

## **ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

### **1. EL ACCIDENTE MINERO DE AZNALCÓLLAR.**

La rotura del dique de contención de la balsa de decantación de la mina de los Frailes en Aznalcóllar (Sevilla), situada en la margen derecha del río Agrio, a 2 km de su confluencia con el Guadiamar, ocasionó una de las mayores catástrofes medioambientales ocurridas en Europa durante las últimas décadas. En la madrugada del 25 de abril de 1998, el dique se desplazó unos 60 m, dejando abierta una brecha de unos 50 m, por la que se vertieron unos 2 hm<sup>3</sup> de lodos y 3-4 hm<sup>3</sup> de aguas ácidas a los cauces de los ríos Agrio y Guadiamar. Esta mezcla de lodos y aguas ácidas, muy rica en metales pesados y metaloides, como el As (Tabla 1), se desplazó a lo largo de unos 60 km, desde la balsa hasta la zona conocida como ‘Entremuros’, en el límite del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1a,b). La construcción de tres muros de contención en esta zona (‘Entremuros’) impidió que la contaminación se extendiese al Parque y llegara directamente al río Guadalquivir, contaminando su rico estuario.

*Tabla 1. Composición de los lodos piríticos (Cabrera et al., 1999; Alastuey et al., 1999), de suelos no contaminados del Corredor (Cabrera et al., 1999; \* Madejón et al., 2006c) de suelos del mundo sin contaminar (Bowen, 1979) y de las aguas ácidas del vertido (Cabrera, 2000).*

Elemento	Lodos (mg kg <sup>-1</sup> )	Suelos Corredor Verde sin contaminar (mg kg <sup>-1</sup> )	Suelos del mundo sin contaminar (mg kg <sup>-1</sup> )	Aguas ácidas (mg l <sup>-1</sup> )
Fe	34 - 38 (%)	22700*	2000 - 550.000	-
S	35 - 40 (%)	217-536*	30 - 1600	-
Zn	4424 - 10950	109 (47.6*)	1 - 900	462
Pb	3664 - 9692	32.8 (10*)	2 - 300	3.6
As	1028 - 4022	18.9 (8.9*)	0.1 - 40	0.27
Au	0.25 - 0.90	-	0.01 - 0.02	-
Cu	715 - 2035	30.9 (16.8*)	2 - 250	0.021
Sb	269 - 797	-	0.2 - 10	-
Tl	28.3 - 61.8	-	0.1 - 0.8	-
Bi	25.2 - 78.8	0.17*	0.1 - 13	-
Cd	15.1 - 36.4	0.33 (1.00*)	0.01 - 2	0.85
Hg	14.4 - 17.0	-	0.01 - 0.05	0.008

La balsa (cuya construcción se inició en los años 60), antes de ser utilizada por la explotación de la ‘Corta de los Frailes’, fue utilizada durante 16 años por la mina de Aznalcóllar (‘Corta de Aznalcóllar’, 1979-1995), período en el que se trataron unos 43 millones de toneladas de sulfuros polimetálicos (López-Pamo et al., 1999). En el interior de la balsa permanecieron unos 20 millones de m<sup>3</sup> de residuos mineros que no



*Fig. 1a. Rotura de la balsa (a), dispersión de lodos y aguas contaminadas con ET (b) y estado en que quedaron los suelos (cubiertos de lodos) antes de su retirada con maquinaria pesada (c). Fotografías correspondientes a lo que se consideró tramo norte del Corredor Verde del Guadiamar.*



Fig. 1b. Ríos Agrio y Guadiamar. Se indican los tramos norte, sur y área de 'Entremuros' delimitados por la Junta de Andalucía para su limpieza. Nótese la mayor concentración de lodos en el tramo norte

fueron arrastrados por las aguas tras la rotura del dique, que finalmente pudieron ser contenidos y sellados definitivamente. La magnitud de la tragedia pudo haber sido todavía mayor.

Parte de los lodos se depositaron en el cauce ( $985.497 \text{ m}^3$ , aproximadamente), y parte sobre los suelos de las márgenes de ambos ríos ( $996.347 \text{ m}^3$ ), con una anchura de unos 300 - 400 m a cada lado. El espesor de la capa depositada estuvo en función de la distancia a la balsa y de la elevación con respecto al nivel del río, oscilando entre unos 2 cm y más de 3 m. El espesor más frecuente fue de 2 a 5 cm (López- Pamo et al., 1999). Fueron afectadas en total unas 4286.4 ha, de las cuales, unas 2710 fueron cubiertas por lodos y el resto afectadas por las aguas ácidas. Comprendían, en su mayoría, zonas agrícolas y pastizales de diversos municipios de la Provincia de Sevilla (CMA, 2003a).

Las consecuencias ecológicas del accidente fueron catastróficas. En los primeros días se produjo la desaparición de la fauna acuícola del río Guadiamar: se retiraron unas 37 toneladas de peces muertos y 40 de anfibios, así como 20 de pájaros y algunos mamíferos (Grimalt et al., 1999). El vertido tuvo también importantes consecuencias socioeconómicas sobre las poblaciones afectadas, ya que a la pérdida de las cosechas y los recursos piscícolas se sumó, entre otras, la adquisición y expropiación de los terrenos afectados por parte de la Junta de Andalucía, a partir de la cual tuvo lugar el cambio de uso de suelo con el que se inició la Estrategia del Paisaje Protegido Corredor Verde del Guadiamar (CMA 2003a,b).

Como indican Arenas et al. (2008), la situación a la que había que enfrentarse, por su magnitud y carencia de antecedentes, y por tanto, desconocimiento de sus posibles efectos sobre suelos, cultivos, fauna, vegetación y salud humana, activaron todas las alarmas. Se generó una importante atención mediática en Andalucía, España y Europa, teniendo en cuenta que el río Guadiamar surte de agua dulce a Doñana. Todo ello hizo que se tuvieran que tomar decisiones inmediatas, y aplicar medidas urgentes, de gran envergadura, para paliar o eliminar los efectos negativos que pudieran producirse.

Se temía sobre todo que la llegada de las lluvias otoñales pudiera dispersar los contaminantes contenidos en los lodos hacia zonas adyacentes, no contaminadas. Por suerte el año 1998 fue bastante seco, por lo que se dispuso de un período de escasez de lluvias, de unos 7 meses (hasta el 30 de noviembre), durante el que se abordó la retirada de gran parte de los lodos depositados a ambos márgenes de los ríos. No fue una decisión fácil, por la magnitud de los daños y la inexistencia de precedentes, pero no

cabía duda de que se trataba de una medida totalmente necesaria para garantizar una óptima restauración ambiental y seguridad de las personas (Arenas et al., 2008).

Los trabajos de retirada de lodos se desarrollaron en dos fases claramente diferenciadas; la primera consistió en la retirada de lodos propiamente dicha (con un coste de 43.311.886 €, Arenas et al., 2008), mientras que la segunda, más específica, tuvo lugar en zonas donde se detectaron problemas puntuales, en los que se efectuó una segunda limpieza, además de la adición de enmiendas (con un coste de 14.518.694 €, Arenas et al., 2008). Los lodos fueron depositados en la antigua corta de la mina de Aznalcóllar, propiedad de Boliden-Apirsa, dada su idoneidad como depósito.

La recogida de lodos se inició el tres de mayo, ocho días después del accidente. Para ello se dividieron los más de 60 km de cauce afectados en tres tramos, con distintos responsables de obras. El tramo norte, desde la mina hasta la zona conocida como ‘puente de las Doblas’ correspondió a Boliden Apirsa, empresa que explotaba el complejo minero en el momento del accidente. El cauce y la ribera del tramo sur a la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y el resto, incluyendo la zona conocida como ‘Entremuros’, a la Junta de Andalucía (Arenas et al., 2008) (Fig. 1b). Hacia finales de 1998 finalizaron las labores de esta limpieza profunda, terminando en su totalidad en 1999.

Durante la segunda fase se realizó la aplicación de enmiendas, orgánicas e inorgánicas, tanto para la neutralización e inmovilización de la contaminación residual (elementos traza), como para la recuperación, en lo posible, de la fertilidad de los suelos (pérdidas de materia orgánica y nutrientes tras la retirada de la capa arable). Concretamente, se llevaron a cabo adiciones de  $\text{CaCO}_3$  y espuma de azucarera para corregir la acidez y estabilizar los metales pesados, hidróxidos de hierro para la estabilización del arsénico y materia orgánica de diversa naturaleza para mejorar la fertilidad del suelo (Cabrera et al. 2008a; Ordóñez et al., 2005).

Para las labores de limpieza de suelos (retirada de lodos) se utilizó un número total de camiones de 491, con un total de 16.998.684 de km recorridos (70.077 km por cada camión), 154 unidades de maquinaria pesada, 868 operarios y 208 días trabajados. La celeridad y urgencia de las obras lo demuestra el hecho de que, desgraciadamente, hubo que registrar accidentes mortales. Se retiraron en total unos siete millones de  $\text{m}^3$  de lodos y tierras contaminadas, depositados según se ha indicado en la antigua corta de la mina de Aznalcóllar.

La limpieza de cauces y márgenes resultó especialmente complicada, por la dificultad que planteaba el acceso a las mismas. Parte del cauce permaneció cubierto de agua durante meses, por lo que hubo que esperar al verano para que la limpieza pudiera ser algo más eficaz. Aun así, muchas de las zonas anegadas tuvieron que ser drenadas y desecadas al objeto de que la maquinaria pesada pudiera operar con ciertas garantías. Según estos autores, los taludes se limpiaron con especial cuidado, para no interferir con la morfología del propio río.

Sin embargo, como han demostrado recientemente Alegre (2014) y Domínguez et al. (2016), la contaminación residual de márgenes y taludes es muy superior a la existente en la llanura aluvial, zona de más fácil acceso para la limpieza. En estos trabajos también se ha demostrado que la limpieza del tramo norte (asignada a Boliden Apirsa S.L., desde la mina hasta el puente de las Doblas) pudo ser bastante deficitaria en cuanto a contaminación se refiere. Realmente, finalizada la primera limpieza la Consejería de Medio Ambiente diagnosticó que era necesaria una segunda limpieza en esta zona, limpieza que tuvo que ser asumida por la propia Junta de Andalucía ante la negativa de la compañía minera para realizarla. Estos trabajos, segunda limpieza, se prolongaron durante el año 2000.

### ***1.1. Establecimiento del Corredor Verde del Guadiamar***

Tras la limpieza de suelos comenzaron las actividades de restauración ecológica que dieron lugar al establecimiento del *Corredor Verde del Guadiamar*. Por un lado, se actuó sobre la marisma de Entremuros, muy afectada por la contención de la riada, y por otro sobre toda la llanura aluvial de los ríos Agrio y Guadiamar, forestándose también un pequeño tramo que no fue afectado, más al norte, todavía en las inmediaciones de la mina; En la actualidad, por parte de la administración regional sólo se contempla la realización de labores puntuales de mantenimiento a lo largo del Corredor, aparte de las actividades lúdicas y formativas ocasionales desarrolladas por agrupaciones no gubernamentales.

Paradójicamente, como indican Pinto et al. (2008), el vertido minero, además de una enorme catástrofe, se convirtió en una enorme oportunidad política para actuar y mejorar las cuencas vertientes a Doñana. La administración autonómica impulsó la restauración de las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar para convertirlas en un

Corredor Ecológico, y el Ministerio de Medio Ambiente puso en marcha un Proyecto para recuperar la funcionalidad hidrológica de las cuencas vertientes a las marismas del Parque Nacional, denominado Doñana 2005. Ambos Proyectos reconocían la necesidad de recuperar el Guadiamar como una de las principales vías de aportación de agua dulce, función que quedó interrumpida en el siglo pasado con la colonización agraria de la marisma.

Las labores de restauración propiamente dichas comienzan durante el año 1999, elaborándose un documento marco o Plan de Acción denominado Estrategia del Corredor Verde del Guadiamar. Según se ha indicado, dentro del área de trabajo se delimitaron dos ámbitos de actuación claramente diferenciados: restauración de las marismas de ‘Entremuros’ y restauración de la llanura aluvial del río Guadiamar (en realidad de los ríos Agrio y Guadiamar, aunque de forma genérica sólo se refiera el segundo, por su mayor extensión).

En el primer caso, marismas de ‘Entremuros’, se realizaron numerosas actuaciones para la restauración del sistema hidrológico, pero se descartó una replantación generalizada de las más de 1600 ha de la zona, facilitándose únicamente la recolonización natural de la vegetación marismeña mediante la introducción de plantas propias de estos saladares en pequeñas parcelas (Arenas et al., 2008).

Cabe destacar los análisis de elementos traza en rizomas y tubérculos de la ‘castañuela’ (*Scirpus maritimus* L.) que se realizaron en esta zona pocos meses después del accidente (Meharg et al., 1999) y dos años más tarde (Madejón et al. 2006a). Se trata de un alimento básico para los gansos que hibernan en Doñana, por lo que resultaba interesante analizar sus niveles de metales y de otros elementos, como el As. Los niveles de Cd y Zn resultaron prohibitivos tras el accidente (especialmente los de Zn, hasta un máximo de 23721 mg kg<sup>-1</sup>, Meharg et al., 1999), pero se redujeron consistentemente pasados uno (Pain et al., 2003) y dos años después (máximo de 180 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, Madejón et al., 2006a), consecuencia de la progresiva recuperación de la zona. Los niveles de As no resultaron preocupantes, en general, desde un punto de vista trófico.

La restauración de la llanura aluvial, segundo ámbito considerado, se concretó en la creación de lo que hoy se conoce como Paisaje Protegido Corredor Verde del Guadiamar, sobre cuyo sistema suelo-planta se centra la revisión bibliográfica que presentamos. Como indican Arenas et al. (2008), la restauración se centró en la

recuperación del sistema fluvial, por un lado (eliminación de barreras y haciendo operativos muchos de los antiguos brazos obstruidos o transformados por actividades agrícolas) y en la de los hábitats naturales y paisajes de ribera, por otro, aspectos estos últimos sobre los que se centra este trabajo, analizando su evolución desde el accidente hasta nuestros días.

Una vez preparados los suelos, la forestación vegetal se realizó según distintos modelos de vegetación, de acuerdo con las condiciones naturales y vocación del terreno (básicamente, bosque mediterráneo y bosque ripario), concibiéndose no como una meta en sí misma, sino más bien como el inicio de un proceso de recolonización y desarrollo de las comunidades vegetales naturales, con idea también de frenar los procesos erosivos (CMA, 2003a).

Se utilizaron plantas autóctonas (Tabla 2), propias de ribera (como álamo, fresno, sauce, almez) o de bosque mediterráneo (encina, alcornoque, acebuche, algarrobo, lentisco, romero y otras arbustivas), con una densidad de plantación comprendida entre 700 y 900 plantas por ha., lo que supuso un total de casi 3.5 millones de plantones en una primera fase (la inversión realizada para la restauración ecológica fue de 22.022.461 €, CMA 2003a).

Lógicamente, una tarea de tal envergadura (recuperación de suelos, aguas y cauce fluvial, en marismas y llanura aluvial) no hubiese tenido mucho sentido sin un proyecto global de investigación y seguimiento. Por esta razón, la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía realizó una convocatoria pública de proyectos de investigación en los primeros meses de 1999, dirigida a universidades e Institutos de investigación del CSIC en Andalucía. Los proyectos se agruparon en 11 áreas de trabajo, a saber: medio físico, contaminación de suelos, fitorremediación de suelos, contaminación de seres vivos, contaminación del estuario, microorganismos, vegetación, fauna, territorio y patrimonio, desarrollo sostenible y proyectos integrados, áreas integrantes del PICOVER (Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar).

La duración de la primera fase fue de tres años, con 20 convenios de investigación y un presupuesto inicial de 800 millones de pesetas (unos 4.8 millones de euros). Intervinieron 17 universidades y 11 centros del CSIC (andaluces y resto de España) participando unos 200 investigadores y 80 becarios (CMA, 2001). El PICOVER se prolongó hasta 2003 (segunda fase, centrada en el seguimiento de los trabajos de restauración), con una inversión total de 5.550.226 € (Arenas et al., 2008). El estudio de



las actuaciones emprendidas continuó durante el período 2004-2006 en el marco del Programa ‘Seguimiento Eco-Regional del Corredor Verde del Guadiamar’, SECOVER, ya con un número mucho menor de convenios. Los principales resultados de ambos Programas fueron publicados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMA, 2003b y CMA, 2008).

*Tabla 2. Especies empleadas en la forestación del Corredor Verde del Guadiamar en los distintos marcos de plantación: ribera ordinaria (Rib Ord), ribera extraordinaria (Rib Ext), bosque mediterráneo calcáreo (BM Cal), bosque mediterráneo silíceo (BM Sil), ribera ordinaria transición a marisma (Tr Rib Ord), ribera extraordinaria transición a marisma (Tr Rib Ext), bosque mediterráneo calcáreo transición a marisma (Tr BM Cal).*

<b>Especie</b>	<b>Rib Ord</b>	<b>Rib Ext</b>	<b>BM Cal</b>	<b>BM Sil</b>	<b>Tr Rib Ord</b>	<b>Tr Rib Ext</b>	<b>Tr BM Cal</b>
<i>Arbutus unedo</i>		X					
<i>Celtis australis</i>		X					
<i>Ceratonia siliqua</i>			X				
<i>Chamaerops humilis</i>			X				X
<i>Crataegus monogyna</i>		X					
<i>Fraxinus angustifolia</i>	X	X			X	X	
<i>Lavandula stoechas</i>		X	X				
<i>Myrtus communis</i>		X	X	X			X
<i>Nerium oleander</i>	X				X		
<i>Olea europaea</i>		X	X	X		X	X
<i>Phillyrea angustifolia</i>			X	X			X
<i>Pinus pinea</i>			X	X			X
<i>Pistacia lentiscus</i>			X	X			X
<i>Populus alba</i>	X						
<i>Pyrus bourgeaeana</i>		X					
<i>Quercus coccifera</i>				X			X
<i>Quercus ilex</i> subsp. <i>ballota</i>			X				X
<i>Quercus suber</i>				X			
<i>Retama sphaerocarpa</i>			X			X	
<i>Rhamnus oleoides</i>				X			
<i>Rosa canina</i>		X					
<i>Rosmarinus officinalis</i>			X	X			X
<i>Rubus ulmifolius</i>	X				X		
<i>Salix atrocinerea</i>	X						
<i>Tamarix africana</i>	X				X	X	
<i>Viburnum tinus</i>		X					

El interés de la comunidad científica internacional por todas las actuaciones relacionadas con el accidente minero de Aznalcóllar lo demuestra el hecho de que son muy numerosas las publicaciones recogidas en bases de datos internacionales, como SCOPUS e ISI WEB OF KNOWLEDGE.

### **1.2. Hidrología y geología del área de estudio**

El Corredor Verde del Guadiamar forma parte de la Red de Espacios Protegidos de Andalucía (RENPA), bajo la denominación de Paisaje Protegido. La cuenca del Guadiamar constituye el sistema natural de conexión más importante entre los ecosistemas del litoral de Doñana y de Sierra Morena Occidental. Hasta hace poco era el principal subsistema hidrológico que inundaba las marismas de Doñana y todavía constituye uno de los pocos complejos fluviales apenas sin regular del sistema hidrográfico andaluz. Se encuadra en un clima mediterráneo subhúmedo, caracterizado por temperaturas suaves y precipitaciones irregulares a nivel interanual. En consonancia con el ritmo variable de las precipitaciones, el río Guadiamar tiene un régimen fluvial torrencial, caracterizado por grandes fluctuaciones entre las avenidas invernales, en las que se alcanzan caudales máximos cercanos a los 750 m<sup>3</sup>/seg, y un fuerte estiaje en verano en el que su caudal se reduce drásticamente.

