

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

Departamento de Geodinámica



**AFECTACIÓN DE LA MINERÍA DEL CARBÓN EN LAS
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE
LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO RODRIGATOS (EL
BIERZO, LEÓN)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Marcos Mejuto Mendieta

Bajo la dirección de los doctores

Avelino García Álvarez

Ana Isabel Cardona García

Rocío Millán Gómez

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-695-1105-3

©Marcos Mejuto Mendieta, 2011



AFECCIÓN DE LA MINERÍA DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO RODRIGATOS (EL BIERZO, LEÓN)

Marcos Mejuto Mendieta

TESIS DOCTORAL
Madrid, 2011

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLOGICAS
DEPARTAMENTO DE GEODINÁMICA

CIEMAT
DEPARTAMENTO DE MEDIO AMBIENTE



AFECCIÓN DE LA MINERÍA DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA
HIDROGRÁFICA DEL RÍO RODRIGATOS (EL BIERZO, LEÓN)

Dirección:
Dr. Avelino García Álvarez
Dra. Ana Isabel Cardona García
Dra. Rocio Millán Gómez

Departamento de Medio Ambiente
CIEMAT

Departamento de Geodinámica
UCM



AFECTACIÓN DE LA MINERÍA DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO RODRIGATOS (EL BIERZO, LEÓN).

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CC. GEOLOGÍAS

PRESENTADA POR:

Marcos Mejuto Mendieta
DIRIGIDA POR:

Vº Bº de los Directores

Dr. Avelino García Álvarez
Investigador Titular del
Departamento de Medio
Ambiente del CIEMAT

Dra. Ana Isabel Cardona García
Investigadora Titular del
Departamento de Medio
Ambiente del CIEMAT

Dra. Rocio Millán Gómez
Investigadora Titular del
Departamento de Medio
Ambiente del CIEMAT

MADRID 2011



Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



AFECTACIÓN DE LA MINERÍA DEL CARBÓN EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO RODRIGATOS (EL BIERZO, LEÓN).

Esta memoria ha sido elaborada en la Unidad de Conservación y Recuperación de Suelos perteneciente al Departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) bajo la dirección de los Doctores Avelino García Álvarez, Ana Isabel Cardona García y Rocio Millán Gómez y presentada por Marcos Mejuto Mendieta para optar al grado de Doctor en Ciencias Geología por la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Madrid, 2011

Dedico esta tesis a mis padres, Elena y Eduardo, porque soy lo que soy gracias a ellos; a mi hermano Eduardo, que es único e irrepetible, y a mi amor, Cecilia, con la que me siento en un sueño desde que nos unimos y este es uno de sus frutos, lo conseguimos!

Agradecimientos



Este trabajo ha sido realizado en la Unidad de Degradación Suelos, dentro del Departamento de Medio Ambiente gracias a una beca de Formación de Personal Investigador adjudicada por el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Mi más profundo agradecimiento a mis directores de Tesis, al Dr. Avelino García Álvarez, porque es mi padre de ciencia y sin él nada de esto podría haber sucedido, en los momentos más duros siempre ha sabido motivarme y transmitirme la serenidad necesaria para no tirar la toalla y conseguir este reto que también es suyo. A la Dra. Ana Isabel Cardona por la dedicación y las innumerables horas que me ha regalado en estos años sobre todo trabajando codo con codo en el laboratorio. A la Dra. Rocío Millán Gómez por haberme dado la oportunidad de poder empezar y descubrir esta profesión.

Quisiera asimismo dedicar mis más sinceras gracias a los compañeros de la Unidad de Degradación de Suelos, del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT, Juliana, Josito, Javier Díaz, Javier, Carmen, Nely, Olga, Miguel y Thomas, por su inestimable ayuda y apoyo dedicado desde el primer día que me incorpore al grupo de trabajo.

Quiero expresar un agradecimiento muy especial a la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) y a su director José Ángel Azuara Solís, que han apostado por una manera nueva de hacer las cosas y esta tesis es fruto de esa apuesta. También quiero agradecer a las personas que han colaborado estrechamente desde la Fundación en este y en otros trabajos, con los que he llegado a formar un gran equipo y he disfrutado grandes momentos y espero seguir haciéndolo, gracias a Paco Cantó, Luís del Riego y Jorge Travieso.

Un especial agradecimiento al Dr. Lucas Vadillo Fernández y su grupo de trabajo del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Julio Cesar Arranz, Teresa Herrero, Margarita Lacal, Esther Alberruche y Virginia Rodríguez, por su inestimable apoyo técnico y dedicación.

Mi profundo agradecimiento a las personas de la Unidad de Espectrometría de Masas y Aplicaciones Geoquímicas del Departamento de Tecnología del CIEMAT, en especial a Miguel Sánchez Sánchez y a Dolores María Sánchez Ledesma, y a Héctor Hernández Mendoza y Abel Yllera del Llano de la Unidad de Dosimetría de Radiaciones Ionizantes, del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT, por su trabajo analítico dedicado a esta memoria.

Agradecimientos

Gracias a Maria Jesús Marcos, Sergio Arrojo, y Raquel Portela porque con su esfuerzo desinteresado consiguieron que tuviera un sitio en este centro.

La suerte y algo más me ha llevado a conocer Prado, Sandra, Piticli, Aida, Morcillo, Marta, Edu, Julio, Adri, Mari José, Adela, Bea y Maite, me sería imposible enumerar los grandes momentos que hemos vivido juntos, todos estais en algún momento y en algún párrafo de esta Tesis.

Índice General



AGRADECIMIENTOS	I
INDICE GENERAL	V
LISTA DE FIGURAS.	X
LISTA DE TABLAS.	XVI
SIMBOLOS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS	XVIII
RESUMEN/ABSTRACT	XXIII
1. Introducción y objetivos.	1
1.1. <i>Introducción</i>	3
1.2. <i>Objetivos</i>	8
2. Antecedentes.	11
2.1. <i>Carbón, historia y minería</i>	13
2.1.1. <i>El carbón</i>	13
2.1.2. <i>Historia y minería</i>	14
2.2. <i>Problemas ambientales que genera la minería e industria del carbón</i> 17	
2.2.1. <i>Problemas ambientales generados por la industria del carbón y las centrales térmicas</i>	17
2.2.2. <i>Problemas ambientales generados por la minería del carbón</i> 19	
3. Características generales del área de estudio	33
3.1. <i>Situación geográfica y límites</i>	35
3.2. <i>Geología</i>	37
3.2.1. <i>Geología Regional</i>	37
3.2.2. <i>Estratigrafía de la cuenca del Rodrigatos</i>	44
3.2.3. <i>Tectónica</i>	48
3.2.4. <i>Metamorfismo</i>	49
3.2.5. <i>Geomorfología</i>	50
3.2.6. <i>Hidrología e hidrogeología</i>	51
3.3. <i>Clima</i>	53
3.4. <i>Suelos</i>	54
3.5. <i>Vegetación</i>	55

3.6. Minería y estructuras asociadas.....	57
4. Material y métodos.....	61
4.1. Selección de los lugares de estudio y toma de muestras.....	63
4.1.1. Escenarios seleccionados.....	63
4.1.2. Descripción de los escenarios seleccionados.....	65
4.1.3. Características del muestreo.....	80
4.1.4. Muestreo detallado del punto B7.....	81
4.2. Procedimientos analíticos.....	83
4.2.1. Determinaciones físicas y químicas.....	83
4.2.2. Elementos traza.....	92
4.2.3. Determinaciones de las fracciones de carbono.....	94
4.2.4. Métodos estadísticos.....	99
4.2.5. Cartografía digital y Sistemas de Información Geográfica.....	103
5. Resultados y discusión.....	105
5.1. Resultados de las determinaciones físicas y químicas.....	107
5.1.1. Densidad Aparente.....	107
5.1.2. Humedad in situ.....	109
5.1.3. Análisis granulométrico.....	111
5.1.4. Caracterización mineralógica global y mineralogía de los filosilicatos.....	115
5.1.5. Reacciones del suelo (pH).....	119
5.1.6. Conductividad Eléctrica.....	122
5.1.7. Contenido en carbono orgánico oxidable por vía húmeda.....	124
5.1.8. Análisis elemental. Carbono Total, Nitrógeno Total y Azufre Total.....	127
5.1.9. Contenido en carbonatos.....	137
5.1.10. Capacidad de Intercambio Catiónico y cationes de cambio	140
5.1.11. Óxidos de Fe, Al y Mn.....	148
5.1.12. Análisis integrado de las variables físicas y químicas.....	159
5.2. Punto B7.....	165
5.3. Elementos Traza.....	168
5.3. Resultados del fraccionamiento de carbono.....	175
5.3.1. Fraccionamiento de carbono y contenido en azufre en cada fracción.....	175
5.3.2. Análisis térmicos: Termo-gravimétricos y térmico diferencial	177

5.5. Discusión General.....	183
6. Conclusiones.....	187
7. Referencias.....	191
ANEXO A. Certificados de análisis de los patrones utilizados.....	221
ANEXO B. Índices de recuperación de los metales pesados.....	227
ANEXO C. Resultados obtenidos en el fraccionamiento termo-químico del carbono.....	231
ANEXO D. Matriz de correlación.....	237

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	<i>Situación geográfica de la Comarca y de la cuenca carbonífera de El Bierzo</i>	3
Figura 1.2.	<i>Producción y valor de la producción de la minería del carbón en el periodo de 1994-2008, a nivel nacional y en la provincia de León (García Álvarez y del Riego, 2010)</i>	4
Figura 1.3.	<i>Escombreras en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña, El Bierzo, España</i>	5
Figura 2.1.	<i>Tipos de carbón, a) Lignito, b) Hulla, c) Antracita</i>	13
Figura 2.2.	<i>Mineros extrayendo carbón, imagen de la enciclopedia China Tiangong Kaiwu de 1637 (Wikipedia,2010)</i>	14
Figura 2.3.	<i>Pozos de campana (Tong, 2010)</i>	15
Figura 2.4.	<i>Consumo mundial de energía primaria desde 1984 a 2009 (BP, 2010)</i>	16
Figura 2.5.	<i>Incremento de la población mundial desde 1800 hasta 2008 (ONU, 2009)</i>	16
Figura 2.6.	<i>Ortofotos de 2004 y 2008 de la corta de Tremor de Arriba, España. Coordenadas UTM, ED 1950, Huso 29 N</i>	21
Figura 2.7.	<i>Escombrera con un fuerte impacto visual, Torre del Bierzo, España</i>	23
Figura 2.8.	<i>Restauración de escombreras de carbón en Tremor de Arriba, El Bierzo, España, aplicando el protocolo desarrollado por García Álvarez et al. (2010)</i>	24
Figura 2.9.	<i>Escombrera en autocombustión, Fabero, El Bierzo, España</i>	26
Figura 2.10.	<i>Aguas ácidas con precipitación de oxihidróxidos de Fe (centro) y Al (izquierda), Arroyo de la Fuente Lamocos, Fabero, El Bierzo, España</i>	27
Figura 3.1.	<i>Situación geográfica de la zona de estudio</i>	36
Figura 3.2.	<i>Panorámica de la zona de trabajo desde el punto más alto situado al Norte, orientada hacia el Sur</i>	36
Figura 3.3.	<i>Principales unidades geológicas de España, Portugal y Baleares (Vera et al., 2004)</i>	37
Figura 3.4.	<i>Principales unidades geológicas de El Bierzo (Vera et al., 2004)</i>	39

Figura 3.4. <i>Situación de la Península Ibérica en la reconstrucción Paleogeográfica del Carbonífero Superior, Pensilvaniense (NAU, 2010)</i>	40
Figura 3.6. <i>Tasa de oxígeno atmosférico de los últimos 600 millones de años (Berner et al., 2003)</i>	40
Figura 3.7. <i>Reconstrucción de la vegetación Pensilvaniense (Shaver et al., 2006)</i>	41
Figura 3.8. <i>Ciclotemas de areniscas, limolitas y capas de carbón de la cuenca carbonífera de El Bierzo</i>	42
Figura 3.9. <i>Esquema de formación de carbón en zonas palustres (Ianiszewski, 2010)</i>	42
Figura 3.10. <i>Esquema de división en bloques estructurales de la cuenca carbonífera de El Bierzo y nomenclatura de las fallas que las separan (Fernández García et al., 1984)</i>	43
Figura 3.11. <i>Mapa geológico de la zona de estudio (Rodríguez Fernández, 1982a)</i>	44
Figura 3.12. <i>Pizarras de Luarca con cubos de pirita</i>	46
Figura 3.13. <i>Fósiles de Sigillaria en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña</i>	47
Figura 3.14. <i>Valle del río Rodrigatos, noviembre 2008, Igüeña</i>	51
Figura 3.15. <i>Composición en falso color y tres dimensiones, a partir de imágenes de junio de 2008 del satélite Alos, representando los ríos mineros de El Bierzo</i>	52
Figura 3.16. <i>Inceptisol bajo vegetación de roble melojo en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña</i>	54
Figura 3.17. <i>Escobas en revegetación espontánea sobre escombreras en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña</i>	56
Figura 3.18. <i>Aliseda del río Rodrigatos, Igüeña</i>	57
Figura 3.19. <i>Restos de chamizo o labores “de montaña”, Villablino</i>	58
Figura 3.20. <i>Mapa de las estructuras mineras de la zona de estudio y ejemplos de estos escenarios</i>	59
Figura 3.21. <i>Mármol oscuro ligeramente veteado usado como árido en los caminos usados por la minería</i>	60
Figura 4.1. <i>Mapa en 3D de la localización de los escenarios estudiados en la cuenca del río Rodrigatos y de las labores mineras desarrolladas en la zona. Coordenadas UTM, ED 1950, Huso 29 N</i>	63

Figura 4.2.	<i>Situación y fisionomía del punto B1, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B1 en junio de 2006.....</i>	<i>65</i>
Figura 4.3.	<i>Situación y fisionomía del punto B2, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B2 en junio de 2006.....</i>	<i>66</i>
Figura 4.4.	<i>Situación y fisionomía del punto B8, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B8 en junio de 2006.....</i>	<i>67</i>
Figura 4.5.	<i>Situación y fisionomía del punto B4, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B4 en junio de 2006.....</i>	<i>69</i>
Figura 4.6.	<i>Situación y fisionomía del punto B5, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B5 en junio de 2006.....</i>	<i>70</i>
Figura 4.7.	<i>Situación y fisionomía del punto B7, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B7 en junio de 2006.....</i>	<i>71</i>
Figura 4.8.	<i>Situación de la entrada de agua, en contacto con mármoles grises, al punto B7.....</i>	<i>72</i>
Figura 4.9.	<i>Situación y fisionomía del punto B3, en ortofoto 1:5000 de 2004 y fotografía del punto B3 en junio de 2006.....</i>	<i>73</i>
Figura 4.10.	<i>Situación y fisionomía del punto B3, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B3 en junio de 2008.....</i>	<i>74</i>
Figura 4.11.	<i>Situación y fisionomía del punto B6, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto en B6 junio de 2006.....</i>	<i>75</i>
Figura 4.12.	<i>Situación y fisionomía del punto B9, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B9 en junio de 2006.....</i>	<i>76</i>
Figura 4.13.	<i>Situación y fisionomía del punto B9, en ortofoto 1:5000 de 2004 y fotografía del punto B9 en junio de 2006.....</i>	<i>76</i>
Figura 4.14.	<i>Situación y fisionomía del punto B10, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B10 en junio de 2006.....</i>	<i>78</i>
Figura 4.15.	<i>Situación y fisionomía del punto B11, en ortofoto 1:5000 de 2008 y fotografía del punto B11 en junio de 2006.....</i>	<i>79</i>
Figura 4.16.	<i>Restos de carbón en la escombrera B11.....</i>	<i>79</i>
Figura 4.17.	<i>Diseño de muestreo en malla regular en el punto B7.....</i>	<i>81</i>
Figura 4.18.	<i>Parte del área del muestreo de malla regular en el punto B7.....</i>	<i>82</i>
Figura 4.19.	<i>Barrena de media caña para toma de muestras de suelo.....</i>	<i>82</i>
Figura 4.20.	<i>Toma de muestra y testigo seco, del cilindro de volumen constante para el cálculo de la densidad aparente.....</i>	<i>83</i>
Figura 4.21.	<i>Placas de agregados secándose con arcillas en disolución</i>	<i>86</i>
Figura 4.22.	<i>Calcímetro de Bernard.....</i>	<i>90</i>

Figura 4.23. <i>Diseño de HR-ICP-MS en el laboratorio de Espectrometría de Masas-Actínidos, CIEMAT</i>	93
Figura 4.24. <i>Esquema del fraccionamiento termo-químico empleado para la determinación de diferentes formas de C en las muestras de estudio (Ussiri y Lal, 2008)</i>	96
Figura 5.1. <i>Código de colores de los puntos estudiados</i>	107
Figura 5.2. <i>Densidad aparente de los puntos estudiados</i>	108
Figura 5.3. <i>Humedad in situ de los puntos estudiados</i>	110
Figura 5.4. <i>Análisis de la varianza de la humedad del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño</i>	110
Figura 5.5. <i>Análisis granulométrico de los puntos analizados</i>	112
Figura 5.6. <i>Clasificación textural según el triángulo de texturas del USDA (2009) de los puntos estudiados</i>	114
Figura 5.7. <i>Análisis mineralógico semicuantitativo por DRX de la muestra de polvo y en agregados orientados de los puntos estudiados</i>	115
Figura 5.8. <i>Análisis de clasificación de los puntos estudiados con relación al estudio de DRX realizado con X'Pert HighScore (PANalytical, 2006)</i>	116
Figura 5.9. <i>Difractograma de los puntos B3 y B9, que muestra el pico característico de la lepidocrocita (Smeck et al., 2002)</i>	117
Figura 5.10. <i>pH en agua y en KCl de los puntos estudiados</i>	120
Figura 5.11. <i>Análisis de la varianza del pH en agua suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño</i>	120
Figura 5.12. <i>Conductividad eléctrica de las zonas de estudio</i>	123
Figura 5.13. <i>Análisis de la varianza de la conductividad del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño</i>	123
Figura 5.14. <i>Carbono orgánico fácilmente oxidable de las zonas estudiadas</i>	125
Figura 5.15. <i>Análisis de la varianza del carbono orgánico fácilmente oxidable del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño</i>	125
Figura 5.16. <i>Relación COT/CO_{FO} de los escenarios estudiados</i>	127
Figura 5.17. <i>Resultados de nitrógeno total en las áreas estudiadas</i>	128
Figura 5.18. <i>Análisis de la varianza del nitrógeno total del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño</i>	129
Figura 5.19. <i>Resultados de azufre total en las zonas estudiadas</i>	130

Figura 5.20. <i>Análisis de la varianza del azufre total del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>130</i>
Figura 5.21. <i>Proyección en el plano de los factores 1 y 2 del ACP de los puntos de estudio (variables del análisis elemental y el CO_{FO}).....</i>	<i>133</i>
Figura 5.22. <i>Proyección de los puntos de estudio según el factor 1 y 2 del ACP de las variables del análisis elemental y el CO_{FO}.....</i>	<i>134</i>
Figura 5.23. <i>Análisis de clasificación de los puntos de estudio según las variables del análisis elemental y el CO_{FO}.....</i>	<i>135</i>
Figura 5.24. <i>Análisis de la varianza para el carbonato cálcico del suelo, por el método del calcímetro de Bernard, en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>138</i>
Figura 5.25. <i>Análisis de la varianza para el carbono inorgánico del suelo, por análisis elemental, en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>139</i>
Figura 5.26. <i>CIC total de las zonas estudiadas, y la aportación que hacen las arcillas y la MO.....</i>	<i>140</i>
Figura 5.27. <i>Análisis de la varianza para la capacidad de intercambio catiónico del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>141</i>
Figura 5.28. <i>Cationes de cambio de la CIC, en porcentaje y en Cmol/Kg, de las zonas estudiadas.....</i>	<i>143</i>
Figura 5.29. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de los cationes cambiables, pH y CE de los puntos de estudio.....</i>	<i>146</i>
Figura 5.30. <i>Representación gráfica de los puntos de estudio según el factor 1 y 2 del ACP de los cationes cambiables, pH y CE.....</i>	<i>147</i>
Figura 5.31. <i>Análisis de clasificación de los puntos de estudio según la CIC, los cationes de cambio, el pH y la conductividad.....</i>	<i>148</i>
Figura 5.32. <i>Valores porcentuales de Fe_a y Fe_o en los lugares de estudio.....</i>	<i>150</i>
Figura 5.33. <i>Análisis de la varianza para los óxidos libres de hierro del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>151</i>
Figura 5.34. <i>Análisis de la varianza para los óxidos amorfos de hierro del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>152</i>
Figura 5.35. <i>Zonas de estabilidad Eh-pH para el Fe, a 25°C y 1 bar (Brookins, 1988 en Senderos, 2001).....</i>	<i>153</i>
Figura 5.36. <i>Relación de porcentajes de Al_o en los escenarios estudiados.....</i>	<i>154</i>

Figura 5.37. <i>Análisis de la varianza para los óxidos amorfos de aluminio del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>154</i>
Figura 5.38. <i>Relación de porcentajes de Mn_d en los escenarios de estudio.....</i>	<i>156</i>
Figura 5.39. <i>Análisis de la varianza para los óxidos libres de manganeso del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.....</i>	<i>156</i>
Figura 5.40. <i>Zonas de estabilidad Eh-pH para el Mn a 25°C y 1 bar (Brookins, 1998 en Adriano, 2001).....</i>	<i>158</i>
Figura 5.41. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de todas las variables edáficas más representativa de los puntos de estudio.....</i>	<i>160</i>
Figura 5.42. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de todas las variables edáficas más representativa de los puntos de estudio.....</i>	<i>161</i>
Figura 5.43. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 3 del ACP de todas las variables edáficas más representativa de los puntos de estudio.....</i>	<i>163</i>
Figura 5.44. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 3 del ACP de todas las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio</i>	<i>164</i>
Figura 5.45. <i>Análisis de clasificación de los puntos de estudio según las variables edáficas más representativas.....</i>	<i>165</i>
Figura 5.46. <i>Mapas de las concentraciones de carbonato en las diferentes profundidades estudiadas.....</i>	<i>167</i>
Figura 5.47. <i>Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO} de los puntos estudiados.....</i>	<i>171</i>
Figura 5.48. <i>Proyección de los puntos de estudio en los factores 1 y 2 del ACP de elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO}.....</i>	<i>171</i>
Figura 5.49. <i>Análisis TG para las fracciones de carbono del punto B1 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).....</i>	<i>178</i>
Figura 5.50. <i>Análisis TG para las fracciones de carbono del punto B11 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).....</i>	<i>179</i>
Figura 5.51. <i>ATD para las fracciones de carbono del punto B1 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).....</i>	<i>180</i>
Figura 5.52. <i>ATD para las fracciones de carbono del punto B11 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).....</i>	<i>181</i>
Figura 5.53. <i>. Análisis TG para la muestra sin alterar del punto B7.....</i>	<i>182</i>

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.	<i>Características de los diferentes tipos de carbón.....</i>	<i>13</i>
Tabla 2.2.	<i>Relación de países, con las mayores reservas, producciones y consumo de carbón, incluyendo a España (BP, 2010).....</i>	<i>17</i>
Tabla 4.1.	<i>Características del punto B1.....</i>	<i>65</i>
Tabla 4.2.	<i>Características del punto B2.....</i>	<i>67</i>
Tabla 4.3.	<i>Características del punto B8.....</i>	<i>68</i>
Tabla 4.4.	<i>Características del punto B4.....</i>	<i>69</i>
Tabla 4.5.	<i>Características del punto B5.....</i>	<i>70</i>
Tabla 4.6.	<i>Características del punto B7.....</i>	<i>72</i>
Tabla 4.7.	<i>Características del punto B3.....</i>	<i>74</i>
Tabla 4.8.	<i>Características del punto B6.....</i>	<i>75</i>
Tabla 4.9.	<i>Características del punto B9.....</i>	<i>77</i>
Tabla 4.10.	<i>Características del punto B10.....</i>	<i>78</i>
Tabla 4.11.	<i>Características del punto B11.....</i>	<i>80</i>
Tabla 4.12.	<i>Relación de las fases minerales identificadas en los difractogramas de polvo, su poder reflectante y su reflexión principal.....</i>	<i>87</i>
Tabla 4.13.	<i>Relación de las fases minerales identificadas en los difractogramas de los agregados orientados, su poder reflectante y su reflexión principal.....</i>	<i>87</i>
Tabla 5.1.	<i>Factor de dilución y fracción inferior y superior a 2 mm de los puntos estudiados.....</i>	<i>113</i>
Tabla 5.2.	<i>ACP de las variables del análisis elemental y el CO_{FO} en los puntos estudiados.....</i>	<i>133</i>
Tabla 5.3.	<i>Contenido en carbonatos para todas las campañas de muestreo (métodos del calcímetro de Bernard y análisis elemental).....</i>	<i>138</i>
Tabla 5.4.	<i>Capacidades de intercambio catiónico y punto isoeléctrico de materiales que influyen en la CIC total.....</i>	<i>142</i>
Tabla 5.5.	<i>ACP de los cationes cambiables, pH y CE en los puntos de estudio.....</i>	<i>146</i>
Tabla 5.6.	<i>ACP de las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.....</i>	<i>160</i>
Tabla 5.7.	<i>Nivel de referencia de los diferentes elementos traza para la zona de estudio y el contenido en elementos traza en los escenarios estudiados.....</i>	<i>168</i>

Tabla 5.8.	<i>Matriz de correlación entre Mn_d, Fe_o y diferentes metales pesados extraídos del anexo D</i>	169
Tabla 5.9.	<i>Matriz de correlación entre S, COT/CO_{FO}, Fe_d y diferentes elementos traza extraídos del anexo D</i>	169
Tabla 5.10.	<i>ACP de los elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO} de los puntos estudiados</i>	170
Tabla 5.11.	<i>Valores de referencia de elementos traza para diferentes países y regiones</i>	174
Tabla 5.12.	<i>Determinaciones de C en los puntos B1 y B11</i>	175
Tabla 5.13.	<i>Determinaciones de C en los puntos B1 y B11 (Sin C_{Inor}) y contenido en S</i>	176

SIMBOLOS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

Å	<i>Angstrom.</i>
A.C.	<i>Antes de Cristo.</i>
ACP	<i>Análisis de componentes principales.</i>
ADB	<i>Asian Development Bank, Banco Asiático de Desarrollo.</i>
Al_o	<i>Aluminio extraído con oxalato amónico.</i>
ATD	<i>Análisis Termo Diferencial.</i>
BOCM	<i>Boletín Oficial de la Comunidad de Madrid.</i>
BOE	<i>Boletín Oficial del Estado.</i>
BP	<i>British Petroleum, Petróleo Británico.</i>
CAM	<i>Comunidad Autónoma de Madrid.</i>
CAMB.	<i>Cámbrico.</i>
CARB.	<i>Carbonífero.</i>
CARBUNION	<i>Federación nacional de empresarios de minas de carbón.</i>
CC	<i>Carbono del carbón.</i>
CE	<i>Conductividad Eléctrica.</i>
CEE	<i>Comunidad Económica Europea.</i>
CIAB	<i>Coal Industry Advisory Board, Junta Asesora de la Industria del Carbón.</i>
CIC	<i>Capacidad de Intercambio Catiónico.</i>
CIEMAT	<i>Centro de Investigaciones Energéticas Medio Ambientales y Tecnológicas.</i>
C_{Inor}	<i>Carbono Inorgánico.</i>
CIUDEN	<i>Fundación Ciudad de la Energía.</i>
CNS	<i>Carbono, Nitrógeno, Azufre (Análisis Elemental).</i>
CO	<i>Carbono Orgánico.</i>
CO_{Fo}	<i>Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable.</i>
CO_R	<i>Carbono Orgánico Recalcitrante.</i>
COT	<i>Carbono Orgánico Total.</i>
C_T	<i>Carbono Total.</i>
DA	<i>Densidad Aparente.</i>
DAM	<i>Drenajes Ácidos de Mina.</i>
DInSAR	<i>Interferometría Diferencial de Radar de Apertura Sintética.</i>

DRX	<i>Difracción de Rayos X.</i>
DTG	<i>Diferencial Termo Gravimétrico.</i>
ED	<i>European Datum, sistema de referencia geodésico empleado en Europa.</i>
EEUU	<i>Estados Unidos.</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency, Agencia de Protección ambiental.</i>
ESA	<i>Ecological Society of America, Sociedad de Ecología Americana.</i>
ESP	<i>Porcentaje de Sodio Intercambiable.</i>
ESTEFAN.	<i>Estefaniense.</i>
ETP	<i>Evotranspiración.</i>
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.</i>
FDE	<i>Fundación para los Estudios sobre la Energía.</i>
Fe_a	<i>Hierro extraído con ditionito y citrato sódico.</i>
Fe_o	<i>Hierro extraído con oxalato amónico.</i>
Fm	<i>Formación.</i>
HR	<i>High Resolution, Alta Resolución.</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma, Acoplamiento de Plasma Inducido.</i>
IEA	<i>International Energy Agency, Agencia Internacinal de la Energía.</i>
IGME	<i>Instituto Geológico y Minero de España.</i>
INF.	<i>Inferior.</i>
INE	<i>Instituto Nacional de Estadística.</i>
IPCC	<i>Intergovermental Panel on Climate Change, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.</i>
IR	<i>Instalación Radiactiva.</i>
ISSS	<i>International Society of Soil Science, Sociedad internacional de ciencias del suelo.</i>
ITACyL	<i>Intituto Tecnológico Agrario de Castilla y León.</i>
ITC	<i>Facultad de Geo-Información Ciencia y Observación de la Tierra de la Universidad de Twente.</i>

ITE	<i>Instituto de Tecnologías Educativas.</i>
Ma	<i>Millones de años.</i>
MDE	<i>Modelo Digital de Elevaciones.</i>
MDoE	<i>Maryland Department of the Environment, Departamento de Medio Ambiente de Maryland.</i>
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology, Instituto de Tecnología de Massachusetts.</i>
MITYC	<i>Ministerio de Industria, Turismo y Comercio.</i>
Mn_d	<i>Manganeso extraído con ditionito y citrato sódico.</i>
MO	<i>Materia Orgánica.</i>
M_{ori}	<i>Material Original.</i>
MS	<i>Masas Spectrometer, Espectrómetro de Masas.</i>
Mt	<i>Millones de toneladas.</i>
NAU	<i>Northem Arizona University, Universidad de Arizona del Norte.</i>
N_T	<i>Nitrógeno Total.</i>
OMS	<i>Officce of Surface Mining, Oficina de Minería de Superficie.</i>
ONU	<i>Organización de Naciones Unidas.</i>
ORDOVIC.	<i>Ordovícico.</i>
PCGCC	<i>Pew Centre of Global Climate Change, Centro Pew sobre Cambio Climático Global.</i>
PI	<i>Punto Isoeléctrico.</i>
ppm	<i>Partes por millón.</i>
r	<i>Coefficiente de correlación lineal de Pearson.</i>
REDOX	<i>Reducción-Oxidación.</i>
RX	<i>Rayos X.</i>
SIG	<i>Sistema de Información Geográfica.</i>
SILUR.	<i>Silúrico.</i>
SITCyL	<i>Sistema de Información Territorial de Castilla y León.</i>
S_T	<i>Azufre Total.</i>
SUP.	<i>Superior.</i>

TERC.	<i>Terciario.</i>
TG	<i>Termo Gravimetría.</i>
UNE	<i>Unificación de Normativas Españolas.</i>
USA	<i>United States of America, Estados Unidos de America.</i>
USDA	<i>United States Department of Agriculture, Departamento de Agricultura de Estados Unidos.</i>
USGS	<i>United States Geological Survey, Servicio Geológico de Estados Unidos.</i>
UTM	<i>Universal Transverse Mercator, Sistema de Coordenadas Universal Transversal de Mercator.</i>
WCI	<i>World Coal Institute, Instituto Mundial del Carbón.</i>
WHO	<i>World Health Organization, Organización Mundial de la Salud.</i>
WMO	<i>World Meteorological Organization, Organización Meteorológica Mundial.</i>
WRB	<i>World Reference Base for Soil Resources, Base Referencial Mundial del Recurso Suelo.</i>

Resumen / Abstract



RESUMEN:

La Comarca de El Bierzo tiene una cuenca carbonífera que se extiende a través de 31.000 ha y ha sido explotada desde mediados del siglo XIX. Esta intensa actividad ha generado alrededor de 571 escombreras que ocupan antiguos suelos abarcando una superficie de 5.251 ha y están expuestas a la alteración natural que incluye procesos físicos, químicos y biológicos. Esta alteración genera numerosos impactos ambientales en el aire, el agua y en los suelos, tales como los drenajes ácidos de mina, la autocombustión del carbón o la contaminación por metales pesados, además de impacto visual, que afecta de forma notoria el paisaje de la comarca.

Esta tesis presenta la metodología desarrollada y los resultados obtenidos para conocer y caracterizar los impactos que ha ocasionado la actividad minera en los parámetros físicos y químicos de los suelos en la cuenca carbonífera de El Bierzo, con la pretensión de tener un conocimiento más preciso de la situación y establecer los fundamentos para afrontar una futura recuperación de los suelos y los paisajes afectados.

Para este trabajo se eligieron ocho zonas representativas de la variabilidad espacial que se puede encontrar en la cuenca superior del río Rodrigatos, teniendo en cuenta áreas testigo, sin alteraciones asociadas a la minería, y zonas alteradas por la actividad minera. Además se incluyeron tres escenarios fuera del área de estudio con objeto de incluir gran parte de la variabilidad de los procesos de restauración no contemplados en la zona de estudio.

ABSTRACT:

El Bierzo District has a carboniferous basin across 31.000 ha that has been exploited since middle of XIX century. This intense activity has generated about 571 mine tailings, which are deposited in old soils, and occupy an area of 5.251 ha. The dumped materials are exposed to natural alterations that include physical, chemical and biological processes. This alteration generates many environmental impacts on air, water and soils like acid mine drainage, spontaneous combustion of coal, or pollution with heavy metals. The mine tailings also cause a serious visual impact on the landscape.

This thesis presents the methodological contributions and the obtained results to identify and characterize the impacts of mining activity on the physical and chemical soil parameters in the coal basin of El Bierzo with the aim of obtaining a more precise understanding of the situation to be able to approach the recovery of soils and landscapes affected.

For this work eight zones representing the spatial variability within the upper basin of the river Rodrigo were chosen, which include reference areas not affected by mining activities. Furthermore, three scenarios outside of the study area are included as case studies of the variability of natural restoration processes that are not present within the research zone.

1. Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1. Introducción.

La Comarca de El Bierzo se sitúa al oeste de la provincia de León (Comunidad Autónoma de Castilla y León), tiene una extensión de 316.900 ha, con una población de 137.122 habitantes (INE, 2010). Es la única comarca española reconocida por la ley, está formada por 38 municipios, y su capital administrativa está en Ponferrada (BOE, 1991).



Figura 1.1. Situación geográfica de la Comarca y de la cuenca carbonífera de El Bierzo.

En El Bierzo se ubica una cuenca carbonífera que ocupa una extensión aproximada de 31.000 ha. Aunque existen evidencias de la riqueza carbonífera de El Bierzo desde la segunda mitad del siglo XVIII (Alberruche, 2010), la explotación del carbón no se inició hasta mediados del siglo XIX debido al incremento del precio del carbón inglés, a las perspectivas de mayores subidas y a la necesidad de combustible por parte de la siderurgia vasca (Sen Rodríguez, 1993). Desde entonces la minería del carbón ha centrado la economía en la comarca. Durante los años ochenta del pasado siglo empezó la progresiva decadencia del sector a nivel nacional, debido a la entrada en la CEE y a la pérdida de competitividad del carbón español frente al carbón de otros países (Alberruche, 2010). Este declive empezó a manifestarse en los 90 en lo que se refiere tanto a producción, como al valor obtenido en dicha producción (Figura 1.2).

Actualmente la situación de las cuencas mineras ha sido definida como de declive y marginación, con polarización comarcal (García Álvarez, 2010).

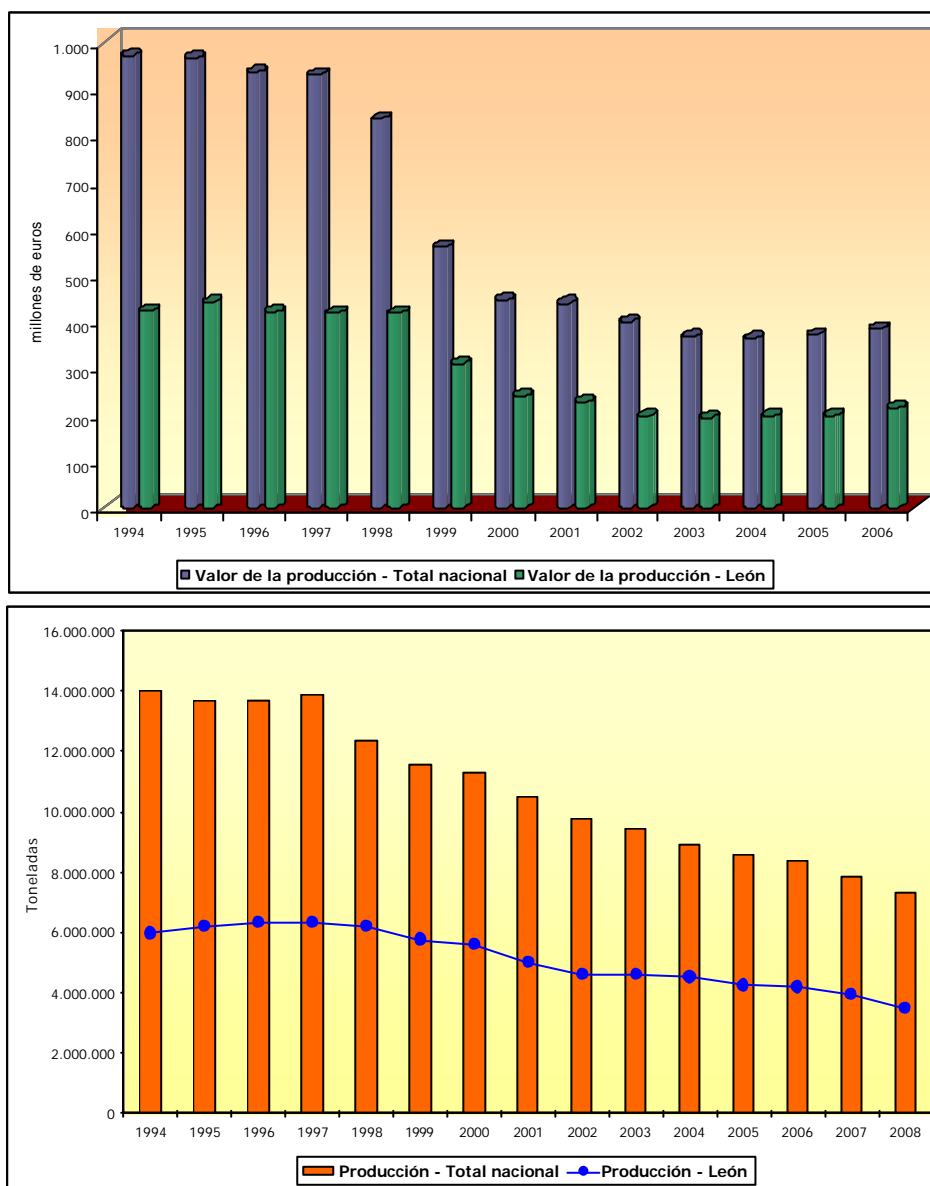


Figura 1.2. Producción y valor de la producción de la minería del carbón en el periodo de 1994-2008, a nivel nacional y en la provincia de León (García Álvarez y del Riego, 2010).

La caída del sector del carbón ha tenido consecuencias económicas y sociales en la comarca, con la pérdida de empleos desde 1994 a 2006 de 7.790 a 3.023 empleos, y un descenso de población en los municipios mineros de la zona de 37.425 hasta 30.327 habitantes para el mismo periodo de 1995 a 2006 (García Álvarez y del Riego, 2010).

Actualmente el carbón de El Bierzo sigue sin ser rentable, ya que cuesta entre 120 y 200€/T y el precio del carbón en el mercado internacional 90€/T (CARBUNION, 2010). Esta gran diferencia en los precios solo se mantiene por subvenciones del estado español que a día de hoy tienen fecha de caducidad. Europa ha permitido la aprobación del Real Decreto 1221/2010, que prioriza el uso de carbón autóctono con la condición de que España no conceda más subvenciones después del 1 de Octubre de 2014, siguiendo la tendencia de la Unión Europea de cerrar las minas que no son rentables (MITYC, 2010). El descenso de la producción y explotación del carbón no tiene una relación directa con el movimiento de tierras y la modificación de los ecosistemas, ya que estos han ido en aumento.

Como consecuencia de la intensa explotación del carbón durante todos estos años, existen en los municipios donde se ubica la cuenca carbonífera de El Bierzo, numerosas estructuras mineras (cielos abiertos, escombreras, instalaciones, balsas de lodos, bocaminas con drenajes ácidos) sin restaurar o bien con distinto grado de recuperación. Estas estructuras, sobre todo cielos abiertos y escombreras, se relacionan con una pérdida de suelo generalizada en toda la cuenca, a lo que contribuye también una topografía con fuertes pendientes que favorece los procesos de erosión. También, la minería del carbón y sus estructuras asociadas son focos contaminantes que generan una serie de impactos ambientales característicos, como son los drenajes ácidos y la autocombustión, que afectan a una superficie mayor.



Figura 1.3. Escombreras en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña, El Bierzo, España.

Además de la intensa explotación, existen dos principales motivos por los en El Bierzo proliferan los impactos ambientales producidos por la minería del carbón:

a) La mayoría de las estructuras mineras son anteriores a la Ley de Minas de 1973/1980.

La explotación de las minas y de las escombreras asociadas son de una etapa anterior a la Ley de Minas de 1973/1980 y a las que no puede aplicarse las disposiciones:

- Real Decreto 2994/1982 (BOE, 1982).
- Real Decreto 1116/1984 (BOE, 1984).
- Real Decreto Legislativo 1302/1986 (BOE, 1986).
- Real Decreto 1131/1988 (BOE, 1988).
- Ley 6/2001 de modificación del Real Decreto Legislativo 1302/1986 (BOE, 2001).
- Ley 11/2003 de prevención ambiental de Castilla y León (BOE, 2003b).
- Ley 8/2007 de modificación de la Ley 11/2003 (BOE, 2007).
- Real Decreto Legislativo 1/2008 (BOE, 2008a).
- Real Decreto 9/2008 (BOE, 2008b).
- Ley 1/2009 de modificación de la Ley 11/2003 (BOE, 2009a).
- Real Decreto 975/2009 (BOE, 2009b).

Estos decretos y leyes regulan los impactos, la protección del medio ambiente y las restauraciones posteriores al cese de la actividad, pero no tienen carácter retroactivo, por lo que las estructuras anteriores a estas se encuentran en un vacío legal en cuanto a la obligación de efectuar cualquier tipo de rehabilitación. Así, la mayoría de las escombreras y estructuras tiene más de 25 – 30 años, y se formaron sin atender a ningún diseño constructivo, siendo su depósito por vertido libre o gravedad (Cantó y García Álvarez, 2010). Constituyen lo que García Álvarez *et al.* (2010) han denominado “el legado histórico” de la minería del carbón en la comarca de El Bierzo.

b) Vigilancia y actuación de la administración para el cumplimiento de legislación actual.

La precariedad o ausencia de restauraciones en la mayoría de las explotaciones mineras actuales en El Bierzo hace necesario un aumento de la vigilancia por parte de la

administración, para que las explotaciones que se encuentren fuera de la legalidad cumplan los requisitos necesarios para salir de esta situación. En caso contrario, es preciso actuar y sancionar a las empresas que sigan reiterando acciones que suponen impactos ambientales severos. De no ser así la situación seguirá agravándose.

En este contexto, en el año 2005 se firmó un acuerdo específico de colaboración entre el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) para la restauración ambiental de la región de El Bierzo (Vadillo *et al.*, 2006). Posteriormente, surgieron diferentes iniciativas lideradas por la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN), que tiene entre sus estatutos “potenciar los estudios ambientales relacionados con la energía y desarrollar y aplicar técnicas de recuperación medioambiental en El Bierzo” (CIUDEN, 2010). Entre estas iniciativas destacan dos dirigidas desde el Grupo de Degradación de Suelos del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT:

- 1) La Dirección científico-técnica y supervisión de la restauración edafopaisajística de las escombreras que afectan al núcleo urbano de Tremor de Arriba (municipio de Igüeña) en la comarca de El Bierzo. A partir de esta iniciativa se están recuperando aproximadamente 8 ha de escombreras, siguiendo los principios de la fidelidad ecológica (replicación estructural, éxito funcional y durabilidad) (García Álvarez *et al.*, 2010).
- 2) Realización de un Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los Espacios Degradados por la minería del carbón en la Comarca de El Bierzo (CIUDEN-CIEMAT, 2010).

De este último trabajo se extraen las palabras de García Álvarez (2010), “debido a los problemas ambientales, sociales y económicos que tiene la Comarca de El Bierzo, provocados por la minería del carbón, y los indicios evidentes de la desaparición de su actividad, es necesario plantear iniciativas que contemplen un impulso de las actividades económicas a partir de los recursos endógenos y su aprovechamiento creativo, incentivando la formación de capital humano. La recuperación de los terrenos afectados, dándoles usos alternativos, es una de estas iniciativas”. Por lo tanto, para corregir el impacto ambiental y paisajístico de estos terrenos es necesario ampliar el conocimiento de las afecciones de la minería en el territorio, especialmente sobre los suelos, que son un recurso de innegable valor, y así poder desarrollar estrategias

futuras de restauración. La degradación de los suelos es una realidad creciente y amenazadora que exige de un mayor conocimiento de los procesos implicados, así como del comportamiento de los contaminantes en el medio edáfico y la búsqueda continua de metodologías de recuperación de las áreas afectadas (Lobo y Millán, 2007).

Este trabajo pretende contribuir a priorizar los fundamentos sobre los que se sustenten los trabajos de recuperación de los terrenos afectados por la minería en la cuenca carbonífera de El Bierzo, a partir del conocimiento de las afecciones que tienen y provocan las estructuras derivadas de la minería del carbón en las propiedades físicas y químicas de los suelos que circundan dichas estructuras mineras.

1.2. Objetivos.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, los objetivos de esta tesis se han orientado a conocer y tipificar los impactos que ha ocasionado la actividad minera en los suelos de la cuenca carbonífera de El Bierzo, con la pretensión de tener un conocimiento más preciso de la situación y establecer los fundamentos para afrontar una futura recuperación edafopaisajística y son:

- 1) Caracterizar y evaluar el estado de los escenarios de suelos y paisaje más representativos que están presentes en la cuenca carbonífera de El Bierzo.
- 2) Conocer el estado y evolución de las escombreras generadas por la minería del carbón, y determinar los parámetros más sensibles que expresan el desarrollo de la edafogénesis.
- 3) Distinguir entre las afectaciones a las que están sometidos los suelos, y diferenciar las diferentes fuentes de su degradación, destacando las que tienen su origen en la minería del carbón. Dentro de este objetivo se define un objetivo específico que consiste en establecer un fondo natural y un nivel de referencia de elementos traza para la cuenca de El Bierzo y así poder determinar el grado de contaminación de estos elementos en los suelos de la Comarca.

- 4) Estudiar la movilidad de los carbonatos en el suelo y su dinámica espacial, a partir de una fuente exógena, así como evaluar su importancia en los problemas de acidificación causados por los drenajes ácidos de mina.
- 5) Determinar indicadores potenciales de la aparición de impactos ambientales relacionados con las escombreras y su contribución en elementos traza. Para conseguir este objetivo es necesario desarrollar una metodología para determinar las diferentes fracciones de C en suelos, y poder distinguir la parte de este C que procede del carbón.

Para conseguir dichos objetivos, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Contextualizar las características generales de la cuenca carbonífera de El Bierzo
- Determinar y caracterizar los escenarios más representativos de la cuenca carbonífera de El Bierzo, a través de un modelo de cuenca.
- Realizar el estudio de las propiedades físicas y químicas de la parte activa del suelo de los escenarios elegidos.
- Determinar la composición mineralógica y de la fracción arcilla de los puntos de estudio
- Cuantificar y evaluar las cantidades de elementos traza de las zonas estudiadas.
- Investigar las fracciones de carbono en escenarios con carbón y sin él.
- Realizar el estudio de movilidad de ácidos de carbonato y sus implicaciones en un punto de estudio afectado por estos ácidos.

2. Antecedentes



2. Antecedentes.

2.1. Carbón, historia y minería.

2.1.1. El carbón.

El carbón mineral o carbón es un sedimento orgánico constituido por restos vegetales transformados durante la diagénesis y/o el metamorfismo (Llorente, 1999; Ianiszewski, 2005). El periodo geológico de mayor formación de este combustible fósil es el Carbonífero (360-290 Millones de años (Ma)), aunque existen yacimientos que se formaron en el intervalo comprendido entre los periodos del Pérmico y Paleógeno medio (290-52 Ma).

El carbono es el elemento químico principal del carbón, que además contiene hidrógeno, oxígeno, nitrógeno así como azufre, sustancias volátiles y cenizas. La proporción de carbono del combustible fósil, está condicionada por el grado de diagénesis o metamorfismo y distingue los diferentes tipos de carbón (Figura 2.1). También condiciona el resto de características (Tabla 2.1).



Figura 2.1. Tipos de carbón, a) Lignito, b) Hulla, c) Antracita.

Tabla 2.1. Características de los diferentes tipos de carbón.

Tipo de Carbón	Densidad (g/cm ³)	Carbono (%)	Volátiles (%)	Humedad (%)	Poder Calorífico (cal/Kg)
Lignito	1.1 – 1.3	60 - 75	25 - 55	20 – 50	2.000 - 4.000
Hulla	1.2 – 1.5	75 – 90	25 – 50	3 – 25	3.500 – 7.500
Antracita	1.4 – 1.8	92 - 98	2 - 14	3 - 5	7.000 – 8.350

Es un recurso energético considerado como no renovable y su calidad disminuye según aumenta su contenido en volátiles y cenizas.

2.1.2. Historia y minería.

Existen indicios de la existencia de minas de carbón al Noreste de China desde el año 1000 a.c., aunque la primera cita al carbón es de Aristóteles, en su libro “Meteorología” (siglo IV, a.c.). El descubrimiento de cenizas en ruinas romanas en Inglaterra sugiere que se utilizaba como fuente de energía antes del siglo V y desde el siglo XIII ya era usado comúnmente en las casas de Europa (WCI, 2008; Wickett, 2008). Sin embargo, el verdadero protagonismo del carbón comienza de la mano de la Revolución Industrial, durante los siglos XVIII y XIX, en los que la humanidad sufre la mayor transformación de su historia con cambios tecnológicos, socioeconómicos y culturales. En resumen, el cambio surgido en Reino Unido consistió en el paso de una economía agraria y artesanal a otra industrial y mecanizada (FDE, 2008; ITE, 2010). Este cambio se produjo gracias al desarrollo de la primera maquina de vapor útil, inventada en el año 1705 por el inglés Thomas Newcomen y mejorada en 1763 por el escocés James Watt. La energía que la movía se obtenía del carbón (ITE, 2010). A partir de ese momento este combustible fósil, muy abundante en Reino Unido, fue el encargado de alimentar las máquinas de vapor que se instalaron en fábricas, ferrocarriles y barcos. Este uso se extendió por Europa y más tarde por el resto del mundo. Los combustibles han ido sustituyéndose en estos dos últimos siglos y en los medios de transporte, terrestre y marítimo, así como en los hogares, el carbón ha sido desplazado por otros combustibles menos contaminantes y con mejores prestaciones. Todo esto dirigió el uso del carbón a la producción de electricidad, acero, cementos y coque (WCI, 2010).



Figura 2.2. Mineros extrayendo carbón, imagen de la enciclopedia China Tiangong Kaiwu de 1637 (Wikipedia, 2010).

La minería del carbón ha seguido un camino paralelo al uso de este combustible fósil, que ha evolucionado y crecido según su demanda. Hasta la Revolución Industrial existían explotaciones menores, con galerías subterráneas en las que se extraía el carbón con pico y pala. Los métodos de extracción eran rudimentarios, de galerías horizontales, pozos de campana (Figura 2.3) o minería de pilares, donde se desaprovechaba una gran parte del yacimiento (Fresse, 2003 en Tong, 2010). A partir de la Revolución Industrial, y con el desarrollo de máquinas de vapor, el comercio del carbón se disparó, abriéndose minas en Inglaterra y el resto de Europa, EEUU, Japón y Australia. A principios del siglo XX la minería subterránea seguía evolucionando con pozos verticales más profundos y empezó la explotación de minas a cielo abierto, que abarataba los costes. En el año 2009, se extrajeron 3.408 Millones de toneladas (Mt) en el mundo, de las cuales el 60% se hizo en minas subterráneas (Bian *et al.*, 2010; BP, 2010).

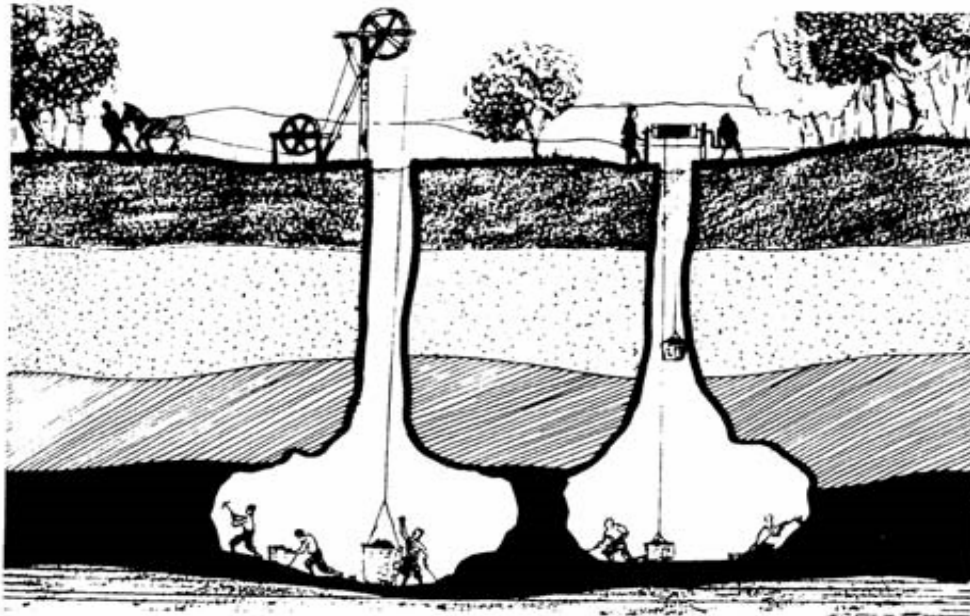


Figura 2.3. Pozos de campana (Tong, 2010).

Desde el siglo XVII hasta la actualidad el carbón ha tenido un ritmo creciente de explotación, producción y consumo, siendo hasta 1970 el primer recurso energético (BP, 2010), y desde entonces hasta la actualidad el segundo recurso energético en producción de energía primaria del mundo por detrás del petróleo (Figura 2.4). Este lugar tan destacado en el ranking de energías es debido a su abundancia, 826.000 Mt de reservas estimadas en todo el mundo, a un coste 3 veces inferior al del petróleo y el gas natural (WCI, 2008 y 2010; BP 2010). Por último, el factor más influyente en el uso

del carbón se debe al aumento de la población mundial (Figura 2.5), que incrementa la demanda de recursos energéticos de forma desmesurada.

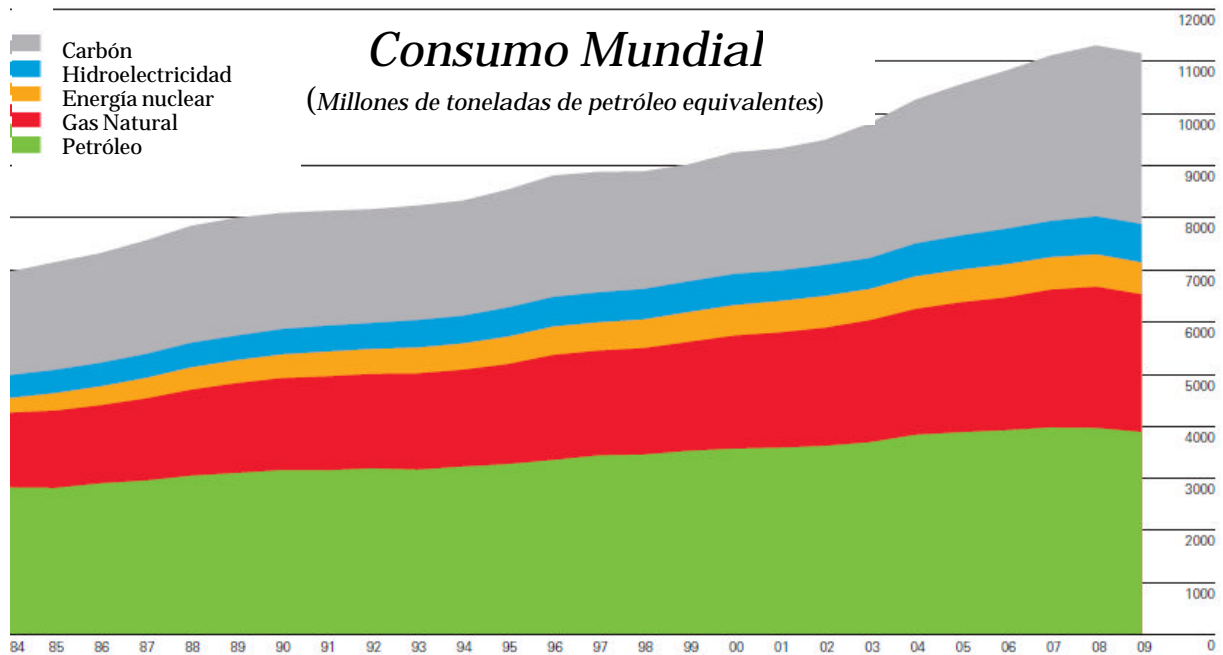


Figura 2.4. Consumo mundial de energía primaria desde 1984 a 2009 (BP, 2010).

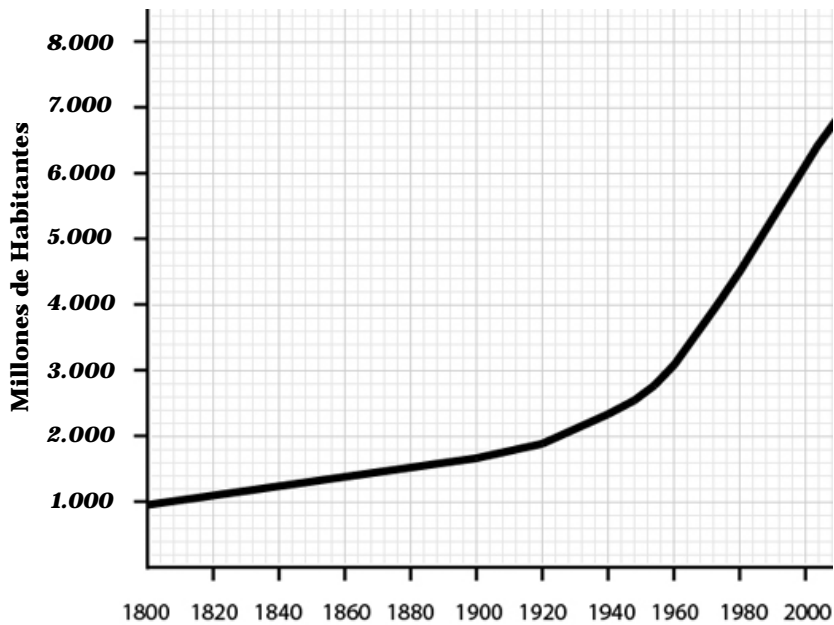


Figura 2.5. Incremento de la población mundial desde 1800 hasta 2008 (ONU, 2009).

Actualmente entre Rusia, Estados Unidos, India y China se reparten las mayores reservas, producciones y consumo de carbón en el mundo (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Relación de países, con las mayores reservas, producciones y consumo de carbón, incluyendo a España (BP, 2010).

País	Reservas (%)	Producción (%)	Consumo (%)
Estados Unidos	29	16	15
Rusia	19	4	3
China	14	46	47
Australia	9	7	2
India	7	6	8
Sudáfrica	4	4	3
España	0,1	0,1	2

2.2. Problemas ambientales que genera la minería y la industria del carbón.

La industria y la minería del carbón generan problemas de salud y medioambientales, detectados y estudiados a nivel mundial, con repercusiones comunes, pero también con efectos específicos asociados a las características de la zona de producción

2.2.1. Problemas ambientales generados por la industria del carbón y las centrales térmicas.

El problema más conocido asociado al uso del carbón es el que se genera en su combustión en centrales térmicas y refinerías y está relacionado directamente con el calentamiento global. La combustión del carbón emite una serie de gases, entre los que destacan CO₂, CO, SO_x, NO_x y O₂ (CIAB, 2005). La generación de CO₂ y su influencia en el efecto invernadero ha sido ampliamente estudiado y debatido a nivel mundial durante las últimas décadas (Cohen, 1990; WMO, 2001; EPA, 2007; MIT, 2007; ADB, 2009; Jeon *et al.*, 2010; PCGCC, 2010). El CO₂ emitido en 2007 debido al carbón fue cercano a las 500 Mt, muy por encima de las 150 y 120 Mt debidas al petróleo y al gas natural respectivamente (IEA, 2009a). Estas emisiones suponen actualmente un 20% del total de gases de efecto invernadero y un 35 % de las emisiones de CO₂ en el mundo y se prevé que aumenten, si no se toma ningún tipo de medida, a un 30% y un 52% respectivamente para el año 2050 (MIT, 2007). La Agencia Internacional de la Energía (IEA) avisa de daños catastróficos e irremediables al clima mundial si no se aplica una importante disminución del carbono de las fuentes de energía. En el caso de que no se

haga podría producirse a largo plazo la elevación de la temperatura de 6°C (IEA, 2009b).

Además de la emisión del CO₂ existen otros problemas asociados a la combustión del carbón, entre los que destacan:

- **Generación de lluvia ácida.** La combustión del carbón genera dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que cuando se combinan con el vapor de agua de la atmósfera, forman ácido sulfúrico y ácido nítrico, máximos responsables de la lluvia ácida. La lluvia ácida afecta a la vida acuática, acidifica ríos, lagos y acuíferos, corroe edificios construidos con caliza y arena, y afecta en gran medida a suelos y plantas (Kalyoncu y Olson, 2001; MDoE, 2003).
- **Contaminación y efectos sobre la salud.** En la quema del carbón, además de los diferentes gases antes mencionados, también se emiten partículas en forma de cenizas (hollín), constituidas por compuestos orgánicos persistentes y metales pesados, que afectan a la salud humana y al medio ambiente (Yudovich y Ketris, 2005c; Mangena y Brent; 2006, WHO, 2007; Kukucka *et al.*, 2009; Vejahati *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010). Las poblaciones cercanas a estas fuentes de contaminación tienen tasas mayores de cáncer de pulmón y enfermedades gastrointestinales (ITC, 2005).
- **Generación de cenizas y escorias.** La combustión y el lavado del carbón genera residuos de partículas sólidas (cenizas y escorias), del orden de 600 Mt al año, consideradas altamente contaminantes y con elevadas concentraciones de elementos traza que hay que gestionar (Kalyoncu y Olson, 2001; Iwashita *et al.*, 2007; Ahmaruzzaman, 2010; Pandey y Singh, 2010). La principal fuente de procedencia de metales pesados en suelos se encuentra en las cenizas de la combustión con un porcentaje hasta el 74% (Mas y Azcúe, 1993 en Ortiz *et al.* 2007).

Actualmente las iniciativas a nivel mundial frente al problema de las emisiones de CO₂ pasan por su captura en el proceso de la combustión del carbón, así como su transporte y almacenamiento en yacimientos ya explotados de gas y petróleo y en formaciones geológicas favorables para este fin, además de incentivar la reducción de las emisiones (IPCC, 2005; MIT, 2007; CIAB; 2008).

Los problemas de lluvia ácida, emisiones de gases y partículas, pasan por mejorar el proceso de combustión, como es el caso de la combustión en lecho fluido y la desulfuración de gases (Perales Llorente, 2002). También es importante caracterizar bien el tipo de carbón y sus calidades para decidir su uso en combustión o no, y si es necesario un tratamiento de desulfuración del combustible fósil (Finkelman y Gross, 1999).

Con respecto a las cenizas y escorias, se están usando para fabricar cementos y hormigones, pavimentos de carreteras, materiales de construcción (Ahmaruzzaman, 2010) e incluso para ser inyectadas en escombreras y resolver problemas de autocombustión (Otto, 2009) o para restauración de las mismas o de suelos degradados (Pandey y Singh, 2010).

2.2.2. Problemas ambientales generados por la minería del carbón.

La minería, en general, tiene un impacto ambiental muy intenso sobre las zonas en las que se desarrolla esta actividad.

La minería del carbón comparte los problemas ambientales de la minería general, pero a la vez es causa de problemas específicos, que han sido estudiados a lo largo de las últimas décadas. A continuación se muestran los problemas más relevantes en el medio ambiente en general y en los suelos en particular:

a) Movimientos de tierras que producen cambios en el paisaje, modificación de la topografía, alteración de la red hidrográfica y de las aguas subterráneas.

