación de 15 min a 15 °C se determinó el valor de emisión de luz, expresando el resultado mediante el parámetro CE₅₀, es decir, dilución de la muestra que en contacto con la bacteria reduce su emisión de luz al 50%, lo que corresponde a una inhibición del metabolismo.

Para comprobar la validez de los resultados, se empleó un patrón de ZnSO₄, cuyo valor de CE₅₀ es conocido.

7.1.12. Análisis Estadístico

El análisis estadístico de los datos obtenidos incluyó diferentes tratamientos que se pueden agrupar en: Estadística descriptiva y Técnicas para estudiar relaciones entre variables.

Para la realización de los análisis estadísticos se han utilizado los programas:

SYSTAT v 9.0, SYSTAT v. 12, MINITAB v.14, y MINITAB v.15.

7.1.12.1. Análisis univariante

Los parámetros principales de estadística descriptiva, como media, desviación estándar, coeficiente de variación, máximo y mínimo, se utilizaron para caracterizar las propiedades de los sedimentos y los contenidos de elementos traza en suelos/sedimentos, aguas y muestras vegetales. Los resultados se presentan resumidos en tablas y permiten conocer los valores medios, así como la variabilidad de los parámetros analizados.

7.1.12.2. Análisis multivariante

Para realizar este tipo de análisis se ha empleado el paquete MYSTAT 12,0 para Windows.

El Análisis Factorial engloba a una serie de técnicas multivariantes para la exploración de datos. Esta técnica es empleada en el estudio de suelos y aguas, considerando variables como los contaminantes para identificar los factores o tendencia que inciden sobre las mismas (Ramis y García, 2001). Esta técnica parte del estudio de la matriz de correlaciones de las variables estudiadas y nos permiten comprobar si a partir de las relaciones entre ellas podemos explicar los resultados de una forma más clara y simplificada (Ato y col., 1990). Se trata de matrices triangulares formadas por coeficientes de correlación de Pearson, obtenidos al dividir la covarianza por el producto de las desviaciones típicas. En el espacio definido por las variables los coeficientes de correlación lineal de Pearson o correlaciones bivariadas son útiles para agrupar variables

porque indican asociación, semejanza o similitud entre ellas (Ramis y García, 2001). Dichos coeficientes toman valores entre -1 y $+1$, señalando perfiles opuestos o similares, con lo cual resulta más fácil interpretar las relaciones entre variables. Valores alejados de -1 y $+1$, no necesariamente próximos a cero, indican variables no correlacionadas. Al realizar la matriz de correlación, en algunos casos, fue necesario tomar logaritmos para algunas de las variables, con el fin de normalizar los datos. Tras analizar la matriz de correlación, se realizó un análisis de componentes principales que permite analizar las interrelaciones entre un gran número de variables, condensando la información contenida en ellas con una pérdida mínima de información. Los componentes principales se construyen como combinaciones lineales de las variables manifiestas (Rencher, 2002). El análisis de componentes principales considera la varianza total, dichos componentes se construyen siguiendo el criterio de hacer máxima la varianza explicada, pero manteniendo la ortogonalidad con respecto al resto de componentes (Ramis y García, 2001).

Una vez completado el análisis de componentes principales, se realizó una rotación de factores empleando el criterio de rotación ortogonal Varimax que maximiza la varianza de las cargas para cada componente, facilitando la interpretación de las correlaciones variable-factor, que estarán más claramente asociados cuanto más se aproximen a $+1$ o a -1 , en función de la asociación positiva o negativa variable-factor. Para la selección del número óptimo de factores el criterio seguido se ha basado en el porcentaje satisfactorio de varianza explicada acumulada, tomando en nuestro caso el número de factores que explican más del 75% de la varianza acumulada.

La interpretación de este análisis comprende la obtención de las puntuaciones factoriales para cada uno de los sujetos en los factores que han resultado significativos y la proyección de las mismas, o lo que es lo mismo, los gráficos de puntuaciones. Estas puntuaciones factoriales pueden emplearse para establecer diferencias entre grupos en los componentes o factores obtenidos.

7.1.12.2.1. Análisis de correlaciones

Las correlaciones permitieron establecer las relaciones lineales entre diferentes parámetros. No obstante, si entre las variables existía algún tipo de correlación no lineal

no se puede detectar mediante este análisis. Las correlaciones se establecieron mediante el cálculo de los coeficientes de correlación, en este caso se seleccionó el coeficiente de Pearson.

En el espacio definido por las variables, los coeficientes de correlación lineal de Pearson o correlaciones bivariadas son útiles para agrupar variables porque indican asociación, semejanza o similitud entre ellas (Ramis y García, 2001).

Dichos coeficientes toman valores entre -1 y +1, señalando perfiles opuestos o similares, por lo que resulta más fácil interpretar las relaciones entre variables. Valores alejados de -1 y +1, no necesariamente próximos a cero, indican variables no correlacionadas. Al realizar la matriz de correlación, se consideraron dos niveles de significación (95% y 99%).

7.1.12.2.2. Análisis de componentes principales

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística de síntesis de la información o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un banco de datos con muchas variables, el objetivo será reducirlas a un menor número, perdiendo la menor cantidad de información posible. Los nuevos componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí (Albanese et al., 2007).

Las fases de un análisis de componentes principales son las siguientes:

- Análisis de la matriz de correlaciones.
- Selección de los factores.
- Análisis de la matriz factorial.
- Interpretación de los factores.
- Cálculo de las puntuaciones factoriales.

Una vez completado el análisis de componentes principales, se realizó una rotación de factores empleando el criterio de rotación ortogonal Varimax que maximiza la varianza de las cargas para cada componente (Albanese et al., 2007), facilitando la interpretación de las correlaciones variable-factor.

Para la selección del número óptimo de factores el criterio seguido se ha basado en el porcentaje satisfactorio de varianza explicada acumulada (Peña, 2002), tomando en nuestro caso el número de factores que explican más del 70% de la varianza acumulada.

La interpretación de este análisis comprende la obtención de las puntuaciones factoriales para cada uno de los sujetos en los factores que han resultado significativos y la proyección de las mismas, o lo que es lo mismo, los gráficos de puntuaciones.

7.2. METODOLOGIA ESPECÍFICA

En este apartado de metodología específica se reflejan los ensayos y métodos analíticos que se han utilizado en los 5 trabajos indexados.

7.2.1. Esquema metodológico de la publicación de referencia A1

M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, J. Marimón, J. Vidal, M.L. García-Lorenzo and J. Bech. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). Journal of Geochemical Exploration, 96, 171–182. (2008).

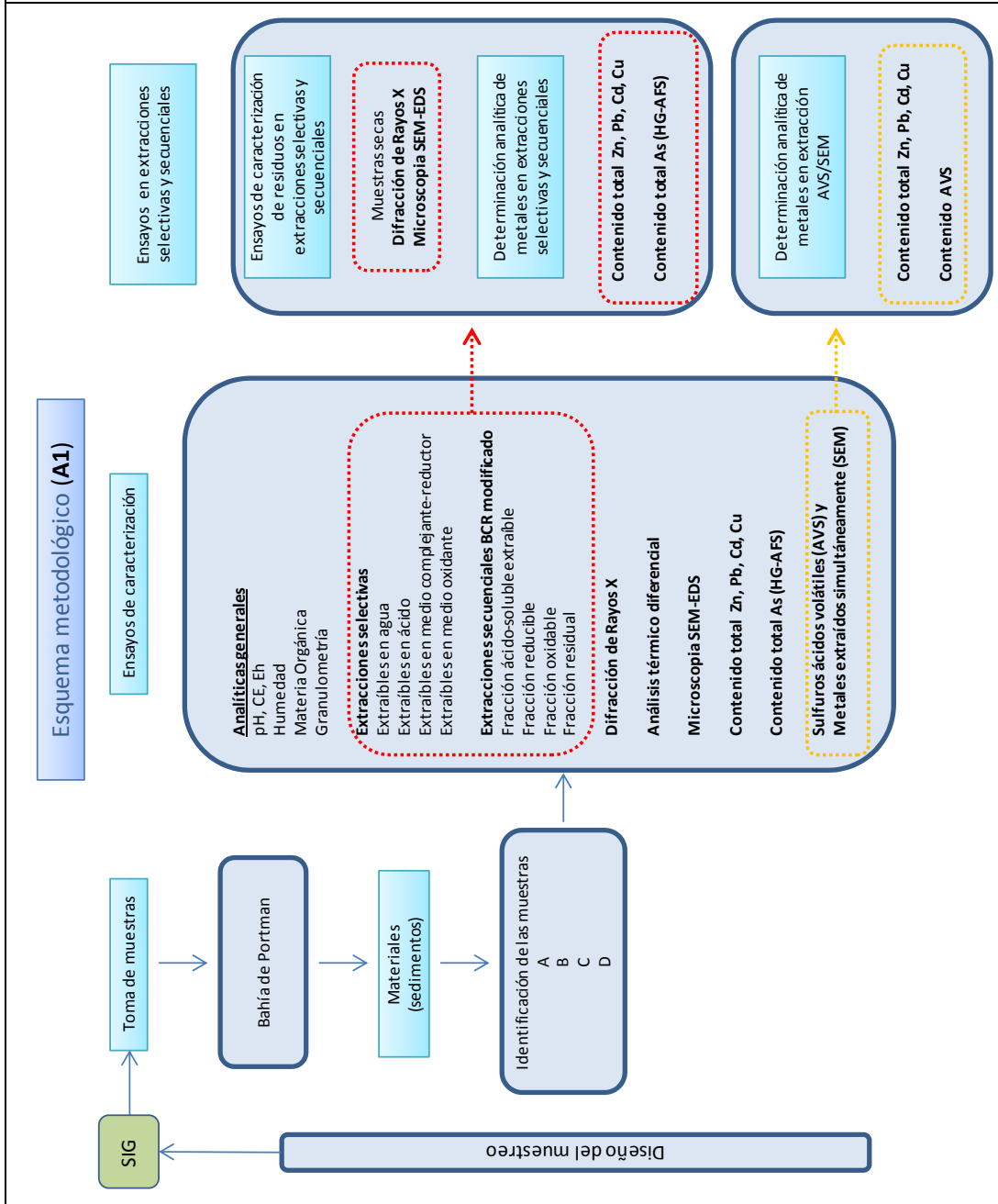


Figura 7.14. Esquema metodológico de la aportación A1.

