

La disolución del suelo en comunidades de *Erica andevalensis* del entorno de las minas de Riotinto (Huelva, SO España)

Soil solution in soils under *Erica andevalensis* formations in the Riotinto mining area (Huelva, SW Spain)

E. Buján¹, A. García-Arrese, M. Velasco-Molina & F. Macías

RESUMEN

Erica andevalensis es un brezo endémico de la Faja Pirítica Ibérica, catalogado en peligro de extinción por la Junta de Andalucía (Decreto 104/1994, Ley 8/2003), que crece espontáneamente en áreas mineras. El estudio de la disolución de los suelos puede ser una herramienta útil para caracterizar las condiciones geoquímicas de su hábitat. Hemos analizado la disolución del suelo en 11 parcelas de dos áreas mineras de Riotinto. La especiación de iones solubles se estimó mediante el programa SOLMIN88.

Los resultados indican que crece adecuadamente en un amplio rango de condiciones, tolerando bien fuerzas iónicas de hasta 10^{-2} M, disoluciones de reacción hiperácida (3,43) a neutra (6,97) y con concentraciones variables de iones (sulfato 4-376, Ca 0,3-25 y Mg 0,1-25 mg L⁻¹) y metales (Al 0,1-10, Cu 0,01-3,94, Pb 0,01-0,23, Zn 0,01-1,88 y Mn 0,02-2,81 mg L⁻¹). *E. andevalensis* parece indiferente al catión que domina la disolución del suelo, confirmándose su carácter Al-tolerante.

Palabras-clave: disolución del suelo, *Erica andevalensis*, hábitat, suelos de mina

ABSTRACT

Erica andevalensis is an endemic heather in the Iberian Pyrite Belt listed as endangered species by Junta de Andalucía (Decree 104/1994, Law 8/2003) which grows spontaneously in mining areas. The study of soil solution may be a useful tool to characterize the geochemical conditions of its habitat. We analyzed the soil solution of 11 plots from two mining areas in Riotinto. Ion speciation was obtained using the SOLMIN88 software.

Our results indicate that it grows adequately under a wide range of conditions, being tolerant to ionic strength until up to 10^{-2} M, soil solutions ranging from hyperacid (3.43) to neutral (6.97) and with variable ions (sulphate 4-376, Ca 0.3-25 and Mg 0.1-25 mg L⁻¹) and metals (Al 0.1-10, Cu 0.01-3.94, Pb 0.01-0.23, Zn 0.01-1.88 y Mn 0.02-2.81 mg L⁻¹) concentrations. This species seems to be indifferent to the dominant cation of the soil solution. The Al-tolerant

¹ Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Santiago de Compostela. Rúa Lope Gómez de Marzoa s/n. 15782. Santiago de Compostela, e-mail: eva.bujan@usc.es.

character of this species was also confirmed.

Key-words: *Erica andevalensis*, habitat, mine soils, soil solution

INTRODUCCIÓN

Erica andevalensis, el denominado “brezo de las minas”, se encuentra claramente asociado a zonas de actividad minera de la comarca del Andévalo (provincia de Huelva), de donde toma su nombre, siendo una especie endémica de la Faja Pirítica Ibérica. Ha sido catalogada como “especie en peligro de extinción” por la Junta de Andalucía según el Decreto 104/1994 que establece el Catálogo Andaluz de Especies de Flora Silvestre Amenazada y la Ley 8/2003 de Conservación de Flora y Fauna Silvestres y sus Hábitats, lo que implica la obligación de realizar planes para su recuperación. Sin embargo, la restauración de estas áreas mineras degradadas implica, en muchas ocasiones, mejoras de las propiedades de los suelos que podrían llevar al desplazamiento de esta especie por una menor competitividad, ya que *E. andevalensis* aprovecha la toxicidad del medio como un mecanismo de supervivencia, que impide o reduce fuertemente la posible instalación de otras especies (Bayer & López, 1989).