Todo el área se enmarca dentro del Cinturón Pirítico Ibérico, el más importante depósito de poli-sulfuros metálicos de Europa occidental, de origen volcánico (se extiende unos 200 km desde el suroeste de Portugal hasta el oeste de Sevilla), formando parte de la región geológica del Valle Bético, originada a partir de los procesos orogénicos alpinos ocurridos a mediados y final del terciario. Los movimientos del Mioceno y Plioceno provocaron que en la zona del Aljarafe se depositaran sedimentos terrígenos y al mismo tiempo se produjera un hundimiento. Paralelamente, se produjo el depósito de conglomerados y areniscas procedentes del agua del mar que había alcanzado las serranías de Sierra Morena.

Participa de tres provincias biogeográficas (Cabezudo *et al.*, 2003). Por el norte se encuentra la provincia Luso-Extremaduraense, con el sector Araceno-Pacense, que incluye toda la Sierra Morena Occidental. Está caracterizado por materiales silíceos, pisos bioclimáticos termo y mesomediterráneo y ombrotipo subhúmedo. La vegetación presenta codominancia de alcornoques y encinares, la existencia de brezales y de

especies endémicas como *Ulex eriocladus* o *Erica andevalensis*. Dentro del sector se encuentra la unidad Andevalense, correspondiente a la franja pirítica de Sierra Morena, desde Minas del Castillo de las Guardas hasta Aznalcóllar.

La zona central de la cuenca participa de la Provincia Bética, y dentro de ella del Sector Hispalense. Ocupa la Unidad Aljarafeña, y es un territorio prácticamente deforestado por su carácter agrícola. Los sustratos son generalmente básicos, con depósitos cuarcíticos silíceos a lo largo del Guadiamar. El piso bioclimático es termomediterráneo y el ombrotipo subhúmedo tendente al seco. La vegetación potencial estaría formada por encinare basófilos y termófilos con acebuches.

La parte baja de la cuenca del Guadiamar está ocupada por la Provincia Tingitano-Onubo-Algarviense, y dentro de ella por el Sector Gaditano-Onubense. Los materiales predominantes son guijarros cuarcíticos y arena silíceas en las zonas más elevadas y limos y arcillas en la marisma. El piso bioclimático es el termomediterráneo, y el ombrotipo mayoritariamente seco, aunque con zonas subhúmedas hacia el noroeste. Esta zona estaría ocupada por acebuchales, lentiscares, alcornoques psammófilos y vegetación de aguas dulces, aguas y suelos salobres y marisma.

Los suelos de la zona tienen carácter calizo y sedimentario, aunque presentan una razonable variabilidad. Los suelos más abundantes son los fluvisoles (en las inmediaciones del cauce), vertisoles (hacia la parte norte), luvisoles calcáreos (en la parte central del Corredor Verde: Pilas, Benacazón, Aznalcázar), planosoles y regosoles calcáreos (hacia el sur).

## **MEMORIA DESCRIPTIVA**

### **2. EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL SISTEMA SUELO-PLANTA (1998-2015).**

#### ***2.1. Estudios de suelo y planta previos a la limpieza de suelos***

Debido a lo urgente de la situación creada por la catástrofe minera, y ante la necesidad, no sólo científica, sino también social de conocer los posibles efectos que podía tener el vertido tóxico sobre suelos, aguas y organismos vivos (incluido el hombre), la comunidad científica procedió de forma inmediata a su análisis. Sólo 20 meses después del accidente vio la luz un número especial de la prestigiosa revista *The Science of the Total Environment*, dedicado exclusivamente al accidente minero de

Aznalcóllar (Grimal and Macpherson, 1999). En este número se recogieron resultados relativos a la contaminación de aguas (fluviales y subterráneas) y sedimentos, atmósfera, suelos, plancton, perifiton y macroinvertebrados acuáticos, moluscos, crustáceos, peces, plantas y aves.

Muchos de estos resultados también fueron publicados con carácter divulgativo por la Junta de Andalucía (CMA, 2003b), en cuyo volumen también aparecían resultados relativos a nematodos, hongos superiores, hormigas, mariposas, coleópteros, anfibios, reptiles, pequeños roedores, mesomamíferos y población humana.

Gran parte de los resultados de estos trabajos procedían de muestreos realizados cuando todavía no se había iniciado la limpieza de suelos, debido a la urgencia antes mencionada. Es importante tener en cuenta este punto, por la confusión que a veces generó la interpretación de los resultados de suelos, antes y después de la limpieza de los mismos.



*Fig. 2. El muestreo de suelos antes de su limpieza se hacía retirando primero la costra de lodos (que se analizaba por separado), tomando posteriormente las muestras del suelo subyacente a distintas profundidades (Fotografía Univ. de Granada)*

Como muestra la Fig. 2, antes de su limpieza los suelos estaban cubiertos por una capa de lodos de mayor o menor grosor, que se separaba cuidadosamente del suelo subyacente durante la toma de muestras, de forma que la contaminación de las mismas procedía fundamentalmente de las aguas ácidas y la fracción de lodo que hubiera podido percolar junto a ellas. Pero el grueso de lodos permanecía en superficie (Fig. 2). Durante la limpieza, la maquinaria pesada utilizada enterró parte de la costra de lodos, con lo que, paradójicamente, los primeros horizontes aparecían más contaminados después de la limpieza que antes de la misma (Cabrera et al., 2008a,b).

Los primeros resultados del análisis de los suelos y de la capa de lodos antes de la limpieza fueron publicados en el número especial de *The Science of the Total Environment* antes mencionado (Alastuey et al., 1999; Cabrera et al., 1999; Díaz-Barrientos et al., 1999; López-Pamo et al., 1999; Simón et al., 1999). Sólo en el trabajo de Vidal et al. (1999) se analizaron suelos muestreados antes de la limpieza y justo después de la misma. Cabrera et al. (2008b) realizó posteriormente un estudio comparativo de los suelos antes y después de la limpieza, estudio en el que ya se incluyeron datos de Hg, tras un nuevo análisis de las muestras tomadas inicialmente (antes de la limpieza). Las concentraciones medias de Hg en superficie (0-5 cm) y profundidad (20-50 cm) fueron del orden de 0.5 y 0.12 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, 8 y 2 veces superiores al valor umbral de la zona (0.06 mg kg<sup>-1</sup>). Aunque en el primer caso podrían considerarse fitotóxicas (Kabata-Pendias and Pendias, 1992), no alcanzaron el intervalo de 1-2 mg kg<sup>-1</sup> para el que se recomienda investigación específica (Aguilar et al., 1999).

Ya en estos primeros trabajos se puso de manifiesto que la oxidación de los sulfuros presentes en la capa de lodos suponía un serio peligro de movilización de elementos traza, debido a la aparición de sulfatos solubles (Simón et al., 1999, 2001). Esta capa blanquecina (formada tras la evaporación de los fluidos intersticiales, que puede apreciarse en la Fig. 2) estaba compuesta fundamentalmente por sulfatos de Ca, Mn, Mg, Fe, Zn, Cd y Cu, y desaparecía periódicamente, bien por disolución o por la acción del viento (Alastuey et al., 1999). La aparición de sulfatos por oxidación, con la consiguiente acidificación, edafización de carbonatos e hidrólisis de filosilicatos también fue puesta de manifiesto por Dorronsoro et al. (2002), 57 días después del accidente, en los 4 primeros mm de una capa de suelos de 125 mm.

El análisis de los suelos, retirando previamente la capa de lodos, reveló que fueron contaminados fundamentalmente por As, Au, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Tl and Zn (Cabrera et al., 1999; Simón et al., 1999), ya que las concentraciones medias de estos elementos superaban las de los suelos no contaminados del área de estudio (valores de referencia). Las concentraciones de As, Au, Pb, Sb, Tl y Zn sobrepasaron, además, los límites superiores de los correspondientes intervalos normales de suelos del mundo, referidos por Bowen (1979). Ocasionalmente, también superaron las concentraciones máximas permitidas por distintas normativas internacionales para suelos agrícolas (Cabrera et al., 1999; Simón et al., 1999). También resultó interesante comprobar que las concentraciones de muchos de estos elementos, como el As, fueron comparativamente altas en los suelos de referencia (no contaminados), lo que podía ser reflejo de la intensa actividad minera que caracterizó a esta zona desde tiempos de los romanos, además de la riqueza natural de los suelos en sulfuros polimetálicos (López-Pamo et al., 1999).

Según Simón et al. (1999), Cu, Zn y Cd penetraron en el suelo principalmente con las aguas ácidas, mientras que el resto lo hizo fundamentalmente con la fase sólida del vertido. Cadmio y Zn fueron considerados como los elementos de mayor movilidad; el Cu tendría una movilidad media, especialmente en medio ácido, y muy baja la de elementos como As, Bi, Pb y Tl (Vidal et al., 1999).

Para estudiar la movilidad (disponibilidad) de los elementos traza, tanto en los lodos como en los suelos, se utilizaron distintos extractantes, desde agua pura (MilliQ, Alastuey et al., 1999) hasta soluciones de  $\text{CaCl}_2$  (0.01 y 1 M) y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.43 M (Vidal et al., 1999) y agentes quelatantes como DTPA 0.005 M (Murillo et al., 1999) y EDTA 0.05 M (Vidal et al., 1999). Aunque no existe un consenso generalizado en la comunidad científica sobre la idoneidad de distintos extractantes (Vidal et al., 1999), suele recomendarse el uso de soluciones de  $\text{CaCl}_2$ . Agentes quelatantes como el EDTA pueden sobrestimar la disponibilidad real de elementos como el Pb. Incluso el DTPA (solución tamponada con  $\text{CaCl}_2$  y trietanolamina) pudo sobreestimar la solubilidad del Pb en los suelos estudiados por Murillo et al. (1999) antes de la limpieza, comprendida entre 8 y 25 % del total, frente a valores inferiores a 0.5% para As y Tl.

En estos suelos, como en la generalidad de suelos estudiados en esta primera fase, destacó la disponibilidad del Cd, superior a la de cualquier otro elemento independientemente del extractante utilizado (Vidal et al., 1999). Realmente, es quizás el elemento al que se siguió prestando mayor atención pasados los años, según se

discute más adelante. También resultó muy llamativo, desde los primeros estudios realizados, la limitada movilidad del Tl, aspecto muy positivo teniendo en cuenta, no solo su elevada toxicidad, sino también la elevada movilidad que suele caracterizar a este elemento en otros escenarios (Vidal et al., 1999; Martín et al., 2004).

La profundidad alcanzada por distintos metales y metaloides en los suelos afectados no fue más allá de los primeros 10-20 cm (Díaz-Barrientos et al., 1999; Simón et al., 1999) aunque se llegó a 50-80 cm en los suelos de carácter más arenosos, para los que se recomendó una inmediata adición de enmiendas que retuvieran los metales en superficie, a fin de evitar la contaminación de aguas subterráneas (Cabrera et al., 1999). Según estos autores, un contenido de arcilla del orden de 25% o superior ya impedía la migración de metales más allá de los primeros 20 cm de profundidad. Por consiguiente, podía admitirse que la penetración del vertido, especialmente su fracción sólida, más rica en metales, resultó razonablemente moderada en la generalidad de los casos. Autores como Simón et al. (2002) destacaron que la acidificación del suelo, 15 meses tras el accidente, no fue más allá de los primeros 20 cm.



*Fig. 3. Muchos de los cultivos que no fueron arrasados recibieron básicamente el impacto de las aguas ácidas, al quedar la capa de lodos confinada en superficie. Cultivo de girasol (fotografía de la Univ. de Granada)*

Ello explica que los cultivos que recibieron el impacto del vertido, pero que no fueron arrasados (se trataba de una zona fundamentalmente agrícola), no experimentarían los efectos nocivos de una fuerte carga de metales pesados. La mayoría de ellos, sembrados meses antes del accidente, contaban ya con un sistema radical muy

desarrollado al que, posiblemente, sólo llegara parte de la fracción metálica disuelta en las aguas ácidas (Fig. 3).

Estas aguas ácidas incluso pudieron tener en algunos casos cierto ‘efecto fertilizante’ al facilitar la disolución de nutrientes básicos para las plantas, además del aporte de agua que supuso el vertido en sí para cultivos de secano. Murillo et al. (1999) comprobaron que las plantas afectadas de un cultivo de sorgo alcanzaron mayor peso fresco (50 g/planta) que las no afectadas (25 g/planta), y mayores concentraciones de N y K en las hojas. En el caso de un cultivo de girasol, la diferencia de peso a favor de las plantas afectadas fue algo menor, pero claramente superiores las concentraciones de N y P en los achenios (pipas) y peciolos. También resultaron más altas, significativamente, las concentraciones de K y Ca en los limbos, peciolos y tallos de las plantas afectadas. En ningún caso se alcanzaron concentraciones de elementos potencialmente tóxicos que pudieran resultar fitotóxicas o tóxicas para consumo animal o humano.

Que sepamos, este fue el único estudio de vegetación realizado en aquella fase inicial del accidente, y difundido a nivel internacional (Murillo et al., 1999). Como veremos más adelante, poco después de la retirada de lodos y recuperación de los suelos comenzaron a estudiarse otros cultivos, con carácter experimental, así como a realizarse muestreos extensivos de la vegetación herbácea, arbórea y arbustiva afectada por el vertido.

Indicar por último que en el año 1999 la Consejería de Agricultura y Pesca de la Junta de Andalucía realizó un exhaustivo muestreo de suelos que no llegó a publicarse. Sólo hay constancia de un Informe Técnico, al que hizo referencia posteriormente Díez de la Cortina (2007). Se trata de un extenso muestreo, de cerca de 400 puntos establecidos a lo largo del área afectada, en cada uno de los cuales se retiró, y analizó, la capa de lodos y se muestreó el suelo subyacente a profundidades de 0-10, 10-25 y 25-45 cm (base de datos recogida en el Marco del Proyecto Doñana 2005: pendiente de estudio, IRNAS, CSIC).

Para autores como Simón et al. (2002), la rapidez de la limpieza fue más prioritaria que la retirada en sí, ya que los metales quedaron confinados en los primeros 20 cm de suelo, aunque autores como Cabrera et al. (1999) demostraron que en zonas arenosas la penetración de metales fue mucho mayor, por lo que además de la rapidez (que evitó la dispersión de metales que hubiera ocasionado la llegada de las lluvias otoño-invernales), también estaba justificada su retirada, sobre todo en suelos arenosos.



## ***2.2. Estudios de suelo en parcelas experimentales donde no se retiraron los lodos ni se aplicaron enmiendas***

Con fines experimentales, la administración autonómica decidió reservar algunas parcelas (cuyo número, posiblemente superior a 5, no ha podido ser confirmado; algunas ya han desaparecido), que fueron valladas y en las que no se hizo tratamiento alguno, ni de retirada de lodos ni de aplicación de enmiendas, situación bajo la que han permanecido hasta nuestros días. Se trata de un material de gran valor, dado que permite responder a la pregunta de qué hubiera ocurrido en toda la zona si no se hubiera procedido a la inmediata retirada de la capa de lodos y recuperación de suelos.

Básicamente, los trabajos de Álvarez-Ayuso et al. (2008), García et al. (2009) y Burgos et al. (2013) pusieron de manifiesto un progresivo lixiviado de los elementos traza más solubles en estos suelos no recuperados, con el consiguiente peligro de contaminación de acuíferos, algunos muy próximos al Parque Nacional de Doñana.

En estos trabajos se observó una fuerte acidificación superficial (pH cercano a 2 en los primeros 15 mm) y total disolución de los carbonatos en los primeros centímetros (García et al., 2009; Martín et al., 2008). Siete años después del accidente Álvarez-Ayuso et al. (2008) detectaron todavía una fuerte acidificación superficial (pH 2.72) y cambios en la composición mineral del suelo bajo la capa de lodos (aparición de jarosita, hidrosíoxidos de Fe y yeso, principalmente, con la desaparición total de calcita).

Con el tiempo, 12 años después del accidente, la máxima acidificación ya se registró a mayor profundidad (10-20 cm, pH 3.07), consecuencia del lixiviado de acidez y sulfatos generados en superficie (Burgos et al., 2013). La máxima concentración de elementos solubles, como Cd, Cu y Zn, también se detectó a mayor profundidad (40-80 cm, Fig.4) que la registrada por Álvarez-Ayuso et al. (2008) (40-60 cm). Las diferencias de concentración, respecto a los suelos circundantes, recuperados, resultaron significativas en estas profundidades.

Aunque podría argumentarse que la vegetación hubiera colonizado todo el área afectada (el 90% de la parcela cuenta ya con una densa cubierta vegetal, ver Fig. 11) la inmediata retirada de lodos estuvo ampliamente justificada por el riesgo que hubiera supuesto la dispersión (superficial) y lixiviado de elementos traza.

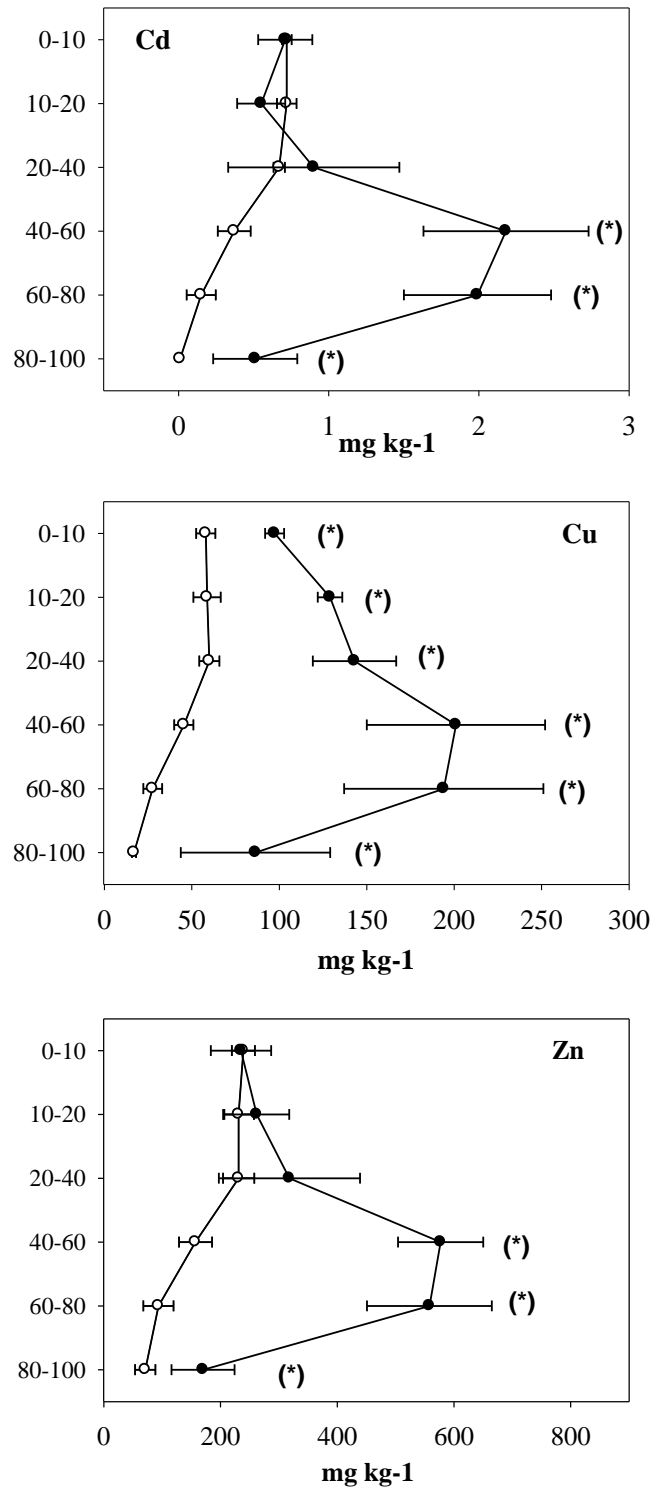


Fig. 4. Concentración de Cd, Cu y Zn a distintas profundidades en las parcelas de lodos (círculos negros) y suelos circundantes, recuperados. para cada elemento y profundidad, diferencias significativas entre suelos se indican mediante asterisco (Burgos et al. 2013).