La minería supone una modificación de la topografía, una destrucción del paisaje y del suelo, sin mencionar las posibles afecciones a la red hidrográfica, a los acuíferos y a la calidad del aire (Nicolau y Moreno, 2009; Yun-jia *et al.*, 2009; Bian *et al.*, 2010, Loredó, 2010; Martín Duque *et al.*, 2010). El movimiento de tierras provocado por la actividad minera, sobre todo por la minería a cielo abierto, afecta severamente a los tres compartimentos de los ecosistemas terrestres: vegetación, suelo y subsuelo. En el mundo se extraen 3.408 Mt de carbón (BP, 2010), lo que implica una superficie más grande removida, ya que hay que tener en cuenta que el volumen de estériles es mucho mayor. Según la Oficina de Minería de Superficie (OSM) del Ministerio del Interior de

Estados Unidos, en este país en 2002, 3,2 Mha de tierra estaban afectadas por la minería del carbón (OSM, 2003).

El movimiento de tierras destruye la estructura del suelo generando superficies donde se mezclan horizontes removidos y estériles, lo que modifica la textura y granulometría y afecta directamente a la retención de agua y al desarrollo de las raíces de las plantas (Arranz González, 2004; Lobo, 2007a).

La superficie afectada por la minería del carbón en El Bierzo se incrementó de 3.870 ha en 2004 (Vadillo *et al.*, 2006) a 5.251 ha en 2009 y supone el 5,6% de la superficie total de los municipios mineros (Mejuto *et al.*, 2010). Este aumento de la superficie afectada por la minería queda plasmado en las ortofotos de la Figura 2.6, donde el área alterada ha aumentado de 2004 a 2008 de 215 ha a 255 ha, afectando incluso a zonas ya restauradas.

Las medidas más efectivas contra estos impactos incluyen un aumento del control del cumplimiento de la legislación por parte de la administración, la integración efectiva de los planes de restauración junto a los planes de explotación, y el desarrollo de iniciativas para generar otros usos del suelo que tengan un nuevo valor añadido (CIUDEN-CIEMAT, 2010). Además es necesario implementar herramientas y metodologías como la teledetección, para poder monitorizar los impactos a nivel regional (Alden, 2009; Schmid y Mejuto, 2010).

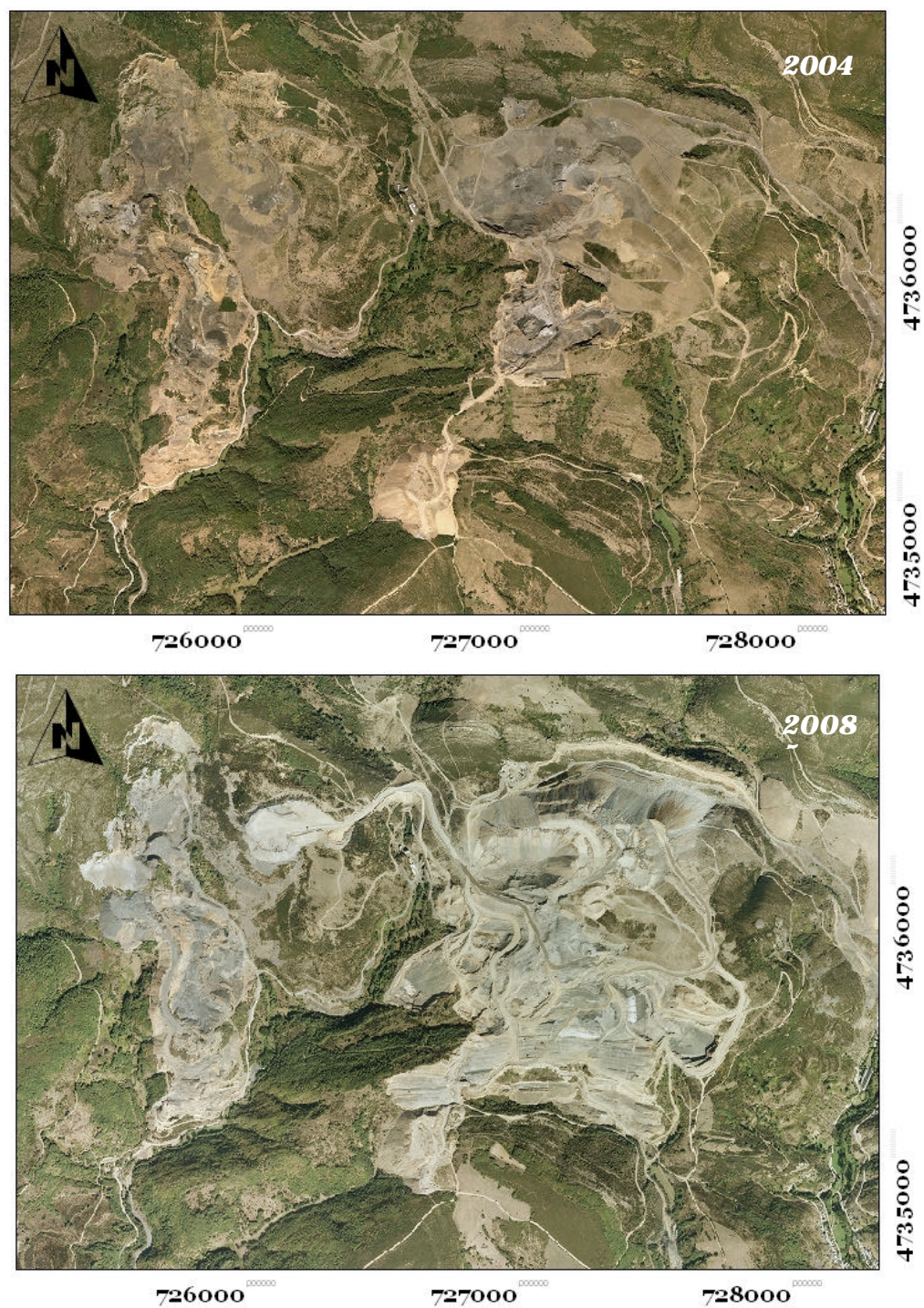


Figura 2.6. Ortofotos de 2004 y 2008 de la corta de Tremor de Arriba, León, España. Coordenadas UTM, ED 1950, Huso 29 N

b) Generación de cielos abiertos, escombreras y problemas asociados.

La generación de frentes de explotación y la acumulación de materiales estériles que se extraen para poder acceder a las capas productivas es un problema general que afecta a todo tipo de minería. Ambas operaciones suponen un impacto visual de la zona en explotación y la pérdida de este terreno, de su suelo y su cobertura vegetal, lo que provoca problemas de erosión hídrica y eólica (Tiwary, 2001; Nicolau, 2003; Nicolau y Moreno, 2009; Loredó, 2010). Los problemas medioambientales que generan la erosión y los deslizamientos de materiales en escombreras y cielos abiertos, abandonados o restaurados, han sido estudiados ampliamente y tienen una relación muy directa con el diseño de su morfología, pendiente, altura de talud y control de la escorrentía (Haigh y Sansom, 1999; EPA, 2000; Haigh y Gentsheva-Kostadinova, 2002; Bielmet *et al.*, 2005; Nicolau *et al.*, 2010; Nyssen y Vermeersch, 2010).

Es importante resaltar que las escombreras son el resultado de la acumulación de estériles que no han sufrido procesos edafogénicos, procedentes de actividades mineras o subproductos de elaboración, clasificación, limpieza, etc. (Arranz González, 2004). Debido a esto las escombreras generalmente no entran dentro de las clasificaciones de los suelos. Sin embargo, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) en su Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (WRB), clasifica a las escombreras como Tecnosoles, ya que incluyen a los desechos de minería y cenizas (WRB, 2007). Las características generales de estos tecnosoles de la minería del carbón son: pH ácido, bajo contenido en materia orgánica, baja capacidad de intercambio catiónico y disponibilidad de nutrientes, baja capacidad de retención de agua, baja producción de biomasa, alta densidad y pedregosidad elevada (Porta *et al.*, 1999; Davies *et al.*, 1992; Benfeldt, 1999; McGrath, 2001; Arranz González, 2004; Shrestha y Lal, 2006; Maiti, 2007; Mejuto *et al.*, 2008). Las escombreras de carbón, además de los problemas de contaminación por lixiviados que se verán más adelante, someten a una degradación física a los suelos cercanos con aportes de materiales movilizados por la erosión hídrica y eólica, y por la inestabilidad (Loredó, 2010).

En El Bierzo existen actualmente graves problemas de erosión debido a que las escombreras se han originado sin ningún diseño de construcción ni de posterior restauración, siendo un vertido producido por caída libre de los estériles (García Álvarez *et al.*, 2010). Las escombreras de El Bierzo presentan los problemas generales encontrados en la minería del carbón, con un desarrollo vegetal escaso y muy lento

(Mejuto *et al.*, 2008). El impacto visual también es patente debido a que estas escombreras se sitúan en zonas accesibles, de mucha visibilidad, con un fuerte contraste con el paisaje circundante, produciendo, en resumen, un gran impacto paisajístico (Loredo, 2010) (Figura 2.7).



Figura 2.7. Escombrera con un fuerte impacto visual, Torre del Bierzo, España.

La restauración de cielos abiertos y escombreras entran dentro de las medidas descritas para minimizar los impactos mencionados en el apartado anterior de los movimientos de tierras. Sin embargo existen estructuras mineras al margen de la legislación, por ser anteriores a ella. Son escombreras abandonadas, que constituyen el legado histórico de la minería del carbón, sin ningún tipo de actuación encaminada a su rehabilitación. García Álvarez *et al.* (2010) describen un protocolo de actuación, aplicado en El Bierzo (Figura 2.8), para la restauración de estas escombreras. El protocolo se basa en: la seguridad de personas y bienes por medio de la estabilidad del terreno y control de la contaminación química, la activación de los procesos de creación de suelo y la implantación de una cobertura vegetal para conseguir la integración en el paisaje de dichas escombreras. Todo ello desde una perspectiva que busca la viabilidad económica y el apoyo y la participación social en el proyecto.



Figura 2.8. Restauración de escombreras de carbón en Tremor de Arriba, El Bierzo, España, aplicando el protocolo desarrollado por García Álvarez et al. (2010).

En las escombreras y frentes de explotación de carbón, además de los problemas mencionados, tienen el añadido de los impactos genéricos debidos a este combustible fósil y que son descritos a continuación, entre los que destacan la autocombustión y los Drenajes Ácidos de Mina (DAM) (Bian *et al.*, 2010; Loredó, 2010).

c) Autocombustión.

Es un problema ampliamente estudiado y que se produce a nivel mundial (Bell *et al.*, 2001; Michalski y Gray, 2001; Kuenzer *et al.*, 2007a y 2007b; Sahu, 2009; Loredó, 2010). La combustión espontánea del carbón se debe a una reacción química entre el carbono y el oxígeno del aire. Esta reacción exotérmica se produce a cualquier temperatura; sin embargo la velocidad de la reacción es fuertemente dependiente de la temperatura y se incrementa exponencialmente con su aumento. Si esta temperatura se mantiene, la reacción se produce cada vez más rápido hasta que el combustible entra en combustión (Bell *et al.*, 2001; Bauer, 2006). Los factores más importantes que influyen en la autocombustión del carbón son las características físicas y químicas del carbón, su exposición a los agentes atmosféricos, la conservación de la temperatura, la cantidad de combustible fósil y la presencia de pirita (Bell *et al.*, 2001; Sahu, 2009; Querol *et al.*,

2010). Es un problema común en escombreras, con cantidades significativas de carbón y poca compactación, por donde circula el aire fácilmente, y en minas subterráneas donde, según el método de explotación aplicado, se favorece la combustión del carbón, que permanece en la mina (Bell *et al.*, 2001; Bauer, 2006; Loredó, 2010). También existe autocombustión en pilas de carbón almacenado y en el transporte de carbón en barcos y vagones de tren (Coalfire, 2006). Los problemas generados por este proceso son la pérdida de carbón y los impactos ambientales antes estudiados producidos por la combustión del carbón en la industria: gases de efecto invernadero, lluvia ácida, movilización de elementos traza como Hg, As, Pb, Zn y Cu (Kalyoncu y Olson, 2001; MDoE, 2003; CIAB, 2005; Yudovich y Ketris; 2005c, Mangena y Brent, 2006; Pone *et al.*, 2007; WHO, 2007; Vejehati *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010). La diferencia de esta combustión es que es incontrolada. Como dato significativo cabe resaltar que en China se quemaron debido a este problema entre 100 y 200 Mt de carbón de alta calidad al año, y este proceso es el responsable del 2-3% de las emisiones de CO₂ en el mundo (ITC, 2005; Bian *et al.*, 2009). La autocombustión lleva asociada problemas de subsidencia y deslizamientos por fragmentación de la roca y de los pilares de contención de las minas (Bell *et al.*, 2001). También el fuego supone un problema que genera un deterioro severo a los ecosistemas y que afecta particularmente a los suelos.

La autocombustión afecta a los suelos además de por las temperaturas extremas, que llegan a los 1.240°C (Grapes *et al.*, 2009), por la acumulación de productos volatizados que se producen durante el proceso y los lixiviados de zonas que han sufrido dicha combustión. Dentro de estas acumulaciones destacan los sulfatos de Al-K-Fe y elementos como: Hg, Pb, As, Zn, Cu y S (Karayigit *et al.*, 1997; Bell *et al.*, 2001; Pone *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2010).

En El Bierzo se encuentran casos de autocombustión en escombreras, que se aprecian de forma evidente en episodios de lluvia por el vapor de agua generado (Figura 2.9).

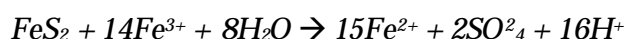
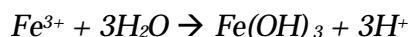
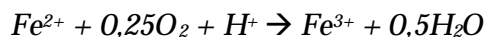
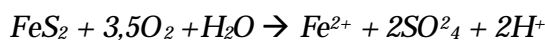


Figura 2.9. Escombrera en autocombustión, Fabero, El Bierzo, España.

Las medidas activas contra este problema pasan por el enfriamiento con agua y nitrógeno líquido (ITC, 2005). Las medidas pasivas son: disminuir la circulación del oxígeno, disipar las elevadas de temperaturas y retirar toda la cantidad de combustible fósil que sea posible (Kuenzer *et al.*, 2007b). Esto se consigue reduciendo la porosidad de las escombreras con finos, arcillas o incluso con cenizas de centrales térmicas, con lo que se corrigen dos problemas a la vez (Otto, 2009). También con la retirada del carbón de las zonas sensibles a la oxidación de este (ITC, 2005). La teledetección puede jugar un importante papel en la prevención y monitorización de estas áreas con un riesgo potencial de sufrir autocombustión (Kuenzer *et al.*, 2007a).

d) Contaminación de las aguas.

Los DAM representan uno de los principales problemas asociados a la minería del carbón (Gray, 1998; Rose y Cravotta, 1998; Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002; Murad y Rojik, 2004; Kairies *et al.*, 2005; Raymond y Oh, 2009). Se producen por la oxidación de los sulfuros metálicos al entrar en contacto con agua y oxígeno, dando como resultado ácido sulfúrico e hidróxidos del metal correspondiente (Tiwarý, 2001):



Los microorganismos, entre los que destacan *Thiobacillus ferroxidans* y *Ferroplasma acidarmanus*, juegan un papel importante ya que aceleran esta reacción química, (Costello, 2003). Los DAM se caracterizan por tener un pH muy bajo, que favorece la liberación y movilización de metales pesados que se encuentran en los sulfuros metálicos de las capas de carbón, además de tener altas concentraciones de Fe, Al y sulfatos que provocan recubrimientos blancos, amarillos y naranjas que inhiben por lo general la actividad biológica (Tiwary, 2001) (Figura 2.10). Las zonas de exposición suelen ser principalmente frentes de explotación, escombreras sometidas a la meteorización y salidas de bocaminas. Los metales pesados y el pH ácido en general son tóxicos para la vida acuática y terrestre (Gray, 1998; Adriano, 2001; Moreno *et al.*, 2007; WHO, 2007; EPA, 2008). En Estados Unidos se estima que más de 14.000 Km de cauces de ríos están contaminados por DAM (Bian *et al.*, 2010).

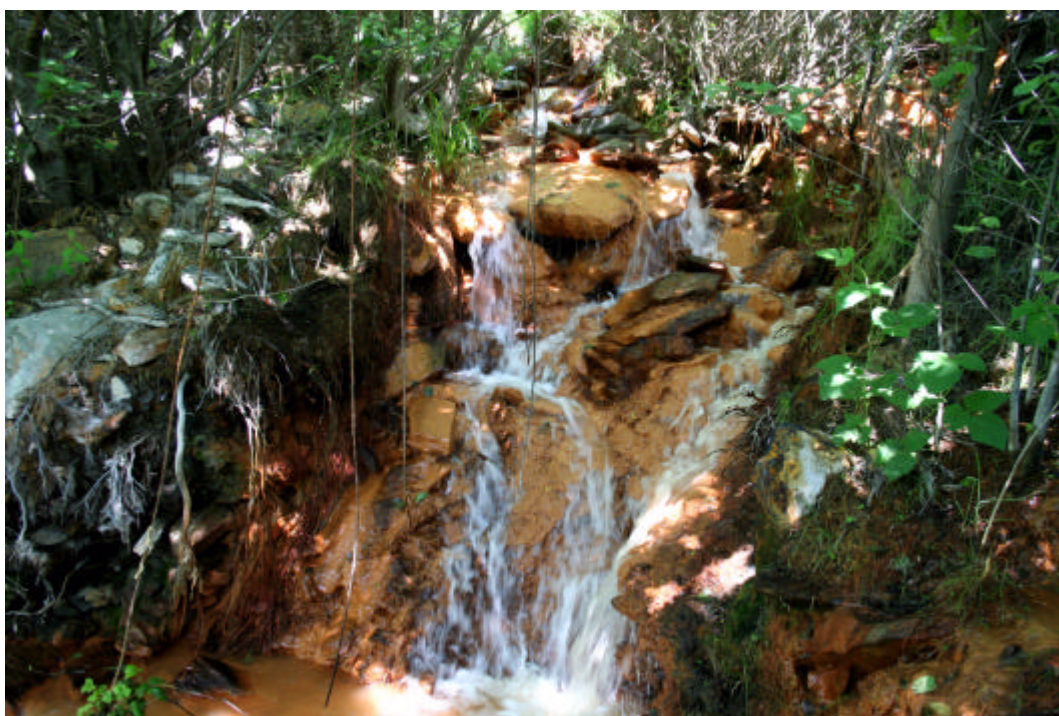


Figura 2.10. Aguas ácidas con precipitación de oxihidróxidos de Fe (centro) y Al (izquierda), Arroyo de la Fuente Lamocos, Fabero, El Bierzo, España.

En El Bierzo existen trabajos recientes sobre los DAM y la contaminación de metales pesados que provocan, centrados en el estudio de la bioacumulación en organismos

vivos, cuyos resultados ponen de manifiesto que existe una gran acumulación de elementos traza como Al, Fe, Mn, Zn, Co, Pb y Cd (Herrero Barrero, 2009; Lacal Guzmán y Herrero Barrero, 2010). También en esta comarca han sido dados episodios de mortandad de peces por recurrencias de los DAM y altas concentraciones de metales pesados (Loredo *et al.*, 2001), además de zonas con la presencia de elevadas concentraciones de sulfatos de aluminio (Villa Bermejo *et al.*, 2008).

El principal tratamiento para los DAM es la adición de compuestos alcalinos, como el carbonato cálcico, para aumentar el pH y reducir la acidez y la movilización de metales pesados. En el trabajo de López Pamo *et al.* (2002) se describen y evalúan los tratamientos pasivos para los DAM, destacando la eficacia y el coste de estos. En Canadá llevan haciendo ensayos desde 1989 y recreando ambientes anaerobios, mediante la inundación de las zonas susceptibles para la generación de DAM, que reducen drásticamente la oxidación de sulfuros y la actividad bacteriana (Amyot, 1999). También se empiezan a usar biotecnologías en la aplicación de tratamientos pasivos, con la utilización de bacterias sulfato-reductoras (Neculita *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2009). En los lagos de mina se induce la reducción anaerobia de los sulfatos y óxidos de Fe, mediante el añadido de materia orgánica, provocando la precipitación de sulfuros metálicos (Bros Miranda, 2006). Por otra parte, los estudios de Rodríguez Gómez (2010) en ríos de El Bierzo apuntan que existen mecanismos de atenuación natural, como la oxidación bacteriana de Fe^{2+} y la precipitación de oxihidróxidos de Fe y Al al alcanzar su saturación, que reducen el nivel de H^+ del medio, aumentando el pH, y además, retienen metales pesados.

Además de los DAM, pueden existir otros impactos ambientales que contaminan las aguas de ríos y acuíferos cercanos a las explotaciones de carbón por diferentes causas (Tiwary, 2001):

- **Partículas en suspensión**, producidas por la erosión hídrica y eólica en escombreras y frentes de explotación.
- **Combustibles fósiles y aceites** de la maquinaria, vehículos y talleres de explotación.

e) Contaminación por elementos traza en suelos.

Este es un impacto grave que se produce principalmente en suelos cercanos a las actividades mineras del carbón. Es consecuencia principalmente de los DAM, aunque también existen estas contaminaciones por acumulaciones de materiales estériles y de la combustión del carbón (Rose y Cravotta, 1998; Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002; Chunilall *et al.*, 2006; Pentari *et al.*, 2006; Bhuiyan *et al.*, 2010). Además puede existir una alta concentración de elementos traza y radionucleidos cuando se usan cenizas producidas en las centrales térmicas como medidas para la restauración de suelos degradados o escombreras (Kalyoncu y Olson, 2001; Iwashita *et al.*, 2007; Ahmaruzzaman, 2010; Pandey y Singh, 2010). Los elementos traza son aquellos que normalmente aparecen en la naturaleza o en ambientes alterados en pequeñas concentraciones, y que cuando están biodisponibles en concentraciones importantes pueden ser tóxicos para la vida de los organismos (Adriano, 2001). El suelo y los sedimentos son el principal compartimiento donde acaban reteniéndose estos elementos persistentes debido a su capacidad de amortiguación o retención. Los parámetros que influyen en la adsorción y en la distribución de metales pesados en suelos son la concentración de los mismos, la especiación, el pH y Eh del suelo, el tiempo de contacto con los elementos, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de óxidos de Fe y Mn, así como el tipo y cantidad de materia orgánica y de arcilla (Bradl, 2004; Vega *et al.*, 2006; Cardona, 2007). Los metales pesados pueden provocar daños severos al medio ambiente y a la salud humana (Gray, 1998; Adriano, 2001; Chunilall *et al.*, 2006; Jonnalagadda *et al.*, 2006; Moreno *et al.*, 2007; WHO, 2007; EPA, 2008).

Como se vio anteriormente, existen numerosos estudios sobre los DAM y la contaminación de aguas y sedimentos por metales pesados en El Bierzo, pero no hay estudios específicos en suelos.

Las tecnologías para la remediación de suelos contaminados por metales pesados se basan en la inmovilización, extracción o concentración de estos elementos. La recuperación de un suelo contaminado tiene que partir de un estudio multidisciplinar que englobe la magnitud de la contaminación, el estudio del suelo, su entorno y futuro uso para poder aplicar la tecnología más adecuada (Lobo 2007b). Una de las prácticas de extracción de elementos traza es el lavado literal del suelo, aunque suele ser costoso y depende de los parámetros de retención del suelo. Además, suele alterar por completo la estructura del suelo y no siempre se acaba extrayendo todo lo que se necesita (Lobo,

2007b; Chen *et al.*, 2010). Una de las técnicas más desarrolladas y aplicadas es la fitoremediación, que consiste en el uso de plantas para la extracción, concentración o inmovilización de metales pesados. Esta técnica está muy extendida en la recuperación de estériles de carbón y suelos contaminados por DAM en la minería del carbón (Pudford y Watson, 2003; Chunilal *et al.*, 2006; Jonnalagadda *et al.*, 2006; Sheoran y Sheoran, 2006; Shrestha y Lal, 2006; Maiti, 2007), además de los sistemas pasivos vistos en el tratamiento de los DAM (López Pamo *et al.*, 2002). Por último, hay que tener en cuenta las técnicas electrocinéticas, sobre todo en medios saturados. Estas técnicas son un método “in situ” que consiste en la extracción de las partículas presentes en la solución del suelo mediante un gradiente eléctrico. Los metales se acumulan en los electrodos, de donde pueden ser retirados (Hicks y Tondorf, 1994). Es una práctica que está aún en experimentación (Lobo, 2007c). Las técnicas resumidas anteriormente utilizan normalmente agentes quelantes para la movilización de los elementos traza, donde se suelen usar soluciones ácidas (Lestan *et al.*, 2008).

f) Subsistencia.

El hundimiento paulatino del suelo, originado por las cavidades subterráneas producidas por las extracciones mineras es uno de los mayores impactos medio ambientales que tiene la minería del carbón. El 60% del carbón extraído en el mundo se hace desde minas subterráneas (BP, 2010) y en China representan el 95% de las explotaciones (Lei *et al.*, 2009; Bian *et al.*, 2010). Está provocada por el método de explotación y la inestabilidad creada en el terreno generada por el sistema de galerías (Bell *et al.*, 2001). Este fenómeno reduce la producción agrícola, provoca la muerte de las plantas, fracturas en la superficie, pérdida de suelo, cambios en la red de drenaje y modificaciones en el nivel freático, deterioro de acuíferos y daños en edificios y estructuras (Mangena y Brent, 2006; Otto, 2009; Tripathi *et al.*, 2009; Yun-jia *et al.*, 2009; Bian *et al.*, 2010). Además el agua puede entrar por las fracturas creadas y generar DAM, con los problemas asociados que estos provocan (Lei *et al.*, 2009). También la subsidencia permite la entrada y circulación de oxígeno en las galerías, en las que todavía pueden existir cantidades importantes de carbón y se puede producir la autocombustión del mismo que, a la vez, agravaría la subsidencia (Bell *et al.*, 2001). Actualmente existen un millón de hectáreas de zonas de subsidencia en el mundo (Bian *et al.*, 2010).

La minería subterránea de El Bierzo representa una parte importante de las explotaciones y, aunque no existen trabajos sobre problemas concretos de subsidencia en galerías, la precariedad o ausencia observada de restauraciones en el resto de las explotaciones mineras ponen en alerta ante este problema.

Las medidas para corregir la subsidencia son el relleno de hormigón o estériles de la explotación, la estabilización de las galerías y su sellado para evitar la entrada de aire y agua que pueda provocar autocombustión y DAM (Otto, 2009). También se desarrollan medidas de prevención a través la monitorización de la subsidencia con técnicas de Teledetección e Interferometría Diferencial de Radar de Apertura Sintética con diferentes imágenes de fechas distintas (DInSAR) (Jung *et al.*, 2007; Guéguen *et al.*, 2009) y el desarrollo de modelos numéricos (Alejano *et al.*, 1999; Cui *et al.*, 2001)

g) Contaminación del aire.

La minería del carbón genera una contaminación del aire, principalmente debido a la emisión de partículas y gases que se producen en combustión espontánea e incontrolada del carbón (Ghose y Majee, 2000; Lei *et al.*, 2009). Además, en las minas de carbón subterráneas se producen acumulaciones del gas metano que se encuentra en las capas de carbón, que también pueden entrar en combustión o propagarse en zonas de riesgo para la población (Otto, 2009). Las partículas en suspensión debidas a los movimientos de tierras, voladuras y transporte de vehículos, reducen la visibilidad, provocan problemas respiratorios y la irritación de los ojos y la garganta (Ghose y Majee, 2000; Mangena y Brent, 2006).

El metano asociado puede ser utilizado para generar electricidad en la minería subterránea de carbón si se planifica antes de empezar la explotación minera. En circunstancias favorables se puede aprovechar más del 90% acumulado, mientras que si el aprovechamiento se realiza después de comenzar la explotación, el rendimiento desciende hasta el 30% (Bian *et al.*, 2010).

Los problemas mencionados anteriormente están relacionados estrechamente y la influencia de unos en otros, proyectándose en el tiempo y en el espacio, aumenta el deterioro medioambiental de la zona afectada por la actividad minera. Las consecuencias son conocidas como efectos acumulados o impactos ambientales acumulados, por lo que es necesario el estudio integrado de todos los problemas para

poder mitigar y remediar sus efectos (Lei *et al.*, 2009; Yun-jia *et al.*, 2009). También hay que tener en cuenta que además de los problemas medioambientales, la minería del carbón causa accidentes y muertes de personas por fugas y explosiones de gas metano mezclado con otros gases (grisú), desprendimientos, intoxicaciones por CO, fuegos, roturas e inundaciones de agua (Haibin y Zhenling, 2010). En China durante los años 2006 y 2007 murieron más de 750 mineros (Bian *et al.*, 2010).

3. Características generales del área de estudio

3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL ÁREA DE ESTUDIO.

En este capítulo se describe la situación geográfica y límites del área de estudio, su geología, clima, suelos, vegetación e información de las actividades mineras llevadas a cabo en la zona. El apartado relativo a la geología se ha desarrollado de manera más extensiva para incluir información sobre la génesis del carbón en esta región minera. En el apartado de minería, se ha incluido una referencia a las actividades que se han realizado y afectan al área de estudio.

3.1. Situación geográfica y límites.

La cuenca carbonífera de El Bierzo, con una extensión aproximada de 31.000 ha, está situada en la provincia de León, en el Noreste de la comarca de El Bierzo. Para evaluar cómo los suelos y en conjunto el paisaje han sido afectados por las actividades mineras en la región de El Bierzo, se ha seleccionado parte de una cuenca hidrográfica representativa como es la del río Rodrigatos. El área seleccionada tiene una extensión de 1.147 ha y está afectada por labores mineras desde principios del siglo XX.

La zona de estudio está ubicada en el sector oriental de la cuenca carbonífera de El Bierzo, en el término municipal de Igüeña. Las poblaciones más cercanas a la zona son al Oeste Igüeña, al Este Tremor de Arriba y al Sur la población de Rodrigatos de las Regueras (Figura 3.1). Las pendientes medias oscilan entre valores de 10 a 15°, con una orientación al Sur y un rango altitudinal entre 1.815 y 965 m.

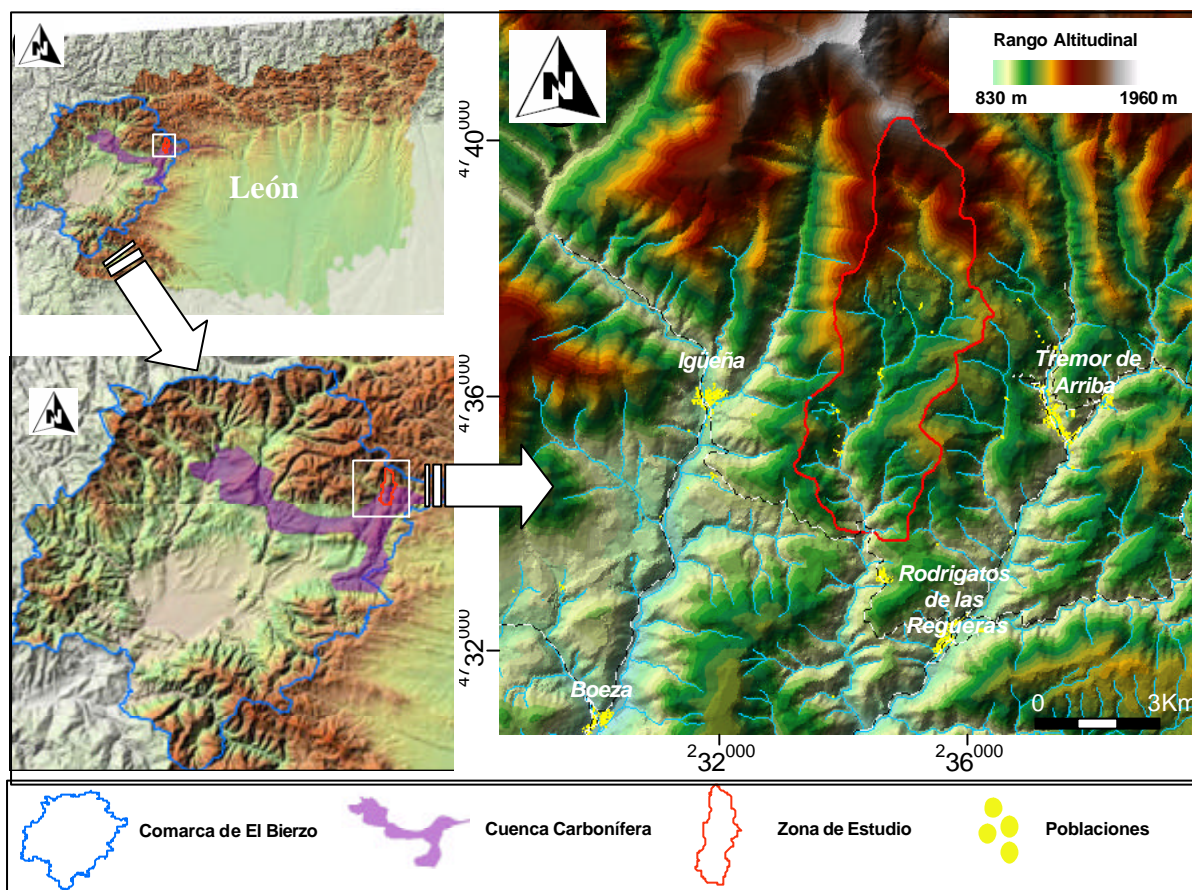


Figura 3.1. Situación geográfica de la zona de estudio.



Figura 3.2. Panorámica de la zona de estudio desde el punto más alto situado al Norte, orientada hacia Sur, Igüena, El Bierzo, España.

3.2. Geología.

3.2.1. Geología regional.

Para entender el contexto geológico de la cuenca carbonífera y de la zona de estudio, hay que entender la geología regional de la comarca de El Bierzo. El contexto geológico de la comarca de El Bierzo, donde se sitúa la cuenca carbonífera, nos emplaza en dos de las grandes unidades geológicas de la Península Ibérica, que se distinguen por su ubicación, materiales y edad. Estas grandes unidades son: El Macizo Ibérico y las cuencas cenozoicas o terciarias (Figura 3.3).

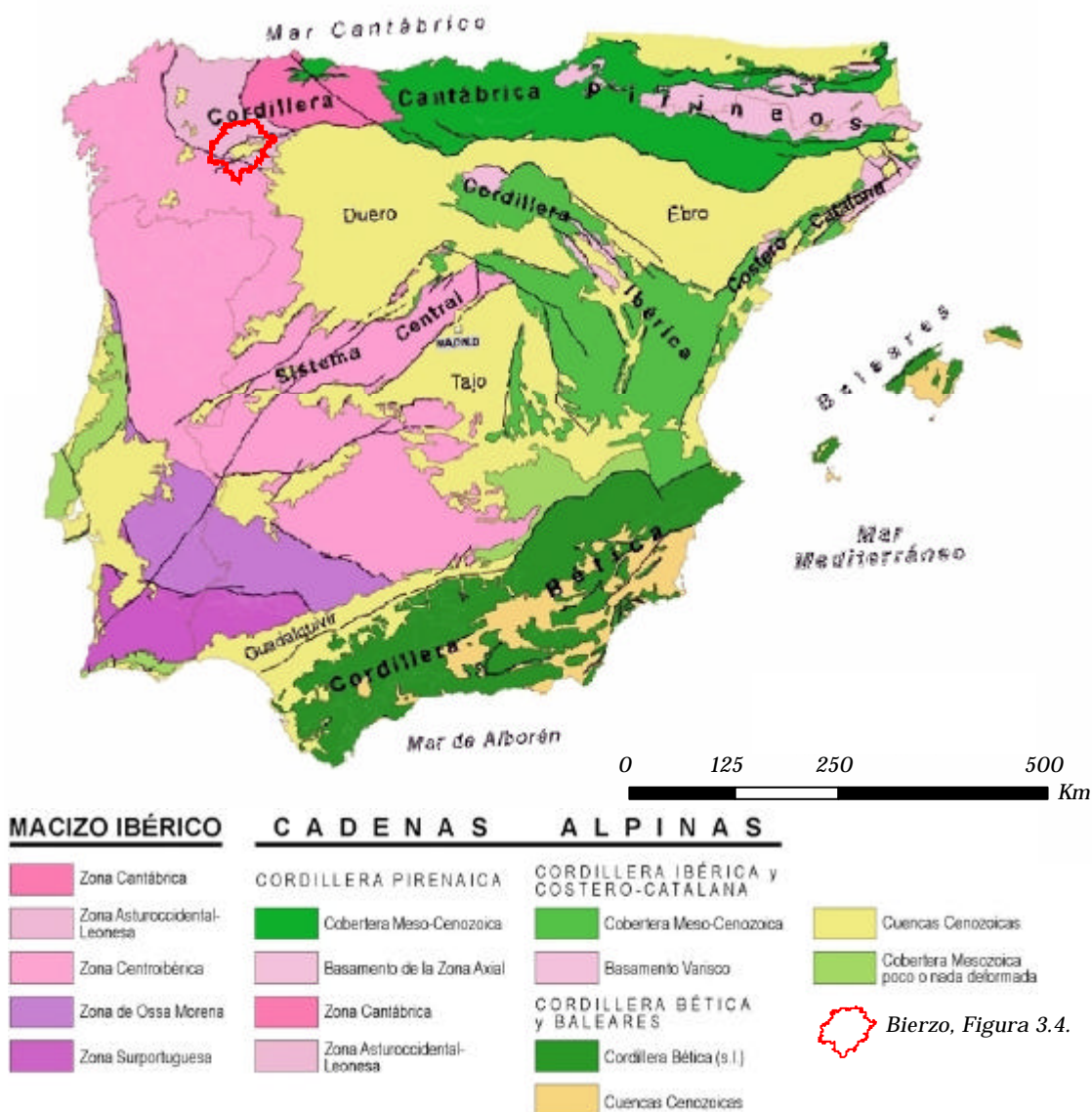


Figura 3.3. Principales unidades geológicas de España, Portugal y Baleares (Vera et al., 2004)

a) El Macizo Ibérico (la formación de la cuenca Carbonífera).

El Macizo Ibérico está representado en su mayoría por la zona Asturoccidental-Leonesa en el Dominio del Navia y Alto Sil (Marcos, 2004). Existen dos etapas bien diferenciadas del ciclo sedimentario del Macizo Ibérico en relación con la orogenia Varisca o Hercínica, que se produjo a finales del Devónico y durante todo el Carbonífero, por la colisión entre las placas Gondwana y Laurasia:

- **Etapas preorogénicas.**

Abarca desde el Precámbrico superior-Cámbrico hasta el Devónico superior, dominada por cuarcitas, areniscas y pizarras. Son principalmente ambientes someros de baja energía con aportes intermareales (Cabrera Ceñal, 1997a).

- **Etapas sinorogénicas (formación de la cuenca carbonífera de El Bierzo).**

Comprende el Carbonífero superior, en la serie Pensilvaniense superior, según la Comisión Internacional de Estratigrafía (CIE), o en el piso Estefaniense según la División Europea (Cabrera Ceñal, 1997a), y está representada por la cuenca carbonífera que toma el nombre de la región (Figura 3.4). Estos materiales carboníferos se depositan discordantes sobre los materiales preorogénicos, ya que estos últimos presentan estructuras de deformación cabalgantes con diferente estratigrafía, pero con una sucesión constante, como corresponde a una situación de estabilidad tectónica (Cabrera Ceñal, 1997a). Los sedimentos pensilvanienses, a su vez, están cubiertos por rellenos terciarios y cuaternarios.

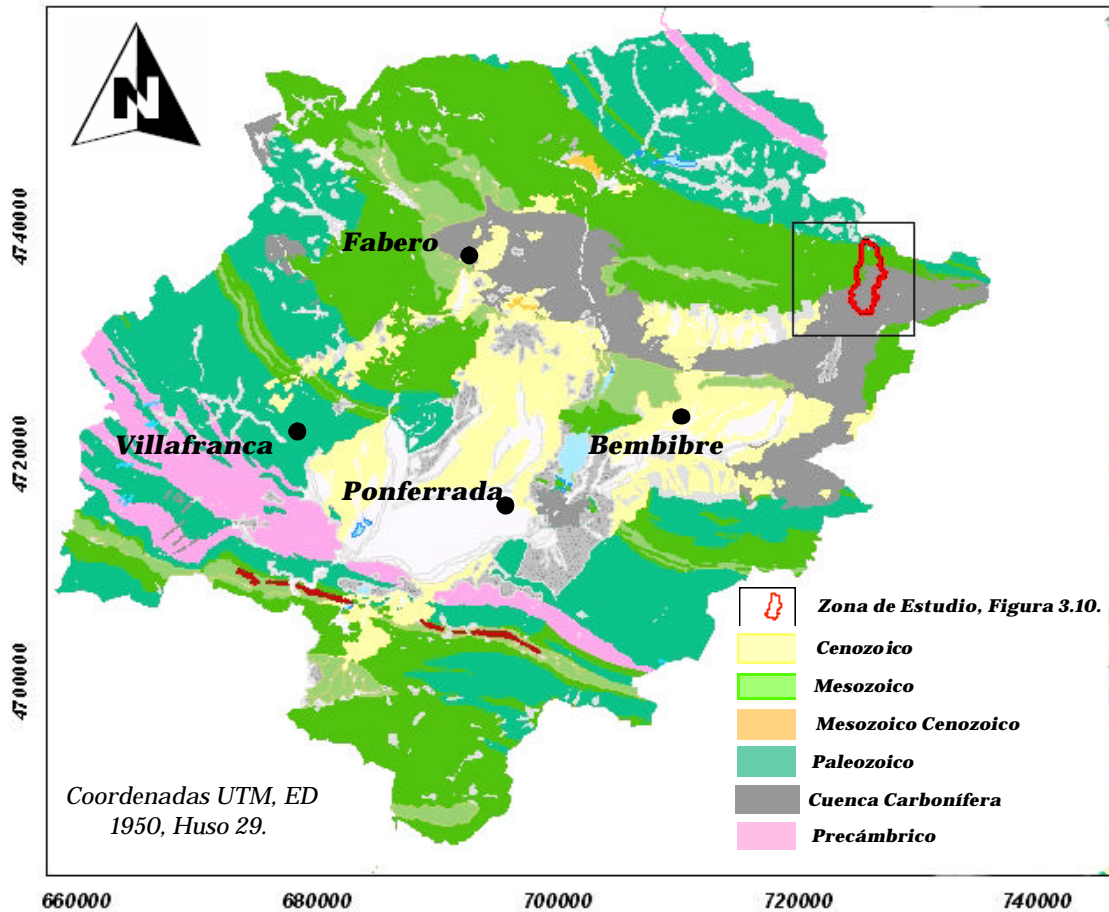


Figura 3.4. Principales unidades geológicas de El Bierzo (Vera et al., 2004).

Los factores principales para la formación de la cuenca carbonífera de El Bierzo son:

I. La posición de la Península Ibérica.

Durante esta etapa la Península Ibérica estaba situada cerca del ecuador de la tierra, por lo que su clima era ecuatorial (Dimichele *et al.*, 2001) (Figura 3.5). Las características del clima ecuatorial son temperaturas medias de 25° C y lluvias abundantes con medias que superan los 2.500 mm por año, condiciones favorables para un desarrollo vegetal selvático.

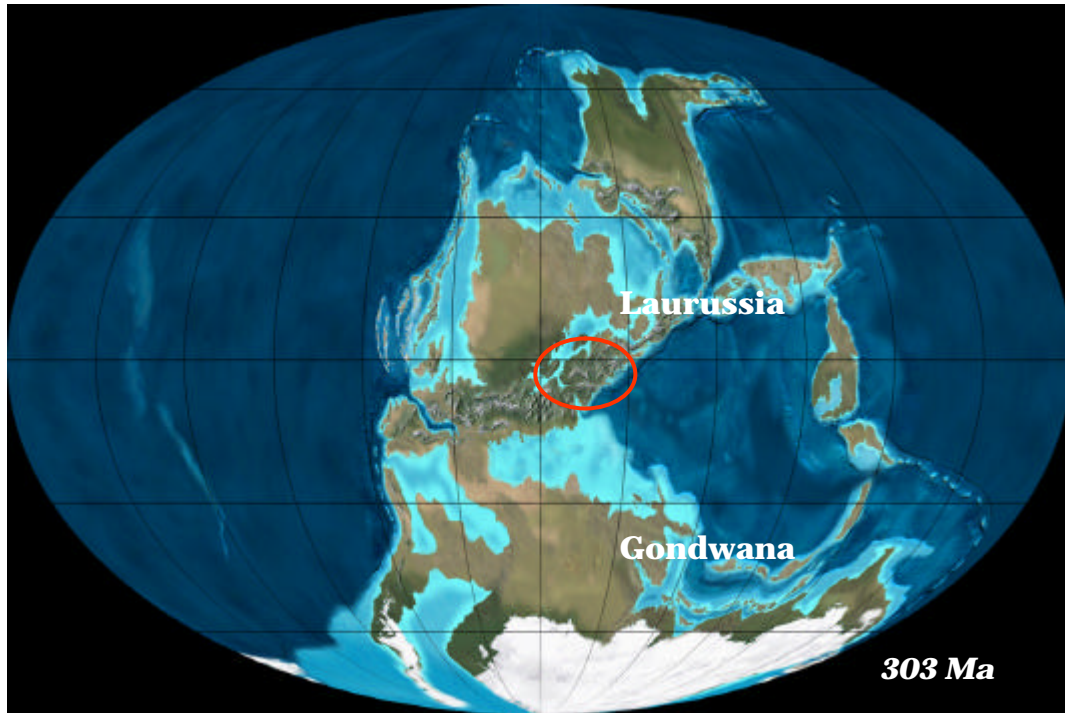


Figura 3.5. Situación de la Península Ibérica en la reconstrucción Paleogeográfica del Carbonífero Superior, Pensilvaniense (Blakey, 2004).

II. La tasa de oxígeno.

En el Pensilvaniense la atmósfera de la tierra tiene una tasa de oxígeno superior al 35%, la mayor que ha conocido el planeta (Figura 3.6).

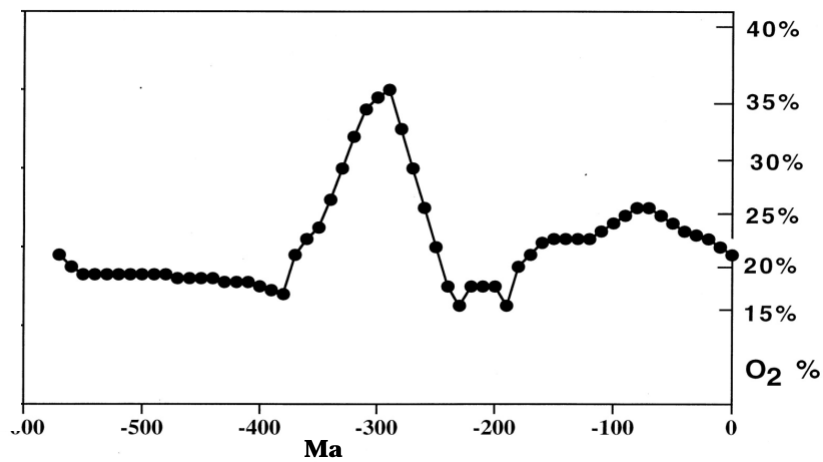


Figura 3.6. Tasa de oxígeno atmosférico de los últimos 600 millones de años (Bernier et al., 2003).

Este factor favoreció aun más el desarrollo de una vegetación tupida y exuberante (Figura 3.7), cuyos restos se acumulan en zonas encharcadas y con una subsidencia destacable que da origen a las turberas. En las turberas, y debido a las condiciones

reductoras que predominaban, la degradación de los restos vegetales es muy baja, lo que produce una gran acumulación de materia orgánica.

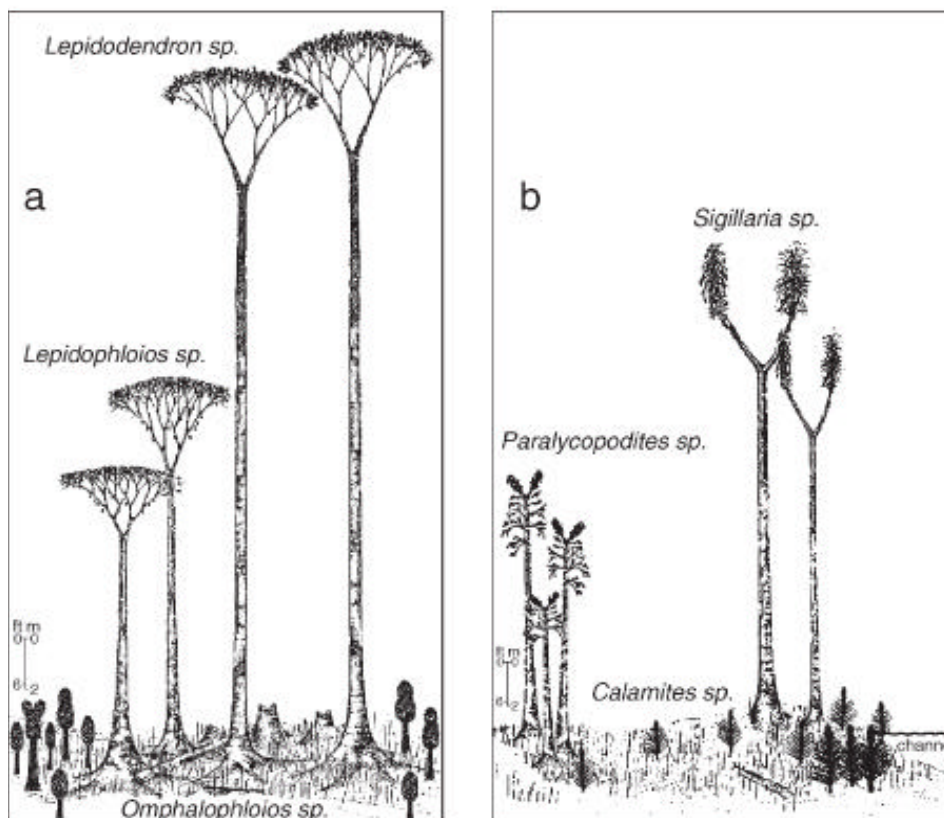


Figura 3.7. Reconstrucción de la vegetación Pensilvaniense (Shaver et al., 2006).

III. Medio de sedimentación.

La exuberante vegetación se situaba en una cuenca intramontañosa con facies de abanicos aluviales con un desarrollo variable de sistemas de canales y llanuras de inundación en medios palustres y lacustres (Vadillo et al., 2006). Estas condiciones de sedimentación junto a la destacable subsidencia dan como resultado secuencias decrecientes de areniscas, limolitas y capas de carbón. La orogenia Hercínica se va manifestando en diferentes pulsos tectónicos que levantan los materiales, aumentan la energía de los ríos y repiten estas secuencias, dando lugar a series estratigráficas cíclicas o ciclotemas, donde las areniscas reflejan momentos de alta energía y las capas de carbón, momentos de baja energía y estabilidad tectónica (Rodríguez Fernández, 1982a) (Figura 3.8).

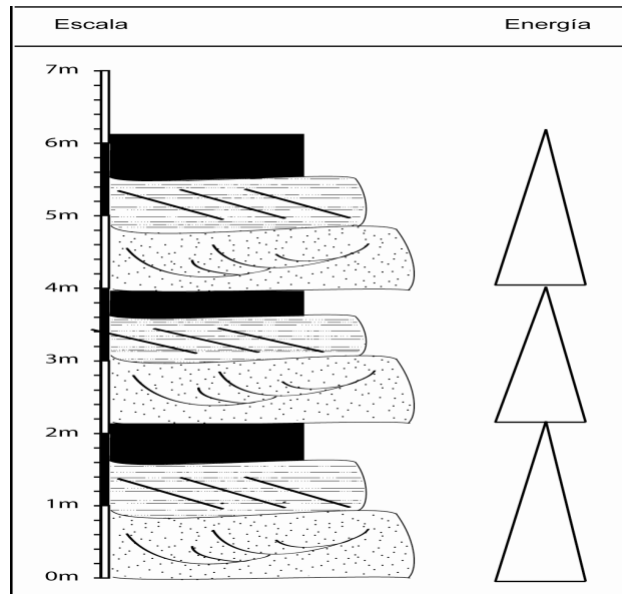


Figura 3.8. Ciclotemas de areniscas, limolitas y capas de carbón de la cuenca carbonífera de El Bierzo.

La transformación de turba en carbón se produce por el proceso conocido como carbonificación (Figura 3.9). El proceso consiste en un enriquecimiento en carbono como resultado del aumento de la presión y la temperatura debido al enterramiento de la turba. Se producen dos tipos de carbonificación: bioquímica (primeras etapas) y geoquímica, que provocan la eliminación de gases, de compuestos volátiles y el aumento del poder calorífico (Llorente, 1999). En El Bierzo el tipo de carbón que predomina es la antracita, que es el último estadio del proceso de carbonificación, con el mayor poder calorífico y el menor contenido de sustancias volátiles.

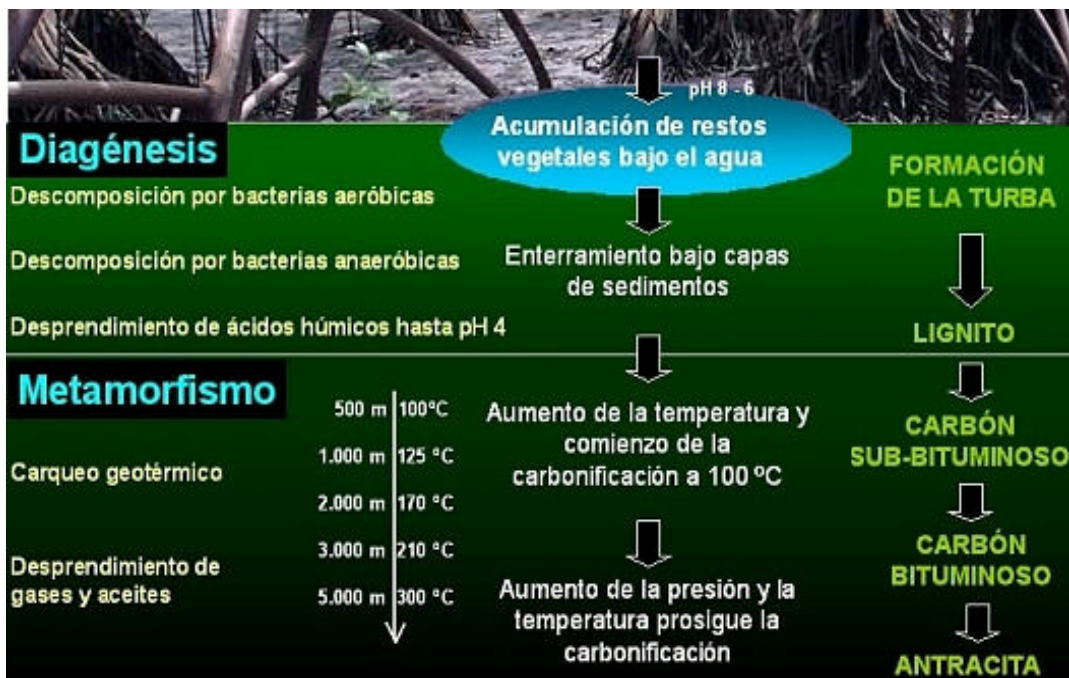


Figura 3.9. Esquema de formación de carbón en zonas palustres (Ianiszewski, 2005).

La cuenca carbonífera ha sido dividida en cinco bloques estructurales, a partir de las diferentes fallas que la compartimentan (Figura 3.10): el Bloque de Fabero, de Langre, de Noceda, de Almagarinos y de Torre.

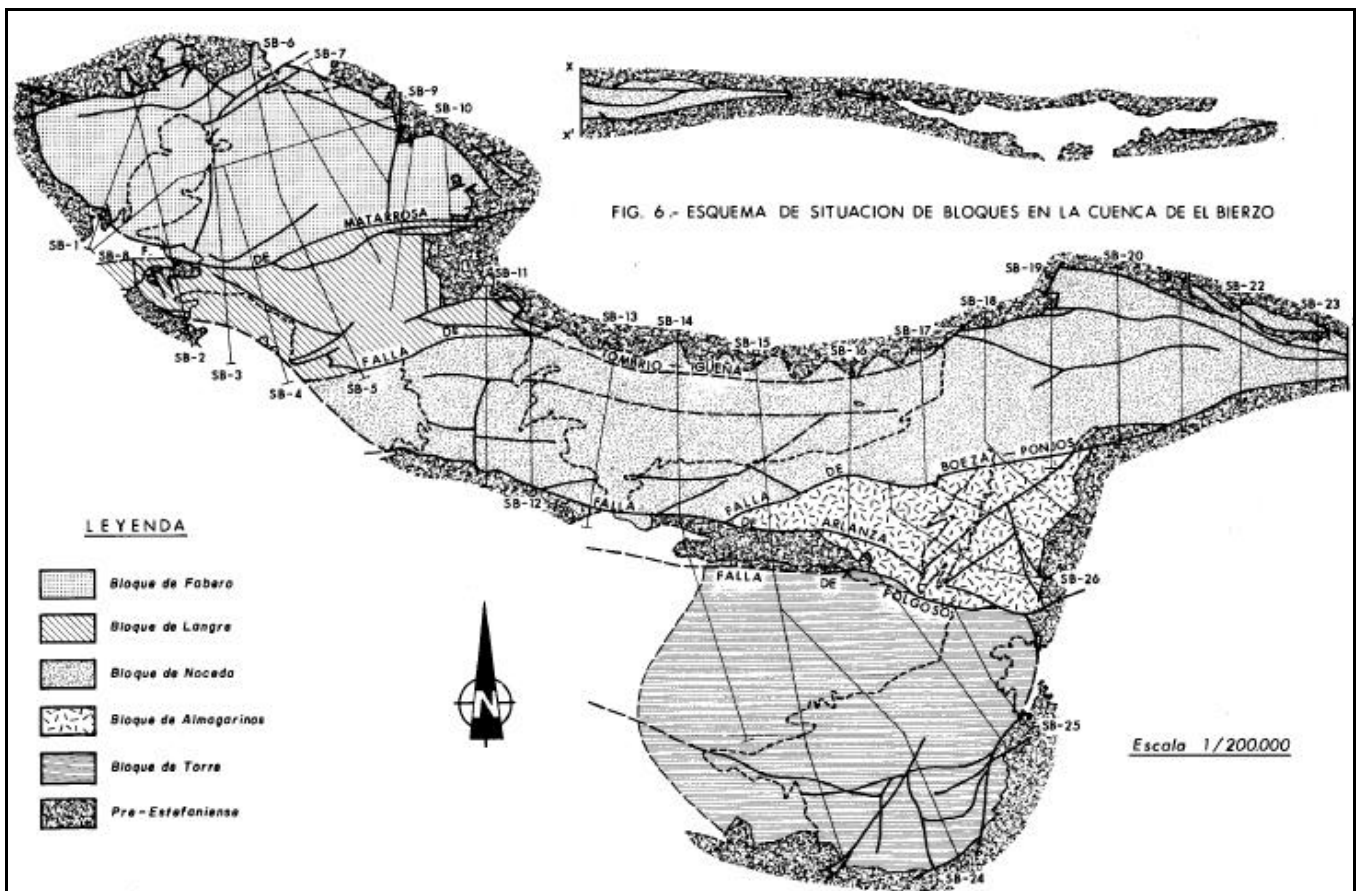


Figura 3. 10. Esquema de división en bloques estructurales de la cuenca carbonífera de El Bierzo y nomenclatura de las fallas que las separan (Fernández García et al., 1984).

Las capas de carbón tienen potencias que van de milimétricas hasta 1 m de espesor (Fernández García et al., 1984).

b) Las cuencas cenozoicas o terciarias.

Las cuencas cenozoicas ocupan la parte central de la comarca de El Bierzo y están formadas por dos cubetas: la de Ponferrada-Villafranca de El Bierzo y la de Bembibre (Figura 3.4), aunque se denominan normalmente como una única cuenca terciaria, la cuenca terciaria de El Bierzo. Es una cuenca intramontañosa, desarrollada durante la orogenia alpina, que se produjo por el movimiento relativo de las placas Ibérica, Europea y Africana durante el Terciario. Este orógeno formó las principales cadenas

montañosas de Castilla y León-Cordillera Cantábrica, Cordillera Ibérica y Sistema Central (Armenteros *et al.*, 2004).

Las cuencas terciarias presentan un relleno continental de arenas, limos y conglomerados, con situaciones climáticas de estaciones secas bien marcadas por facies dolomíticas (Rodríguez Fernández, 1982b).

3.2.2. Estratigrafía de la cuenca del Rodrigatos.

Los materiales de la zona de estudio son prácticamente los mismos que los de la cuenca carbonífera de El Bierzo. Los materiales estefanienses de la cuenca siguen la pauta regional y se sitúan discordantes sobre los materiales preorogénicos: las pizarras y areniscas ordovícicas, las Formaciones (Fms.) de Luarca y Agüeira, las pizarras silúricas y la Serie de los Cabos (Figura 3.11).

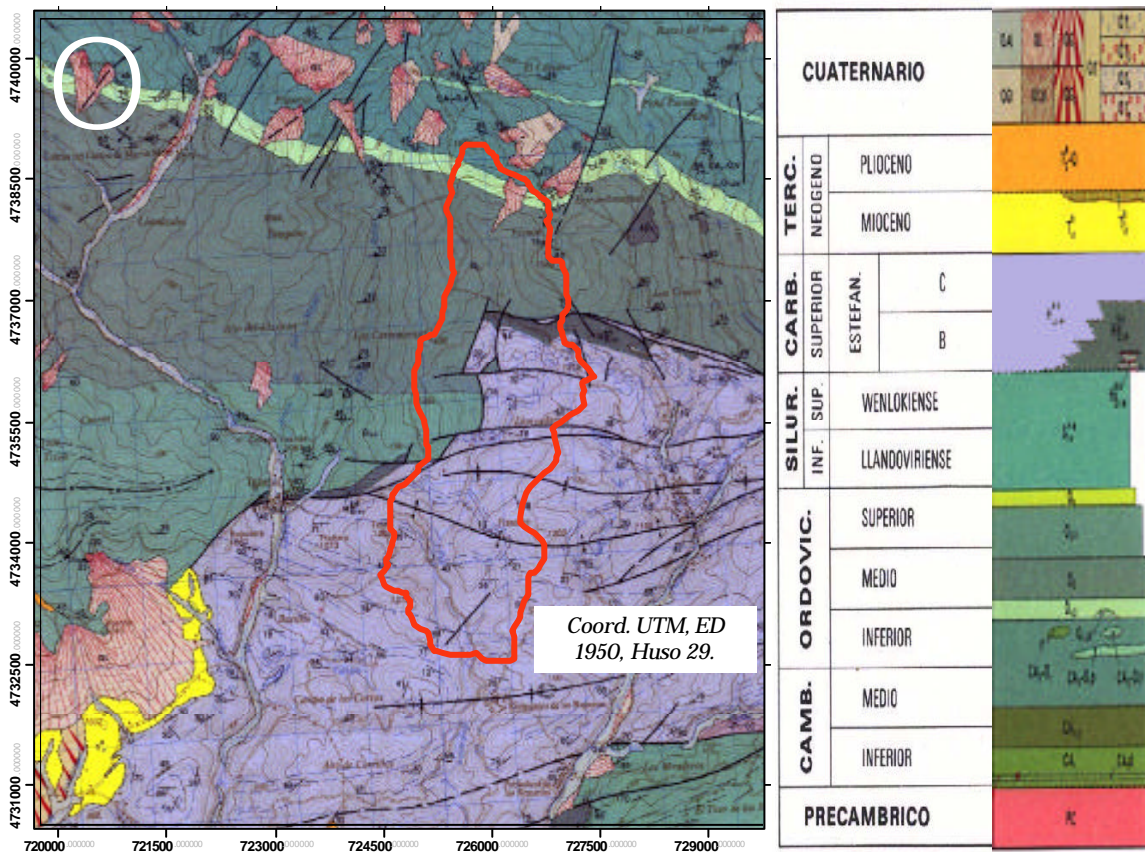


Figura 3.11. Mapa geológico de la zona de estudio (Rodríguez Fernández, 1982a)

a) Materiales preorogénicos.

- **Serie de los Cabos (Cámbrico medio-Ordovícico inferior).**

La Serie de los Cabos (Lotze, 1958 en Rodríguez Fernández, 1982a), descansa concordante sobre la Caliza de Vegadeo y está formada por alternancias de pizarras y cuarcitas con marcado predominio de las primeras (Pérez Estatún, 1978 en Rodríguez Fernández, 1982a), y culmina con niveles de espesor variable de cuarcitas blancas.

El medio de sedimentación se corresponde a un ambiente somero con abundantes aportes intermareales, en una zona de plataforma sublitoral con una subsidencia moderada pero continua. Todo esto se confirma con facies de “tidal flats”, barras de arena y otras de medios marinos de poco fondo (Baldwin, 1975, 1977).