E. andevalensis fue descrita por Cabezu-do & Rivera (1980), en las escombreras y alrededores de las minas de pirita del Andévalo, aunque su substrato original lo constituyen fundamentalmente las monteras ferruginosas o “gossan”, formadas por la alteración, en condiciones de oxidación hiperácida e hiperoxidante de yacimientos de sulfuros próximos a la superficie (Nelson *et al.*, 1985). Se encuentra con mayor frecuencia en áreas próximas a arroyos acidificados, donde forma poblaciones monoespecíficas, o bien crece junto a especies hidrófilas,

formando la asociación *Junco rugosi* – *Ericetum andevalensis*; en los lugares más secos, como son las escombreras de las minas, aparece con *E. australis* formando la asociación *Ericetum australi* - *andevalensis*.

Se considera una especie protegida, tanto por su escasez como por su asociación frecuente con estos medios extremófilos, en la mayor parte de los casos fuertemente acidificados, con altos contenidos de metales pesados y arsénico y un bajísimo nivel de nutrientes disponibles (Montes, 2001; Abreu *et al.*, 2008), lo que implica una baja actividad biológica y la ausencia o débil competitividad de otras especies para la colonización de estos hábitats. Ha sido estudiada como posible indicador geoquímico de estas áreas mineralizadas (Asensi *et al.*, 1999) y como planta a utilizar en procesos de fitorremediación (Abreu *et al.*, 2008).

A partir de 1989 se iniciaron una serie de estudios encaminados a analizar el riesgo de contaminación generado por las múltiples explotaciones del área minera de Riotinto. En 1996, la Agencia de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, comenzó los ensayos para las tareas de recuperación de estos suelos (Macías *et al.*, 2001; Saiz, 2004; Saiz *et al.*, 2005). Tras la fase inicial de prospección de las condiciones existentes, se seleccionaron varias minas (Torera, Poderosa, Castillo de las Guardas) para la realización de estos ensayos con aportes de diferentes materiales encalantes y fertilizantes y, siembra o plantación de diferentes especies vegetales. Inicialmente no se planteó la utilización de estos brezos por su dificultad de reproducción en condiciones naturales y por el hecho de no disponer de semillas comerciales; sin embargo, se evitó su eliminación y se tomaron medidas de conservación de los pies espontáneos. En muchos casos se presentaron problemas de desarrollo y competencia, que llevaron a la necesidad de conocer el rango de condiciones edáficas que

permiten un buen desarrollo de la especie objetivo (Buján, 2006).

La disolución del suelo es el componente que más rápidamente responde a los cambios de los sistemas edáficos. A partir de su caracterización es posible establecer balances entre elementos y las tendencias de evolución mineral del sistema (Macías *et al.*, 2001). El objetivo de la presente investigación es el de determinar las condiciones geoquímicas del hábitat de *E. andevalensis* partiendo de la composición química de la disolución del suelo.

MATERIAL Y MÉTODOS

Para realizar este estudio se seleccionaron 11 poblaciones de *E. andevalensis* bien establecidas en suelos de escombreras (Tecnosoles spólicos; FAO, ISRIC, IUSS, 2006) que se encuentran en diferentes estadios de recuperación y tratamientos en el área mine-

ra de Riotinto (Figura 1): 7 situadas en el filón Sur o Nerva y otras 3 en la mina Poderosa (Huelva, SO España), dentro de la denominada Faja Pirítica Ibérica. El clima es mediterráneo subtropical, con una temperatura media anual de 18° C, escasez de heladas invernales y un acusado período de sequía, en primavera y verano.