## 2.3. *Estudios de suelo realizados tras la limpieza y recuperación de suelos*

### 2.3.1. *Análisis de suelos antes de la aplicación de enmiendas*

Tras las labores limpieza han sido muy numerosos los muestreos de suelo y planta realizados hasta nuestros días. En el caso de los suelos cabría distinguir los muestreos que se realizaron inmediatamente tras la limpieza, antes de que comenzara la adición de enmiendas, esto es, muestreos de suelos afectados sólo por la presencia de lodos, y los que se realizaron tras la limpieza y adición de enmiendas (Cabrera et al., 2008 a,b).

Lógicamente, teniendo en cuenta la urgente necesidad de recuperar toda el área afectada, fueron pocos los muestreos de suelo que se hicieron antes de la aplicación de enmiendas, una vez retirados los lodos. Los datos obtenidos resultaron muy interesantes ya que sirvieron para demostrar que el nivel de contaminación de la capa superficial (unos 20 cm) fue más alto tras la limpieza que antes de la misma (debido al enterrado de lodos por parte de la maquinaria pesada), sin que un aporte potencial de elementos traza ajeno a los lodos (en composts y demás enmiendas) pudiera haber alterado ligeramente los resultados (además de cambios de densidad aparente por la adición de materia orgánica). En estos muestreos era incuestionable que todo metal procedía exclusivamente de los lodos.

Durante esta fase, el IGME realizó un exhaustivo muestreo de suelos en 62 estaciones, desde la balsa minera hasta la represa que contuvo las aguas en Entremuros (Alonso et al., 2001). Comparando los resultados con los obtenidos para el establecimiento del fondo geoquímico de los suelos del Guadiamar (IGME, 1998; Alonso et al., 2001), se pudo comprobar que elementos como As, Cu, Pb y Zn experimentaron incrementos de 3 a 6 veces en relación con el fondo geoquímico (Zn>Pb>As>Cu), siendo la transgresión del As la más acusada respecto a normativas internacionales, incluidos los límites establecidos por la propia Junta de Andalucía (Alonso et al., 2001). Se concluyó que aunque la retirada de los lodos fue muy exitosa, no se pudo evitar un ‘acusado’ (palabra textual) enriquecimiento del suelo *en elementos que pudieran llegar a ser perjudiciales para los ecosistemas y la salud humana*. Según Cabrera (2000), la concentración de lodo enterrado representaría valores puntuales comprendidos entre 0.5 y 1.5 % en peso, en los 10 cm superficiales de suelo. Domènech et al. (2002) consideraron como límite superior para esta concentración el de 5%.

En ninguno de estos muestreos e informes técnicos se hizo alusión explícita al enriquecimiento de los suelos en metales tras la retirada de lodos, respecto a la situación previa (suelos cubiertos por la capa de lodos). Sólo en los trabajos de Nagel et al (2003) y Cabrera et al. (2008a,b) se menciona este hecho. En casos extremos, se registraron concentraciones puntuales ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de 161 (As), 3.10 (Cd), 367 (Pb) y 687 (Zn) muy superiores a los valores medios que se habían obtenido para estos elementos antes de la retirada de los lodos: 31.8 (As), 1.02 (Cd), 118 (Pb) y 310 (Zn) (profundidad considerada, 0-20 cm).

Lo que sí se expuso en la generalidad de informes técnicos, y en diversos trabajos específicos realizados en parcelas experimentales, fue la consistente irregularidad de la contaminación residual que permaneció en la zona. En el trabajo de Burgos et al. (2006), realizado en una gran parcela experimental en la que únicamente se retiraron los lodos (área de 'El Vicario'), reservada para trabajos de investigación, se comprobó la enorme variabilidad espacial de variables como pH, y elementos abundantes en los lodos, S, As y Pb, cuyos coeficientes de variación alcanzaron valores de 34.2%, 66%, 48.8% y 45.9% respectivamente. La variabilidad fue todavía más alta para las concentraciones disponibles (extraídos con EDTA 0.05 M) y solubles ( $\text{CaCl}_2$  0.01 M), caracterizadas por una fuerte dependencia espacial (geoestadística) consecuencia de la distribución tan irregular de las 'manchas' de lodo en distancias de tan sólo unos pocos metros.

Nueve meses después del accidente (febrero de 1999) y tres después de finalizar la retirada de lodos (16 de diciembre) Galán et al. (2002) realizaron un muestreo extensivo en una amplia zona agrícola en las cercanías del Vado del Quema, en las que se tomaron muestras superficiales de suelo (0-25 cm) y algunas en profundidad (25-50 cm), estas últimas más cercanas al cauce, pero sin especificar la distancia al mismo. Aunque los autores indicaron en el título del trabajo que el muestreo se realizó tras la retirada de los lodos, debieron quedar zonas sin limpiar, puesto que también analizaron muestras de lodo. Tampoco especificaron si se ya se había realizado alguna adición de enmiendas, circunstancia poco probable.

Además de una importante contaminación residual, estos autores hicieron alusión a una consistente migración de metales en profundidad (25-50 cm) en puntos cercanos al cauce, aunque las concentraciones mayores se registraron en superficie (0-25 cm, en  $\text{mg kg}^{-1}$ , hasta 196 de As, 4 de Cd, 655 de Pb y 1041 de Zn), datos corroborados

posteriormente por Domínguez et al. (2016) en un muestreo sistemático a lo largo de toda la cuenca de los ríos Agrio y Guadamar, donde sí se especificó que el muestreo se realizó tanto en el propio cauce, como a 2-3 m del mismo y en la llanura aluvial, a unos 20 m del cauce.

Galán et al. (2002) destacaron la posible eco-toxicidad del As en la mayoría de las zonas muestreadas, cuyas concentraciones superaron los límites de intervención propuestos por Aguilar et al. (1999), así como la presencia de dos asociaciones de elementos traza de distinto comportamiento geoquímico, As-Pb-Hg-Sb y Cu-Zn-Cd, los cuatro primeros retenidos preferencialmente en superficie y los tres últimos lixiviados hacia mayor profundidad.

También cabe destacar los muestreos realizados por Aguilar et al. (2004) durante los años 1998, 1999 y 2001 (total de 100 puntos a lo largo de las cuencas de los ríos Agrio y Guadamar), el primero de ellos justo después de la retirada de lodos y antes de la aplicación de enmiendas. El estudio permitió constatar la eficacia de la aplicación de enmiendas para la retención de metales (muestreos de 1999 y 2001), aunque menos efectivas en el caso del As. En 2001, ya con las enmiendas incorporadas, casi nunca se superaron los límites de metales permitidos para áreas naturales (en  $\text{mg kg}^{-1}$ , 1000 para Pb y Zn, 500 para Cu y 15 para Cd). Sin embargo un 55% de las muestras todavía superaron el límite establecido para el As ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Durante esta fase también cabe destacar el estudio de suelos realizado por Kemper y Sommer (2002) en el que además de técnicas analíticas tradicionales aplicaron técnicas de espectroscopia de reflectancia. En general, los resultados de estos trabajos corroboraron los mencionados anteriormente, esto es, la existencia de una contaminación residual de distribución espacial muy irregular.

### *2.3.2. Estudios realizados tras la aplicación de enmiendas*

Una vez aplicadas las enmiendas fueron muy numerosos los muestreos de suelos y vegetación efectuados hasta nuestros días, algunos de ellos realizados inmediatamente tras su aplicación, como el que se acaba de mencionar (Aguilar et al., 2004). Ordóñez et al., (2005) y Vanderlinden et al. (2006), pudieron comprobar la eficacia de enmiendas como la espuma azucarera para corregir la acidez generada por los lodos piríticos, en diversos muestreos realizados entre junio de 1999 y marzo de 2002. Estos autores

aconsejaron su aplicación durante la estación fría y húmeda, con antelación a la posterior oxidación de la pirita y otros sulfuros metálicos. Mayor información sobre el efecto de las enmiendas se recoge en el apartado 2.3.2.1.

En general, todos ellos corroboraron las conclusiones a las que se llegó en los informes técnicos y trabajos antes mencionados, relativas a la existencia de una contaminación residual de distribución muy irregular a lo largo de toda la zona afectada, además de evidenciar la eficacia de las enmiendas para la recuperación de los suelos y fijación de metales, aunque, como se discutirá más adelante, las mejoras surtieron efecto fundamentalmente en la llanura aluvial. En cauces y márgenes, donde tanto la limpieza como la aplicación de enmiendas fue difícil, cuando no imposible, la situación no resultó tan halagüeña (Domínguez et al., 2016).

Los muestreos de suelos se realizaron bien mediante transectos a lo largo de ambas cuencas (ríos Agrío y Guadiamar), bien en puntos concretos de las mismas, en algunos de los cuales se habían establecido parcelas experimentales para estudiar la evolución de la contaminación residual existente. En el primer caso, podríamos destacar los muestreos realizados por Domínguez Núñez (2004), Kraus y Wiegand (2006) y más recientemente Alegre (2014) y Domínguez et al. (2016).

Estos últimos trabajos corroboraron los resultados ya reflejados por Nagel et al. (2003) y Cabrera et al. (2008a,b) respecto a la mayor contaminación residual detectada tras la retirada de lodos, debido a su enterrado parcial por la maquinaria pesada. La Tabla 3 recoge algunos ejemplos.

También se puso en evidencia la situación más crítica existente en lo que el gobierno regional definió como tramo norte, desde la mina hasta el puente de las Doblas (CMA, 2001), donde la mayor abundancia de suelos ácidos potenció la solubilización de metales. Además, la concentración de metales en los lodos era mayor en este tramo, donde fueron sedimentando las partículas de pirita, debido a su mayor densidad respecto a la de otros componentes del vertido (Gallart et al., 1999; Cabrera et al., 2008b).

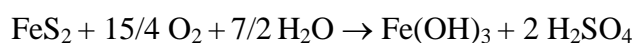
A pesar de la aplicación de enmiendas, la acumulación de lodo residual fue tan acusada en algunos puntos concretos que todavía hoy aparecen pequeños rodales totalmente desnudos de vegetación, las llamadas ‘calvas’, donde la ausencia de carbonatos alcalino-térreos (se trata de suelos ácidos) impide la neutralización de la

fuerte acidez generada por los procesos de oxido-reducción periódicos de los lodos piríticos.

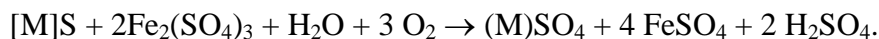
Tabla 3. Concentración de elementos traza ( $\text{mg kg}^{-1}$ , media  $\pm$  DE) en suelos muestreados en 1998 (Cabrera et al., 1999) y 2002 (Domínguez Núñez, 2004). Adaptado de Cabrera et al. (2008b).

Elemento	Año	Concentración	Intervalo
As	1998	86.8	
	2002	$153 \pm 121$	11.7 - 595
Cd	1998	1.86	
	2002	$4.44 \pm 1.91$	1.23 - 7.67
Cu	1998	98.8	
	2002	$155 \pm 93$	12.7 - 443
Pb	1998	263	
	2002	$321 \pm 293$	8 - 1556

Efectivamente, los lodos piríticos expuestos a la humedad y oxígeno atmosférico, y a la acción bacteriana (por ejemplo, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*), experimentan una serie de reacciones de oxidación e hidrólisis que acaban generando ácido sulfúrico y sulfatos metálicos móviles (ver Fig. 2). Las reacciones serían (Burgos et al., 2013):



con la producción de 4 moles de  $\text{H}^+$  por mol de  $\text{FeS}_2$  (pirita), y reacciones secundarias entre los productos de degradación de la pirita y sulfuros asociados, con la aparición de sulfatos metálicos solubles mediante una serie de reacciones que podrían esquematizarse según ([M]S, sulfuro metálico):



Ordóñez-Fernández et al. (2007) fueron los primeros en realizar un estudio exhaustivo de estas calvas en un área de una 9 ha en las que se seleccionaron 14 puntos que fueron muestreados durante 24 meses entre los años 2003 y 2005. Estos autores evidenciaron un consistente lixiviado de metales hasta 80 cm de profundidad, especialmente en los suelos más arenosos, con la aparición de concentraciones muy altas de Fe y Mn disponibles (hasta  $4000 \text{ mg kg}^{-1}$  el Fe extraíble) y una fuerte acidificación superficial (pH próximo a 2.5). Todo ello podía comprometer la calidad de las aguas subterráneas y superficiales.

Los autores resaltaron la importancia de ajustar adecuadamente las dosis de enmiendas calizas en estas zonas, donde cantidades insuficientes no evitarían una excesiva acidificación y cantidades excesivas generarían un gasto inútil, además de afectar a la microbiota del suelo. Dosis de caliza superiores a  $3.4 \text{ kg m}^{-2}$  no consiguieron elevar el pH por encima de 6.5 en aquellos puntos más contaminados y acidificados (Ordóñez et al., 2005).

Este tipo de ‘calvas’ no vegetadas predomina en el tramo norte del Corredor Verde del Guadiamar, donde son frecuentes los suelos ácidos y donde, según se ha comentado anteriormente, se depositaron principalmente las partículas de pirita debido a su mayor densidad. Según Martín Peinado et al. (2015) suponen aproximadamente un 7% en este tramo. Sin embargo, en el tramo sur (Alegre, 2014) son muy poco frecuentes, debido al carácter calcáreo de los suelos. Incluso en el tramo norte las calvas podrían llegar a ser colonizadas por vegetación espontánea, como se ha comprobado en parcelas experimentales de ‘El Vicario’ (Pérez de Mora et al., 2011).



*Fig 5. Remoción de la capa superficial de una costra en el Corredor Verde del Guadiamar (tramo norte), para facilitar una potencial colonización vegetal, que no se produjo (tres años de seguimiento). Fotografía J.M.Murillo*



Mediante análisis multivariante, se ha podido comprobar que aunque la estructura de los suelos de las calvas está más deteriorada que la de los suelos vegetados circundantes, las variables pH, concentraciones de S (total y soluble, elemento mayoritario del vertido) Al, Mn y Zn, y K y C orgánico soluble (fertilidad química) fueron más determinantes a la hora de diferenciar ambos suelos, desnudos y vegetados, que variables físicas, como el índice de agregación (Cabrera et al., 2015). La remoción de una posible costra que hubiera dificultado la colonización (germinación) vegetal de estas calvas no supuso mejora alguna en este sentido (Fig. 5). En consecuencia, estos investigadores aconsejaron la necesidad de replantear nuevas medidas correctoras en la llanura aluvial del tramo norte del Corredor, donde la adición de enmiendas aparece de nuevo como la alternativa más viable para corregir la acidez existente (Alegre, 2014; Domínguez et al., 2016).

En estos suelos desnudos se han registrado concentraciones muy altas de S (hasta 3 %), As (superiores a 300 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (superiores a 800 mg kg<sup>-1</sup>) y de otros elementos traza, fruto de la elevada presencia en ellos de lodo residual. Situación similar a la detectada por Alegre (2014) y Domínguez et al. (2016) en los taludes de ambos ríos, Agrio y Guadamar, donde debido a las dificultades de acceso no se pudo retirar adecuadamente el lodo acumulado. Para estos estudios (Alegre, 2014; Domínguez et al., 2016) fueron seleccionados 20 puntos a lo largo de ambas cuencas, en cada uno de los cuales se tomaron muestras de suelo (0-20 cm de profundidad) en el propio talud, cercanías del talud (2-3m del talud) y llanura aluvial (20 m del talud). La mitad de puntos se ubicaron en el tramo norte, y la otra mitad en el tramo sur.

En el tramo norte se registraron concentraciones de S muy altas en los taludes, con un máximo puntual de casi 9 %, siendo ya más bajas en el tramo sur (máximo de 1.1 %). La mayor acidez del tramo norte ocasionó concentraciones solubles de elementos traza extremadamente altas, hasta (mg kg<sup>-1</sup>) 7122 de S, 1623 de Al, 0.87 de Cd, 34.8 de Pb, entre otros ejemplos, concentraciones que posiblemente no son toleradas por la mayoría de las plantas. En el tramo sur, así como en la llanura aluvial de toda la zona muestreada, las concentraciones de elementos traza fueron mucho menores (hasta dos órdenes de magnitud en muchas ocasiones). La Fig. 6 muestra claramente esta situación.



*Fig. 6. Presencia de lodo en los taludes de los ríos Agrío y Guadamar (fotografías J.M. Murillo)*

### *2.3.2.1. Aplicación de enmiendas: efecto sobre elementos traza, fertilidad, vegetación y biología del suelo*

La aplicación de distintas enmiendas para la recuperación de suelos, iniciada tras la retirada de la capa de lodos (Antón-Pacheco et al., 2001; Alonso et al., 2001) resultó fundamental para el inmediato establecimiento de una cubierta vegetal en toda la llanura aluvial, salvo en los puntos excesivamente acidificados que se acaban de comentar. Para ello tuvo especial relevancia la recuperación de la fertilidad, y actividad biológica, de la capa superficial de los suelos, seriamente afectada por la presencia de los lodos piríticos remanentes.

Los primeros estudios realizados por Hinojosa et al. (2004 a, b) y Carreira et al. (2008) pusieron en evidencia el efecto positivo que habían tenido las medidas de recuperación sobre la biología del suelo, analizada en función de diversas actividades enzimáticas y ensayos de incubación (respiración, nitrificación). Las actividades enzimáticas fosfatasa ácida,  $\beta$ -glucosidasa y ureasa fueron las que mejor discriminaron distintos niveles de contaminación de los suelos. En general, se produjo una correlación negativa entre enzimas y elementos traza solubles (Cd, Cu y Zn) pero positiva con el pH, que a su vez presentó una correlación negativa con los elementos solubles. La influencia parcial de cada variable (acidez, solubilidad) no pudo concretarse.

También resultó interesante comprobar cómo el tipo de vegetación (árboles adultos, eucalipto, encina, y especialmente taraje) y la presencia de restos vegetales potenciaron significativamente las actividades enzimáticas. Como cabía esperar, en puntos particularmente erosionados, como las 'calvas' descritas anteriormente, la actividad biológica fue prácticamente nula.

Ahora bien, no se dispone de una información detallada del tipo de enmiendas y dosis aplicadas durante los trabajos iniciales de recuperación de suelos realizados por el gobierno autonómico (Consejería de Medio Ambiente). Antón-Pacheco et al. (2001) especificaron que fueron seleccionados tres tipos de enmiendas: i) correctivos para la acidez, habiéndose seleccionado entre otros productos la espuma de azucareras, aconsejándose su aplicación en dosis de 20, 30 y 50 t ha<sup>-1</sup> según el grado de contaminación de los suelos, ii) tratamiento inorgánico para la estabilización del As, para lo que se aconsejó la utilización de suelos rojos con alto contenido en óxidos de hierro amorfo en dosis de 500, 700 y 900 t ha<sup>-1</sup>, según la concentración de As en los

suelos y iii) tratamiento con materia orgánica para recuperar la fertilidad de los suelos. En este último caso los autores no especifican el tipo de enmienda y dosis aconsejadas.

Por el contrario, si se cuenta con una información exhaustiva sobre la eficacia de diversas enmiendas (composición y dosis conocidas) para la fijación de elementos traza, crecimiento de las plantas y biología del suelo, información derivada de experimentos controlados realizados en campo (parcelas experimentales de 'El Vicario', Fig. 7), en contenedores (semi-campo), en ensayos de incubación y en ensayos de laboratorio. También cabe destacar los trabajos de Ordóñez et al., (2005) y Vanderlinden et al. (2006) en parcelas aledañas a las de 'El Vicario'.

En las parcelas experimentales de 'El Vicario' se utilizaron enmiendas de distinta naturaleza, concretamente: composts de biosólidos, composts urbanos, leonardita, alperujo, estiércol de vaca, hojarasca (enmiendas orgánicas), caliza y espuma de azucarera (inorgánicas), así como distintas combinaciones entre enmiendas orgánicas e inorgánicas. Dosis de hasta  $64 \text{ t ha}^{-1}$  de caliza fueron aplicadas en el caso de suelos fuertemente acidificados (Clemente et al., 2006).