- **Capas de transición (Ordovícico inferior al Ordovícico medio).**

La zona de transición representa un paso gradual a la formación superior de las Pizarras de Luarca y está constituida por una sucesión de cuarcitas blancas y pizarras negras en la base, y pizarras con estratos de areniscas verdes y ferruginosas hacia el techo (Rodríguez Fernández, 1982a).

La sedimentación evoluciona desde una zona con abundantes aportes a un medio de aguas tranquilas poco oxigenadas. Toda la serie representa recurrencias de ambos ambientes. Los horizontes ferruginosos probablemente se deban a la llegada a la cuenca de aguas ricas en geles férricos en un medio de alta energía (oolitos), debido a una actividad volcánica importante.

- **Fm. Pizarras de Luarca (Ordovícico medio).**

La Fm. Pizarras de Luarca (Barrois, 1882 en Rodríguez Fernández, 1982a) es característica de la zona Asturoccidental-Leonesa. Es una potente sucesión homogénea de pizarras negras de grano fino. Estas pizarras tienen un alto contenido en moscovita, biotita, cloritoide y clorita, además de caolinita en menor proporción (Ruiz de Argarona y Ordaz, 1982). Se destaca sobre todo la presencia de cloritoide como componente principal (Fernández García *et al.*, 1984) y el contenido de pirita en forma de nódulos o cubos (Figura 3.12), que en superficie se altera a limolita. A techo y muro aparecen lentejones irregulares masivos de limolitas feldespáticas, lo que indica una transición.



Figura 3.12. Pizarras de Luarca con cubos de pirita, Cubillos, El Bierzo, España.

La zona representa a facies euxínicas, en plataforma externa, por debajo del nivel de oleaje de las tormentas, en medios reductores y aguas estancadas con pocos aportes detríticos, debido a un surco protegido de los aportes continentales groseros. Se observan subsidencias muy importantes, lo que implica un alto coeficiente de sedimentación.

- **Fm. Agüeira (Ordovícico medio y superior).**

La Fm. Agüeira (Marcos, 1970 en Cabrera Ceñal, 1997a), está formada por una alternancia de arenas, limolitas y lutitas, con algunos niveles cuarcíticos intercalados, sobre todo hacia la base.

Representa un depósito de plataforma más somera, incluso en condiciones litorales, con algún episodio turbidítico y unidades arenosas relacionadas con tormentas.

b) Materiales sinorogénicos.

• **Estefaniense C (Pensilvaniense, Carbonífero superior).**

La serie Estefaniense del área de estudio sigue la tendencia general de la cuenca carbonífera de El Bierzo y está formada por ciclotemas de areniscas, limolitas y capas de carbón. Las areniscas son litoarenitas feldespáticas, compuestas por cuarzo, fragmentos de roca y feldespatos, destacando tramos con niveles más o menos grafitosos (Fernández García *et al.*, 1984). Las limolitas se caracterizan por la presencia de cuarzo, biotita, cloritas y cloritoides.

La serie se encuentra en el sector oriental del Bloque de Noceda (Figura 3.10), donde se distinguen diez tramos en los que la potencia media de las capas de carbón es de 40 cm, con capas que llegan a alcanzar los 90 cm (Cabrera Ceñal, 1997a).

Existe gran variedad de fósiles de la flora destacando las Annularias, Asterophillites, Calamites y Sigillaria (Figura 3.13).



Figura 3.13. Fósiles de *Sigillaria* en la cuenca del río Rodrigatos, Igüña, El Bierzo, España.

c) Cuaternario.

Dentro de los depósitos cuaternarios hay que destacar depósitos de derrubios de ladera y canchales de cuarcita. Se sitúan en la fuerte pendiente del valle, recubriendo las paredes del antiguo valle glaciar y tienen gran angulosidad. Están constituidos principalmente por fragmentos de los materiales de la serie de los Cabos (Rodríguez Fernández, 1982a).

3.2.3. Tectónica.

Existen diferentes fases de deformación desarrolladas en diferentes periodos:

a) Deformaciones hercínicas:

Las deformaciones en la zona Asturoccidental-Leonesa se desarrollan, durante la orogenia Hercínica, en tres fases principales de deformación (D1, D2 y D3), con un gradiente metamórfico de bajo grado, que se explicará más adelante. Estas deformaciones afectan principalmente a los materiales preestefanienses y, en sus últimos estadios, a los materiales carboníferos. La deformación es un cizallamiento dúctil subhorizontal a gran escala que va en aumento según avanzamos en las fases de deformación (Marcos, 1973; Colchen, 1974; Pérez Estatún, 1978; Pulgar, 1980; Martínez Catalán *et al.*, 1992 en Rodríguez Fernández, 1982a). Las estructuras que se forman son pliegues asimétricos (D1 y D2), cabalgamientos (D2), y grandes pliegues abiertos (D3) (Cabrera Ceñal, 1997b).

Cada fase de deformación tiene una foliación característica (S1, S2 y S3). Las foliaciones existentes son clivaje pizarroso en la aquizona y en la zona de la clorita (S1) (Batida *et al.* 1990 en Cabrera Ceña, 1997b), crenulación (S2), clivaje grosero o clivaje de crenulación (S3).

b) Deformaciones tardihercínicas.

Las principales estructuras posteriores a la fase D₃ son fallas longitudinales, pliegues y fallas radiales. Tanto estas fallas como los pliegues radiales son posteriores a las fallas

longitudinales. Acompañando a todas estas estructuras se desarrollan, con carácter local, kink-bands, crenulaciones, diaclasas y fallas menores (Cabrera Ceñal, 1997b).

c) Estructuras estefanienses.

Todas las deformaciones anteriores, que afectan al zócalo de los materiales pensilvanienses, provocan una deformación frágil sobre los materiales superiores carboníferos, produciendo las fallas por las que se compartimenta la cuenca carbonífera de El Bierzo en los cinco bloques antes mencionados (Figura 3.10). Estas fallas son de orientación constante, Este-Oeste.

d) Deformaciones alpinas.

La orogenia alpina es la responsable de la formación de la cuenca terciaria de El Bierzo. Esta cuenca se forma por el desarrollo de fallas inversas, con un salto superior a 700 m que deja entre sí una gran fosa tectónica (Rodríguez Fernández, 1982a). Esta actividad deformó y reactivó antiguas fallas de los materiales paleozoicos, dándoles su configuración actual (Alonso-Gavilán *et al.*, 2004).

3.2.4. Metamorfismo.

Los materiales paleozoicos preorogénicos presentan un metamorfismo regional con características de “grado muy bajo” (Rodríguez Fernández, 1982a) o Barroviense con presión intermedia (Cabrera Ceñal, 1997b). Se observan dos tipos de metamorfismo:

a) Regional.

Dinamotérmico y sincinemático, desarrollado durante las fases de deformación D1 y D2. Con la formación de la esquistosidad S1 (Rodríguez Fernández, 1982a), todos los sedimentos se transforman en rocas metamórficas.

b) Estático.

Es de mayor temperatura, superpuesto sobre el primero: es poscinemático y da lugar a la aparición de micaesquistos con biotita y micaesquistos con andalucita. Este metamorfismo está ligado al plutonismo posthercínico, manifestado en varios puntos de la zona Asturoccidental-Leonesa (granito de Ponferrada, Campo de Agua, etc.). Es un metamorfismo de contacto y ligado a rocas ígneas no aflorantes (Rodríguez Fernández, 1982a).

3.2.5. Geomorfología.

La geomorfología actual de la zona empieza a moldearse durante el terciario, donde se produce el relleno y colmatación de la cuenca con la consiguiente formación de piedemontes. El encajamiento hidrográfico se sincroniza con el levantamiento de los bloques, produciéndose la génesis y relleno de las cuencas interiores. Se forma una superficie erosiva (denominada “alta superficie aluvial”), afectada ocasionalmente por alteración, que enlaza con los depósitos pliocuaternarios. Dicha superficie de enlace es el resultado de la fase final de colmatación de la cuenca terciaria (Rodríguez Fernández, 1982a).

Durante el cuaternario continúa el encajamiento y la expansión de la red fluvial, que da como resultado la situación actual, en la que los sedimentos terciarios se encuentran fuertemente disectados. El resultado de esta evolución en la zona de estudio es la elevada extensión de áreas culminantes de relieve suave y suaves interfluvios, que dan la sensación de un paisaje masivo a la vez que agreste y accidentado (Figura 3.14) (Vadillo *et al.*, 2006).



Figura 3.14. Valle del río Rodrigatos, noviembre 2008, Igüeña, El Bierzo, España.

3.2.6. Hidrología e hidrogeología.

a) Hidrología.

Los ríos principales que atraviesan la cuenca carbonífera de El Bierzo, son el Sil, Cua, Boeza, Tremor y Noceda (Figura 3.15). Son nortatlánticos, cuyo régimen de caudal es abundante y constante. La orientación principal Norte–Sur viene marcada por la Sierra de Gistredo, zona de nacimiento de estos ríos y situada al Norte de El Bierzo y de la cuenca pensilvaniense. Las aguas de los ríos presentan una gran variabilidad en sus parámetros físicos y químicos, marcados por los materiales que atraviesan y la complejidad estructural de la zona (Vadillo *et al.*, 2008).



Figura 3.15. Composición en falso color y tres dimensiones, a partir de imágenes de junio de 2008 del satélite Alos, representando los ríos mineros de El Bierzo.

El río Rodrigatos es un afluente del río Tremor y discurre Norte–Sur. Se adapta a la línea de falla originando un cauce profundamente encajado en el sustrato con un trazado influenciado por las zonas de debilidad tectónica, con tramos rectilíneos y fuertes cambios de dirección (Fernández *et al.*, 2006). Es un río con un régimen y caudal abundante y constante. Actualmente el Rodrigatos es un río abiótico o con poblaciones de trucha común en franca regresión como consecuencia de la contaminación, el aumento de turbidez y las aguas ácidas producidas por las estructuras mineras (Vadillo *et al.*, 2006).

b) Hidrogeología.

En la zona de estudio el metamorfismo regional hizo desaparecer las texturas primarias de los materiales preorogénicos, lo que hizo eliminar la porosidad efectiva inicial, suprimiendo así las posibilidades hidrogeológicas en los sedimentos detríticos más groseros. Con respecto a los materiales sinorogénicos, están constituidos por conglomerados y brechas muy cementadas y pizarras y areniscas compactadas, que tampoco favorecen la formación de acuíferos. De hecho la captación de agua en las minas es muy reducida a pesar de que constituye un buen drenaje de la cuenca. Por lo tanto las posibilidades hidrogeológicas de la cuenca carbonífera, son poco significativas

y quedan restringidas a zonas locales con una fracturación importante para almacenar y transmitir agua (Vadillo *et al.*, 2008) o también a materiales cuaternarios que presenten condiciones litológicas favorables (Armenteros y Mediavilla, 1997). El proceso predominante es la escorrentía superficial (Rodríguez Fernández, 1982a).

3.3. Clima.

La presencia de la Cordillera Cantábrica al Norte de El Bierzo es el factor más influyente sobre el clima a escala regional. Los contrastes climáticos apreciables en esta zona están gobernados por las diferencias en altitud. Los vientos dominantes, de procedencia atlántica, descargan su humedad en la vertiente Norte, mientras que la meridional, que recibe vientos del interior o flujos oceánicos secos, muestra rasgos de carácter mediterráneo.

La zona de estudio y la cuenca carbonífera de El Bierzo, al estar situada en la zona oriental de la comarca, se enclava en el Macrobioclima Mediterráneo (Rivas Martínez *et al.*, 2004), caracterizado por dos meses consecutivos de aridez, durante el periodo más cálido del año.

Las precipitaciones anuales obtenidas oscilan entre los 700 y 1000 mm, aunque en la estación de Tremor de Arriba, muy próxima a la zona de estudio, los registros llegan a 1.189 mm. Las temperaturas medias anuales están comprendidas entre los 8 y 13°C. La estación más húmeda es el invierno seguida de la primavera y el otoño. En este entorno montañoso y de umbrías son frecuentes las heladas, con periodos de helada que pueden abarcar desde primeros de septiembre hasta mediados de junio. Así pues, la zona de estudio se puede considerar fría, con heladas muy frecuentes.

La Evotranspiración (ETP) está en torno a 650 mm anuales y el balance hídrico tiene exceso en invierno y un déficit anual alrededor de 178 mm, siendo julio y septiembre meses relativamente secos y agosto seco, dando lugar a un periodo seco moderado, característico del clima mediterráneo húmedo (Arranz González, 2004).

3.4. Suelos.

Los suelos que aparecen en la región que ocupa la cuenca pensilvaninense de El Bierzo pueden ser clasificados dentro de los órdenes Entisol (subórdenes Orthent y Psamment) e Inceptisol (subórdenes Ochrept y Umbrept) de la clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) (Soil Survey Staff, 2006) o bien como Cambisoles, Leptosoles, Regosoles, Arenosoles y, más ocasionalmente, Fluvisoles, según los grupos de suelo incluidos en la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) (WRB, 2007). En cualquier caso se trata, en la mayoría de los casos, de suelos azonales con escaso desarrollo, que solamente presentan un epipedión ócrico o antrópico (Entisoles) y un horizonte cámbico subyacente (Inceptisoles) (Figura 3.16). Son suelos asociados a las regiones montañosas, en las que el relieve condiciona y limita la aparición de suelos más evolucionados (Mejuto *et al.*, 2008).



Figura 3.16. Inceptisol bajo vegetación de roble melojo en la cuenca del río Rodríguez, Igüeña, El Bierzo, España.

Altitudinalmente en las zonas más altas de la cuenca carbonífera aparecen Inceptisoles del grupo Haplumbrept, incluidos dentro de los Leptosoles de la clasificación de la FAO. Estos suelos tienen un perfil A/C, con un horizonte A rico en materia orgánica,

mezclada con minerales escasamente alterados y de textura mayoritariamente arenosa. En las zonas de menor altitud que las anteriores aparecen Entisoles del grupo Xerorthent (Regosoles), con un horizonte A de escaso desarrollo, a los que se asocian en las partes más bajas suelos del grupo Xeropsamment (Arenosoles), como consecuencia de la acumulación de sedimentos ricos en arena (García Álvarez y Díaz Puente, 2010).

En el límite altitudinal inferior de la cuenca carbonífera, y extendiéndose hacia la hoya de El Bierzo, aparecen Inceptisoles del grupo Xerochrept (Cambisoles), que son suelos algo más desarrollados en los que el perfil tipo puede ser A/(B)/C, indicando la incipiente formación de un horizonte B como consecuencia de una moderada iluviación de materiales (materia orgánica, arcilla, compuestos de Fe, etc.) del horizonte superior. Asociados a los tipos de suelo anteriormente mencionados se encuentran los Fluvisoles (Xerofluent), denominados suelos de vega en el Mapa de Suelos de España, cuya presencia en la zona de estudio está asociada a las zonas por las que discurren los cauces de agua y se van suavizando las pendientes (Mejuto *et al.*, 2008).

Por último, hay que destacar las escombreras y vertidos producidos por la minería del carbón, que ocupan un 5,6% de la superficie de los municipios mineros de la cuenca carbonífera de El Bierzo (Mejuto *et al.*, 2010). Estas escombreras se clasifican como Tecnosoles dentro de la clasificación de la FAO, donde se incluyen los desechos de minería y cenizas, de origen técnico y sin ningún desarrollo de perfil (WRB, 2007). Sin embargo, la mayoría de estos vertidos no presenta rasgos edafogénicos por lo que en otras clasificaciones no aparecen reflejados.

3.5. Vegetación.

El paisaje vegetal de la comarca de El Bierzo se encuentra muy alterado como consecuencia de la acción antrópica asociada a la actividad agrosilvopastoral, así como a la minería. Predominan los matorrales, que sustituyen a los pastizales abandonados, mientras que las masas arbóreas presentan una distribución discontinua, encontrándose en su mayoría en proceso de recuperación por el abandono de las actividades antes mencionadas (Zaballos *et al.*, 2010).

La vegetación de El Bierzo presenta unos rasgos específicos que vienen determinados por la barrera montañosa de la Cordillera Cantábrica, que delimita la comarca,

existiendo un fuerte contraste entre la cuenca terciaria de El Bierzo y las áreas montañosas, en las que se ubican mayoritariamente las explotaciones mineras (Mejuto *et al.*, 2008).

Haciendo referencia específicamente a la cuenca hidrográfica del Rodrigatos, esta se incluye en la Región Mediterránea, provincia Mediterránea Ibérica Occidental, subprovincia Carpetano-Leonesa, sector Berciano-Sanabriense, distrito Berciano en la tipología biogeográfica de la Península Ibérica (Rivas Martínez, 2007). En la cuenca carbonífera y la zona de estudio existen dos tipos de series de vegetación.

a) Series climatófilas.

Ocupan las laderas de las montañas. Los bosques más desarrollados son los de roble melojo (*Quercus pyrenaica*), denominados melojares, rebollares o reboleiras; son los bosques más extendidos de la cuenca carbonífera y en todo El Bierzo a partir de 1.000-2.000 m de altitud. La asociación predominante es la de *Holco mollis-Querceto pyrenaicae* S., con un estrato arbustivo caracterizado por la presencia de *Genista falcata* (gatiña), aunque también están presentes *Erica arborea* (brezo blanco, urce), *Cytisus scoparius* (piorno, escoba-escoba negra) y, en las zonas con mayor umbría, *Pteridium aquilinum* (helecho común) (Mejuto *et al.*, 2008).



Figura 3.17. Escobas en revegetación espontánea sobre escombreras en la cuenca del río Rodrigatos, Igüeña, El Bierzo, España.

b) Series edafohigrófilas.

Aparecen en valles y depresiones, caracterizando la vegetación de ribera. La principal asociación de la serie edafohigrófila es la de *Galio broteriani-Alno glutinosae* S. en suelos ácidos. Las especies más características son *Alnus glutinosa* (aliso, Figura 3.18), *Populus nigra* (chopo, alamo), *Frangula alnus* (avellanillo) y gramíneas como *Poa nemoralis*, *Brachypodium sylvaticum*. Como sustitución de las alisedas aparece una comunidad espinosa en zonas degradadas-*Rubus ulmifolii* y *Rosetum corymbiferae*- (Zaballos *et al.*, 2010).



Figura 3.18. Aliseda del río Rodrigatos, Igüeña, El Bierzo, España.

3.6. Minería y estructuras asociadas.

Como se vio en el capítulo de Introducción la minería del carbón en la comarca de El Bierzo comienza en la última década del siglo XIX (Sen Rodríguez, 1993) y empezó a ser explotado por las sociedades antraciteras a finales de la segunda década del siglo XX mediante minería subterránea. La mayoría eran pequeñas empresas que producían carbón de baja calidad y desaparecían cuando caía la demanda del carbón, dando lugar a un régimen de explotación con un carácter de “minifundio minero” de baja productividad (Cortizo *et al.*, 2005). Los sistemas de explotación empezaron siendo simples y la mina siempre estaba por encima del nivel freático. Se realizaban mediante

pozos planos, conocidos como chamizos o labores “de montaña” (Figura 3.19). La minería evolucionó a pozos verticales que llegaban a más profundidad y aprovechaban mejor los recursos (Sen Rodríguez, 1993).

Esta minería de interior, con alguna crisis importante, como la de 1959 a consecuencia del cambio del modelo energético (Alberruche, 2010), era la principal forma de explotación hasta mediados de la década de los 70, en que comenzaron los cielos abiertos (Fernández García *et al.*, 1984).



Figura 3.19. Restos de chamizo o labores “de montaña”, Villablino, León, España.

El desarrollo de cortas nació como respuesta a una gran demanda que la minería subterránea no era capaz de cubrir. Esta minería se expande ampliamente por El Bierzo debido a su bajo coste, ya que no se requería de medios humanos y técnicos especializados y a que no se hacía ningún tipo de restauración ambiental (Cortizo *et al.*, 2005). En la adhesión de España en la Comunidad Económica Europea, el carbón español pierde competitividad frente al carbón de otros países, debido a los mayores costes de producción, y comienza una progresiva decadencia que llega hasta la actualidad (Alberruche, 2010). Esta decadencia se manifiesta en un descenso de la producción y de los puestos de trabajo, que durante el periodo de 1994 a 2006 fue del 33,6% (García Álvarez y del Riego, 2010).

La actividad desarrollada durante todo este tiempo ha dejado en El Bierzo 567 estructuras mineras, entre las que predominan las escombreras y bocaminas, junto a los cielos abiertos de las últimas décadas, que ocupan una superficie real de 5.031 ha (Mejuto *et al.*, 2010). Dentro de la zona de estudio, que se sitúa en la subzona centro de las explotaciones de carbón (Fernández García *et al.*, 1984), existen clasificadas 18 estructuras mineras (Figura 3.20) que ocupan una superficie de 398 ha, el 34% de la superficie del área de estudio (Mejuto *et al.*, 2008). Destaca una explotación a cielo abierto en el centro de la cuenca del río Rodrigatos con una extensión de 153 ha. Las actividades no han cesado en la actualidad y el paisaje está en continuo cambio y deterioro. Aún así la mayoría de las estructuras se encuentran en un vacío legal en cuanto a rehabilitación e integración ambiental (Cantó y García Álvarez, 2010), ya que tienen más de 25-30 años, y se formaron sin atender a ningún diseño constructivo y su depósito se realizó por vertido libre o gravedad.

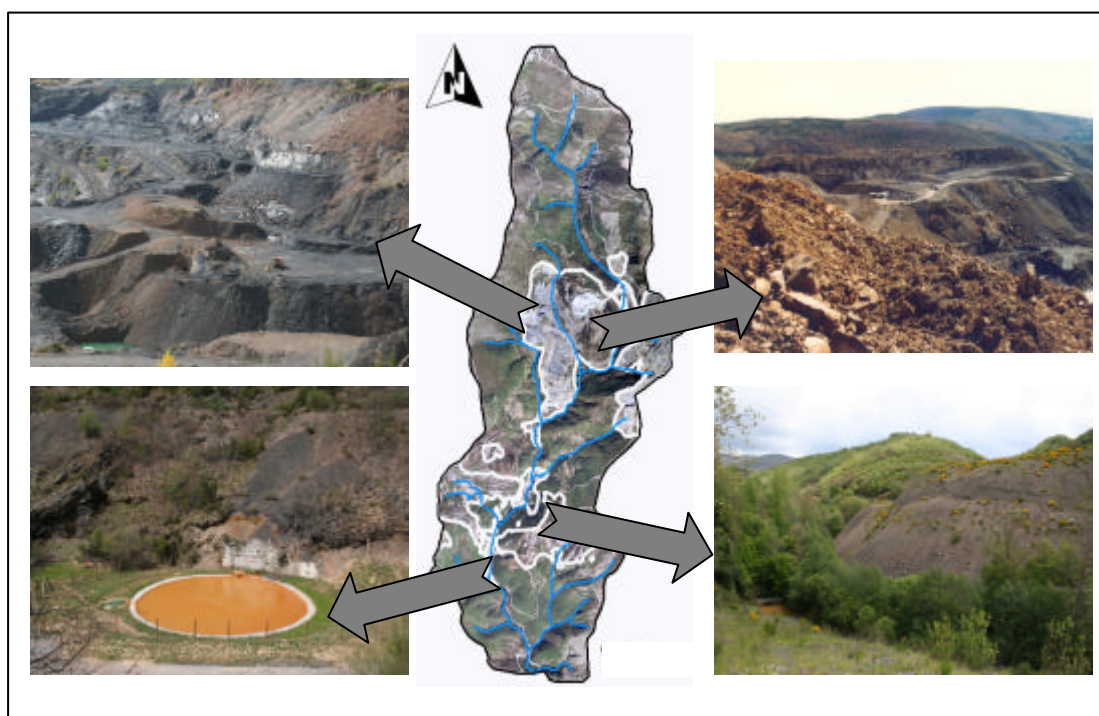


Figura 3.20. Mapa de las estructuras mineras de la zona de estudio y ejemplos de estos escenarios.

La actividad minera, además de generar estas estructuras mineras, también ha creado infraestructuras asociadas a la actividad, que afectan directamente al medio ambiente. Un buen ejemplo es el reforzamiento del firme del camino de la cuenca del Rodrigatos. Es un camino que parte de la carretera LE 461 y llega al cielo abierto central, que se puede ver en la Figura 3.20. Transcurre paralelo al río, y se reforzó con mármol oscuro ligeramente vetado (Soler, 1883) en 2002 para evitar que embarren los camiones del

transporte de carbón y estériles (Figura 3.21). Este mármol se extrae de una cantera situada en el pueblo de Soto y Amío, a menos de una hora de la cuenca del río Rodrigatos. Además de evitar el embarramiento del camino, el carbonato de estos materiales ha inducido y produce actualmente profundos cambios en suelos y corrientes fluviales. En el trabajo de Mejuto *et al.* (2008), ya se tiene en cuenta la presencia de carbonato cálcico en un suelo de ribera de la cuenca superior del río Rodrigatos, que ha producido un aumento del pH hacia valores moderadamente básicos, a diferencia de la tendencia general en la zona, cuyos suelos tienen un pH que varía de moderada a ligeramente ácido, en concordancia con la naturaleza del material litológico sobre el que se han formado los suelos. Inicialmente se apuntaba, como hipótesis de la anomalía en el pH, la presencia de un estrato carbonatado en las Pizarras de Luarca, que se estaría disolviendo y llegaría a la zona de ribera por medio del río. Esta hipótesis ha sido descartada y se ha comprobado que los carbonatos provenían de la meteorización de los mármoles usados como áridos en el camino. Estas alteraciones quedan reflejadas también en el río, si comparamos los trabajos de Vadillo *et al.* (1995), anteriores a la enmienda, con los de Buil *et al.* (2006) y Herrero Barrero (2009) posteriores a esta, vemos que el río Rodrigatos ha pasado de tener un pH de 4,6 a un pH entre 6,9 y 7,2 para puntos próximos en el muestreo y cercanos al camino.



Figura 3.21. Mármol oscuro ligeramente vetado usado como árido en los caminos usados por la minería.

4. Material y métodos

4. MATERIAL Y MÉTODOS.

En este capítulo se incluye la caracterización de los lugares de estudio y los criterios utilizados para su selección, las características del muestreo y los métodos utilizados en el análisis de las variables edáficas, así como los métodos estadísticos usados para el análisis de los datos y la elaboración de la cartografía para la visualización de mapas y ortofotos.

4.1. Selección de los lugares de estudio y toma de muestras.

4.1.1. Escenarios seleccionados.

Dentro de zona de estudio se encuentran diferentes unidades de paisaje. La selección de las unidades se ha realizado a partir de una estratificación del territorio, definida por la variabilidad espacial de clima, litología, geomorfología y vegetación, con la intención de recoger todos los escenarios representativos de la cuenca (Figura 4.1).

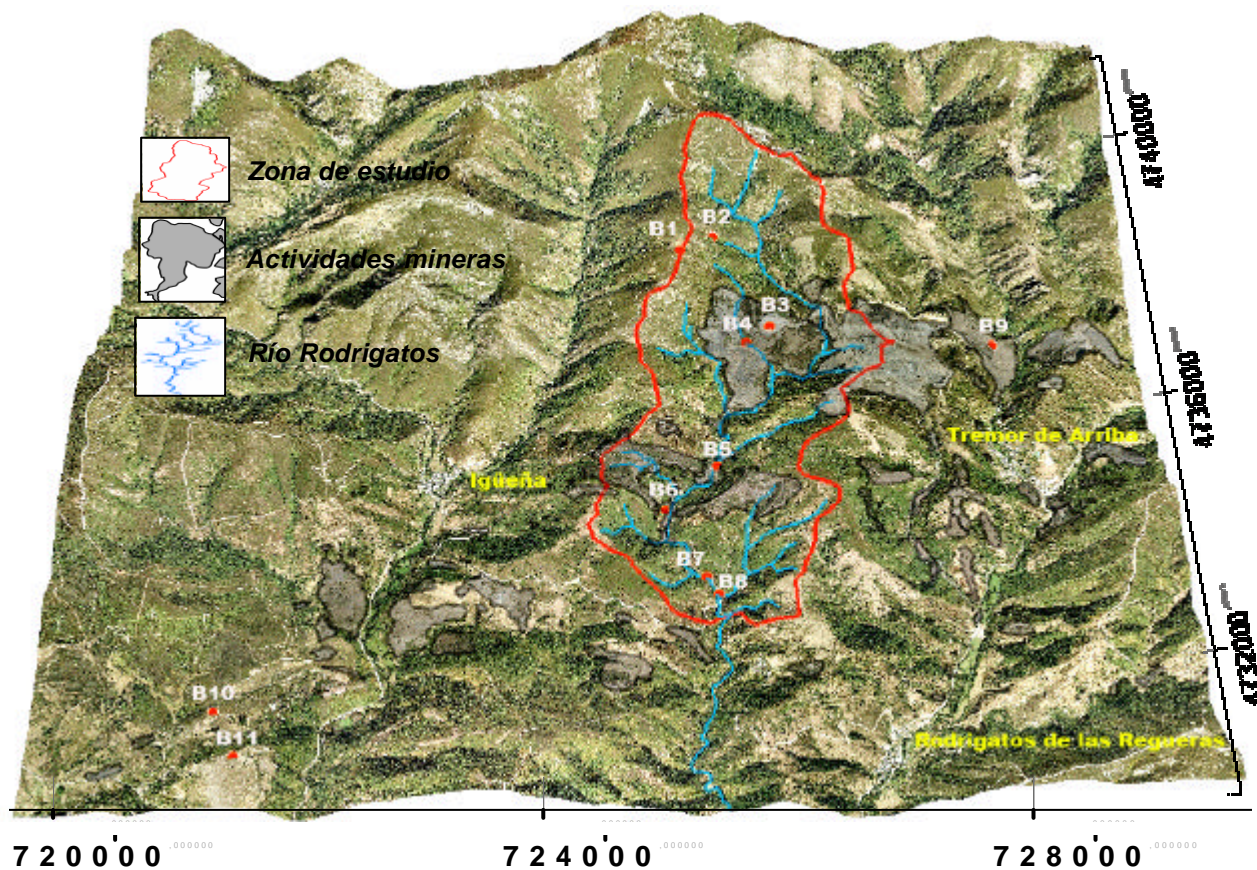


Figura 4.1. Mapa en 3D de la localización de los escenarios estudiados en la Cuenca del río Rodrigo y de las labores mineras desarrolladas en la zona. Coordenadas UTM, ED 1950, Huso 29 N.

En la estratificación del territorio se ha incluido, además de los criterios referidos anteriormente respecto a las unidades de paisaje, el manejo en el uso de los recursos primarios, tanto desde el punto de vista agrario, forestal y ganadero como de la actividad minera. Finalmente los lugares de estudio seleccionados fueron los siguientes:

c) Escenarios no afectados por las actividades mineras: puntos B1, B2 y B8.

Los puntos B1 y B2 están situados al Norte de la cuenca hidrográfica, altitudinalmente por encima de las explotaciones mineras, y representan zonas con una vegetación de brezal y robledal respectivamente. El punto B8, se sitúa al Sur de la zona de estudio (Figura 4.1) y su vegetación corresponde a un pastizal aprovechado por ganado vacuno.

d) Escenarios afectados por las actividades mineras: puntos B4, B5 y B7.

Son escenarios situados en la ribera del río Rodrigatos. Los puntos B4 y B5 están afectados directamente por las labores mineras, mientras que el pastizal de ribera B7 está alterado indirectamente por dichas labores. Su afectación viene producida por el material utilizado en la renovación y reforzamiento del camino para adaptarlo a los camiones que transportan el carbón.

e) Escenarios generados por las actividades mineras (escombreras): puntos B3, B6, B9, B10 y B11.

Las escombreras B3 y B6 están situadas dentro de la cuenca del Rodrigatos, mientras que las escombreras B9, B10 y B11 están fuera de los límites de la cuenca. Estas últimas se encuentran en diferentes estadios de regeneración espontánea. Su inclusión tiene por objetivo la obtención de información sobre los factores que condicionan la recuperación de las áreas afectadas por la minería. Todas las escombreras están formadas por el vertido de materiales fragmentados de tamaño variable, que constituirían la ganga de las explotaciones de carbón.

4.1.2. Descripción de los escenarios seleccionados.

a) Escenarios no afectados por las actividades mineras: puntos B1, B2 y B8.

- **Punto B1, brezal.**

El punto B1 está situado al Norte de la cuenca hidrográfica (Figura 4.2), por encima de las labores mineras (Figura 4.1), por lo que no está afectado directamente por estas actividades que se desarrollan aguas abajo. El punto está situado a una altitud de 1.440 m, y descansa sobre materiales ordovícicos (Pizarras de Luarca).

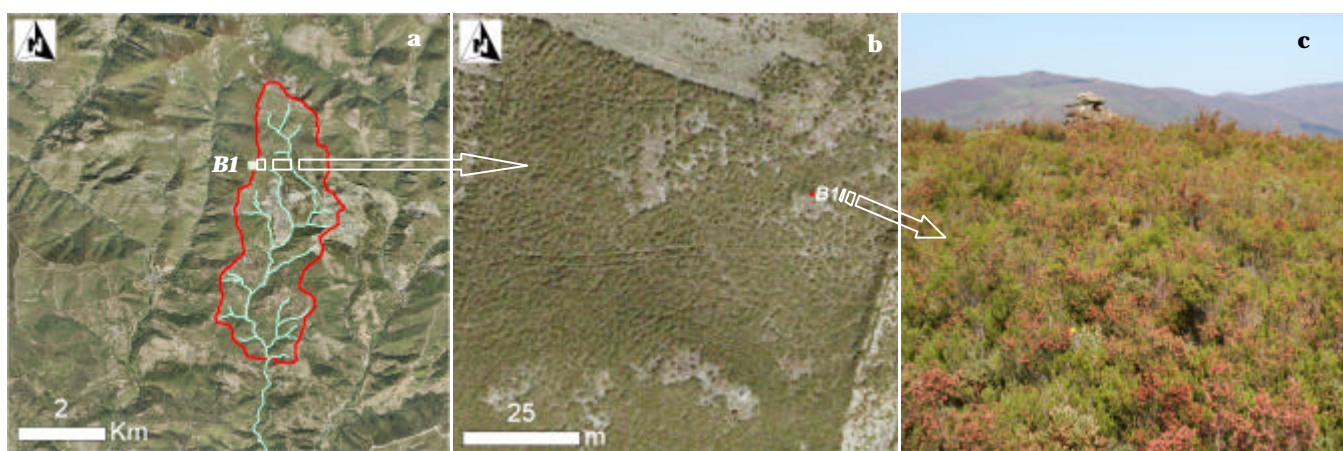


Figura 4.2. a) y b), Situación y fisonomía del punto B1, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B1 en junio de 2007.

Las características más destacables de este punto están recogidas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características del punto B1.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Collado entre valles	Tipo de suelo	Leptosol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	20-30
Forma de pendiente	Cóncava	Textura	Franca
Microtopografía	Ondulación leve	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Brezal con repoblación de pinos	Poros	Abundantes
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	Presencia de líquenes
Material original (M _{Ori})	Pizarras	Raíces / Tamaños	Numerosas / todos
Afloramientos M _{Ori}	Abundantes	Fragmentos de roca	Abundantes

La vegetación actual del punto pertenece a la asociación *Pterosparto lasianthi-Ericetum aragonensis* (Rivas Martínez, 1979). Es la etapa más degradada de los melojares, aunque en este caso es el resultado de la sustitución de los pastizales, que fueron abandonados a partir de la década de los sesenta, del siglo pasado, por brezales. Las especies características son *Erica australis* y *Pterospartum tridentatum*, acompañadas de *Calluna vulgaris*, *Erica cinerea*, *Erica umbellata* y *Halimium lasianthum* (Zaballos *et al.*, 2010). La cobertura vegetal en este punto alcanza el 90%.

Esta zona fue afectada en 2005 por un incendio, del que en junio y noviembre de 2006 todavía quedaban indicios. Anteriormente al incendio era una zona de pasto de ganado.

- **Punto B2, robledal.**

El punto B2 está situado en la parte Norte de la cuenca del río Rodrigatos (Figura 4.3), y al igual que el punto B1 no está afectado directamente por las explotaciones mineras. Se encuentra a una altitud de 1.400 m, sobre materiales que corresponden a las Pizarras de Luarca.

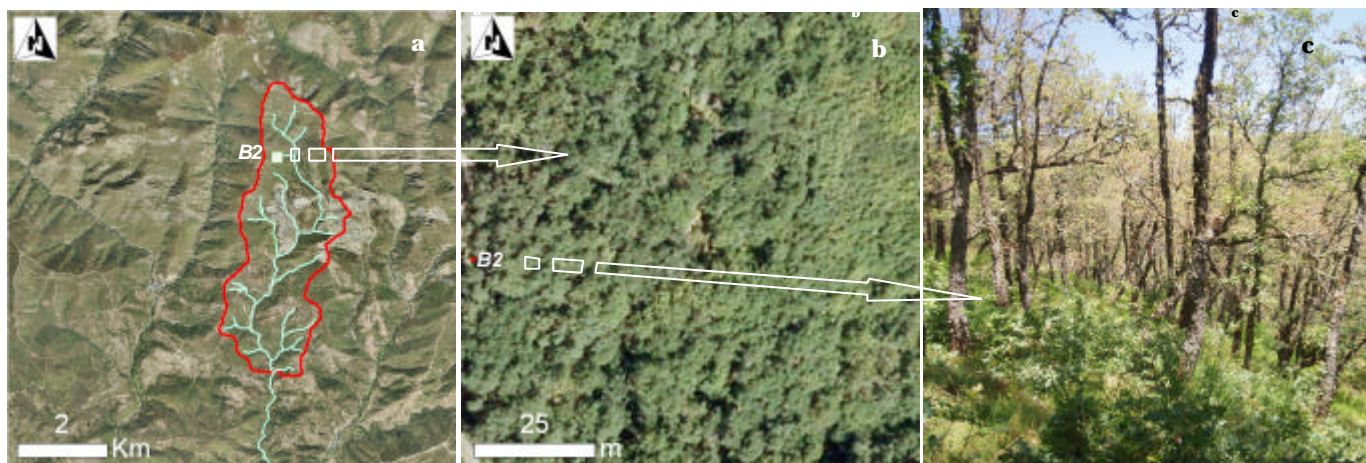


Figura 4.3. a) y b), Situación y fisionomía del punto B2, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B2 en junio de 2007.

La caracterización en campo del punto, en la que está ubicado este punto, queda resumida en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Características del punto B2.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Zona entre laderas	Tipo de Suelo	Cambisol
Pendiente (°)	30	Profundidad horizonte superficial (cm)	30-40
Forma de pendiente	Compleja	Textura	Franca
Microtopografía	Oculto, no se aprecia	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Forestal	Poros	Abundantes
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	
M _{Ori}	Pizarras	Raíces / Tamaños	Abundantes / todos
Afloramientos M _{Orii}	No	Fragmentos de roca	No

Se trata de un bosque maduro de *Quercus pyrenaica*, con ejemplares que superan los 40 años, y una densa cobertura vegetal. Estos bosques pertenecen a la serie supramediterránea *Holco mollis-Querceto pyrenaicae* una serie húmeda-hiperhúmeda de los melojares de la provincia Carpetano-Ibérico-Leonesa, sector orensano-sanabriense. Como especies de matorral acompañante aparecen *Cytisus scoparius*, *Genista florida* y *Erica arborea*, mientras que en el estrato herbáceo dominan especies como *Luzula forsteri* y *Holcus mollis*, y como helechos domina el *Pteridium aquilinum* (Zaballos et al., 2010).

- **Punto B8, pastizal no afectado por las explotaciones mineras.**

El pastizal en el punto B8 es el lugar situado más al Sur del punto de estudio, incluido dentro de la cuenca del río Rodrigatos. Está a una altitud de 970 m y se encuentra encima del camino que discurre paralelo al río, con un escalón de 30 cm sobre este (Figura 4.4). Es una zona alejada de las explotaciones mineras y no afectada por estas. El suelo se ha formado sobre materiales carboníferos.



Figura 4.4. a) y b), Situación y fisionomía del punto B8, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B8 en junio de 2006.

Las observaciones de campo para este punto quedan reflejadas en la *Tabla 4.3*.

Tabla 4.3. Características del punto B8.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Laderas no pronunciadas	Tipo de Suelo	Cambisol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	40-50
Forma de pendiente	Recta	Textura	Fina
Microtopografía	Ondulada	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Pastizal	Poros	Muchos
Drenaje	Pobre	Rasgos biológicos	Excrementos de vaca y carpóforos
M _{Ori}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Abundantes / medianas
Afloramientos M _{Ori}	No hay	Fragmentos de roca	Muy pocos.

La vegetación potencial correspondería a un melojar meso-supramediterráneo, aunque la zona ha sido aclarada para establecer un pastizal de ganado vacuno en el que predominan especies de gramíneas y leguminosas como consecuencia de la actuación del propio ganado en el transcurso del tiempo. El pastizal es explotado activamente, como atestiguan los abundantes excrementos de vacuno. Esta zona tiene también la función de descansadero del ganado.

b) Escenarios afectados por las actividades mineras: puntos B4, B5 y B7:

b.1) Escenarios afectados directamente por las actividades mineras: puntos B4 y B5.

- **Punto B4, pastizal de ribera cercado por las actividades mineras.**

El punto B4 se sitúa en la zona central de la cuenca estudiada, en el margen izquierdo del río. La escorrentía del cielo abierto vierte directamente al río en este punto, afectado por fenómenos de arroyada. Está situado a una altitud de 1.150 m y ocupa una superficie de una hectárea y media aproximadamente (Figura 4.5), sobre materiales carboníferos. La zona B4 es una pequeña isla rodeada de actividades mineras, antiguas y nuevas, las más recientes son de agosto de 2008.



Figura 4.5. a) y b), Situación y fisionomía del punto B4, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B4 en junio de 2007.

Los aspectos más significativos de las observaciones en campo para este punto quedan resumidos en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Características del punto B4.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Ribera encajonada entre escombreras	Tipo de Suelo	Fluvisol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	20-50
Forma de pendiente	Recta	Textura	Fina
Microtopografía	Levemente ondulada	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Pastizal de ribera	Poros	Abundantes
Drenaje	Pobre, llanura de inundación.	Rasgos biológicos	Excrementos de Vacuno
M _{Ori}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Abundantes / medias-finas
Afloramientos M _{Ori}	No	Fragmentos de roca	Muy pocos

Es un pastizal frecuentado por el ganado vacuno, con abundancia de excrementos. Además se aprecian indicios de rastros de fauna salvaje como liebres y jabalíes.

La vegetación está constituida por una estrecha franja de bosque de ribera, representada por la serie *Galio broteriani-Alnetum glutinosae*, aliseda en la que están presentes, además del aliso (*Alnus glutinosa*), chopos (*Populus nigra*) y sauces (*Salix sp.*). La zona de pastizal se extiende después de la línea del bosque de ribera, con gramíneas y leguminosas predominando entre las herbáceas.

• **Punto B5, ribera en la base de una escombrera.**

Al Sur de la explotación minera, en el margen derecho del río, debajo de una escombrera (Figura 4.6) y cerca de una bocamina con precipitación de oxi-hidróxidos de hierro se sitúa el punto B5 sobre materiales estefanienses, en los que se superponen depósitos aluviales. Con respecto al río, el área forma un escalón de medio metro y el punto se encuentra a una altitud de 1.060 m.



Figura 4.6. a) y b), Situación y fisionomía del punto B5, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B5 en junio de 2006.

La situación de la ribera a los pies de una escombrera influye actualmente sobre sus propiedades, que quedan recogidas en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Características del punto B5.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Escombreras	Tipo de suelo	Fluvisol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	20-30
Forma de pendiente	Recta	Textura	Franca
Microtopografía	Llana	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Ribera	Poros	Abundantes
Drenaje	Poco	Rasgos biológicos	-
M _{Ori}	Pizarras y areniscas Aluvial	Raíces / Tamaños	Pocas / medias -finas
Afloramientos M _{Ori}	Pocos	Fragmentos de roca	Frecuentes-Muchos

La vegetación predominante es similar a la del punto B4 y pertenece a la asociación *Galio broteriani-Alnetum glutinosae* con alisos de buen porte, aunque esta formación de ribera se encuentra reducida por la invasión de la escombrera.

b.2) Escenarios afectados indirectamente por las actividades mineras: punto B7.

- **Punto B7, pastizal de ribera, con aporte de carbonatos.**

Al Sur de la cuenca del Rodrigatos, encima de materiales carboníferos, está situado el punto B7, en el margen izquierdo del río Rodrigatos a una altitud de 980 m (Figura 4.7). Este pastizal de ribera está ubicado debajo del camino habilitado para el paso de camiones de gran tonelaje, que transportan el carbón extraído. Como ya se mencionó, el camino se reforzó hace unos años utilizando áridos ricos en carbonatos para el asentamiento del firme. Dichos carbonatos han sido lavados y han ido infiltrándose en el suelo a partir de la escorrentía superficial (Figura 4.8). En este punto se ha realizado un muestreo detallado para conocer la movilidad de los carbonatos, tanto en superficie como en profundidad, y ver su influencia en las características del suelo.



Figura 4.7. a) y b), Situación y fisionomía del punto B7, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B7 en junio de 2006.



Figura 4.8. Situación de la entrada de agua, en contacto con mármoles grises, al punto B7.

Las características más destacables para este punto se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Características del punto B7.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Laderas no pronunciadas	Tipo de suelo	Fluvisol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	40-50
Forma de pendiente	Convexa	Textura	Fina
Microtopografía	Recta	Estructura	Grumosa
Uso del terreno	Pastizal	Poros	Muchos
Drenaje	Malo	Rasgos biológicos	Excrementos de vaca
M _{Ori}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Abundantes / finas
Afloramientos M _{Ori}	Escasos	Fragmentos de Roca	Muy pocos.

En este punto la vegetación potencial está alterada por la acción antrópica. El bosque de ribera, con alisos y chopos, se encuentra reducido a una hilera junto al río, mientras que el resto del espacio ha sido aclarado para convertirlo en zona de pasto, que es aprovechado por el ganado vacuno. Predominan las gramíneas y, con menor cobertura, las leguminosas. Al estar el suelo casi al nivel del río, sufre un encharcamiento durante varios meses (pseudogley) a lo largo del año, con oscilaciones que dependen del caudal del río.

c) Escenarios generados por las actividades mineras (escombreras): puntos B3, B6, B9, B10 y B11.

c.1) Escenarios generados por las actividades mineras dentro de la cuenca hidrográfica del río Rodrigatos: puntos B3 y B6.

• Punto B3, escombrera a pie de mina.

El punto B3 está situado en la parte central del área de estudio en la cuenca del río Rodrigatos (Figura 4.9), y también en la zona central de las explotaciones de carbón (Figura 4.1) a una altitud de 1.260 m. Es una de las áreas más afectadas por las labores mineras. El lugar de estudio se situaba al pie de una explotación a cielo abierto que fue creada por la acumulación de ganga de la minería del carbón (areniscas y pizarras). En agosto de 2008 se reanudó la actividad en las proximidades del punto B3, por lo esta zona fue sepultada por una nueva escombrera, destruyéndose la escasa regeneración natural que se había producido hasta ese momento (Figura 4.10). Como consecuencia de esta reanudación no fue posible realizar el último muestreo durante el otoño de 2008.



Figura 4.9. a) y b), Situación y fisonomía del punto B3, en ortofoto 1:5000 de 2004. c) Fotografía del punto B3 en junio de 2007.



Figura 4.10. a) Situación y fisionomía del punto B3, en ortofoto 1:5000 de 2008. b) Fotografía del punto B3 en noviembre de 2008.

Antes de su desaparición las características más destacables del punto de estudio eran las que se recogen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Características del punto B3.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Cielo abierto y escombreras	Tipo de suelo	Tecnosol
Pendiente (°)	20	Profundidad horizonte superficial (cm)	0-5
Forma de pendiente	Cóncava	Textura	Gruesa
Microtopografía	Regular, con Surcos para revegetación	Estructura	Ninguna
Uso del terreno	Escombrera	Poros	Muy pocos
Drenaje	Bueno y superficial	Rasgos biológicos	Colonización incipiente por herbáceas y matorral
M _{Ori}	Pizarras con fósiles y areniscas	Raíces / Tamaños	Pocas / aisladas
Afloramientos M _{Ori}	Abundantes	Fragmentos de Roca	Muy abundantes

La cubierta vegetal de la escombrera ocupaba un 15% de la superficie aproximadamente, y estaba formada por diferentes especies de matorral (*Erica sp.*, y *Cystisus sp.*) así como de gramíneas dominando el estrato herbáceo. Estas especies fueron colonizando espontáneamente la superficie de la escombrera, que tenía una elevada pedregosidad y tamaños de roca muy grandes, por encima de los 40 cm.

• **Punto B6, escombrera sobre antiguo robledal.**

El punto B6 se sitúa al Sur de la zona de estudio incluida dentro de la cuenca del río Rodrigatos a 1.030 m de altitud. Es una escombrera emplazada por encima del río, que va canalizado, y de una bocamina que hasta 2007 estaba tapiada. A partir de junio de 2008, la confederación hidrográfica ejecutó un tratamiento pasivo de los drenajes que salían de esta bocamina, construyendo tres balsas de decantación. En la Figura 4.11.b – c se puede apreciar una de ellas. Esta escombrera se formó por el vertido gravitacional de los materiales procedentes de la ganga, en una ladera en la que había un robledal maduro, algunos de cuyos ejemplares han permanecido en la escombrera.



Figura 4.11. a) y b), Situación y fisionomía del punto B6, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B6 en octubre de 2008.

Las características observadas en campo para este lugar de estudio quedan reflejadas en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Características del punto B6.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Montañas	Tipo de suelo	Tecnosol
Pendiente (°)	30	Profundidad horizonte superficial (cm)	10-20
Forma de pendiente	Cóncava	Textura	Húmedo
Microtopografía	Irregular	Estructura	Gruesa
Uso del terreno	Escombrera	Poros	Muchos
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	Presencia de hongos
M _{Ori}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Abundantes / finas
Afloramientos M _{Ori}	Bastantes	Fragmentos de roca	Muchos

Existen ejemplares de *Quercus pyrenaica*, aislados, en esta escombrera inestable, formada por derrubios de material fino y grueso. La cobertura vegetal del punto es inferior al 50%.

c.2) Escenarios generados por las actividades mineras fuera de la cuenca hidrográfica del río Rodrigatos: puntos B9, B10 y B11.

• **Punto B9, escombrera revegetada de Tremor de Arriba.**

El punto B9 está situado al Este de la cuenca hidrográfica del río Rodrigatos, a una altitud de 1.110 m, al Norte de la población de Tremor de Arriba, y es una antigua escombrera que tiene más de veinte años (Figura 4.1). A principios de 2008, segaron parte de las retamas y gramíneas que empezaban a colonizar la superficie, como se aprecia en las ortofotos de 2004 y 2008 (Figura 4.12.b y 4.13.a) y en las fotografías (Figura 4.13c y 4.13.b), para acondicionar la zona para pasto de ganado.



Figura 4.12. a) y b), Situación y fisionomía del punto B9, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B9 en noviembre de 2008.

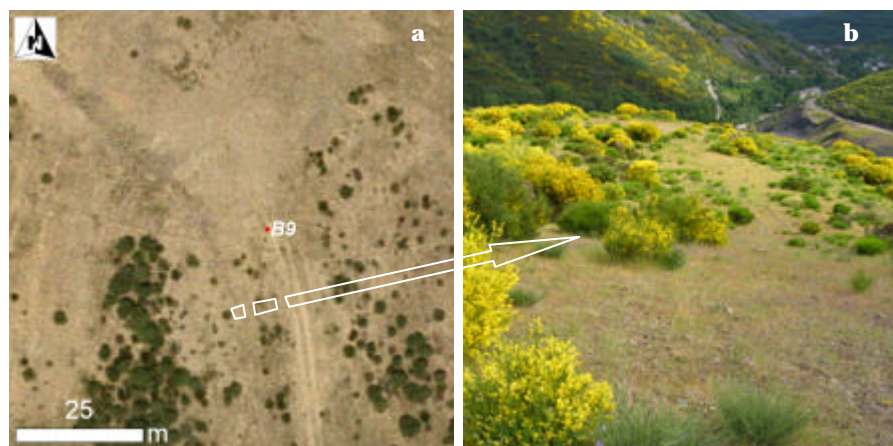


Figura 4.13. a) y b), Situación y fisionomía del punto B9, en ortofoto 1:5000 de 2004. c) Fotografía del punto B9 en junio de 2006.

Algunas de las características más destacables recogidas en los trabajos de campo se describen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Características del punto B9.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Zona montañosa	Tipo de suelo	Tecnosol
Pendiente (°)	6-13	Profundidad horizonte superficial (cm)	10
Forma de pendiente	Recta	Textura	Gruesa
Microtopografía	Ondulación leve	Estructura	No
Uso del terreno	Escombrera en revegetación	Poros	Abundantes
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	-
M _{Ori}	Pizarras	Raíces / Tamaños	Abundantes / medias-finas.
Afloramientos M _{Ori}	Abundantes	Fragmentos de roca	Abundantes

La colonización por especies vegetales estaba dando lugar a la aparición de una cobertura de matorral, que alcanzaba el 20-30% de la superficie, en la que predominaban leguminosas de los géneros *Retama sp.* y *Cytisus sp.* Actualmente existe un estrato herbáceo de escasa cobertura (<20%), con predominio de especies de gramíneas.

- **Punto B10, escombrera sometida a restauración.**

Al Suroeste del río Rodrigatos, fuera de su cuenca, se encuentra el punto B10 (Figura 4.14) a una altura de 1.040 m. Es una escombrera con más de 15 años, que ha sido restaurada en dos etapas sucesivas. La primera fue una hidrosiembra con gramíneas, y en la segunda fase se plantaron pinos de la especie *Pinus pinaster*. En la Figura 4.15 pueden apreciarse los Surcos realizados para la repoblación.



Figura 4.14. a) y b), Situación y fisonomía del punto B10, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B10 en junio de 2006.

La caracterización en campo de este lugar de estudio se resume en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Características del punto B10.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Zona montañosa	Tipo de suelo	Tecnosol
Pendiente (°)	6-13	Profundidad horizonte superficial (cm)	5-10
Forma de pendiente	Recta	Textura	Gruesa
Microtopografía	Ondulación leve	Estructura	No
Uso del terreno	Escombrera revegetada	Poros	Frecuentes
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	
M _{Ori}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Numerosas / Medianas y finas
Afloramientos M _{Ori}	Abundantes	Fragmentos de roca	Abundantes

En el momento actual la escombrera tiene dos zonas diferenciadas, si tenemos en cuenta la vegetación. En una de las zonas se aprecia un desarrollo importante del estrato arbustivo en el que predominan *Cytisus sp.* y *Retama sp.*, con una cobertura que alcanza el 80% de la superficie, mientras que en la otra zona la cobertura se reduce hasta el 20% y en la que ya no están presentes piornos y retamas, sino que la especie dominante es el *Halimium lasianthum subsp. alyssoides*.

- **Punto B11, escombrera con restos de carbón.**

Como el punto B10, esta escombrera se sitúa al Suroeste, fuera del área de estudio, y también es una zona que lleva sin actividad minera más de 20 años (Figura 4.15). Está situada a una altitud de 990 m.

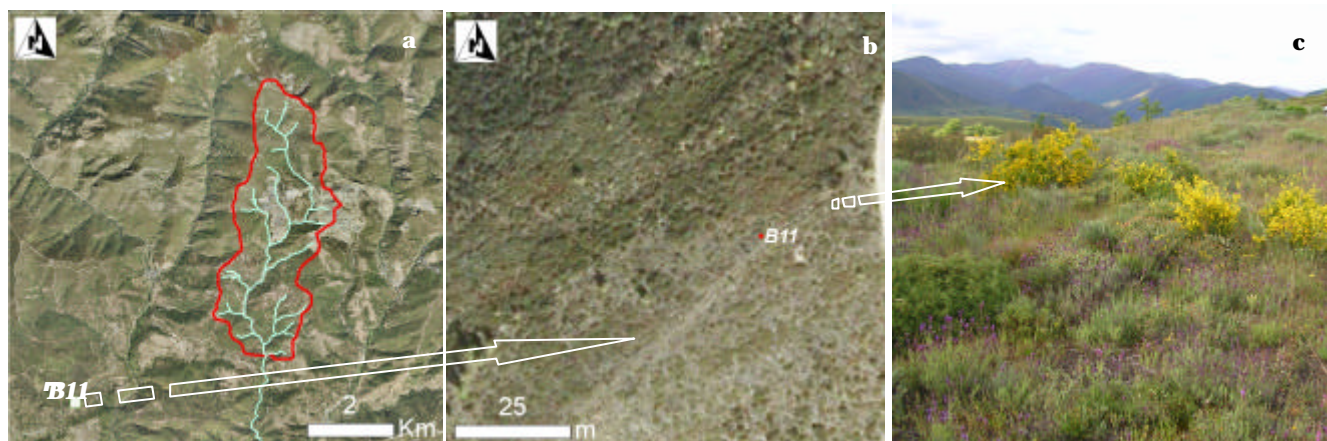


Figura 4.15. a) y b), Situación y fisonomía del punto B11, en ortofoto 1:5000 de 2008. c) Fotografía del punto B11 en junio de 2006.

Entre los rasgos más característicos del punto destaca que, entre el material vertido en los primeros 20 cm de profundidad, se encuentra carbón, el cual se aprecia a simple vista (Figura 4.16).



Figura 4.16. Restos de carbón en la escombrera B11.

Las demás propiedades del lugar de estudio se describen en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Características del punto B11.

Características Generales		Características Edáficas	
Topografía circundante	Zona montañosa	Tipo de suelo	Tecnosol
Pendiente (°)	2-6	Profundidad horizonte superficial (cm)	10-15
Forma de pendiente	Recta-convexa	Textura	Seco
Microtopografía	Ondulación leve	Estructura	Franca
Uso del terreno	Escombrera revegetada	Poros	Frecuentes
Drenaje	Bueno	Rasgos biológicos	
M _{Or}	Pizarras y areniscas	Raíces / Tamaños	Numerosas / finas
Afloramientos M _{Or}	Abundantes	Fragmentos de roca	Abundantes restos de carbón de tamaño fino-medio

En esta escombrera se ha producido un fenómeno de revegetación espontánea, con una cobertura importante del estrato arbustivo que ocupa más del 70% de la superficie y en cuyo complejo florístico predominan las labiadas (*Lavandula stoechas*, *Thymus sp.*) junto a brezos (*Calluna vulgaris* y *Erica cinerea*) y piornos (*Cytisus sp.*).

4.1.3. Características del muestreo.

Una vez elegidos los escenarios de estudio, se estableció un plan de muestreos, para estudiar la variabilidad y evolución inter e intranual de los parámetros estudiados.

Durante los años 2006, 2007 y 2008, se hicieron seis muestreos, dos cada año, a finales de primavera y a finales de otoño, coincidiendo con las estaciones en las que se concentran las precipitaciones en el clima mediterráneo. La condición inicial se basa en recoger las muestras en las épocas del año donde hay una mayor cantidad de agua, ya que es el factor principal que condiciona el transporte de materiales en el medio edáfico.

La distribución espacial de muchas de las variables del suelo tiene un carácter anisótropo (García Álvarez, 1989). Con el fin de conseguir una muestra representativa, su recogida se realiza haciendo cinco tomas diferentes en cada punto para obtener una muestra media, a una profundidad comprendida entre 0 y 10 cm y acopiando entre 4 y

5 Kg. Las muestras se recogen en bolsas de plástico perfectamente cerradas para conservar la humedad *in situ* del suelo. Hay variables que deben ser analizadas con la muestra en condiciones de campo, mientras que para otras se procede al secado al aire de dicha muestra.

4.1.4. Muestreo detallado del punto B7.

Para conocer la movilidad de los carbonatos que llegan al punto B7 mediante la escorrentía superficial, tanto en superficie como en profundidad, a partir de los áridos del camino, se diseñó un muestreo en malla regular de 5 m de ancho y 20 m de largo. Se recogieron muestras cada 2,5 m y a 5 profundidades de 10, 20, 30, 40 y 50 cm, como se puede apreciar en la Figura 4.18 y sobre la zona de campo en la Figura 4.19. Para la toma de muestras se utilizó una barrena de media caña tipo *Hapludoles* de 60 cm y 2,5 cm de diámetro (Figura 4.20), que permitía recoger testigos puntuales a las profundidades antes definidas. En cada punto de la malla se hicieron tres tomas con barrena, con objeto de obtener una muestra media representativa. Las muestras fueron tamizadas a 2 mm y preparadas para el análisis de carbonatos por el calcímetro de Bernard como se verá en el apartado de procedimientos analíticos.

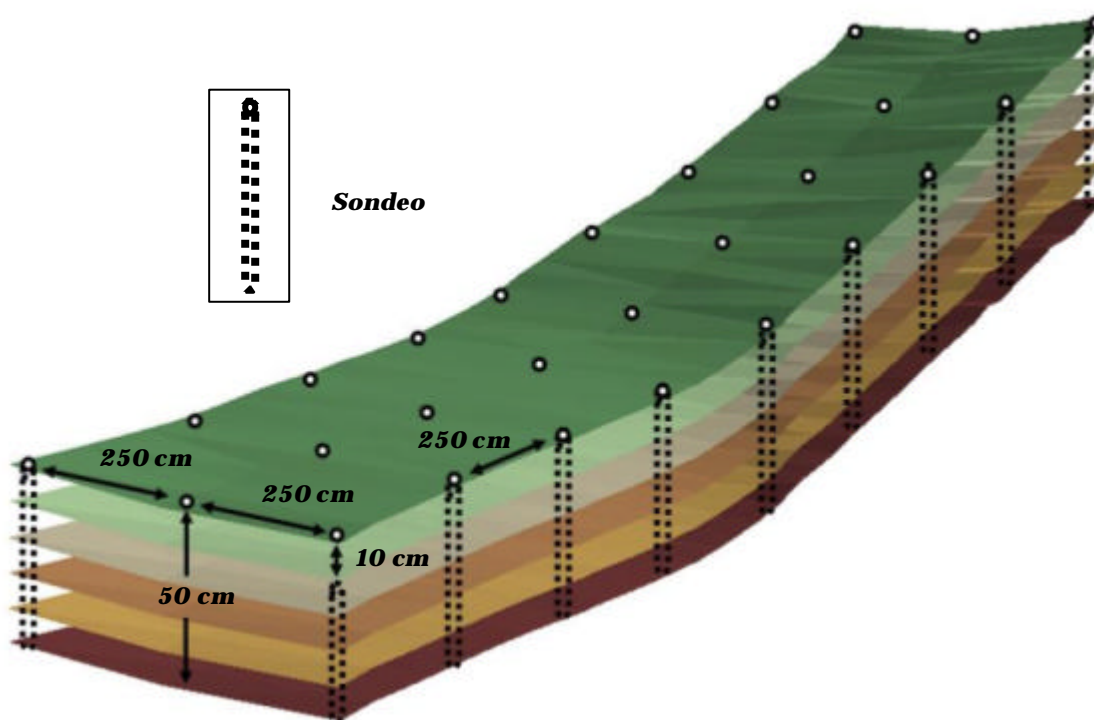


Figura 4.17. Diseño de muestreo en malla regular en el punto B7.

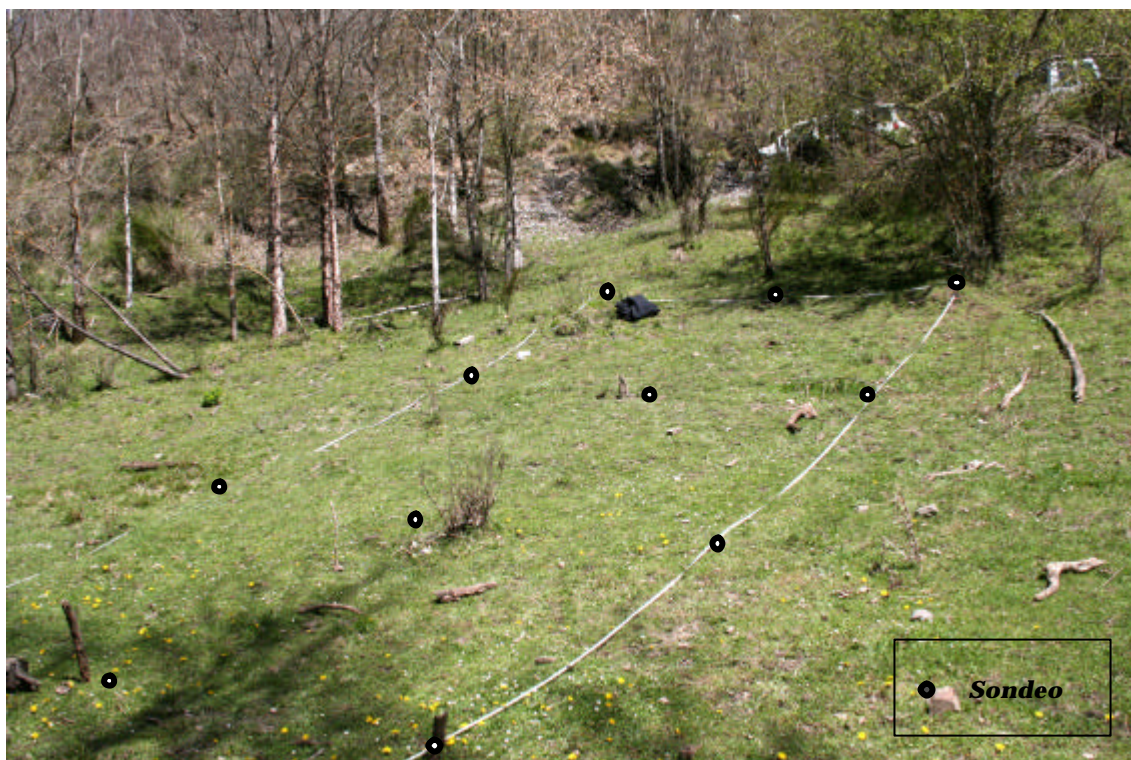


Figura 4.18 Parte del área del muestreo de malla regular en el punto B7.