7.2.2. Esquema metodológico de la publicación de referencia A2

M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). Chemosphere, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489, 2006.

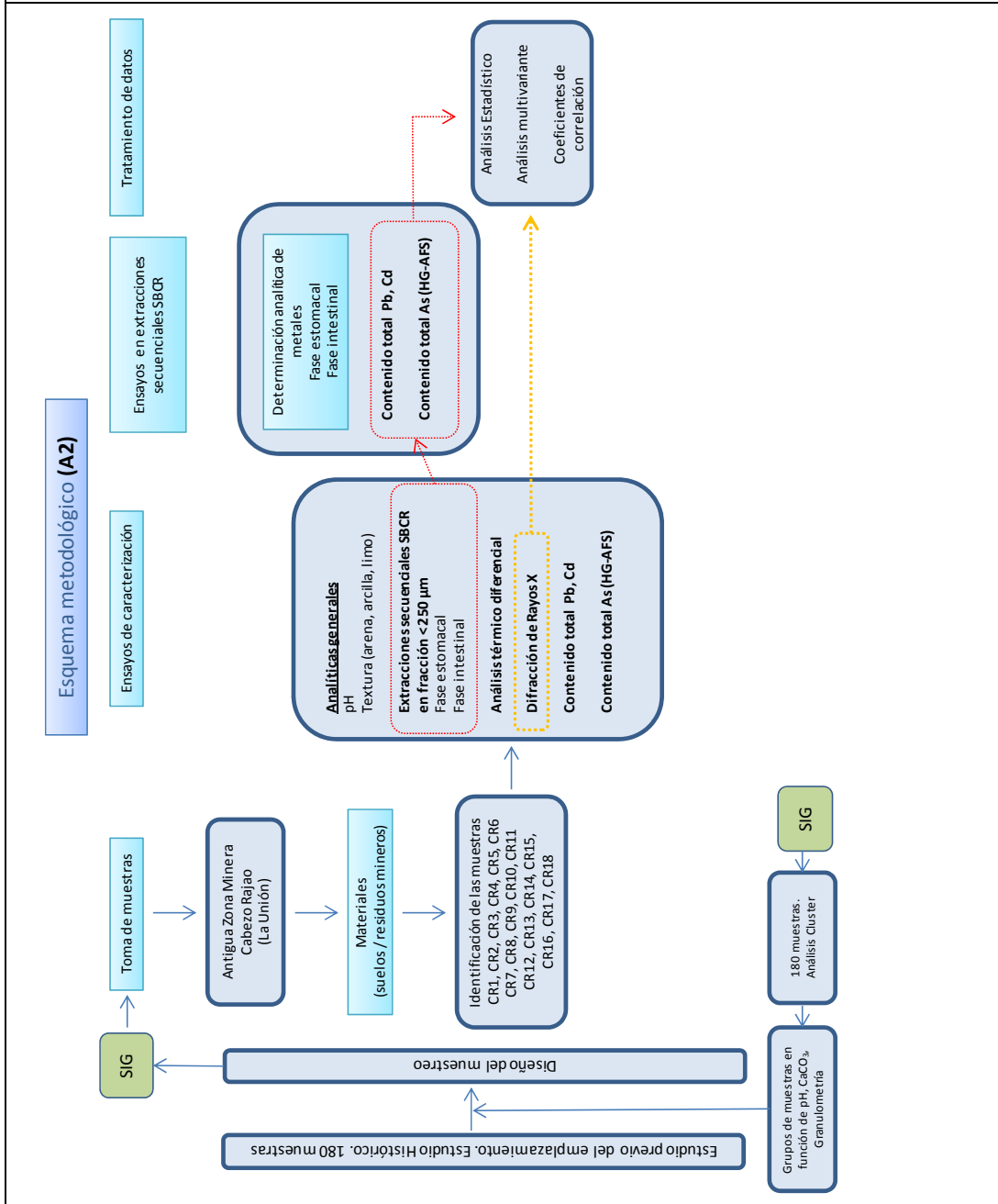


Figura 7.15. Esquema metodológico de la aportación A2.

7.2.3. Esquema metodológico de la publicación de referencia A3

M L García-Lorenzo & J. Marimón & M C Navarro-Hervás & C. Pérez-Sirvent & M J Martínez-Sánchez & José Molina-Ruiz. Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. Environ SciPollut Res. DOI 10.1007/s11356-015-5337-2. September 2015.

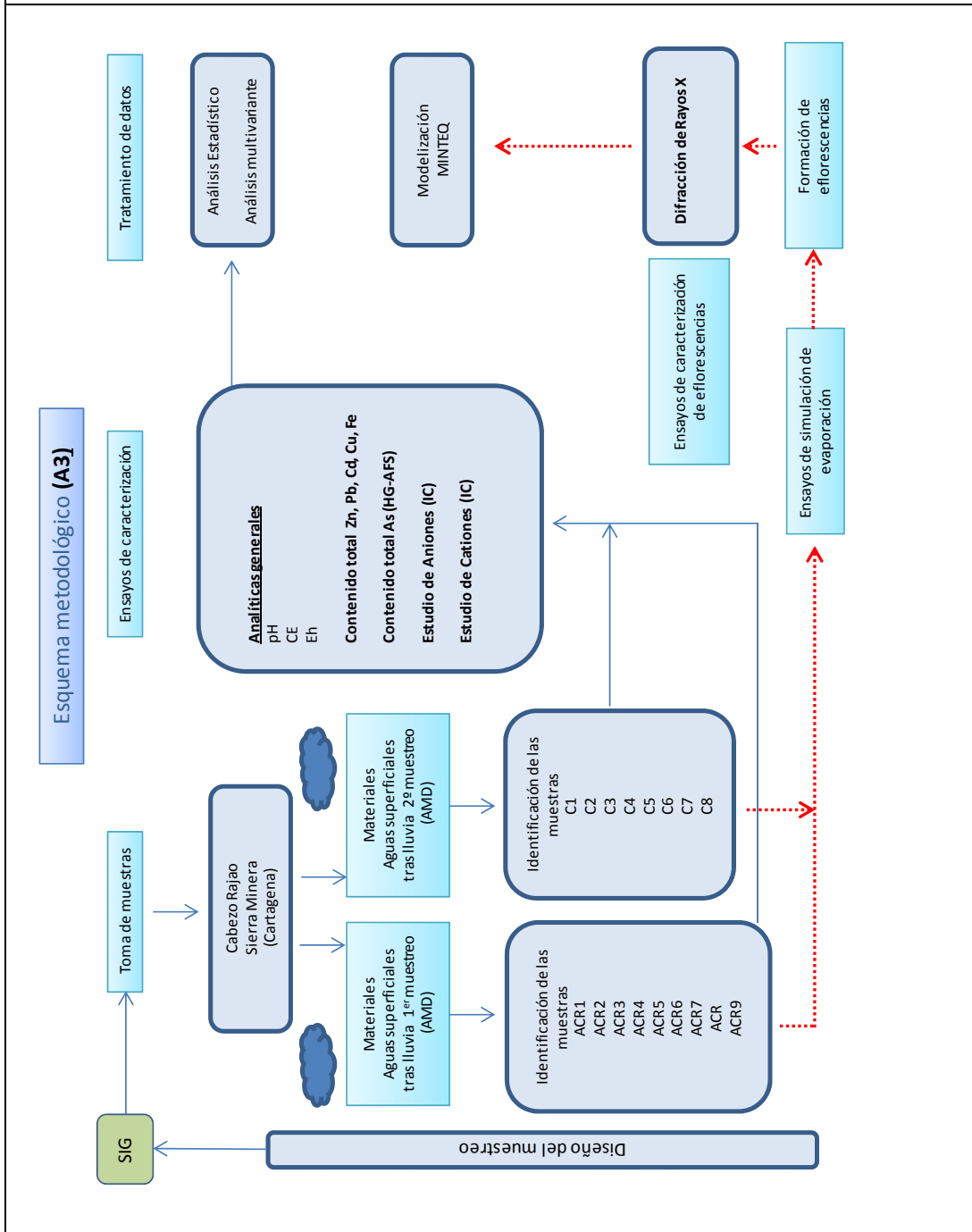


Figura 7.16. Esquema metodológico de la aportación A3.

7.2.4. Esquema metodológico de la publicación de referencia A4

C. Pérez-Sirvent, M.L. García-Lorenzo, M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, J. Marimón and J. Bech. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 502-504.