Se realiza un muestreo de los horizontes superficiales del suelo donde se observa un máximo desarrollo radicular de la planta, extrayendo el suelo próximo a los cepellones, que incluye el suelo rizosférico y el circundante. La disolución de equilibrio se obtiene tras poner en suspensión en una relación 1:20, el suelo seco y tamizado por 2 mm con agua destilada durante 5 días, con varias fases de agitación. En el extracto filtrado por 0.45 μ se determina: pH, conductividad eléctrica, aniones: sulfatos, cloruros, nitratos, fosfatos, fluoruros (UNE-EN ISO 10304-2:1997) y cationes: Ca, Mg, Na, K, amonio (UNE-EN ISO14911:2000) por

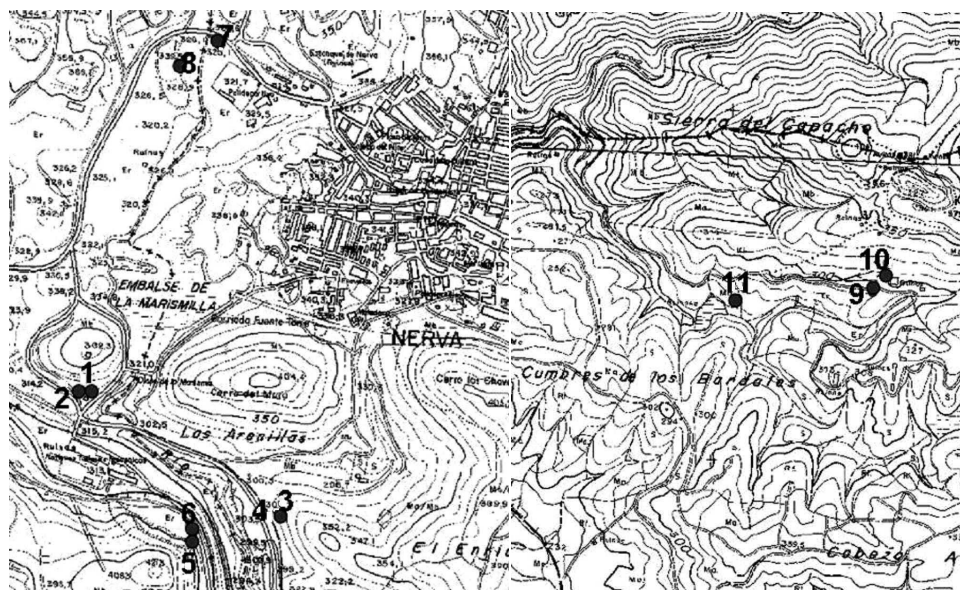


Figura 1 – Ubicación de las poblaciones de *E. andevalensis* en Nerva (izquierda): Hoja 938 (4-4) Poderosa (derecha): Hoja 938 (3-3) del mapa Topográfico Nacional 1:10.000 de Andalucía

cromatografía iónica en un equipo DIONEX 4500i; metales: Al, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd y Ni por EAA (Perkin Elmer 1100B, Norwald, CT); Fe y Si por espectrofotometría de absorción molecular y As por AA en horno de grafito (Perkin Elmer 4100ZL, Norwald, CT). El cálculo de actividades de los iones solubles y de los índices de saturación mineral se efectúa por medio del programa SOLMIN88 (Kharaka *et al.*, 1989) a partir de los resultados analíticos de concentración de los diferentes iones y elementos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición de la disolución de equilibrio de los suelos se muestra en la Tabla 1, donde aparece el valor medio, la desviación estándar y el rango de variación para los distintos parámetros analizados. La reacción varía desde hiperácida (3,43) a ácida (5,60) en todos los casos, excepto en la parcela 10 de la mina Poderosa (pH 6,97) que ha sido fuertemente encalada y en la que se ha sobrepasado el pH objetivo fijado en 5 para la recuperación de estos suelos (Saiz, 2004).

La conductividad eléctrica varía entre 0,013 y 0,730 dS m⁻¹), siendo el anión sulfato (con valores que varían entre 4 y 346 mg L⁻¹) el que presenta las mayores actividades (Tabla 2), tanto en formas libres como en pares iónicos con Ca y Mg (máximos de 73 y 25 mg L⁻¹, respectivamente).