Figura 4.19. Barrena de media caña para toma de muestras de suelo.

4.2. Procedimientos analíticos.

Los métodos de análisis han sido referenciados a su fuente original y únicamente donde se ha producido alguna modificación se ha detallado la explicación de tales cambios. En general todos los análisis se han realizado sobre los seis muestreos efectuados, salvo en el caso de algunas variables que no están afectadas por cambios potenciales intra- e interanuales. En el apartado correspondiente se mencionan aquellas variables que han sido analizadas en un solo muestreo.

4.2.1. Determinaciones físicas y químicas.

Desde que se recogen las muestras hasta que se realizan los diferentes análisis de laboratorio, hay un tratamiento previo de las mismas que queda reflejado en la norma UNE 103.100 (1995).

a) *Densidad Aparente (DA).*

Para calcular la DA se ha utilizado el método del cilindro de volumen constante, con el que se extrae la muestra sin alterar (Figura 4.21), según la norma UNE 103.300 (1993), se determina la humedad y se calcula la densidad del suelo seco. Se realizan tres repeticiones por cada punto estudiado para obtener un valor representativo (Porta *et al.*, 1999). Este ensayo solo ha sido realizado en la campaña de primavera de 2006, ya que no existen cambios en la DA apreciables en una escala de tiempo inferior a 20 años (Mc Grath, 2001).

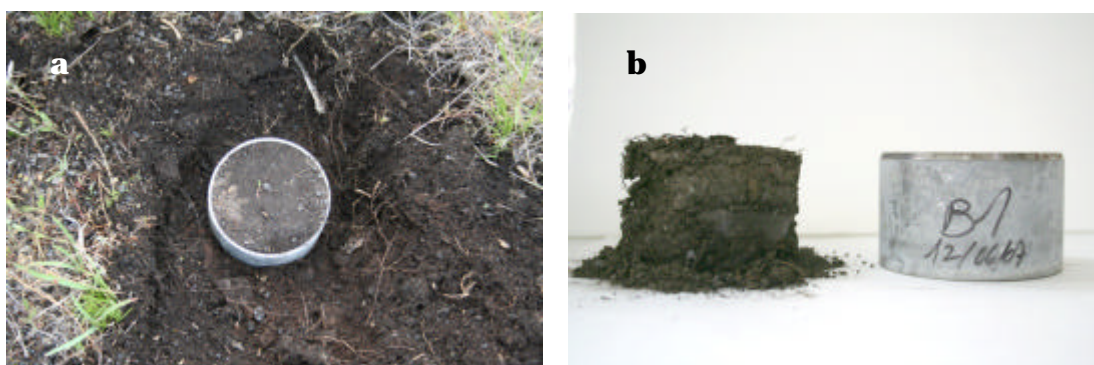


Figura 4.20. (a) Toma de muestra, (b) testigo seco, del cilindro de volumen constante para el cálculo de la DA.

b) Humedad in situ.

Representa el agua retenida en el suelo en el momento de recogida de las muestras y se determina gravitacionalmente por diferencia de peso entre la muestra en condiciones de campo y desecada a 105°C, como se describe en la norma UNE 103.300 (1993). Esta determinación fue realizada durante todas las campañas menos en la de otoño 2009 por problemas técnicos.

c) Análisis granulométrico.

En el análisis de las fracciones gruesa y fina del suelo se utilizan los límites propuestos por Atterberg, adoptados por la *International Society of Soil Science (ISSS)*, para separar las distintas fracciones granulométricas. Se separan las fracciones mayores de 2 mm. de las inferiores, gruesos y finos, usando tamices UNE y teniendo una cantidad significativa, entre 4 y 5 Kg, para conseguir una adecuada representatividad estadística (Loveland y Whalley, 1991).

En la determinación de las fracciones inferiores a 2 mm., arena, limo y arcilla, se ha usado el método del hidrómetro de Bouyoucos, siguiendo la Norma Española UNE 103.102 (1995), con una modificación introducida para la eliminación de carbonatos. La norma UNE 103.102 (1995) recomienda el uso de ácido clorhídrico, aunque en este trabajo se han eliminado mediante ácido acético (Tessier *et al.*, 1979 en Shang y Zelazny, 2006), ya que el ácido clorhídrico puede destruir minerales como las cloritas (Gault y Weiler, 1955; Ostrom, 1961 en Blanco García, 2004). La fracción arcilla separada en esta determinación también se ha utilizado, para el análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en el estudio de la mineralogía de los filosilicatos.

d) Caracterización mineralógica general y mineralogía de los filosilicatos.

La determinación de la mineralogía general de los suelos y de los minerales de la arcilla, se ha realizado en el laboratorio de DRX, IR-08, de la División de Fisión Nuclear del Departamento de Energía del CIEMAT, con un difractómetro X´Pert-MPD de la firma Philips.

La DRX es un análisis cualitativo y, en el mejor de los casos semicuantitativo, ya que la reflectividad e intensidad del difractograma de Rayos X (RX) depende principalmente de la concentración de cada especie mineral, pero también está condicionada por más factores como el tamaño de partícula, perfección del cristal, orientación, composición química y presencia de cristales amorfos (Whittig y Allardice, 2006). Se tiene estimado que el límite de detección está en torno al 5% (Klug y Alexander, 1974), por lo que la no existencia de un mineral en el análisis de DRX en una muestra, no es definitiva para excluir su presencia.

La diferencia entre el análisis de la mineralogía general y el de los filosilicatos, empieza con la preparación de la muestra:

- **Caracterización mineralógica general.**

Se ha realizado mediante el método del polvo policristalino desorientado. El polvo se obtiene después de moler la fracción menor de 2 mm en un molino de ágata hasta tener un tamaño de partícula que pase por el tamiz de 53 μm . En este análisis no ha habido ningún tipo de pretratamiento para la eliminación de elementos amorfos o materia orgánica, por lo que existen más elementos de los deseados introduciendo ruido en el difractograma.

- **Mineralogía de los filosilicatos.**

El pretratamiento de las muestras consiste en recoger el líquido sobrenadante con la fracción arcilla de las probetas usadas en la determinación granulométrica, ya que necesita los mismos tratamientos que los incluidos en la Norma UNE 103.102. (1995) (Blanco García, 2004). La eliminación de carbonatos es necesaria porque influye en el desarrollo de la orientación de las partículas de la arcilla (Kunze y Dixon, 2006).

La recogida del sobrenadante se realiza pasadas 24 horas desde la última agitación en el análisis granulométrico mediante el succionamiento de los primeros 15 cm, lo que asegura recoger el tamaño de la fracción menor de 2 μm (UNE 103.102., 1995). Las arcillas en disolución se secan al aire sobre una placa de agregados (Figura 4.22).

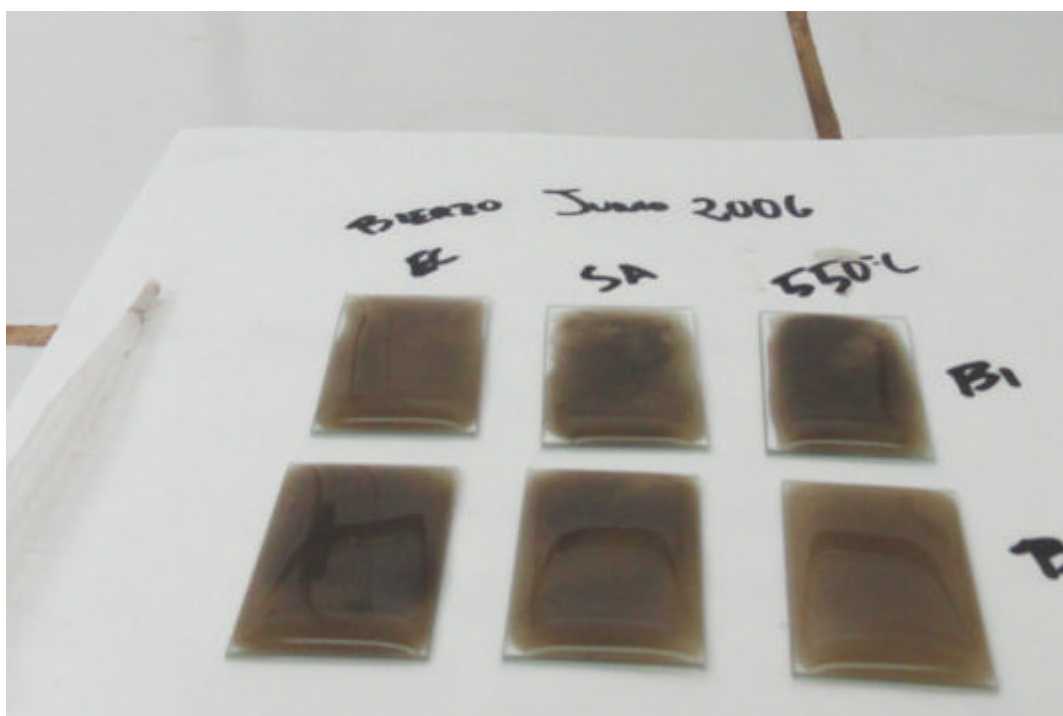


Figura 4.21. Placas de agregados secándose con arcillas en disolución

Las muestras se preparan para su estudio por DRX siguiendo las normas de Moore y Reynolds (1997), tanto para la caracterización general como para los minerales del grupo de la arcilla.

Los filosilicatos no presentan apenas diferencias en el plano basal ab , pero sí en el plano perpendicular c , por lo que al apilar estas arcillas sobre este plano son fácilmente diferenciables en las placas de agregados orientados, lo que permite su identificación mediante el análisis y comparación de tres difractogramas obtenidos mediante tres tratamientos:

- 1) Secados al aire.** Sin ningún tratamiento. Se miden las diferencias entre planos cristalográficos, según la dirección del eje C .
- 2) Etilenglicol.** Se somete a la placa de agregados a una atmósfera saturada en etilenglicol durante 48 horas y a $60^{\circ}C$, lo que permite detectar minerales expandibles.
- 3) Tratamiento térmico a $550^{\circ}C$.** Se somete a las placas a una temperatura de $550^{\circ}C$, durante 2 horas. Esto modifica las estructuras y permite detectar filosilicatos como la caolinita.

El análisis semicuantitativo de la mineralogía general se ha realizado sobre los difractogramas de polvo desorientado, siguiendo el método de DRX de Barahona (1974) por reparto a cien y ayudados por el programa X'Pert HighScore versión 2.2 (PANalytical, 2006). Las características de la semicuantificación quedan resumidas en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Relación de las fases minerales identificadas en los difractogramas de polvo, su poder reflectante y su reflexión principal.

Mineral	Poder Reflectante	Reflexión (Å)	Referencia
Cuarzo	1,5	4,25	Diebold et al. (1963)
Filosilicatos	0,1	4,45	Schultz (1964)
Calcita	1	3,03	Diebold et al. (1963)
Hematites	0,79	2,69	Van der Marel (1966)
Goethita	4,5	4,17	Van der Marel (1966)
Feldespatos	1	3,18	Schultz (1964)
Grafito	*	3,35	X'Pert HighScore (PANalytical, 2006)
Lepidocrocita	**	6,28	Moore y Reynolds (1997)

* El grafito ha sido semicuantificado por el programa X'Pert HighScore (PANalytical, 2006).

** La lepidocrocita ha sido identificada pero no semicuantificada, por la dificultad que tiene medir estos óxidos de hierro por DRX debido a su baja cristalinidad y al ruido que generan en el difractograma (Schwertmann y Taylor, 1989).

El análisis semicuantitativo de la mineralogía de los filosilicatos se ha realizado sobre los difractogramas de agregados orientados, etilenglicol y tratamiento térmico a 550°C, siguiendo los criterios de Barahona (1974), por reparto a cien. Las características para la semicuantificación se resumen en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Relación de las fases minerales identificadas en los difractogramas de los agregados orientados, su poder reflectante y su reflexión principal.

Mineral	Poder Reflectante	Reflexión (Å)	Referencia
Illita	1,5	4,25	Diebold et al. (1963)
Caolinita	1	3,03	Diebold et al. (1963)
Clorita	0,79	2,69	Van der Marel (1966)

Una vez calculadas las proporciones de los dos análisis, se representan conjuntamente para su mejor visualización, teniendo en cuenta una vez más su carácter semicuantitativo.

e) Reacción del suelo: pH.

La obtención de pH del suelo se ha realizado en una suspensión de suelo-agua (1:2,5) y suelo KCl (1:2,5) siguiendo el método propuesto por el *ISRIC World Soil Information* recopilado por Van Reenwijk (2002). El pH se obtuvo con un pH-metro Orion 525a con electrodo de pH y sonda de temperatura incorporada.

f) Conductividad Eléctrica (CE).

La CE del suelo está altamente correlacionada con la concentración total de sales. La conductividad de las muestras se ha medido aplicando el método de Dahnke y Whitney (1988) aplicando una relación de suelo: agua de 1:2,5 y de 1:5 y ha sido medida con un conductímetro Crison-MICRO CM 2200.

g) Contenido en carbono orgánico oxidable por vía húmeda.

La determinación del carbono orgánico por vía húmeda o Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable (CO_{FO}), se hace a partir de la oxidación de la Materia Orgánica (MO) mediante dicromato potásico en medio ácido y valoración por retroceso del exceso de dicromato, que no se emplea en la oxidación, con sal de Möhr (Wackley y Black, 1934). La técnica asume un factor de recuperación del 77% del carbono orgánico presente en la muestra (factor de 1.29). Las limitaciones del método radican en que ante la presencia de Cl⁻ y Fe²⁺, por ejemplo de la pirita, la medida del CO_{FO} queda sobrevalorada y ante elevadas concentraciones de óxidos de Mn de reciente formación queda infravalorada (Nelson y Sommers, 1996). Por último, hay que destacar que Nelson y Sommers (1996) citan que también estudios donde el método recupera parte del C perteneciente a capas de carbón muy alteradas.

El contenido en MO se ha estimado a partir del dato empírico obtenido para el CO_{FO} , multiplicado por un factor teórico que supone un porcentaje de carbono fijo en la

materia orgánica del 58%. Este factor se conoce tradicionalmente como factor de Van Bemmelen y su valor es de 1.72. Sin embargo, diversos estudios realizados en diferentes tipos de suelo, apuntan a que este factor infravalora el contenido en MO siendo más aproximado un valor cercano a 2 (Pribyl, 2010), aunque también se recomienda que este factor sea calculado para cada tipo de suelo (Nelson y Sommers, 1996)

Una descripción más detallada de los métodos disponibles para la medida del C así como de las incertidumbres asociadas a cada metodología y las diferentes fracciones del C se expone en el apartado 4.2.2 *Determinaciones de las fracciones de carbono*.

h) Análisis elemental (CNS). Carbono Total (C_T), Nitrógeno Total (N_T), Azufre Total (S_T) y Carbono Inorgánico (C_{Inor}).

Mediante el análisis elemental se han obtenido los contenidos totales de C, N y S. Los análisis se han realizado en el Laboratorio de Análisis Elemental y Térmico de la Unidad de Espectrometría de Masas del Departamento de Tecnología del CIEMAT, siguiendo las técnicas de análisis elemental por combustión y usando un analizador de C y S, LECO CS-244, con detección infrarroja mediante la completa oxidación de la muestra por una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1.000°C.

El contenido en Carbono Orgánico Total (COT) se ha resuelto por análisis elemental a partir de la diferencia entre el contenido de C_T y el contenido en una submuestra que ha sido calcinada previamente a 550°C, según Chichester y Chaison (1992). A esta temperatura se ha disipado todo COT de la muestra y obtenemos el C_{Inor} .

Se establece una relación entre el COT y el CO_{FO} , para ver la contribución de la MO en el COT. Los valores cercanos a 1 indicarán que la mayoría del COT procede de la MO.

i) Contenido en carbonatos.

El contenido en carbonatos se ha determinado a partir de dos métodos: el gasométrico, utilizando un calcímetro de Bernard (Figura 4.23), según la norma UNE 103.200 (1993), y a partir del contenido de C_{Inor} del análisis elemental, ya que por análisis

previos, de Mejuto *et al.* (2008), se prevé que el único C_{mor} pertenezca a carbonato cálcico.



Figura 4.22. Calcímetro de Bernard.

j) Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y cationes de cambio.

Para calcular la CIC, se han seguido dos métodos:

- **Para las muestras con carbonato cálcico y pH neutro (punto B7).**

La determinación de la CIC en las muestras del punto B7 se ha realizado por el método del AcONa a pH 8,2 y posterior restitución con AcNH₄ a pH 7, midiendo el Na intercambiado según el método de Bower *et al.* (1952) a partir de las modificaciones introducidas por Sumner y Miller (1996).

- **Para las muestras sin carbonato cálcico.**

Los cationes de cambio se han medido en todos los puntos menos en el punto B7 según el método de suma de cationes mediante extracción con BaCl₂, según Hendershot y Duquette (1986).

Los cationes de cambio y la CIC han sido determinados en la Unidad de Espectroscopia, del Departamento de Tecnología del CIEMAT con un espectrómetro de adsorción atómica de llama y emisión Perkin Elmer mod. 2280.

Una vez calculada la CIC, se ha procedido a estimar la contribución que es aportada por las arcillas, sabiendo que los escenarios estudiados tienen como minerales mayoritarios de la arcilla, caolinita, clorita e illita, minerales que por su estructura son eléctricamente neutros, o lo que es lo mismo, con baja CIC, siendo de 1 cmol⁽⁺⁾ Kg⁻¹ para la caolinita (Dixon, 1989), de 20 a 40 cmol⁽⁺⁾ Kg⁻¹ para la illita (Fanning *et al.*, 1989) y para la clorita de 10 a 40 cmol⁽⁺⁾ Kg⁻¹ (Barnhisel y Bertsch, 1989). Se establece un valor medio de 30 cmol⁽⁺⁾ Kg⁻¹ para calcular la aportación de las arcillas a la CIC y por diferencia se calcula la CIC aportada por la MO.

Además se introduce el porcentaje de sodio intercambiable (ESP) que viene dado por la expresión: $ESP = Na^+ / CIC$.

k) Óxidos de Fe, Al y Mn.

El estudio de los óxidos de Al, Fe y Mn, se ha llevado a cabo mediante dos métodos, que usan dos tipos de disoluciones para extraer los metales:

- **Ditionito-citrato sódico.**

En el método propuesto por Holmgren (1967), extracción de óxidos con ditionito-citrato sódico, se disuelve una fracción diferente de óxidos dependiendo del elemento a estudiar (Fe o Mn). Para el Fe, por lo general, se acepta que mediante esta extracción se obtiene el total de los óxidos pedogénicos (Fe_d), conocidos también como óxidos libres de Fe, que corresponderían a los óxidos cristalizados (goethita, hematites, lepidocrocita) y óxidos amorfos (ferrihidrita) (Birkelnad *et al.*, 1989, en USDA, 1995), con pequeñas contribuciones de Fe procedentes de silicatos, de compuestos solubles, del complejo de cambio y de componentes orgánicos (Loeppert e Inskeep, 1996). Este método se desarrolló para el análisis de óxidos de Fe (USDA, 1995; Bertsch y Bloom, 1996), y no queda claro la parte del Mn que se extrae, aunque por norma general se adopta que mediante este método se extrae el Mn fácilmente reducible (Mn_d) (USDA, 1995).

- **Oxalato amónico en medio ácido y en oscuridad.**

En la extracción con oxalato amónico ácido, a pH 3 en oscuridad mediante el reactivo de Tamm (Schwertmann, 1964; McKeague y Day, 1966), se consigue, para el caso del Fe, la fracción de los óxidos correspondiente a los paracrystalinos o amorfos (Fe_0), también llamados activos, ya que son los que menor tamaño de partícula y mayor superficie específica tienen y que corresponden principalmente a la ferrihidrita (Smith, 1994 en Acevedo Sandoval *et al.*, 2004), aunque también se extrae una cantidad importante de óxidos de Fe cristalinos y Fe de los filosilicatos (Schwertmann *et al.*, 1982; Loeppert e Inskeep, 1996). Este método de extracción también empezó a desarrollarse para extraer Fe, aunque para el Al se acepta que mediante oxalato amónico se obtiene las fases pobremente ordenadas o amorfas orgánicas e inorgánicas, y de aluminosilicatos amorfos, alofano e imogolita (Al_0) (USDA, 1995, Bertsch y Bloom, 1996).

Los carbonatos han sido eliminados en la muestra B7, ya que pueden interferir en el análisis de Óxidos (Kunze y Dixon, 2006).

El Al, Fe y Mn han sido medidos en la Unidad de Espectroscopia, del Departamento de Tecnología del CIEMAT con un espectrómetro de adsorción atómica de llama y emisión Perkin Elmer mod. 2280.

4.2.2. Elementos traza.

Los elementos traza suelen coincidir en la literatura con el término de metales pesados, que es un vocablo vagamente definido (Duffus, 2002), aunque se suele aceptar que son los metales y metaloides con densidades superiores a 4 ó 5 g cm⁻³, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo metales alcalinos y alcalino-térreos) asociados con la contaminación o con una potencial ecotoxicidad. En este trabajo de Tesis los elementos analizados son: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg y Pb, donde todos son metales pesados menos el As.

Para el pretratamiento de la muestra se ha usado el método EPA 3051A-1 (EPA, 1998) de digestión ácida en vaso cerrado con microondas. La digestión ácida es el método más común para la estimación de la movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza (Dirk *et al.*, 1998). El método EPA 3051A-1, consiste en una digestión con ácido

nítrico y clorhídrico, conocida como “(agua regia) ⁻¹”. No destruye las matrices silíceas pero es la recomendada para el análisis de la movilización de elementos traza (EPA, 1998), ya que se analizan los elementos traza, a priori, móviles. La digestión ha sido trazada con los siguientes patrones de suelo certificados: SRM 2709, CRM020-051 y CRM050-051 (Anexo A) para determinar los índices de recuperación de los diferentes elementos traza. El microondas usado en las digestiones es un ETHOS 1 de Milestone.

Los elementos traza de los patrones y las muestras de suelo, han sido medidos por espectrometría de masas de plasma de alta resolución con plasma acoplado inductivamente (HR-ICP-MS). En la Figura 4.24 se observa el HR-ICP-MS (Element XR, Thermo Finnigan) del Laboratorio de Espectrometría de Masas-Actínidos, de la Unidad de Dosimetría de Radiaciones Ionizantes, del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.



Figura 4.23. Diseño de HR-ICP-MS en el laboratorio de Espectrometría de Masas-Actínidos, CIEMAT.

Para evaluar los resultados de elementos traza es necesario definir umbrales de referencia para los distintos elementos, un trabajo tan complicado que no existe una metodología estandarizada para definir estos umbrales (Micó Llopis, 2005). Un buen principio es establecer los niveles naturales que presentan los suelos (Moreno *et al.*, 2007; García y Dorronsoro, 2010a), que vienen definidos como los contenidos de elementos traza presentes en un suelo que proceden del material originario y no han sido influenciados por actividades humanas contaminantes de carácter puntual (Bech

et al., 2001; De Miguel *et al.*, 2002). Se ha escogido el punto B8 como zona de fondo para analizar los escenarios afectados por las labores mineras y las escombreras, ya que es una zona no afectada por la minería y formada por los mismos materiales que los puntos afectados y generados por la minería del carbón. A partir de aquí es necesario dar un conjunto de valores de referencia que permitan diferenciar con garantías un suelo contaminado de otro que no lo está. Se han seguido las recomendaciones de Adriano (2001) y De Miguel *et al.* (2002), por las que se establecen los niveles de referencia como los valores superiores al percentil 95%.

4.2.3. Determinaciones de las fracciones de carbono.

El C del suelo tiene su origen en dos constituyentes diferenciados: el Carbono Orgánico (CO) y el Carbono inorgánico (C_{Inor}). El C_{Inor} esta formado por el C de los minerales carbonatados y no siempre esta presente en los suelos. El CO es el C se incorpora de la necromasa de microorganismos, plantas y residuos de animales en diferentes estadios de descomposición, el humus sintetizado de residuos, compuestos carbonizados como el carbón vegetal, el grafito y el carbón (Nelson y Sommers, 1996). El fraccionamiento del CO consistiría en:

- **Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable (CO_{Fo}).** Que correspondería al C de de los residuos de plantas, animales y microorganismos frescos y en todos los estadios de descomposición y es conocido como carbono lábil (Nelson y Sommers, 1996).
- **Carbono Orgánico Recalcitrante (CO_{R}).** Que es el C que resiste a la degradación biológica y química, y suele ser el producto de la mineralización de la MO y/o la combustión incompleta de los combustibles fósiles o de la vegetación (Forbes *et al.*, 2006).
- **Carbono del Carbón (CC).** El C incluido en esta fracción corresponde al carbono fósil y el presente en el grafito, llamado por Ussuri y Lal (2008), como carbono geogénico y por otros autores como carbón elemental (Ferrari *et al.*, 2002, van Zomeren y Comans, 2009, Kumpiene *et al.*, 2011).

En el trabajo de Mejuto *et al.* (2008) se comprobó que en zonas de carbón existe una gran diferencia entre las determinaciones de la MO y el COT. A esto hay que añadir la

incertidumbre que introducen los métodos analíticos utilizados en este trabajo, sobre todo, la oxidación de la MO por vía húmeda (CO_{FO}) (Walckley y Black, 1934). Por último, hay que tener en cuenta las consideraciones que se hacen en el estudio de Arranz González (2004), que después de analizar diferentes trabajos sobre la influencia del hollín, el carbón y la carbonilla sobre la MO y el COT, apunta a la necesidad de desarrollar algún tipo de ensayo en escombreras de carbón, que separe el CO fósil, del CO más humificado y del CO menos recalcitrante. Se hace necesaria la puesta a punto de un nuevo método para separar las fracciones de C en escenarios afectados por la minería del carbón. Además, la diferenciación del C del carbón del C recientemente formado en la MO se hace indispensable para evaluar la capacidad potencial del suelo para secuestrar el C. Aunque el océano es el primer sumidero de carbono en el planeta, el suelo contiene el 75% del carbono de la superficie terrestre, tres veces más que las plantas y los animales (ESA, 2000). Como el suelo y la vegetación son los únicos sumideros de C en los que se puede actuar más fácilmente y teniendo en cuenta la cantidad de superficie afectada y removida por la minería, la recuperación de esta superficie y la activación de los procesos de creación de suelo representa una gran oportunidad de contribuir al secuestro de carbono y contribuir a la reducción del CO_2 atmosférico (Oades, 1989; Shrestha y Lal, 2006).

En la línea de lo comentado anteriormente, se ha utilizado el método de Ussuri y Lal (2008) para separar las diferentes fracciones de C. Este método se basa en la resistencia de carbono fósil (CC) a la extracción química y a la oxidación térmica. El método implica tratamientos químicos y térmicos consecutivos donde se eliminan secuencialmente el C_{Inor} , el CO_{FO} y CO_R . El CC se cuantifica por análisis elemental del C en la muestra residual del suelo. En la Figura 4.25 queda resumido el método.

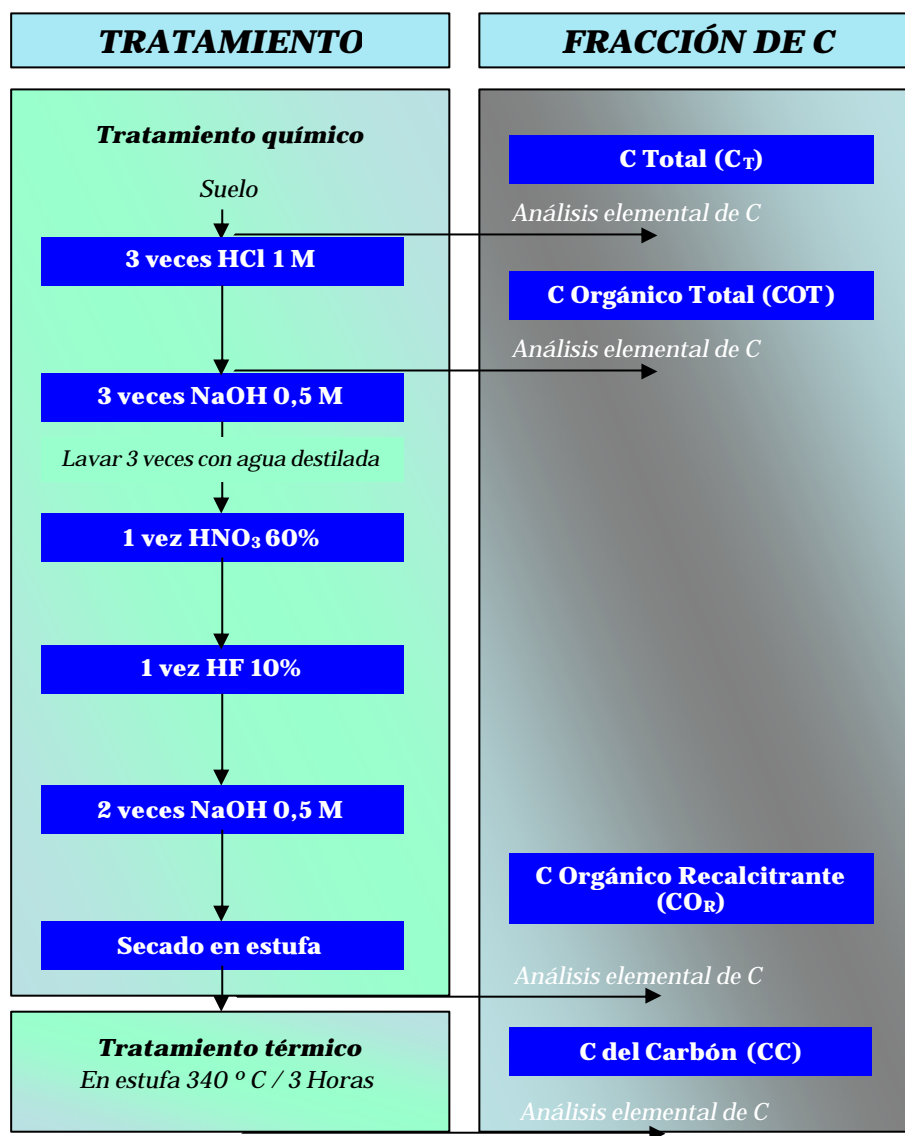


Figura 4.24. Esquema del fraccionamiento termo-químico empleado para la determinación de diferentes formas de C en las muestras de estudio (Ussiri y Lal, 2008).

Las características del ensayo, incluyendo las modificaciones realizadas al método de Ussuri y Lal (2008), debido a que presentaba algunas inconsistencias, y el complemento de análisis térmicos, se describen a continuación:

a) Selección de muestras (Puntos B1 y B11).

A partir de estudios previos (Mejuto *et al.*, 2008), se comprobó que los puntos más homogéneos y con mayor contraste entre el COT y la MO eran los puntos B1 y B11. En estos estudios se habían determinado el C_{Inor}, el COT y el C_{FO}. El punto B1 no tiene presencia de restos de carbón y C geogénico, ya que su material original pertenece a las Pizarras de Luarca, anteriores al carbonífero, no está alterado por las labores mineras y,

al situarse altitudinalmente por encima del carbonífero, no tiene materiales heredados de esta formación. El punto B11 es una escombrera donde se ha detectado la presencia de carbón mediante observaciones directas en campo. Por lo tanto estos puntos se han seleccionado para evaluar, contrastar e introducir mejoras en el método del fraccionamiento del C.

Se ha trabajado sobre muestras de la fracción < 2 mm del muestreo de Junio de 2006, de los puntos B1 y B11, y se han comparado con los resultados de Mejuto *et al.* (2008)

b) Modificaciones al método empleado.

Una modificación inicial aplicada al procedimiento original ha sido la cantidad de muestra de suelo de partida, de 2 a 5 g, manteniendo sin embargo la relación suelo:disolución especificada en el método para las extracciones químicas. Por ensayos previos, se comprobó que un peso de partida de 2 g de muestra era insuficiente dada la pérdida de masa en cada etapa del fraccionamiento, en cuyo paso final la cantidad de muestra que quedaba no permitía realizar las valoraciones correspondientes del contenido de C.

Con posterioridad, a la vista de los resultados obtenidos en el fraccionamiento, y para las dos muestras de suelo analizadas, se ha realizado un ensayo adicional sobre una etapa del proceso y se ha añadido una nueva fase al final de este.

La primera etapa crítica es el paso de neutralización con NaOH del exceso de HCl empleado, y que es una etapa previa al tratamiento con NaOH después del primer fraccionamiento descrito en el método. La modificación consiste en que la neutralización del ácido residual se ha realizado mediante la adición de NaOH 0.5 M con la muestra en agitación hasta alcanzar pH 7.

Al final del ensayo del fraccionamiento termo-químico se ha desarrollado sobre el residuo un nuevo tratamiento térmico en mufla a $400^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 h para observar la evolución con el aumento de temperatura de la combustión del CC.

c) Análisis térmicos.

El método del fraccionamiento del C ha sido complementado por análisis Termogravimétricos (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) sobre las muestras de suelo de los puntos B1 y B11:

- **Análisis Termogravimétricos (TG)**

En las curvas de los análisis de termogravimetría, las pérdidas o ganancias de masa en porcentaje se representan frente a la temperatura. Sin embargo a menudo es difícil identificar con precisión el comienzo y el final de los puntos de inflexión para una reacción específica frente a un fondo de pérdida continua de masa, especialmente cuando hay reacciones que se solapan.

- **Análisis Térmico Diferencial (ATD).**

Es una técnica de análisis térmico en la cual se monitoriza la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia, mientras ambos, muestra y material de referencia (inerte en el rango de temperaturas que se estudia), están sometidos al mismo programa de calentamiento. Las reacciones endotérmicas que se produzcan serán detectadas en la muestra con un descenso de la temperatura en comparación con el material de referencia y las reacciones exotérmicas se revelan con un aumento de temperatura. El ATD por lo tanto, permite distinguir entre reacciones endotérmicas y exotérmicas, viéndose en la gráfica ΔT frente a T, un pico descendente o ascendente respectivamente.

Dentro de las reacciones endotérmicas se incluyen la deshidratación, deshidroxilación, descomposición estructural y transformaciones, cambios magnéticos, sinterización, fusión, evaporización y sublimación. Las reacciones exotérmicas son la combustión de la MO, la oxidación del hierro o la cristalización del material amorfo.

Sobre la muestra inicial y las muestras resultantes en cada paso del método del fraccionamiento del C y sus modificaciones, se han realizado análisis térmicos mediante las técnicas TG y ATD.

Tanto para el TG como para el ATD, se han usado 10 mg de suelo, con una rampa de temperaturas de 30 a 950°C, con un incremento de 10°C / min, tomando datos cada 5 s en aire y con alúmina de material de referencia.

Todo ha sido medido en el Laboratorio de Análisis Elemental y Térmico de la Unidad de Espectrometría de Masas del Departamento de Tecnología del CIEMAT usando tres equipos para las medidas: equipo de análisis termogravimétrico PERKIN ELMER TGS 2, analizador térmico diferencial PERKIN ELMER ATD-1700 y analizador simultáneo termogravimétrico y térmico diferencial SEIKO TG/ATD 6300

4.2.4. Métodos estadísticos.

El análisis matemático de los datos analíticos obtenidos se ha realizado a partir de diversos procedimientos estadísticos, tanto bivariantes como multivariantes, utilizando para ello el programa STATISTICA 9.0 (STAT SOFT, 2009), para el entorno WINDOWS. Los análisis estadísticos se dividen en:

a) *Correlación entre variables.*

El coeficiente de correlación lineal es una medida del grado de correlación que existe entre variables cuantitativas, de forma que dos variables estarán correlacionadas cuando los valores de una de ellas varían sistemáticamente con los valores correspondientes de la otra. El coeficiente varía entre +1 (máxima correlación positiva) y -1 (máxima correlación negativa). En esos límites la representación de la nube de puntos se ajusta perfectamente a una recta (recta de regresión). Existen diferentes procedimientos para calcular el coeficiente de correlación, incluidos los que se fundamentan en correlaciones no paramétricas, pero el más utilizado es el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), también denominado producto-momento.

$$\text{Coeficiente de Pearson} \quad r = \frac{S_{xy}}{S_x * S_y} \quad (1)$$

$$\text{Covarianza} \quad S_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{n} \quad (2)$$

El coeficiente de Pearson (1) resulta del cociente entre la covarianza de dos variables (2) y el producto de sus desviaciones estándar, a un nivel de significación elegido (p).

La existencia de una correlación alta entre dos variables no implica necesariamente una relación causal entre ambas, y por ello la interpretación de las correlaciones debe hacerse desde el conocimiento de las conexiones que existen entre las variables dentro del sistema (López Pérez, 2009).

b) Análisis de la varianza.

El Análisis de la Varianza (ANOVA) es un test clásico fundamental en cualquier trabajo experimental. Este método estadístico se aplica a variables cuantitativas y pretende averiguar si las diferencias apreciadas para una variable determinada entre varios grupos de muestras (o tratamientos o escenarios) “pueden ser razonablemente atribuidas a simples fluctuaciones debidas al azar o si, por el contrario, son demasiado grandes para que esto sea cierto y traducen necesariamente divergencias reales y significativas” (Lamotte 1976). En consecuencia, el ANOVA permite conocer el grado de homogeneidad o heterogeneidad entre las variables comparadas y predecir si pertenecen o no a un mismo universo muestral, posibilitando analizar las fuentes de variación entre los distintos tratamientos estudiados. La realización del ANOVA requiere que los datos se ajusten a una distribución normal y que presenten homogeneidad en sus varianzas.

Una vez realizado el análisis, el valor obtenido de F (distribución de Fisher) nos permite discriminar, al nivel de significación elegido (p), entre la hipótesis nula ($H_0 : \mu_1 = \mu_2$) o la hipótesis alternativa ($H_1 : \text{las medias presentan diferencias estadísticamente significativas}$). Cuando en el análisis se incluyen más de dos tratamientos o escenarios, la hipótesis nula se formula como:

$$(H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n)$$

La hipótesis alternativa debe entonces definirse en los siguientes términos:

H_1 : al menos dos de las medias presentan diferencias estadísticamente significativas

En este caso debe efectuarse adicionalmente una prueba de comparación de medias (entre otras denominaciones y según la bibliografía, test de separación de medias, test de homogeneidad de medias o test de rangos múltiple) que permita discriminar entre

tratamientos que presentan o no diferencias estadísticamente significativas. Existen diferentes procedimientos (Duncan, Tukey, Bonferroni, Bartlett, etc.) aunque una de las pruebas más robusta (menos conservativa) es el test LSD (de las siglas en inglés de *Least Significant Difference*), muy recomendado cuando inicialmente hay pocas comparaciones de interés. Este es el procedimiento que se ha utilizado para comparar cada una de las variables analizadas en los distintos lugares de estudio, teniendo en cuenta también su variación en el tiempo (ANOVA de doble vía) (López Pérez, 2009).

c) Análisis multivariante:

El análisis multivariante incluye métodos estadísticos que permiten analizar, simultáneamente dos o más variables para un conjunto de objetos o escenarios. En este caso se ha centrado el análisis multivariante en la aplicación de dos métodos: análisis factorial de componentes principales dentro de los métodos de ordenación, aunque también puede ser usado como una técnica de clasificación, y análisis clúster dentro de los métodos de clasificación.

Todas las técnicas de análisis comparten el objetivo común de evaluar la estructura e interdependencia de los datos, pero mientras el análisis clúster se orienta hacia la relación entre objetos (en este caso puntos de muestreo), el análisis discriminante se ha utilizado para evaluar la sensibilidad de las variables analizadas en la división de escenarios; finalmente el análisis factorial se centra principalmente en analizar la relación entre variables, aunque a partir de dicha relación también permite ordenar los casos en grupos de afinidad.

- **Análisis factorial.**

El análisis factorial, incluido dentro de los métodos multivariantes de ordenación, permite identificar y analizar las pautas o factores subyacentes en las relaciones que se establecen entre un conjunto de variables vinculadas a un espacio multivariante. Las construcciones factoriales representan una simplificación que ayuda a comprender las relaciones complejas que se establecen entre múltiples variables, algo que no es posible abordar con métodos monovariantes o bivariantes. El desarrollo del análisis factorial incluye los siguientes pasos:

- I) Selección de variables.
- II) Cálculo de la matriz de correlaciones entre variables.
- III) Extracción de los factores no rotados.
- IV) Rotación de factores.
- V) Interpretación de la matriz de factores rotados.

Como resultado se obtiene un número relativamente pequeño de construcciones factoriales que pueden sustituir la interpretación que deriva del estudio de un número más elevado de variables, sin perder apenas información (López Pérez, 2009).

- **Análisis clúster.**

El análisis clúster, también denominado análisis Q, de afinidad, de clasificación o taxonomía numérica, ha sido ampliamente utilizado en diversas disciplinas, de ahí la proliferación de denominaciones, que persiguen un objetivo común: la clasificación de objetos representados por un conjunto n-dimensional de variables de acuerdo a una relación natural. El espacio n-dimensional está definido por el número efectivo de variables que intervienen en el análisis. Está incluido, por tanto, dentro de los métodos multivariantes de clasificación, y es un análisis jerarquizado que da como resultado una serie de conglomerados de objetos (p. ej. entidades edáficas) que muestran una homogeneidad interna elevada para el conjunto de variables que representan el objeto. Al mismo tiempo existe un alto grado de heterogeneidad entre los diferentes conglomerados. La agrupación de todos éstos conglomerados se representa mediante lo que ha venido a denominarse dendrograma. La homogeneidad o heterogeneidad viene determinada por la distancia geométrica entre las variables que caracterizan a los objetos y el criterio más empleado es el cálculo de la distancia euclídea en el espacio multidimensional ($D = [(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_3 - y_3)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2]^{1/2}$) (Pérez López, 2009).

A pesar de su carácter descriptivo y no inferencial, el análisis clúster constituye una herramienta excelente cuando se quiere realizar una clasificación jerárquica de objetos (en este caso los suelos y tecnosoles muestreados), si éstos están caracterizados por un conjunto de variables que son relevantes para la definición de dicho objeto.

4.2.5. Cartografía digital y Sistemas de Información Geográfica (SIG).

Todos los mapas digitales en dos y tres dimensiones han sido desarrollados con los paquetes de programas de ARGIS 9.3 (ESRI, 2008). Las diferentes capas de información digital son:

- **Carreteras y caminos, hidrografía y poblaciones de la región de El Bierzo**, obtenidas del Sistema de Información Territorial de Castilla y León (IDECyL, 2010) y del Instituto Geográfico Nacional (IGN, 2010),.
- **Ortofotos a escala 1:5.000 y Modelo Digital de Elevaciones (MDE)**, con una resolución de 1 metro, del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (ITACyL, 2009),
- **Estructuras mineras y cálculo de superficies**, de Mejuto *et al*, (2010).

A partir de estos datos, y siguiendo parte de la metodología de Schmid y Mejuto (2010), se han digitalizado nuevas capas generando, un SIG del punto de estudio, que ha permitido el desarrollo de los mapas mostrados en este trabajo de Tesis, facilitando la visualización y orientación de las diferentes estructuras y zonas. El SIG y los mapas generados están georreferenciados en coordenadas UTM, European datum 1950, huso 29 Norte.

5. Resultados y discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se recogen los resultados de los análisis realizados en las campañas de muestreo de los años 2006, 2007 y 2008, así como los resultados de los trabajos específicos del fraccionamiento de carbono y del muestreo realizado en el punto B7. Los datos obtenidos para las variables físicas, químicas y físico-químicas han sido objeto de un tratamiento de los datos individual con estadísticos univariantes y descriptivos, así como de un análisis multivariante para el tratamiento del conjunto de las variables.

Para facilitar la visualización de los resultados en los diferentes escenarios se ha generado un código de colores que queda reflejado en la Figura 5.1.

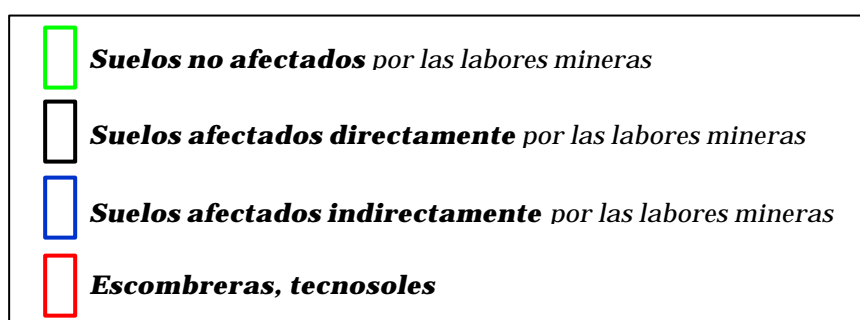


Figura 5.1. Código de colores de los puntos estudiados.

5.1. Resultados de las determinaciones físicas y químicas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las determinaciones físicas y químicas realizadas en los lugares de estudio. Es importante recordar que siempre que se trabaja con suelos existe, además del error de medida que introducen los métodos, una variabilidad propia debida a la anisotropía de muchas de las variables del medio edáfico (García Álvarez, 1989). Esta anisotropía es todavía mayor en escenarios como las escombreras generadas por las actividades mineras y que son el resultado de una mezcla indiscriminada de materiales estériles, sin ningún tipo de organización (McGrath, 2001).

5.1.1. Densidad aparente (DA).

De los resultados para la DA obtenidos se observa que los suelos no afectados por las actividades mineras son los que presentan valores más bajos (Figura 5.2). Así, los puntos B1, B2 y B8 tienen una DA de 0,78 0,48 y 0,94 g cm⁻³ respectivamente. Las escombreras

son las que tienen los valores más elevados, con una DA de 1,51 y 1,7 g cm⁻³ para B3 y B9. Existen excepciones como la ribera en la base de una escombrera (punto B5) con un valor alto de DA de 1,55 g cm⁻³, el pastizal de ribera (punto B7) con un valor de 1,26 g cm⁻³ y la escombrera B11 con una baja DA de 0,88 g cm⁻³.

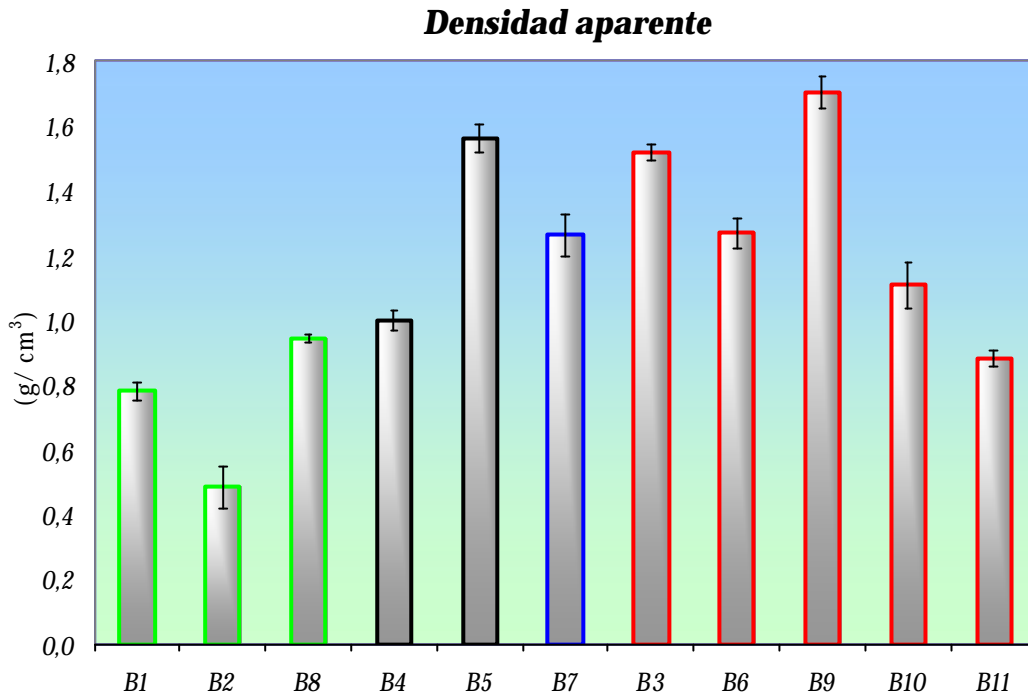


Figura 5.2. Densidad aparente de los puntos estudiados.

La DA en escombreras siempre suele ser bastante más alta que en los suelos (Davies *et al.*, 1992; McGrath, 2001). Esto es debido a que la DA está directamente relacionada con la estructura, con la formación de agregados que produce la materia orgánica y las arcillas, que existen en bajo contenido en las escombreras. Existe una correlación negativa entre la materia orgánica y la DA (Benfeldt, 1999), que en este estudio tiene un valor de r para la correlación de variables de 0,73 (*anexo D*). Además, los tecnosoles tienen también un elevado grado de compactación (Arranz González, 2004), circunstancia que aumenta la DA, condiciona el movimiento del agua y el aire, así como el desarrollo radicular (Hillel, 1982). Por lo que una elevada DA es un factor limitante para el éxito de la revegetación de escombreras (Arranz González, 2004).

Dentro de los suelos se observa que el robledal (punto B2) es el de menor DA ya que es el que tiene un mayor desarrollo radicular y, como se verá más adelante, mayor contenido en materia orgánica. En el lado opuesto, la ribera en la base de una escombrera (punto B5), presenta valores muy altos si se compara con el resto de los suelos, ya que está afectada por dicha escombrera, que la va degradando, aportando una cantidad

considerable de materiales gruesos. En el punto B7 la DA, como se verá posteriormente, está influida por el elevado contenido de limo (Figura 5.4) que son las partículas que más contribuyen a aumentar el empaquetamiento, sin tener carga suficiente para formar agregados como sucede con las arcillas (Porta *et al.*, 1999). Además, puede existir una compactación del terreno debido al tránsito del ganado vacuno, que también afectaría a los puntos B4 y B8. Esta compactación reduce la permeabilidad del suelo y puede ser la responsable de los periodos de encharcamiento que se producen en el punto B4 y B7.

De entre los tecnosoles, los puntos B3 y B9 son los que presentan un peor desarrollo y estructura, lo que reduce la retención de agua y dificulta el crecimiento radicular. La baja DA del substrato B11, además de la incidencia de los factores antes mencionados, también está afectada por los abundantes fragmentos de carbón que presenta (Figura 5.6), ya que el carbón en general y la antracita de El Bierzo en particular tienen una densidad media-baja de entre 1,2 y 1,4 g cm⁻³ (CIUDEN, 2009).

5.1.2. Humedad *in situ*.

La humedad *in situ* discrimina muy bien los suelos de las escombreras (Figura 5.3 y 5.4), por las diferencias contrastadas en su capacidad de retención de agua, tal y como se ha mencionado anteriormente. Los suelos son los que retienen mayor cantidad de agua, siendo el punto B2 el que mayor porcentaje presenta con un 37% y el punto B5 el que menor, con un 17%. Las escombreras tienen los valores más bajos de humedad, con un intervalo que varía entre un 16% en el punto B11 y un 8% en el punto B3.

No existen diferencias estacionales significativas entre las campañas de primavera y otoño (Figura 5.4)

Humedad

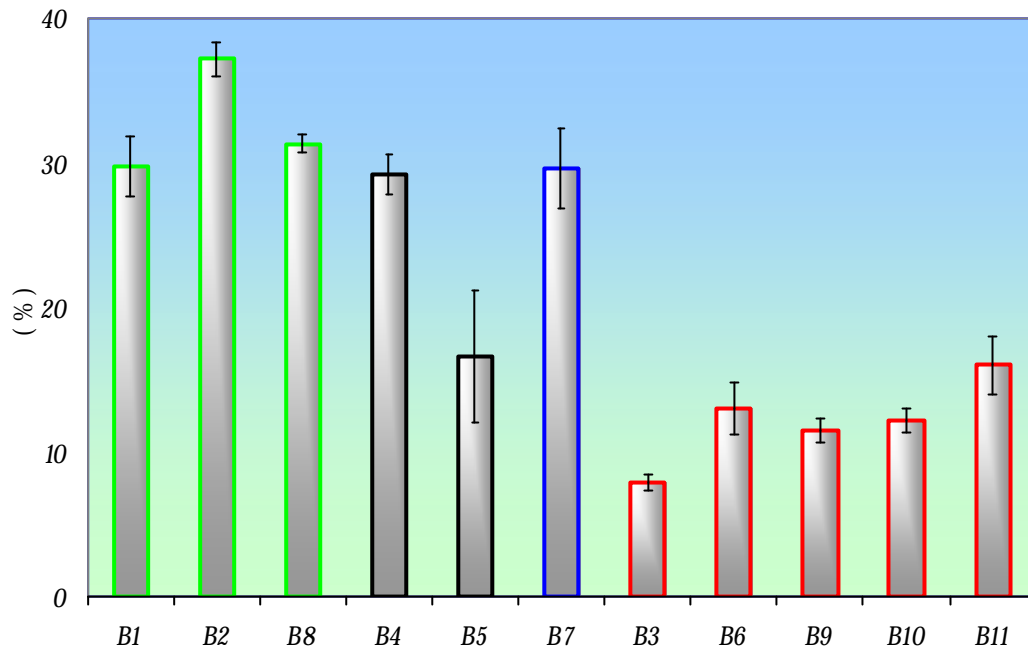


Figura 5.3. Humedad in situ de los puntos estudiados.

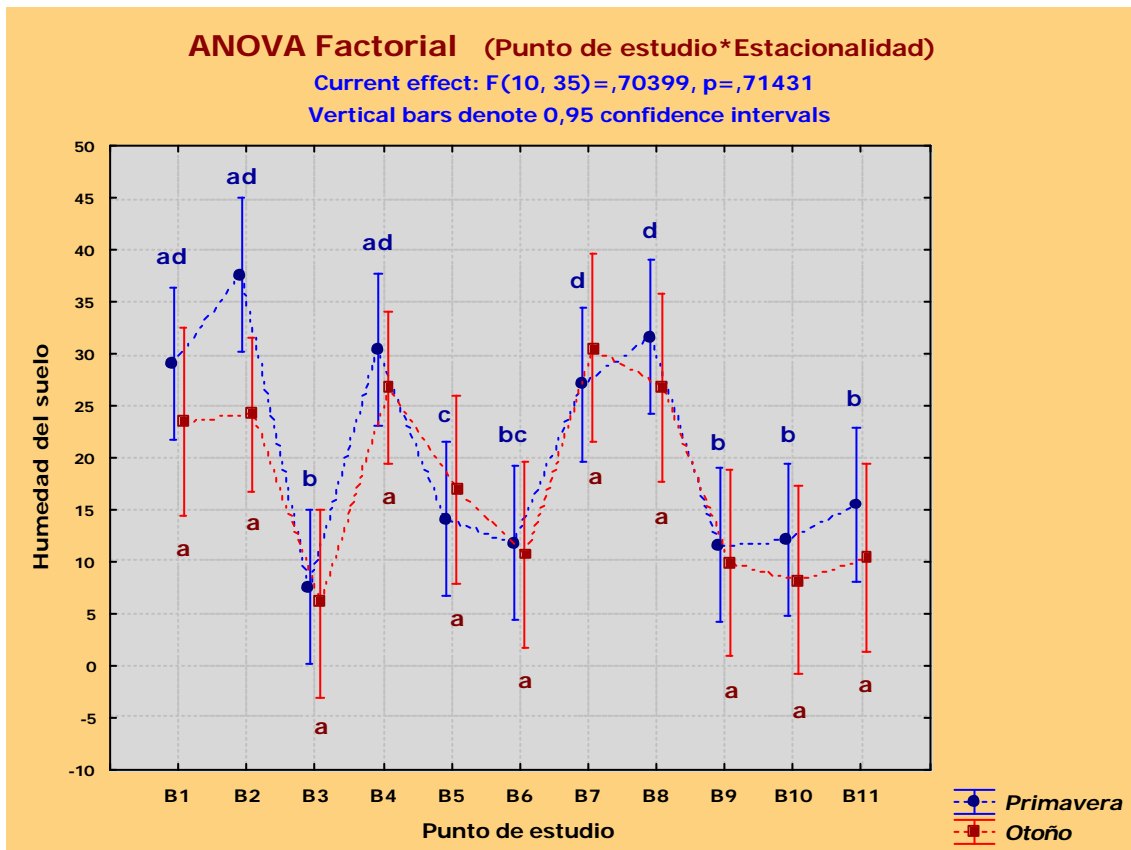


Figura 5.4. Análisis de la varianza de la humedad del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

La humedad del suelo presenta una gran variabilidad espacio-temporal, ya que además de la anisotropía del suelo (García Álvarez, 1989), depende de factores climáticos, topográficos y edáficos (Porta *et al.*, 1999). Sin embargo se acepta que los substratos generados por la minería tienen menos capacidad para retener agua que los suelos (McGrath, 2001), ya que factores edáficos como el tamaño de partículas, la DA, la estructura y el contenido en materia orgánica son los que determinan esta capacidad de retención (Davis *et al.*, 1992). En este trabajo el contenido de humedad *in situ* diferencia bien los suelos de las escombreras y, dentro de cada grupo, el grado de alteración o evolución de los mismos. Por eso, dentro de las escombreras, el punto B3 tiene la menor capacidad para retener agua debido a su escaso desarrollo. Entre los suelos, el punto B5 es el que menor contenido en agua presenta debido a que está siendo afectado por los fragmentos de roca, que aporta a la escombrera situada por encima. Estos fragmentos se introducen en su horizonte superficial aumentando su proporción de gruesos y, por lo tanto, disminuyendo el volumen de la fracción fina. Además, el suelo se compacta y se altera su estructura. Esto repercute en una disminución de la capacidad de retención de dicho suelo.

5.1.3. Análisis granulométrico.

El análisis granulométrico de suelos y escombreras refleja que, en general, tienen una alta pedregosidad, excepto en el caso de los pastizales (puntos B4, B7 y B8) (Figura 5.5). El brezal del punto B1 y el robledal punto B2, ambos no afectados por la minería, presentan más del 60% de su granulometría con tamaños inferiores a 2 mm. Destaca la gran cantidad de limo, 51%, que posee el punto B7, alterado indirectamente por actividades asociadas a la minería. También hay que señalar que las escombreras son las que más contenido de gravas y piedras tienen, con una media que supera el 50% (fracción mayor de 2 mm) y sumando a su porcentaje el de arena, la fracción más gruesa llega a niveles superiores al 80%. El punto B5 tiene características similares a las escombreras respecto a su granulometría con un 57% de gravas y un 25% de arenas.

Análisis granulométrico

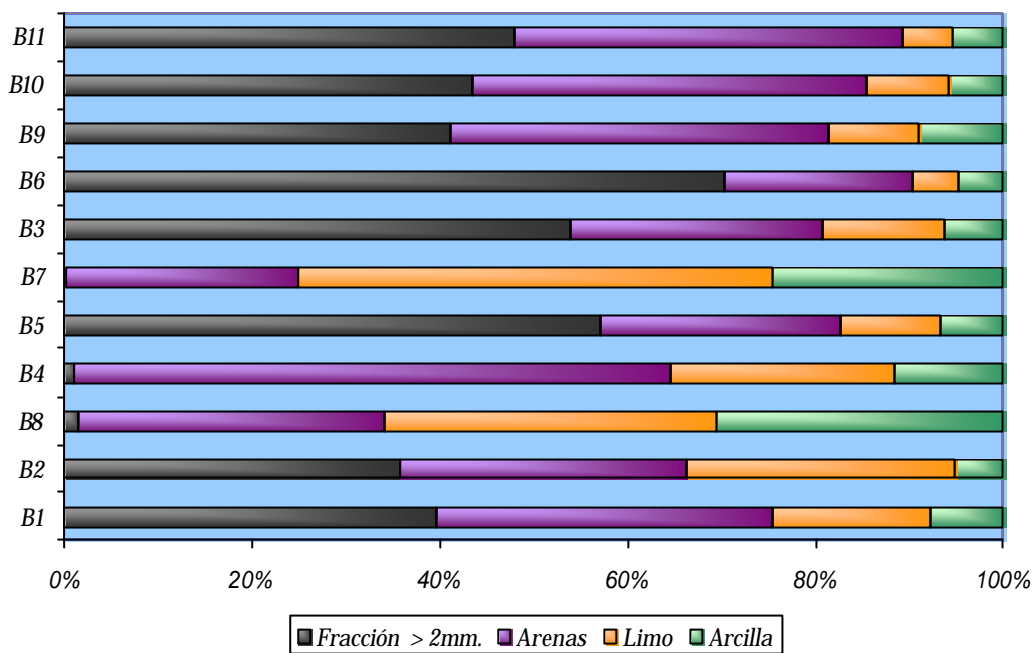


Figura 5.5. Análisis granulométrico de los puntos analizados.

La granulometría de los puntos B1 y B2 refleja las características básicas del tipo de suelo en el que se clasifican: un horizonte superficial con una proporción importante de materia orgánica y con el material parental muy próximo, sin apenas desarrollo.

Los pastizales y las riberas (puntos B4, B7 y B8), excepto el punto B5, no tienen apenas gruesos, ya que son zonas de acumulación de finos, donde el agua de escorrentía y las arroyadas del propio río son el principal agente en el aporte de materiales. En el caso de las riberas (puntos B4 y B7) se aprecia una tendencia marcada hacia el aumento de limos y arcillas y un descenso en arenas, según se desciende altitudinalmente, probablemente debido al descenso de energía de la corriente del río, pero habría que confirmarlo con observaciones directas. Por otra parte, se acepta que la granulometría del punto B7 está condicionada más por la ladera que se sitúa altitudinalmente por encima dado el contenido de carbonatos que se ha encontrado en este punto. Esta acumulación de finos es importante, sobre todo de la fracción limo, porque tiene repercusiones en el empaquetamiento del suelo, como se vio en la DA para el punto B7. Además, el limo reduce la permeabilidad, siendo uno de los responsables de los periodos de encharcamiento que sufre la zona. La excepción a esta tendencia es la ribera del punto B5, debido a que tiene una alta proporción de elementos mayores de 2 mm procedentes del aporte de la escombrera cercana.

La granulometría de las escombreras, con gran cantidad de elementos gruesos, responde a su formación por acumulación de la ganga de la minería. Esta porción elevada de elementos gruesos reduce la capacidad de retención y la disponibilidad de agua en relación directa a su volumen (Arranz González, 2004) y contrastan los resultados obtenidos para la humedad *in situ*. Se evidencia que las escombreras son los escenarios que menos agua retienen junto con el punto B5, que es el suelo que tiene menor capacidad de retención.

Aparte de la influencia que tiene el porcentaje de elementos gruesos sobre las propiedades del suelo antes vistas, estas partículas superiores a 2 mm tienen una repercusión importante sobre todas las variables estudiadas en la parte activa del suelo (fracción inferior a 2 mm). Esta repercusión debe considerarse como un factor de dilución que obliga a recalcular los valores de las variables analizadas en la parte activa del suelo. La Tabla 5.1 refleja el factor por el que hay que multiplicar los resultados en cada punto de estudio. En esta tabla se refleja que las escombreras y el punto B5 tienen un factor de reducción en un intervalo entre 0,3 y 0,59 definidos por el punto B9 y B6 respectivamente, lo que significa que los ensayos realizados con la parte activa del suelo en estos puntos son mucho menores de lo que representan para un volumen de suelo dado. Los pastizales, excepto el punto B5 (puntos B4, B7 y B8), están representados íntegramente en los ensayos realizados en la fracción inferior de 2 mm ya que su factor de dilución es cercano a 1.

Tabla 5.1. Factor de dilución y fracción inferior y superior a 2 mm de los puntos estudiados.

Puntos	Fracción > 2 mm (%)	Fracción < 2 mm (%)	Factor de reducción
B1	39,6	61,4	0,61
B2	35,6	64,4	0,64
B8	1,5	98,5	0,99
B4	1	99	0,99
B5	57,2	42,8	0,43
B7	0,1	99,9	1
B3	53,8	46,2	0,46
B6	70,3	29,7	0,3
B9	41,1	58,9	0,59
B10	43,4	46,6	0,47
B11	48	52	0,52

Considerando la fracción menor de 2 mm, tanto los suelos como las escombreras tienen una gran cantidad de arenas y limo, lo que les incluye dentro de la clase franco arenosa en la mayoría de los casos, excepto el punto B2, que es de la clase franca, el punto B7, que es franco-limosa, y el punto B8, que es franco arcillosa (Figura 5.6).