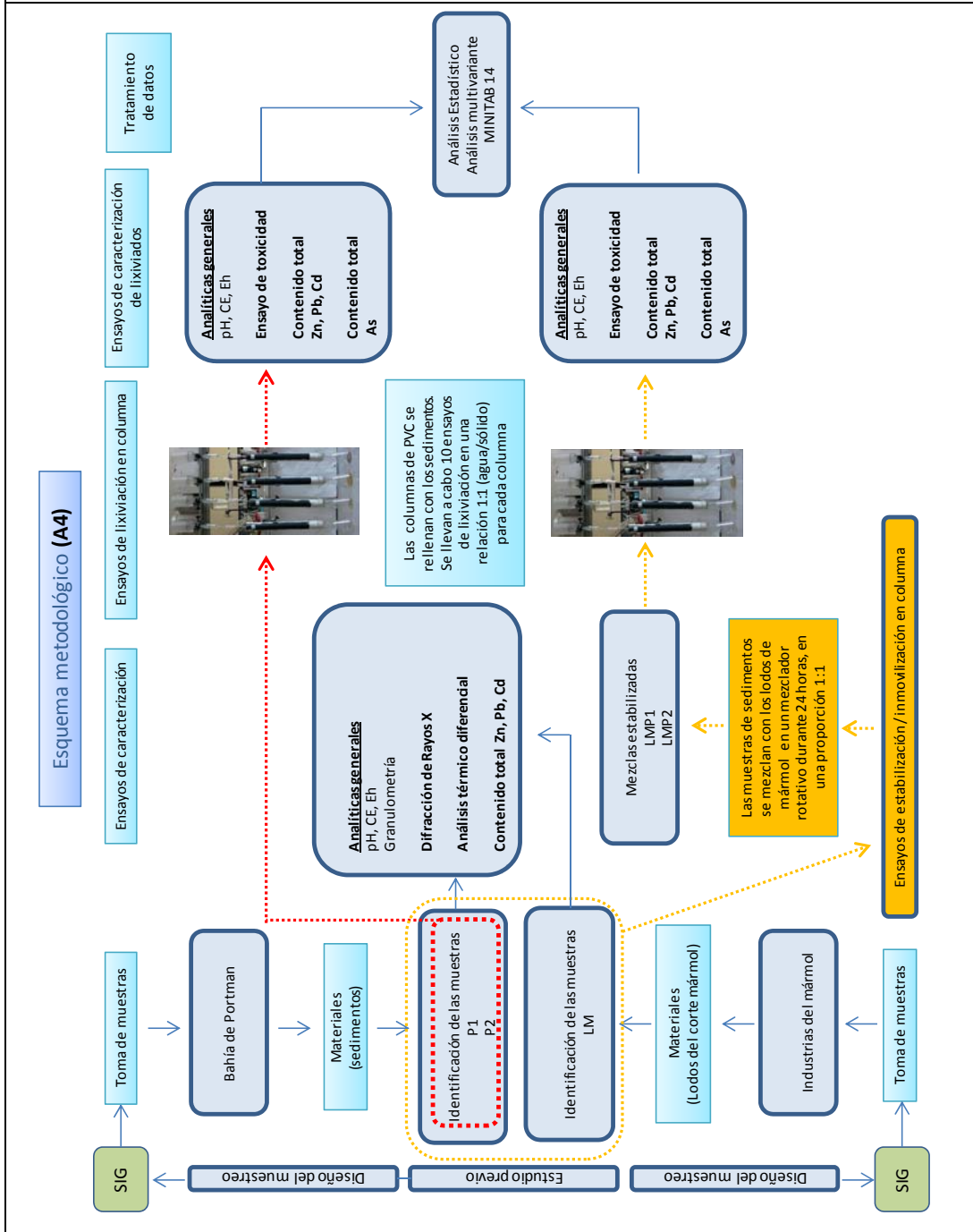


Figura 7.17. Esquema metodológico de la aportación A4.

7.2.5. Esquema metodológico de la publicación de referencia A5

Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. Marimon, J. y Navarro, M.C. Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals. Environmental Progress & Sustainable Energy. Volume 30, Issue 4, pages 533–539, December 2011.

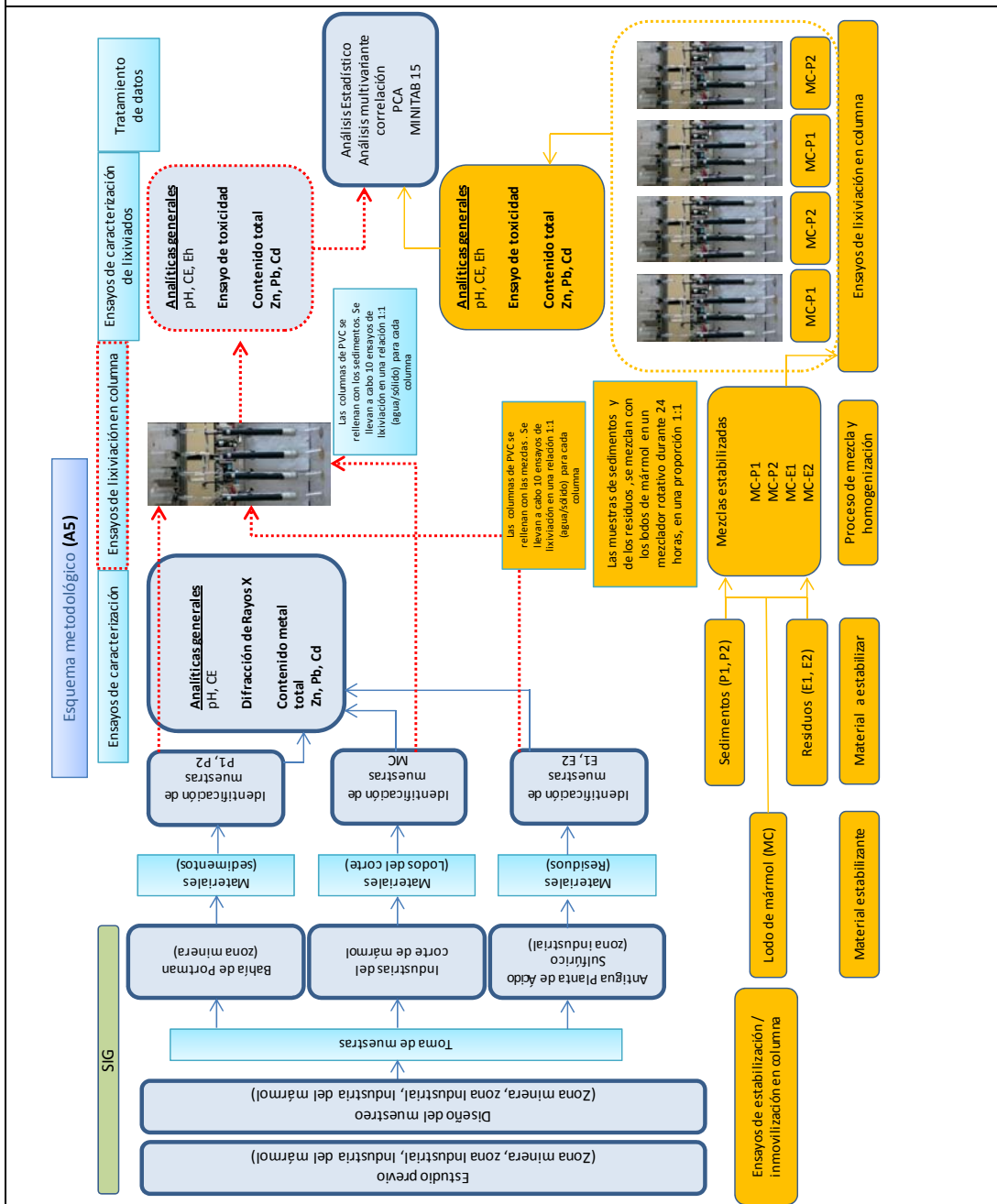


Figura 7.18. Esquema metodológico de la aportación A5.



Capítulo 8

Bibliografía

8. BIBLIOGRAFÍA GENERAL

En este capítulo se incluye la bibliografía general del cuerpo de la Tesis Doctoral ya que la bibliografía específica, queda reflejada en los apartados correspondientes de cada artículo.

Abrahams, P.W. (2002). Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment*, 291: 1-32.

Abrahams, P.W. (2012). Involuntary soil ingestion and geophagia: A source and sink of mineral nutrients and potentially harmful elements to consumers of earth materials. *Applied Geochemistry* 27: 954–968.

Adriano, D.C. 2001. "Trace Elements in the Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals". 2nd Edition. Springer-Verlag. New York.

AEMA. 2015. El medio ambiente en Europa: Estado y perspectivas 2015 – Informe de síntesis. Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhague.

AEMA. 2015. El medio ambiente en Europa: Estado y perspectivas 2015 – Informe de síntesis. Agencia Europea de Medio Ambiente, Copenhague.

AEMA-PNUMA. 2002. Con los pies en la Tierra: la degradación del suelo y el desarrollo sostenible en Europa. Un desafío para el siglo XXI. *Problemas medioambientales*. 16: 34 pp.

Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A. y Cicchella, D. (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 93: 21-34.

- Albergaria, J.T., Alvim-Ferraz, M.D.C.M. y Delerue-Matos, C., 2008. Soil vapor extraction in sandy soils: Influence of airflow rate. *Chemosphere*, 73, 1557-1561.
- Alcolea, A., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Linares, R. y Rodríguez, R., 2012. Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, 26, 86-98
- Alloway, B.J. (1995). The origins of heavy metals in soils. En: *Heavy Metals in Soils*. (Ed.) B.J. Alloway. Blackie Academic and Professional Publisher, New York, 368pp.
- Alloway, B.J. (1997). The mobilization of trace elements in soils. En: *Contaminated soils. 3rd International conference on the biogeochemistry of trace elements*. (Ed.) INRA. Paris, 525pp.
- Aminian, K., and Ameri, S. 2000. Evaluation of the petroleum technology-based dry soil barrier. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26 (1-4): 83-89.
- Bone, B. D., Barnard, L. H., Boardman, D. I., Carey, P. J., Hills, C. D., Jones, H. M., MacLeod, C. L. y Tyrer, M. 2004. Review of Scientific Literature on the Use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil, Solid Waste, and Sludges. Environment Agency, UK, Science Report SC980003/SR2. 343 pp. Disponible en:
- Boulding, J. R. 1996. *USEPA Environmental Engineering Sourcebook*. Ann Arbor Press. Chelsea, MI.
- C. Pérez-Sirvent, M.L. García-Lorenzo, M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, J. Marimón and J. Bech. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environment International*, Volume 33, Issue 4, May 2007, Pages 502-504.
- Cambier, P. y Charlatchka, R., (1997). Influence of reducing conditions on the mobility of divalent trace metals in soils. En: *Fate and Transport of Heavy metals in the Vadose Zone*. Eds. Selim, H. M. e Iskandar, I. K. Lewis Publishers. 328pp.

- Campbell, P.G.C., 1995. "Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the Freeion Activity Model". En: Tessier, A. & Turner, D.R., (eds.), "Metal speciation and bioavailability in aquatic systems", pp. 45-102. Wiley, New York.
- CEC (Comisión de las Comunidades Europeas), 2002. "Comunicación de la Comisión al Consejo, el Parlamento Europeo, el Comité Económico y Social y el Comité de las Regiones - Hacia una estrategia temática para la protección del suelo". Bruselas, 16.4.2002 – COM (2002) 179 final.
- CEC (Comisión de las Comunidades Europeas), 2002. "Comunicación de la Comisión al Consejo, el Parlamento Europeo, el Comité Económico y Social y el Comité de las Regiones - Estrategia temática para la protección del suelo – Valoración del impacto de la estrategia temática para la protección del suelo". Bruselas, 22.9.2006 - COM(2006) 231 final.
- CEC (Commission of the European Communities), 2004. "Directive 2004/35/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on environmental liability with regard to the prevention and remedying of environmental damage". Official Journal L 143 , 30/04/2004: 0056 – 0075.
- Chang A.C., Page A.L., Asano, T. 1993. "Developing Human Health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater and sewage sludge application in agriculture". World Health Organization (WHO), Geneva.
- Chapman, H.D. 1965. "Cation-exchange Capacity," pp. 891-900, in C.A. Black (ed.), Method of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties, Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin.
- Cravotta lii, C.A. y Trahan, M.K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. Applied Geochemistry, 14, 581-606.
- DECISIÓN DE LA COMISIÓN de 30 de abril de 2009 por la que se completa la definición de residuos inertes en aplicación del artículo 22, apartado 1, letra f), de la

Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas

Devesa-Rey, R., Moldes, A.B., Díaz-Fierros, F. y Barral, M.T. (2008). Toxicity of Anllóns river sediment extracts using Microtox and the Zucconi phytotoxicity test. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80: 225-230.