*Fig. 7. Parcelas experimentales de 'El Vicario', 'calva' no vegetada sin enmendar (primer plano) y parcela enmendada cubierta de vegetación (segundo plano). Fotografía E. Madejón.*

Las enmiendas orgánicas, composts y en especial la espuma de azucarera, resultaron especialmente efectivas para aumentar el pH del suelo (corregir la acidez) e incrementar

el contenido de carbono orgánico y soluble de los suelos, al tiempo reducían la extractabilidad de los elementos traza más solubles (Cd, Cu y Zn) con  $\text{CaCl}_2$  0.01 M (Clemente et al., 2003; Pérez de Mora et al., 2006a; Madejón et al., 2006b, 2009a; Burgos et al., 2010). Lógicamente, también se reducía consistentemente el lixiviado de estos elementos a través el suelo (Pérez de Mora et al., 2007) y disminuía su concentración en los tejidos vegetales. La duración de su eficacia dependía del tipo de enmienda, y de cada elemento en particular, siendo especialmente duradera en el caso de la espuma de azucarera (Pérez de Mora et al., 2011; Xiong et al., 2015). Las enmiendas orgánicas requerían por lo general más de una aplicación (Madejón et al., 2010a).

La eficacia de las enmiendas para reducir la concentración de metales en planta fue especialmente acusada tras el primer año de aplicación (Pérez de Mora et al., 2006b), disminuyendo en años sucesivos, lo que se atribuyó a la progresiva recuperación que iba experimentando el pH. En general, las enmiendas tuvieron un efecto muy positivo sobre la biología del suelo, con aumentos muy significativos del carbono de la biomasa microbiana (Clemente et al., 2006) y actividades enzimáticas aril-sulfatasa, deshidrogenasa,  $\beta$ -glucosidasa y proteasa (Madejón et al., 2009b; Mora et al., 2005; Pérez de Mora et al., 2006c).

En estudios recientes también se ha analizado el efecto sobre la calidad del suelo, tanto de la hojarasca de especies de ribera, acumuladoras de metales (Cd y Zn) (Madejón et al., 2004), como de su propio sistema radical. Los estudios se efectuaron en condiciones de campo, contenedores y en experimentos de incubación bajo condiciones controladas, siendo el álamo blanco la especie elegida. Preocupaba el hecho de que la hojarasca de este tipo de árboles (sauces y álamos, Salicáceas), con concentraciones altas de metales como Cd y Zn, pudiera afectar negativamente a la calidad de los suelos (Fig. 8).

Sin embargo, los trabajos realizados permitieron concluir que a pesar de la adición de metales al suelo, la incorporación de materia orgánica a través de la hojarasca resultaba más beneficiosa que la retirada de la misma, por sus efectos positivos sobre parámetros relacionados con el ciclo del carbono (Madejón et al., 2012a).

Se comprobó que la adición de hojarasca no aumentó las concentraciones totales de Cd y Zn en el suelo (Ciadamidaro et al., 2014a); por el contrario, la adición de materia

orgánica procedente de la misma, y de los exudados radicales, aumentó el pH en el caso de suelos ácidos, así como los niveles de diversas variables relacionadas con la calidad del suelo, como carbono orgánico y soluble, carbono de la biomasa microbiana y actividades enzimáticas (proteasa,  $\beta$ -glucosidasa) y potencial de nitrificación, entre otros (Ciadamidaro et al., 2014b,c). Además, la presencia de elementos traza no afectó al crecimiento de esta especie (Ciadamidaro et al., 2013).



*Fig.8. La defoliación de salicáceas (*Populus alba* L., en este caso) genera una densa capa de hojarasca cargada de metales (Cd y Zn) (Fotografía P. Madejón).*

En general, los estudios de suelos reflejaron que, a día de hoy, la situación de la llanura aluvial está suficientemente estabilizada, fruto de las medidas correctoras que se tomaron en su día (Martín Peinado et al., 2015, Domínguez et al., 2016). Desde un punto de vista estrictamente geológico y legislativo, el As sería el elemento más problemático, en el sentido de que su concentración total supera con frecuencia el límite de intervención de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  para parques naturales (Martín Peinado et al., 2015) y por supuesto el de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  que establecieron Aguilar et al. (1999) para suelos andaluces. Esta situación se da sobre todo en los suelos desnudos de las ‘calvas’ y en los taludes de ambos ríos (Agrio y Guadiamar), donde la limpieza resultó menos efectiva.

Sin embargo, desde un punto de vista ecosistémico, diversos autores consideran que en la actualidad el elemento más problemático sería el Cd, por su ubicuidad, movilidad

y toxicidad potencial (Pérez de Mora et al., 2010; Madejón et al., 2012b) aspecto que, según veremos en el apartado siguiente, lo refleja fielmente la vegetación.

#### **2.4. Vegetación: cultivos experimentales, herbáceas autóctonas y plantas leñosas (autéctonas y forestadas).**

##### *2.4.1. Cultivos experimentales*

Una vez finalizadas las labores de limpieza de suelos y aplicación de enmiendas, y antes de que el gobierno regional prohibiera cualquier actividad agrícola en la zona (con el fin de forestar todo el área y establecer el Paisaje Protegido Corredor Verde del Guadiamar), se ensayaron diversos cultivos con carácter experimental para calibrar su capacidad de fitoextracción.

Aunque la fitoextracción (acumulación de elementos traza en tejidos aéreos de plantas con elevada capacidad de extracción) se ha propuesto frecuentemente como técnica de bajo coste, útil para la recuperación de suelos contaminados (Salt et al., 1995; Lasat, 2002), su viabilidad para grandes áreas, como sería el Corredor Verde del Guadiamar, ha sido cuestionada por diversos autores (Van der Lelie et al., 2001; Robinson et al., 2009). Realmente, los primeros ensayos realizados con Brassicas (*Brassica napus* L., *B. carinata* A. Braun, *B. juncea* L., Czern. & Coss.) sólo demostraron cierta capacidad para extraer metales, especialmente Zn (Del Río et al., 2000; Soriano and Fereres, 2003; Clemente et al., 2005), además de una incompleta adaptación al medio e inviabilidad de siembra masiva en todo el área. La posibilidad de utilizar estas plantas fue rápidamente descartada.

La capacidad fitoextractora de otros cultivos, como cebada, triticale, girasol, *Lupinus* fue aún menor (Soriano and Fereres, 2003; Madejón et al., 2003a; Vázquez et al., 2006), por lo que fueron desestimados en este sentido, independientemente de que algunos podrían haber resultado eficaces para la fitoestabilización de los suelos (ej. *Lupinus albus* L. cv. Marta, capaz de acumular As y Cd en raíces y elevar el pH del suelo) o como cultivos de uso industrial (ej. girasol; Madejón et al., 2003a; Chigbo and Batty, 2013).

Una vez desestimada la técnica de fitoextracción y prohibida toda actividad agrícola, los estudios de plantas se centraron en la vegetación autóctona, herbácea y leñosa, por la incidencia que pudiera tener sobre la alimentación de los herbívoros de la zona,

herbáceas especialmente, aunque también los frutos y las hojas de diversas leñosas merecieron especial atención. Las leñosas forestadas se muestrearon a lo largo de los primeros 40 km del Corredor Verde del Guadiamar, desde la mina hasta ‘Entremuros’, incluyendo algunos km al norte de la mina que no fueron afectados por el vertido (a modo de control).

#### 2.4.2. *Herbáceas autóctonas*

La primera monitorización de especies herbáceas fue realizada por Del Río et al. (2002), quienes analizaron las concentraciones de As y metales pesados en 99 especies pertenecientes a 23 familias entre los meses de octubre de 1998 (6 meses después del accidente) y abril de 2000 (dos años después). En algunas especies se detectaron concentraciones muy altas de algunos elementos, hasta ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) 120 de As, 152 de Cu, 450 de Pb and 1138 de Zn en los tejidos de *Amaranthus blitoides* (Amaranthaceae) y 9.7 de Cd en *Chamaemelum fuscatum* (Asteraceae), valores todos ellos por encima de los niveles críticos tolerados por la mayoría de herbívoros.

Las concentraciones de As y metales en especies frecuentes en la dieta animal, de familias como Fabaceae (*Lupinus*, *Scorpiurus*, *Medicago*, *Trifolium*), Poaceae (*Cynodon*, *Bromus*, *Lolium*, *Phalaris*, *Sorghum*) y Plantaginaceae (*Plantago*) resultaron más bajas, aunque todavía superando en ocasiones los niveles críticos tolerados por herbívoros. En la grama (*Cynodon dactylon* L.) se alcanzaron concentraciones de hasta 79 y 40  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb y As, respectivamente (Del Río et al., 2002). Todo ello justificaba la prohibición del pastoreo en el área afectada.

Madejón et al. (2001, 2002) analizaron en detalle dos herbáceas frecuentes en la zona, *Cynodon dactylon* y *Sorghum halepense*, 18 meses después del accidente. Las plantas se recolectaron en suelos no contaminados, colindantes al Corredor, suelos recuperados (enmendados) y suelos no recuperados (parcelas experimentales valladas donde no se retiró el lodo). Estos últimos suelos daban idea del nivel de contaminación que hubiera tenido la hierba en el caso de no se hubiese efectuado ninguna labor de limpieza y recuperación en toda la zona (Fig. 9).





Fig. 9. Grama (*Cynodon dactylon*) sobre suelo no recuperado ni enmendado (Fotografía T. Marañón, octubre 1999).

En este estudio se analizaron tanto tejidos descontaminados mediante lavado como tejidos sin descontaminar, tal y como los consumiría los herbívoros. En general, los resultados obtenidos corroboraron la idoneidad de las medidas de recuperación que fueron adoptadas en su día. En los suelos sin recuperar las concentraciones de As, Cd, Fe y Pb en los tejidos de *Cynodon* sin descontaminar, 168, 2.2, 8328 y 270 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, resultaron claramente tóxicas. En los suelos recuperados fueron más bajas, aunque todavía problemáticas, especialmente las de Cd y Pb. Posiblemente, este fue uno de los primeros trabajos que se hizo eco de la problemática que representaba un elemento como el Cd, de movilidad comparativamente alta en la zona afectada.

Esta especie, *Cynodon dactylon* (L.) Pers. var. *affinis* (Caro y Sánchez) Romero Zarco (‘pasto de Bermuda’), fue analizada de nuevo tres años después del accidente (Madejón et al., 2006c). En general, las concentraciones de elementos traza (ET) resultaron menores que en el primer muestreo, tanto en tejidos descontaminados como sin descontaminar. En los suelos recuperados, la mayoría de ET fueron ya del mismo orden que los obtenidos en suelos no contaminados, hecho que reflejaba de nuevo la idoneidad de las medidas adoptadas inicialmente, medidas que facilitaron una progresiva estabilización de la contaminación residual de la zona.

En este trabajo ya hizo alusión a la existencia de una mayor contaminación en las proximidades del cauce del río, donde no pudo retirarse el lodo con la misma eficacia que en la llanura aluvial, aspecto estudiado posteriormente con mayor profundidad por

Alegre (2014) y Domínguez et al. (2016). Madejón et al. (2006c) comprobaron que las plantas recolectadas cerca del cauce alcanzaron concentraciones de ET mucho mayores que las procedentes de la llanura aluvial, hasta el punto de ser claramente excesivas para consumo animal. De nuevo se hizo alusión a la problemática del Cd, aspecto negativo, aunque, por otro lado, también se reflejó la reducida disponibilidad del Tl en estos suelos (elemento altamente tóxico), aspecto muy positivo. Domènech et al. (2002) ya habían indicado que el Tl es un elemento que queda fuertemente retenido en la fracción de jarosita que se forma tras la oxidación de sulfuros.

Sólo algunas especies de la familia Brassicaceae (concretamente *Hirschfeldia incana* y *Diplotaxis catholica*) mostraron una capacidad comparativamente alta para acumular Tl, capacidad influenciada notablemente por la humedad del suelo. En un año seco (precipitación de 219 mm durante la estación de crecimiento, septiembre-mayo de 2005), el Tl fue el único elemento traza cuya concentración superó el nivel considerado normal en plantas superiores, que para este elemento sería de 0.05 mg kg<sup>-1</sup> (Adriano, 2001). Las concentraciones más altas de Tl se registraron en las flores (máximo puntual de 5 mg kg<sup>-1</sup>) y frutos (3.8 mg kg<sup>-1</sup>) de *H. incana* (Madejón et al., 2007). Las concentraciones de otros elementos traza resultaron razonablemente bajas, p. ej. valores medios de 1.79 mg As kg<sup>-1</sup> en las hojas de *D. catholica* y de 0.85 mg Cd kg<sup>-1</sup> en las hojas de ambas especies. En tallos, flores y frutos fueron todavía más bajas.

Por el contrario, en el año anterior, muy húmedo (precipitación de 703 mm durante el periodo de crecimiento), las concentraciones de elementos traza en herbáceas fueron considerablemente mayores. La concentración media de Tl en las flores de *H. incana* fue de 34.5 mg kg<sup>-1</sup> con un máximo de 46.5 mg kg<sup>-1</sup>. En otras plantas también se registraron concentraciones altas de diversos elementos, p. ej., valores máximos puntuales de 10 (As) y 23 (Pb) mg kg<sup>-1</sup> en hojas y 23 (As) y 47.5 (Pb) mg kg<sup>-1</sup> en espigas de *Plantago lanceolata*, y 5.13 mg kg<sup>-1</sup> de Cd en hojas de *Raphanus raphanistrum* (Madejón et al., 2005a). Concentraciones como la de Pb en espigas de *Plantago* y Cd en hojas de *Raphanus* serían claramente excesivas para consumo animal (Chaney, 1989).

Estos resultados aconsejaban examinar la concentración de elementos traza en la dieta que pudieran consumir los herbívoros de la zona. Aunque el pastoreo estaba prohibido, el Gobierno Regional se planteó la posibilidad de controlar los exuberantes

pastizales del Corredor Verde (antiguos suelos agrícolas, periódicamente fertilizados en su mayoría) mediante el pastoreo con caballos, con la condición de que bajo ningún concepto se destinaran a consumo humano.

Esta práctica resultaba atractiva teniendo en cuenta que el desbroce de los herbazales con maquinaria resultaba muy costoso, generaba gases con efecto invernadero y en ocasiones perjudicaba a muchos de los plantones forestados (aunque también los caballos podían descortezar determinados plantones). Al mismo tiempo se resolvía el problema que generaba la presión ejercida por particulares para la utilización de estos pastos, que suponían un riesgo potencial de incendios una vez secos. Se trataba además de una práctica que entraba en los objetivos conservacionistas de la UE, que contempla el pastoreo con vacuno, ovejas y caballos como medio de mantener áreas de pastos permanentes y fauna asociada (Menard et al., 2002).

Madejón et al. (2009c, 2012b) realizaron un estudio exhaustivo de la dieta potencial que podrían consumir los caballos en el Corredor Verde del Guadiamar (actualmente bajo el control de la Sociedad Guadiamar Equina, que garantiza su uso exclusivo para recreo). Estos trabajos volvieron a poner en evidencia la notable estabilización de la contaminación residual por metales y metaloides de la llanura aluvial, reflejada por la elevada biomasa que alcanzaban los pastos de muchas zonas, superior incluso a la de zonas colindantes no contaminadas, crecimiento que conducía a una notable dilución en primavera de las ya de por sí moderadas concentraciones iniciales de elementos traza (concentraciones otoñales).

Los caballos son animales que prefieren dietas a base de gramíneas, las cuales suelen pastorear casi a ras de suelo (Menard et al., 2002). En este tipo de dieta, las concentraciones de elementos traza resultaron muy moderadas, perfectamente asumibles para este tipo de ganado. Uno de los elementos más móviles, el Cd, rara vez superaba el  $\text{mg kg}^{-1}$  de materia seca, lo que suponía ingestas muy por debajo de los 200  $\mu\text{g}$  por kg de peso y día, máximo nivel tolerado por équidos (NRC, 2005).

Sólo un consumo preferencial de otras plantas, por ej. compuestas, podría suponer concentraciones de Cd menos permisivas en la dieta, del orden de 3 ó 4  $\text{mg kg}^{-1}$ , concentraciones que ya podrían resultar excesivas bajo ciertas condiciones (edad, peso, estado de salud), aunque todavía hoy día existe mucha controversia respecto a la tolerancia al Cd de distintos animales (NRC, 2005). Lo que sí se descartó de forma

absoluta fue la existencia de toxicidad inmediata debida al Cd (efectos muy nocivos a corto plazo derivados del consumo de estos pastos) o cualquiera de los restantes elementos traza potencialmente tóxicos, sin que, por otra parte, pudieran preverse efectos crónicos a largo plazo. El adecuado contenido en nutrientes esenciales de estos pastos podría mitigar en muchos casos el efecto negativo que pudieran tener los elementos potencialmente tóxicos (Madejón et al., 2010b).

Más que el consumo de los pastos en sí, lo que realmente preocupaba era el posible consumo de suelo, contaminado, adherido a la hierba joven, en desarrollo, teniendo en cuenta que según se ha indicado, el caballo puede pastorear casi a ras de suelo. En estas circunstancias el animal puede ingerir suelo directamente, además del adherido al pasto (Fig. 10). De ahí que se aconsejara evitar en lo posible el pastoreo en el Corredor Verde durante el periodo otoño-invernal, cuando todavía los pastos no están desarrollados.



*Fig. 10. Pastoreo con caballos en el Corredor Verde del Guadamar. Se observa al fondo la balsa siniestrada. El consumo de pastos incipientes puede facilitar la ingestión de suelo contaminado (Fotografía J.M. Murillo).*

La progresiva estabilización de la contaminación residual presente en el Corredor, incluso en buena parte de los suelos que no fueron limpiados ni enmendados (parcelas valladas con carácter experimental, Fig. 11), quedó reflejada en el estudio realizado por Burgos et al. (2013), quienes analizaron en el año 2011 tres plantas herbáceas que

crecían en una de estas parcelas valladas: *Poa annua*, *Medicago truncatula* y *Plantago lagopus*.



Fig. 11. Vista panorámica de una parcela experimental sin limpiar (a) y detalle de una de sus zonas más vegetadas (b). (Fotografías J.M. Murillo, abril 2013).

Se comprobó que las tres especies alcanzaron concentraciones de nutrientes del mismo orden (e incluso ligeramente mayores de N y K) que las que tenían en suelos circundantes, que fueron limpiados y enmendados. Las concentraciones de elementos traza resultaron lógicamente algo mayores en los suelos cubiertos de lodo, pero sin que las diferencias fueran significativas y siempre dentro de límites considerados normales en plantas superiores y muy por debajo de los máximos tolerables para el ganado. Las concentraciones medias más altas de As ( $1.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y Pb ( $2.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) correspondieron a *Medicago* y las de Cd ( $0.45 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y Zn ( $50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a *Poa*.

La Fig. 11 muestra cómo la parcela de lodos (vallada) está siendo progresivamente colonizada por un denso tapiz vegetal, que no tiene nada que ver con la situación inicial (Fig. 9). Vázquez et al. (2011) también pusieron en evidencia la capacidad natural de recuperación de los suelos afectados en experimentos realizados en las parcelas experimentales de ‘El Vicario’.

Podría argumentarse que todo el Corredor hubiera sido colonizado de la misma forma, sin necesidad de las costosas medidas de recuperación que se llevaron a cabo. Argumento que no se sostiene, puesto que hubiera sido impensable haber dejado una gruesa franja de lodos piríticos (de casi un km de anchura y varios cm de espesor) cubriendo los suelos a lo largo de 40 km, con los problemas de contaminación y salubridad que ello hubiera supuesto. Además del grave riesgo de contaminación de aguas subterráneas que habría generado la no retirada de los lodos (Burgos et al., 2013).