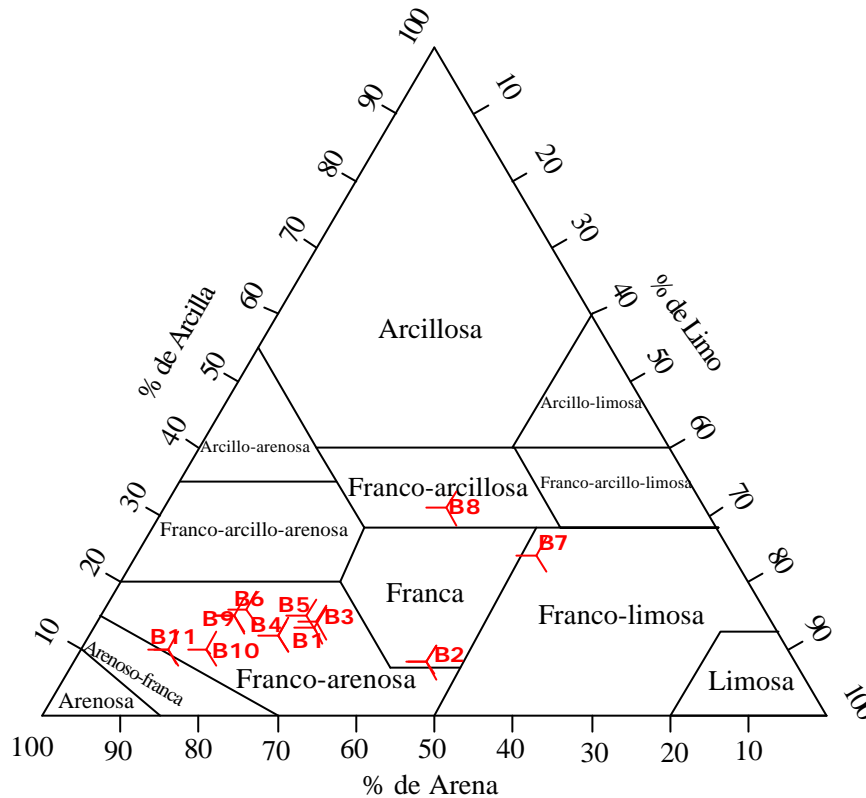


Figura 5.6. Clasificación textural según el triángulo de texturas del USDA (2009) de los puntos estudiados.

Las texturas de la mayoría de los escenarios son el resultado de la fragmentación de los elementos gruesos o rocas presentes en toda la zona de estudio. La textura más equilibrada pertenece al robleal (punto B2), *a priori*, el suelo sin afectación por las labores mineras y con un mayor desarrollo. La textura resultante de los puntos B7 y B8 es producto del transporte de sedimentos por el agua, en los fenómenos de escorrentía superficial. Debido a que la energía de la escorrentía del punto B7 es mayor que la del punto B8, la primera acumula partículas de mayor tamaño (limos) que el pastizal del punto B8, que acumula partículas de menor tamaño (arcillas). El elevado contenido en limo del punto B7 suele tener un significado negativo con respecto a su fertilidad, su permeabilidad y su compactación (Porta *et al.*, 1999).

5.1.4. Caracterización mineralógica global y mineralogía de los filosilicatos.

Como se comentó en el capítulo de material y métodos, los resultados del estudio de Difracción de Rayos X (DRX) son semicuantitativos, por lo que reflejan más la presencia de minerales y su magnitud relativa en el conjunto de los puntos analizados que cantidades reales absolutas.

Desde una perspectiva general se puede apreciar que los suelos y substratos de las escombreras están formados principalmente por cuarzo, feldespatos y filosilicatos, y dentro de estos minerales de la arcilla, de illita, clorita y caolinita (Figura 5.7).

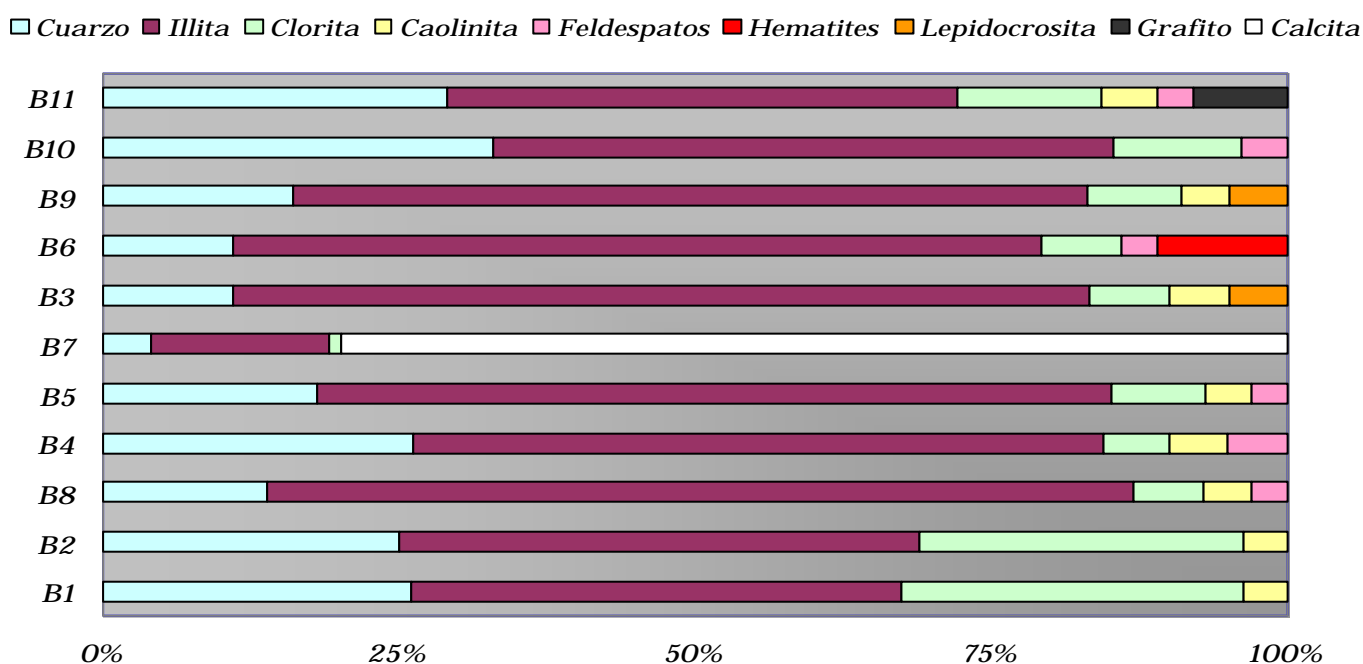


Figura 5.7. Análisis mineralógico semicuantitativo por DRX de la muestra de polvo y en agregados orientados de los puntos estudiados.

Hay suelos y escombreras que presentan una mineralogía que les diferencia del resto:

- En el pastizal de ribera, punto B7, existe una proporción muy importante de calcita, prácticamente las tres cuartas partes de los minerales de este suelo.
- Hay que destacar la presencia de óxidos de Fe en las escombreras B3 y B9 en forma de lepidocrocita, con un valor próximo al 5%, y en la escombrera B6 en forma de hematites, con un valor aproximado del 15%.

- **Carbonífero:** domina en el resto de los puntos estudiados.

La proximidad en el análisis de clasificación de la mineralogía entre los suelos de los puntos B4, B5 y B8 es debida a la presencia de cuarzo, illita, clorita, feldspatos y caolinita en similares proporciones. Estos suelos están sometidos a condiciones similares, dentro del grupo de riberas y pastizales, con drenajes pobres.

Hay una última relación destacable entre las escombreras B3 y B9, ya que, además de tener cuarzo e illita como minerales principales, tienen clorita, caolinita y sobre todo oxihidróxidos de Fe en forma de lepidocrocita. La lepidocrocita ha sido detectada por su pico característico a 6.28 θ en el difractograma de RX (Schwertmann y Taylor, 1989; Smeck *et al.*, 2002) (Figura 5.9), donde también se aprecia que en B9 existe una mayor presencia relativa que en B3.

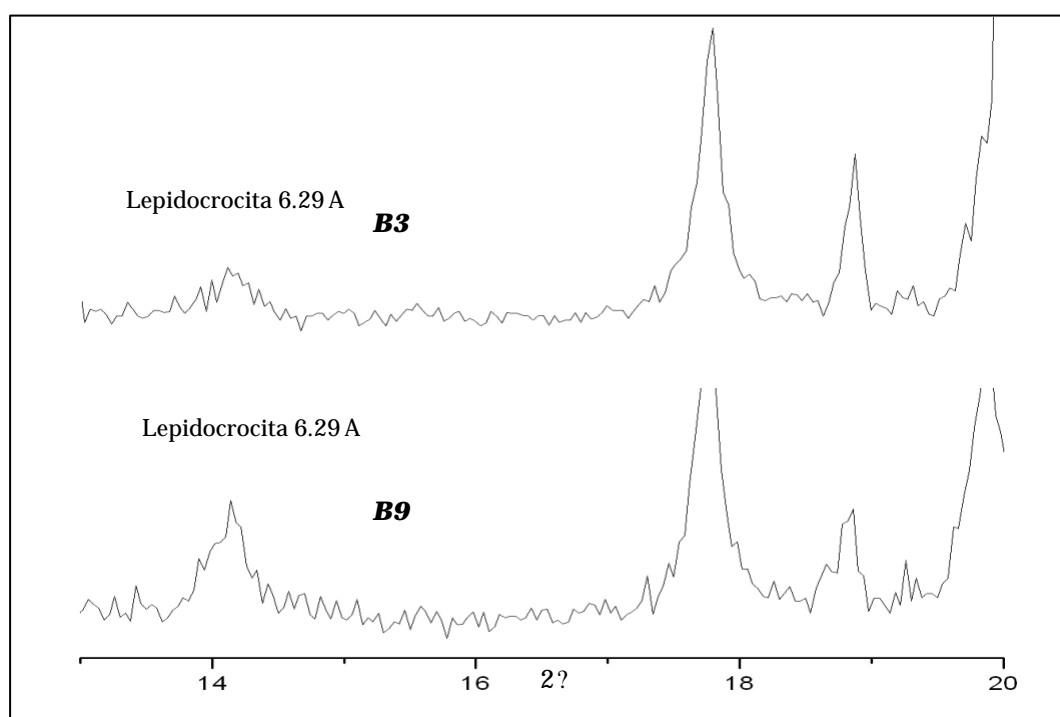


Figura 5.9 Difractograma de los puntos B3 y B9, que muestra el pico característico de la lepidocrocita (Smeck *et al.*, 2002).

Los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe provienen fundamentalmente de los estériles de la minería del carbón, de las capas limolíticas y de las areniscas cercanas a las capas de carbón (CEDEX, 2007). La aparición de lepidocrocita podría haberse producido en las condiciones más favorables para su formación, que son los climas tropicales con zonas de encharcamiento permanente o casi constante (Schwertmann y Taylor, 1989). Estos ambientes son característicos de facies de abanicos aluviales, con

un desarrollo variable de sistemas de canales y llanuras de inundación en medios palustres, situaciones similares a los manglares donde se desarrollaron los ciclotemas de la cuenca carbonífera de El Bierzo (Vadillo *et al.*, 2006). Estas facies tienen que tener aireaciones que provoquen condiciones óxicas para que el Fe^{2+} se oxide a Fe^{3+} , ya que la aparición del catión trivalente es necesaria para poder formar lepidocrocita (Schwertmann y Taylor, 1989). Además, este oxihidróxido de Fe se puede formar a partir de una oxidación rápida de los sulfuros de Fe, de los estériles de las capas de carbón y del propio carbón, al quedar expuestos a la meteorización en la formación de las escombreras (Bell *et al.*, 2001; Tiwary, 2001). La cristalinidad de la lepidocrocita suele ser baja y precipita en forma de cementos o recubrimientos de color ocre anaranjado en las zonas de oxidación (Randall *et al.*, 2001) y normalmente se encuentra asociada a goethita, aunque la baja cristalinidad de estos óxidos de Fe hace muy difícil su detección dentro del difractograma de RX (Schwertmann y Taylor, 1989). Esta precipitación rápida de lepidocrocita suele estar asociada a Drenajes Ácidos de Mina (DAM) (Randal *et al.*, 2001; Jönsson *et al.*, 2006) y ha sido detectada en zonas de minería de carbón (Bigham *et al.*, 1996; Gray, 1998; Rose y Cravotta, 1998; Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002; Murad y Rojik, 2004; Kairies *et al.*, 2005; Raymond y Oh, 2009), por lo que su presencia en las escombreras de la cuenca carbonífera de El Bierzo puede ser indicativa de áreas potencialmente activas de DAM o que han sufrido DAM.

La escombrera B6 tiene una abundancia destacable de óxidos de Fe en forma de hematites que principalmente pueden provenir de los estériles de las capas cercanas al carbón (CEDEX, 2007). Las condiciones más favorables para la formación de hematites son los climas tropicales o subtropicales, con temperaturas altas, en suelos con buen drenaje, pH entre 7 y 8 y con un bajo contenido en materia orgánica, actuando la ferrihidrita como precursor (Loeppert e Inskeep, 1996; Constantini *et al.*, 2006), condiciones que se produjeron en la formación de las capas carboníferas. Además, estos óxidos de Fe podrían tener una formación actual asociada a la oxidación de la pirita, con una cristalinidad muy baja (Rose y Cravotta, 1998) y en situaciones de menos humedad que en el caso de la lepidocrocita (Schwertmann y Taylor, 1989). Existe también la posibilidad de la formación de hematites a partir de la deshidratación de la lepidocrocita y la goethita. Las temperaturas necesarias para este proceso son de 150-300°C (Schwertmann y Taylor, 1989) y la temperatura alcanzada en la combustión del carbón llega a los 1.100-1.230°C (Grapes *et al.*, 2009). Existen trabajos donde se comprueba la transformación de hidróxidos y oxihidróxidos de Fe en hematites durante incendios (Ketterings *et al.*, 2000; Lugassi *et al.*, 2010) y zonas de autocombustión donde aparecen estos óxidos (Querol *et al.*, 2010). Estas temperaturas podrían haber

sido alcanzadas por la autocombustión en el caso de la escombrera B6, aunque *a priori* no se ven indicios de este proceso. También existe la posibilidad de que se haya producido en escombreras cercanas y altitudinalmente más elevadas, debido a la inestabilidad de la escombrera B6 por su elevada pendiente del 30°, y que los hematites sean minerales heredados de estas zonas superiores.

A partir de la presencia de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, como los hematites y lepidocrocita en las escombreras en la zona de estudio, cabe pensar que se está produciendo o se ha producido una oxidación de los sulfuros metálicos que se encuentran en los estériles de las capas de carbón y en el carbón. La lepidocrocita puede ser el resultado de estos drenajes, no siendo detectada en escenarios con cantidades inferiores al 5%. Asimismo, los hematites en el contexto de la zona de estudio pueden ser indicadores además de zona de oxidación de sulfuros metálicos, de zonas que han sufrido procesos de autocombustión, aunque es necesario profundizar en los estudios mineralógicos y mejorar los límites de detección para afirmar de forma concluyente estas consideraciones.

En el punto B11 se encuentran cantidades importantes de grafito procedentes de rocas próximas a las capas de carbón. Posiblemente la detección de este grafito, por DRX, también está relacionada con la antracita, que tiene aproximadamente la misma composición y parecida estructura, y es abundante en la capa superficial de este punto.

La zona alterada indirectamente por las labores mineras, punto B7, se distingue mineralógicamente por la presencia de carbonato cálcico en altas proporciones, debido a la migración producida por los carbonatos del camino. De no existir esta circunstancia, estaríamos en un escenario de características potencialmente similares a los suelos de los puntos B4, B5 y B8.

5.1.5. Reacciones del suelo (pH).

La tendencia generalizada en el área de estudio es la de encontrar suelos con pH de carácter ácido (Figura 5.10 y 5.11). Según la clasificación del USDA (2009), los suelos y las escombreras fluctúan dentro de un intervalo que oscila entre extremadamente ácido (<4,5) y ligeramente ácido (6,5). El punto B7, afectado indirectamente por las actividades mineras, no sigue esta tendencia, ya que tiene un pH dentro del intervalo neutro-ligeramente básico.

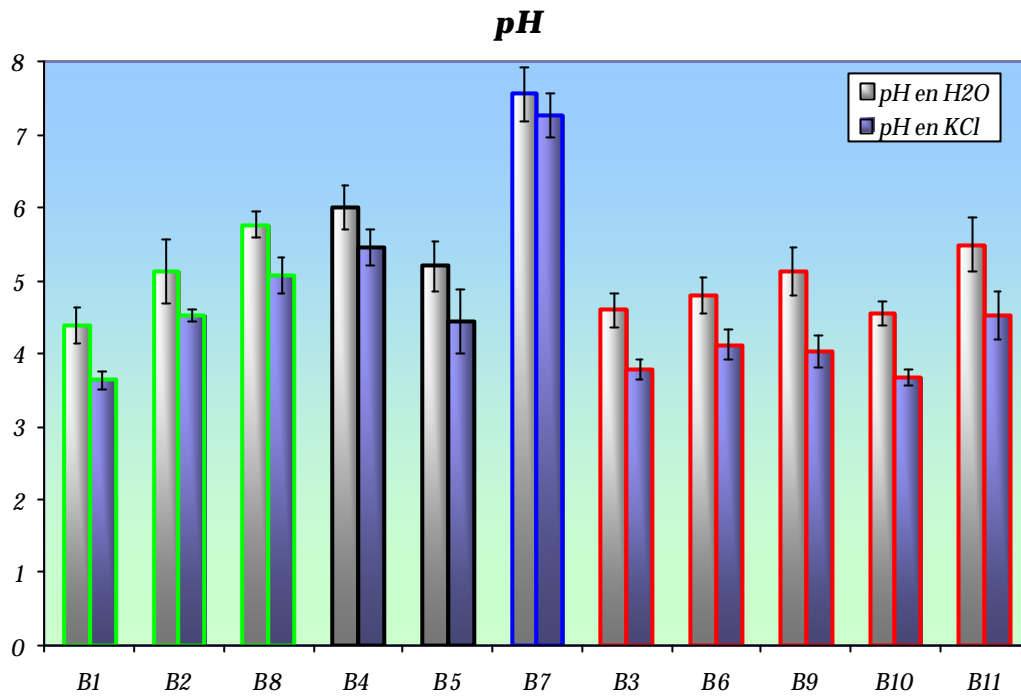


Figura 5.10. pH en agua y en KCl de los puntos estudiados.

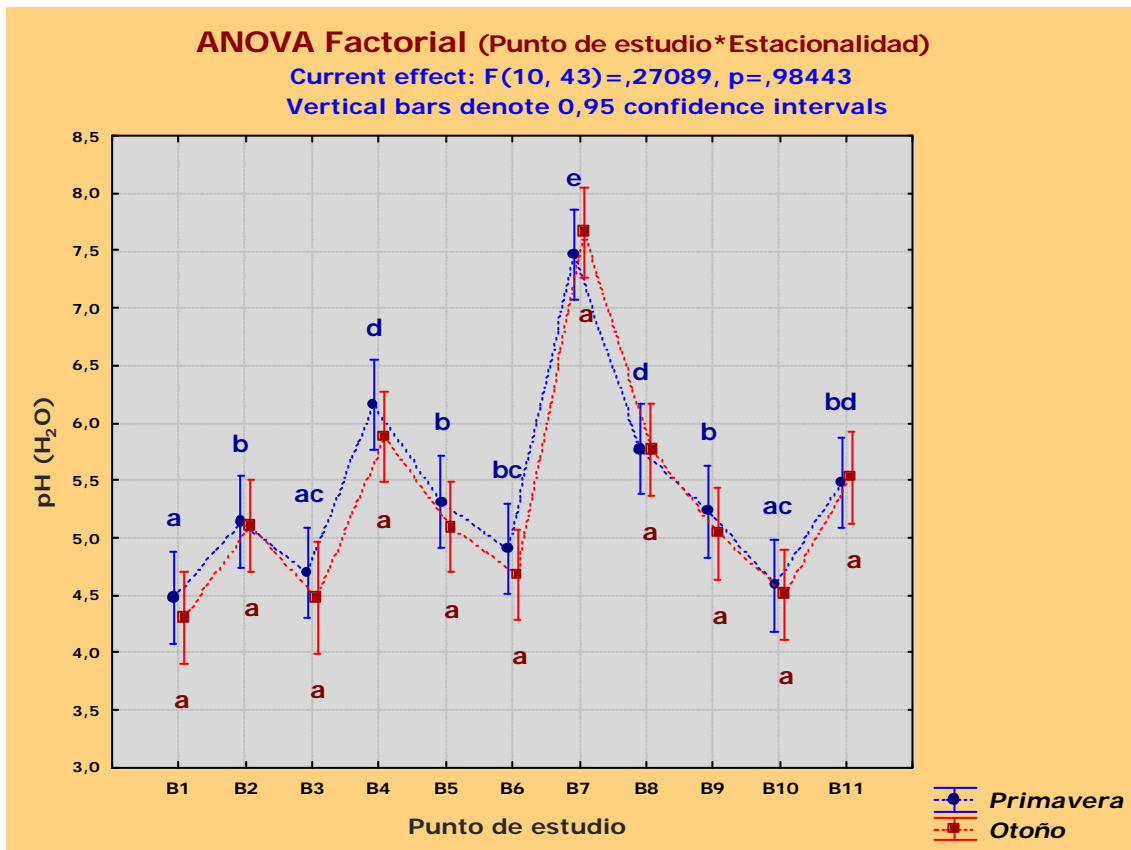


Figura 5.11. Análisis de la varianza del pH en agua suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

Las escombreras tienen una condición más ácida que los suelos, dentro de un intervalo que oscila entre 4,5 y 5,5. Considerando el conjunto de los puntos estudiados, B1 y B10 tienen el pH más ácido con valores de 4,5, mientras que los puntos B4 y B8 tienen el pH menos ácido con valores de 6.

Los valores de pH en KCl son inferiores a los obtenidos en H₂O, alrededor de una unidad de pH, y muestran un comportamiento similar.

No existen diferencias significativas entre los muestreos de primavera y otoño para el pH, tanto en H₂O como en KCl (Figura 5.11).

El pH está condicionado por la mineralogía de la roca, el clima, la vegetación y la evolución del suelo (Arranz González, 2004) y en suelos ácidos el Al³⁺ tiene gran importancia, ya que su hidrólisis retira grupos OH⁻ de la solución y hace aumentar la proporción de H⁺, con la consecuente disminución de pH (Thomas, 1996). Los suelos y las escombreras estudiados, por lo general tienen carácter ácido, ya que se originan a partir de materiales ácidos (pizarras y areniscas). Además, dentro de las pizarras y de las capas de carbón existen sulfuros metálicos que al oxidarse aumentan la acidificación del medio (Tiwary, 2001; Bell *et al.*, 2001; Vadillo *et al.*, 2006; Rodríguez Gómez, 2010).

Las escombreras tienen un pH más bajo que los suelos a causa de que los materiales removidos están más expuestos a la oxidación de los sulfuros metálicos que acidifican el terreno (Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002; Tiwary, 2001) y que están presentes en los materiales estériles que las forman.

El punto B1 tiene el pH más bajo debido a sus materiales de origen (pizarras de Luarca) y al estado de degradación provocado por la retirada de los antiguos robles para la generación de pastos y su posterior abandono. Este estado de degradación queda representado por la introducción de brezos en la zona, que son especies que se desarrollan en lugares con pH extremadamente ácidos y pobres en N (Menéndez Valderrey, 2006). También las escombreras, junto con el punto B1, se sitúan dentro de un intervalo de pH de 4,5 a 5,5 donde el Al³⁺, como se comprobó más adelante, se encuentra en el complejo de cambio (Hsu, 1989; Porta *et al.*, 1999; Thomas, 1996) (Figura 5.16), y acidifica el terreno además de estar disponible para las plantas. Esta disponibilidad provoca un problema añadido en el crecimiento de sus raíces debido a la toxicidad del Al³⁺ (Thomas, 1996). El problema se reduce en suelos y escombreras que contienen una importante cantidad de materia orgánica (Figura 5.11), la cual acompleja

el Al^{3+} (Cardona, 2001), reduciendo la hidrólisis de este elemento y sus consecuencias nocivas para las plantas, como sucede en la escombrera B11, que tiene el pH menos ácido de los tecnosoles.

El punto B7 es totalmente diferente en lo que a reacción de suelo se refiere. La acumulación de carbonatos hace que se sitúe en valores de pH neutros o medianamente básicos. Estadísticamente existe una correlación positiva muy elevada entre el pH y el contenido en carbonato cálcico ($r=0,83$ $p<0,05$) (*anexo D*).

Los valores son menores para el pH en KCl que para el pH en H_2O , debido a que la disolución de KCl tiene mayor fuerza iónica que el agua, y permite un desplazamiento mayor de Al y protones de cambio (Cardona, 2001). Las diferencias son menos acusadas en la zona B7, ya que es un suelo neutro y existen menos protones para desplazar del complejo de cambio (Thomas, 1996).

5.1.6. Conductividad Eléctrica (CE).

El grado de salinidad de los suelos, según su CE y siguiendo el criterio del USDA (2009), es muy bajo y estos pueden ser clasificados como no salinos, ya que los valores de todos los puntos están muy por debajo del valor establecido de 2 dS m^{-1} (Figura 5.12). Por lo general los suelos presentan más CE que las escombreras, siendo el punto B2 el que presenta la más elevada CE con $0,51 \text{ dS/m}$ y un mínimo en B1 con $0,06 \text{ dS/m}$ (Figura 5.13). Las escombreras presentan valores comprendidos entre $0,06$ y $0,2 \text{ dS/m}$ recogidos en los puntos por B11 y B6 respectivamente.

No aparecen diferencias estadísticamente significativas entre los muestreos de primavera y otoño (diferencias estacionales) (Figura 5.13).

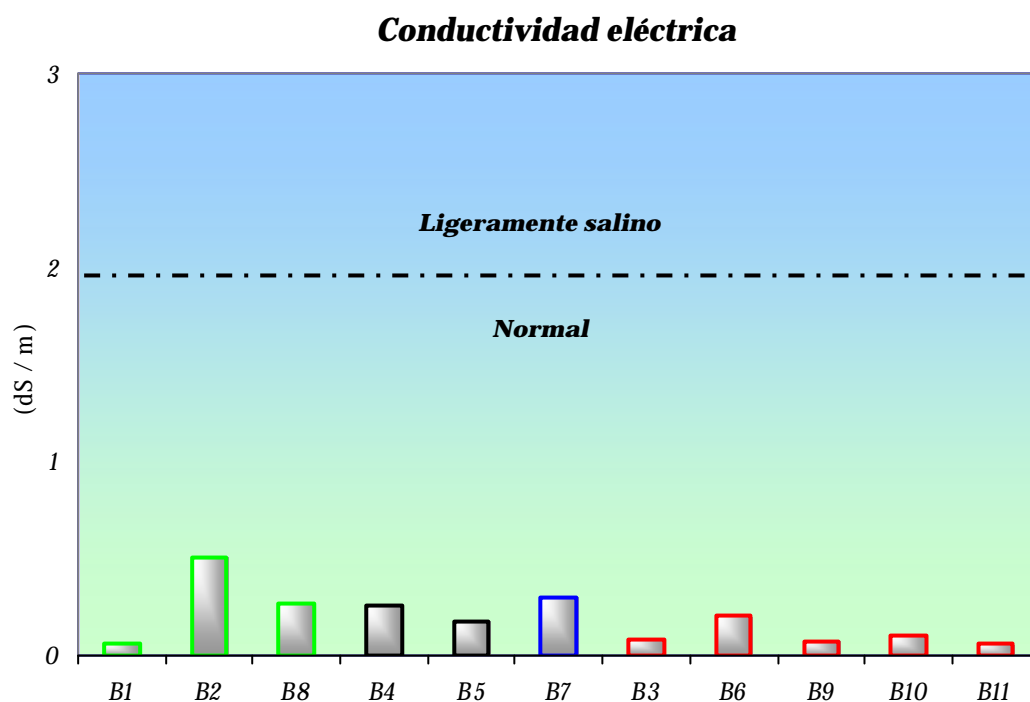


Figura 5.12. Conductividad eléctrica de las zonas de estudio.

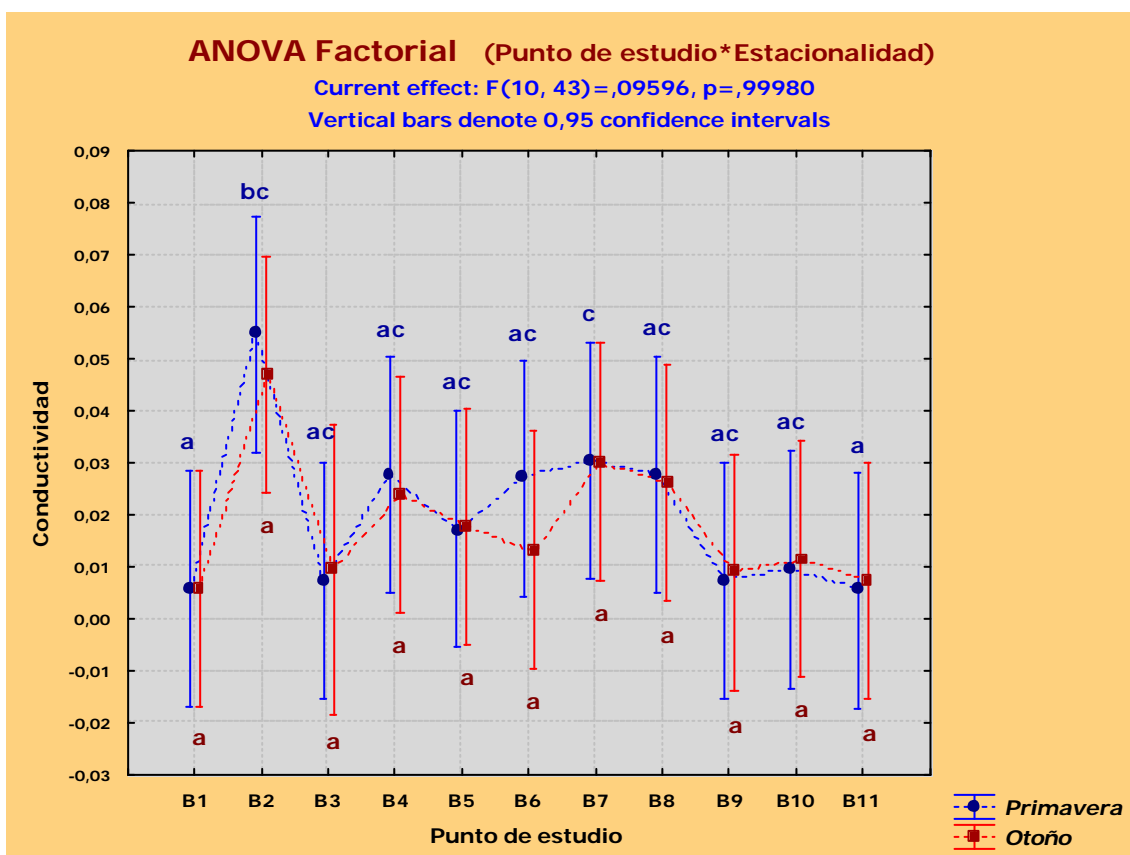


Figura 5.13. Análisis de la varianza de la conductividad del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

La CE es proporcional a la concentración de sales en la solución del suelo, esencialmente Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^{2-} (Porta *et al.*, 1999; Rhoades, 1996). Al no ser suelos salinos, la mayor cantidad de sales implica un mayor contenido en cationes y aniones en el suelo, es decir, un mayor contenido en nutrientes para el desarrollo vegetal y de los organismos del suelo. Además, en este estudio, la CE tiene una correlación positiva con el Ca y el K cambiable y la CIC de $r=0,9$ $p<0,05$, $r=0,89$ $p<0,05$, y de $r=0,91$ $p<0,05$ respectivamente (*anexo D*). Por lo tanto, los escenarios más desarrollados, los suelos, tendrán más nutrientes para las plantas, más CIC y más CE. El punto B1, el brezal, debido a su pH extremadamente ácido presenta cantidades significativas de Al en el complejo de cambio que ocupa unas posiciones que no pueden ser habilitadas para los cationes y aniones básicos relacionados con la CE disminuyendo su CE y CIC.

5.1.7. Contenido en carbono orgánico oxidable por vía húmeda.

En los resultados del carbono orgánico oxidable por vía húmeda o Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable (CO_{FO}) se puede apreciar que los suelos tienen más Materia Orgánica (MO) que las escombreras (Figura 5.14 y 5.15).

Dentro de los suelos, los puntos no alterados por las labores mineras son los que mayores porcentajes tienen, siendo el punto B2 el de mayor contenido con un 8,4% de CO_{FO} , mientras el punto B7 es el que tiene menor contenido, con el 2,4%.

Las escombreras tienen valores de CO_{FO} en un intervalo comprendido entre 0,9 y 3,9%, siendo los puntos B11 y B6 los que presentan valores más elevados.

Existe una gran variabilidad en las zonas de muestreo, sobre todo en las zonas B1, B2 y B6, y no se encuentran diferencias estacionales significativas (Figura 5.15)

Carbono orgánico fácilmente oxidable

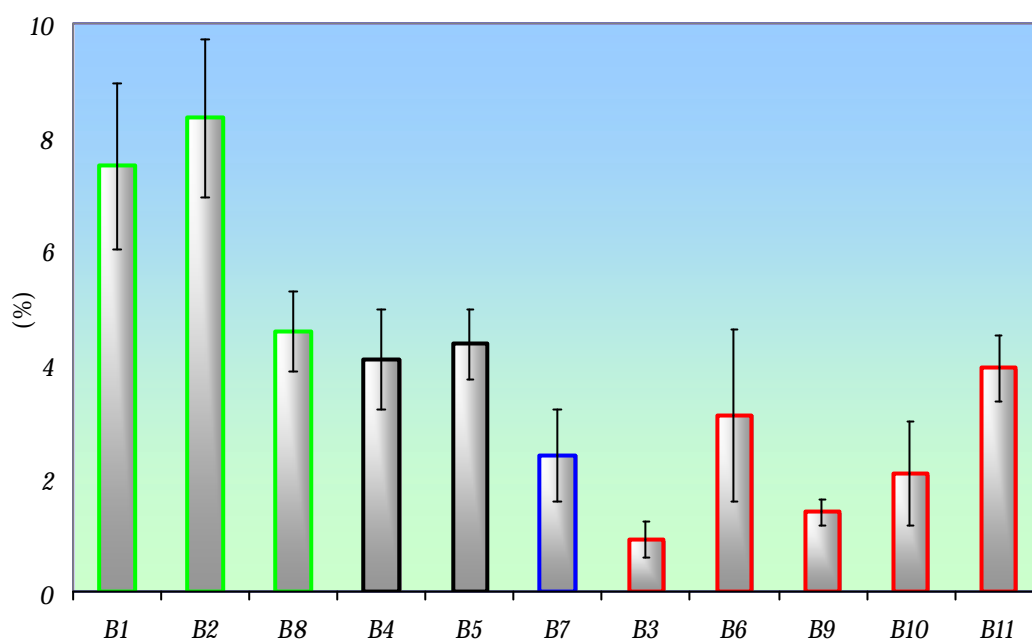


Figura 5.14. Carbono orgánico fácilmente oxidable de las zonas estudiadas.

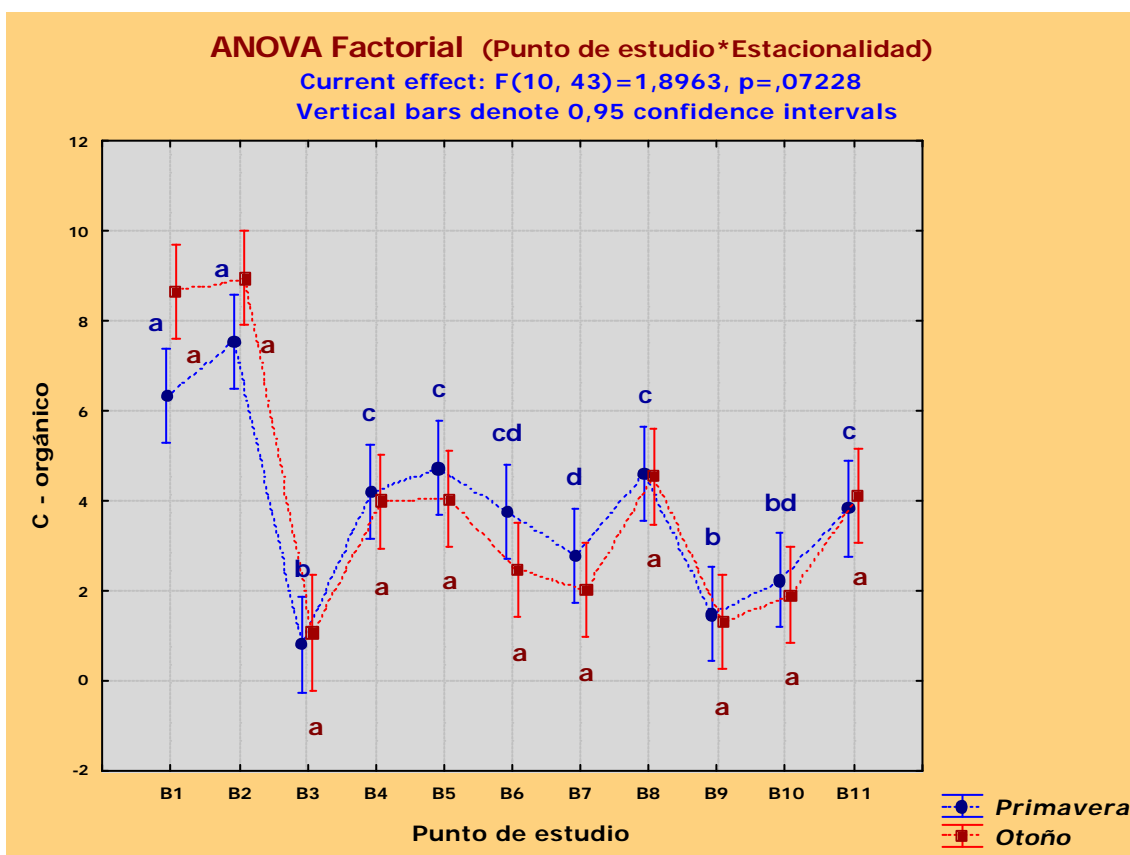


Figura 5.15. Análisis de la varianza del carbono orgánico fácilmente oxidable del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

El CO_{FO} es el C que correspondería al de los residuos de plantas, animales y microorganismos frescos y en todos los estadios de descomposición (Nelson y Sommers, 1996). Las escombreras por definición son: “la acumulación de estériles que no han sufrido procesos edafogénicos, procedentes de actividades mineras o subproductos de elaboración, clasificación, limpieza, etc.” (Arranz González, 2004). Además, implica que, generalmente, un mayor desarrollo edáfico vendrá correspondido con una mayor cantidad de MO o de CO_{FO} , de esto se deduce que las escombreras no tendrán apenas CO_{FO} . Lo anterior queda confirmado viendo que los puntos con un mayor desarrollo edáfico y una menor alteración presentan porcentajes más elevados de CO_{FO} . Aplicando este criterio, y teniendo en cuenta los errores que puede introducir la presencia de óxidos de Fe, en B9 y B3, sobrevalorando el porcentaje de CO_{FO} , se pueden clasificar las escombreras de mayor a menor desarrollo por su contenido en CO_{FO} , según la secuencia B11, B6, B10, B9 y B3.

El menor contenido en CO_{FO} del pastizal del punto B7 puede ser el resultado de varios factores. Uno de estos factores es el cambio de pH, que ha afectado a la vegetación establecida, de carácter ácido, reduciendo su crecimiento. Otro factor que influye sobre esta menor cantidad de MO, son los procesos de encharcamiento que provocan la ausencia de oxígeno e impide el crecimiento de la vegetación (Hillel, 1982). Estos periodos de encharcamiento están favorecidos por su textura franco-limosa que además ejerce un efecto negativo en la fertilidad del suelo (Porta *et al.*, 1999). Por último, el ganado provoca una degradación sobre la zona, que consiste en una salida neta de biomasa del sistema, ya que pasta en la zona pero no permanece, y en una compactación de la zona, que impide el desarrollo vegetal. Estas circunstancias son diferentes de lo que sucede en los pastizales de los puntos B4 y B8, donde el porcentaje de CO_{FO} es mayor, ya que son zonas donde descansa el ganado y aporta MO en forma de excrementos. Aun así la carga ganadera casi siempre produce una pérdida de MO y una degradación del suelo.

En el punto B6 existe una gran variabilidad debida principalmente a la inestabilidad del terreno que le infiere la pendiente del 30° y que hace variar los elementos que influyen sobre el CO_{FO} por su desplazamiento gravitacional. Uno de ellos es la influencia de los ejemplares de roble que fueron parcialmente sepultados por esta escombrera, pero que todavía siguen vivos, y que van aportando MO. Otro elemento influyente está relacionado con la hipótesis anteriormente descrita sobre los indicios de una autocombustión en esta escombrera o en escombreras superiores que podría producir una cantidad importante de productos ricos en C que no se quemarían completamente

y harían aumentar la medida del CO_{FO} (Forbes *et al.*, 2006). El último elemento es la alta proporción de óxidos de Fe encontrados que podría sobrevalorar la medida de CO_{FO} (Nelson y Sommers, 1996).

Además de la variabilidad mencionada anteriormente, debida al carácter anisótropo del suelo (García Álvarez, 1989) y de las escombreras (McGrath, 2001), en los puntos B1 y B2 existe una variabilidad de la MO, producida por la heterogeneidad en la distribución de la biomasa de las plantas, algo que está atenuado en formaciones vegetales más homogéneas, como por ejemplo el pastizal del punto B8.

5.1.8. Análisis elemental (CNS). Carbono Total (C_T), Nitrógeno Total (N_T) y Azufre Total (S_T).

En los resultados de la Figura 5.16 se aprecia que los suelos, salvo en el punto B5, tienen una relación de Carbono Orgánico Total/Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable (COT/CO_{FO}) cercana a 1. En las escombreras B9 y B10 también la relación es próxima a 1, sin embargo en el resto de tecnosoles (puntos B3, B6 y B11), la relación está por encima de 4. La ribera en la base de una escombrera (punto B5) es el único suelo con una relación alta, cercana a 5. Hay que destacar también que para la relación COT/CO_{FO} los valores han sido superiores a 1 en todos los lugares de estudio.

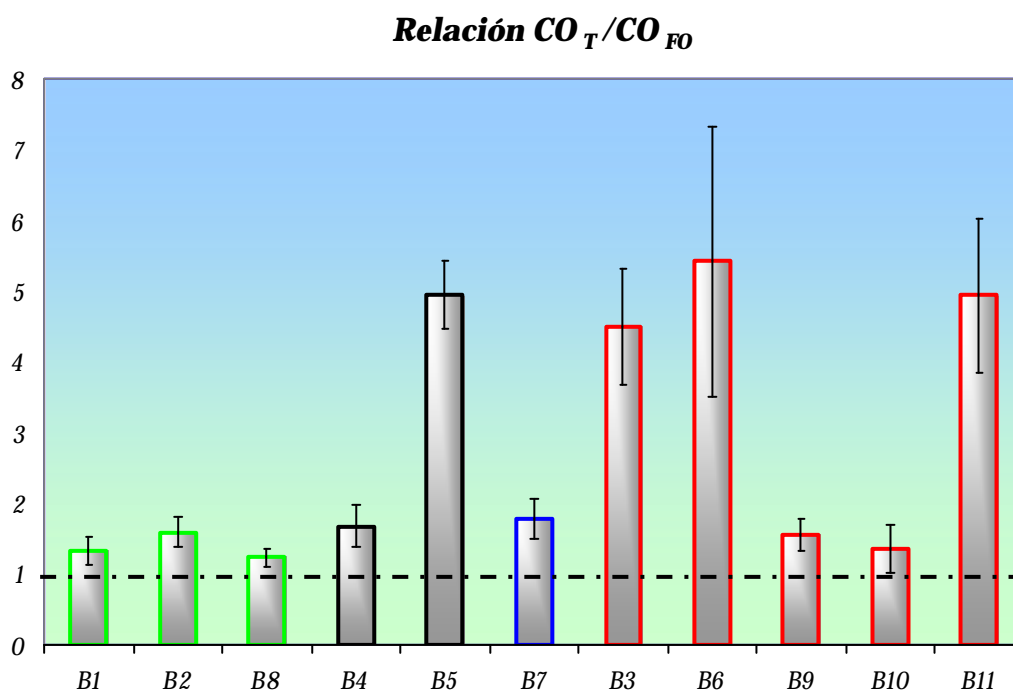


Figura 5.16. Relación COT/CO_{FO} de los escenarios estudiados.

En el contenido en N_T se puede observar que los suelos tienen valores comprendidos entre 0,2 y 0,9%, con los límites inferior y superior en los puntos B7 y B2 respectivamente, destacando también el punto B5 con un 0,6% (Figura 5.17). Las escombreras siguen dos pautas claras en lo referente al N_T : los puntos B3, B9 y B10, con valores bajos cercanos a 0,2%, y las escombreras B6 y B11, con mayores valores, entre 0,7 y 0,8% respectivamente (Figura 5.18).

No aparecen diferencias estadísticamente significativas entre los muestreos de primavera y otoño (diferencias estacionales) para el N_T (Figura 5.14).

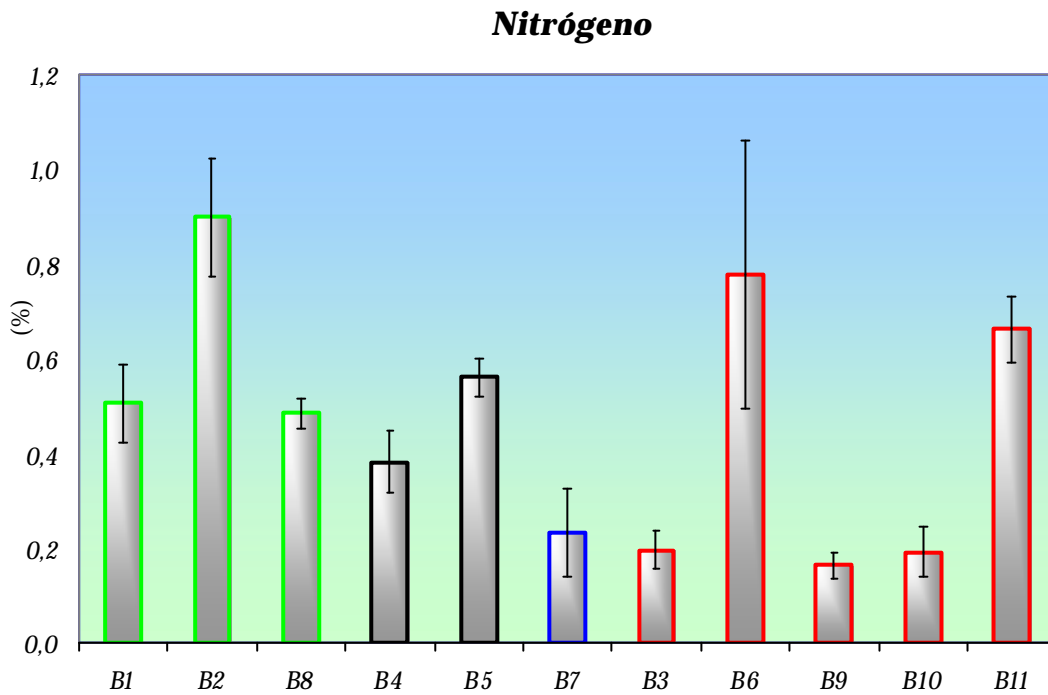


Figura 5.17. Resultados de nitrógeno total en las áreas estudiadas.

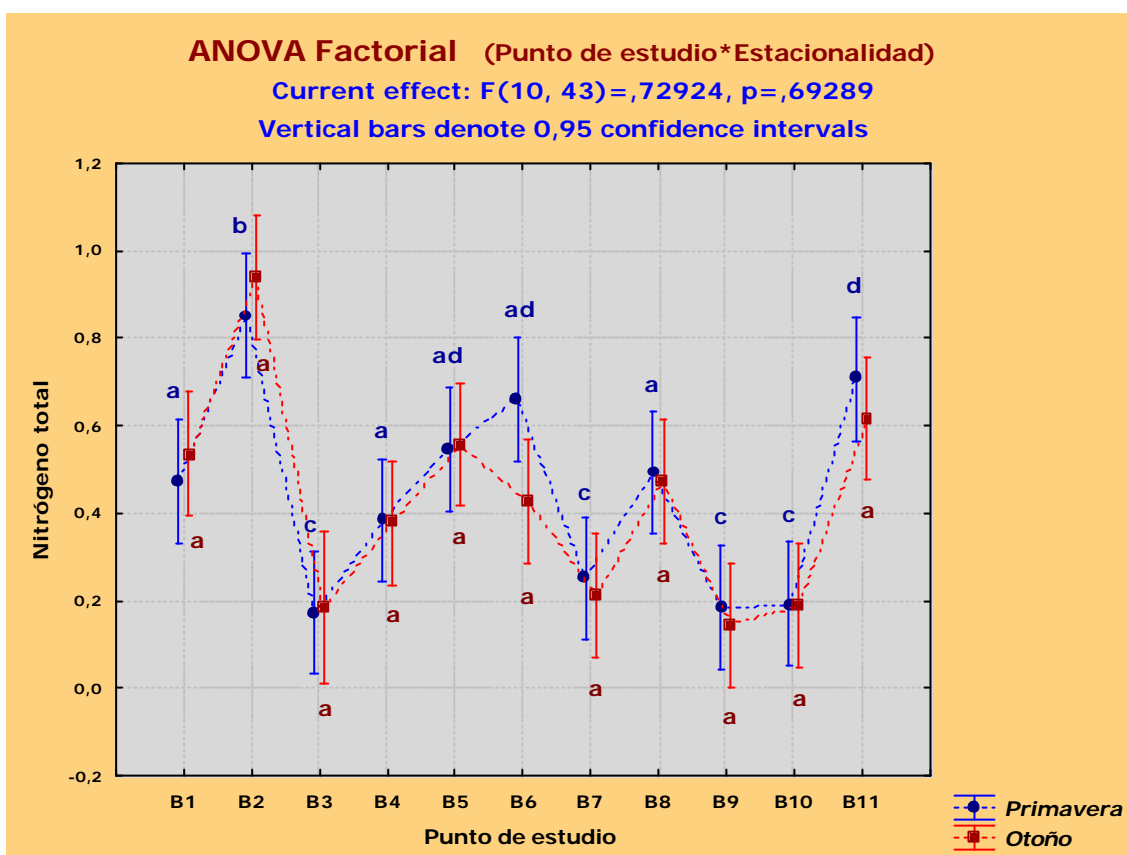


Figura 5.18. Análisis de la varianza del nitrógeno total del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

En los resultados de S_T resaltan los altos valores del suelo de ribera en el punto B5, con un 0,39% y las escombreras B6 y B11, con un contenido de 0,50 y 0,21% respectivamente (Figura 5.19). El punto B4 tiene un contenido destacable de 0,13%. Los demás escenarios estudiados presentan valores en un intervalo comprendido entre 0 y 0,1%.

Para el S_T no aparecen diferencias estadísticamente significativas entre los muestreos de primavera y otoño (diferencias estacionales) (Figura 5.20).

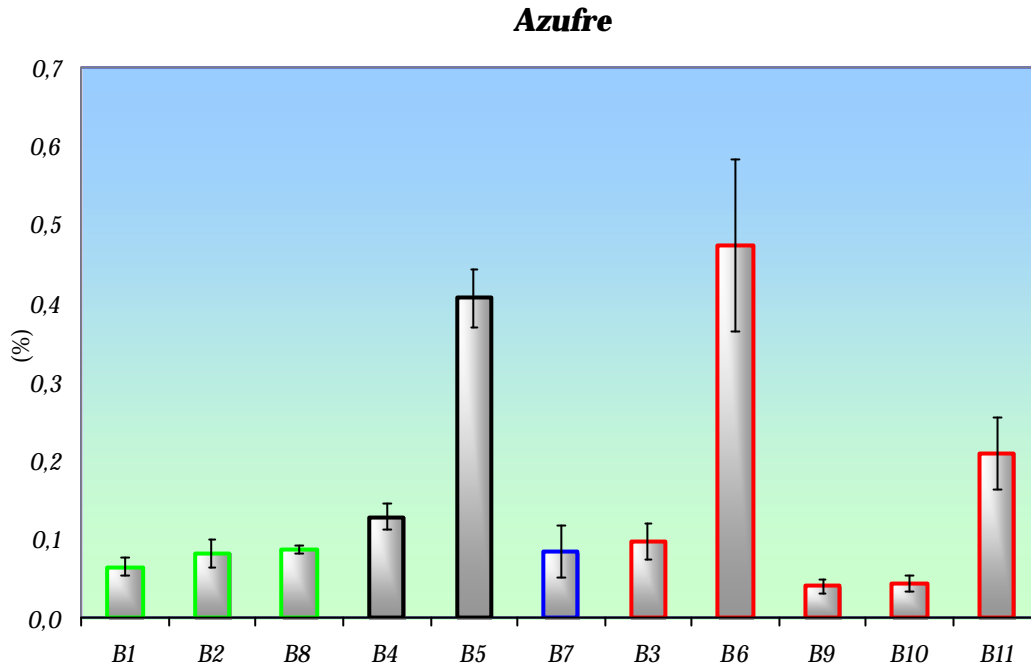


Figura 5.19. Resultados de azufre total en las zonas estudiadas.

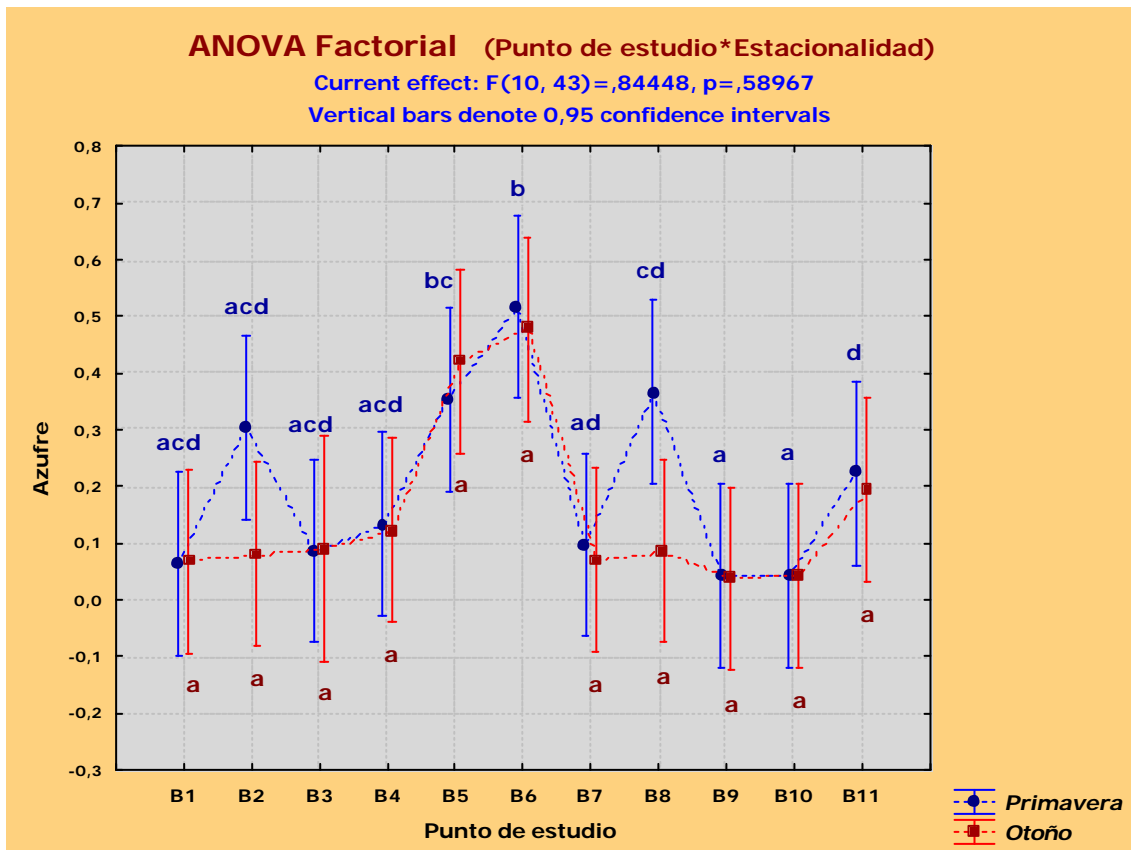


Figura 5.20. Análisis de la varianza del azufre total del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

Existe una gran variabilidad en los resultados, destacando las escombreras B3 y B6 en la relación COT/CO_{FO} y también el punto B6 en el contenido de N_T y S_T.

En la relación de COT/CO_{FO} los valores son superiores a 1 en todos los escenarios, lo que refleja que pueden existir más fracciones de C que el CO_{FO}. Los resultados cercanos a 1 en la relación COT/CO_{FO} indican que la MO es el factor que más contribuye al contenido de COT. Los resultados por encima de 2 en esta relación reflejan que además de la MO, hay otras formas de carbono que contribuyen más al COT: el Carbono Orgánico Recalcitrante (CO_R) (Forbes *et al.*, 2006) y/o el carbono elemental, geogénico o Carbono del Carbón (CC) (Ferrari *et al.*, 2002; van Zomeren y Comans, 2009; Kumpiene *et al.*, 2011). Se puede apreciar que los suelos no afectados por la minería (puntos B1, B2 y B8), junto con los pastizales de ribera de los puntos B4 y B7, tienen el CO_{FO} como principal aporte del COT. Por el contrario, el punto B5 tiene una relación alta de COT/CO_{FO} que indica que esta zona es susceptible de tener cantidades significativas de CO_R o CC. Al no encontrar indicios de carbonificación de la MO como incendios o grandes acumulaciones de MO en el Punto B5, estas cantidades de CO_R o CC posiblemente sean provenientes del carbón de una escombrera situada por encima. En las escombreras B3, B6 y B11 también existe la posibilidad de encontrar cantidades significativas de CO_R y CC, ya que sus relaciones de COT/CO_{FO} son superiores a 2.

Comparando los distintos escenarios estudiados, los suelos son los que más N_T tienen. Este procede mayoritariamente de la necromasa y se encuentra principalmente en forma de nitrógeno orgánico, o nitrógeno reducido en forma de amonio, procedente de la degradación de las proteínas que forman parte de la MO (García Álvarez, 1989). Por ello el N_T tiene una correlación positiva muy alta ($r= 0,83$ $p<0,05$) con el CO_{FO} (*anexo D*). Sin embargo, en capas poco alteradas cercanas a las capas de carbón y en las propias capas de carbón se han encontrado cantidades de N_T dentro de un intervalo comprendido entre 0,5 y 2,2% (Gong *et al.*, 1997; Karayigit *et al.*, 1997; Mastalerz y Gurba, 2001). Para la antracita de El Bierzo se han obtenido valores de 0,96% de N_T (CIUDEN, 2009). Este N del carbón se encuentra en forma de ión amonio (Gong *et al.*, 1997); fue incorporado durante la deposición de las capas y se considera no disponible para las plantas (Arranz González, 2004). Todo lo anterior explicaría el elevado porcentaje de N_T en las escombreras con bajos contenidos en CO_{FO}, como son los puntos B6 y B11. El N_T, por tanto, aparte de tener una correlación positiva alta con la MO del suelo, en escombreras de estériles de carbón, con bajos contenidos en MO, también es un indicador de la presencia de CO_R y de CC procedente del carbón. El punto B5 apunta a esta presencia de CO_R y CC, ya que su bajo contenido en MO no

corresponde con sus niveles tan altos de N_T . Por último, la escombrera B3 tiene bajos contenidos en N_T , lo que podría empezar a descartar la presencia de otra fracción de carbono que no sea la del CO_{FO} . Para afinar estas pautas detectadas habría que profundizar en el fraccionamiento del N en formas orgánicas e inorgánicas, reducidas y oxidadas y determinar en qué condiciones y fracciones del C se encuentran en los suelos no alterados, en los suelos afectados por la minería y en las escombreras con o sin carbón.

La presencia de S ha sido detectada en escombreras y suelos de zonas próximas a explotaciones de carbón normalmente asociado a sulfuros metálicos, en forma de S orgánico o procedente de los sulfatos que producen los DAM (Karayigit *et al.*, 1997; Spears *et al.*, 1999; Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002). En el caso de El Bierzo los análisis para la antracita dan como resultado un valor medio del 1,17% de S_T (CIUDEN, 2009). Además existe una correlación positiva de $r=0,86$ $p<0,05$ entre S_T y la relación COT/CO_{FO} (*anexo D*), por lo que concentraciones importantes de S podrían indicar zonas con carbón, de sulfuros metálicos o lixiviados de DAM. Por lo tanto en los puntos B5, B6 y B11 los elevados porcentajes que tienen de S_T y relaciones elevadas de COT/CO_{FO} , en comparación con los demás escenarios, indican la presencia de CO_R y de CC procedente del carbón y de sulfuros metálicos asociados a estas capas. Esto también se corrobora con las cantidades en N_T . Aunque la procedencia del C sea el carbón, la fracción del C, ya sea CO_R o CC, va a depender de los procesos de alteración que haya sufrido este carbón. Además, una incompleta combustión del carbón, producida por los incendios o la autocombustión de este combustible fósil, ayudan a la transformación de CC en CO_R (Forbes *et al.*, 2006).

El punto B4 tiene una cantidad más destacable de S_T que el resto de los escenarios, que no han sido descritos. Este punto presenta relaciones bajas en el ratio COT/CO_{FO} , por lo que estos niveles posiblemente estén asociados a aportes que llegan en arroyada del río y a sulfatos que se formen posteriormente. En este punto, en los trabajos de Herrero Barrero (2009) han cuantificado niveles medios de 350 mg/l de SO_4^{2-} para los años 2007 y 2008.

Los resultados de la relación COT/CO_{FO} , junto a los datos de N_T y S_T , sirven también para descartar el punto B3 como posible zona con C procedente del carbón, ya que sus porcentajes de S_T y N_T son muy bajos. Posiblemente el valor superior a 1 en la relación COT/CO_{FO} del punto B3 es debido a la variabilidad y los bajos porcentajes de CO_{FO} que presenta, ya que pequeñas variaciones en la evaluación de este parámetro provocan

grandes diferencias en la relación COT/CO_{FO} . Por otra parte, como se apuntaba en el análisis mineralógico, la presencia de lepidocrocita en este punto podía ser indicativo de zonas activas de DAM o zonas en las que se han producido estos drenajes. Debido a la baja cantidad de S_T , es más probable este segundo supuesto, y la capacidad de generar DAM en este punto se habría agotado, como ha ocurrido en otras escombreras de El Bierzo (Rodríguez Gómez *et al.*, 2010). En el punto B9 sucedería lo mismo ya que presenta lepidocrocita y bajas cantidades de S_T .

La variabilidad de la escombrera B6 en la relación COT/CO_{FO} y en los parámetros de N_T y S_T está condicionada, como se comentó anteriormente en la determinación del CO_{FO} , por la inestabilidad derivada de la pendiente tan elevada de la zona, que hace variar por un lado el aporte de MO de los robles que fueron semienterrados por esta escombrera, y por otro lado los materiales heredados de escombreras situadas ladera arriba y en la que se han podido producir fenómenos de autocombustión, todo esto podría propiciar un aumento de CO_{FO} y de óxidos de Fe.

Una generalización de todo lo anterior se pone de manifiesto a partir de la ordenación de las variables del análisis elemental y el COT/CO_{FO} , mediante el Análisis de Componentes Principales (ACP). La varianza explicada por los dos primeros factores es del 94% (Tabla 5.2 y Figura 5.21). Las variables de este grupo tienen una elevada correlación entre sí y el factor 1, con un 60% de la varianza explicada, está representado por todas las variables incluidas en el ACP y se sitúan en la parte negativa del eje factorial. El factor 2 explica un 34% de la varianza en un eje que enfrenta la MO (CO_{FO} y N_T) con el S_T y la relación COT/CO_{FO} . El factor 3, que explica solo el 3% de la varianza, no tiene asociaciones destacables.

La representación gráfica de los factores 1 y 2 de los puntos estudiados, delimita en el eje 1 por un lado los escenarios con C procedente del carbón (puntos B5, B6 y B11), y que llevan asociadas cantidades importantes de S_T y N_T ; por otro lado los escenarios sin carbón: las escombreras de los puntos B3, B9 y B10 y los suelos de pastizal de los puntos B4, B7 y B8 (Figura 5.22). En la parte negativa del eje 1 aparecen los puntos con contenidos más elevados de S_T y N_T como son las escombreras B6 y B11, así como el punto B5, afectado por la escombrera situada en la ladera y el suelo de robledal del punto B2. Para el factor 2, el eje diferencia los tecnosoles del resto de puntos de estudio, excepto para los puntos B5 y B7, que como se ha visto anteriormente están afectados en mayor o menor medida por las actividades mineras.

Tabla 5.2. ACP de las variables del análisis elemental y el CO_{FO} en los puntos estudiados.