Los suelos más fuertemente afectados por la acidificación (parcelas 4, 5 y 7) presentan las concentraciones más elevadas de sulfatos, Mn, Cu y Zn en disolución (con máximos de 2,8, 3,9 y 1,9 mg L⁻¹, respectivamente). De forma similar el Al alcanza un valor de 10,1 mg L⁻¹, lo que resultaría muy tóxico para el desarrollo de la mayor parte de las especies vegetales, al superarse el umbral de 2 mg L⁻¹ que se considera crítico para sistemas forestales (Federal Environ-

mental Agency, 1996). Otros autores ya habían establecido el carácter Al-tolerante de esta especie (Abreu *et al.*, 2008). La especie dominante es el par iónico Al-sulfato, seguida en orden de importancia por el Al trivalente.

Las concentraciones de Pb y As en la disolución de equilibrio son bajas y en el caso del Ni y el Cd, siempre están por debajo del límite de detección instrumental (0,01 mg L⁻¹).

Finalmente, deben destacarse las bajas concentraciones de fosfatos (<0,05 mg L⁻¹) y de nitratos (≤0,05 mg L⁻¹) en todos los casos.

La evolución mineral de los sistemas edafo geo-químicos puede ser inferida a partir de los datos de la composición de la disolución de equilibrio de los suelos. Considerando el sistema Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O (Figura 2), se observa que en la mayor parte de los casos el mineral más estable es la caolinita, si bien aparecen parcelas hiperácidas (pH<3,8) en las que no existe ningún mineral estable, por lo que todos tienden a alterarse sin que exista neoformación de productos secundarios alumino-silicatados. Esto significa que el sistema no puede recuperarse por sí mismo y requiere la aplicación de encalantes exógenos. Los suelos de las parcelas 2 y 11 se encuentran casi en equilibrio con la caolinita, por lo que su formación será lenta. Para las restantes muestras (todas con pH>4,1) la caolinita es estable y en algunas pueden aparecer otras formas metaestables (imogolita, halloysita, pirofilita) e incluso la parcela 10 (pH 6,97) está saturada en alofanos.

Considerando un sistema más complejo y parecido al natural, con presencia de S (Figura 3) se corrobora la saturación en caolinita de todas las muestras, excepto las hiperácidas (4 y 5) y, además, se comprueba que el control de la disolución del suelo lo realiza un hidroxisulfato, la alunita y que existen sulfatos estables o metaestables en todos los demás casos.

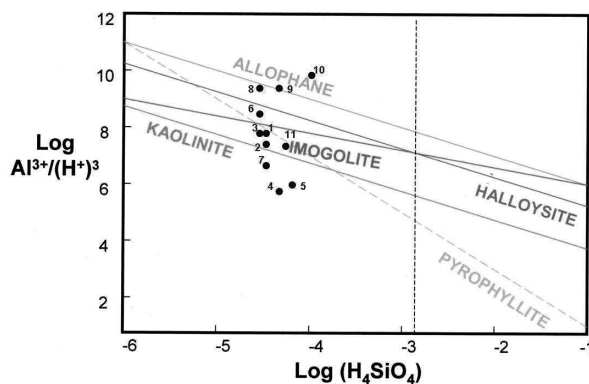
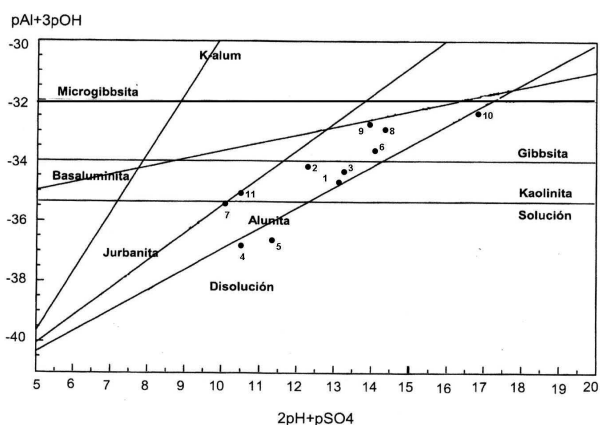
Tabla 1 – Composición de la disolución del suelo: media, desviación estándar (SD) y rango de variación de los datos (mínimo-máximo)