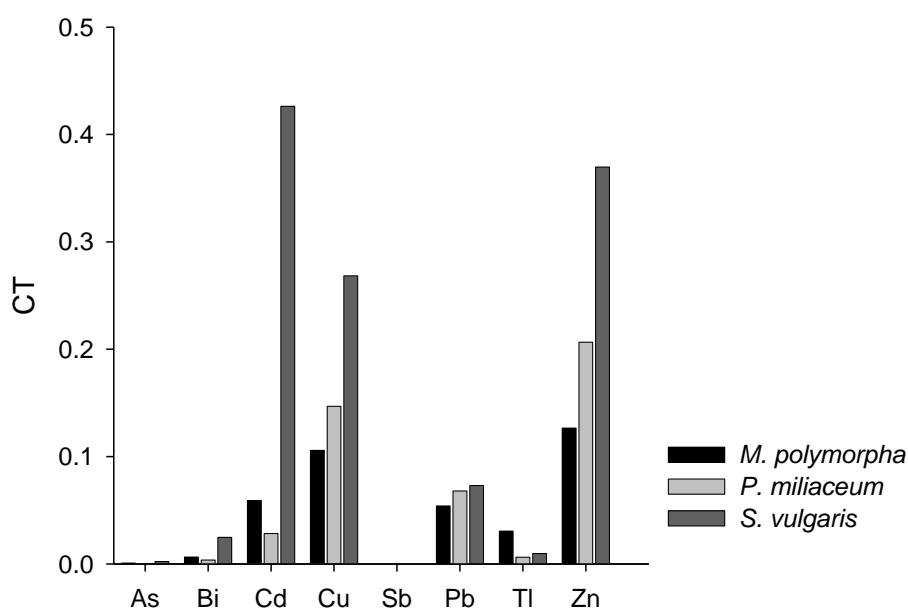


Fig. 12. Coeficientes de transferencia (CT,  $[metal]_{planta} / [metal]_{suelo}$ ) en tres especies representativas del Corredor Verde del Guadiamar. (M.T. Domínguez: datos no publicados).

Por consiguiente, puede decirse que en términos generales, la vegetación herbácea de la llanura aluvial del Corredor Verde del Guadiamar ha ido respondiendo a la progresiva estabilización de la contaminación residual de este escenario, alcanzando de esta forma concentraciones moderadas de elementos traza en sus tejidos. Estabilización que deriva de las concentraciones solubles de elementos traza, muy bajas en los suelos contaminados, lo que se traduce en coeficientes de transferencia suelo-planta

generalmente menores a la unidad, como se pudo comprobar al analizar tres especies frecuentes en el Corredor Verde del Guadiamar: *Medicago polymorpha*, *Piptatherum miliaceum* y *Senecio vulgaris* (Fig. 12).

Las mayores concentraciones se registraron en hojas de *Senecio* (órgano utilizado para el cálculo de los CT), pero siempre muy por debajo de niveles que pudieran ser considerados fitotóxicos o tóxicos para el ganado, recogidos en la Tabla 4 (p. ej., en mg kg<sup>-1</sup>, 0.61 ± 0.36 As, 0.54 ± 0.02 Cd, 10.5 ± 0.52 Pb y 128 ± 26 Zn). Nada que ver con las concentraciones que obtuvieron inicialmente del Río et al. (2002) en muchas de las herbáceas analizadas, incluidos los primeros muestreos realizados por el grupo del IRNAS (CSIC) (Madejón et al. 2002). Es cierto que aún aparecen zonas con una excesiva concentración de lodos ('calvas' y taludes de los ríos Agrio y Guadiamar), especialmente en el tramo norte del Corredor, pero se trata de puntos prácticamente desprovistos de vegetación, por lo que su incidencia sobre la red trófica, a efectos de herbivoría, sería comparativamente baja.

*Tabla 4. Intervalos de concentraciones de elementos traza normales en plantas superiores (CN, mg kg<sup>-1</sup> sobre materia seca), concentraciones fitotóxicas (CF, mg kg<sup>-1</sup> sobre materia seca) y niveles máximos tolerados por el ganado (NMT, mg kg<sup>-1</sup> sobre peso seco de dieta) (adaptada de Madejón et al., 2006c)*

Elemento	CN	CF	NMT			
			bovino	ovino	porcino	aves corral
As inorg.	0.01-1	3-10	50	50	50	50
Cd	0.1-1	5-700	0.5	0.5	0.5	0.5
Cu	3-20	10-70	100	25	250-500	300
Fe <sup>2+</sup>	30-300	400-1000	1000	500	3000-5000	1000
Mn	15-150	400-2000	1000	1000	400-1000	2000
Ni	0.1-5	50-100	50	(50)	(100)	(300)
Pb	2-5	-	30	30	30	30
Zn	15-150	500-1500	500	300-1000	1000-2000	1000
Tl	0.05	20	-	-	-	-

No obstante, sería interesante realizar un exhaustivo muestreo sistemático de herbáceas a lo largo del Corredor Verde, similar al efectuado recientemente para suelos (Alegre, 2014; Domínguez et al., 2016), y esbozado previamente por Madejón et al. (2006c). De esta forma se compararía la concentración de metales de un número

elevado de especies de la llanura aluvial con las de especies que crecen, ocasionalmente, en los taludes y sus inmediaciones (es muy improbable encontrar retazos vegetales en las ‘calvas’). Se obtendría una información complementaria a la derivada del estudio de los suelos, muy valiosa para corroborar la necesidad de medidas correctoras, y evaluación de riesgos, en los taludes y sus inmediaciones, especialmente del tramo norte (área de la mina hasta el puente de las Doblas).

#### 2.4.3. *Plantas leñosas: autóctonas y forestadas*

Según Arribas et al. (2002), la calidad del bosque ripario del Guadiamar (y parte de Agrio) siempre ha sido baja debido a las múltiples presiones antrópicas a que se ha visto sometido, situación negativa que tuvo su máximo exponente tras el accidente minero de Aznalcollar, en el que se vieron afectadas todas las leñosas que bordeaban el cauce.

En el estudio que realizaron tras el accidente (Arribas et al., 2002) destacaron el mal estado del bosque ripario de la cuenca del Guadiamar, puesto que de los 118.9 km de río, y de acuerdo al índice QBR de Munné et al. (1998), 66.3 km albergaban un bosque con degradación extrema, 15.7 km un bosque de mala calidad, 14.1 Km con calidad intermedia, y sólo 14.7 y 8.1 km con calidad buena y bien conservado o en estado natural, respectivamente.

De ahí la necesidad inmediata de mejorar en lo posible la situación tan negativa en que quedaron los cauces de los ríos Agrio y Guadiamar tras el accidente, labor que como ya se ha indicado resultó especialmente ardua debido a la difícil accesibilidad de estos escenarios (CMA, 2001, 2003a). No obstante la situación pudo corregirse en cierta medida, como pudieron comprobar Carrascal et al. (2008) mediante cartografía de infrarrojos obtenida en un vuelo realizado en el verano de 2005.

Estos autores establecieron una serie de categorías, incluyendo ya a la llanura aluvial, además del bosque ripario, para definir el estado de la vegetación leñosa (Fig. 13), lo que permitió considerar tres zonas, coincidentes, aproximadamente, con las previamente establecidas por el Gobierno Regional para la limpieza de suelos y utilizadas por el grupo del IRNAS (CSIC) para el estudio de los suelos en distintos escenarios (Domínguez et al., 2016): zona norte, desde la mina hasta la altura de Huevar, zona centro, hasta aproximadamente el vado del Quema y zona sur, hasta el límite con el Espacio Natural Doñana.



Como cabía esperar, el desarrollo de la vegetación del tramo norte resultó escaso (Fig. 13), consecuencia de la pobreza y acidez de sus suelos, mayor contaminación y geomorfología de los ríos Agrío y Guadiamar, muy alterada por las labores de limpieza y recuperación de suelos. Ya en este trabajo, Carrascal et al. (2008) aconsejaron la necesidad de implementar medidas adicionales de recuperación, que nunca llegaron a efectuarse (que sepamos). En los tramos centro y sur el desarrollo de la vegetación resultó mucho mejor, debido a la existencia de suelos básicos, más fértiles, además de la mayor madurez geomorfológica del río Guadiamar en estas zonas.

Carrascal et al. (2008) destacaron el éxito de las forestaciones, con más de un 75% perteneciente a la categoría de ‘reforestada con muy buena cobertura’, entre 50-75% a la de ‘reforestada con buena cobertura’, 25-50% a la de ‘cobertura media’ y prácticamente 0% ‘sin cobertura arbórea-arbustiva’. Sería interesante volver a realizar una evaluación de este tipo, para ver si las forestaciones realizadas siguen progresando, o por el contrario experimentan algún tipo de regresión. Pero en nuestra opinión, además de estudios cartográficos, sería deseable aplicar algún índice de calidad, como el utilizado por Arribas et al. (2002).

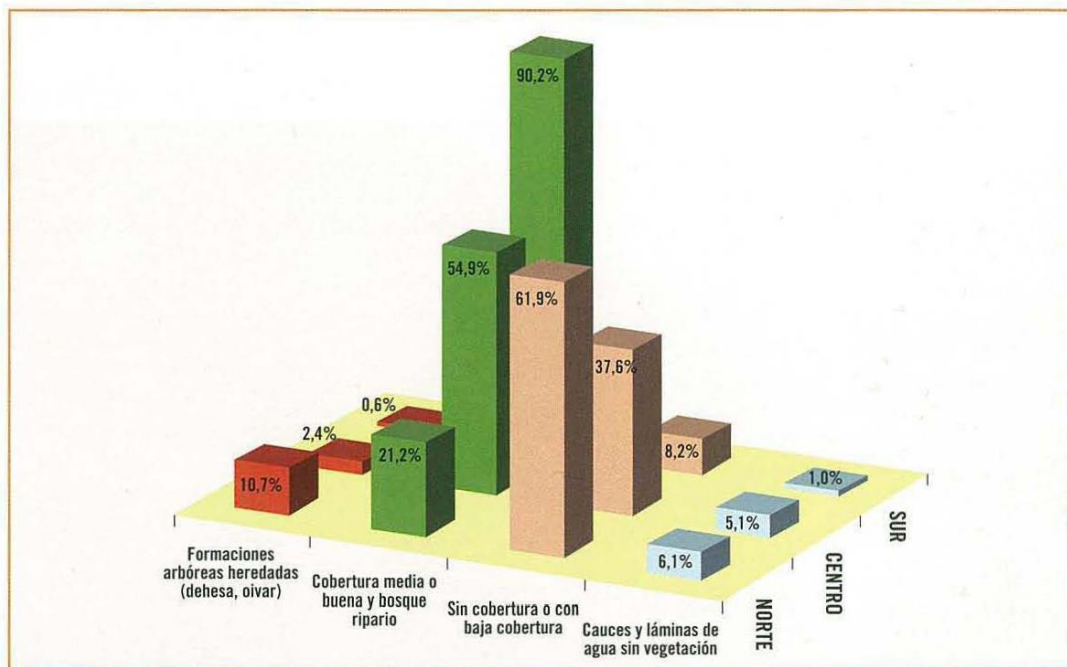


Fig. 13. Estado de la vegetación leñosa en los distintos tramos establecidos en el Corredor Verde (Tomada de Carrascal et al., 2008).

Desde un punto de vista medioambiental, resultaba necesario conocer el grado de afectación de las leñosas autóctonas que no fueron arrasadas por el vertido, establecidas de forma natural a lo largo de toda la cuenca. Durante estos primeros estudios, las forestaciones, o no habían comenzado, o se encontraban en su fase inicial (plantones de una savia).

Los primeros resultados de los efectos del vertido sobre especies leñosas fueron presentados por Madejón et al. (2005b, 2006d) quienes analizaron hojas y frutos de encina y acebuche (olivo salvaje), tanto de muestras descontaminadas como sin descontaminar, que crecían en el tramo norte del Corredor Verde. Con efectos comparativos, también se analizaron árboles de zonas colindantes que no fueron afectadas por el vertido.

Estos estudios se realizaron durante el otoño de los años 1999 (uno después del vertido), 2000 y 2001, centrados en nueve elementos traza, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl y Zn. Las grandes nubes de polvo que ocasionó la limpieza de suelos (Querol et al., 1999) generaron una fuerte contaminación externa, especialmente acusada en las hojas de encina, más rugosas que las del acebuche, y en los frutos del acebuche (acebuchinas), más untuosos y desprotegidos que las bellotas de encina, cubiertas por un pericarpio externo (Madejón et al., 2005b, 2006d).

En las hojas de encinas afectadas, sin descontaminar, se alcanzaron máximos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de 3160 (Fe), 31.2 (As) y 93 (Pb), que se redujeron a máximos de 764, 3.58 y 20.5, respectivamente, en 2001. En el caso de la pulpa de acebuchinas, sin descontaminar, ocurrió algo similar, registrándose máximos ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no tolerables para su consumo por aves en 1999: 3120 (Fe), 24.9 (As), 0.58 (Cd) y 40.7 (Pb), que se redujeron a valores tolerables ya en 2001: 53.7 (Fe), 0.21 (As), 0.04 (Cd) y 0.43 (Pb).

Lógicamente, en el material descontaminado mediante lavado las concentraciones de todos los elementos fueron más bajas, hasta el punto de que ya en el año 2001 fueron consideradas normales para plantas superiores y en ningún caso fitotóxicas o tóxicas para el ganado. Sólo las elevadas concentraciones de Mn en las hojas de encina (superiores a  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), tanto en plantas afectadas como sin afectar por el vertido, resultaron algo excesivas para consumo animal, pero se trata de una característica propia de esta especie (acumulación de Mn) ajena al accidente minero.

Estos fueron los primeros resultados que comenzaron a evidenciar la capacidad que tienen muchas especies leñosas para excluir metales de sus tejidos fotosintéticamente activos (aéreos), que serían los más perjudicados por la presencia de metales pesados. En estudios posteriores, Domínguez et al. (2008, 2010a), demostraron que, exceptuando a las Salicáceas (álamo y sauce), las concentraciones de metales y metaloides de la mayoría de leñosas utilizadas en las forestaciones del Corredor estaban comprendidas dentro de intervalos considerados normales para plantas superiores.

En el caso de la encina, especie muy representativa del bosque Mediterráneo, pudo comprobarse en sustrato inerte (al que se añadieron cantidades conocidas de Cd) su extraordinaria capacidad para retener este metal pesado en sus raíces finas (hasta 7 g Cd kg<sup>-1</sup>) y su baja transferencia hacia las hojas (coeficientes de transferencia siempre inferiores a 0.03). Aunque la exposición a elevadas concentraciones de Cd (hasta 200 mg l<sup>-1</sup>) redujo el grosor y peso de raíces, las medidas de fluorescencia de clorofila (indicadoras del estrés vegetal) fueron similares a las de las plantas control, sin Cd (Domínguez et al., 2009).

El Tl, otro metal que puede ser muy móvil bajo determinadas condiciones, si fue transferido en mayor cantidad hasta la hoja (Domínguez et al., 2011), pero por suerte, se trata de un elemento cuya disponibilidad en los suelos del Corredor es muy baja (Vidal et al., 1999; Domènech et al., 2002; Martín et al., 2004; Domínguez et al., 2008).

Consecuentemente, las concentraciones en hoja fueron normales en las plantas forestadas (estudios de campo), no sólo de Cd (0.20 mg kg<sup>-1</sup>), sino también de otros metales como Pb (2.66 mg kg<sup>-1</sup>), Tl (0.02 mg kg<sup>-1</sup>) y Zn (76 mg kg<sup>-1</sup>). Y lo más interesante, bajo condiciones ácidas (mayor movilidad de metales) no aumentaba la concentración de metales en las hojas, por lo que se consideró como una planta muy adecuada para la forestación de zonas contaminadas (Domínguez et al., 2008, 2009).

Bajo condiciones ácidas lo que sí se detectó fue un efecto negativo sobre la nutrición fosfórica de la especie (no sólo de la encina, sino también del acebuche, otra planta muy representativa del bosque Mediterráneo), reflejada por una elevada relación N/P de las hojas (Domínguez et al., 2010b). Entre otras razones, esto pudo ser debido a una menor disponibilidad de P bajo condiciones ácidas y/o limitada intensidad de mineralización del P orgánico.

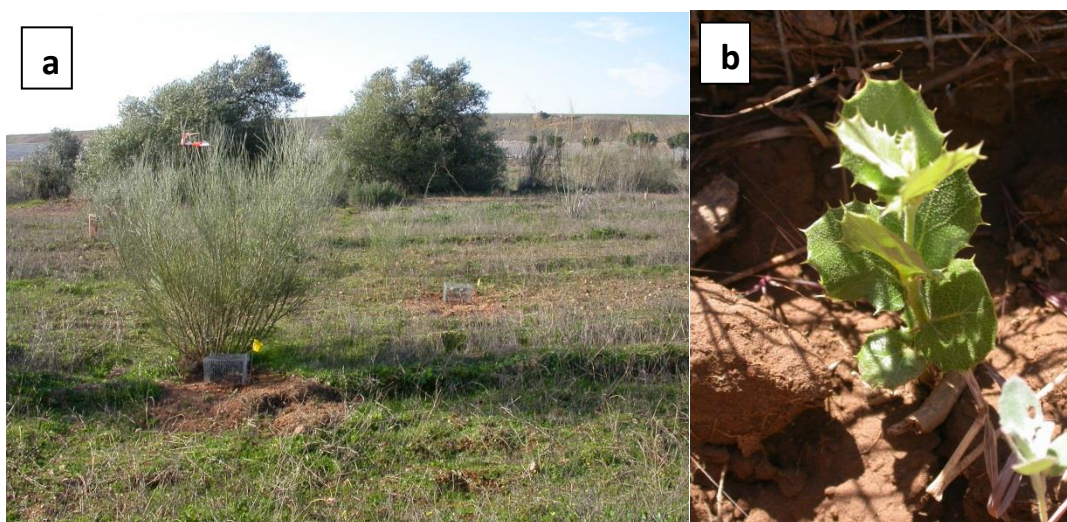
La menor supervivencia de la encina en el Corredor Verde, comparada con la de otras leñosas forestadas, habría que relacionarla, más que con el grado de contaminación existente, con otros factores ambientales como sequía veraniega, radiación solar y pobreza de suelos. En este sentido, otras especies más resistentes a estos estreses abióticos, como el acebuche, podrían resultar más adecuadas para forestar zonas contaminadas y degradadas (Domínguez et al., 2010a). No obstante, las técnicas de facilitación (utilización de especies nodrizas, como la retama, para la protección de las bellotas o plántulas de encina) podrían aumentar considerablemente la supervivencia de esta especie, según ha podido comprobar recientemente Domínguez et al., (2012, 2015).

La retama fue una de las especies arbustivas con la que se obtuvieron mejores resultados durante las forestaciones realizadas en el Corredor. En experimentos realizados en las parcelas experimentales de ‘El Vicario’, Moreno-Jiménez et al. (2011) comprobaron que esta especie (*Retama sphaerocarpa*) alcanzó mayor supervivencia que otras arbustivas ensayadas (*Myrtus communis*, *Rosmarinus officinalis* y *Tamarix gallica*). Sus resultados corroboraron los obtenidos previamente por Domínguez et al. (2008) acerca de la limitada transferencia suelo-planta de elementos traza, fruto de la progresiva estabilización de la contaminación residual de los suelos del Corredor, incluidos los de las parcelas de ‘El Vicario’ (Vázquez et al., 2011).

Además de la progresiva estabilización referida, las bajas concentraciones de elementos traza en las hojas de la mayoría de árboles y arbustos utilizados en las forestaciones derivaban de su carácter netamente ‘excluser’, aspecto ya demostrado por Domínguez et al. (2008, 2009, 2010a), basado en una elevada retención de metales en las raíces, incluida la retama (Domínguez et al., 2008; Moreno-Jiménez et al., 2008; Moreno-Jiménez et al., 2011). Como especie nodriza para técnicas de facilitación, la retama puede potenciar la nutrición nitrogenada de la especie protegida, según comprobaron Domínguez et al. (2015) estudiando el establecimiento de encinas en el Corredor Verde.

Cabría preguntarse si la mineralización posterior de las raíces cargadas de metales, tanto de encinas como de otras leñosas, podría aumentar la disponibilidad de algunos metales para las plantas. En el caso del As, su movilización potencial fue baja, ya que las formas solubles producidas eran rápidamente retenidas en el suelo, según demostraron Moreno-Jiménez et al. (2009) en un experimento de incubación. Cabría

esperar resultados similares en el caso de otros elementos, teniendo en cuenta que bajo condiciones de campo la intensidad de mineralización de las raíces sería mucho menor que la obtenida en el experimento de incubación.