Directiva 2004/35/CE sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales.

Directiva 2006/21/CE del parlamento europeo y del consejo de 15 de marzo de 2006 sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas y por la que se modifica la directiva 2004/35/CE

Duchaufour, P. (1970). *Précis de Pedologie*. Masson & Cie. París, 481pp.

El Khalil, H., El Hamiani, O., Bitton, G., Ouazzani, N. y Boularbah, A. (2008). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: Monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment* 136: 147-160.

Esteve-Núñez, A., Caballero, A., and Ramos, J. L. 2001. Biological degradation of 2,4,6-Trinitrolooluene. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 65 (3): 335-352.

European Commission COM/2002/0179. Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - Towards a Thematic Strategy for Soil Protection.

European Environment Agency. 2007. Progress in management of contaminated sites.

European Union, 2014. Progress in the Management of Contaminated Sites in Europe. European Commission Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability .ISBN 978-92-79-34846-4 (pdf). doi:10.2788/4658

- Fernández-Caliani, J.C. y Barba-Brioso, C., 2010. Metal immobilization in hazardous contaminated minesoils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 181, 817-826.
- Fiedler HD, Rubio R, Rauret R., Casals I. 1999. Acid volatile sulfide determination in sediments using elemental analyzer with thermal conductivity detector. *Talanta* 48, 403-407.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. y Bendicho, C., (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4: 823- 857.
- FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable), 2002. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. Disponible en (Junio 2014): http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html
- FRTR, 2002. (Federal Remediation Technologies Roundtable). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. Version 4.0.
- FRTR. 1999a. In situ and ex situ solidification/stabilization. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_24.html.
- Galán Huertos, E y Romero Baena, A. 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. Conferencia. *Macla* 10:48-60pp.
- García Ciudad, Eva. 2014. Evaluación en Nave Cerrada de los Riesgos para la Salud en Tecnosoles Procedentes de Residuos de Minería Polimetálica. 2014. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- García Lorenzo, M.L., 2009. Evaluación de la contaminación por vía hídrica de elementos traza en áreas con influencia de actividades minero-metalúrgicas. Aplicación a la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Tesis Doctoral. Facultad de Química. Universidad de Murcia.

- García, G., Zanuzzi, A.L., Faz, A., 2005. "Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program". *Biodegradation*, 16: 187 - 194.
- García-Lorenzo ML, Martínez-Sánchez MJ, Pérez-Sirvent C, Agudo I, Recio C. Isotope geochemistry of waters affected by mining activities in Sierra Minera and Portman bay (SE, Spain). *Appl Geochem* 2014; 51:139–147
- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, M.J., Martínez-Sánchez, M.J. y Molina-Ruiz, J., (2012a). Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Geochemical Exploration*. 113: 23-35.
- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, M.J., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. y Tudela, M.L., (2012b). Spatial distribution and sources of trace elements in sediments affected by old mining activities. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184: 7041–7052.
- González-Ciudad, E. 2014. Evaluación en nave cerrada de los riesgos para la salud en Tecnosoles procedentes de residuos de minería polimetálica. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- González-Díaz, I., López-Pérez, M. y Romero Baena, A. (2008). Problemática de los suelos afectados por la explotación de sulfuros. *Macla* 10: 61-75.
- Gough, L.P. (1993). "Understanding our fragile environment, lessons from geochemical studies". USGS Circular 1105, United States Government Printing Office. Washington, DC.
- Gruiz, K. (2005). Soil testing triad and interactive ecotoxicity tests for contaminated soil. En: *Soil remediation series nº 6*. (Eds.) F. Fava y P. Canepa. INCA. Venice, pp: 45-70.
- Hamilton, E. I. (2000). Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in

West Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health. *The Science of the Total Environment*. 249: 171-221.

Han, F. X., Kingery, W. L. y Selim, H. M. (2001). Accumulation, Redistribution, Transport and Bioavailability of Heavy Metals in Waste-Amended Soils. En: Trace elements in soil. Bioavailability, Flux and Transfer. Eds. Iskandar, I. K. y Kirkham, M. B. CRC Press. 287 pp.

He, Z.L., Zhou, Q.X., Xie, Z.M. (1998). "Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil". Chinese Environmental Science Press, Beijing: 1998.

Hejazi, R. F. (2002). Oily sludge degradation study under arid conditions using a combination of landfarm and bioreactor technologies. PhD Thesis. Faculty of Engineering and Applied Science. Memorial University of Newfoundland, St. John's, Canada.

Hejazi, R.F., Husain, T., Khan, F.I. (2003). Landfarming operation of oily sludge in arid region-human health risk assessment. *J. Hazard. Mater.* B99, 287-302.

Houben, D., Evrard, L. y Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, 92, 1450-1457.

Hulseman, J. (1966). An inventory of marine carbonate materials. *Journal of Sedimentary Petrology* 36:622-625.

Inouye, S. (1994). NAD(P)H-flavin oxidoreductasa from the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri* ATCC 7744, is a flavoprotein. *FEBS Letters* 347: 163-168.

ISI Web of Knowledge (<http://www.accesowok.fecyt.es/jcr>).

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2005. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned. New Directions. Washington, D.C. 203 pp. Disponible en: <http://www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=68>

- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council), 2011a. Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization. Washington, D.C. 162 pp.
Disponible en:
http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification_stabilization/ss-1.pdf
- Kabata-Pendias, A. (2001). Trace elements in soils and plants. 3ª Edición. CRC Press, Boca Raton, Florida, 411pp.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants. 2ª edición. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365pp.
- Kaifer, M. J., Aguilar, A., Arana, A., Balseiro, C., Torá, I., Caleyá, J. M. y Pijls, C. (2004). Guía de Tecnologías de Recuperación de Suelos Contaminados. Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Madrid. 175 pp
- Kelley, M.E., Brauning, S.E., Schoof, R.A. y Ruby, M.V. (2002). Assessing oral bioavailability of metals in soil. Battelle Press, Columbia, Ohio, 124pp.
- Khan, F.I., Husain, T. & Hejazi, R. (2004). An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71, 95-122.
- Kim, M.J., Ahn, K-H. y Jung, Y. (2002). Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea. *Chemosphere* 49: 307-312.
- Komnitsas, K., Bartzas, G. y Paspaliaris, I. (2004). Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering*, 17, 183-194.
- Leitgib, L., Kálmán, J. y Gruiz, K. (2007) Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites. *Chemosphere* 66: 428-434.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE nº181 de 29 de julio de 2011, 85650-85705 pp. Madrid, España.

- Lin, J.W., Chao, Y.F. y Weng, S.F. (1993). Nucleotide sequence of the luxC gene encoding fatty acid reductase of the lux operon from *Photobacterium leiognathi*. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 191: 314-318.
- Ljung, K., Otabbong, E. y Selinus, O. (2006a). Natural and anthropogenic metal inputs to soils in urban Uppsala, Sweden. *Environmental Geochemistry and Health* 28, 353-364.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E. y Berglund, M. (2006). Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry* 21: 1613–1624.
- Lottermoser, B.G. (2010). *Mine Wastes. Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. 2nd Ed. Springer Berlin Heidelberg.
- M L García-Lorenzo & J. Marimón & M C Navarro-Hervás & C. Pérez-Sirvent & M J Martínez-Sánchez & José Molina-Ruiz. (2015). Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. *Environ SciPollut Res*. DOI 10.1007/s11356-015-5337-2.
- M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal and J. Marimón. (2006) Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere*, Volume 63, Issue 3, Pages 484-489.
- M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, M.J. Martínez-Sánchez, J. Vidal, P.J. Tovar and J. Bech. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96. 183–193.
Clave: A
- M.J. Martínez-Sánchez, M.C. Navarro, C. Pérez-Sirvent, J. Marimón, J. Vidal, M.L. García-Lorenzo and J. Bech. (2008). Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 171–182.

- Madrid, F., Biasioli, M. y Ajmone-Marsan, F. (2008). Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 21-32.
- Martín Pozas, J.M., Rodríguez Gallego, M. y Martín Vivaldi, J.L. (1969). Análisis cuantitativo de filosilicatos de las arcillas por difracción de Rayos X. Influencia del catión de cambio sobre la intensidad de la reflexiones. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química* , Serie B.L.V: 109-112.
- Martín Vivaldi, J.L., Rodríguez Gallego, M. y Martín Pozas, J.M. (1968). Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de Rayos X para el estudio de la orientación preferente. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química* 64: 101-105.
- Martín, D. (2004). Qualitative, quantitative and microtextural powder X-Ray diffraction analysis. <http://www.xpowder.com>.
- Martínez López, S. (2010). El arsénico en suelos con influencia minera en ambientes semiáridos. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., (2004). Desertificación: monitorización mediante indicadores de degradación química. Proyecto DESERNET. INTERREG IIIB Espacio Medocc. 37 pp.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C. (2007). Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C. (2008). Caracterización y Análisis de Riesgos de los materiales de la Bahía de Portmán. Informe técnico privado. Universidad de Murcia- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino- TRAGSA.
- Mehra, O.P. y Jackson, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Minerals Bulletin* 7: 317-327.