	ds m ⁻¹											mg L ⁻¹										
	pH	CE	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	As
1	4,42	0,023	0,71	4,87	0,02	<0,05	0,05	0,05	0,66	0,21	0,42	0,81	0,11	0,88	0,02	0,02	0,01	<0,01	0,02	0,14	<0,01	0,030
2	4,10	0,041	1,06	10,21	0,02	<0,05	0,05	0,05	1,21	0,30	0,41	0,86	0,11	0,77	0,05	0,05	0,02	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,011
3	4,46	0,021	0,48	6,28	0,02	<0,05	<0,05	0,10	0,44	0,27	0,21	0,45	0,11	0,66	0,02	0,02	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,005
4	3,43	0,166	0,82	30,01	0,02	<0,05	<0,05	0,17	0,99	0,93	0,56	2,02	0,45	1,21	0,33	0,04	0,09	<0,01	0,05	0,23	<0,01	0,007
5	3,72	0,094	0,64	17,94	0,02	<0,05	<0,05	0,09	1,21	0,61	0,11	1,52	0,11	1,65	0,02	0,05	0,08	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	0,007
6	4,84	0,013	0,55	4,54	0,02	<0,05	<0,05	0,05	0,44	0,05	0,27	0,81	0,11	0,66	0,01	0,03	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,001
7	3,54	0,507	0,73	224,57	0,21	<0,05	<0,05	0,05	37,73	13,85	0,84	0,80	10,12	0,77	0,27	2,81	3,94	<0,01	1,88	0,07	<0,01	0,016
8	5,09	0,020	0,61	6,72	0,02	<0,05	<0,05	0,05	0,28	0,42	0,23	1,29	0,22	0,77	0,07	0,15	0,08	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,011
9	5,60	0,731	1,10	376,29	0,12	<0,05	<0,05	0,05	72,38	25,33	7,52	0,38	0,11	1,21	0,01	1,73	0,30	<0,01	1,10	<0,01	<0,01	0,002
10	6,97	0,620	0,52	263,19	0,20	<0,05	<0,05	0,05	75,13	12,67	0,60	0,16	0,11	2,42	0,01	0,07	0,01	<0,01	0,02	0,03	<0,01	0,004
11	3,69	0,352	1,97	147,46	0,19	<0,05	<0,05	0,06	27,69	9,09	0,68	0,69	7,48	1,43	0,02	1,85	0,52	<0,01	0,73	<0,01	<0,01	0,004
Media	4,53	0,235	0,84	99,28	0,08	<0,05	0,05	0,07	19,83	5,79	1,08	0,89	1,73	1,13	0,08	0,62	0,56	<0,01	0,36	0,12	<0,01	0,009
SD	1,06	0,270	0,43	132,69	0,08	----	----	0,04	29,58	8,42	2,15	0,54	3,55	0,54	0,11	1,01	1,28	----	0,62	0,09	----	0,008
Mínimo	3,43	0,013	0,48	4,54	0,02	<0,05	0,05	0,05	0,28	0,05	0,11	0,16	0,11	0,66	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,001
Máximo	6,97	0,731	1,97	376,29	0,21	<0,05	0,05	0,17	75,13	25,33	7,52	2,02	10,12	2,42	0,33	2,81	3,94	<0,01	1,88	0,23	<0,01	0,030

Tabla 2 – Cálculo de actividades de la disolución del suelo (Kharaka *et al.*, 1989)