*Fig. 14. Técnica de facilitación utilizando retama como especie nodriza. Las bellotas se sembraron dentro de jaulitas protectoras, tanto bajo retama como fuera de las mismas: (a) jaulitas protectoras, se observa al fondo la balsa siniestrada (b) plántula de encina emergida (Fotografías M.T. Domínguez).*

Por su carácter ‘excluser’, y amplio sistema radical, los árboles y arbustos forestados constituyeron un material excelente para la ‘fitoestabilización’ de los suelos contaminados, ya que no acumularon cantidades importantes de metales y metaloides en sus tejidos aéreos, lo cual habría supuesto un riesgo añadido por el peligro que habría supuesto su consumo.

Como ya se ha indicado, la excepción fueron las Salicáceas, utilizadas para la forestación de los márgenes (especialmente del bosque ripario del río Guadiamar), establecidas en gran número (álamo blanco sobre todo) a pesar de su abundancia natural en estos parajes antes del accidente. Como es sabido, los árboles de esta familia acumulan con facilidad Cd y Zn, e incluso otros elementos como el B, hasta el punto de hacerlos aptos para la técnica de ‘fitoextracción’ (Ciadamidaro et al., 2013, 2014a; Robinson et al., 2000, 2003, 2007). Debido a su capacidad acumuladora, Madejón (2003b), Madejón et al. (2004, 2006e) propusieron al álamo blanco como planta capaz de biomonitorizar la contaminación de Cd y Zn en suelos. La mejor correlación suelo planta (hojas y tallos) se obtuvo para el Cd, algo mayor que la obtenida para Zn.

Resultó interesante comprobar que, efectivamente, se obtuvieron correlaciones positivas suelo-planta para Cd y Zn extraídos con EDTA cuando se consideró un intervalo de concentraciones suficientemente amplio, obtenido a lo largo del Corredor Verde del Guadiamar (Madejón et al. 2004). Por el contrario, estudiando la vegetación herbácea de una zona concreta del Corredor, Burgos et al. (2008) no obtuvieron correlaciones suelo-planta significativas utilizando EDTA, pero sí cuando se utilizó  $\text{CaCl}_2$  como extractante. Resultados que parecían demostrar la mayor idoneidad de este último extractante como medio de analizar la biodisponibilidad de los elementos traza de un suelo.

Aunque bajo las condiciones edáficas del Corredor el álamo blanco alcanzó concentraciones elevadas de Cd y Zn, con valores máximos de 15.4 y 1312  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente, dentro de los intervalos considerados fitotóxicos para plantas superiores (Chaney, 1989), en el caso del Cd los niveles estuvieron muy por debajo de los valores extremos (hasta 200  $\text{mg kg}^{-1}$ ) registrados en suelos mucho más contaminados (Robinson et al., 2000).

La idoneidad de esta planta para la monitorización de la contaminación del suelo con Cd y Zn fue corroborada en un segundo muestreo realizado 12 años después del accidente (Madejón et al., 2013). Estos autores pudieron comprobar que así como la concentración de elementos menos móviles, como el As, descendía progresivamente con el paso de los años (menor disponibilidad), la concentración de los elementos más móviles, como el Cd (y Zn) no seguía este comportamiento descendente (Fig. 15). Mientras en el caso del Cd no hubo diferencias significativas entre las concentraciones medias de los distintos años, en el caso del As sí las hubo, siendo mayores en los años 1999 y 2000 que en el año 2010.

En este trabajo también se pudo comprobar que así como en otras especies (p. ej. girasol, Madejón et al. 2003a) parece existir una ‘barrera defensiva’ que impide la transferencia de elementos traza desde hojas y tallos hasta los frutos, como medida protectora de la futura progenie, en el caso del álamo blanco si se observó acumulación de los metales más móviles en las estructuras reproductoras: concentraciones medias de 3.5 (Cd) y 360 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$  en los tallos de los amentos (Fig. 16) y próximas a 2.5 (Cd) y 200 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$  en los frutos (Madejón et al. 2013). Actualmente se pretende comprobar si parte de estos metales llegan también a las semillas.

Estos resultados, junto con los que ya se obtuvieron para *Hirschfeldia incana* y *Plantago lanceolata*, plantas acumuladoras de Tl y Pb, respectivamente, en sus estructuras reproductoras, parecen indicar que estas plantas con capacidad acumuladora también son capaces de tolerar la presencia de metales en estos tejidos.

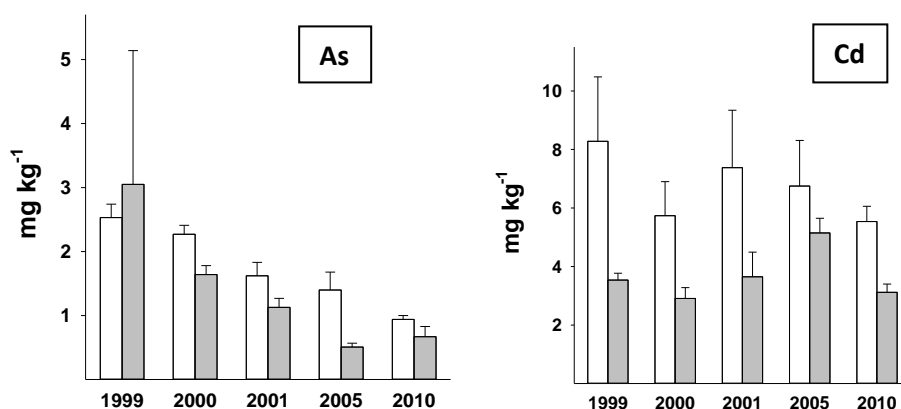


Fig. 15. Concentraciones de As y Cd en hojas de *Populus alba* L. en dos zonas contaminadas del Corredor Verde del Guadiamar: Aznalcázar (barras blancas) y puente de las Doblas (grises). Periodo 1999-2010.

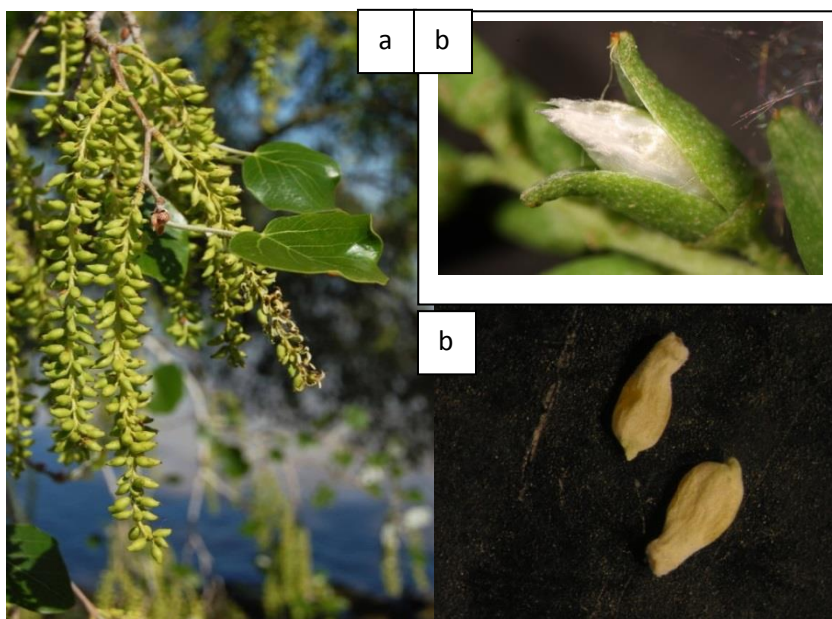
En un trabajo reciente, Madejón et al. (2015) pudieron comprobar que, efectivamente, la acumulación de un metal tan móvil como el Cd se acumuló de forma significativa no sólo en los frutos, sino también en las semillas, una vez analizadas las plantulitas germinadas en agua destilada, procedentes de semillas recolectadas en dos zonas contaminadas y una sin contaminar (control) (Tabla 5). Bajo estas condiciones cabe suponer que todo el Cd analizado en las plántulas procedía de las semillas.

Tabla 5. Concentración de elementos traza en plántulas procedentes de semillas recolectadas en zonas contaminadas y sin contaminar, germinadas en agua estilada (valores medios  $\pm$  error standard). Para cada elemento, distintas letras indican diferencias significativas.

Zona	Elementos traza (mg kg <sup>-1</sup> )				
	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Contaminada	2.78 $\pm$ 0.54 ab	34.7 $\pm$ 1.46 a	62.9 $\pm$ 9.32 a	1.15 $\pm$ 0.07 a	287 $\pm$ 28.1 a
Contaminada	3.40 $\pm$ 0.94 b	42.0 $\pm$ 11.8 a	32.6 $\pm$ 3.04 a	1.89 $\pm$ 0.75 a	300 $\pm$ 57.1 a
Control	0.30 $\pm$ 0.08 a	36.4 $\pm$ 5.68 a	40.1 $\pm$ 8.60 a	2.02 $\pm$ 0.17 a	225 $\pm$ 14.3 a

Por el contrario, otros elementos, como Cu, Mn, Pb y Zn no fueron transferidos de forma significativa a los tejidos de las plántulas, aunque en el caso del Zn pudo existir cierta tendencia (Tabla 5). Tampoco se apreciaron anomalías de ningún tipo en el caso de nutrientes básicos (Madejón et al., 2015). Pudo comprobarse, además, que a pesar de la mayor concentración de Cd en las semillas de zonas contaminadas, la germinación y el vigor de las plántulas correspondientes no se vieron afectados.

Este trabajo se realizó en colaboración con el Centro Nacional de Aceleradores, lo que permitió aplicar la técnica micro-PIXE con la que se pueden obtener mapas de concentración y distribución de distintos elementos en la semilla, aunque en el caso del Cd no fue posible determinar su ubicación precisa por estar el elemento por debajo del límite de detección de la técnica. Por el contrario, sí pudo delimitarse la distribución de otros nutrientes básicos, que, como se ha indicado, no mostraron desequilibrio alguno.



*Fig. 16. Amentes de álamo blanco cargados de frutos (a) y semillas (b) de Populus alba L. (Fotografías J.M. Murillo (a) y J.L. Rubio (b)).*

## **2.5. Influencia de las forestaciones sobre las propiedades del suelo**

Los trabajos comentados hasta el momento estaban orientados fundamentalmente a estudiar el efecto que tuvo la contaminación sobre el sistema suelo-planta, y en casos puntuales, sobre algunas de las especies animales presentes en el Corredor Verde.



Con el transcurso del tiempo, la cubierta vegetal, y en especial su estrato arbustivo y arbóreo, ha alcanzado un desarrollo notable, favorecido por la estabilización de la contaminación por metales anteriormente referida. Muchas de las especies arbóreas que se establecieron tras el accidente, durante los años 1999 y 2000, de una savia en su mayoría, alcanzan hoy varios metros de altura.

Cabe pensar pues que, así como inicialmente debieron predominar los efectos de la contaminación sobre las jóvenes plantas en desarrollo, aspecto de estudio prioritario, estas mismas especies pueden estar teniendo ya alguna influencia sobre el sustrato que las sustenta, aspecto que en caso concreto del Corredor Verde del Guadiamar no se había abordado hasta el momento.

Como indican diversos autores (Vesterdal and Raulund-Rasmussen, 1998; Aponte et al., 2011), los árboles son auténticos ‘ingenieros ecosistémicos’ que pueden modificar las propiedades físico-químicas, ciclo de nutrientes y biología de los suelos, además de conseguir la estabilización necesaria que evite su degradación. En zonas contaminadas por metales, como es el caso que nos ocupa, esta estabilización (técnica denominada fitoestabilización: Bolan et al., 2011) evita además la dispersión de elementos traza potencialmente tóxicos.

El inicio de estos estudios está siendo abordado por el equipo de investigación del IRNAS (CSIC), en el marco de los proyectos RESTECO (financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, CGL2014-52858-R) y RECARE (financiado por la Unión Europea, FP7-ENV-2013 contrato 603498). Inicialmente se han seleccionado tres especies caducifolias (*Populus alba*, *Celtis australis* y *Fraxinus angustifolia*) y cuatro perennes (*Quercus ilex*, *Olea europaea*, *Ceratonia siliqua* y *Pinus pinea*), con un diseño de bloque al azar en el que se analiza la composición química (23 elementos) de cinco compartimentos ecosistémicos: hojas, hojarasca, raíces, suelo superficial y sub-superficial (Marañón et al., 2015a,b).

Los primeros resultados han puesto de manifiesto que las hojas de las distintas especies constituyen una consistente y significativa fuente de variabilidad para los elementos considerados, correspondiendo al Cd el mayor coeficiente de variación (230%, media de 81%, Tabla 5). La composición de la hojarasca también presentó una variabilidad alta, ya que reflejó en gran medida la composición de las hojas. Por el contrario, la composición de las raíces no siguió el mismo patrón, fruto posiblemente de

mecanismos de retención de elementos potencialmente tóxicos en tejidos alejados de las hojas (estructuras fotosintéticas).

Tabla 5. Variabilidad de la concentración de 23 elementos químicos en cinco compartimentos ecosistémicos. Para cada compartimento se indica la media del coeficiente de variación, así como sus valores máximo y mínimo (elemento correspondiente entre paréntesis) y el número de elementos con variaciones significativas entre especies ( $p < 0.05$  según ANOVA). Tomado de Maraño et al. (2015a).

Compartimento del ecosistema	Coeficiente de variación			Variabilidad significativa entre especies
	Media	Máximo	Mínimo	
Hojas de la copa	81.4	230.3 (Cd)	6.5 (C)	<b>23</b> (todos)
Hojarasca	65.3	130.2 (Cd)	11.6 (C)	<b>17</b> (todos menos Al, As, Co, Cu, Pb, N)
Raíces	61.8	134.9 (Cr)	7.4 (C)	<b>22</b> (todos menos Cu)
Suelo (0-10 cm)	25.0	86.2 (S)	11.6 (V)	<b>3</b> (Cd, Cr, Li)
Suelo (10-30 cm)	21.9	65.4 (S)	11.1 (Cu)	<b>0</b>

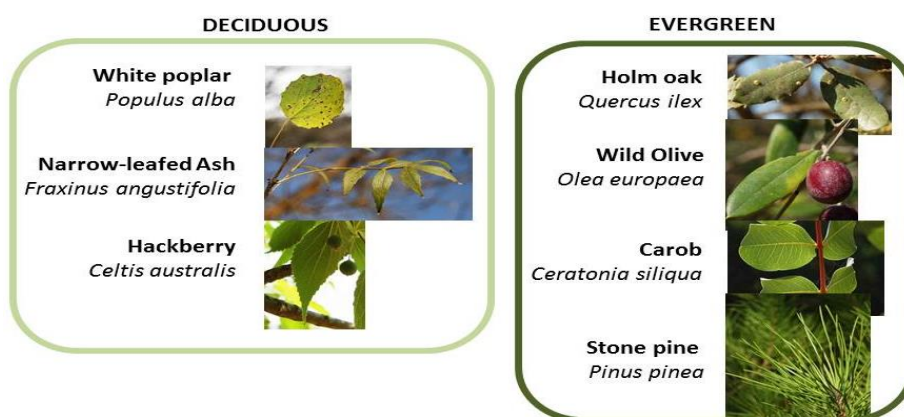


Fig. 17. Árboles con distintos tipos de hoja muestreados para ver su efecto sobre las propiedades del suelo (Tomado de Maraño et al., 2015b).

En el caso de los suelos, la variabilidad fue mucho menor que la registrada en tejidos vegetales y hojarasca, especialmente en la capa más profunda analizada (10-30 cm). Aun así, la comparación por pares de especies claramente contrastadas, detectó diferencias significativas en la concentración de algunos elementos traza del suelo. Por ejemplo, el suelo superficial (0-10 cm) bajo los pinos presentó concentraciones de Cd, Co, Mn, Ni, Zn y Li significativamente menores que bajo los álamos. Cabe esperar que la influencia de las distintas especies estudiadas se vaya acentuando con el paso del

tiempo, introduciendo a largo plazo cambios importantes en la biología del suelo (Marañón et al., 2015a).

En la actualidad se siguen abordando los distintos objetivos planteados en los proyectos referidos, relacionados con la diversidad funcional de árboles y arbustos (rasgos foliares y radicales, arquitectura de la copa), fitoestabilización (elementos traza en hoja y raíz, biodisponibilidad, interacción micorrizas-elementos traza), secuestro de carbono (C) en suelos (aporte de C con la hojarasca, dinámica del C, biomasa microbiana y respiración del suelo, balance de C) y restauración y provisión de servicios ecosistémicos.

## **CONCLUSIONES GENERALES Y MEDIDAS RECOMENDADAS**

### *Conclusiones generales*

A partir de la revisión bibliográfica realizada, resulta obvio que la contaminación residual por metales y metaloides que todavía existe en el Paisaje Protegido Corredor Verde del Guadiamar se encuentra ya razonablemente estabilizada en su llanura aluvial, especialmente en el tramo dominado por suelos calcáreos, comprendido entre el puente de las Doblás y la zona conocida como 'Entremuros' (Fig. 1).

Esta contaminación residual proviene de la presencia de sulfuros polimetálicos, principales componentes del vertido minero ocurrido en las minas de Aznalcóllar en la primavera de 1998. A pesar de la limpieza y recuperación de suelos realizada, no pudo evitarse que la maquinaria pesada utilizada enterrase una determinada fracción de lodos durante las operaciones de retirada y transporte de los mismos.

Tratándose el Agrío y el Guadiamar de ríos estacionales, estos polisulfuros se ven sometidos a continuos periodos de oxidación-reducción, que facilitan la aparición de sulfatos metálicos solubles durante las fases de oxidación, aumentando así la biodisponibilidad de elementos traza. Como es sabido, la oxidación de la piritita y de otros sulfuros conlleva la formación de ácido sulfúrico, con el consiguiente descenso del pH y mayor solubilidad de los metales catiónicos, en especial Cu, Cd y Zn.

En el tramo dominado por suelos calcáreos, la presencia del carbonato contrarresta rápidamente la acidez generada, con lo que la solubilización de metales es mucho menor

que la registrada en el tramo más al norte, desde la mina hasta el puente de las Doblas, aproximadamente, donde predominan los suelos ácidos carentes de carbonatos alcalino-térreos. Además, la contaminación de sus suelos es comparativamente mayor, ya que la concentración de metales en los lodos de este tramo resultó más elevada, puesto que la pirita, por su densidad, fue sedimentando antes que otros componentes del vertido, más ligeros.

No obstante, las enmiendas orgánicas que se aplicaron en su día en la llanura aluvial, junto con la progresiva colonización vegetal de los suelos, pueden haber mitigado en cierta medida la acidez generada por la oxidación de los sulfuros metálicos, siendo frecuentes suelos con pH ligeramente superiores a 6 en este tramo. Sin embargo, también son relativamente frecuentes microcosmos con excesiva acumulación de sulfuros, exentos de toda vegetación (las denominadas 'calvas') debido a la excesiva acidez generada (pH próximos a 2), imposible de contrarrestar por la ausencia de carbonatos y escasez de materia orgánica.

Aunque en conjunto la vegetación del tramo norte tiene un desarrollo comparativamente menor, por la pobreza generalizada de carbonatos y materia orgánica de sus suelos, las forestaciones realizadas en esta zona han alcanzado un grado razonable de éxito (retamas, acebuches y lentiscos, especialmente), debido entre otras razones a que las especies arbustivas implantadas tienen una elevada capacidad de retención de metales en sus raíces. De esta forma, evitan que elementos traza potencialmente tóxicos alcancen los tejidos fotosintéticamente activos, cuya alteración afectaría negativamente al crecimiento de la planta.

La vegetación herbácea también alcanza un desarrollo menor en este tramo, lo que supone un riesgo añadido para la red trófica, al ser más susceptible de ser contaminada con suelo, que sería consumido por los herbívoros adherido a los tejidos de la planta. Animales que pastan a ras de suelo, como la mayoría de équidos, también pueden consumir el suelo directamente. Teniendo en cuenta, además, que la vegetación herbácea suele acumular cantidades mayores de metales que la leñosa, cualquier tipo de pastoreo en este tramo, sobre todo sobre pastos incipientes, debería evitarse o controlarse en grado sumo. Por el momento sólo se permite el pastoreo con caballos, que no pueden ser destinados a consumo humano.