- Mellinger, M. (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay mineral: an evaluation. Saskatchewan Res. Council, Canada, SRC Report 6: 1-46.
- Miller, A., Wildeman, T. y Figueroa, L. (2013). Zinc and nickel removal in limestone based treatment of acid mine drainage: The relative role of adsorption and co-precipitation. *Applied Geochemistry*, 37, 57-63.
- Mlayah, A., Ferreira da Silva, E., Rocha, F., Ben Hamza, C., Charef, A. y Noronha, F. (2009). The Oued Mellegue: Mining activity, stream sediments and dispersion of base metals in natural environments, North-western Tunisia. *Journal of Geochemical Exploration* 102: 27-32.
- Mohn, W. W., Radziminski, C. Z., Fortin, M. C., and Reimer, K. J. (2001). On site bioremediation of hydrocarbon-contaminated Arctic tundra soils in inoculated biopiles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57 (1-2): 242-247.
- Moreno Grau, M.D. (2003). Toxicología ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana. A, García Brage (Ed.). Mc Graw Hill. Madrid. 370pp.
- Muller, G. y Gatsner, M. (1971). Chemical analysis. *Neues Jahrbuch fur Mineral Monatshefte* 10: 466-469.
- Mulligan, C.N., Young, R.N. y Gibbs, B.F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Munsell. (1992). *Soil Color Charts*. Newburgh, Nueva York.
- Mylona, E., Xenidis, A. y Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering*, 13, 1161-1175.
- Naidu, R., Krishnamurti, G. S. R., Wenzel, W., Megharaj, M. y Bolan, N. S. (2001). Heavy Metal Interactions in Soils and Implications for Soil Microbial Biodiversity. En:

- Metals in the Environment. Analysis and Biodiversity. Ed. Prasad, M. N. V. Marcel Dekker, Inc. 487 pp.
- Navarro Hervás, M. C. (2004). Movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en el emplazamiento minero Cabezo Rajao (Murcia). Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. y Bech, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 183-193.
- Navarro-Hervás, C., Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J. García-Lorenzo, M.L. y Molina, J. (2012). Weathering processes in waste materials from a mining area in a semiarid zone. *Applied Geochemistry*, 27: 1991-2000.
- NRC, National Research Council. (2003). Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications. ISBN: 0-309-50578-X. The National Academies Press. 432 pp. Disponible en: <http://www.nap.edu/catalog/10523.html>
- Nriagu, J.O. (1984). "Changing Metal Cycles and Human Health (Dahlem Konferenzen)". Springer-Verlag, Berlin.
- Ocampo-Duque, W., Sierra, J., Ferré-Huguet, N., Schuhmacher, M. y Domingo, J.L. (2008). Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): an approach based on screening toxicity with *Vibrio* fisheri. *Chemosphere* 72: 715-721.
- Onorati, F. y Mecozzi, M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox[®] toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere* 54: 679-687.
- OPS-OMS, Organización Panamericana de la Salud. (2000). La Salud y el Ambiente en el Desarrollo Sostenible. Publicación Científica No. 572, Washington DC.

- Parrish, W. (1962). Advances in X-Ray diffractometry of clay minerals. *Advances in X-Ray Spectrography*. Eindhoven, Centrex Publishing 6:73-97.
- Parvez, S., Venkataraman, C. y Mukherji, S. (2006). A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environmental International* 32 (2): 265-268.
- Peña, D. (2002). *Análisis de datos multivariantes*. McGrawHill, 539pp.
- Peng, G., Tian, G., Liu, J., Bao, Q. y Zang, L. (2011). Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology. *Desalination*, 271, 100-104.
- Peng, J.-F., Song, Y.-H., Yuan, P., Cui, X.-Y. y Qiu, G.-L. (2009a). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 633-640.
- Peng, Jian-feng, Song, Yong-hui, Yuan, Peng, Cui, Xiao-yu and Qiu, Guang-lei. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 161: 633–640. (2009)
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J. y García Rizo, C. (1999). Lead mobilization in calcareous soils. En: *Fate and transport of heavy metals in the Vadose Zone*. (Eds.) H.M. Selim e I.K. Iskandar. Lewis Publishers, 328 pp.
- Pérez-Sirvent C, Hernández-Pérez, C, Martínez-Sánchez, MJ, García-Lorenzo ML, Bech J. (2015). Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *J Soil Sediment*. 1-15. DOI 10.1007/s11368-015-1141-3
- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J. Navarro, M.C., Marimón, J. y Bech, J. (2007). Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation. *Environmental International* 33: 502-504.

- Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. Marimon, J. y Navarro, M.C. (2011). Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Volume 30, Issue 4, pages 533–539.
- Peters, R. W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210.
- Phillips, D.H., Nooten, T.V., Bastiaens, L., Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T. y Kalin, R.M. (2010). Ten Year Performance Evaluation of a Field-Scale Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier Installed to Remediate Trichloroethene Contaminated Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 44, 3861-3869.
- Pierce, J.W., y Siegel, F. (1969). Quantification of clay mineral studies of sediments and sedimentary rocks. *Journal of Sedimentary Research* 43: 189-193.
- Plaza, G., Ulfing, K., Worsztynowicz, A., Malina, G., Krzeminska, B., and Brigmon, R. L. (2005). Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Environmental Technology*, 26 (2): 161-169.
- Popescu, I., Biasioli, M., Ajmone-Marsan, F. y Stănescu, R. (2013). Liability of potentially toxic elements in soils affected by smelting activities. *Chemosphere*, 90 (2), 820-826.
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. (BOE nº 15, 2005).
- Reddy, K. R., Admas, J. F., y Richardson, C. (1999). Potential technologies for remediation of Brownfield. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 3 (2): 61-68.

- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E. y Ashmoret, M. R. (1999). Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 10: 61-75.
- Ross, S.M., 1994. "Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems" En: Ross, S.M. (ed.), "Toxic metals in soil-plant systems", pp. 3-25. John Wiley & Sons; Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Rubio, C., González Weller, D., Martín-Izquierdo, R.E., Revert, C., Rodríguez, I., Hardisson A. (2007). "El zinc: oligoelemento esencial". *Nutrición Hospitalaria*, 22(1): 101-107
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., y Chappell, W. (1999). Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3697-3705.
- Ryan, J.A. & Chaney, R.L. (1997). "Issues of risk assessment and its utility in development of soil standards: the 503 methodology an example". En: Prost,, R. (ed.), "Contaminated soils". INRA 85. INRA, Paris.
- Seoáñez Calvo, M. Contaminación del suelo. Estudios, tratamiento y gestión. 1999.
- Séptimo Programa de Acción de la UE en materia de Medio Ambiente (UE, 2013).
- Shuman LM. (1991). "Chemical forms of micronutrients in soils". En: Luxmoore, RJ. (ed.), "Micronutrients in agriculture". Madison, WI: SSSA Inc;. p. 114 - 44.
- Starkey, H.C., Blackmon, P.D. y Hauff, P.L. (1984). The routine mineralogical analysis of clay-bearing samples. *U. S. Geological Survey Bulletin* 1563, 33 pp.
- Stokke, P.R., y Carson, B. (1973). Variation in clay minerals. X-Ray diffraction results with the quantity of sample mounted. *Journal of Sedimentary Petrology* 43: 957-964.

- Sutherland, R.A. y Tack, F.M.G. (2002). Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 454: 249-257.
- Suthersan, S. S. (1997). *Remediation Engineering: Design Concepts*. Lewis Publishers. Boca Raton, FL.
- Thorn, K. A., and Kennedy, K. R. (2002). ¹⁵N NMR investigation of the covalent binding of reduced TNT amines to soil humic acid, model compounds, and lignocellulose. *Environmental Science and Technology*, 36 (17): 3787-3796.
- Thorn, K. A., and Kennedy, K. R. (2002). ¹⁵N NMR investigation of the covalent binding of reduced TNT amines to soil humic acid, model compounds, and lignocellulose. *Environmental Science and Technology*, 36 (17): 3787-3796.
- Ulrich, M. (1999). Non-metallic carbonous minerals in the passive treatment of mining wastewater in Slovenia. *Chemical Engineering and Processing*. 39: 249-258.
- Ure, A. M. y Davidson, C. M. (2002). Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction. En: *Chemical speciation in the environment*. Eds. Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 451 pp.
- Ure, A.M. (1995). Methods of analysis for heavy metals in soils. En: *Heavy metals in soils*. (Ed.) B.J. Alloway, Blackie Academic and Professional Publishers, New York, 368pp.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 1994. Technical report: Acid mine drainage prediction. EPA 530-R-94-036. 52 pp.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000a. Abandoned mine site characterization and cleanup handbook. EPA 910-B-00-001. Washinton, D.C.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2000b. Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites. EPA 542-R-00-010.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001a. Guía para el Ciudadano para la Extracción de Vapores de los Suelos y la Aeración, EPA 542-F-01-006S.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001b. Guía para el Ciudadano para la Oxidación Química, EPA 542-F-01-013S.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2001c. Guía del Ciudadano para las Barreras Reactivas Permeable, EPA 542-F-01-005S.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2002. Guía para el ciudadano sobre métodos de tratamiento térmico in situ, EPA 542-F-01-012S.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2006. Integrated Report Guidance.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012a. A Citizen's Guide to Bioremediation. EPA 542-F-12-003.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012b. A Citizen's Guide to Fracturing for Site Cleanup, EPA 542-F-12-008.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012c. A Citizen's Guide to in Situ Chemical Oxidation, EPA 542-F-12-011.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012d. A Citizen's Guide to in Situ Thermal Treatment, EPA 542-F-12-013.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012e. A Citizen's Guide to Permeable Reactive Barriers, EPA 542-F-12-015.

US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012f. A Citizen's Guide to Phytoremediation, EPA 542-F-12-016.

- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012g.A Citizen's Guide to Soil Vapor Extraction and Air Sparging, EPA 542-F-12-018.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency). (2013).Contaminated Site Clean-Up Information.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2014.Third Five-Year Review Report for South 8thStreet Landfill Superfund Site. West Memphis, Crittenden County, Arkansas.EPA ID ARD980496723.96 pp.
- US EPA RED IRIS, Integrated Risk Information System, <http://www2.epa.gov/iris>
- USEPA. (1998b). Landfarming. Office of the Underground Storage Tank, US Environmental Protection Agency. Publication # EPA 510-B-95-007.
- Valente, T.M. y Leal Gomes, C. (2009). Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage. *Science of the Total environment* 407: 1135-1152.
- Valls M, de Lorenzo V. (2002). Exploiting the genetic and the biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microb Rev.*; 26:327-338.
- Valls, M., Atrian, S., de Lorenzo, V., and Fernández, L. A. 2000. Engineering a mouse metallothionein on the cell surface of *Ralstonia eutropha* CH34 for immobilization of heavy metals in soil. *Nature Biotechnology*, 18: 661-665.
- Van-Camp. L., Bujarrabal, B., Gentile, A-R., Jones, R.J.A., Montanarella, L., Olazabal, C., Selvaradjou, SK. (2004). "Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection". EUR 21319 EN/4, 872 pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Veiga del Baño, J.M. (2011). Análisis, reactividad y optimización de filler calizo como enmendante en suelos contaminados por metales pesados. Tesis Doctoral.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química.
Universidad de Murcia.