	Fuerza iónica	$a\text{Al}^{3+}$	$a\text{Al-OH}$	$a\text{Al-SO}_4$	$a\text{Al-F}$	$a\text{SO}_4$	$a\text{Fe-SO}_4$
mínimo	$0,02 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{12-}$	$2,1 \cdot 10^{8-}$	$1,1 \cdot 10^{11-}$	$5,8 \cdot 10^{11-}$	$4,4 \cdot 10^{5-}$	$1,6 \cdot 10^{9-}$
máximo	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{5-}$	$4,3 \cdot 10^{6-}$	$1,3 \cdot 10^{4-}$	$7,8 \cdot 10^{6-}$	$2,1 \cdot 10^{3-}$	$8,2 \cdot 10^{7-}$

	$a\text{Zn-SO}_4$	$a\text{Pb-SO}_4$	$a\text{Ca}^{2+}$	$a\text{Mg}^{2+}$	$a\text{Fe}^{2+}$	$a\text{Mn}^{2+}$	$a\text{Cu}^{2+}$
mínimo	$8,3 \cdot 10^{10-}$	$1,03 \cdot 10^{9-}$	$6,4 \cdot 10^{6-}$	$1,9 \cdot 10^{6-}$	$9,2 \cdot 10^{8-}$	$3,4 \cdot 10^{7-}$	$3,0 \cdot 10^{7-}$
máximo	$3,1 \cdot 10^{6-}$	$1,3 \cdot 10^{7-}$	$1,1 \cdot 10^{3-}$	$5,5 \cdot 10^{4-}$	$4,9 \cdot 10^{6-}$	$3,2 \cdot 10^{5-}$	$5,6 \cdot 10^{5-}$

**Figura 2** – Solución de equilibrio en el sistema Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O para los suelos estudiados (Nordstrom, 1982).**Figura 3** – Diagrama de relación de actividades mostrando las líneas más comunes para los minerales de Al en suelos sulfato ácidos (Van Bremen *et al.*, 1983).

CONCLUSIONES

El estudio de la disolución de equilibrio de estos suelos pone de manifiesto que *E. andevalensis* crece adecuadamente en un amplio rango de condiciones, tolerando bien fuerzas iónicas de hasta 10^{-2} M, disoluciones de reacción desde hiperácida (3,43) a neutra (6,97) y con concentraciones variables tanto de iones: sulfatos ($4\text{-}376 \text{ mg L}^{-1}$), Ca ($0,3\text{-}75 \text{ mg L}^{-1}$), Mg ($0,1\text{-}25 \text{ mg L}^{-1}$); como de metales: Al ($0,1\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$), Cu ($0,01\text{-}3,94 \text{ mg L}^{-1}$), Pb ($0,01\text{-}0,23 \text{ mg L}^{-1}$) Zn ($0,01\text{-}1,88 \text{ mg L}^{-1}$) y Mn ($0,021\text{-}2,81 \text{ mg L}^{-1}$). Parece indiferente al catión que domina la disolución y soporta altas concentraciones de Al soluble (hasta 10 mg L^{-1}), si bien esto puede estar favorecido por la formación de complejos iones Al-sulfato que limitan la actividad del Al trivalente (especie más tóxica) y por la alta relación Al/Ca. En todo caso se confirma que es una especie Al-tolerante. Además, sobrevive en medios muy pobres en nutrientes, con baja disponibilidad de nitratos y fosfatos.

El control de la disolución del suelo en las condiciones edáficas actuales lo realiza la alunita, siendo la caolinita la forma más estable a valores de pH de la disolución superiores a 4,0. Los suelos de condiciones hiperácidas ($\text{pH} < 3,7$) no pueden tener ninguna forma mineral estable, salvo algunos sulfatos. Sin embargo, tanto en estas condiciones donde solo es estable la disolución, como en medios neutros, la especie vegeta adecuadamente demostrando una elevada plasticidad.

AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de una Beca de Postgrado para la Formación de Profesorado Universitario a la primera autora de este trabajo y a Egmasa

que ha facilitado las muestras y la financiación dentro del proyecto: "Recuperación ambiental y desarrollo sostenible de la Faja Pirítica Ibérica (Andalucía-Alentejo)" perteneciente al Programa de Iniciativa Comunitaria Interreg III (2000-2006).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, M. M., Tavares, M. T. & Batista, M. J. 2008. Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 210–222.
- Asensi, A., Bennet, F., Brooks, R., Robinson, B. & Stewart, R. 1999. Copper uptake studies on *Erica andevalensis* a metal-tolerant plant from Southwestern Spain. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30 (11-12): 1615-1624.
- Bayer, E. & López, G. 1989. Los brezos españoles. *Quercus*, 35: 21-36.
- Buján, E. 2006. Relaciones suelo-planta en brezales de *Erica andevalensis*. Establecimiento de las condiciones edáficas óptimas de desarrollo en suelos de minas de la Faja Pirítica andaluza. Memoria de Grado de Licenciatura en Biología. Universidad de Santiago de Compostela.
- Cabezudo, B. & Rivera, J. 1980. *Erica andevalensis* sp.nov. *Lagascalia*, 9: 223-226.
- Decreto 104/1994, de 10 de Mayo, por el que se establece el Catálogo Andaluz de Especies de la Flora Silvestre Amenazadas. B.O.J.A. del 14.07.94.
- Federal Environmental Agency. 1996. Manual on methodologies and criteria for mapping critical levels/loads and geographical areas where they are exceeded. Task Force on Mapping Section II. Berlin.

- FAO, ISRIC, IUSS. 2006. World Reference Base for Soil Resources. Rome.
- Kharaka, Y., Gunter, W., Aggarwal, P., Perkins, E. & Debraal, J. 1989. Solmineq.88: A computer program for geochemical modelling of water-rock interactions, pp. 419. U.S. Geological Survey Menlo Park, California.
- Ley 8/2003, de 28 de octubre, de la Flora y Fauna Silvestres amenazadas en Andalucía B.O.E. (Boletín Oficial del Estado) del 02.12.03 y B.O.J.A (Boletín Oficial de la Junta de Andalucía) del 12.11.03.
- Macías, F., Saiz, J. L. & Monterroso, C. 2001. Corrección de la acidez en suelos contaminados por actividades de la minería pirítica. Aplicación a la corrección de los suelos de la ribera del río Guadamar afectados por el vertido tóxico provocado por la mina de Aznalcóllar. 3º Congreso Forestal Español. Granada.
- Montes, C. 2001. Condicionamientos Ambientales de *Erica andevalensis* Cabezudo & Rivera. Respuesta frente a Metales Pesados. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.
- Nelson, E. C., McClintock, D. & Small, D. 1985. The natural habitat of *Erica andevalensis* in South-Western Spain. Key Magazine, 2: 325-329.
- Nordstrom, D. K. 1982. The effect of sulphate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O at 298K. Geochemical et Cosmochemical Acta, 46: 681-692.
- Saiz, J. L. 2004. Estudio Edafológico de Suelos Afectados por Procesos de Acidificación en las Explotaciones Piríticas del Suroeste Español (Huelva y Sevilla). Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Univ. Politécnica de Madrid.
- Saiz J. L., Macías, F., Ceacero, C. J. & López, A. J. 2005. Recuperación de Suelos afectados por Procesos de Acidificación derivados de la Actividad Minera en Andalucía. Actas del II Simposio Nacional sobre Control de la Degradación de Suelos, pp. 625-629. Madrid.
- Van Breemen, N., Mulder, J. & Driscoll, C. T. 1983. Acidification and alkalisation of soils. Plant and Soil, 75: 283-308.