Variable	Factores		
	1	2	3
CO_{FO}	-0,45	0,88	-0,11
COT	- 0,97	0,01	0,13
COT/CO_{FO}	- 0,74	- 0,64	0,16
N_T	- 0,79	0,58	0,07
S_T	- 0,83	- 0,46	-0,31
Valor propio	2,99	1,72	0,16
Varianza	0,60	0,34	0,03
Varianza acumulada	0,60	0,94	0,97

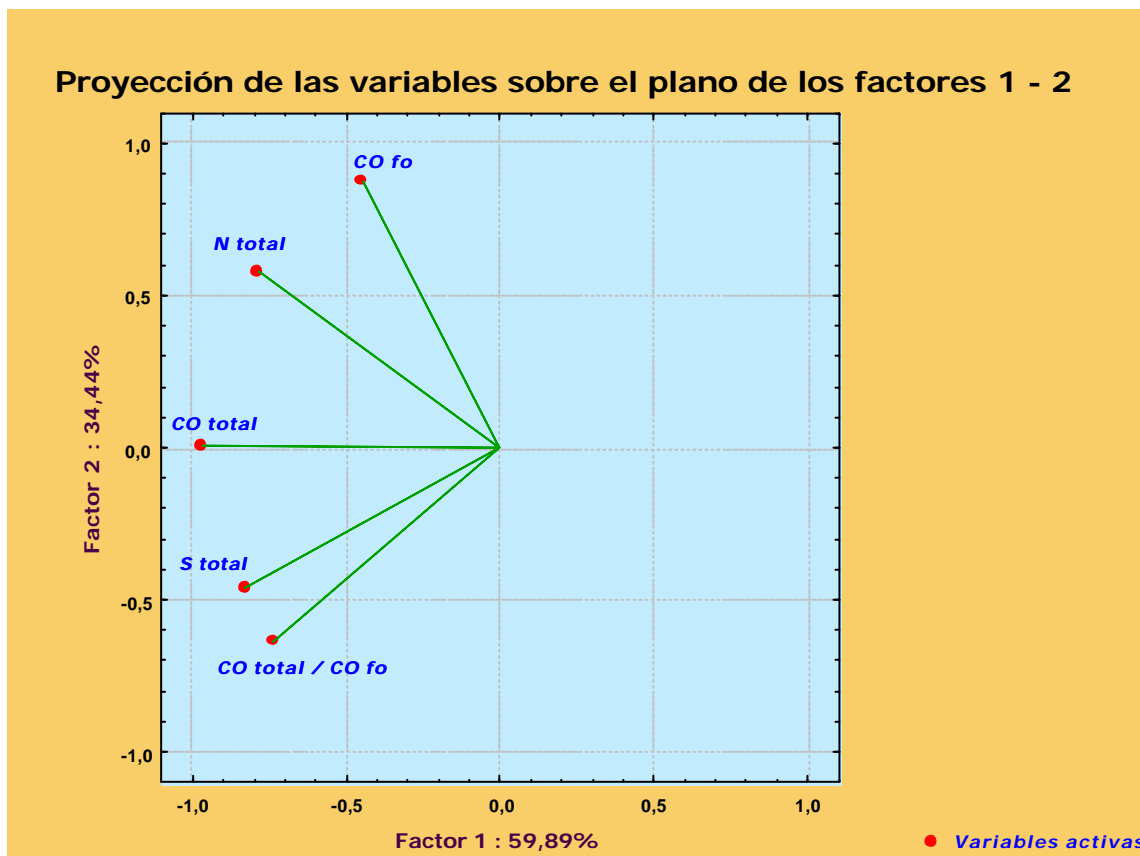


Figura 5.21. Proyección en el plano de los factores 1 y 2 del ACP de los puntos de estudio (variables del análisis elemental y el CO_{FO}).

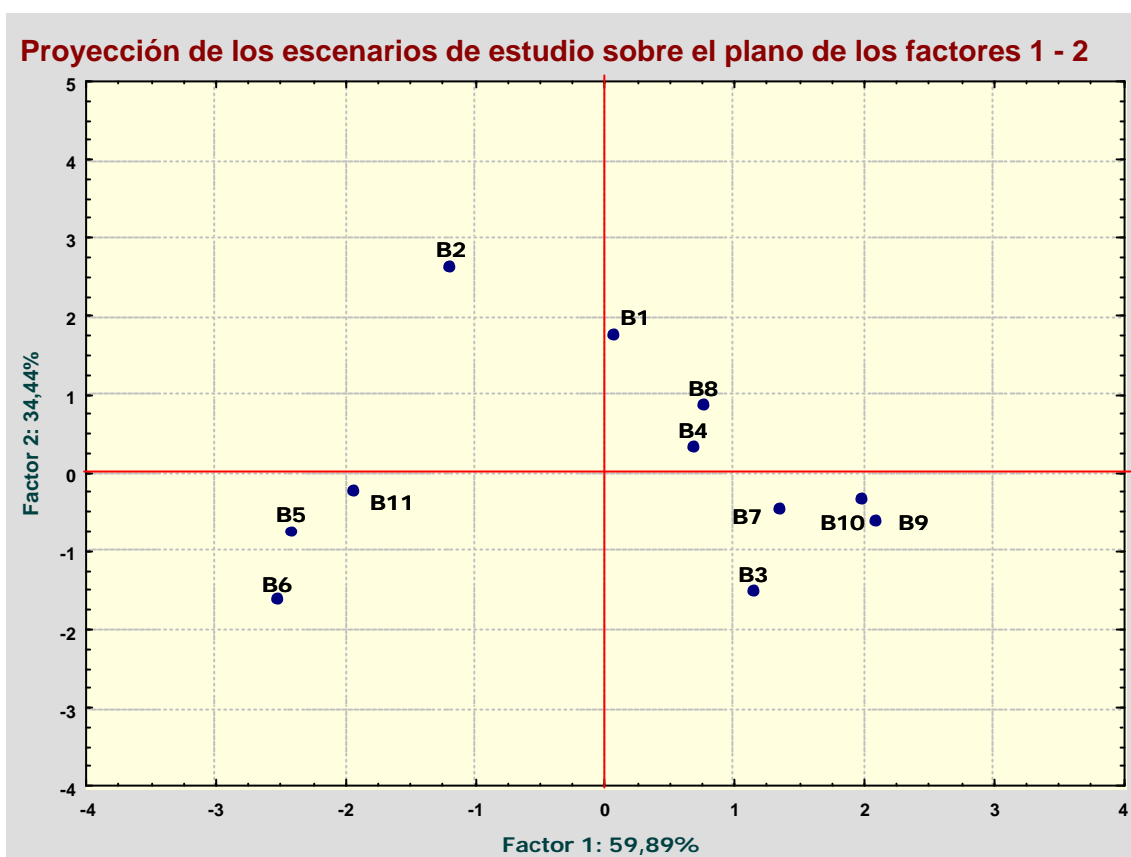


Figura 5.22. Proyección de los puntos de estudio según el factor 1 y 2 del ACP de las variables del análisis elemental y el CO_{FO} .

En la clasificación de los lugares de estudio obtenida a partir del análisis cluster, teniendo en cuenta las variables del análisis elemental y el CO_{FO} , se separan cuatro grupos que confirman de nuevo las consideraciones hechas anteriormente (Figura 5.23):

- **Los puntos B1 y B2**, que son los escenarios no afectados por las actividades mineras, con el mismo material parental, sin S_T y con altos niveles de MO y N_T .
- **Las escombreras B9 y B10, con B3**, sin presencia de C procedente del carbón con poca MO , S_T y N_T .
- **Los suelos de pastizal de los puntos B4 y B8**, junto al suelo del pastizal de ribera del punto B7, con valores intermedios entre los dos grupos anteriores.
- **Los puntos B5 y B11, junto con B6**, que son las zonas de estudio que tienen CO_R y CC procedente del carbón, caracterizados por una relación elevada de

COT/CO_{FO} y cantidades importantes de S_T de N_T, destacando este último en relación a su bajo porcentaje de CO_{FO}.

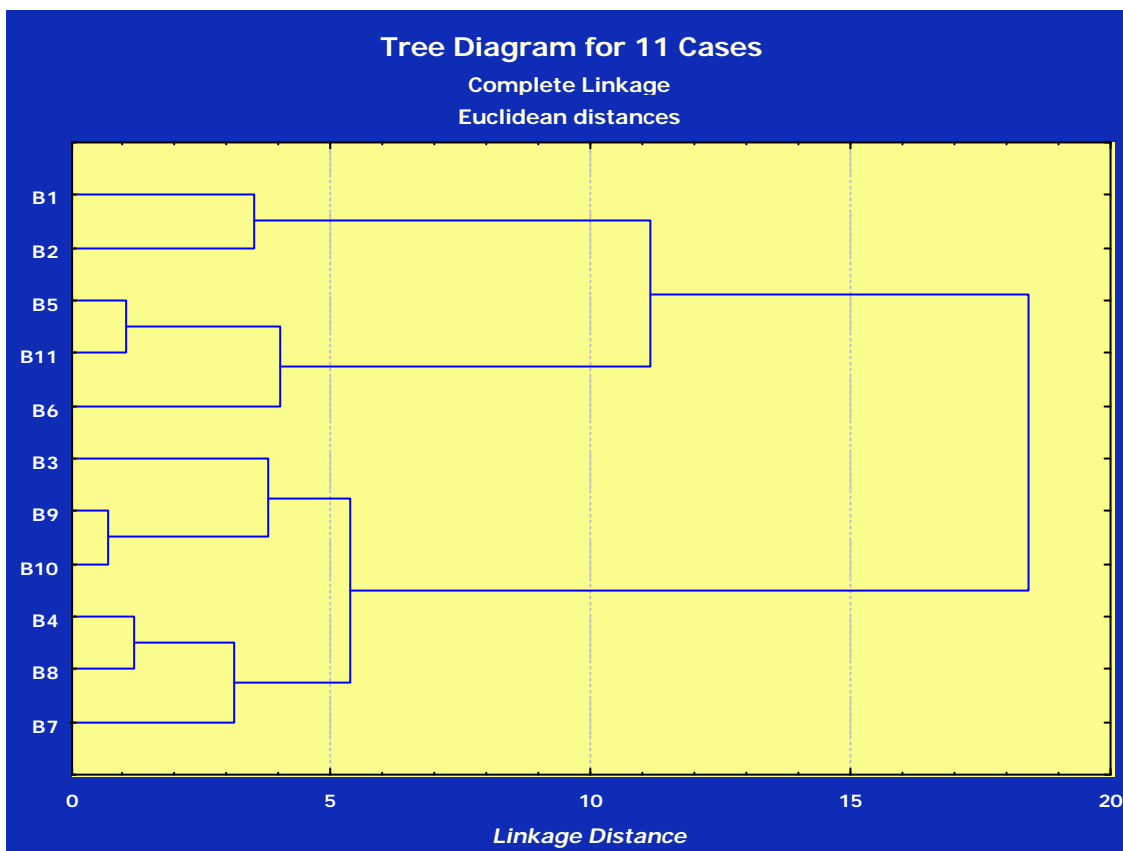


Figura 5.23. Análisis de clasificación de los puntos de estudio según las variables del análisis elemental y el CO_{FO}.

Con el análisis elemental (CNS) y el contenido en CO_{FO} en explotaciones de carbón, se puede discriminar las escombreras que tienen un contenido variable de C procedente del carbón de aquellas que no lo tienen y detectar esta procedencia en suelos. Las evidencias de esta procedencia vienen marcadas por valores superiores a 2 en la relación COT/CO_{FO}, porcentajes superiores a 0,2% en S_T y, junto a estos valores, porcentajes superiores a 0,5% en N_T para el estudio de escombreras.

Las escombreras B6 y B11 y la ribera del punto B5, tienen un contenido de C procedente del carbón, ya que recogen todas estas observaciones. Además, también ha sido detectada la presencia de carbón por análisis mineralógico y a simple vista, como es el caso del punto B11. La presencia de carbón viene indicada por un análisis conjunto de estas variables ya que, como se ve en el caso de la escombrera B3, la alta relación entre COT/CO_{FO} no implica la existencia de carbón, al tener valores bajos en S_T y N_T. La exposición a los agentes atmosféricos de este C procedente del carbón puede provocar procesos de autocombustión (Bell *et al.*, 2001; Michalski y Gray, 2001; Kuenzer *et al.*,

2007a y 2007b; Sahu, 2009; Loredó, 2010). La presencia de hematitas en estas zonas con C procedente del carbón puede ser indicativo de puntos donde se ha producido este proceso, ya que es un óxido de Fe que puede formarse a partir de la deshidratación de óxidos e hidróxidos de Fe por las altas temperaturas que se alcanzarían en esta autocombustión (Ketterings *et al.*, 2000; Lugassi *et al.*, 2010). Debido a lo anterior, en el punto B6 o en escombreras que están altitudinalmente por encima, cabe la posibilidad de que se haya producido este fenómeno.

La oxidación de los sulfuros metálicos asociados al carbón puede provocar DAM, sobre todo en escombreras, ya que son zonas más expuestas a los agentes atmosféricos (Bigham *et al.*, 1996; Gray, 1998; Rose y Cravotta, 1998; Bell *et al.*, 2001; Dang *et al.*, 2002; Murad y Rojik, 2004; Kairies *et al.*, 2005; Raymond y Oh, 2009). Cuando se producen los DAM existe una movilización de metales pesados y un enriquecimiento en sulfatos de las aguas (Tiwary, 2001). Por lo tanto el contenido en S_T puede servir para detectar zonas de recepción de DAM si van acompañadas de un análisis de elementos traza, o también zonas potenciales de génesis o donde se están generando DAM. El contenido en óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, como lepidocrocita y hematitas podría corroborar que se está produciendo este fenómeno. También la ausencia de S_T en estas escombreras con óxidos de Fe, puede ser indicativo de zonas donde se produjeron DAM y actualmente ya estarían agotadas para producir estos drenajes.

5.1.9. Contenido en carbonatos.

Los carbonatos están ausentes en todos los lugares de estudio excepto en la zona de ribera del punto B7, con unos contenidos que varían entre el 11 y el 36% (Tabla 5.3). No existen diferencias significativas entre los dos métodos empleados en su determinación, ni diferencias estadísticamente significativas desde el punto de vista estacional, en los muestreos de junio y noviembre. (Figura 5.24 y 5.25).

Tabla 5.3. Contenido en carbonatos para todas las campañas de muestreo (métodos del calcímetro de Bernard y análisis elemental).

	Calcímetro de Bernard (%)						Análisis elemental (%)					
	J06	N06	J07	N07	J08	N08	J06	N06	J07	N07	J08	N08
B1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B7	39	26	29	25	11	34	39	29	28	30	11	36
B3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B11	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0

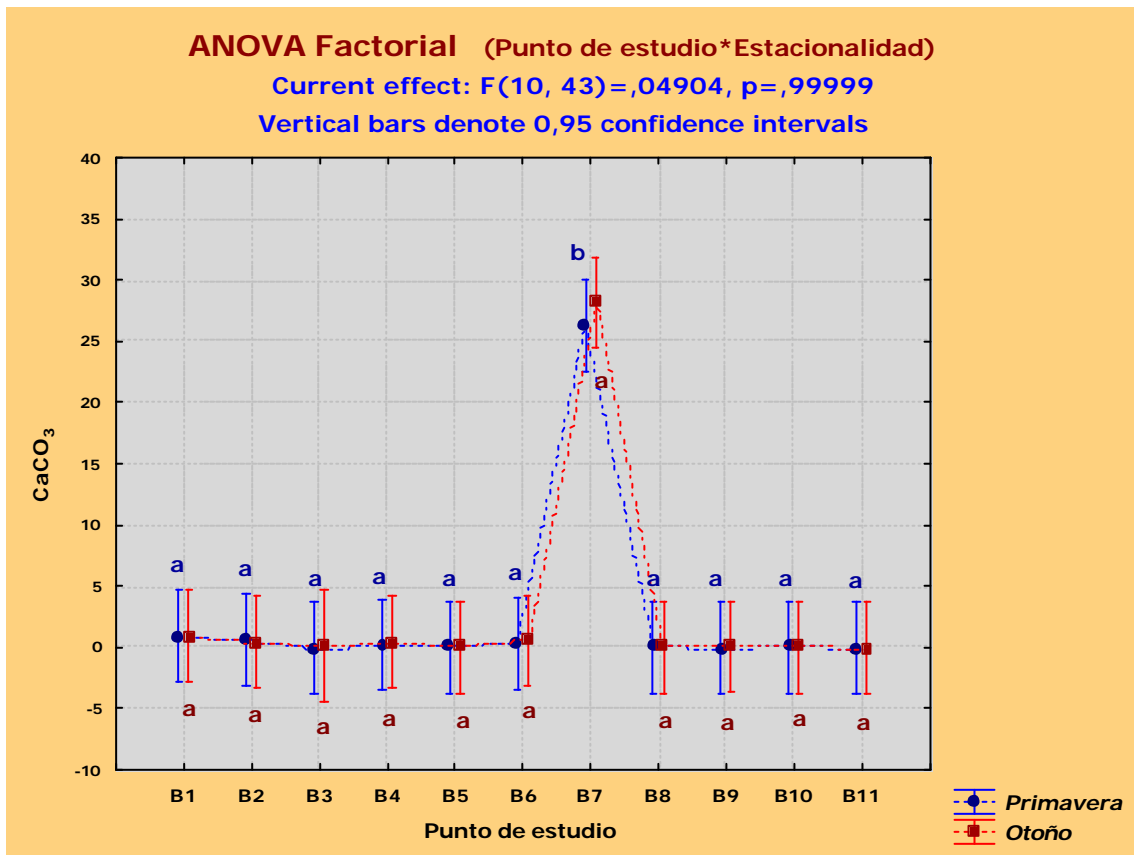


Figura 5.24. Análisis de la varianza para el carbonato cálcico del suelo, por el método del calcímetro de Bernard, en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

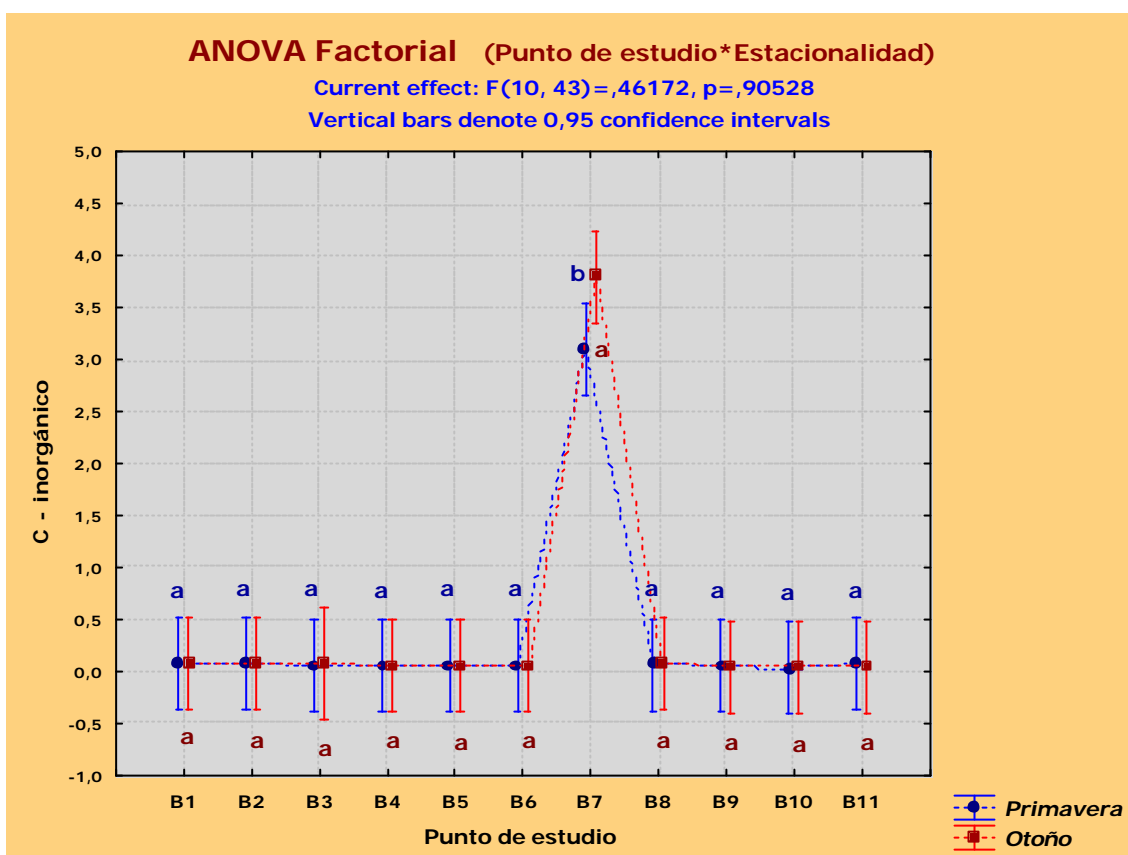


Figura 5.25. Análisis de la varianza para el carbono inorgánico del suelo, por análisis elemental, en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

Los carbonatos están ausentes en la cuenca alta del río Rodrigatos, así como en las zonas colindantes en las que están situados el resto de los lugares de estudio. Esto es debido a que los materiales de origen de estos suelos y escombreras son pizarras, areniscas, limolitas y carbón. Sin embargo, el punto B7 tiene altas concentraciones y una gran variabilidad espacial en el contenido de carbonato cálcico debido al aporte que se produce a partir del lixiviado de materiales alóctonos utilizados en la consolidación del camino que discurre cerca de este punto.

Se puede apreciar que los dos métodos son igualmente válidos para la medida de carbonatos en esta zona.

5.1.10. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y cationes de cambio.

De los resultados obtenidos para la CIC se pone en evidencia la diferencia entre suelos y escombreras, ya que los suelos tienen más CIC que las escombreras (Figura 5.26 y 5.27). En los suelos los valores oscilan entre 6,2 y 18,6 cmol(+)kg⁻¹ para el brezal (punto B1) y el robledal (punto B2) respectivamente. Los resultados obtenidos para las escombreras varían entre 3,3 cmol(+)kg⁻¹ de la escombrera B3 y 7 cmol(+)kg⁻¹ de la B11.

Si se compara la cantidad de MO con la CIC se observa que, como norma general, a mayor contenido de MO, mayor es la CIC. Esto no ocurre en los puntos B1, B5 y B7.

En la Figura 5.26 también se observa que la CIC aportada por MO, es mayor en los suelos que en las escombreras.

El análisis de la varianza, teniendo en cuenta la estacionalidad, no ha puesto de manifiesto diferencias estadísticamente significativas (Figura 5.27).

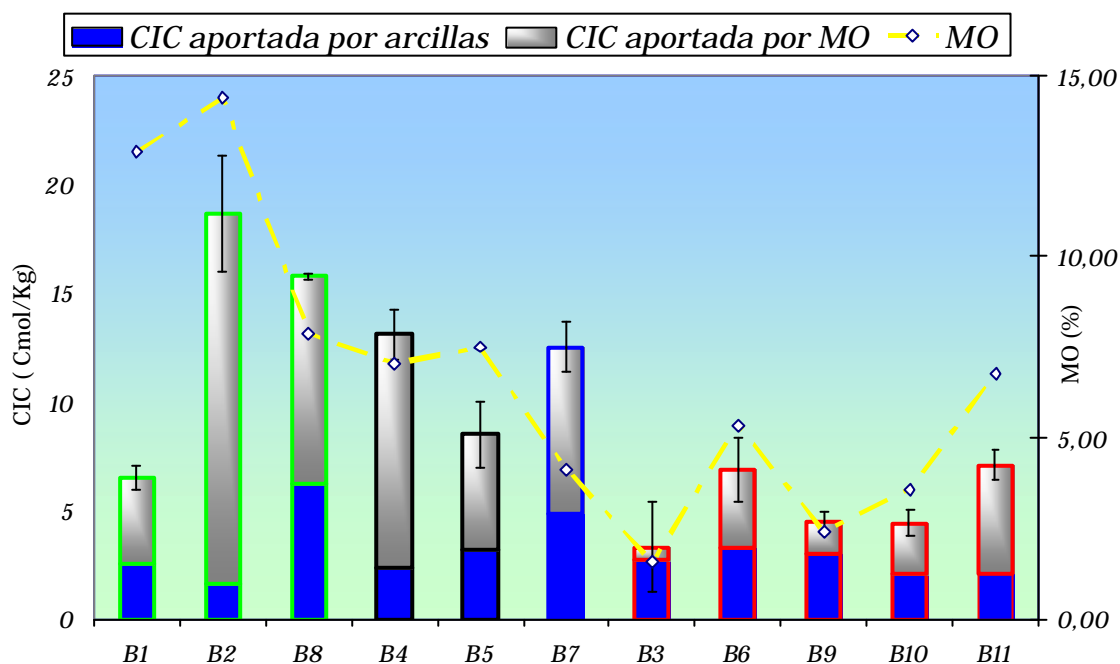


Figura 5.26. CIC total de las zonas estudiadas, y la aportación que hacen las arcillas y la MO.

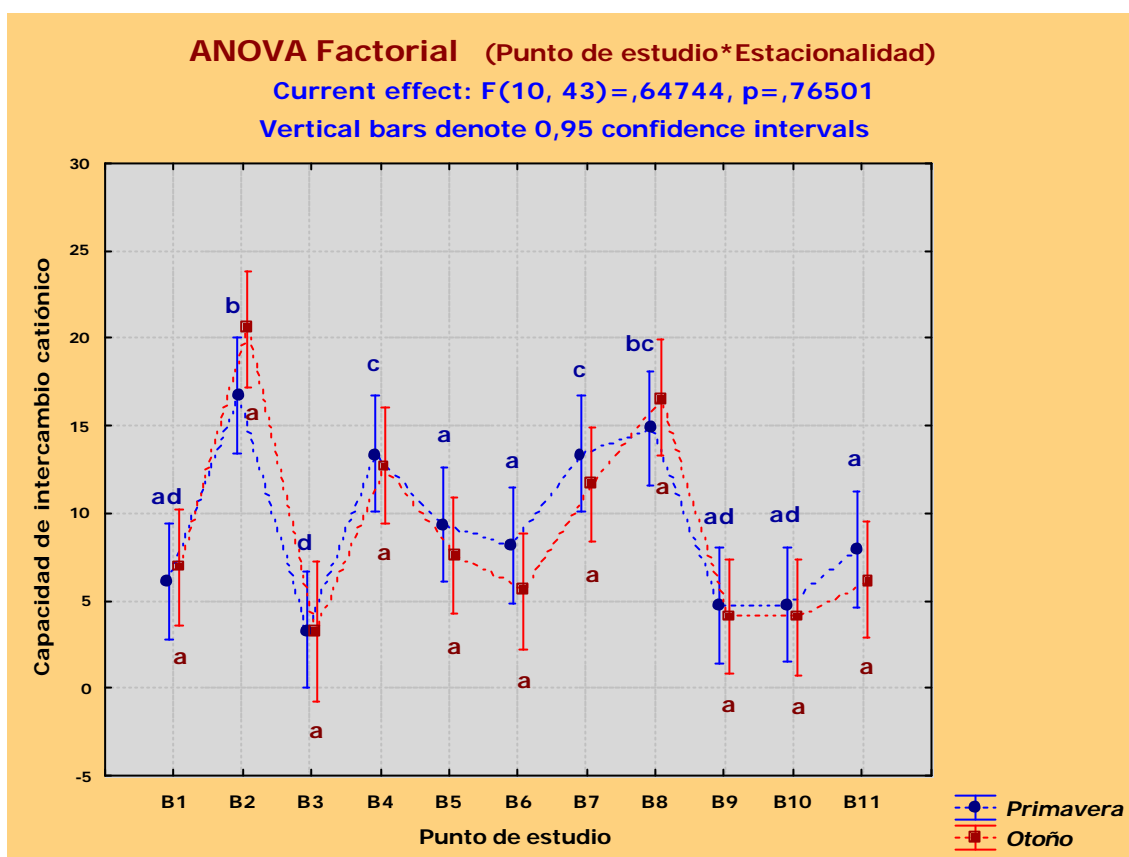


Figura 5.27. Análisis de la varianza para la capacidad de intercambio catiónico del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

La CIC refleja las cargas que se encuentran en las arcillas, en la MO y en los óxidos e hidróxidos, principalmente de Fe, Al y Mn, y es dependiente del pH (Summer y Miller, 1996). La CIC de estos constituyentes depende del pH, ya que cambia la superficie de carga y dichos constituyentes pueden comportarse como receptores aniónicos o catiónicos dependiendo de la cantidad de protones que adsorban, por lo que se comportan como sustancias anfóteras (Kaires *et al.*, 2005). El Punto Isoeléctrico (PI) marca el punto de pH donde la suma de cargas es 0; por encima de este valor de pH se comportan como receptores catiónicos y por debajo de él como receptores aniónicos. Cuanto más alejados estén los componentes de su PI, más capacidad de adsorción tienen (HSU, 1989; Bowden *et al.*, 1977 en Schwertmann y Taylor, 1989). El PI para los diferentes elementos se encuentra recogido en la Tabla 5.4, además de sus CIC.

Tabla 5.4. Capacidades de intercambio catiónico y punto isoeléctrico de materiales que influyen en la CIC total.

Material	CIC (cmol (+) kg ⁻¹)	Referencias	PI (pH)	Referencias
MO	100-300	<i>Porta et al., 1989</i>	2	<i>Zelazny et al., 1996</i>
Óxidos de Fe	5-20	<i>Schwertmann y Taylor, 1989</i>	7-9	<i>Schwertmann y Taylor, 1989</i>
Óxidos de Al	5-20	<i>HSU, 1989</i>	8-9	<i>HSU, 1989</i>
Óxidos de Mn	6-24	<i>Mc Kenzie, 1989</i>	1-3	<i>Tan et al., 2008</i>
Illita	20-40	<i>Fanning et al., 1989</i>	3,5	<i>Vejsada et al., 2005</i>
Clorita	10-40	<i>Barnhisel y Bertsch, 1989</i>	4,7	<i>Álvarez Silva et al., 2010</i>
Caolinita	1	<i>Dixon, 1989</i>	4,6	<i>Zelazny et al., 1996</i>

Teniendo en cuenta el comportamiento de la CIC, explicado anteriormente, se observa que, en general, los escenarios estudiados tienen mayor CIC cuanto mayor es el contenido de MO. De hecho existe una correlación positiva alta ($r=0,61$ $p<0,05$) entre la CIC y la MO. La CIC confiere a los suelos propiedades que benefician tanto el desarrollo de la vegetación como a las comunidades de organismos edáficos, por eso los suelos suelen tener más CIC que las escombreras. En algunos casos, como los de los puntos B1 y B5, la CIC es menor de la que cabría esperar por su contenido en MO. Esto es debido a su bajo pH, que satura las cargas negativas de la MO con protones (H^+) y reduce consecuentemente la CIC de la MO. Como se vio anteriormente el pH en estos puntos es consecuencia de la degradación que ha provocado el abandono de los pastos, la presencia de Al en el complejo de cambio, y que queda representado por el brezal en el punto B1. En el punto B5 la degradación ha sido provocada por la escombrera próxima a esta zona. Las escombreras, al tener también un pH ácido, como se vio anteriormente, debido a la exposición de sus materiales les ocurre algo parecido. En este caso, además, son las arcillas las que más contribuyen a la CIC.

Finalmente en el punto B7 ocurre el fenómeno contrario. Debido a su elevado pH la MO tiene mayor CIC, ya que existe una menor cantidad de H^+ ocupando las cargas superficiales.

Si comparamos el pH de los puntos estudiados y el PI de los óxidos e hidróxidos, se aprecia como pauta general que los únicos que tienen una contribución a la CIC son los óxidos de Mn, ya que su PI está por debajo de todos los valores de pH registrados. Sin embargo, hay que resaltar que dichos óxidos, como se verá más adelante, solo existen en concentraciones destacables en el punto B4 (Figura 5.19). Como en los resultados

presentados en la Figura 5.28 no se ha tenido en cuenta la intervención de los óxidos de Mn, por las dificultades para establecer su CIC en función del pH, su participación en el punto B4 queda incluida en la aportación de la MO.

Si se analiza la contribución de los cationes cambiables dentro del complejo de cambio, se observan diferentes pautas en relación al pH en los puntos de estudio (Figura 5.16):

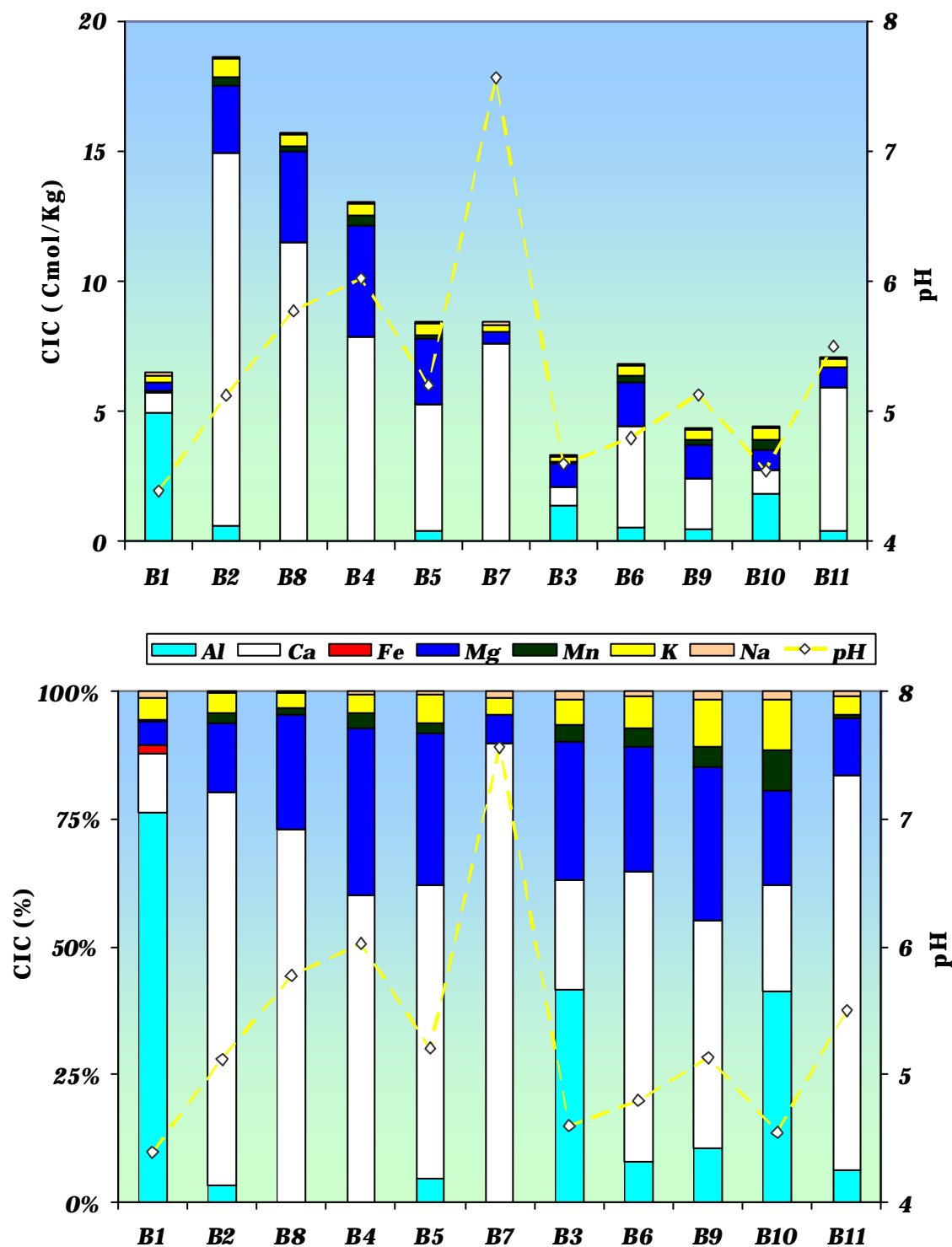
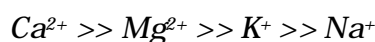


Figura 5.28. Cationes de cambio de la CIC en porcentaje y en Cmol/Kg. de las zonas estudiadas.

- El Fe solo aparece en el punto B1, que tiene un pH de 4,4.
- El Al disminuye según aumenta el pH, llegando a desaparecer por encima de pH 5,5. Está presente principalmente en todas las escombreras y en los puntos B1, B2 y B5, siendo el principal catión de cambio por debajo de pH 4,5. Destaca la concentración del 80% de Al en el complejo de cambio en el punto B1.
- El Ca, por lo general, aumenta su contribución cuando aumenta el pH, siendo por encima de pH 4,5 el principal catión de cambio.
- El Mg por encima de pH 4,5 es el segundo catión en el complejo de cambio seguido del K, Mn y el Na. El Mn aparece en todos los puntos excepto en el B7.

Los resultados de cationes de cambio reflejan una pauta general respecto a su contribución al complejo de cambio que coincide con lo que sucede en muchos suelos. La secuencia sería:



Esta pauta se cumple mayoritariamente en suelos que tienen un pH mayor de 5,5 (Porta *et al.*, 1999; Summer y Miller, 1996). En estos suelos el Ca^{2+} es el catión más importante dentro de la CIC y tiene una correlación positiva muy alta con esta ($r= 0,97$ $p<0,05$) (*anexo D*).

Con respecto al Al y sus formas hidroxiladas, en los suelos con $pH<5,5$ comienzan a estar presentes en su solución, y su concentración va en aumento conforme disminuye el pH de 5,0 a 4,2 (Cardona, 2001). Existe una correlación negativa entre el pH y el Al del complejo de cambio ($r= -0,58$ $p<0,05$). Estas formas de Al desplazan a los cationes básicos del complejo de cambio, disminuyendo la capacidad nutricional del suelo/substrato, y pudiendo llegar a producirse toxicidad por la presencia de Al en la solución del suelo (Thomas, 1996), como puede estar ocurriendo en los puntos B1, B5 y en todas las escombreras. La toxicidad del Al se reduce en presencia de MO, que retira este elemento de la solución del suelo y disminuye la hidrólisis generadora de acidez (Cardona, 2001).

En condiciones de extrema acidez se produce también la disolución de otras fases del suelo, como es el caso de los oxihidróxidos de Fe, que comienzan a estar solubles a un pH de 3,8 (Loeppert e Inskeep, 1996), aunque en el punto B1 aparece a un pH de 4,4. En estas condiciones el Fe libre está disponible para ocupar posiciones de cambio

El Mn es un elemento esencial para las plantas (Gambrell, 1996), pero también existe la posibilidad de que produzca toxicidad si la concentración de este elemento supera un determinado umbral y está disponible para las plantas. En la mayoría de los lugares estudiados, salvo en el punto B7, la concentración de Mn podría plantear problemas de toxicidad.

En el ACP para la CIC, la ordenación de las variables de pH, CE, porcentaje de sodio intercambiable (ESP) y cationes de cambio, se ajustan a las consideraciones hechas anteriormente. Para el factor 1, que explica el 46% de la varianza, existe una agrupación de las variables en el extremo del eje que incluye al Ca, CE, K, Mg, Mn y pH, y mientras que en el otro extremo se sitúan Al y Fe (Tabla 5.5 y Figura 5.29). En este factor 1 los puntos de estudio se distribuyen uniformemente a lo largo de los ejes, siendo los puntos B2, B4 y B8 en el lado negativo y B1, en el lado positivo los que más contribuyen a esta agrupación (Figura 5.30).

Por otra parte en el factor 2, existe una agrupación del pH, Na, ESP en el sector positivo y en el negativo con el Mn, que explica el 25% de la varianza. Esta asociación del componente 2 se produce por la contribución del punto B7 en el análisis factorial, principalmente, por lo que no es significativo para los demás puntos, como se observa en la Figura 5.30.

Por último, en el factor 3, que explica el 14% de la varianza, se repite la asociación negativa del Mg con el Fe y con el Al.

Tabla 5.5. ACP de los cationes cambiabiles, pH y CE en los puntos de estudio.

Variable	Factores		
	1	2	3
CE	-0,89	0,02	0,37
pH	-0,51	0,81	0,03
ESP	0,47	0,65	-0,24
Ca camb	-0,89	0,15	0,33
Mg camb	-0,76	-0,40	-0,93
K camb	-0,82	-0,047	0,29
Na camb	-0,24	0,92	0,19
Mn camb	-0,55	-0,60	0,21
Al camb	0,75	-0,22	0,57
Fe camb	0,58	-0,07	0,76
Valor propio	4,59	2,29	1,93
Varianza	0,46	0,25	0,14
Varianza acumulada	0,46	0,71	0,85

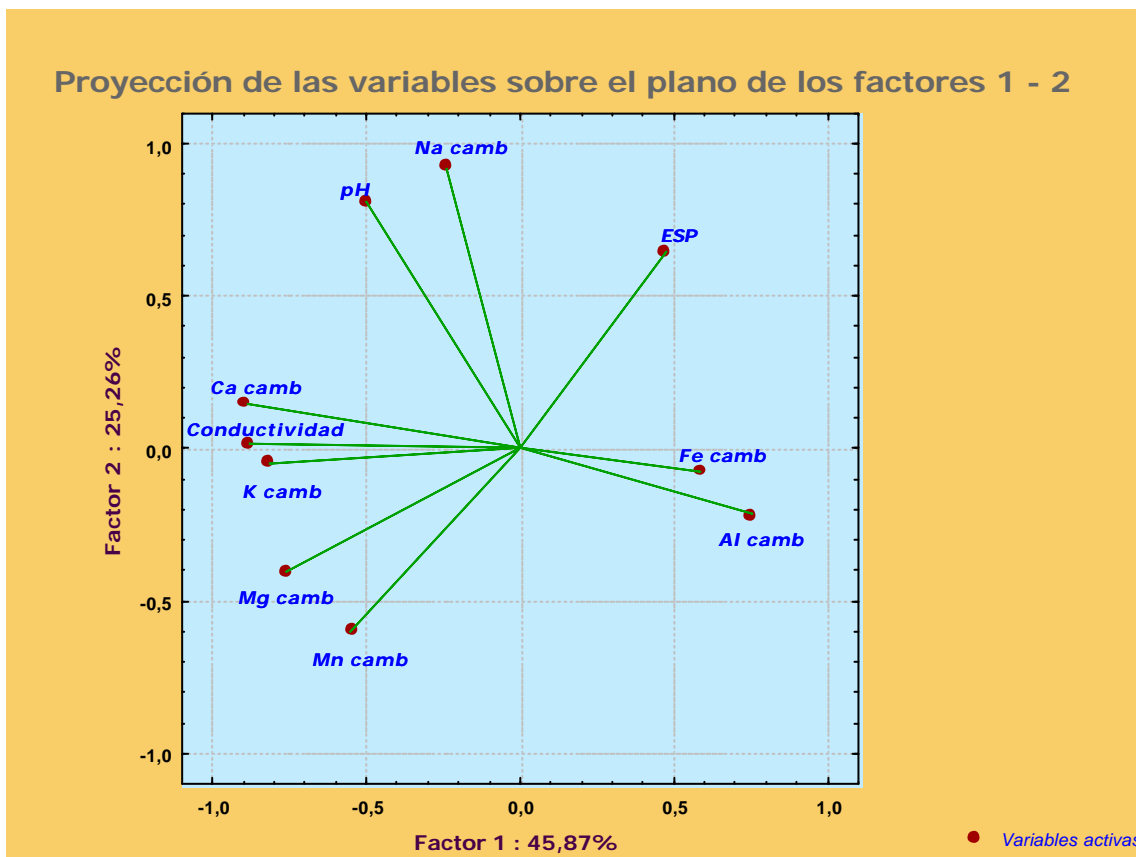


Figura 5.29. Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de los cationes cambiabiles, pH y CE de los puntos de estudio.

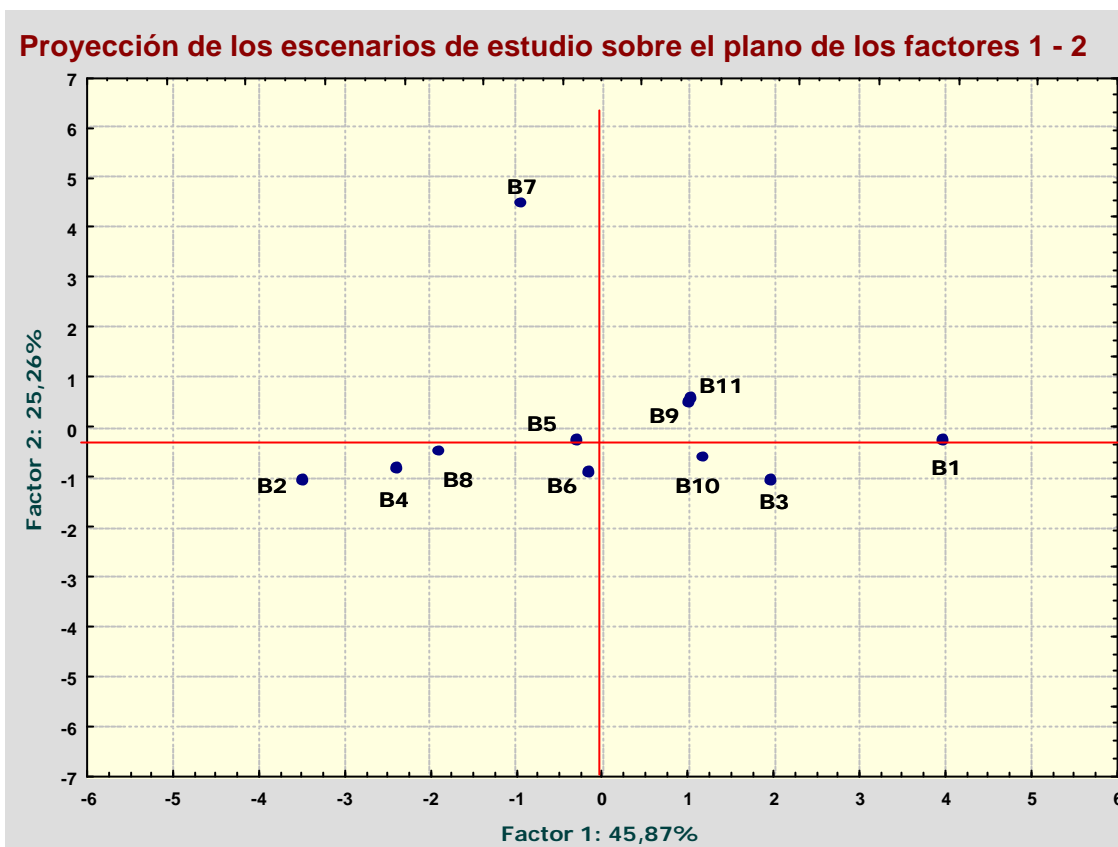


Figura 5.30. Representación gráfica de los puntos de estudio según el factor 1 y 2 del ACP de los cationes cambiables, pH y CE.

En el análisis de clasificación de los puntos de estudio, teniendo en cuenta las variables utilizadas en el ACP, se observa que las agregaciones se producen siguiendo una pauta similar a la que se ha obtenido mediante el ACP. Los escenarios de estudio se agrupan dentro de dos grupos (Figura 5.31):

- Los Puntos B2, B4, B7 y B8, son los que tienen la mayor CIC, mayor contenido en Ca cambiante y pH más elevado. En este grupo se diferencia el punto B2, el roblechal, ya que es el que más CIC tiene, al ser el suelo más evolucionado.
- Grupo formado por los puntos que tienen un pH por debajo de 5,5, con Al en el complejo de cambio y baja CIC. Este último grupo además se divide en tres subgrupos que se diferencian por su CIC y su cantidad de Al de cambio y su pH. Así, aparece un grupo con los puntos B5, B11 y B6, con el pH y CIC más elevados y menos Al en el complejo de cambio, otro formado por B3, B9 y B10, con menor pH, CIC y más Al cambiante que el grupo anterior, y por último estaría el

punto B1, con el mayor contenido en Al cambiante y menor pH, donde llega a aparecer el Fe en el complejo de cambio.

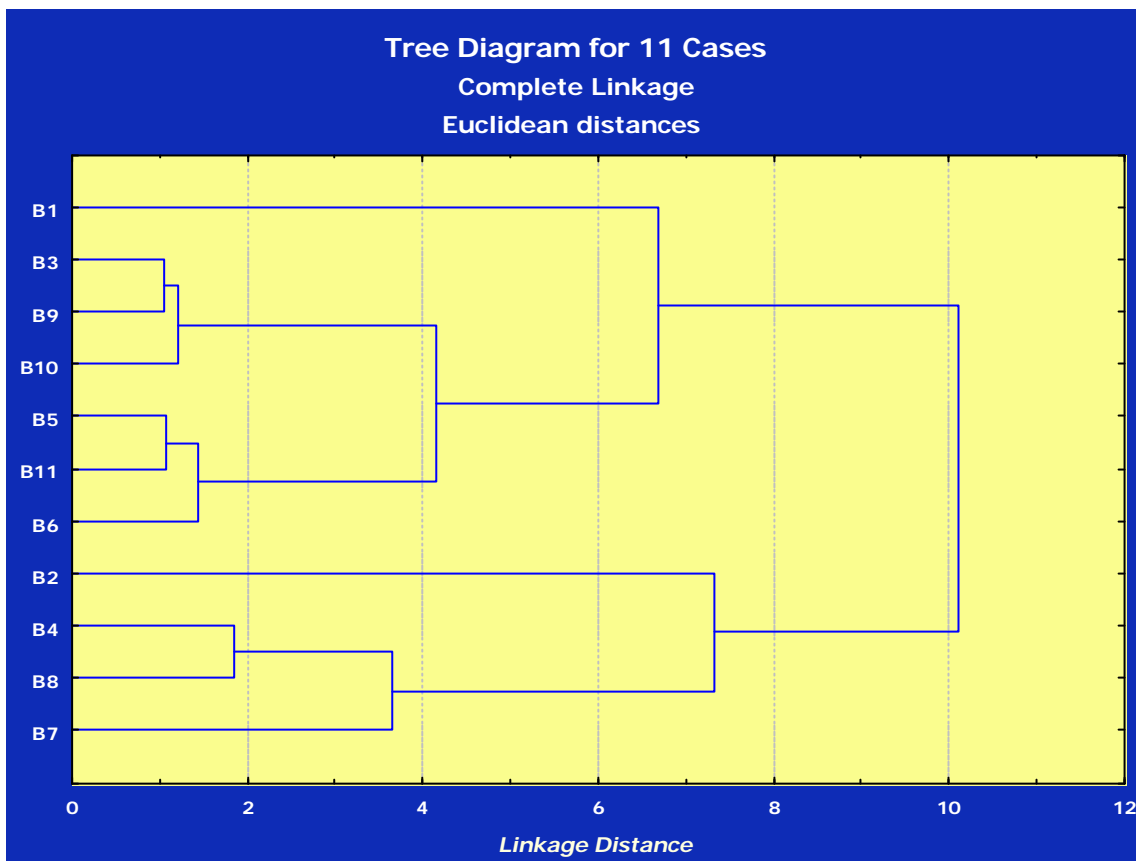


Figura 5.31. Análisis de clasificación de los puntos de estudio según la CIC, los cationes de cambio, el pH y la conductividad.

El análisis de clasificación, en resumen, separa suelos de escombreras a partir de las variables relacionadas con CIC, y discrimina entre los grupos que presentan mejores condiciones para el desarrollo vegetal y de las comunidades de organismos edáficos. Existen dos excepciones el punto B1 y B5. Estos dos puntos están sometidos a procesos de degradación, el punto B1 debido al abandono de los pastos, y el punto B5 inducido por la escombrera que tiene altitudinalmente por encima.

5.1.11. Óxidos de Fe, Al y Mn.

En este apartado se presentan los resultados de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, Al y Mn extraídos con ditionito-citrato sódico y oxalato amónico, así como la relación que existe entre las dos formas de extracción para el caso del Fe.

a) Fe.

El Fe extraído con ditionito-citrato sódico (Fe_d), o Fe total, incluye a los óxidos cristalinos y amorfos (Birkelnad *et al.*, 1989 en USDA, 1995; Loeppert e Inskeep, 1996). La fracción de Fe_o representa principalmente a la ferrihidrita (Schwertmann *et al.*, 1982; Smith, 1994 en Acevedo-Sandoval *et al.*, 2004; Loeppert e Inskeep, 1996). Los óxidos cristalinos están representados por la diferencia entre Fe_d y Fe_o .

En los suelos, los óxidos cristalinos fluctúan entre 1 y 1,7 %, excepto en el punto B7 que no tiene (Figura 5.31 y 5.32). Las escombreras B3, B6 y B9 presentan las cantidades más elevadas de Fe_d-Fe_o , llegando al 2,2 % en el punto B6. Sin embargo las otras dos escombreras (puntos B10 y B11) presentan porcentajes más bajos, 1,3 y 0,8% respectivamente.

En los suelos existe más Fe extraído con oxalato (Fe_o) que en las escombreras, con porcentajes que superan las cantidades de óxidos cristalinos (Figura 5.31 y 5.33). Además, destaca la alta concentración encontrada en los puntos B4 y B7, cercana al 1,2%. También los suelos tienen proporciones más altas de Fe_d/Fe_o que las escombreras. Dentro de estas presentan relaciones similares de Fe_d/Fe_o donde los puntos B6 y B11 son los que tienen las relaciones más elevadas.

En el análisis de la varianza no se han obtenido diferencias estadísticamente significativas desde el punto de vista de la estacionalidad, salvo para los óxidos libres de Fe en el punto B4, que presentan diferencias significativas entre los muestreos de primavera, que presentan cantidades mayores, y los de otoño (Figura 5.32 y 5.33).

Fe en óxidos

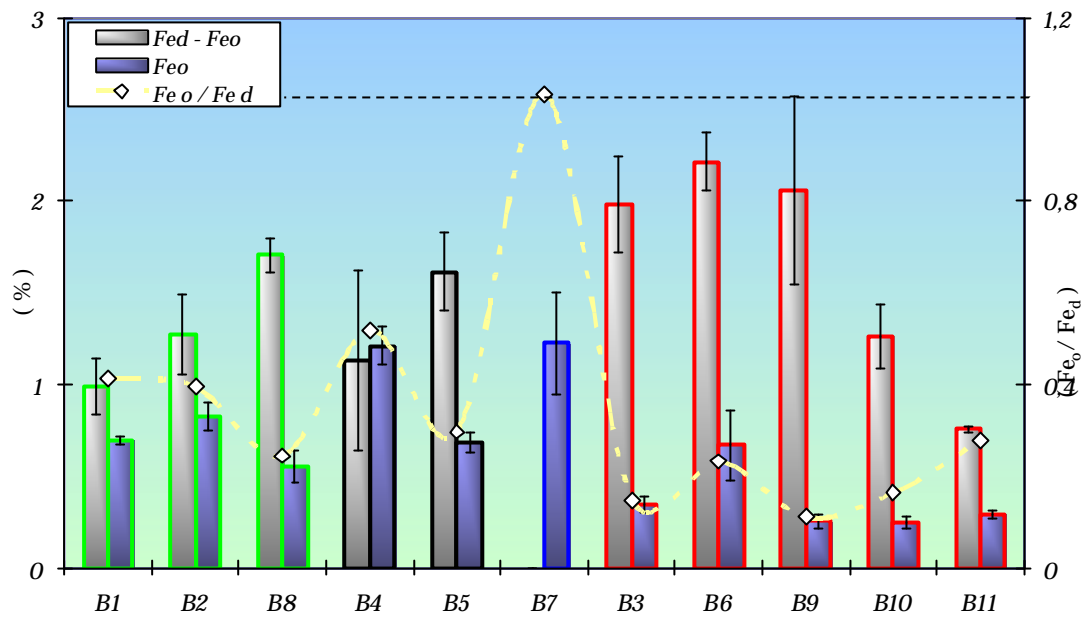


Figura 5.32. Valores porcentuales de Fe_d y Fe_o en los lugares de estudio.

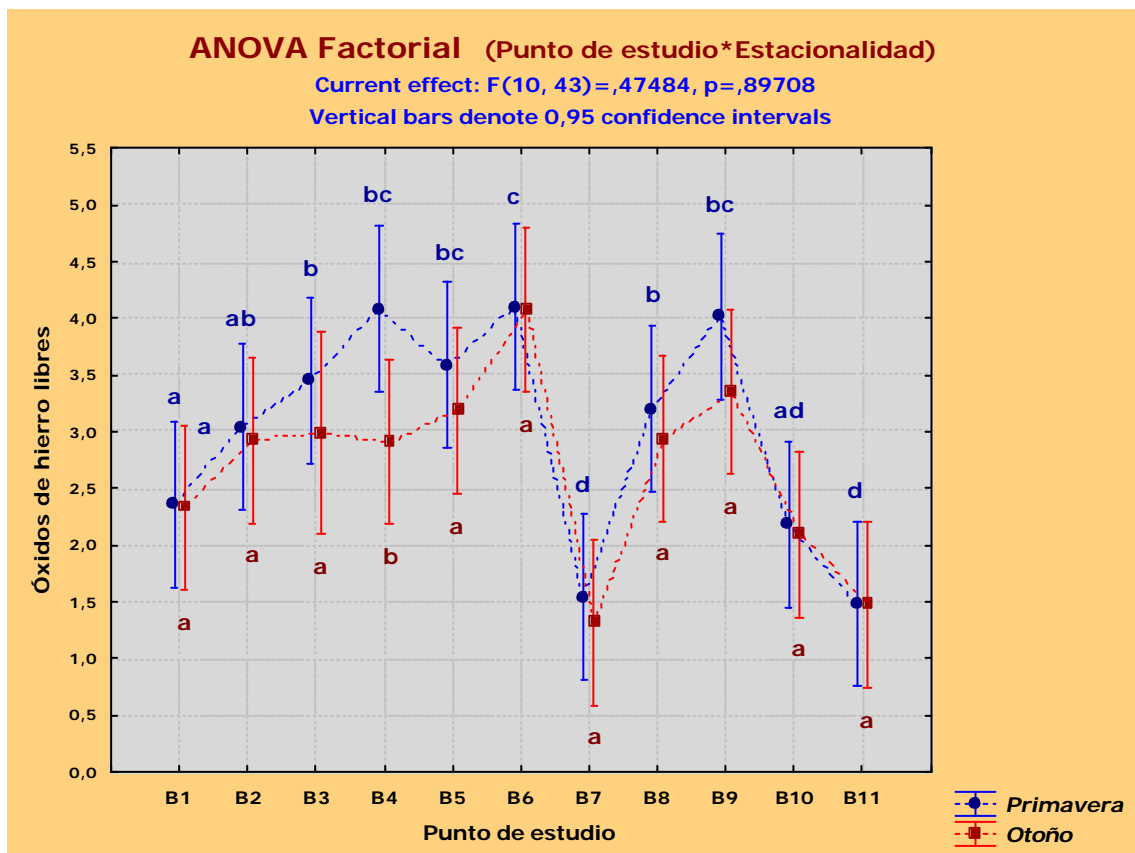


Figura 5.33. Análisis de la varianza para los óxidos libres de hierro del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

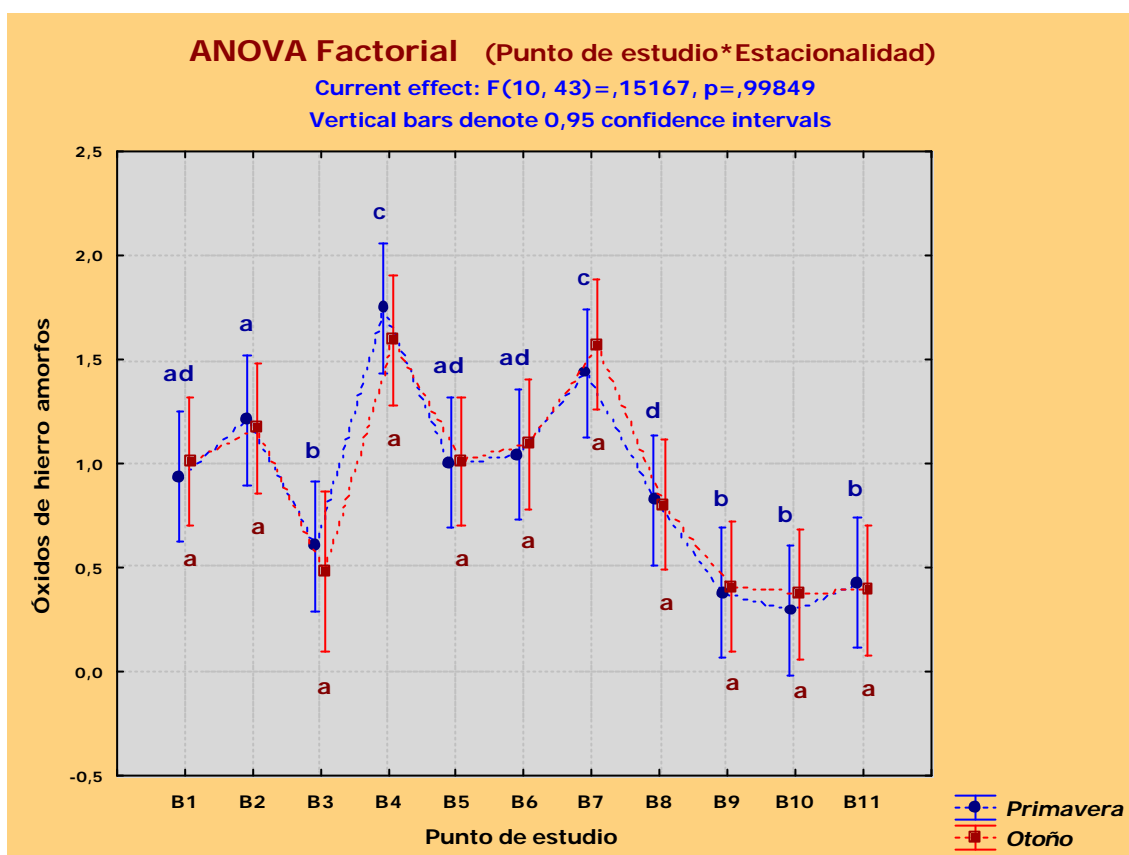


Figura 5.34. Análisis de la varianza para los óxidos amorfos de hierro del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

La mayor abundancia de óxidos cristalizados que aparece en las escombreras B3, B6 y B9 confirma los resultados de los análisis mineralógicos, en los que dichos puntos son los que presentan las cantidades más elevadas de óxidos cristalinos, que estarían cercanas al límite de detección de la DRX del 5% (Klug y Alexander, 1974). Como se vio anteriormente, estos óxidos provendrían principalmente de los estériles de las capas de carbón (CEDEX, 2007) y posiblemente de la oxidación de sulfuros metálicos al quedar expuestos en la formación de las escombreras (Rose y Cravotta, 1998; Bell *et al.*, 2001; Randal *et al.*, 2001; Murad y Rojik, 2004; Jönsson *et al.*, 2006). Por otra parte todas las escombreras presentan una relación prácticamente similar de Fe_d/Fe_o , debido probablemente a haber sufrido los mismos procesos de oxidación y a su mismo origen. Los puntos B6 y B11 tienen mayor relación de Fe_o/Fe_d porque, como se vio anteriormente, son las escombreras que presentan un mejor desarrollo edáfico, y los óxidos amorfos de Fe implican normalmente más intensidad de procesos edáficos (Schwermann y Taylor, 1989). La menor proporción de óxidos de Fe en los puntos B10 y B11, podría ser debida a que presentan concentraciones más altas de otros minerales, como es el carbón en la escombrera B11. También hay que tener en cuenta que estos

dos puntos están alejados de las otras escombreras, por lo que su menor concentración de óxidos de Fe también podría explicarse por la diferente naturaleza de los materiales estériles depositados. Por último, sería interesante profundizar en el tipo de cristalización de los óxidos de Fe en estas escombreras, para comprobar si son hematites, como el caso del punto B6, o lepidocrocita como en las escombreras B3 y B9 o goethita, por las repercusiones que tienen estos óxidos a la hora de explicar procesos de autocombustión y DAM.

Los suelos tienen un contenido relativo de óxidos amorfos (Fe_o) mayor que las escombreras, como consecuencia principalmente también de una mayor intensidad de los procesos edáficos (Schwermann y Taylor, 1989), como los puntos B6 y B11 con respecto a las demás escombreras. Las dos zonas con mayor concentración de Fe_o son los puntos B4 y B7, que son zonas de encharcamiento semipermanente, donde existen condiciones anaerobias en periodos prolongados de tiempo que provocan un aumento de la concentración de Fe^{2+} (Figura 5.35). En el caso del punto B4, estas condiciones anóxicas, junto con un pH de 6, provocan un aumento en la relación $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ que inhibe la cristalización de óxidos de Fe y favorece su disolución, aumentando la concentración de óxidos amorfos de Fe (Schwermann y Taylor, 1989). Por otro lado, en el punto B7 existe una ausencia total de óxidos cristalinos, debido a su pH de 7,6 y que es una zona con un encharcamiento más prolongado que en el caso anterior. Este encharcamiento explicaría la elevada concentración de Fe^{2+} que impediría la cristalización de los óxidos cristalinos (Schwermann y Taylor, 1989). De esta manera el Fe_o detectado puede pertenecer al Fe en disolución o a complejo por la MO (Loeppert e Inskeep, 1996). Probablemente en esta zona, con la concentración tan alta de carbonatos y Fe esté formándose siderita (Doner y Lynn, 1989; Schwermann y Taylor, 1989), como ocurre normalmente después de la interacción entre una solución ácida y carbonatos (Al *et al.*, 2000; Dold *et al.*, 2009). La variabilidad de estos puntos en lo referente a óxidos de Fe, proviene de los procesos de disolución/precipitación a los que están sometidos en condiciones redox.