Ahora bien, así como la contaminación de toda la llanura aluvial está razonablemente estabilizada, sobre todo en el tramo más calcáreo, la situación de

márgenes y taludes no es tan boyante. Trabajos recientes han puesto de manifiesto que la concentración de lodo en estos espacios es mucho más acusada que la existente en la llanura aluvial, lo que se achaca a que las labores de limpieza de suelos fue mucho más difícil, cuando no imposible, en estos escenarios.

Como cabía esperar, esta problemática es mucho más grave en el tramo norte, donde la acidez de los suelos y mayor concentración de metales en los lodos piríticos ocasiona niveles solubles de metales totalmente prohibitivos para la mayoría de organismos. Como ocurre en las ‘calvas’ de la llanura aluvial, estos escenarios, márgenes y taludes, están poco vegetados (en ocasiones totalmente desnudos). No obstante, sería deseable un estudio analítico comparativo de la vegetación de estos espacios y de la existente en la llanura aluvial, al igual que se ha hecho para los suelos correspondientes. Esto permitiría completar las evaluaciones realizadas del riesgo que supondría el consumo de herbazales, y leñosas, en este Paisaje Protegido.

#### *Actuaciones futuras*

De cuantas consideraciones se han expuesto en esta Memoria, se desprende que las actuaciones futuras deberían encaminarse sobre todo a la mejora del tramo norte, donde nuevas aportaciones de enmiendas calizas y orgánicas podrían facilitar la colonización vegetal de las denominadas ‘calvas’, focos de contaminación para zonas aledañas (por viento, agua y actividades animales) al estar el suelo completamente desprotegido. Paralelamente, se facilitaría el desarrollo de la vegetación ya existente en el resto de la llanura aluvial. Además, se podría dar salida a distintos tipos de residuos cuya ubicación definitiva fuese problemática.

La mejora de márgenes y taludes es mucho más problemática, por su menor accesibilidad. Habría que actuar casi de forma manual, retirando en lo posible la capa de lodos (de unos 20 cm en la mayoría de los casos), añadiendo posteriormente materiales de préstamo (de distinta naturaleza, según disponibilidad y tipo de suelo) y revegetando en lo posible las zonas así tratadas. Todo esto sólo podría hacerse mediante cuadrillas bien adiestradas y teniendo en cuenta que se trataría de una labor muy lenta, proyectada a muy largo plazo.

También habría que contemplar en este apartado la influencia que pudiera tener la reapertura de la mina sobre el Corredor, prevista para los próximos años, una vez se

resuelvan los trámites judiciales actualmente en curso. En principio, las actividades extractivas de explotación de la reserva minera de Aznalcóllar ha sido adjudicada a *Minorbis*, empresa vinculada al grupo Magtel, y *Grupo México*, grupo que opera actualmente en 13 minas repartidas entre Méjico, Perú y Estados Unidos.

Además de *Minorbis* y *Grupo México*, el equipo del proyecto contaría con la participación de las empresas ‘*CRS ingeniería*’, especializada en la gestión de los recursos del subsuelo, ‘*Golder Associates*’, consultor en todos los campos relacionados con las Ciencias de la Tierra, ‘*SCYPI*’, dedicada a la ingeniería de proceso y desarrollo, estudios medioambientales y proyectos mineros, ‘*MineSight*’, empresa tecnológica que ofrece tecnología, servicio y soporte para la industria minera a través del software MineSight, ‘*Ayesa*’, empresa que presta servicios integrales de ingeniería multidisciplinar, arquitectura, consultoría y tecnología de la información, ‘*BlactoGreen*’, consultora internacional especializada en los sectores de la sostenibilidad, medio ambiente y la energía y ‘*Fundación Migres*’, que colabora en propuestas tanto sociales como ambientales.

En principio, el Proyecto presentado pretende ser un modelo de operación minera moderna y responsable, según las empresas adjudicatarias, puesto que se trataría de una minería 100% subterránea, que minimiza su huella ambiental, tanto por no tener un hueco minero como por el mínimo volumen de estériles en escombrera generados (Fig. 18). Se trataría de un sistema de explotación de ‘Corte y Relleno’, en el que más del 50% de los materiales de extracción se volverían a depositar en la mina mediante la utilización de cámaras con pasta cementada. Los estériles restantes se reintroducirían en la corta de Aznalcóllar para el encapsulamiento de los residuos ya existentes, así como para su posterior relleno parcial. Se pretende así restaurar definitivamente la corta de Aznalcóllar.

En suma, el Proyecto persigue la mínima afección del entorno mediante lo que denominan ‘mina burbuja’, de modo que fuera del recinto de la mina apenas se percibiría la existencia de actividad minera. La actividad industrial se desarrollaría entre las escombreras y las cortas, de modo que desde fuera sólo se verían escombreras restauradas. Según el Proyecto, la mina se autoabastecería de agua y tendría vertido cero de aguas de contacto.

# Esquema de proyecto

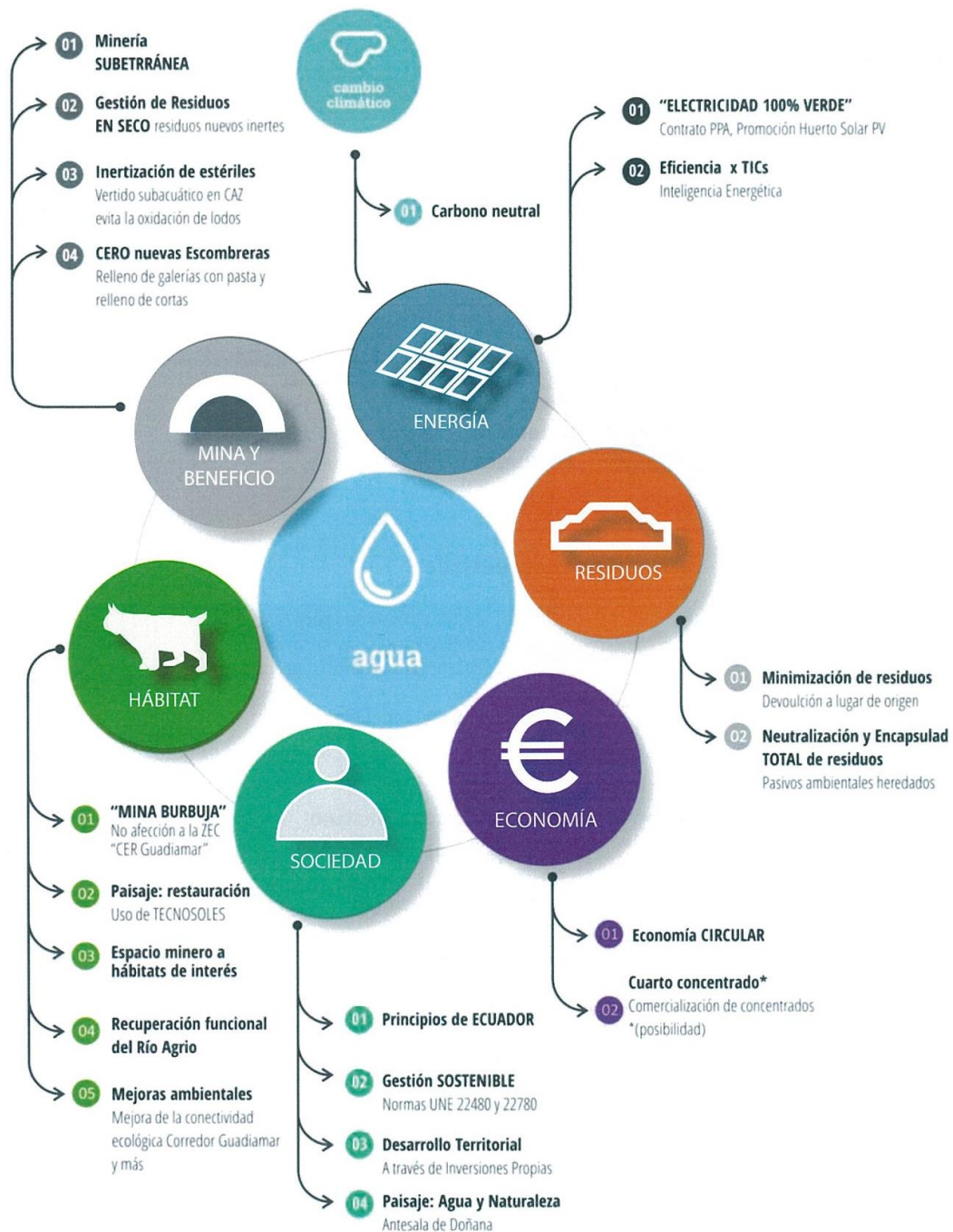
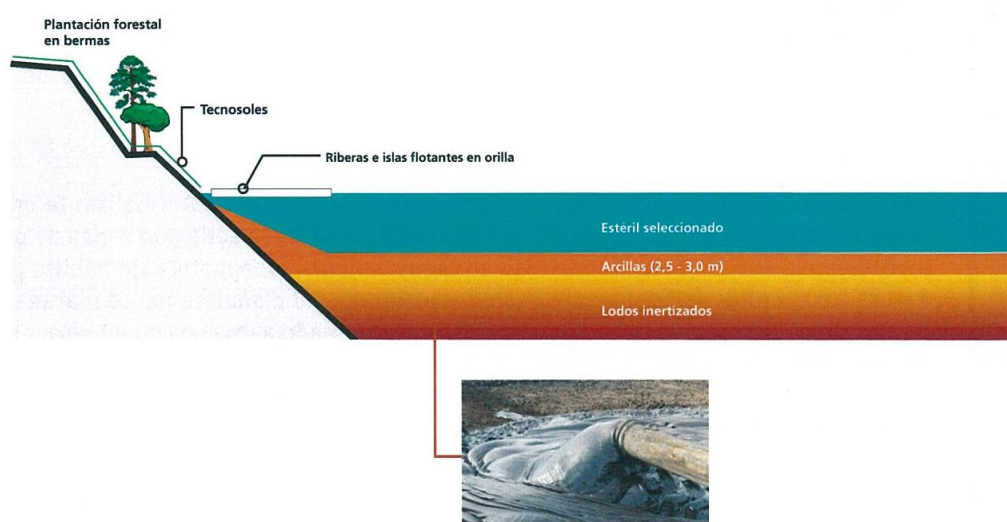


Fig. 18. Esquema del Proyecto presentado por las empresas Minorbis y Grupo México para la explotación de la mina de Aznalcóllar, donde se indica la existencia de minería subterránea mediante la creación de una 'mina burbuja', con lo que se pretende conseguir una gestión sostenible que no afecte a la calidad ambiental y ecológica del entorno de la mina.

Según las empresas adjudicatarias, se propone un plan de restauración diseñado para dar continuidad y soporte al Corredor Verde, mediante la rehabilitación del espacio ocupado por la mina, con predominio de suelo forestal. Para ello, las dos escombreras existentes, Noroeste (240 ha), sin restaurar y Este (60 ha), parcialmente restaurada, se rehabilitarían para su integración en un entorno natural mediante la implantación de distintas técnicas, incluyendo una nueva tecnología de recuperación de suelos (tecnosoles) para prevenir la posible generación de lixiviados ácidos y liberación de metales, evitándose así que se generen aguas de escorrentía o lixiviación contaminadas.

La restauración propiamente dicha se realizaría mediante labores convencionales de revegetación con siembras, hidrosiembras y forestación con especies arbóreas y arbustivas autóctonas.



*Fig. 19. Recuperación de las cortas mediante la forestación en bermas y establecimiento de tecnosoles.*

La corta de Aznalcóllar se rellenaría para preparar su restauración. Al finalizar los trabajos mineros (tras 25 años de explotación), los vasos de ambas cortas (Aznalcóllar y los Frailes) se sellarían con capas de pasta y/o arcillas compactadas para convertirlas en lagos mineros, naturalizados con la revegetación de taludes y bermas (Fig. 19).

De todo cuanto se ha expuesto, parece obvio que se pretenden realizar mejoras importantes en propio entorno del complejo minero. Por el contrario, un aspecto que no se especifica debidamente en el proyecto presentado (Apartado 05 del sector Hábitat, Fig. 18) es como se abordaría la mejora de la conectividad ecológica a lo largo del Corredor Verde, uno de los fines primordiales para lo que fue establecido. Al menos en



la versión reducida del proyecto que se ha hecho pública (Minorbis, GrupoMexico, 2014).

## Referencias

Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry Bioavailability and Risks of Metals. Springer-Verlag, New York. 866 pp.

Aguilar, J., Dorronsoro, C., Gómez-Ariza, J.L., Galán, E. 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía. Publicaciones de la Universidad de Sevilla, Sevilla, 45-59.

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

Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F., Querol, X. 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. The Science of the total Environment, 242: 41-55.

Alegre, J.M. 2014. Estudio de la Contaminación Residual por Elementos Traza de la Cuenca del Río Guadiamar tras el Vertido Minero de Aznalcóllar. Trabajo Fin de Grado en Ingeniería Agrícola. Universidad de Sevilla. 65 pp.

Alonso, C., Antón-Pacheco, C., Baretino, D., Cabrera, F., Fernández, A. M., Fernández, J. E., García-Gutiérrez, M., Giráldez, J.V., Girón, I.F., López-Pamo, E., Moreno, F., Ordóñez, R., Pelayo, M., Rivas, P., Vanderlinden, K., Villar, M.V. 2001. Los suelos del Guadiamar: estudio de caracterización y de la evolución de los suelos contaminados por el lodo. Boletín Geológico y Minero, 112 (Número Especial), 163–197.

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

Antón-Pacheco, C., Arranz, J.C., Baretino, D., Carrero, G., Jiménez, M., Gómez, J.A., Gumiel, J.C., López-Pamo, E., Martín Rubí, J.A., Martínez Pledel, B., De Miguel, E., Moreno, J., Ortiz, G., Rejas, J.G., Silgado, A., Vázquez, E. 2001. Actuaciones para el reconocimiento y retirada de los lodos depositados sobre el terreno, y su restauración edáfica y morfológica. *Boletín Geológico y Minero*, 112 (Número Especial), 93–121.

Aponte, C., García, L.V., Pérez-Ramos I.M., Gutiérrez, E., Marañón, T. 2011. Oak trees and soil interactions in Mediterranean forests: a positive feedback model. *Journal of Vegetation Science*, 22, 856–867.

Arenas, J.M., Carrascal, F., Gil, A., Montes, C. 2008. Breve historia de la construcción del Corredor Verde del Guadiamar. En: CMA (Ed.), *La Restauración Ecológica del Río Guadiamar y el Proyecto del Corredor Verde. La Historia de un Paisaje Emergente*. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía, 29-64.

Arribas, C., Guarnizo, P., Saldaña T., Fernández-Delgado, C. 2002. Intervenciones humanas en el cauce principal del río Guadiamar y estado de conservación de su vegetación riparia. III Congreso Ibérico sobre gestión y Planificación del Agua. Sevilla, 10 pp.

Bolan, N. S., Park, J. H., Robinson, B., Naidu, R., Huh, K. Y. 2011. Phytostabilization: A green approach to contaminant containment. *Advances in Agronomy*, 112, 145-204.

Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. Londres, Reino Unido. 228 pp.

Burgos, P., Madejón, E., Pérez-de-Mora, A., Cabrera, F., 2006. Spatial variability of the chemical characteristics of a trace-element-contaminated soil before and after remediation. *Geoderma*, 130, 157-175.

Burgos, P., Pérez-de-Mora, A., Madejón, P., Cabrera, F., Madejón, E. 2008. Trace elements in wild grasses: A phytoavailability study on a remediated field. *Environmental Geochemistry and Health*, 30, 109-114.

Burgos, P., Madejón, P., Cabrera, F., Madejón, E. 2010. By-products as amendment to improve biochemical properties of trace element contaminated soils: Effects in time. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64, 481-488.

Burgos, P., Madejón, P., Madejón, E., Girón, I., Cabrera, F., Murillo, J.M. 2013. Natural remediation of an unremediated soil twelve years after a mine accident: Trace element mobility and plant composition. *Journal of Environmental Management*, 114, 36–45.

Cabezudo, B., Pérez-Latorre, A.V., Navas, P., Navas, D., Gil, Y. 2003. Vegetación de la cuenca del río Guadiamar: bases para su restauración y conservación. En: CMA (Ed.), *Ciencia y Restauración del Río Guadiamar. Resultados del Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar 1998-2002*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, 352-369.

Cabrera, F., Clemente, L., Díaz-Barrientos, E., López, R., Murillo, J.M. 1999. Heavy metals pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *The Science of the Total Environment*, 242, 117-129.

Cabrera, F. 2000. La contaminación por metales pesados en el Valle del Guadiamar tras el vertido de Aznalcóllar. *Retema*, enero-febrero, 37-48.

Cabrera, F., Murillo, J.M., Madejón, P., Domínguez, M.T., Burgos, P., Madejón, E., Marañón, T., Pérez de Mora, A., Cordon, R., Moreno, F., Girón, I.F. 2008a. Los suelos del Guadiamar: contaminación por elementos traza tras el accidente minero de Aznalcóllar. En: CMA (Ed.): *La Restauración Ecológica del Río Guadiamar y el Proyecto del Corredor Verde. La Historia de un Paisaje Emergente*. Dirección General de la RENPA y Servicios Ambientales. Junta de Andalucía, 145-164.

Cabrera, F., Ariza, J.L., Madejón, P., Madejón, E., Murillo, J.M. 2008b. Mercury and other trace elements in soils affected by the mine tailing spill in Aznalcóllar (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 390, 311-322.

Cabrera, F., Alegre, J.M., Murillo, J.M., Marañón, T. 2015. Caracterización físico-química de suelos desnudos en el área afectada por el vertido minero de Aznalcóllar. VII Simposio Nacional de Control de la Degradación y Restauración de Suelos. Libro de Resúmenes, Bilbao, 72-73.

Carrascal, F., Gil, A., Montes, C., Pérez de Guzmán, R. 2008. La vegetación en la cuenca del Guadiamar y en el Corredor Verde. En: CMA (Ed.), *La Restauración*

Ecológica del Río Guadiamar y el Proyecto del Corredor Verde. La Historia de un Paisaje Emergente. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía, 283-306.

Carreira, J.A., Viñepla, B., García-Ruiz, R., Ochoa, V., Hinojosa, M.B. 2008. Recovery of biochemical functionality in polluted flood-plain soils: The role of microhabitat differentiation through revegetation and rehabilitation of the river dynamics. *Soil Biology & Biochemistry* 40, 2088–2097.

Ciadamidaro, L., Madejón, E., Puschenreiter, M., Madejón, P. 2013. Growth of *Populus alba* and its influence on soil trace element availability. *Science of the Total Environment*, 454-455, 337-347.

Ciadamidaro, L., Madejón, E., Robinson, B., Madejón, P. 2014a. Soil plant interactions of *Populus alba* in contrasting environments. *Journal of Environmental Management*, 132, 329-337.

Ciadamidaro, L., Madejón, P., Cabrera, F., Madejón, E. 2014b. White poplar (*Populus alba* L.) - Litter impact on chemical and biochemical parameters related to nitrogen cycle in contaminated soils. *Forest Systems*, 23, 72-83

Ciadamidaro, L., Madejón, P., Madejón, E. 2014c. Soil chemical and biochemical properties under *Populus alba* growing: Three years study in trace element contaminated soils. *Applied Soil Ecology*, 73, 26-33.

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

Clemente, R., Walker, D.J., Bernal, P. 2005. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcóllar (Spain): The effect of soil amendments. *Environmental Pollution*, 138, 46-58.

Clemente, R., Almela, C., Bernal, M.P., 2006. A remediation strategy based on active phytoremediation followed by natural attenuation in a soil contaminated by pyrite waste. *Environmental Pollution*, 143, 397-406.

CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2001. Corredor Verde del Guadiamar, Abril 1998 - Abril 2001. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España. 70 pp.

CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2003a. Corredor Verde del Guadiamar, del desastre ecológico a la declaración de un nuevo espacio natural protegido. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España. 80 pp.

CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2003b. Ciencia y Restauración del Río Guadiamar. Resultados del Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadiamar 1998-2002. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España. 578 pp.

CMA (Consejería de Medio Ambiente), 2008. La Restauración Ecológica del Río Guadiamar y el Proyecto del Corredor Verde. La Historia de un Paisaje Emergente. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla, España. 486 pp.

Chaney R.L. 1989. Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food-chains. En: Bar-Yosef B., Barrow N.J., Goldshmid J., (Eds), Inorganic Contaminants in the Vadose Zone, Springer-Verlag, Berlin, pp. 140-158.

Chigbo, Ch., Batty, L. 2013. Phytoremediation potential of *Brassica juncea* in Cupyrene co-contaminated soil: Comparing freshly spiked soil with aged soil. *Journal of Environmental Management*, 129, 18-24.

del Río, M., Font, R., Fernández-Martínez, J.M., Domínguez, J., de Haro, A. 2000. Field trials of *Brassica carinata* and *Brassica juncea* in polluted soils of the Guadiamar river area. *Fresenius Environmental Bulletin* 9, 328-332.

del Río, M., Font, R., Almela, C., Vélez, D., Montoro, R., de Haro, A. 2002. Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in the Guadiamar river area after the toxic spill of the Aznalcóllar mine. *Journal of Biotechnology*, 98, 125-137.

Díaz-Barrientos, E., Madrid, L., Cardo, I. 1999. Effect of flood with mine wastes on metal extractability of some soils of the Guadiamar river basin (SW Spain). *The Science of the Total Environment*, 242, 149-165.

Díez de la Cortina, J. 2007. Elementos traza en suelos de la llanura aluvial de la cuenca baja del Guadiamar. Diploma de Estudios Avanzados (DEA), Universidad de Sevilla, Sevilla, 77 pp.

Domènech, C., Ayora, C., de Pablo, J. 2002. Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailing dam spill (SW Spain). *Chemical Geology*, 190, 355-370.

Domínguez Núñez, M.T. 2004. Estudio de suelos del Corredor Verde del Guadiamar: Características Físico-Químicas y Contaminación Residual. Memoria XLI Curso Internacional de Edafología y Biología vegetal. IRNAS, CSIC, Sevilla, 84 pp.

Domínguez, M.T., Marañón, T., Murillo, J.M., Schulin R., Robinson, B.H. 2008. Trace elements accumulation in woody plants of the Guadiamar Valley, SW Spain: A large-scale phytomanagement case study. *Environmental Pollution*, 152, 50-59.

Domínguez, M.T., Madrid, F., Marañón, T., Murillo, J.M. 2009. Cadmium availability in soils and retention in oak roots: potential for phytostabilisation. *Chemosphere*, 76, 480-486.

Domínguez, M.T., Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M. 2010a. Afforestation of a trace-element polluted area in SW Spain: woody plant performance and trace element accumulation. *European Journal of Forest Research*, 129, 47-59.

Domínguez, M.T., Marañón, T., Murillo, J.M., Schulin, R., Robinson B.R. 2010b. Nutritional status of Mediterranean trees growing in a contaminated and remediated area. *Water, Air and Soil Pollution*, 205, 305-321.

Domínguez, M.T., Marañón, T., Murillo, J.M., Redondo-Gómez, S. 2011. Response of Holm oak (*Quercus ilex* subsp. *ballota*) and mastic shrub (*Pistacia lentiscus* L.) seedlings to high concentrations of Cd and Tl in the rhizosphere. *Chemosphere*, 83, 1166-1174.

Domínguez, M.T. 2012. La restauración ecológica de zonas contaminadas por la minería: el ejemplo del corredor verde del Guadiamar. *Chronica naturae*, 2, 15-24.

- Domínguez, M.T., Pérez-Ramos, I.M., Murillo, J.M., Marañón, T. 2015. Facilitating the afforestation of Mediterranean polluted soils by nurse shrubs. *Journal of Environmental Management*, 161, 276-286.
- Domínguez, M.T., Alegre, J.M., Madejón, P., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F., Marañón, T., Murillo, J.M. 2016. River banks and channels as hotspots of soil pollution after large-scale remediation of a river basin. *Geoderma*, 261, 133-140.
- Dorronsoro, C., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Simón, M., Fernández, E., Aguilar, J., Fernández, J., 2002. Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 829-835.
- Galán, E., González, I., Fernández-Caliani, J.C. 2002. Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. *Science of the Total Environment*, 286, 167-179.
- Gallart, F., Benito, G., Martín-Vide, J.P., Benito, A., Prió, J.M., Regüés, D. 1999. Fluvial geomorphology and hydrology in the dispersal and fate of pyrite mud particles released by the Aznalcóllar mine tailings spill. *The Science of the Total Environment*, 242, 13–26.
- García, I., Díez, M., Martín, F., Simón, M., Dorronsoro, C., 2009. Mobility of arsenic and heavy metals in a sandy-loam textured and carbonated soil. *Pedosphere*, 19, 166-175.
- Grimalt, J.O., Macpherson, E., (editors). 1999. The mine tailing accident in Aznalcóllar (special issue). *The Science of the Total Environment*, 242, 1–337.
- Hinojosa, M.B., García-Ruíz, R., Viñepla, B., Carreira, J.A. 2004a. Microbiological rates and enzyme activities as indicators of functionality in soils affected by the Aznalcóllar toxic spill. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 1637–1644.
- Hinojosa, M.B., Carreira, J.A., García-Ruíz, R., Dick, R.P. 2004b. Soil moisture pre-treatment effects on enzyme activities as indicators of heavy metal-contaminated and reclaimed soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 36, 1559–1568.
- IGME (Instituto Tecnológico GeoMinero de España). 1998. Contribución al establecimiento del fondo geoquímico previo a la rotura de la balsa minera de

Aznalcóllar, en el aluvial del río Guadiamar (sector Aznalcóllar – Entremuros). Informe Técnico. ITGM, Ministerio de Medio Ambiente. 31 pp.

Kabata-Pendias A, Pendias H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 365 pp.

Kemper, T., Sommer, S. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 36, 2742–2747.

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

Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality* 31, 109-120.

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

Madejón, P., Murillo J.M., Marañón, T., Cabrera, F., López, R. 2001. Elementos traza en gramíneas afectadas por el vertido tóxico de las minas de Aznalcóllar. *Investigación Agraria. Producción y Protección Vegetales*, 16, 430-446.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera F., López, R. 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *The Science of the Total Environment*, 290, 105-120.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., Soriano, M.A. 2003a. Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcóllar mine spill. *The Science of the Total Environment*, 307, 239-257.

Madejón, P. 2003b. Elementos traza y nutrientes en álamo blanco tras el vertido tóxico de las minas de Aznalcóllar. *Investigación Agraria. Sistemas y Recursos Forestales*, 12, 19-32.



Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Robinson, B. 2004. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. *Environmental Pollution* 132, 145-155.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Rossini-Oliva, S., Valdés, B. 2005a. Thallium accumulation in floral structures of *Hirschfeldia incana* (L.) Lagrèze-Fossat (Brassicaceae). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74, 6, 1058-1064.

Madejón P., Marañón T., Murillo J.M., Cabrera F. 2005b. Evolution of arsenic, lead, iron and manganese in evergreen trees affected by the Aznalcóllar mine spill. En: *Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcollar Mining Spill (SW, Spain)* (Del Valls, T.A., Blasco, J. Eds.), Cátedra UNESCO/Unitwin, Cádiz, 91 - 98.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Espinar, J.L., Cabrera, F. 2006a. Accumulation of As, Cd and selected trace elements in tubers of *Scirpus maritimus* L. from Doñana marshes (South Spain). *Chemosphere*, 64: 742–748.

Madejón, E., De Mora, A.P., Felipe, E., Burgos, P., Cabrera, F. 2006b. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation. *Environmental Pollution*, 139, 40-52.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera F. 2006c. Bioaccumulation of trace elements in a wild grass three years after the Aznalcóllar mine spill (South Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 114, 169-189.

Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M. 2006d. Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *The Science of the Total Environment*, 355, 187-203.

Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Robinson, B. 2006e. In defence of plants as biomonitors of soil quality, *Environmental Pollution*, 143, 1-3.

Madejón, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Lepp, N. W. 2007. Factors affecting accumulation of thallium and other trace elements in two wild *Brassicaceae*

spontaneously growing on soils contaminated by tailings dam waste. *Chemosphere*, 67, 20-28.

Madejón, E., Madejón, P., Burgos, P., Pérez de Mora, A., Cabrera, F. 2009a. Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: A 4-year field study. *Journal of Hazardous materials*, 162, 931-938

Madejón, P., Burgos, P., Cabrera, F., Madejón, E. 2009b. Phytostabilization of amended soils polluted with trace elements using the mediterranean shrub: *Rosmarinus officinalis*. *International journal of phytoremediation*, 11, 542-557.

Madejón, P., Domínguez, M.T., Murillo, J.M. 2009c. Evaluation of pastures for horses grazing on soils polluted by trace elements. *Ecotoxicology*, 18, 417-428.

Madejón, P., Pérez-de-Mora, A., Burgos, P., Cabrera, F., Lepp, N.W., Madejón, E. 2010a. Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction? - Evidence from field experiments. *Geoderma*, 159, 174-181.

Madejón, P., Domínguez, M.T., Murillo, J.M. 2010b. Seasonal and temporal evolution of nutrient composition of pastures grown on remediated and non remediated soils affected by trace element contamination. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 8, 729-740.

Madejón, P., Soler-Rovira, P., Ciadamidaro, L., Cabrera, F., Madejón, E. 2012a. Trace element-rich litter in soils: Influence on biochemical properties related to the carbon cycle. *Journal of Soils and Sediments*, 12, 663-673.

Madejón, P., Domínguez, M.T., Murillo, J.M. 2012b. Pasture composition in a trace element contaminated area: the particular case of Fe and Cd for grazing horses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 2031-2043.

Madejón, P., Ciadamidaro, L., Marañón, T., Murillo, J.M. 2013. Long-term biomonitoring of soil contamination using poplar trees: accumulation of trace elements in leaves and fruits. *International Journal of Phytoremediation*, 15, 602-614.

Madejón, P., Cantos, M., Jiménez-Ramos, C., Marañón, T., Murillo, J.M. 2015. Effects of soil contamination by trace elements on white poplar progeny: seed germination and seedling vigour. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187:663.

- Marañón, T., Navarro-Fernández, C., Domínguez, M.T., Madejón, P., Murillo, J.M. 2015a. How the soil chemical composition is affected by seven tree species planted in a contaminated and remediated site. *Web Ecology*, 15, 45-48.
- Marañón, T., Navarro-Fernández, C., Domínguez, M.T., Madejón, P., Murillo, J.M. 2015b. Soil effects of afforested tree species: trace elements stabilization and carbón sequestration. EEF (European Ecological Federation) Conference, Ecology at the Interface, Abstract book, Roma, 9. 578.
- Martín, F., García, I., Dorronsoro, C., Simón, M., Aguilar, J., Ortiz, I., Fernández, E., Fernández, J. 2004. Thallium behaviour in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcóllar, Spain). *Soil and Sediment Contamination*, 13, 25-36.
- Martín, F., García, I., Díez, M., Sierra, M., Simón, M., Dorronsoro, C. 2008. Soil alteration by continued oxidation of pyrite tailings. *Applied Geochemistry*, 23, 1152-1165.
- Martín Peinado, F.J., Romero-Freire, A., García Fernández, I., Sierra Aragón, M., Ortiz-Bernad, I., Simón Torres, M. 2015. Long-term contamination in a recovered area affected by a mining spill. *Science of the Total Environment*, 514, 219-223.
- Meharg, A.A., Osborn, D., Pain, D.J., Sánchez, A., Naveso, M.A. 1999. Contamination of Doñana food-chains after the Aznalcóllar mine disaster. *Environmental Pollution*, 105, 387- 390.
- Menard, C., Duncan, P., Fleurance, G., Geoges, J. Y., Lila, M. 2002. Comparative foraging and nutrition of horses and cattle in European wetlands. *Journal of Applied Ecology*, 39, 120-133.
- Minorbis, GrupoMexico, 2014. Presentación del Proyecto. Concurso público para la adjudicación de las actividades extractivas de explotación de los recursos existentes en la reserva minera de Aznalcóllar (Sevilla). Diciembre 2014.
- Mora, A.P.D., Ortega-Calvo, J.J., Cabrera, F., Madejón, E. 2005. Changes in enzyme activities and microbial biomass after "in situ" remediation of a heavy metal-contaminated soil. *Applied Soil Ecology*, 28, 125-137.

- Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J.M., Carpena-Ruiz, R.O., Esteban, E., 2008. Comparison of arsenic resistance in Mediterranean wild shrubs used in revegetation. *Chemosphere* 71, 466-473.
- Moreno-Jiménez, E., Peñalosa, J.M., Esteban, E., Bernal, M.P., 2009. Feasibility of arsenic phytostabilisation using Mediterranean shrubs: impact of root mineralization on As availability in soils. *J. Environ. Monit.* 11, 1375-1380.
- Moreno-Jiménez, E., Vázquez, S., carpena-Ruiz, R.O., Esteban, E., Peñalosa, J.M. 2011. Using Mediterranean shrubs for the phytoremediation of a soil impacted by pyritic wastes in Southern Spain: A field experiment. *Journal of Environmental Management*, 92, 1584-1590.
- Munné, A., Solá, M.A., Prat, N. 1998. QBR: Un índice rápido para la evaluación de la calidad de los ecosistemas de ribera. *Tecnología del agua*, 175, 20-37.
- Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., López, R., 1999. Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *The Science of the Total Environment*, 242, 281-292.
- Nagel, I., Lang, F., Kaupenjohann, M., Pfeffer, K-H, Cabrera, F., Clemente, L. 2003. Guadiamar toxic flood: factors that govern heavy metal distribution in soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 143, 211-224.
- NRC (National Research Council) 2005. *Mineral Tolerance of Animals*. Washington DC, National Academies Press. 496 pp.
- Ordóñez, R., Kheraiwish, D., Polo, M.J., Giráldez, J.V., González, P. 2005. Influencia del encalado sobre la movilidad de metales en un suelo contaminado en el valle del río Guadiamar (Sevilla). En: Samper Calvete, J., Paz González, A. (Ed.), VII Jornadas de Investigación en la Zona no Saturada del Suelo ZNS'05, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Galicia, Coruña, Vol. VII, 29-32.
- Ordóñez Fernández, R., Giráldez Cervera, J.V., Vanderlinden, K., Carbonell Bojollo, R., González Fernández, P. 2007. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. Post cleaning effects. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178, 229-243.

Pain, D.J., Meharg, A., Sinclair, G., Powell, N., Finnie, J., Williams, R., Hilton, G., 2003. Levels of cadmium and zinc in soil and plants following the toxic spill from a pyrite mine, Aznalcóllar, Spain. *Ambio* 32, 52–57.

Pérez-de-Mora, A., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F. 2006a. Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation I. Soils. *Science of the Total Environment*, 363, 28-37.

Pérez-de-Mora, A., Madejón, E., Burgos, P., Cabrera, F. 2006b. Trace element availability and plant growth in a mine-spill-contaminated soil under assisted natural remediation. II. Plants. *Science of the Total Environment*, 363, 38-45.

Pérez-De-Mora, A., Burgos, P., Madejón, E., Cabrera, F., Jaeckel, P., Schloter, M. 2006c. Microbial community structure and function in a soil contaminated by heavy metals: Effects of plant growth and different amendments. *Soil Biology and Biochemistry*, 38, 327-341.

Pérez-De-Mora, A., Burgos, P., Cabrera, F., Madejón, E. 2007. "In situ" amendments and revegetation reduce trace element leaching in a contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 185, 209-222.

Pérez-de-Mora, A., Madejón, E., Burgos, P., Madejón, P., Domínguez, M.T., Madrid, F., Marañón, T., Murillo, J.M., Cabrera, F. 2010. Accumulation, transfer and remediation of Cd in soils affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain): a decade of experience (1998-2008). En: *Cadmium in the Environment* (Parvau, G.R., Ed.). Nova Science Publishers, Inc. New York, 367-387.

Pérez-de-Mora, A., Madejón, P., Burgos, P., Cabrera, F., Lepp, N.W., Madejón, E. 2011. Phytostabilization of semiarid soils residually contaminated with trace elements using by-products: Sustainability and risks. *Environmental Pollution*, 159, 3018-3027

Pinto, R., Arenas, J.M., Carrascal, F. El Corredor Verde del Guadiamar en el contexto de la Renpa. 2008. En: CMA (Ed.): *La Restauración Ecológica del Río Guadiamar y el Proyecto del Corredor Verde. La Historia de un Paisaje Emergente*. Dirección General de la RENPA y Servicios Ambientales. Junta de Andalucía, 65-87.

- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Mesas, A., Ortiz, L., Alzaga, R., Bayona, J.M., de la Rosa, J. 1999. Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the Aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. *The Science of the Total Environment*, 242, 89-104.
- Robinson, B., Mills, T.M., Petit, D., Fung, L.E., Green, F.S., Clothier, E. 2000. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant and Soil*, 227, 301-306.
- Robinson, B., Fernández, J.E., Madejón, P., Marañón, T., Murillo, J.M., Green, S., Clothier, B. 2003. Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economic viability. *Plant and Soil*, 249, 117-125.
- Robinson, B.H., Green, S.R., Chancerel, B., Mills, T.M., Clothier, B. 2007. Poplar for the phytomanagement of boron contaminated sites. *Environmental Pollution*, 150, 225-233.
- Robinson, B. H., Bañuelos, G., Conesa, H. M., Evangelou, M. W. H., Schulin, R. 2009. The phytomanagement of trace elements in soil. *Critical Review in Plant Science*, 28, 240–266.
- Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I., Raskin, I. 1995. Phytoremediation - a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Bio/Technology*, 13, 468–474.
- Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorransoro, C., Aguilar, J. 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *The Science of the Total Environment*, 242, 105-115.
- Simón, M., Martín, F., Ortiz, I., García, I., Fernández, J., Fernández, E., Dorransoro, C., Aguilar, J. 2001. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *The Science of the Total Environment*, 279, 63-74.
- Simón, M., Dorransoro, C., Ortíz, I., Martín, F., Aguilar, J. 2002. Pollution of carbonate soils in a Mediterranean climate due to a tailings spill. *European Journal of Soil Science*, 53, 321-330.

- Van der Lelie, D., Schwitzguébel, J-P., Glass, D J., Vangronsveld, J., Baker, A., 2001. Assessing phytoremediation's progress in the United States and Europe. *Environmental Science and Technology* 35, 447–452.
- Vanderlinden, K., Polo, M.J., Ordóñez, R., Giráldez, J.V., 2006. Spatiotemporal evolution of soil pH and zinc after the Aznalcóllar Mine spill. *Journal of Environmental Quality*, 35, 37-49.
- Vázquez, S., Agha, R., Granado, A., Sarro, M.J., Esteban, E., Peñalosa, J.M., Carpena, R.O. 2006. Use of white lupin plant for phytostabilization of Cd and As polluted acid soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 177, 349-365.
- Vázquez, S., Hevia, A., Moreno, E., Esteban, E., Peñalosa, J.M., Carpena, R.O. 2011. Natural attenuation of residual heavy metal contamination in soils affected by the Aznalcóllar mine spill, SW Spain. *Journal of Environmental management*, 92, 2069-2075.
- Vesterdal, L., Raulund-Rasmussen, K. 1998. Forest floor chemistry under seven tree species along a soil fertility gradient. *Canadian Journal of Forest Research*, 28: 1636-1647.
- Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Sastre, J., Jimenez, G., Dagnac, T., Rubio, R., Rauret, G. 1999. Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils. *The Science of the Total Environment*, 242, 131-148.
- Xiong, J., Madejón, P., Madejón, E., Cabrera, F. 2015. Assisted natural remediation of a trace element-contaminated acid soil: An eight-year field study. *Pedosphere*, 25, 250-262.