Vik, E. y Bardos, P. (2002). Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe. A report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies (CLARINET). Austrian Environmental Protection Agency, Vienna.

Volpi Ghirardini, A., Girardini, M., Marchetto, D. y Pantani, C. (2009). Microtox® solid phase test: Effect of diluent used in toxicity test. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72: 851-861.

Wenzel, W. W., Adriano, D. C., Salt, D., and Smith, R. (1999). Phytoremediation: a plant-microbe-based remediation system. In: Adriano, D. C., Bollag, J. M., Frankenberger, W. T., and Sims, R. C. (Eds.), *Bioremediation of Contaminated Soils*. ASA Monography nº 37. Madison, WI, USA. pp. 456-508.

Wenzel, W. W., and Jockwer, F. (1999). Accumulation of heavy metals in plants grown on mineralised soils of the Austrian Alps. *Environmental Pollution*, 104 (1): 145-155.

Wenzel, W. W., Unterbrunner, R., Sommer, P., and Sacco, P. (2003). Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and field-lysimeter experiments. *Plant and Soil*, 249: 83-96.

Wiles, C.C., Barth, E. y Percin, P. (1988). Status of Solidification/Stabilization in the United States and Factors Affecting its Use. In: K. Wolf, W.J. Brink y F.J. Colon (eds.) *Contaminated Soil '88*. Springer Netherlands, 947-956.

Wilke, B.M., Riepert, F., Koch, C. y Kühne, T. (2007). Ecotoxicological characterization of hazardous wastes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70: 283-293.

Younger, PL. (1997). The Longevity of Minewater Pollution: A Basis for Decisión-Making. *Science of the Total Environment*. 194/195: 457-466.



Apéndice 1

1. FACTOR DE IMPACTO Y AREA TEMATICA DE LAS REVISTAS

Los artículos presentados en el Capítulo 5 de la presente Tesis Doctoral, se publicaron en revistas indexadas en bases de datos internacionales de reconocido prestigio. Este es el caso de las revistas indexadas con índice de impacto en el listado ISI/JCR (Journal Citations Report).

Los índices de impacto para cada publicación indexada, se aportan a continuación, en base a la consulta realizada a la web ISI Web of Knowledge, donde se pueden consultar los datos correspondientes al listado Journal Citation Report.

1.1. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area

El artículo **(A1)** titulado *Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area*, ha sido publicado en la revista, *Journal of Geochemical Exploration*, cuya relevancia y factor de impacto se pueden observar en la siguiente captura del ISI/JCR (Journal Citations Report), también se aportan datos relativos a las citas que ha tenido ese artículo.

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Impact Factor Boxplot

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME ? HELP RETURN TO JOURNAL 2008 JCR Science Edition

Rank in Category: **JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION**

Journal Ranking ↓

For 2008, the journal **JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION** has an Impact Factor of **0.878**.

This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
GEOCHEMISTRY & GEOPHYSICS	64	44	Q3

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Journal Information

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME ? HELP RETURN TO JOURNAL 2008 JCR Science Edition

Journal: **JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION**

Mark	Journal Title	ISSN	Total Cites	Impact Factor	5-Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-life	Citing Half-life
	J GEOCHEM EXPLOR	0375-6742	1546	0.878	0.977	0.209	43	>10.0	>10.0

[Cited Journal](#) [Citing Journal](#) [Source Data](#) [Journal Self Cites](#)

CITED JOURNAL DATA CITING JOURNAL DATA IMPACT FACTOR TREND RELATED JOURNALS

La revista *Journal of Geochemical Exploration*, tiene un factor de impacto de 0.878, y está situada en el tercer cuartil, Q3

1.2. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain)

El artículo (A2) titulado *Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain)*, ha sido publicado en la revista, *Chemosphere*, cuya relevancia y factor de impacto se pueden observar en la siguiente captura del ISI/JCR (Journal Citations Report), también se aportan datos relativos a las citas que ha tenido ese artículo.

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Impact Factor Boxplot

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports®

WELCOME HELP RETURN TO JOURNAL 2006 JCR Science Edition

Rank in Category: CHEMOSPHERE

Journal Ranking ↓

For 2006, the journal CHEMOSPHERE has an Impact Factor of 2.442.

This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
ENVIRONMENTAL SCIENCES	144	27	Q1

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Journal Information

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports®

WELCOME HELP RETURN TO JOURNAL 2006 JCR Science Edition

Journal: CHEMOSPHERE

Mark	Journal Title	ISSN	Total Cites	Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-life	Citing Half-life
	CHEMOSPHERE	0045-6535	16856	2.442	0.275	974	5.4	7.8

[Cited Journal](#) [Citing Journal](#) [Source Data](#) [Journal Self Cites](#)

CITED JOURNAL DATA CITING JOURNAL DATA IMPACT FACTOR TREND RELATED JOURNALS

La revista *Chemosphere*, tiene un factor de impacto de 2.442, y está situada situada en el primer cuartil, Q1.

1.3. Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site

El artículo **(A3)** titulado *Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site*, ha sido publicado en la revista, *Environmental Science and Pollution Research*, cuya relevancia y factor de impacto se pueden observar en la siguiente captura del ISI/JCR (Journal Citations Report), también se aportan datos relativos a las citas que ha tenido ese artículo.

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Impact Factor Boxplot

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports®

WELCOME HELP RETURN TO JOURNAL 2014 JCR Science Edition

Rank in Category: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Journal Ranking ↓

For 2014, the journal ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH has an Impact Factor of 2.828.

This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
ENVIRONMENTAL SCIENCES	223	54	Q1

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Journal Information

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports®

WELCOME HELP RETURN TO LIST 2014 JCR Science Edition

Journal: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Mark	Journal Title	ISSN	Total Cites	Impact Factor	5-Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-life	Citing Half-life
	ENVIRON SCI POLLUT R	0944-1344	6684	2.828	2.920	0.367	1292	2.5	8.2

[Cited Journal](#) [Citing Journal](#) [Source Data](#) [Journal Self Cites](#)

[CITED JOURNAL DATA](#) [CITING JOURNAL DATA](#) [IMPACT FACTOR TREND](#) [RELATED JOURNALS](#)

La revista *Environmental Science and Pollution Research*, tiene un factor de impacto de 2.828, y está situada en el primer cuartil, Q1.

1.4. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation.

El artículo (A4) titulado *Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation*, ha sido publicado en la revista, *Environment International*, cuya relevancia y factor de impacto se pueden observar en la siguiente captura del ISI/JCR (Journal Citations Report), también se aportan datos relativos a las citas que ha tenido ese artículo.

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Impact Factor Boxplot

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME HELP RETURN TO JOURNAL 2007 JCR Science Edition

Rank in Category: ENVIRONMENT INTERNATIONAL

Journal Ranking ⓘ

For 2007, the journal ENVIRONMENT INTERNATIONAL has an Impact Factor of 2.797.

This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
ENVIRONMENTAL SCIENCES	160	23	Q1

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Journal Information

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME HELP RETURN TO LIST 2007 JCR Science Edition

Journal: ENVIRONMENT INTERNATIONAL

Mark	Journal Title	ISSN	Total Cites	Impact Factor	5-Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-life	Citing Half-life
	ENVIRON INT	0160-4120	3505	2.797	3.892	0.639	133	4.5	6.8

[Cited Journal](#) [Citing Journal](#) [Source Data](#) [Journal Self Cites](#)

CITED JOURNAL DATA CITING JOURNAL DATA IMPACT FACTOR TREND RELATED JOURNALS

La revista *Environment International*, tiene un factor de impacto de 2.797, y está situada en el primer cuartil, Q1.

1.5. Metal-contaminated soil remediation by using sludges of the marble industry: Toxicological evaluation.

El artículo (A5) titulado *Use of marble cutting sludges for remediating soils and sediments contaminated by heavy metals*, ha sido publicado en la revista, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, cuya relevancia y factor de impacto se pueden observar en la siguiente captura del ISI/JCR (Journal Citations Report), también se aportan datos relativos a las citas que ha tenido ese artículo.

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Impact Factor Explorer

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME HELP RETURN TO JOURNAL 2011 JCR Science Edition

Rank in Category: Environmental Progress & Sustainable Energy

Journal Ranking ⓘ

For 2011, the journal *Environmental Progress & Sustainable Energy* has an Impact Factor of 1.649.

This table shows the ranking of this journal in its subject categories based on Impact Factor.

Category Name	Total Journals in Category	Journal Rank in Category	Quartile in Category
ENGINEERING, CHEMICAL	133	47	Q2
ENGINEERING, ENVIRONMENTAL	45	21	Q2
ENVIRONMENTAL SCIENCES	205	99	Q2

21/10/2015 JCR-Web 4.5 Journal Information

ISI Web of KnowledgeSM

Journal Citation Reports[®]

WELCOME HELP RETURN TO LIST 2011 JCR Science Edition

Journal: Environmental Progress & Sustainable Energy

Mark	Journal Title	ISSN	Total Cites	Impact Factor	5-Year Impact Factor	Immediacy Index	Citable Items	Cited Half-life	Citing Half-life
	ENVIRON PROG SUSTAIN	1944-7442	188	1.649	1.649	0.051	79	2.4	8.1

[Cited Journal](#) [Citing Journal](#) [Source Data](#) [Journal Self Cites](#)