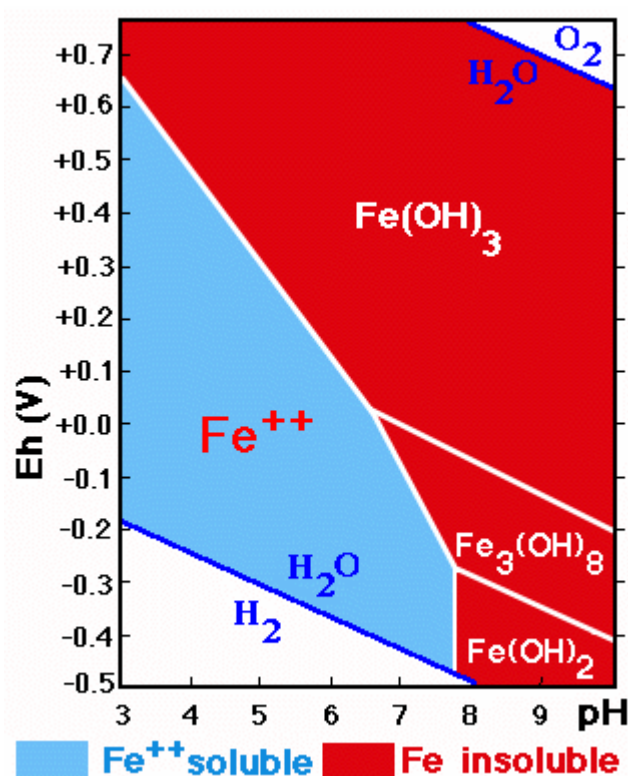


Figura 5.35. Zonas de estabilidad Eh-pH para el Fe, a 25°C y 1 bar (Brookins, 1988 en Senderos, 2001).

b) Al.

El Al₀, o Al de óxidos y aluminosilicatos amorfos (Wada, 1977 en USDA, 1995; Bertsch y Bloom, 1996), es más elevado en los suelos que en las escombreras (Figura 5.36 y 5.37). Dos de los escenarios no alterados por la minería (puntos B1 y B2), presentan las mayores concentraciones, con un 0,43 y 0,53% respectivamente. Dentro de las escombreras, el punto B11 tiene la mayor concentración con un 0,21% y el B3 la menor con un 0,06%. De los suelos afectados por la minería, el punto B5 presenta una concentración baja de Al₀ con un 0,09%.

No se han obtenido diferencias estadísticamente significativas desde el punto de vista de la estacionalidad para los análisis de los óxidos amorfos de Al, en el análisis de la varianza (Figura 5.37)

Óxidos de Al_o

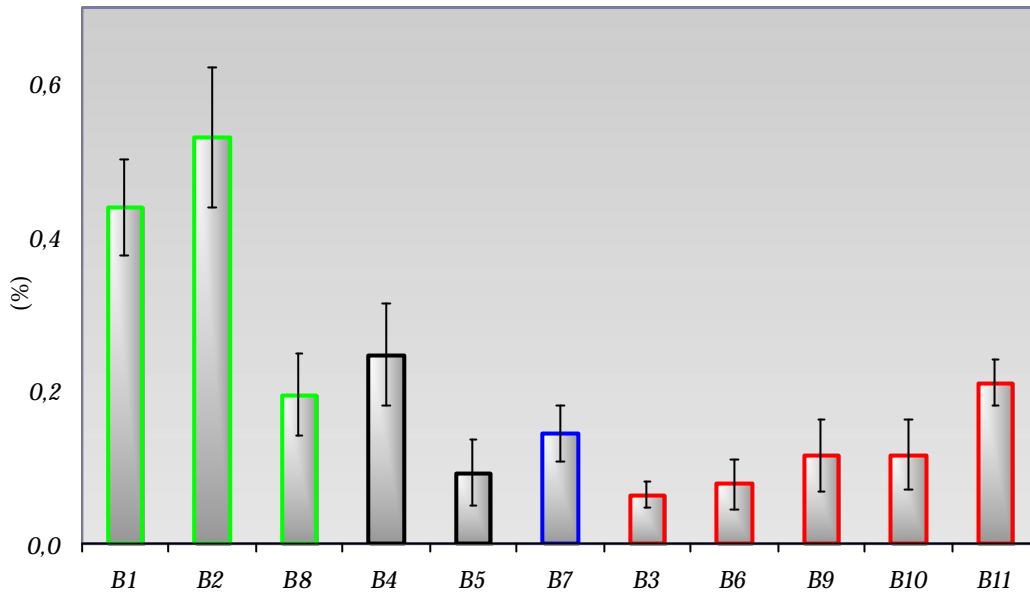


Figura 5.36. Relación de porcentajes de Al_o en los escenarios estudiados.

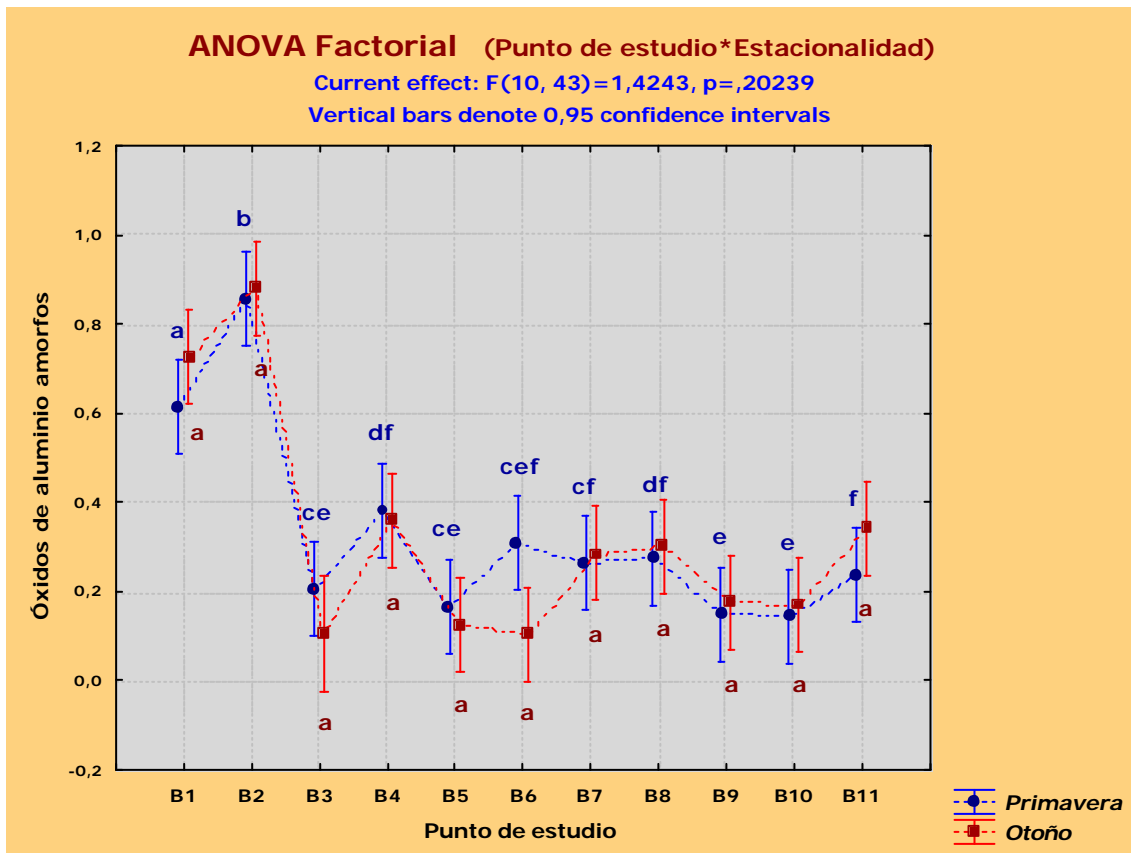


Figura 5.37. Análisis de la varianza para los óxidos amorfos de aluminio del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

Los aluminosilicatos amorfos, alofano e imogolita, han sido descartados como fuentes de Al_o , ya que se forman a partir de ceniza volcánica o alteración de rocas volcánicas (Wada, 1989) y en esta zona no ha sido descrito ningún tipo de evento eruptivo (Rodríguez Fernández, 1982a). Por lo tanto la cantidad de Al_o está relacionada principalmente con el proceso de edafización y la meteorización y mayor alteración producida sobre aluminosilicatos del material parental, ya que en las condiciones actuales no son estables (Hsu, 1989). Debido a esta circunstancia existe una mayor proporción de Al_o en los suelos que en las escombreras y, dentro de estos, en los que presentan mayor desarrollo y contenido en MO. La correlación entre el Al_o con el CO_{FO} y el N_T es de $r=0,89$ $p<0,05$ y $r=0,61$ $p<0,05$ respectivamente (*anexo D*). Los contenidos más elevados encontrados en los suelos de los puntos B1 y B2 se explican, además de por ser suelos evolucionados, porque son los puntos con mayor porcentaje de aluminosilicatos (clorita), que como se vio en el apartado de caracterización mineralógica, provienen de su material parental, las pizarras de Luarca.

c) Mn.

El Mn_d representa el manganeso oxidado y con posibilidad de reducirse (USDA, 1995), y en la Figura 5.20 se observa la gran cantidad Mn_d existente en el punto B4, con una concentración media de 0,63%, muy superior a la cantidad encontrada en los demás puntos de estudio, aunque los resultados muestran mucha variabilidad (Figura 5.38 y 5.39). Dentro de los demás escenarios, destacan los contenidos de los puntos B2, B8 y B9, con cantidades medias de 0,13, 0,12 y 0,11% respectivamente.

El análisis de la varianza, teniendo en cuenta la estacionalidad, no existen diferencias estadísticamente significativas (Figura 5.39).

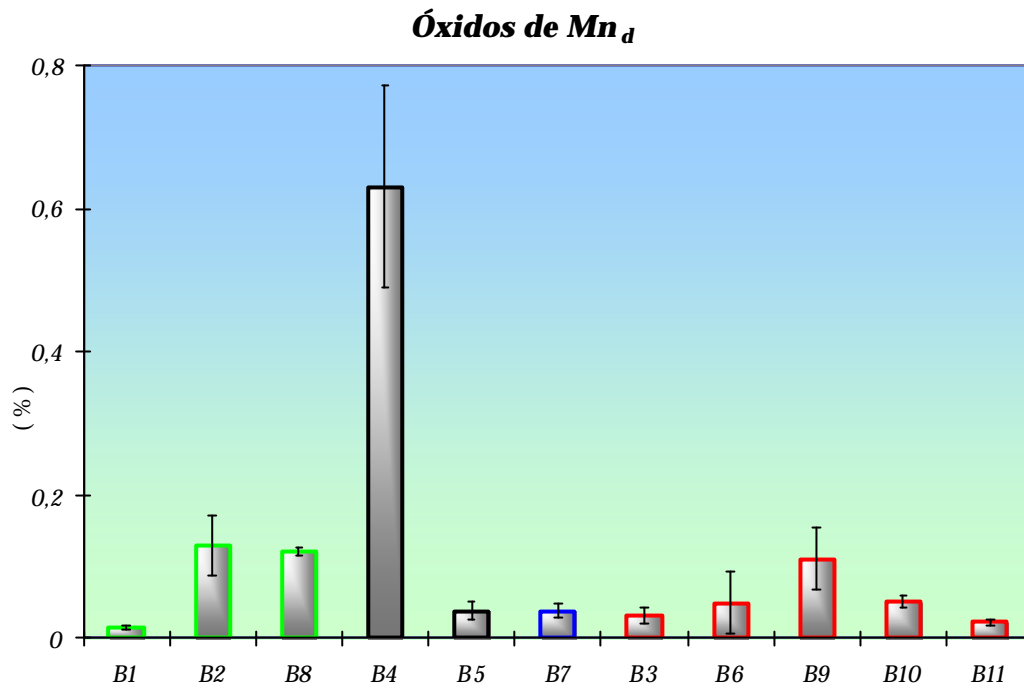


Figura 5.38 Relación de porcentajes de Mn_d en los escenarios de estudio.

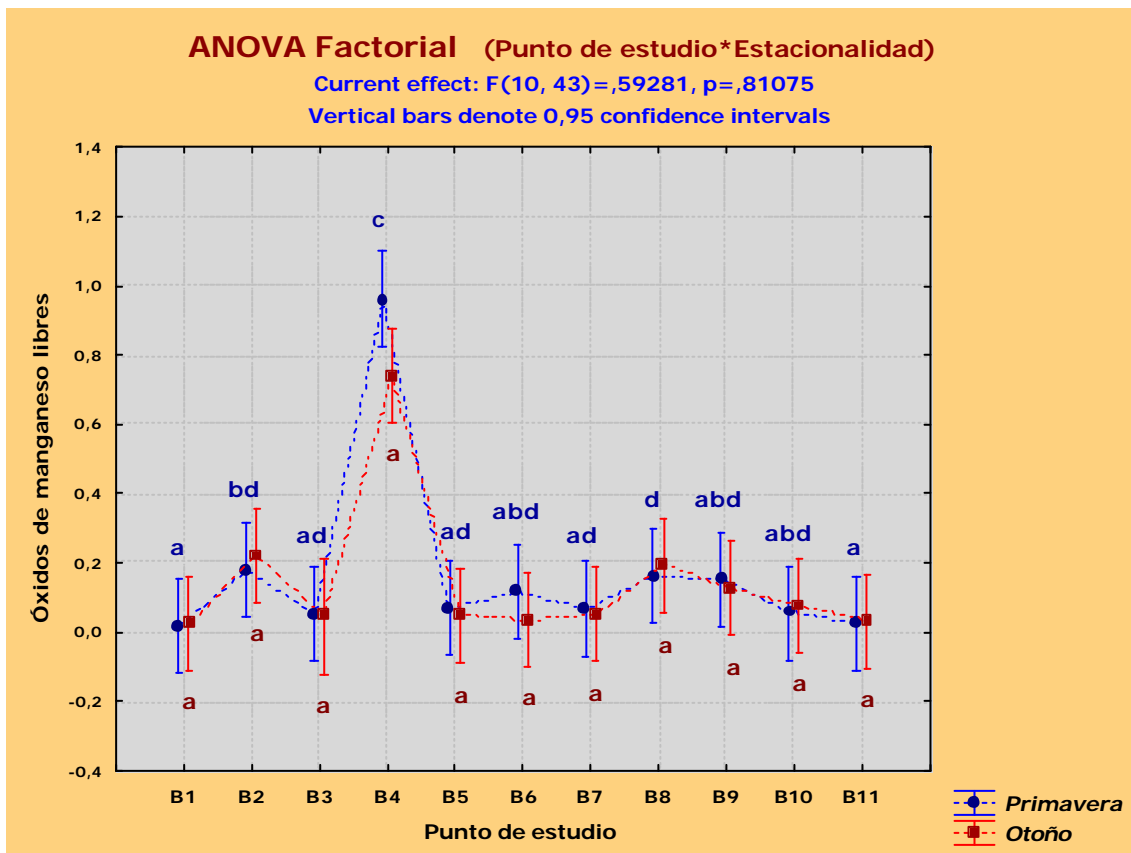


Figura 5.39. Análisis de la varianza para los óxidos libres de manganeso del suelo en los puntos de estudio y en las estaciones de primavera y otoño.

Considerando los resultados para los diferentes suelos a una escala mundial, las concentraciones de Mn oscilan entre 20 y 3000 mg/kg (Gambrell, 1996), por lo que la concentración de Mn_d en el punto B4 (6300 mg/kg) tiene que ser debida a una acumulación provocada por las labores mineras y más teniendo en cuenta que en los demás puntos estudiados no existen concentraciones similares. Como se vio anteriormente, el punto B4 está situado en una pequeña llanura de inundación, con periodos de encharcamiento prolongados. Si se analizan los trabajos de Buil *et al.* (2006), se observa que en esta zona el agua del río tienen un pH de 6,26 y un Eh de 263 mV, condiciones ideales para que el Mn esté en forma de Mn²⁺ (Figura 5.40), y por lo tanto soluble en agua. Si atendemos a la cantidad de Mn soluble en agua en los trabajos de Herrero Barrero (2009), se aprecian altas concentraciones de Mn con un valor medio de 0,55 mg/l, que superan en un orden de magnitud los límites de la legislación española de 0,05 mg/l (BOE, 2003a). Por lo tanto el río llega al punto B4 después de recoger todos los lixiviados que se producen en el cielo abierto y otras escombreras que atraviesa, lo que da lugar a las altas cantidades de Mn en agua. El río inunda la zona y actúa como vector del Mn. Cuando aumentan las condiciones oxidantes, en los periodos secos, y con un pH superior a 5, se produce la precipitación de los óxidos de Mn en forma de MnO₂ y Mn₂O₃ (Mc Kenzie, 1989; Negra *et al.*, 2005). Estos óxidos son bastante inestables, ya que en nuevos periodos de inundación y encharcamiento vuelven a disolverse, como se demuestra en los trabajos de Adriano (2001), donde en 2 semanas de encharcamiento en suelos ácidos con altas concentraciones de Mn se pasa de 10 ppm de Mn²⁺ a 90 ppm de Mn²⁺ en disolución, o en los trabajos de Green *et al.* (2003), donde en suelos de la cuenca del río Alamosa (Colorado, EEUU) con altas concentraciones de óxidos de Mn, sometidos a un encharcamiento permanente solo hacían falta 3 días para conseguir niveles de Mn²⁺ en agua que excedían la legislación de la calidad de aguas de regadío de la EPA en 0,2 mg/l de Mn. Por lo tanto la estabilidad de los óxidos depende de los periodos secos y de encharcamiento lo que provoca la gran variabilidad detectada.

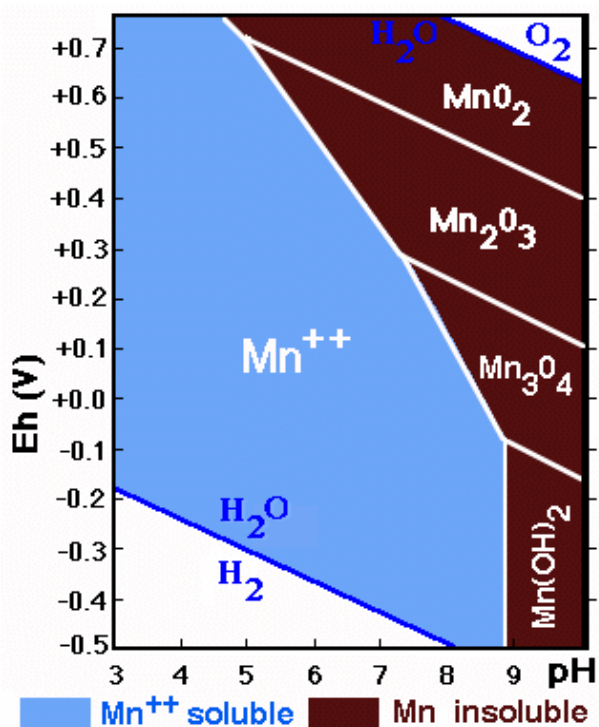


Figura 5.40. Zonas de estabilidad Eh-pH para el Mn a 25°C y 1 bar (Brookins, 1998 en Adriano, 2001).

En el punto B7 las condiciones más reductoras se prolongan por más tiempo que en el punto B4, esto impide la formación de óxidos de Mn. Esta circunstancia se apoya en la ausencia de óxidos de Fe en este punto, ya que los óxidos de Mn solo precipitan si existen óxidos de Fe, formando coprecipitados (Mc Kenzie, 1989; Adriano, 2001). En los demás puntos, donde no existen condiciones de anoxia temporal, la concentración de óxidos de Mn aumenta si su pH es mayor de 5, como ocurre en los puntos B2, B8 y B9.

El papel de los óxidos amorfos o “activos” en el suelo es muy importante, sobre todo de Fe, Al y Mn, ya que son los óxidos más reactivos debido al menor tamaño de sus partículas (Hsu, 1989; Loeppert e Inskeep, 1996; Negra *et al.*, 2005), o lo que es lo mismo, por tener una mayor superficie específica, de 200 a 500 m² g⁻¹, frente a la de los óxidos cristalinos que suele estar entre 50 a 200 m² g⁻¹ (Acevedo Sandoval *et al.*, 2004). Debido a esta elevada superficie específica, los óxidos amorfos de Fe, Al y Mn tienen propiedades importantes, como la fijación de aniones, destacando la adsorción de P por el Fe y el Al (Bertsch y Bloom, 1996; Borggaard *et al.*, 2004), la fijación de elementos traza por el Fe y el Mn (Trivedi y Axe, 2000; Acevedo Sandoval *et al.*, 2004; Karies *et al.*, 2005), el aumento de la capacidad de amortiguación del suelo y la formación de

agregados y cementos (Schwermann y Taylor, 1989; Loeppert e Inskip, 1996; Negra *et al.*, 2005). La baja concentración de óxidos amorfos en las escombreras refleja el menor desarrollo de los procesos edáficos y la baja presencia, o incluso ausencia, de las propiedades anteriormente mencionadas.

5.1.12. Análisis integrado de las variables físicas y químicas.

En este apartado se recogen los resultados del análisis multivariante (ACP y cluster) para el conjunto de variables físicas y químicas más relevantes.

La ordenación obtenida por medio del ACP de las variables edáficas y el peso de cada una de ellas en los factores principales se recoge en la Tabla 5.6. La varianza explicada por los cuatro primeros factores es del 89%.

El factor 1, con un 41% de la varianza explicada, está representado por la ordenación de las variables de Humedad, CIC, Al_o, MO (CO_{FO}, N_T), CE y Fe_o, en la parte negativa del eje factorial y en la parte positiva la DA y la relación COT/CO_{FO} (Figura 5.41).

El factor 2, que explica el 21% de la varianza en un eje que enfrenta la MO (CO_{FO} y N_T), COT/CO_{FO}, S_T, en la parte positiva, y al pH y C_{Inor} en la parte negativa del eje factorial.

El factor 3, con el 16% de la varianza explicada, sitúa en el lado positivo del eje las variables S_T, la relación COT/CO_{FO} y a los óxidos de Fe (Fe_d y Fe_o).

Por último, el factor 4 con un 11% de la varianza explicada sitúa en el lado positivo del eje a los óxidos de Fe (Fe_d y Fe_o) y en el lado negativo a la relación COT/CO_{FO} y al C_{Inor}.

La proyección gráfica de los factores 1 y 2 de los puntos estudiados, que explica el 62% de la varianza, opone en el eje 1 a los suelos por un lado (negativo) y las escombreras por el otro (positivo) con la excepción del punto B5 que se sitúa en el lado de los tecnosoles en el eje factorial (Figura 5.42). En el factor 2 se diferencia ampliamente el punto B7 del resto de los escenarios de estudio, y se sitúa en el lado negativo. Los demás escenarios se sitúan en el lado negativo a mayor pH y menor contenido en MO, y en el lado positivo a menor pH y mayor contenido en MO y S_T.

Tabla 5.6. ACP de las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.

Variable	Factores			
	1	2	3	4
Humedad	-0,97	-0,14	-0,04	0,01
DA	0,81	-0,29	0,30	0,15
CE	-0,80	-0,06	0,38	0,04
pH	-0,35	-0,81	0,31	-0,22
CO_{FO}	-0,80	0,51	-0,13	-0,11
COT/CO_{FO}	0,49	0,42	0,56	-0,46
C_{Inor}	-0,17	-0,85	0,12	-0,43
N_T	-0,62	0,66	0,17	-0,33
S_T	0,24	0,45	0,75	-0,33
CIC	-0,90	-0,05	0,26	0,059
Fe_d	0,18	0,37	0,53	0,64
Fe_o	-0,63	-0,32	0,59	0,69
Mn_d	-0,39	-0,14	0,31	-0,01
Al_o	-0,82	0,26	-0,38	0,05
Valor propio	5,79	2,88	2,24	1,59
Varianza	0,41	0,21	0,16	0,11
Varianza acumulada	0,41	0,62	0,78	0,89

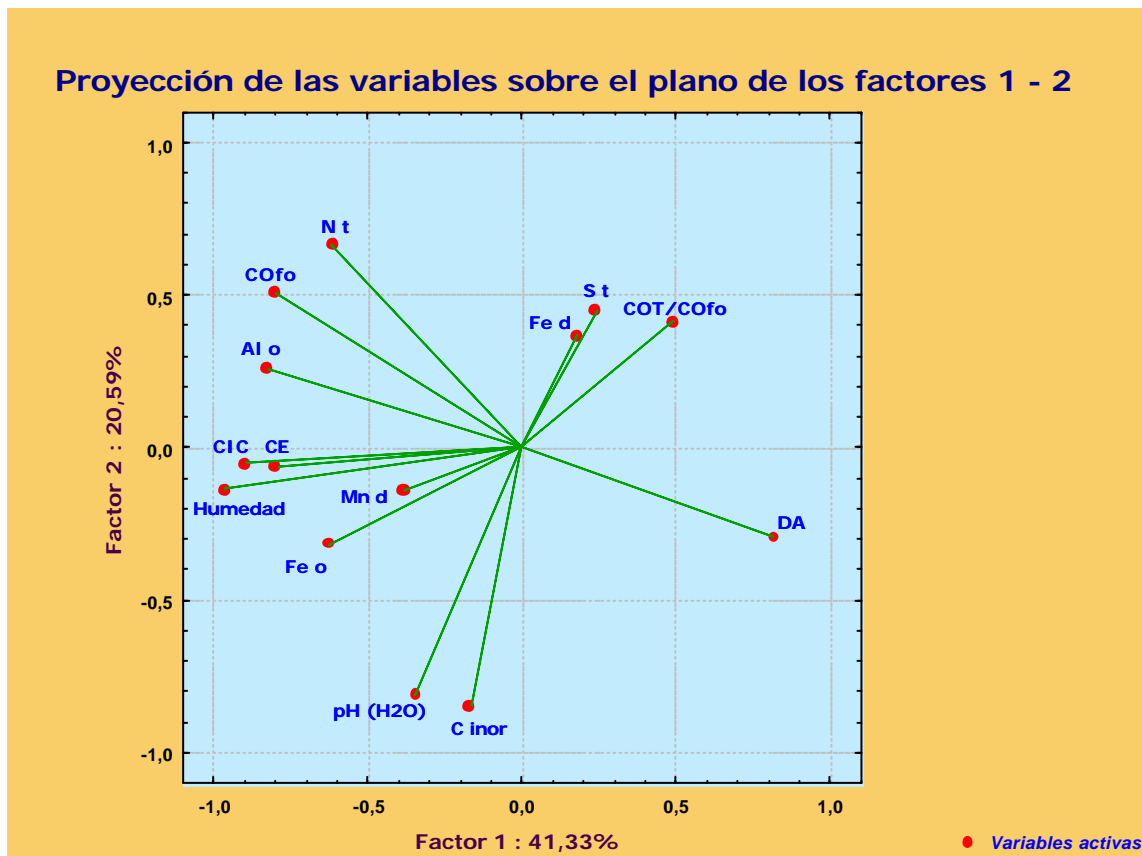


Figura 5.41. Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de todas las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.

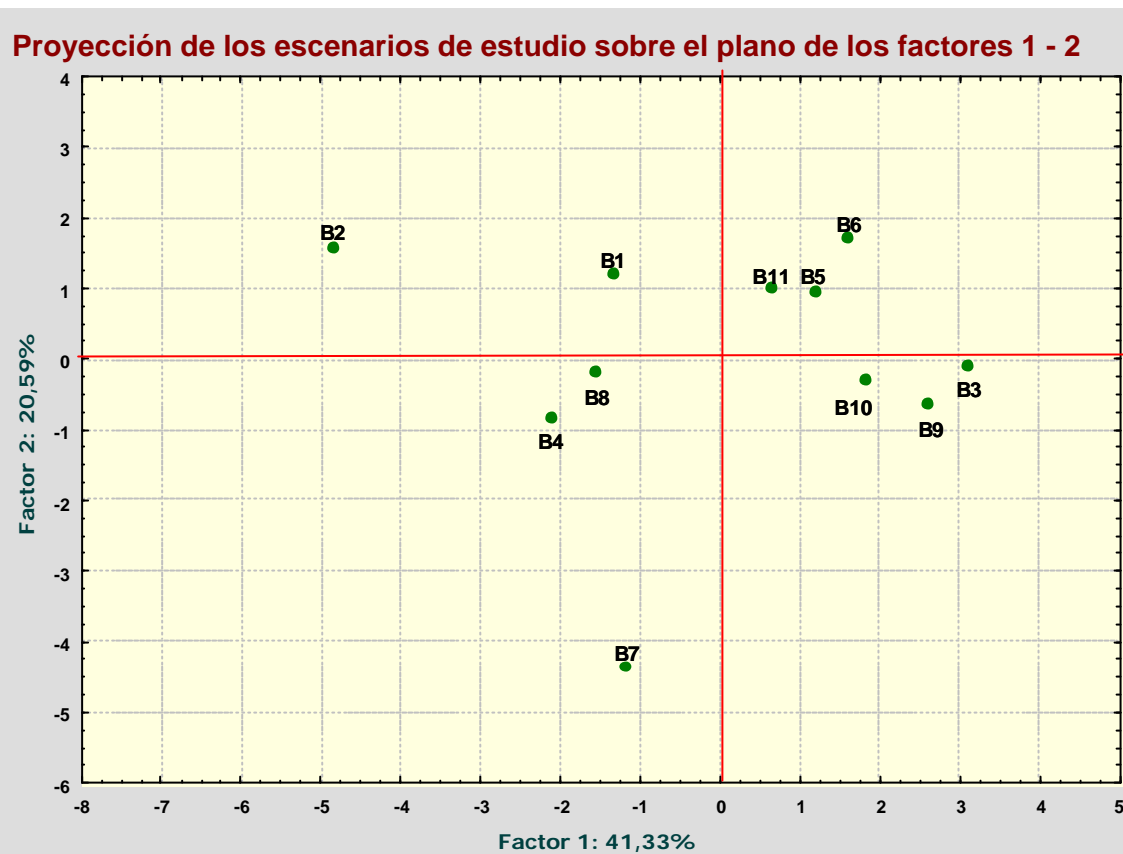


Figura 5.42. Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de todas las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.

La ordenación de las variables en el primer factor (Humedad, CIC, Al_0 , MO (CO_{FO} , N_T), CE, Fe_0 y DA) están relacionadas con propiedades edáficas evolucionadas, que a su vez influyen sobre un buen desarrollo vegetal y de las comunidades de organismos edáficos (Hsu, 1989; Schwermann y Taylor, 1989; Davis *et al.*, 1992; Nelson y Sommers, 1996; Rhoades, 1996; Thomas, 1996; Porta *et al.*, 1999; Arranz González, 2003). La ordenación obtenida a partir del ACP diferencia los suelos de las escombreras, estando en la parte negativa del eje factorial los suelos y en la positiva las escombreras, excepto el punto B5 que se sitúa en el lado positivo sin ser un tecnosol. Además, se distingue el grado de desarrollo de los suelos, siendo el punto B2 el suelo más evolucionado, con más MO, capacidad de retención de agua, CIC, óxidos amorfos de Fe y Al, conductividad eléctrica y menor DA y posteriormente estaría el punto B4, B8, B1, B7 y B5. Esta asociación que define el factor 1 es realmente importante en las escombreras, ya que puede clasificarlas según su grado de evolución y desarrollo siendo el punto B11 el tecnosol con las mejores condiciones para el crecimiento de la vegetación y posteriormente el punto B6, B10, B9 y B3. Además en estas pobres condiciones, todas las escombreras tienen pH ácido y presentan cantidades significativas de Al y Mn en el

complejo de cambio, elementos perjudiciales para el desarrollo vegetal y de las comunidades de organismos edáficos (Gambrell, 1996; Thomas, 1996).

En el segundo factor, la proyección del punto B7 se sitúa en el lado negativo del eje factorial y se destaca del resto de los escenarios debido a que presenta C_{Inor} en forma de carbonatos y el resto de los puntos no. Las otras características reseñables para la ordenación de este punto son: baja MO y S_T . En los demás escenarios, que no contienen C_{Inor} , las otras variables definen las asociaciones que se producen. En el lado negativo del eje se posicionan los puntos con un pH elevado, en comparación al resto (puntos B4 y B8) y con una baja cantidad de MO y sin apenas S_T como las escombreras B3, B9 y B10. En el lado positivo de este eje factorial se sitúan los escenarios con mayor contenido en MO (puntos B1 y B2), menor pH, con C procedente del carbón y porcentajes destacables de S_T como los escenarios B5, B6 y B11.

En la proyección de los puntos de estudio en los dos primeros factores, se produce una agrupación de tres conjuntos:

- **Los suelos de pastizal B4 y B8.** Presentan características similares en las variables analizadas, que son un desarrollo edáfico mejor que el de las escombreras, sin presencia de C procedente del carbón
- **Los puntos B5, B6 y B11.** Agrupación que se produce por ser tecnosoles con la presencia de C procedente del carbón y cantidades significativas de S_T . Estos puntos son las únicas zonas donde se podrían dar procesos de autocombustión.
- **Las escombreras B3, B9 y B10.** Son los tecnosoles que no presentan carbón dentro de sus estériles.

En relación al factor 3 ordena las variables que representan los puntos con S de los sulfuros metálicos o de drenajes ácidos, con C procedente del carbón y con óxidos de Fe libres o amorfos (Figura 5.43). Por lo que la proyección gráfica de los factores 1 y 3 de los puntos estudiados da lugar a 3 agrupaciones destacables (Figura 5.44):

- **Los puntos B5 y B6,** que son zonas potenciales o donde se están produciendo DAM y autocombustión, por sus cantidades importantes de S_T

y C procedente del carbón. Además presentan óxidos de Fe característicos de DAM de la autocombustión.

- **Los puntos B3 y B9**, que son los escenarios donde los óxidos de Fe pueden indicar antiguos procesos de DAM, pero al no tener S_T la producción ácida podría haberse agotado.
- **Los puntos B4 y B7**, ya que presentan las cantidades más elevadas de óxidos amorfos de Fe, debido a sus procesos de encharcamiento. El punto B4 también es receptor de DAM, y por eso tiene cantidades significativas de S_T .

El punto B11 es una zona sensible a sufrir DAM y autocombustión pero no se han detectado óxidos de Fe en cantidades significativas y ninguna prueba de que se estén produciendo estos procesos.

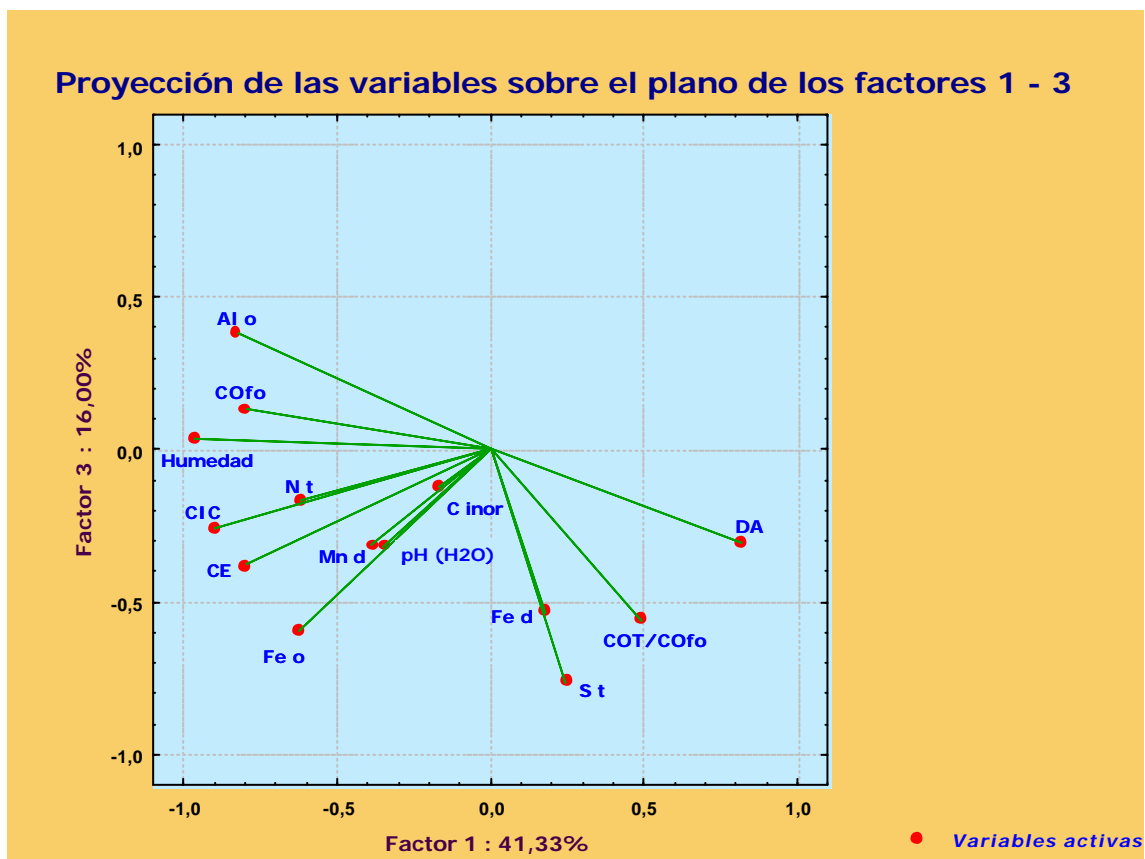


Figura 5.43. Representación gráfica de los factores 1 y 3 del ACP de todas las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.

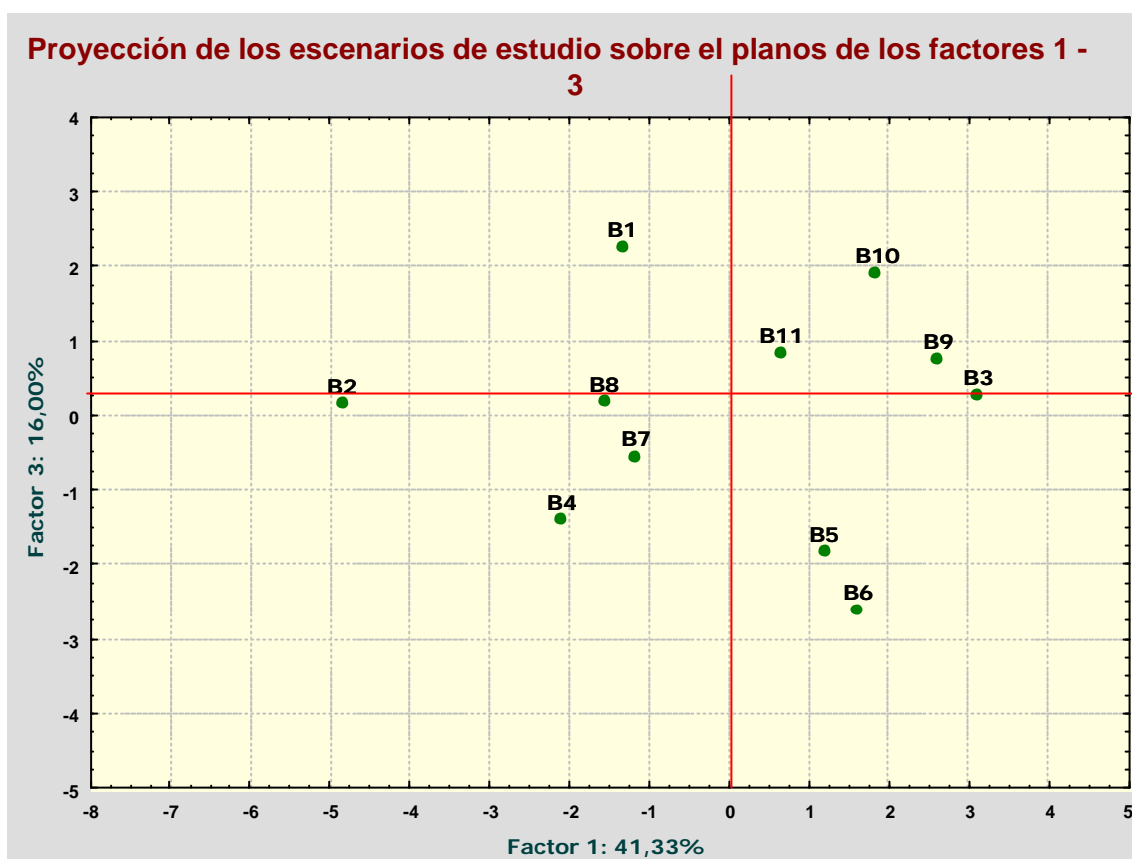


Figura 5.44. Representación gráfica de los factores 1 y 3 del ACP de todas las variables edáficas más representativas de los puntos de estudio.

En la clasificación de los lugares de estudio obtenida a partir del análisis cluster, se separan las escombreras de los suelos, menos el punto B5, y se confirman de nuevo las consideraciones hechas anteriormente (Figura 5.45).

Dentro del grupo de los suelos, los puntos B4 y B8 son los que presentan más proximidad debido a que son pastizales con características similares. El resto de los puntos de los suelos se agrupan en este conjunto pero con unas distancias euclídeas mayores debido a sus características particulares: El punto B7 debido a la alteración producida por los carbonatos; el punto B1, el brezal, por su estado de degradación y el punto B2, el robledal, porque es el escenario más evolucionado y con mejor desarrollo.

El grupo de las escombreras y el punto B5, que se sitúa en este conjunto debido a la degradación a la que está sometido por la escombrera próxima, se divide en dos grupos:

- **Los puntos B3, B9 y B10**, que son las escombreras sin cantidades significativas de S_T ni C procedente del carbón. La distancia euclídea de B3

con respecto a las otras dos escombreras viene marcada por el peor desarrollo de este tecnosol.

- **Los puntos B5, B6 y B11** son los puntos con cantidades significativas de S_T y C procedente del carbón. La distancia del punto B6 con respecto a B5 y B11 es debida a su mayor contenido en óxidos de Fe.

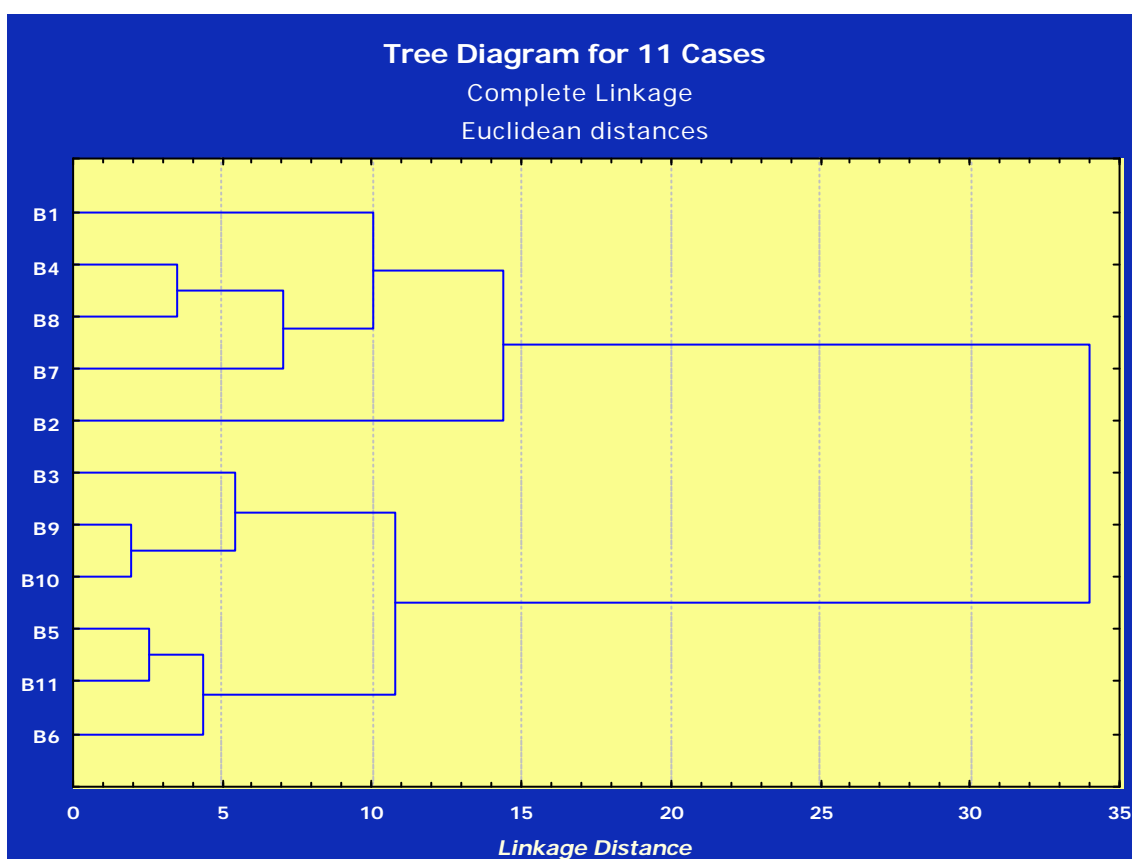


Figura 5.45. Análisis de clasificación de los puntos de estudio según las variables edáficas más representativas.

5.2. Dinámica de los carbonatos en suelo a partir de una fuente exógena

Los resultados obtenidos en estudio del punto B7 para conocer la movilidad de los carbonatos y su dinámica en el suelo, tanto en relación a la pendiente como en profundidad, han puesto de manifiesto que los mayores contenidos se encuentran en la profundidad comprendida entre 0 y 10 cm, con un valor medio del 23,05 % y una varianza de 79,5, aunque los resultados llegan a tener diferencias entre los puntos de muestreo de un orden de magnitud, con valores porcentuales que fluctúan entre 40,8 y 4,5 (Figura 5.4).. Existe también un claro gradiente de las concentraciones en el perfil

del suelo, con una disminución del contenido de carbonatos según aumenta la profundidad. Así, entre 10 y 20 cm el valor medio es de 8,96%, con una varianza de 25,8 y unos valores que oscilan entre 23,1 y 2,1%, lo que vuelve a poner de manifiesto la enorme variabilidad espacial en la concentración de carbonatos. Los valores de la media y la varianza para las profundidades 20 – 30 cm, 30 – 40 cm y > 40 cm han sido, respectivamente, 5,2 y 33,0%; 1,7 y 4,8% y 1,3 y 0,7%. El intervalo correspondiente a los valores obtenidos para las profundidades anteriores son 28,8 y 0,5%; 9,6 y 0,0% y 3,4 y 0,0%. En la profundidad 30 – 40 cm hubo ocho puntos de los veintisiete que formaban la malla regular en los que no se registró la presencia de carbonatos, mientras que en la profundidad de > 40 cm el número de puntos sin carbonatos fue de nueve.

La movilidad de los carbonatos a partir de una fuente exógena, como es la zahorra utilizada para asentar el firme del camino que da servicio a las explotaciones abiertas aguas arriba del río Rodrigatos, no responde a un patrón regular sino que está condicionada físicamente por el microrelieve, la disposición de la pedregosidad a lo largo del perfil y las diferencias a nivel de microescala de la granulometría de la fracción < 2 mm, así como del tipo de vegetación y sus sistemas radiculares que colonizan el medio edáfico. Todo ello condiciona la distribución espacial de los carbonatos en el perfil del suelo, dando lugar a un modelo anisótropo, con fuertes diferencias entre puntos relativamente próximos entre si.

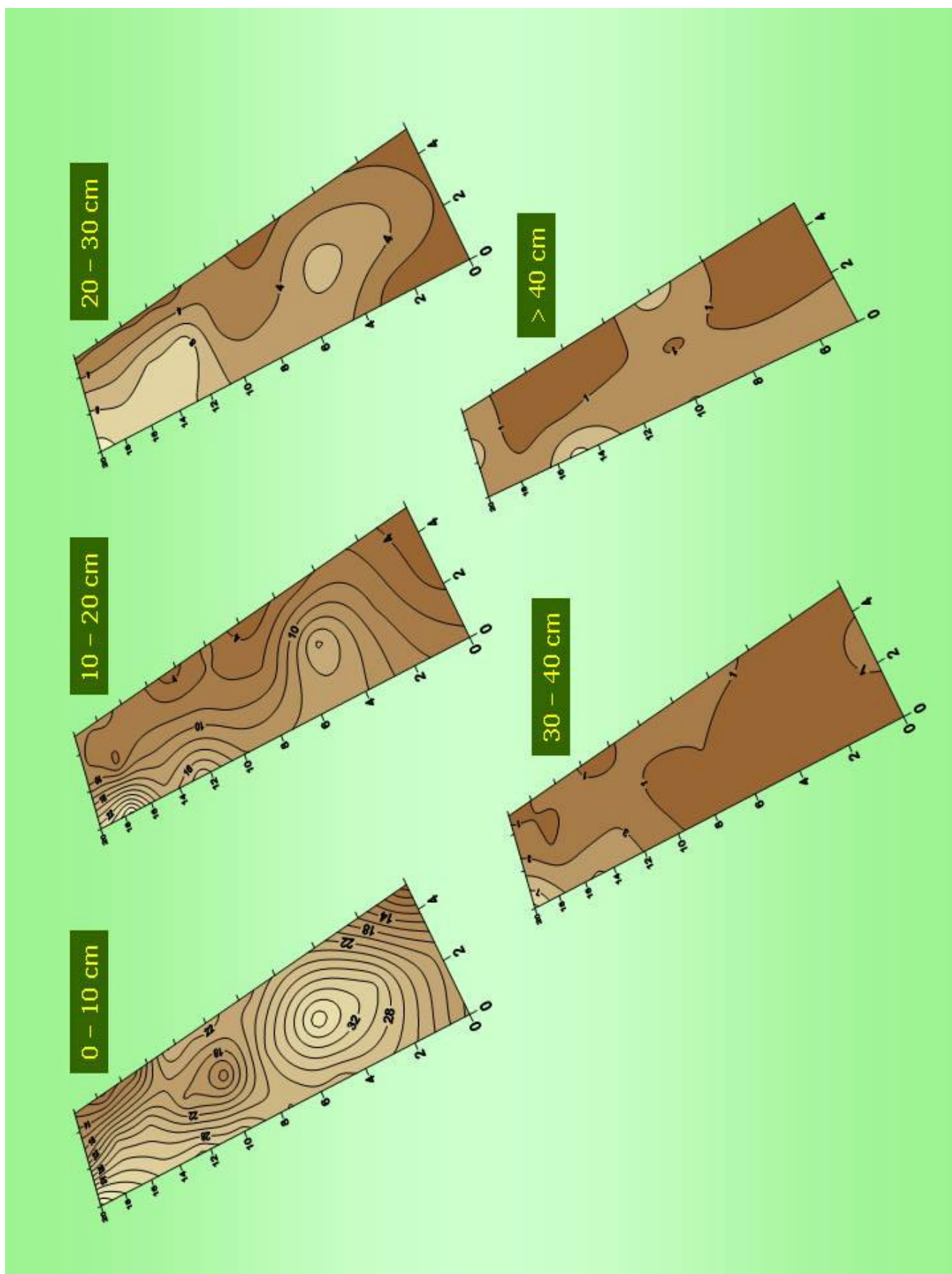


Figura 5.46. Mapas de las concentraciones de carbonato en las diferentes profundidades estudiadas.

5.3. Elementos traza.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los elementos traza en los escenarios de estudio con respecto al nivel de referencia establecido y calculados a partir de los índices de recuperación incluidos en el *anexo B*.

El nivel de referencia ha sido establecido mediante los niveles de fondo del punto B8, que es el escenario no afectado por la minería y que comparte materiales de origen con el resto de puntos. Los diferentes valores obtenidos se comparan con este nivel de referencia en la Tabla 5.4. En esta tabla se observa que el punto B4 presenta concentraciones superiores a los valores de referencia establecidos, que llega a ser de un orden de magnitud para Co y Ni. Aunque en menor medida, también presenta concentraciones por encima del nivel de referencia en los casos del Mn, Zn, Cu y Cd (Tabla 5.7). La escombrera B6 destaca por ser el segundo punto con valores por encima del índice de referencia establecido en los casos de Cu, Pb, As y Hg. La ribera en la base de una escombrera (punto B5) presenta valores elevados, aunque cercanos al valor de referencia, en Cu, As y Hg, y la escombrera B3 solo excede del límite en caso del Cu. Por último se observa que las escombreras y el punto B5, por lo general, tienen los valores más elevados en Cr. El punto B7 no presenta elementos por encima de los niveles de referencia.

Tabla 5.7. Nivel de referencia de los diferentes elementos traza para la zona de estudio y el contenido en elementos traza en los escenarios estudiados.

Puntos	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb	As	Cd	Hg
B8 (Nivel de Referencia)	1074	19,7	300	43,0	23	50	30,4	15,3	0,36	0,25
B4	5735	455	375	359	66,3	29,9	23,0	8,2	1,04	0,18
B5	335	16,5	275	34,7	29,3	32,6	28,4	16,7	0,36	0,37
B7	457	11,4	266	23,2	17,8	26,8	18,4	9,2	0,26	0,25
B3	392	15,6	250	26,2	36,6	31,7	23,6	7,8	0,17	0,21
B6	229	9,5	222	28,5	37,4	31,1	39,3	23,9	0,2	0,61
B9	408	14,5	210	26,8	20,4	32,5	20,3	8,3	0,26	0,11
B10	434	11,3	199	20,9	16	31	15,6	10,8	0,19	0,1
B11	240	5,9	188	15,6	9,9	24,1	14,9	10,8	0,12	0,15

* Unidades en mg/kg

**Número en color rojo indica niveles superiores al nivel de referencia.

El punto B4 es la zona con los niveles más elevados de elementos traza, y coincide también con el mayor contenido en óxidos de Mn. La alta correlación entre los óxidos de Mn y el Mn extraído mediante digestión ácida ($r=0,99$ $p<0,05$) (*anexo D*), junto con

sus concentraciones de 6.300 y 5.735 mg/kg respectivamente, hace pensar que este elemento proviene de la misma fuente, los óxidos de Mn. También se aprecia en la Tabla 5.8 que existe una correlación positiva significativa entre el Mn_d, Ni, Co, Cd, Cu, Zn y en menor medida con el Fe_o.

Tabla 5.8. Matriz de correlación entre Mn_d, Fe_o y diferentes metales pesados extraídos del anexo D.

	Mn _d	Fe _o	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Mn _d	-						
Fe _o	0,55	-					
Mn	0,99	0,58	-				
Co	0,98	0,55	0,98	-			
Ni	0,98	0,56	0,99	0,99	-		
Cu	0,79	0,52	0,79	0,82	0,83	-	
Zn	0,78	0,79	0,82	0,82	0,83	0,79	-
Cd	0,95	0,59	0,95	0,95	0,96	0,82	0,85

* $p < 0,05$

Con relación a los demás puntos de estudio algunas variables presentan entre sí correlaciones significativas (Tabla 5.9). Entre ellas destacan:

- La relación entre los óxidos libres de Fe (Fe_d) con el As, Hg, Cu, Pb y Cr.
- La correlación entre S_T y la relación COT/CO_{FO} con el As, Hg y Pb.

Tabla 5.9. Matriz de correlación entre S, COT/CO_{FO}, Fe_d y diferentes elementos traza extraídos del anexo D.

	S	COT/CO _{FO}	Fe _d	Cr	As	Cu	Hg
S	-						
COT/CO _{FO}	0,86	-					
Fe _d	0,38	0,19	-				
Cr	-0,14	-0,35	0,57	-			
As	0,89	0,70	0,41	0,02	-		
Cu	0,28	0,16	0,62	-0,01	0,21	-	
Hg	0,93	0,72	0,48	-0,04	0,86	0,37	-
Pb	0,68	0,40	0,75	0,53	0,68	0,32	0,78

Esta relación entre variables queda reflejada también en los resultados del ACP recogidos en la Tabla 5.10. El factor 1, que explica el 47% de la varianza, presenta una ordenación de las variables Mn_d , Mn, Ni, Co, Cd, Zn, Cu y Fe_o , en la parte negativa del eje (Figura 5.47). Todas estas variables están asociadas al punto B4 (Figura 5.48). En el otro extremo se sitúan los puntos B10 y B11, en los que las concentraciones de las variables presentan sus valores más bajos, particularmente en el Zn, Ni y Cu.

En el factor 2, que explica el 30% de la varianza, se ordenan las variables Hg, Pb, S_T , As, COT/CO_{FO} y Fe_d en la parte positiva del eje (Figura 5.47). El peso de estas variables se debe sobre todo a los puntos B5 y B6, en el extremo positivo del eje y al punto B10 en el lado negativo (Figura 5.48).

En el último factor, que explica el 12% de la varianza, se ordenan el Cr y el Fe_d y la mayor contribución al peso de las variables viene definida por los puntos B5 y B6, en el lado positivo del eje.

Tabla 5.10. ACP de los elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO} de los puntos estudiados.

Variable	Factores		
	1	2	3
Mn_d	-0,97	-0,13	0,01
Fe_o	-0,70	0,26	-0,37
Mn	-0,98	-0,13	-0,03
Co	-0,97	-0,11	-0,11
Ni	-0,98	-0,08	-0,08
Cu	-0,89	0,33	0,06
Zn	-0,92	0,08	-0,10
Cd	-0,98	-0,02	0,06
S_T	0,06	0,93	-0,28
COT/CO_{FO}	0,30	0,73	-0,40
Fe_d	-0,37	0,61	0,63
Cr	-0,036	0,22	0,94
As	0,19	0,92	-0,04
Hg	0,043	0,97	-0,18
Pb	0,10	0,94	0,29
Valor propio	7,16	4,72	1,80
Varianza	0,47	0,30	0,12
Varianza acumulada	0,47	0,77	0,89

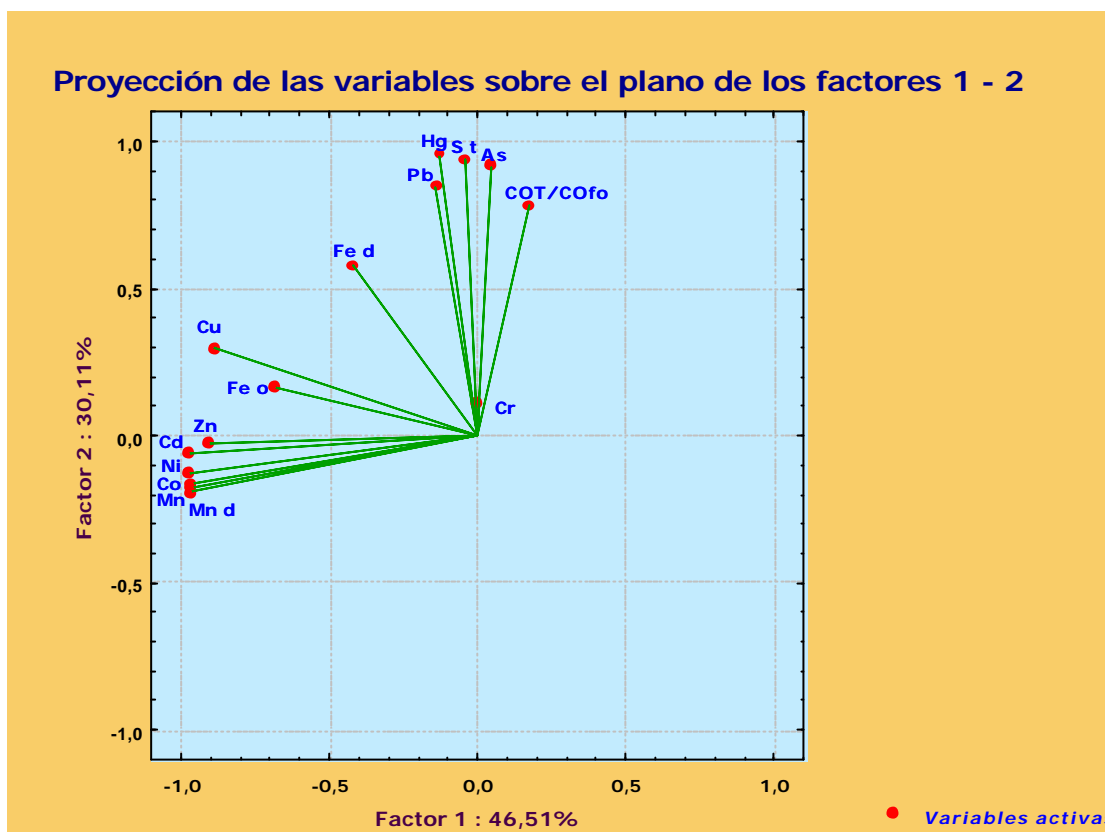


Figura 5.47. Representación gráfica de los factores 1 y 2 del ACP de elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO} de los puntos estudiados.

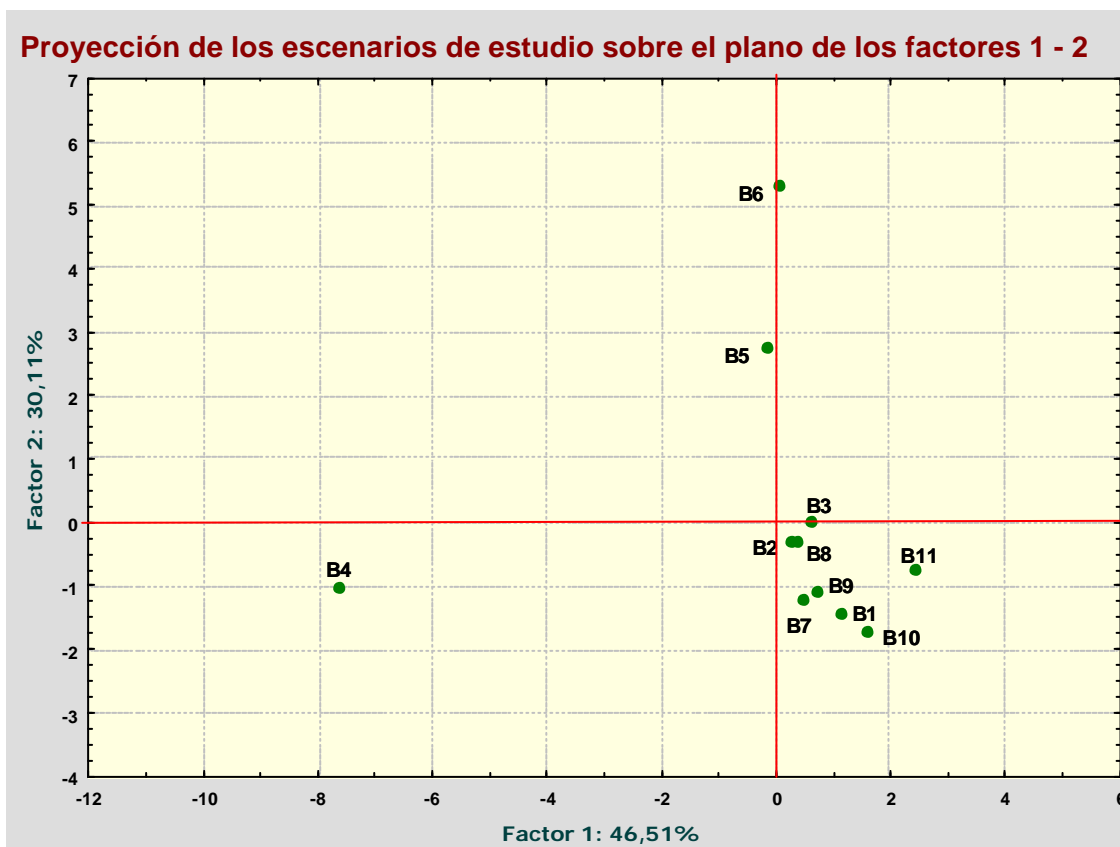


Figura 5.48. Proyección de los puntos de estudio en los factores 1 y 2 del ACP de elementos traza, óxidos de Fe y Mn, S_T y la relación COT/CO_{FO}

La contribución del punto B4 en la ordenación de las variables a lo largo del eje del factor 1, resulta determinante, como se mencionó anteriormente. En el punto B4 el Mn llega a través de arroyadas del río, soluble en forma de Mn^{2+} y en concentraciones elevadas de 0,55 mg/l (Herrero Barrero, 2009). Cuando el Mn queda expuesto, se oxida y precipita en forma de MnO_2 y Mn_2O_3 . La correlación entre el Mn_d y el Fe_o es debida a que este proceso también ocurre con el Fe, por sus características similares, que se pueden apreciar en sus diagramas de estabilidad (Figuras 5.18 y 5.21). Por lo tanto cuando se oxida el Mn también lo hace el Fe y se forman coprecipitados de óxidos amorfos de Fe y Mn (Mc Kenzie, 1989; Adriano, 2001). Cuando llegan los DAM al punto B4, a través del río Rodrigo, con cantidades importantes de Mn, Co, Ni, Cu, Zn y Cd, (Herrero Barrero 2009; Lacal Guzmán y Herrero Barrero 2010) estos quedan retenidos por la capacidad amortiguadora del suelo que depende de la CIC, así como el tipo y cantidad de materia orgánica, de arcilla y de óxidos de Mn y Fe (Bradl, 2004; Vega *et al.*, 2006; Cardona, 2007). Por lo tanto, a la vez que se forman los óxidos de Mn, estos adsorben en su superficie o incluyen dentro de su estructura a los metales pesados (Mc Kenzie, 1989; Green *et al.*, 2003). Esta coprecipitación o sustitución que se produce en los óxidos frescos de Mn es debida a las características de su superficie (alta carga negativa, bajo PI y baja cristalinidad) y su comportamiento en la dinámica redox (Mc Kenzie, 1989; Negra *et al.*, 2005). La gran capacidad de adsorción de estos óxidos ha sido estudiada en numerosas ocasiones (Mc Kenzie, 1989; Manceau *et al.* 2000; Green *et al.*, 2003; Neaman *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2007) de tal manera que han sido denominados como “carroñeros” de metales pesados (Negra *et al.*, 2005). La alta relación entre el Mn y el Co ya ha sido tratada en trabajos como los de Manceu *et al.* (2000), donde estudia la gran afinidad con el Co debida a la oxidación del Co^{2+} soluble por el Co^{3+} insoluble, a través del Mn^{3+} y Mn^{4+} de los óxidos amorfos de Mn. Dada la alta concentración de metales pesados comparada con el fondo de la zona de estudio y con los demás escenarios, y ante la ausencia de un análisis de la capacidad de amortiguación del punto B4, podríamos estar ante un suelo que ha superado su capacidad de retención. Existe también otro problema añadido y es la inestabilidad de los óxidos de Mn, ya que en periodos de encharcamiento o en condiciones ácidas los óxidos de Mn se disuelven pudiendo provocar la movilización del Mn y el resto de los metales pesados que retienen. Los suelos con esta capacidad de almacenaje, junto a su inestabilidad de retener elementos químicos con efectos perjudiciales para la salud y el medio ambiente, pueden desencadenar un proceso conocido como Bomba Química del Tiempo (BQT) (García y Dorronsoro, 2010b).