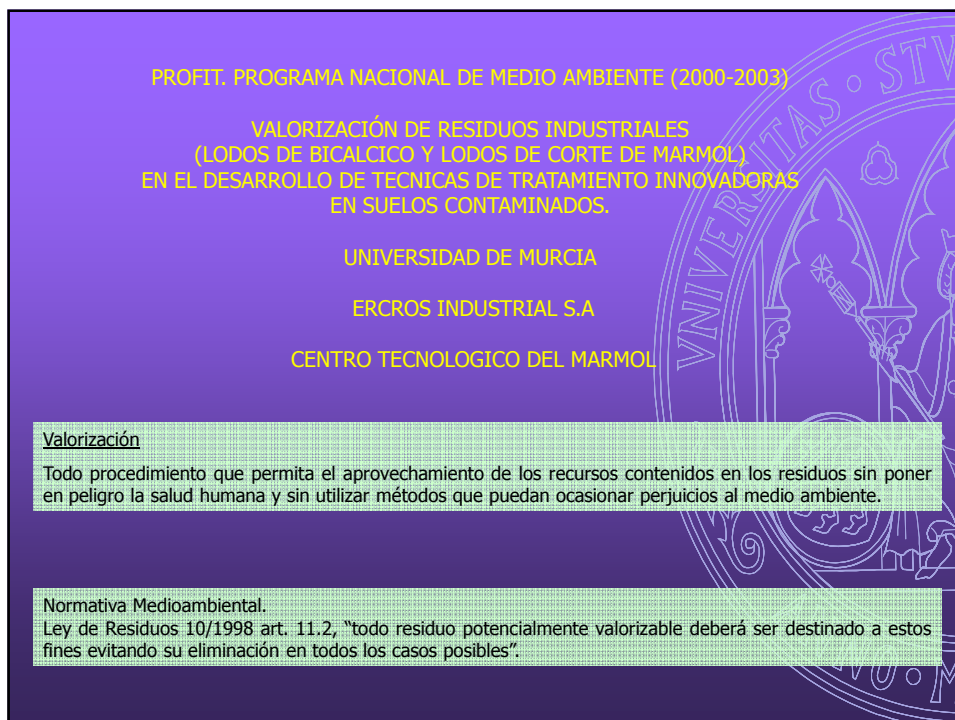
CITED JOURNAL DATA CITING JOURNAL DATA IMPACT FACTOR TREND RELATED JOURNALS

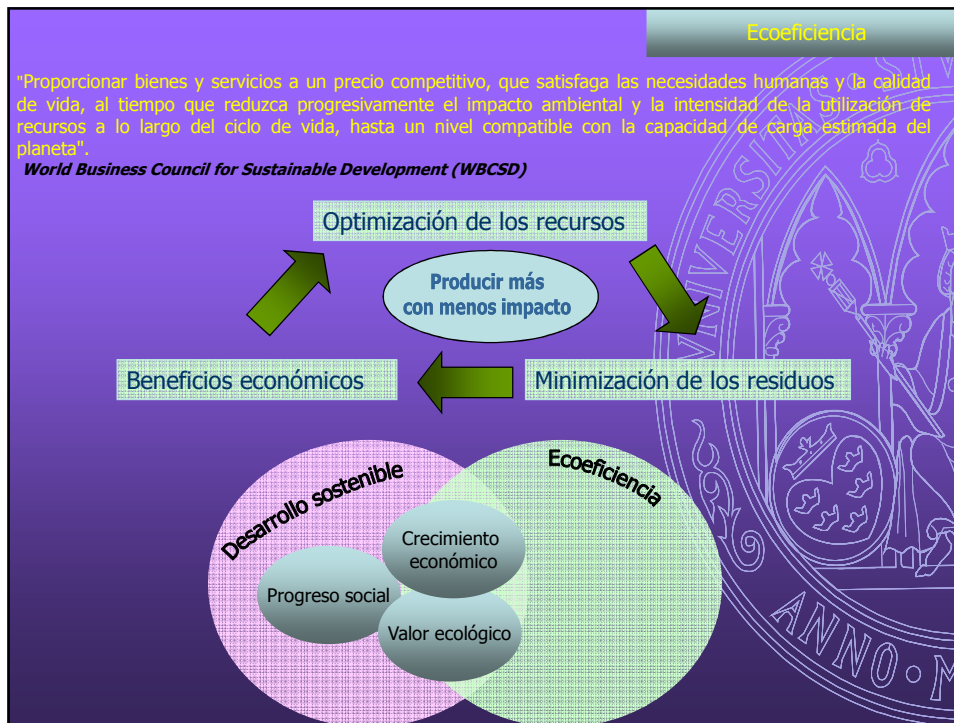
La revista *Environmental Progress & Sustainable Energy*, tiene un factor de impacto de 2.797, y está situada en el primer cuartil, Q1.

Estos datos se han consultado en la página web ISI Web of Knowledge (<http://www.accesowok.fecyt.es/icr>).



Apéndice 2





Ecoeficiencia

OBJETIVOS DEL PROYECTO

Objetivos ecoeficientes:

- ✓ Desarrollar una técnica de recuperación de suelos contaminados *in situ*
- ✓ Minimizar la dispersión de contaminantes, evitando su paso hacia las aguas subterráneas y la cadena trófica
- ✓ Potenciar la valorización de los residuos (lodos de mármol), procedimientos ecológica y económicamente eficientes

Las estrategias ecoeficientes serán las que aumenten el valor del producto y reduzcan su influencia ambiental.

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. INDUSTRIA DEL CORTE DE MÁRMOL

Escombreras

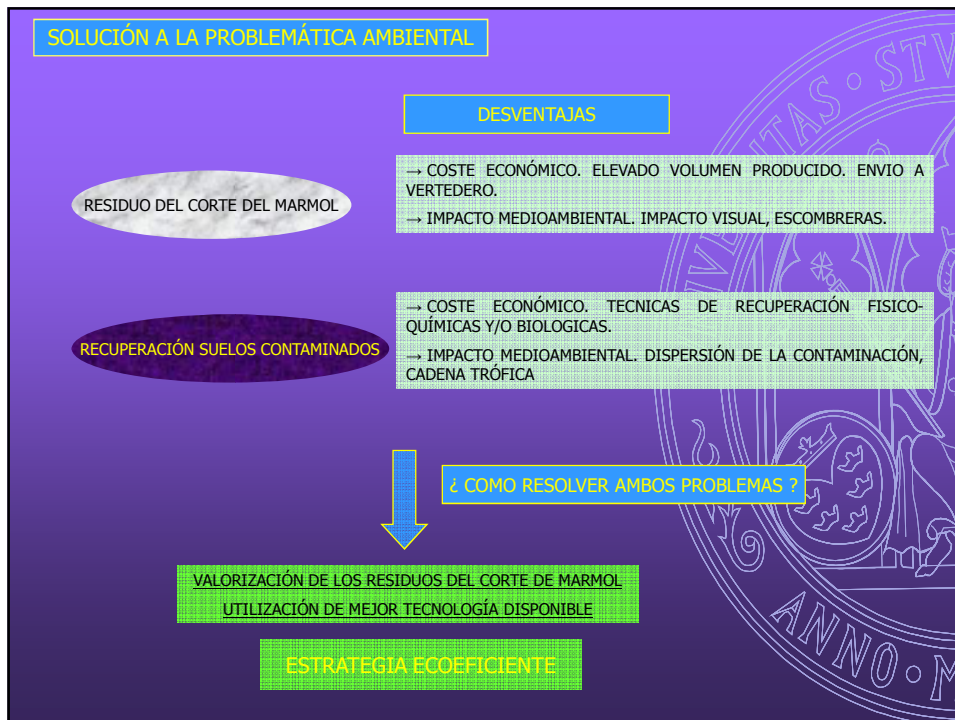
Lodos de mármol

PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. EMPLAZAMIENTOS INDUSTRIALES Y MINEROS

LLUVIA
Alteración Supergénica
 $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$

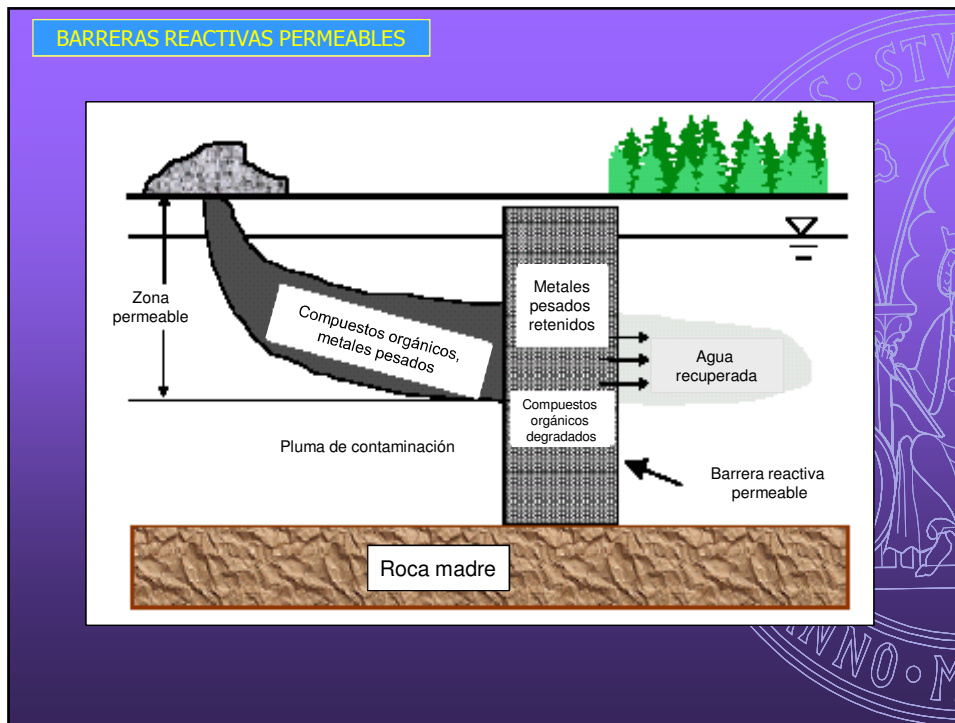
GENERACIÓN DE LIXIVIADOS
AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS
pH 1-2
Arrastre de metales pesados Zn, Cd, Pb, As

LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS PUEDE COMPROMETER EL DESARROLLO DE ALGUNOS SECTORES DE LA SOCIEDAD

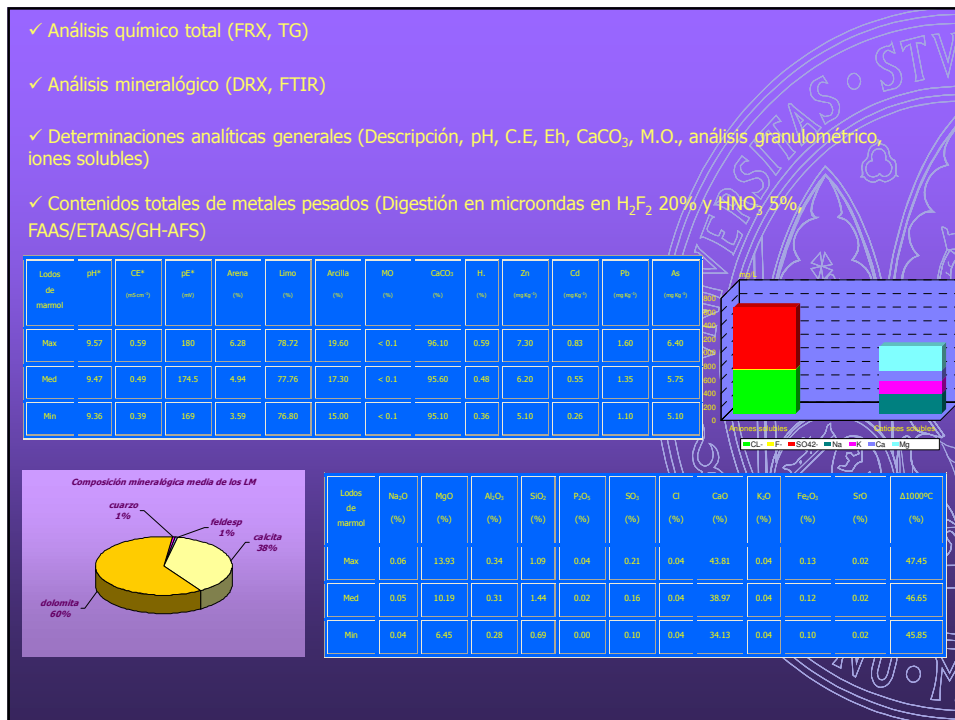


TECNOLOGÍAS RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

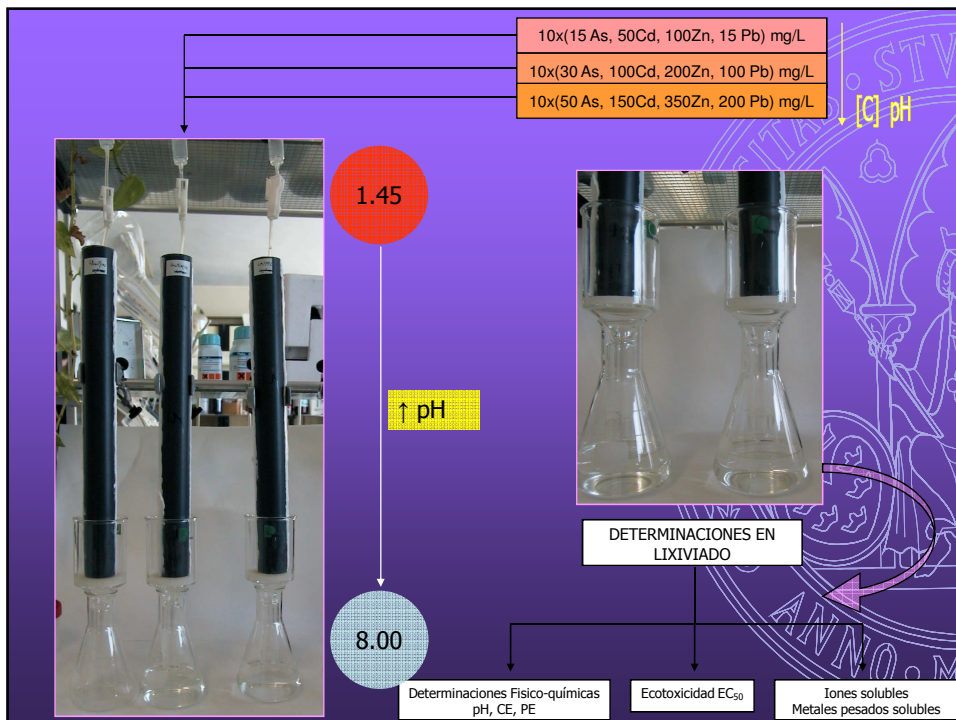
Técnicas de recuperación y/o remediación de suelos y aguas contaminadas	Técnicas de ingeniería civil y técnicas de ingeniería química.	Tecnologías de tratamiento "in situ"	Extracción de vapores del suelo y aspersión de aire.
			Enjuague del suelo in situ.
			Barreras electrocinéticas.
			Vitrificación.
			Estabilización / solidificación (S/S).
			Barreras permeables.
	Tecnologías de tratamiento "ex situ"	Lavado del suelo.	
		Desorción térmica.	
		Extracción con solventes.	
		Deshalogenación química.	
Tecnologías de excavación y depósito final en vertedero			
Técnicas basadas en procesos biológicos.	Tratamientos Biocorrectivos "in situ".	Biorecuperación in situ.	
		Fitorestauración.	
	Tratamientos Biocorrectivos "ex situ".	Tratamiento en fase de lechada.	
		Tratamiento en fase sólida.	

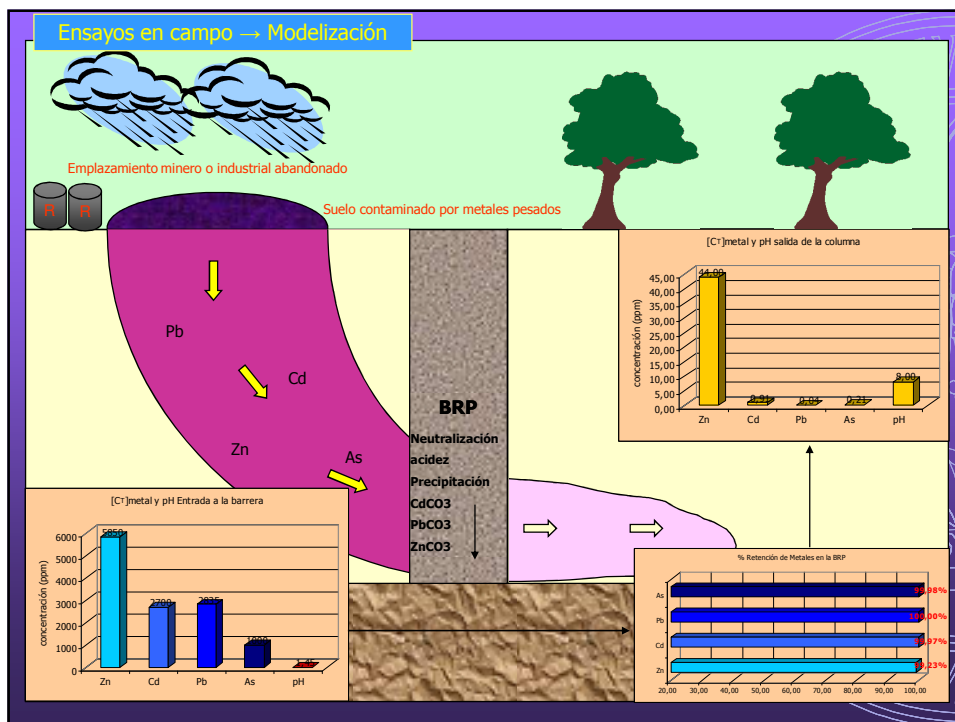
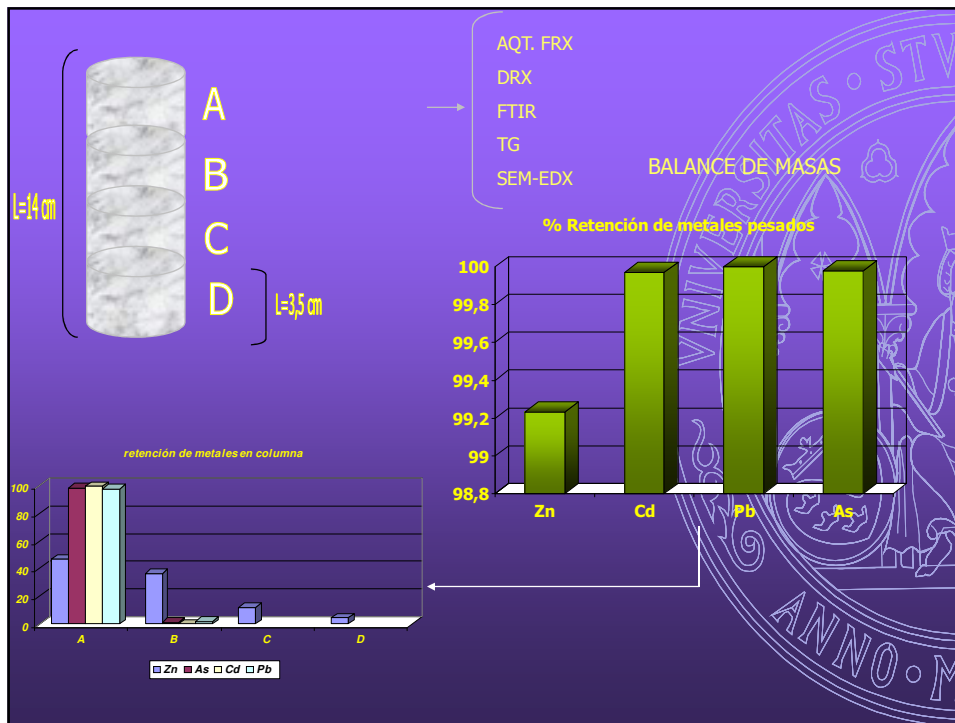


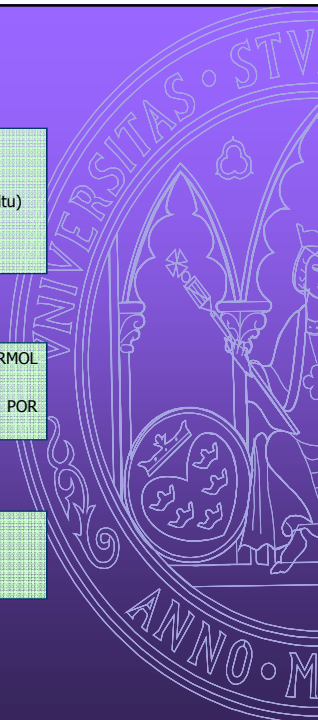
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE MATERIALES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA EXTRACTIVA DEL MARMOL (FRACCIÓN < 2 mm)



ENSAYOS EN COLUMNA







CONCLUSIONES

LA TÉCNICA DE LAS BRP DE LODOS DE MARMOL INCIDE EN:

- MENOR CONSUMO DE ENERGÍA
- MENOR COSTE ECONOMICO (técnicas in situ frente a ex situ)
- MINIMIZACIÓN DE LOS RESIDUOS
- EVITAR LA DISPERSIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

CAPACIDAD AMORTIGUADORA DE LOS LODOS DE MARMOL FRENTE A AGUAS ACIDAS

CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE METALES PESADOS POR PRECIPITACIÓN

AUMENTO DEL CICLO DE VIDA DE LOS MATERIALES

RESIDUO → VALORIZACIÓN → SUBPRODUCTO