El punto B7 está a 4 Km aguas abajo del punto B4 y es un pastizal de ribera como este punto, con sus periodos de arroyada y de encharcamiento. Los áridos de carbonatos se distribuyen aguas abajo también del punto B4. Los carbonatos son transportados, por el agua de las precipitaciones, desde el camino a los suelos de ribera y al final a las aguas del río. Esto hace subir el pH del río, lo que inmoviliza los elementos traza puestos en disolución por los DAM que provienen de aguas arriba del punto B4. Por eso, es importante resaltar que en el punto B7 no se encuentran elementos traza por encima del nivel de referencia establecido, ya que han quedado inmovilizados en los sedimentos del río.

La disposición de las variables del factor 2 es debida a que los escenarios en los que existen cantidades importantes de Fe_d como ocurre en los puntos B3, B5, B6 y B9 son las zonas que más contribuyen a las relaciones establecidas con el As, Hg, Cu, Pb y Cr. Esta relación se debe principalmente a que los óxidos cristalinos de Fe están asociados a los estériles de las escombreras y a la oxidación de sulfuros metálicos de estas. En estos sulfuros metálicos se encuentran el As, Hg, Cu, Pb y Cr (Dang *et al.*, 2002; Eskenazy y Stefanova, 2007; Spears *et al.*, 2009; Bhuiyan *et al.*, 2010). Las concentraciones de estos elementos corresponden más a un fenómeno físico de acumulación de estériles o a la meteorización de estos, que a un proceso químico de disolución y precipitación como ocurre en el punto B4. Existen numerosos trabajos donde se estudia la capacidad específica de adsorción de los óxidos de Fe (goethita y hematites) de elementos traza (Loeppert e Inskeep, 1996; Manceau *et al.*, 2000; Acevedo Sandoval *et al.*, 2004). Incluso trabajos realizados por Schwermann y Taylor (1989) determinan la secuencia de adsorción por la goethita para diferentes elementos traza, siendo $Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn$. Con respecto a los hematites se intercambian las posiciones del Cu y el Pb.

También en los escenarios estudiados con presencia destacable de C proveniente del carbón y concentraciones significativas de S_T y Fe_d , se encuentran valores elevados en As, Hg, Pb y Cr, como ocurre en los puntos B6 y B5. Esta relación entre el As, Hg, Pb, Cr, S_T y la relación COT/CO_{FO} , es debida a que estos elementos traza están asociados a los sulfuros metálicos que se encuentran en las capas de carbón y que se pueden liberar y concentra durante la alteración o combustión del mismo (Bell *et al.*, 2001; Pone *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2010). Por lo tanto, esta asociación puede ser indicativa de zonas que han sufrido autocombustión, como apuntan los indicios encontrados en el punto B6. Además, el CO_R , que también ha sido detectado en los puntos B6 y B5, tiene una capacidad elevada para la retención de elementos traza.

Si se comparan los valores de los puntos de estudio con los valores de referencia para la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM), España y otros países (Tabla 5.11) se observa que los puntos estudiados presentan valores elevados de Co, Ni, Mn, Zn, As y Cu sobre todo en comparación con países como Bélgica, Eslovenia, Holanda y regiones como el País Vasco. Si se observan puntos específicos, se aprecia que el punto B4 está contaminado, con concentraciones muy superiores a los límites de referencia en Ni, Co y Mn, si tenemos en cuenta los contenidos de la mayoría de países y la CAM.

Tabla 5.11. Valores de referencia de elementos traza para diferentes países y regiones.

Países y regiones	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb	As	Cd	Hg
<i>Alemania (Alemania, 1999)</i>	-	-	-	70	-	200	200	25	2	10
<i>Austria (García y Donrronsoro, 2010a)</i>	-	50	300	100	100	100	100	-	5	-
<i>Bélgica (Moreno et al., 2007)</i>			62		17		40	19	0,8	0,55
<i>CAM (BOCM, 2006)</i>	690	15	1.170	405	80	90	75	24	3	5
<i>Canadá (García y Donrronsoro, 2010a)</i>	-	25	400	100	100	75	200	-	8	-
<i>Eslovenia (Eslovenia, 1996)</i>	-	20	200	50	60	100	85	20	1	0,8
<i>España (García y Donrronsoro, 2010a)</i>	-	-	450	112	210	150	300	-	3	-
<i>Holanda (García y Donrronsoro, 2010a)</i>	-	20	200	50	50	100	50	20	1	0,5
<i>Francia (Darmendrail, 2003)</i>	-	120	4.500	70	95	65	200	19	10	3,5
<i>País Vasco (Moreno et al., 2007)</i>		6	50		10		16	23	0,8	0,3

* Unidades en mg/kg

La variabilidad tan grande de los valores de referencia entre las diferentes regiones y países es debida a los fondos particulares de cada región y al estudio desarrollado para establecerlos, que a su vez suele depender de la concentración del metal, su especiación y las características del suelo (Poggio *et al.*, 2006; Moreno *et al.*, 2007). También hay que tener en cuenta el uso del suelo, ya que los valores de referencia pueden ser más o menos permisivos si se le da un uso industrial, agrícola, forestal, etc.

5.4. Resultados del fraccionamiento de carbono.

5.4.1. Fraccionamiento de carbono y contenido en azufre en cada fracción.

En la Tabla 5.12 podemos observar una síntesis de los diferentes resultados correspondientes a los análisis realizados en las muestras B1 y B11 para el Carbono Total (C_T) y sus diferentes fracciones obtenidas por Mejuto *et al.* (2008), el método del fraccionamiento termo-químico de Ussiri y Lal (2008) y en las modificaciones introducidas en este método en la fase de neutralización con NaOH del exceso de HCl empleado. Los datos ampliados de estos ensayos se encuentran en el *anexo c*.

Las diferencias más evidentes entre los métodos están en el contenido en Carbono Inorgánico (C_{Inor}). Mejuto *et al.* (2008) determinan que las muestras no contienen C_{Inor} , con el método de Ussiri y Lal (2008) se encuentran cantidades de 3,45 y 2,93% para B1 y B11 respectivamente y en el método modificado entre 1,58 y 1,9% para B1 y B11. En las fracciones de Carbono Orgánico Total (COT), Carbono Orgánico Fácilmente Oxidable (CO_{FO}), Carbono Orgánico Recalcitrante (CO_R) y Carbono del Carbón (CC), existen también diferencias pero vienen condicionadas por el valor de C_{Inor} .

Tabla 5.12. Determinaciones de C en los puntos B1 y B11.

	Mejuto <i>et al.</i> (2008)		Ussiri y Lal (2008)		Ussiri y Lal (2008) modificado	
	B1	B11	B1	B11	B1	B11
C_T (%)	7,4	26,1	7,4	26,1 ± 2,5	7,4	26,1 ± 2,5
C_{Inor} (%)	0	0	3,5	2,9	1,6	1,9
COT (%)	7,4	26,1	3,9	23,2	5,8	24,2
CO_{FO} (%)	6	4,5	1,8	1,5	3,7	2,5
$CO_R + CC$ (%)	1,4	21,6	2,2	21,7	2,2	21,7
CO_R (%)	-	-	1,3	4,7	1,3	4,7
CC (%)	-	-	0,9	17	0,9	17
Calc 400°C	-	-	0,2	1,9	0,2	1,9

Como se comprobó en el apartado de contenido en carbonatos, donde se han usado dos técnicas diferentes, el calcímetro de Bernard y el análisis elemental, las muestras B1 y B11 no presentan C_{Inor} . Además, las formaciones carbonatadas están ausentes en la cuenca alta del río Rodrigatos, así como en las zonas colindantes en las que están situadas las zonas de estudio. Por lo tanto el método de Ussiri y Lal (2008), en la fase

de determinación del C_{Inor} , mediante su eliminación con HCl y la posterior neutralización con NaOH del exceso de HCl empleado, se elimina también una importante cantidad de CO que no pertenece a esta fracción y que infravalora el contenido en CO_{Fo} . Las modificaciones introducidas en el método de Ussiri y Lal (2008) en esta fase mejoran los resultados pero aun así introducen errores significativos, ya que vuelven a eliminar fracciones de CO.

Debido a lo anterior, se presentan los resultados del fraccionamiento de carbono sin tener en cuenta la fase de la eliminación de C_{Inor} . También se comparan con los datos obtenidos en Mejuto *et al.* (2008) y además se presenta el porcentaje de S_T obtenido en cada fase del fraccionamiento termo-químico (Tabla 5.13). En las determinaciones hechas por Mejuto *et al.* (2008) se aprecia que el $CO_R + CC$ es del 1,5% y el 21,6% para B1 y B11 respectivamente. Si se comparan con el fraccionamiento termo-químico, 2,1 y 21,7% para B1 y B11, se observa que los resultados son aproximados, sobre todo para el punto B11. Si se analiza por fracciones se puede apreciar que el punto B1 tiene un 1,3 y un 0,9% de CO_R y de CC respectivamente y en la escombrera B11 tiene un 2,2% de CO_R y 17% en CC. Si se observan los resultados de C después de la calcinación a 400°C, donde se produce, *a priori*, toda la combustión del carbón, se aprecia que el C del punto B11 residual es del 1,9%.

Tabla 5.13. Determinaciones de C en los puntos B1 y B11 (Sin C_{Inor}) y contenido en S.

	Mejuto <i>et al.</i> (2008)		Ussiri y Lal (2008), sin eliminación de C_{Inor}		Contenido en ST (%)	
	B1	B11	B1	B11	B1	B11
C_T (%)	7,43	26,1	7,4	26,1	0,04	0,26
CO_{Fo} (%)	6	4,5	5,2	4,4	0,03	0,03
$CO_R + CC$ (%)	1,5	21,6	2,2	21,7	0,01	0,23
CO_R (%)	-	-	1,3	4,7	0	0,01
CC (%)	-	-	0,9	17	0,01	0,22
Calc 400°C	-	-	0,2	1,9	0,01	0,19

Con respecto a la cantidad de S_T en el C_T , se aprecia que existe una cantidad significativa en el punto B11 con un 0,26%, cosa que no ocurre en el punto B1 que tiene 0,04. También se aprecia que el porcentaje de S_T en el punto B11 se mantiene con un 0,19%, después de la calcinación a 400°C.

De los resultados se deduce que la escombrera B11 tiene una cantidad muy importante de C que no pertenece a la MO. Este C procede principalmente del carbón y tiene una cantidad significativa de CO_R que podría pertenecer a la alteración de este carbón (Nelson y Sommers, 1996). Dentro del CC existen dos fracciones más: una que corresponde al carbón, que sería del 15,1% y otra residual de C geogénico o elemental del 1,9% (Kumpiene *et al.*, 2011). Como se vio anteriormente, las zonas con carbón tienen asociado un porcentaje importante de S, en comparación con las zonas que no tienen carbón. Con el fraccionamiento termo-químico se confirma que no está asociado a ninguna fracción del C. Por lo que este S probablemente se encuentre en los sulfuros que se encuentran en el carbón y en las capas cercanas a este.

El punto B1 posee una cantidad importante de CO_R y de C elemental o CC que no proviene del carbón. El CO_R procedería principalmente de la materia orgánica más recalcitrante, de la carbonificación de esta o de los productos de un antiguo incendio (Nelson y Sommers, 1996; Forbes *et al.*, 2006). El CC o C elemental es la fracción del C insoluble e inerte del C (Kumpiene *et al.*, 2011), que incluso no es capaz de eliminarse con la calcinación a 400°C.

5.4.2. Análisis térmicos: Termo-Gravimétricos (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD).

A continuación se disponen las gráficas de TG y ATD para las muestras B1 y B11 agrupándose en cada gráfico el análisis hecho para cada paso del fraccionamiento termo-químico de Ussiri y Lal (2008).

En el análisis TG se observa el diferente comportamiento de las muestras B1 y B11 original, así como el comportamiento de las fracciones de carbono analizadas para las dos muestras, además de los resultados de las muestras después de calcinar la fracción del CC a 400°C durante 3 horas.

En la curva de C_T de la muestra del punto B1 original, la mayor pérdida de masa está entre 200 y 500°C con dos máximos entre 250-300°C el primero y entre 350-400°C el segundo (Figura 5.49). La curva del COT y CO_R se comporta de forma similar al C_T , sobre todo a partir de 400°C. El resto de curvas no tiene apenas pérdida de peso.

Análisis Termogravimétrico de las diferentes fracciones de carbono - Punto B1

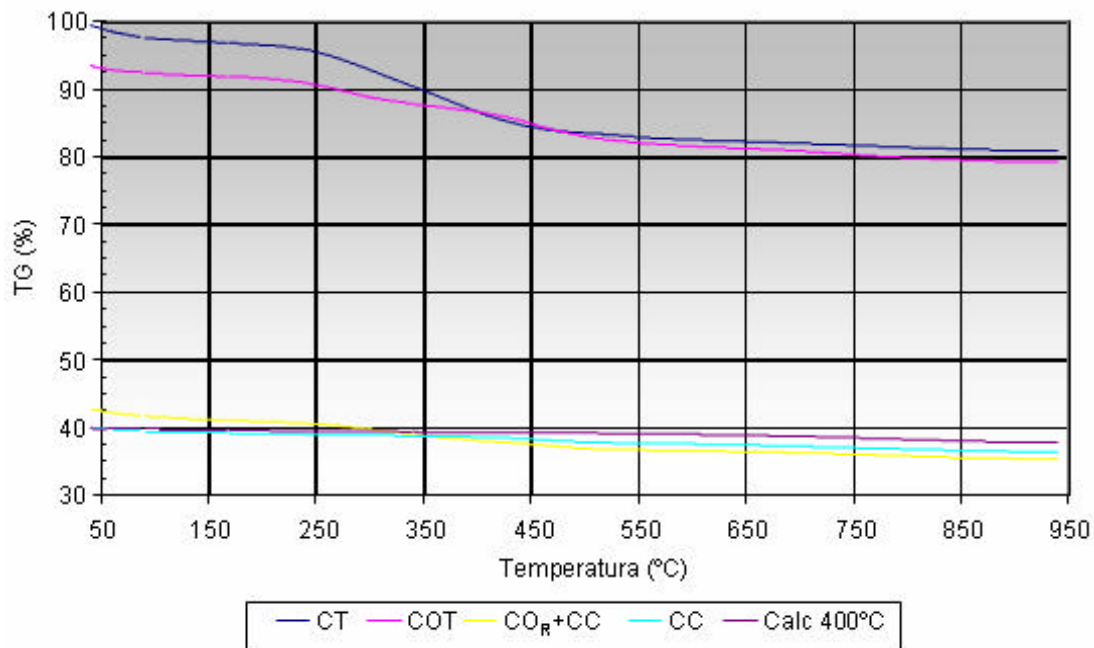


Figura 5.49. Análisis TG para las fracciones de carbono del punto B1 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).

En el punto B11 la mayor pérdida de peso de la curva C_T se centra entre 450 y 600°C, teniendo también una pérdida importante de menor intensidad entre 250 y 350°C (Figura 5.50). Las curvas de C_T y COT son prácticamente iguales. Las curvas de CO_R+CC y CC se comportan de forma similar y tienen su mayor pérdida de peso entre 400 y 550°C. Esta gran pérdida de peso de todas las fracciones es aproximadamente del 30%, menos en la curva de la calcinación a 400°C que apenas es del 2%.

Análisis Termogravimétrico de las diferentes fracciones de carbono - Punto B11

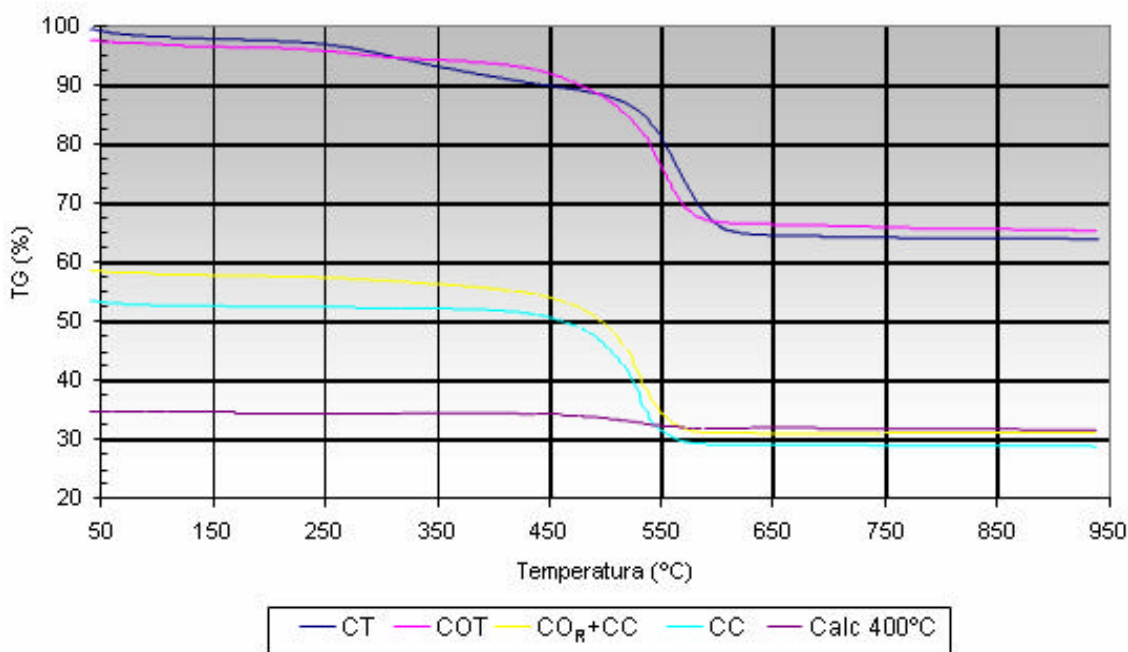


Figura 5.50. Análisis TG para las fracciones de carbono del punto B11 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).

En el análisis ATD se observan las reacciones que se producen en las muestras sin alterar de los puntos B1 y B11, así como en las diferentes fracciones de carbono realizadas en el método de Ussiri y Lal (2008).

En el punto B1, para la curva C_T, se aprecia una tendencia ascendente o un comportamiento exotérmico, desde el principio del análisis, con un pico máximo a 300°C (Figura 5.51). En la fracción de COT de este punto se aprecia una tendencia parecida pero con dos picos ascendentes, uno en 300°C y otro en 450°C. Esta última pauta se estima también para la curva de CO_R + CC, y en el resto ya no se observa.

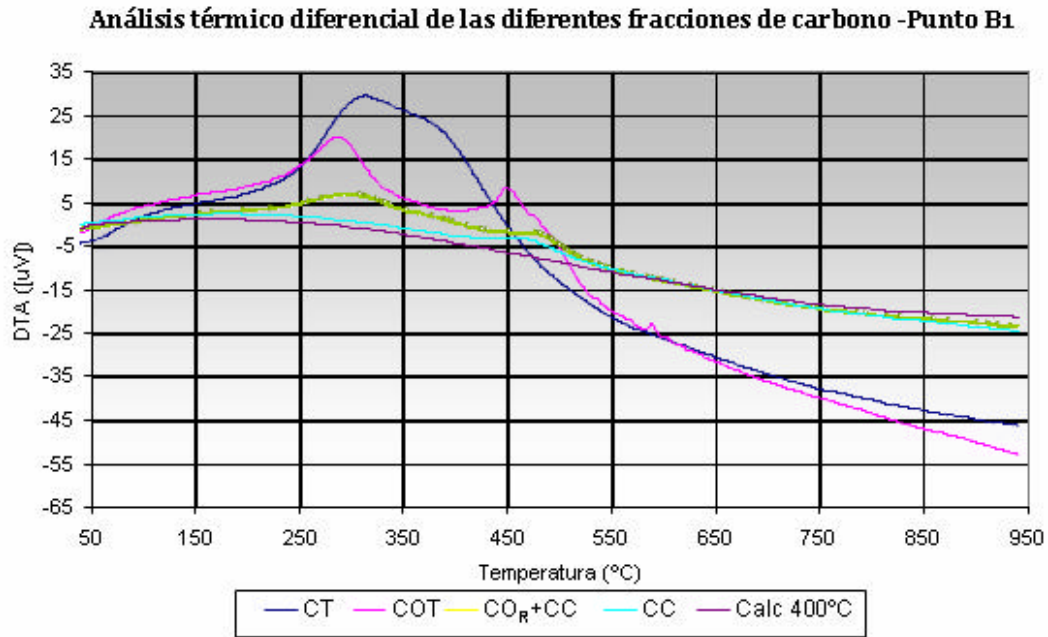


Figura 5.51. ATD para las fracciones de carbono del punto B1 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).

La curva del C_T del punto B11 tiene un comportamiento similar al del C_T del punto B1, con un pico en 325°C, pero a partir de aquí se genera un pico ascendente de mucha mayor amplitud con un máximo a 550°C (Figura 5.52). La curva de COT es similar a la curva de C_T pero el primer pico es de menor amplitud y está a 300°C. En el resto de las curvas del fraccionamiento termo-químico ya solo aparece el último pico, con una amplitud similar a las de C_T y COT, y en 525°C. La calcinación a 400°C presenta una pequeña reacción exotérmica con un pico a 525°C.

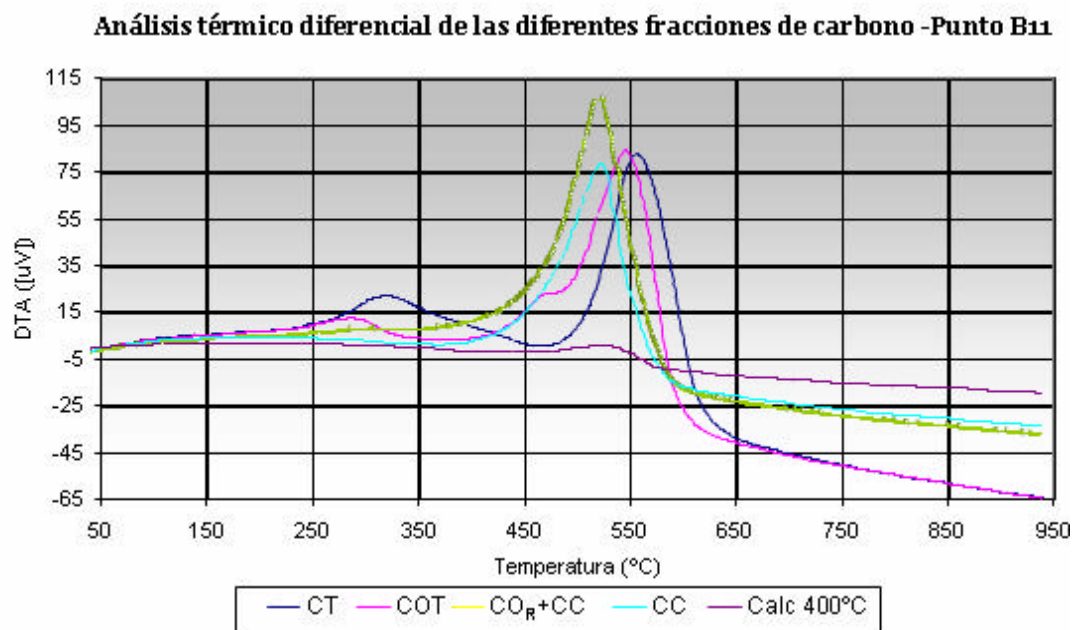


Figura 5.52. ATD para las fracciones de carbono del punto B11 extraídas con el método de Ussiri y Lal (2008).

Con los análisis de TG y ATD, se comprueba de nuevo que no existe C_{Inor} ya que las curvas de C_T y COT de los puntos B1 y B11 se comportan prácticamente igual, y más si tenemos en cuenta que debería existir una pérdida de masa en TG o una reacción endotérmica (pico descendente) en ATD en un intervalo entre 600 y 800°C, que es el rango donde se produce descomposición termal de los carbonatos (Ferrari *et al.*, 2002; van Zomeren y Comans, 2009; Kumpiene *et al.*, 2011). Esto se ratifica con el análisis TG de la muestra sin alterar del punto B7, que es el único escenario de estudio con C_{Inor} , y que presenta una pérdida del 15% en el intervalo de temperaturas de 600 y 800°C (Figura 5.53)

Análisis Termogravimétrico punto B7

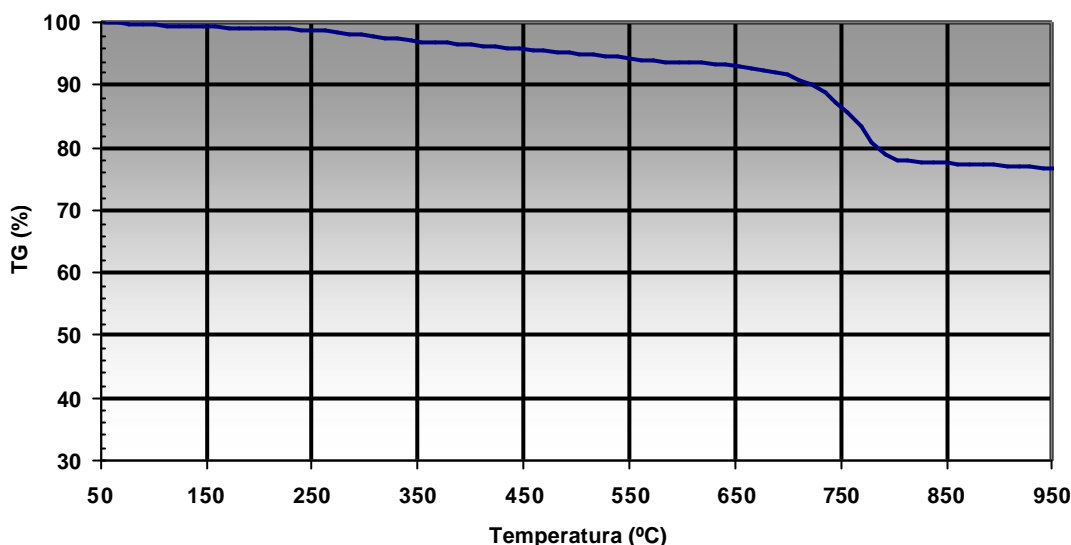


Figura 5.53. Análisis TG para la muestra sin alterar del punto B7.

En el Punto B11 se comprueba que existe una cantidad importante de CC, que entra en combustión en todas las etapas del fraccionamiento termo-químico del análisis TG, entre las temperaturas de 450 y 600°C, y viene marcado en el ATD por un pico ascendente característico, ya que es una reacción exotérmica, entre las temperaturas de 470°C y 550°C (Ferrari *et al.*, 2002; van Zomeren y Comans, 2009). También se comprueba que en la calcinación a 400°C durante 3 horas, se consigue eliminar casi todo el CC, ya que el análisis TG tiene una pérdida testimonial de peso y el ATD un pequeño pico también testimonial para la curva de la calcinación a 400°C. Lo anterior sirve también para descartar la presencia de CC en Punto B1, ya que no existe ninguna pérdida de peso significativa entre 450 y 600°C y además no hay ninguna reacción exotérmica en el ATD a 550°C.

En los dos puntos, B1 y B11, se observa que la pérdida de masa del CO_{FO} y CO_R se produce hasta los 450°C en el análisis de TG, ya que esta pérdida no se refleja en las curvas de CC y en la calcinación a 400°C. Además, en el ATD se producen picos exotérmicos entre los 315 y 350°C en las curvas de C_T , COT y CO_{R+CC} que son característicos de la combustión del CO perteneciente a la materia orgánica (Ferrari *et al.*, 2002, van Zomeren y Comans, 2009). Las curvas de C_T y COT deberían ser iguales tanto en el análisis de TG como en el ATD ya que los puntos no contienen C_{Inor} , sin embargo no lo son, sobre todo en el intervalo donde se elimina el CO perteneciente a la materia orgánica. Esto es debido a que, como se menciono anteriormente, en la fase de

eliminación con HCl y su posterior lavado, se elimina también CO_{FO}, por eso las diferencias más acusadas están en torno a las temperaturas de la combustión de la materia orgánica. Por último, con los métodos térmicos utilizados, es muy difícil distinguir entre las dos fracciones del CO de la materia orgánica, el CO_{FO} y el CO_R mediante TG y ATD, ya que las pérdidas de peso o las reacciones exotérmicas se solapan en las curvas.

El fraccionamiento termo-químico modificado de Ussiri y Lal (2008), junto con los análisis TG y ATD, consigue detectar y separar con precisión las fracciones de CO_R y CC del COT. Además al incluir dentro de este método la calcinación a 400°C, se puede diferenciar el C que pertenece al carbón del C elemental o geogénico. En cambio, introduce errores en la fase de eliminación del C_{Inor}, mediante HCl y la posterior neutralización con NaOH del exceso de HCl empleado que infravalora el contenido en CO_{FO}. Debido a esto, se recomienda no aplicar esta fase y realizar la determinación del C_{Inor} por métodos que han demostrado ser eficaces como, los que se muestran en este trabajo, el calcímetro de Bernard o mediante el análisis elemental según Chischester y Chaison (1992).

5.5. Discusión general.

Los suelos más evolucionados de la cuenca superior del río Rodrigatos, son mayoritariamente los que se encuentran sobre robledales, ya que presentan baja DA, elevadas cantidades de MO, alta CIC, de retención de agua y de contenido en óxidos amorfos de Fe y Al. Estas variables están relacionadas con un mayor desarrollo edáfico y a su vez influyen en el mantenimiento de una buena cobertura vegetal y de las comunidades de organismos edáficos (Hsu, 1989; Schwermann y Taylor, 1989; Davis *et al.*, 1992; Nelson y Sommers, 1996; Rhoades, 1996; Thomas, 1996; Porta *et al.*, 1999; Arranz González, 2003). Cuando los robledales son eliminados, para favorecer la formación de pastos, los suelos sufren una degradación importante, que posteriormente puede acentuarse en mayor o menor medida, según sea la carga ganadera a la que estén sometidos. Esta degradación consiste habitualmente en una pérdida de MO y una compactación del terreno, con la repercusión que esto tiene con respecto a las demás variables edáficas. Si se abandonan estos pastos, el suelo sufre de nuevo una degradación, que da como resultado una acidificación del terreno. Si este pH baja por debajo de 5,5 el Al aparece disponible en el complejo de cambio, se hidroliza y genera más acidez (Thomas, 1996; Cardona, 2001). En estas condiciones se suelen

desarrollar brezales, con un consorcio de especies que se adaptan a pH extremadamente ácidos y pobres en N, como son *Erica australis*, *Pterospartum tridentatum*, *Calluna vulgaris* y *Halimium lasianthum* (Menéndez Valderrey, 2006, 2007a, 2007b y 2010).

Los suelos de la cuenca superior del río Rodrigatos, cercanos a las actividades mineras del carbón, están afectados, directa e indirectamente, produciéndose una serie de fenómenos destacables:

- **Degradación física y química debido a escombreras.** Este deterioro en los suelos suele estar provocado por la introducción de los materiales de las escombreras en los suelos, que provoca el aumento de la DA, un descenso en la MO, capacidad de retención de agua, CIC, contenido en óxidos amorfos de Fe y Al. La exposición de estos estériles, de carácter ácido, a los agentes atmosféricos, provoca su oxidación y acidifica el terreno, y más si dentro de estos desechos de la minería se encuentran sulfuros metálicos (Tiwary, 2001; Bell *et al.*, 2001; Vadillo *et al.*, 2006; Rodríguez Gómez, 2010). Si este pH se sitúa por debajo de 5,5 se pueden ocasionar nuevamente problemas con Al en el complejo de cambio. El deterioro que provocan las escombreras sobre los suelos que las rodean es tan importante que los suelos llegan a tener características edáficas más cercanas a una escombrera que a un suelo.
- **Contaminación por elementos traza.** Debida a los DAM que se producen en cielos abiertos, escombreras y bocaminas. Las zonas más sensibles son los pastizales de ribera cercanos a los focos de los DAM, ya que según nos alejamos de estos focos se va produciendo una atenuación de estos drenajes (Rodríguez Gómez, 2010). El contenido en metales pesados de estas zonas de acogida supera el nivel de referencia establecido en Mn, Co, Ni, Zn, Cu, y Cd, presentando valores muy elevados en los tres primeros. Aún así, no se aprecian deterioros en el desarrollo edáfico y estos suelos de pastizal presentan valores similares a otras zonas de pasto sin contaminaciones de elementos traza. Las diferencias más acusadas, entre estos pastos, están en el contenido en óxidos de Mn. Este elevado contenido es debido a la importante concentración de este elemento en las aguas del río Rodrigatos (Herrero Barrero, 2009; Lacal Guzmán y Herrero Barrero, 2010) y a las condiciones favorables de formación que se producen en estos pastizales de ribera después de las arroyadas del río. Además, los óxidos de

Mn tienen una gran capacidad de retención de metales pesados (Mc Kenzie, 1989; Manceau *et al.* 2000; Green *et al.*, 2003; Neaman *et al.*, 2004; Negra *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2007). Otra diferencia entre los escenarios afectados por DAM es que contienen S por encima de la media debido a la aportación de los sulfatos de estos drenajes.

- **Degradación por áridos de carbonato cálcico.** Los carbonatos que se usan como áridos en los caminos, debido a su disolución y movilización a los suelos próximos, pueden provocar reducción de las especies vegetales endémicas de la zona, ya que en la cuenca superior del río Rodrigatos predominan los suelos ácidos. También al cementar las arcillas generan partículas de tamaño limo que pueden provocar el aumento de la DA y un descenso de la permeabilidad. Aun así, no se observan deterioros importantes debidos a carbonatos y si a otros factores como la carga ganadera o los periodos de encharcamiento. Incluso para la recuperación del río estos carbonatos han jugado un papel fundamental ya que han hecho aumentar su pH inmovilizando los elementos traza de los DAM cercanos a la zona de explotación. Esto se puede comprobar comparando los trabajos Vadillo *et al.* (1995), anteriores a los áridos, con los de Buil *et al.* (2006) y Herrero Barrero (2009) posteriores a estos, donde el pH del río tenía un valor de pH de 4,6 y paso a tener un valor de pH entre 6,9 y 7,2.

Las escombreras son los escenarios menos evolucionados y peor desarrollados de la cuenca superior del río Rodrigatos. Las características generales de estos tecnosoles son: alta densidad aparente, baja capacidad de retención de agua, elevada pedregosidad, pH entre 4,5 y 5,5, baja CE, CIC y, bajos contenidos en óxidos amorfos de Al y Fe, MO y en producción de biomasa. La alta densidad aparente afecta al movimiento del agua y el aire, así como el desarrollo radicular (Hillel, 1982). Como se ha visto anteriormente el rango de pH que tienen las escombreras hace que el Al este disponible en el complejo de cambio en todos los tecnosoles, lo que provoca más acidez, menor disponibilidad de nutrientes y toxicidad en las plantas, lo que inhibe su desarrollo (Thomas, 1996; Cardona, 2001). Dentro de las consideraciones hechas sobre los valores de las variables edáficas en los tecnosoles, hay que tener en cuenta que estos valores son inferiores a lo que los resultados reflejan, debido a la elevada proporción de elementos gruesos que contienen. Esta fracción mayor de 2 mm varía en un intervalo entre el 41% y el 70%.

Además del estado de las variables físicas y químicas del suelo, existen otro grupo de características que definen a los tecnosoles. Las escombreras de El Bierzo, por lo general tienen altos contenidos en óxidos cristalizados de Fe, provenientes de los estériles de las capas de carbón (CEDEX, 2007). Sin embargo, la precipitación de estos óxidos, junto con hidróxidos y oxihidróxidos de Fe, como la lepidocrocita puede ser indicativo de procesos de oxidación de sulfuros metálicos y generación de DAM (Randal *et al.*, 2001; Jönsson *et al.*, 2006). Como se ha visto anteriormente los DAM favorecen la liberación, movilización y concentración de elementos traza que pueden provocar daños al medio ambiente y a la salud (Bigham *et al.*, 1996; Gray, 1998; Rose y Cravotta, 1998; Adriano, 2001; Dang *et al.*, 2002; Murad y Rojik, 2004; Kairies *et al.*, 2005; Chunilall *et al.*, 2006; Jonnalagadda *et al.*, 2006, Moreno *et al.*, 2007; WHO, 2007, EPA, 2008; Raymond y Oh, 2009). Cuando existen zonas donde se presentan estas características hay que estudiar el contenido en S para determinar el potencial de la zona para generar DAM. Por otra parte, existen escombreras con importantes cantidades de C procedente del carbón, y hay zonas donde puede llegar al 15% de su contenido. Además de los impactos ya comentados que genera la autocombustión del carbón, se pueden producir la movilización y acumulación de elementos traza como el Pb, As y Hg. Los óxidos de Fe también pueden ser un producto de la combustión del carbón, debido a la aparición de hematites por deshidratación de los hidróxidos u oxihidróxidos de Fe (Querol *et al.*, 2010). El grado de compactación de las escombreras evita la circulación del oxígeno e impide que se produzca el proceso de autocombustión (Bell *et al.*, 2001; Sahu, 2009; Querol *et al.*, 2010). En cambio, la inestabilidad del terreno si que puede propiciar esta circulación de oxígeno, por lo que las zonas en pendientes prolongadas son más sensibles para sufrir este proceso. Por último, hay que destacar que las zonas con C procedente del carbón tienen también cantidades importantes de S, que esta asociado a sulfuros metálicos por lo que también son zonas sensibles a producir DAM.

6. Conclusiones



6. CONCLUSIONES.

En este trabajo de Tesis Doctoral se han estudiado el estado y afectación de escenarios edafopaisajísticos más representativos de la cuenca carbonífera de El Bierzo con el objeto de adquirir el conocimiento necesario de los procesos de degradación física y química a los que están sometidos los suelos en áreas afectadas por la minería del carbón. Dicho conocimiento pretende ser una referencia a la hora de abordar futuros trabajos de recuperación de los espacios degradados por las actividades mineras.

Las siguientes conclusiones están relacionadas con los objetivos perseguidos:

- 1) Dentro de la caracterización y evaluación de los escenarios estudiados, los suelos más evolucionados de la cuenca superior del río Rodrigo, son mayoritariamente los que se encuentran sobre robledales. Los paisajes de esta zona, están afectados y modificados por la actividad ganadera, que se manifiesta en la tala de robledales para la implantación de pastos. Con el declive de la ganadería en los últimos años, se han abandonado dichos pastos y se produce una sustitución por etapas de matorral que modifican sensiblemente las propiedades del suelo.
- 2) Las estructuras generadas por la minería presentan condiciones muy desfavorables para el desarrollo vegetal y de las comunidades de organismos del suelo debido a las limitaciones que derivan de sus características físicas y químicas, entre las que destacan los pH ácidos, la presencia de Al en el complejo de cambio, la baja cantidad de materia orgánica y su alta pedregosidad.
- 3) Las escombreras deterioran a los suelos situados en su entorno, de tal manera que los someten a una degradación física y química que se manifiesta en aquellas variables que indican el desarrollo edáfico y que adquieren características más propias de la escombrera que del suelo original.

Los suelos de ribera, cercanos a estructuras mineras que generan drenajes ácidos, son sensibles de retener cantidades importantes de elementos traza que superan los niveles de referencia establecidos tanto para la zona de estudio, como para España y diferentes países Europeos o Canadá. Sobre todo para los

elementos Co, Ni, Mn, Zn, As y Cu. La retención de estos elementos traza es bastante precaria ya que estos elementos pueden ponerse en disolución en periodos de encharcamiento.

- 4) Los áridos de carbonatos utilizados para asentar el firme del camino, que da servicio a las explotaciones de carbón situadas aguas arriba del río Rodrigatos, ha modificado sensiblemente la reacción del suelo. Los carbonatos que contienen han penetrado en todos aquellos lugares en los que percolan las aguas que han lavado el material del camino. La distribución espacial de la difusión de dichos carbonatos corresponde a un modelo anisótropo y tiene un efecto beneficioso a la hora de neutralizar los drenajes ácidos de mina e inmovilizar los metales pesados. Esta circunstancia puede ser utilizada para corregir los problemas de acidificación y constituye un procedimiento barato y asequible en cualquier escenario sometido a los problemas mencionados.

- 5) En El Bierzo existen escombreras con un contenido importante en carbono procedente del carbón, y que tienen una importante cantidad de S, procedente de los sulfuros metálicos asociados a las capas de carbón. Estas zonas son sensibles a sufrir autocombustión y drenajes ácidos de mina. El azufre en escombreras esta relacionado directamente con el potencial de estas para generar drenajes ácidos de mina. En los tecnosoles existen concentraciones importantes de elementos traza como el As, Hg, Cu, Pb y Cr, aunque normalmente por debajo del nivel de referencia establecido, relacionados directamente con los estériles de estas escombreras

Se ha conseguido detectar y separar con precisión las diferentes fracciones del carbono en suelos, a través de la metodología desarrollada consistente en el fraccionamiento termo-químico modificado del método de Ussiri y Lal (2008), el análisis de carbonatos y los análisis TG y ATD, Su aplicación permitirá discriminar la fracción de carbono que procede de la biomasa consiguiendo precisar la contribución de los suelos en la inmovilización del carbono y su relevancia como sumideros de dicho elemento.

7. Referencias

- Acevedo Sandoval, O., Ortiz Hernández, E., Cruz Sánchez, M. y Cruz Chávez, E. (2004).** El papel de óxidos de hierro en suelos. *TERRA Latinoamericana* 22 (4): 485-497.
- ADB. (2009).** *Understanding and Responding to Climate Change in Developing Asia*. Asian Development Bank, Filipinas, 84 pp.
- Adriano, D. C. (2001).** *Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. Springer-Verlag Ed., New York, EEUU, 867 pp.
- Ahmaruzzaman, M. (2010).** A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36: 327-363.
- Al, T. A., Martin, C. J. y Blowes, D. W. (2000).** Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 3933-3948.
- Alberruche, E. (2010).** Evolución de la minería del carbón en la cuenca minera de El Bierzo. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 223-227.
- Alden, M. G. (2009).** *Remote Sensing Techniques for Monitoring Coal Surface Mining and Reclamation in the Podwer River Basin*. Tesis Doctoral, the College of Arts and Sciences of Ohio University, EEUU, 71 pp.
- Alejano, L. R., Ramírez Oyanguren, P. y Taboada, J. (1999).** FDM predictive methodology for subsidence due to flat and inclined coal seam mining. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 36 (4): 475-491.
- Alemania. (1999).** Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance. En: *Federal Law Gazzete I p. 502*. Alemania, 64 pp.
- Alonso-Gavilán, G., Armenteros, I., Carballeira, J., Corrochano, A., Huerta P. y Rodríguez, J.M. (2004).** Cuencas cenozoicas del Macizo ibérico. En: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, España pp: 49-67.
- Álvarez Silva, M., Uribe Salas, A., Minezami, M. y Finch, J. A. (2010).** The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. *Minerals Engineering* 23 (5): 383-389.

- Amyot, G. (1999).** Flooding as an reclamation solution to an acidic tailings pond. Natural Resources Canada, Canada. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.nrcan.gc.ca/smm-mms/tect-tech/sat-set/cas-stu/flo-flo-eng.htm>
- Armenteros, I. y Mediavilla, B. (1997).** Terciario y cuaternario. En: *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León*, Ed. SIEMCALSA, Valladolid, España pp: 54-82.
- Armenteros, I., Alonso Gavilán, G., Carballeira, J., Corrochano, A., Huerta, P. y Rodríguez, J.M. (2004).** Cuencas cenozoicas del Macizo Ibérico En: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, España, pp: 581-584
- Arranz González, J. C. (2004).** *Propiedades, Clasificación y Evaluación de Suelos Mineros. Implicaciones sobre la Ordenación y Gestión de Terrenos Alterados por Minería*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, España, 457 pp.
- Baldwin, C. T. (1975).** The stratigraphy of the Cabos series in the section between Cadavedo and Luarca. Province of Oviedo. NW Spain. *Breviora Geología Astúrica* 1: 1-16.
- Baldwin, C. T. (1977).** The stratigraphy and facies associations of trace fossils in some cambrian and ordovician rocks of North Western Spain. *Geological Journal specification* 9: 9-40.
- Barahona, E. (1974).** *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos y materias primas*. Tesis doctoral Universidad de Granada, España, 398 pp.
- Barnhisel, R. y Bertsch, P.M. (1989).** Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 729-787.
- Bauer, S. (2006).** Coal seams fire. Coal fire research platform, Alemania. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://www.coalfire.org/index.php?option=com_content&view=article&id=21&Itemid=44
- Bendfeldt, E. S. (1999).** *Dynamics and characterization of soil organic matter on mine soils 16 years after amendment with topsoil, sawdust, and sewage sludge*. Doctoral Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, EEUU, 138 pp.

- Bell, F. G., Bullock, S. E. T., Hälbich, T. F. J. y Lindsay, P. (2001).** Environmental impacts associated with and abandoned mine in the Witbank Coalfield, South Africa. *International Journal of Coal Geology* 45: 195-216.
- Berner, R. A., Beerling, D. J., Dudley, R., Robinson, J.M. y Wildman, Jr. R. A. (2003).** Phanerozoic Atmospheric Oxygen: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 31: 105-134.
- Bhuiyan, M. A. H., Parvez, L., Islam, M. A., Dampare, S. B. y Suzuki, S. (2010).** Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials* 173: 384-392.
- Bian, Z., Dong, J., Lei, S. Leng, H., Mu, S. y Wang, H. (2009).** The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland. *Environmental Geology* 58: 625-634.
- Bian, Z., Inyang, H. I., Daniels, J. L., Otto, F. y Struthers, S. (2010).** Environmental issues from coal mining and their solutions. *Mining Science and Technology* 20: 215-223.
- Biemelt, D., Schapp, A., Kleeberg, A. y Grünewald, U. (2005).** Overland flow, erosion, and related phosphorus and iron fluxes at plot scale: a case study from a non-vegetated lignite mining dump in Lusatia. *Geoderma* 129: 4-18.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. y Wolf, M. (1996).** Schwetmannite and the chemical modelling of iron in acid sulphate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (12): 2111-2121.
- Blakey, R. (2004).** *Global Paleogeography. Introduction* Northern Arizona University Geology, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/globaltext2.html>
- Blanco García, I. (2004).** *Caracterización de los residuos y estériles generados en las graveras del río Jarama y sus aplicaciones en la industria cerámica* Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 563 pp.
- Bech, J., Tobías, F.J. y Roca, N. (2001).** Nivells basals de metalls pesants i elements traça a sòls de Catalunya. *Dossiers Agraris ICEA Sòls Contaminats* 7: 19-35.

- Bertsch, P.M. y Bloom, P.R. (1996).** Aluminum. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 517-637.
- BOCM. (2006).** *ORDEN 2770/2006, de 11 de agosto, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid.* Conserjería de Medio Ambiente, Comunidad de Madrid, España, 2 pp.
- BOE. (1982).** *Real Decreto 2994/1982, de 15 de octubre, sobre restauración de espacios naturales afectados por actividades extractivas.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de Industria y Energía, España, número 274, 2 pp.
- BOE. (1984).** *Real Decreto 1116/1984, de 9 de mayo, sobre restauración del espacio natural afectado por las explotaciones de carbón a cielo abierto y el aprovechamiento de estos recursos energéticos.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de Industria y Energía, España, número 143, 5 pp.
- BOE. (1986).** *Real Decreto Legislativo 1302/1986, de 28 de junio, de Evaluación de Impacto Ambiental.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, España, número 155, 3 pp.
- BOE. (1988).** *Real Decreto 1131/1988, de 30 de septiembre, por el que se aprueba el reglamento para la ejecución del Real Decreto Legislativo 1302/1986.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, España, número 239, 6 pp.
- BOE. (1991).** *Ley 1/1991, de 14 de marzo, por la que se crea y regula la Comarca de El Bierzo.* Boletín Oficial del Estado, Comunidad Autónoma de Castilla y León, España, número 96, 4 pp.
- BOE. (2001).** *Ley 6/2001, de 8 de mayo, de modificación del Real decreto Legislativo 1302/1986.* Boletín Oficial del Estado, Jefatura de Estado, España, número 111, pp: 16607-16616.
- BOE. (2003).** *Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de calidad de agua de consumo humano.* Ministerio de la Presidencia, España, 18 pp.

- BOE. (2003b).** *Ley 11/2003, de 8 de abril, de Prevención Ambiental de Castilla y León.* Boletín Oficial del Estado, Comunidad Autónoma de Castilla y León, España, número 103, pp: 16675-16694.
- BOE. (2007).** *Ley 8/2007, de 24 de octubre, de modificación de la Ley 11/2003, de 8 de abril, de Prevención Ambiental de Castilla y León.* Boletín Oficial del Estado, Comunidad Autónoma de Castilla y León, España, número 270, pp: 46229-46230.
- BOE. (2008a).** *Real Decreto Legislativo 1/2008, de 11 de enero, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Evaluación de Impacto Ambiental de proyectos.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de Medio Ambiente, España, número 23, pp: 4986-5000.
- BOE. (2008b).** *Real Decreto 9/2008, de 11 de enero, por el que se modifica el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de la Presidencia, España, número 14, pp: 3141-3149.
- BOE. (2009a).** *Ley 1/2009, de 26 de febrero, de modificación de la Ley 11/2003, de prevención ambiental de Castilla y León.* Boletín Oficial del Estado, Comunidad Autónoma de Castilla y León, España, número 66, pp: 26811-26815.
- BOE. (2009b).** *Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras.* Boletín Oficial del Estado, Ministerio de la Presidencia, España, número 143, pp: 49948-49993.
- Borggaard, O. K., Szilas, C., Gimsing, A. L. y Rasmussen, L. H. (2004).** Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. *Geoderma* 118: 55-61.
- BP. (2010).** *BP Statistical Review of World Energy June 2010.* BP, Londres, Inglaterra. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2010_downloads/statistical_review_of_world_energy_full_report_2010.pdf
- Bradl, H. B. (2004).** Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Colloid and Interface Science* 277: 1-18.
- Bower, C. A., Reitemeier, R. F. y Fireman, M. (1952).** Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soils Science* 73: 251-261.

Bros Miranda, M. A. (2006). *Utilización de sistemas pasivos para mejorar la calidad de las aguas en lagos mineros.* Tesis doctoral, Universidad de Oviedo, España, 230 pp.

Buil, B., Garralón, A., Turrero, M. J., Gómez, P. y Sánchez, L. (2006). *Estudio sobre la afección del entorno del arroyo Rodrigatos por las actividades mineras.* Informe interno CIEMAT/DMA/R1134/1/06, CIEMAT, Madrid, España, 93 pp.

Cabrera Ceñal, R. (1997a). Precámbrico y paleozoico. En: *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León.* Ed. SIEMCALSA, Valladolid, España, pp: 31-44.

Cabrera Ceñal, R. (1997b). Tectónica. En: *Mapa Geológico y Minero de Castilla y León.* Ed. SIEMCALSA, Valladolid, España pp: 101-117.

Cantó, F. y García Álvarez, A. (2010). Marco legal y normativa aplicable a la restauración. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 141-156

CARBUNION. (2010). *Precios del carbón. Índice Mc Closkey.* Federación nacional de empresarios de minas de carbón, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.carbunion.com/panel/precios/uploads/indice%20MCIS2008-2010.pdf>

Cardona, A. I. (2001). *Capacidades de amortiguamiento ácido de los suelos del sistema central: cargas críticas.* Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 318 pp.

Cardona, A. I. (2007). Capacidad amortiguadora del suelo frente a la degradación: procesos, componentes y propiedades implicadas. En: *Contaminación de Suelos. Tecnologías para su recuperación* (Lobo, C. y Millán, R., Coord.). Ministerio de Educación y Ciencia y CIEMAT, Madrid, España, pp: 37-60.

CEDEX. (2007). *Actualización del catálogo de residuos utilizables en construcción* (Alaejos Rodríguez, P., Coord). Ministerio de Fomento, Ministerio de Medio Ambiente Rural y Marino, Madrid, 320 pp.

Chen, A., Lin, C., Lu, W., Ma, Y., Bai, Y., Chen, H. y Li, J. (2010). Chemical dynamics of acidity and heavy metals in a mine water-polluted soil during decontamination using clean water. *Journal of Hazardous Materials* 175: 638-645.

- Chunilall, V., Kindness, A. y Jonnalagadda, S. B. (2006).** Impact of Coal Mine Dump Contaminated Soils on Elemental Uptake by Spinacia Oleracea (Spinach). *Journal of Environmental Science y Health* 41 (3): 297 -303.
- CIAB. (2005).** *Reducing Greenhouse Gas Emissions. The Potential of Coal.* Coal Industry Advisory Board, IEA Ed., Paris, Francia, 69 pp.
- CIAB. (2008).** *Clean Coal Technologies.* Coal Industry Advisory Board, IEA Ed., Paris, Francia, 54 pp
- Chichester, F.W. y Chaison, R.F. (1992).** Analysis of Carbon in Calcareous Soils Using A Two Temperature Dry Combustion Infrared Instrumental Procedure. *Soil Science* 153 (3), pp: 237 -241.
- CIUDEN, (2009).** *Planta de desarrollo tecnológico de El Bierzo en la fundación Ciudad de la Energía.* CIUDEN, Ponferrada, España, 278 pp.
- CIUDEN, (2010).** *Objetivos.* Fundación Ciudad de la Energía, Ponferrada, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.ciuden.es/index.asp?pagina=fundacion&subpagina=1>
- CIUDEN-CIEMAT. (2010).** *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, 276 pp.
- Coalfire. (2006).** *Introduction of coal fires.* Coal fire research platform, Alemania. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
http://www.coalfire.org/index.php?option=com_content&view=section&id=12&Itemid=43
- Cohen, B. L. (1990).** Chapter 3: Environmental problems with coal, oil and gas. *En: The nuclear energy option.* University of Pittsburgh, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.phyast.pitt.edu/~blc/book/chapter3.html>
- Consejo Europeo. (2003).** Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC. *Official Journal of the European Communities* 2003/33/EC, 23 pp.

- Constantini, E. A. C., Lessovaia, S. y Vodyanitskii, Y. (2006).** Using the analysis of iron and iron oxides in paleosols (TEM, geochemistry and iron forms) for the assessment of present and past pedogenesis. *Quaternary International* 156-157: 200-211.
- Cortizo, J., Durany, P., García, D. y Redondeo, J. M. (2005).** *El Bierzo Alto. Fascículo 3.* Diario de León, León, España, 16 pp.
- Costello, C. (2003).** *Acid Mine Drainage: Innovate Treatment Technologies.* United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EEUU, 52 pp.
- Cui, X., Wang, J. y Liu, Y. (2001).** Prediction of progressive surface subsidence above longwall coal mining using a time function. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 38 (7): 1057-1063.
- Dahnke, W.C. y D.A. Whitney. (1988).** Measurement of soil Salinity. En: *Recommended Chemical Soil Test Procedures for the North Central Region* W.C. Dhanke (ed.), North Dakota Agricultural Experiment Station Bulletin, EEUU, Pp: 32-34
- Dang, Z., Liu, C. y Haigh, M. J. (2002).** Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environmental Pollution* 118: 419-426.
- Darmendrail, D. (2003).** *The French approach to contaminated-land management.* BRGM/RP-52276, Francia, 150 pp.
- Davies, R., Younger, A. y Chapman, R. (1992).** Water availability in a restored soil. *Soil Use and Management* 8 (2): 67-73.
- De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J. C., Cala, V., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Fdez.-Canteli, P., Iribarren, I. y Palacios, H. (2002).** *Determinación de Niveles de Fondo y Niveles de Referencia de Metales Pesados y Otros Elementos Traza en Suelos de la Comunidad de Madrid.* IGME, Ministerio de Ciencia y Tecnología, Consejería de Medio Ambiente, Madrid, España, 167 pp.
- Diebold, F. E., Lehmish, J. y Zussman, J. (1963).** Determination of calcite, dolomite, quartz, and clay content of carbonate rocks. *Journal of Sedimentary Petrology* 33: 124-139.
- Dimichele, W. A., Pfefferkorn, H. W. y Gastaldo, R. A. (2001).** Response of Late Carboniferous and Early Permian Plant Communities to Climate Change. *Annual Reviews Earth Planetary Science* 29: 461-487.

- Dixon, J. B., (1989).** Kaolin and Serpentine Group Minerals. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 467-526.
- Dold, B., Wade, C. y Fontboté, L. (2009).** Water management for acid mine drainage control at the polymetallic Zn-Pb-(Ag-Bi-Cu) deposit Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration* 100: 133-141.
- Doner, H. E. y Lynn, W. C. (1989).** Carbonate, Halide, Sulfate, and Sulfide Minerals. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 279-330.
- Duffus, J. H. (2002).** "Heavy metals" a meaningless term. *Pure and Applied Chemistry* 74: 793-807.
- EPA (1998).** Method 3051A-1. Microwave assisted acid digestion of Sediments, sludges, soils, and oil. En: *3000 Series Methods*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EEUU, 30 pp. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>
- EPA. (2000).** *Coal remining best management practices guidance manual*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EEUU, 522 pp.
- EPA. (2007).** *Inventory of U. S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2005*. United States Environmental Protection Agency, Washington, EEUU, 393 pp.
- EPA (2008).** *Ecological Toxicity Information*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.epa.gov/R5Super/ecology/html/toxprofiles.htm#al>
- ESA. (2000).** Carbon sequestration in soils. Ecological Society of America, Washington DC, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://www.esa.org/education_diversity/pdfDocs/carbonsequestrationinsoils.pdf
- Eskenazy, G. M. y Stefanova, Y. S. (2007).** Trace elements in the Goze Delchev coal deposit, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 72: 257-267.
- Eslovenia (1996).** Decree on the limit, Warning and Critical Concentration Values for Specific Dangerous Substances in Soil. *Official Gazette of the Republic of Slovenia* 68/96, Eslovenia, 3 pp.

ESRI. Inc. (2008). ARGIS 9.3 a completed software system. New York, EEUU.

Fanning, D. S., Keramidas, V. Z. y El-Desoky, M. A. (1989). Micas. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 551-634.

FDE. (2008). *El futuro del carbón en la política energética española* (Martínez Val, J. M. y Kindelán, J. M. Eds). Fundación para estudios sobre la energía, Madrid, España, 256 pp.

Feng, X. H., Zhai, L. M., Tan, W. F., Liu, F. y He, J. Z. (2007). Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental pollution* 147: 366-377.

Fernández, A. y Ramírez, J. (2006). *El Alto Bierzo una Apuesta por el Desarrollo Sostenible*. Editorial Mad y modo, León, España, 88 pp.

Fernández García, L. G., Moro Gómez, C., Gómez Prieto, J.A. y Álvarez del Campo, C. (1984). *Revisión y síntesis geológico-minera de la cuenca carbonífera de El Bierzo (León)*. Informe interno nº 11101. IGME, Madrid, España, 98 pp y 14 planos.

Ferrari, S., Belevi, H. y Baccini, P. (2002). Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management* 22: 303-314.

Finkelman, R. B. y Gros, P. M. K. (1999). The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology* 40: 91-101.

Forbes, M. S., Raison, R. J. y Skjemstad, J. O. (2006). Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment* 370: 190-206.

Gambrell, R. P. (1996). Manganese. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 665-682.

García Álvarez, A. (1989). *Caracterización biológica de suelos representativos de la región central. Una aproximación al conocimiento de la dinámica del subsistema edáfico en ambientes mediterráneos*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 221 pp.

- García Álvarez, A. (2010).** Introducción. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 11-15.
- García Álvarez, A. y Díaz Puente, F.J. (2010).** Suelos. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo*(García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 35-38.
- García Álvarez, A. y del Riego, L. A. (2010).** Perspectivas de la restauración. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 229-236.
- García Álvarez, A., Cardona, A. I. y Millán, R. (2010).** Restauración edafopaisajística de escombreras. Bases científicas y metodológicas para un protocolo de actuación. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 159-170.
- García, I. y Dorronsoro, C. (2010a).** Tema 15. Contaminación por metales pesados. En: *Contaminación de Suelo*. Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>
- García, I. y Dorronsoro, C. (2010b).** Tema 18. El suelo como bomba química de tiempo. En: *Contaminación de Suelo*. Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>
- Ghose, M. K. y Majee, S. R. (2000).** Assessment of the impact on the air environment due to opencast coal mining-an Indian case study. *Atmospheric Environment* 34: 2791-2796
- Gong, B., Pirgram, P.J. y Lamb, R. N. (1997).** Identification of inorganic nitrogen in an Australian bituminous coal using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOFSIMS). *International Journal of Coal Geology*34: 53-68.

- Grapes, R., Zhang, K. y Peng, Z. (2009).** Paralava and clinker products of coal combustion, Yellow River, shanxi Province, China. *Lithos*113: 831-843.
- Gray, N. F. (1998).** Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic system. *Water Research*32 (7): 2122-2134.
- Green, C. H., Heil, D. M., Cardon, G. E., Butters, G. L. y Kelly, E. F. (2003).** Solubilization of Manganese and Trace Metals in Soils Affected by Acid Mine Runoff. *Journal of Environmental Quality*32: 1323-1334.
- Guéguen, Y., Deffontaines, B., Fruneau, B., Al Heib, M., de Michele, M., Raucoules, D., Guise, Y. y Planchenaul, J. (2009).** Monitoring residual mining subsidence of Nord/Pas-de-Calais coal basin from differential and Persistent Scatterer Interferometry (Northern France). *Journal of Applied Geophysics*69 (1): 24-34.
- Haibin, L. y Zhenlin, L. (2010).** Recycling utilization patterns of coal mining waste in China. *Conservation and Recycling* 54: 1331-1340.
- Haigh, M. J. y Sansom, B. (1999).** Soil compaction, runoff and erosion on reclaimed coal-lands (UK). *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 13: 135-146.
- Haigh, M. J. y Gentcheva-Kostadinova, S. (2002).** Ecological erosion control on coal-spoil banks: an evaluation. *Ecological Engineering* 18 (3): 371-377.
- Hendershot ,W. H. y Duquette, M. (1986).** A simple Barium Chloride Method for Determing Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations. *Soil Science. Society of American Journal* 50(3): 605-608.
- Herrero Barrero, T. (2009).** *Afección sobre la red fluvial de El Alto Bierzo generada por el aporte de aguas ácidas.* Memoria de Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Madrid, España, 59 pp.
- Hicks, R. E. y Tondorf, S. (1994).** Electrorestoration of metal contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 28: 2203-2210.
- Holmgren, G. G. S. (1967).** A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society American Proceedings*31: 210-211.

- Hsu, P. H. (1989).** Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. En *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 331 -378.
- Ianiszewski, J. (2005).** *El carbón: combustible mortal*. Circulo Astronómico, Ecología Planetaria, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.circuloastronomico.cl/energia/carbon.html>
- IDECyL. (2010).** Infraestructura de datos espaciales de Castilla y León. Junta de Castilla y León, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.siteyl.jcyl.es>
- IEA. (2009a).** CO₂ Emissions from fuel combustion, highlights. International Energy Agency, Paris, Francia, 124 pp.
- IEA. (2009b).** *World Energy Outlook 2009*. International Energy Agency, París, Francia, 20 pp.
- IGN. (2010).** Instituto Geográfico Nacional. Ministerio de Fomento, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.ign.es/ign/es/IGN/home.jsp>
- INE. (2010).** *Territorio. Población, superficie y densidad por municipios*. León Instituto Nacional de Estadística, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.ine.es/jaxi/tabla.do?type=pcaxis&path=/t43/a011/a1998/densidad/a2008/10/&file=t10059.px>
- IPCC. (2005).** *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono* (Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M. y Meyer, L., Eds). Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, Ginebra, Suiza, 66 pp.
- ISRIC. (2010).** World Soil Information. ISRIC, Holanda. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.isric.org/>
- ITACyL. (2009).** Instituto tecnológico y agrario de Castilla y León. Junta de Castilla y León, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://www.itacyl.es/opencms_wf/opencms
- ITC. (2005).** ITC'S Coal Fire homepage. Facultad de Geo-Información Ciencia y Observación de la Tierra de la Universidad de Twente, Holanda. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.itc.nl/external/coalfire/>.

- ITE. (2010).** *La revolución Industrial*. Instituto de Tecnologías Educativas, Ministerio de Educación, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://www.ITE.mepsyd.es/w3/eos/MaterialesEducativos/bachillerato/historia/re_v_industrial/index.htm
- Iwashita, A., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Fujita, Y. y Yamashita, T. (2007).** Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use ICP-AES and atomic absorption spectrometry. *Talanta* 71: 251-257.
- Jeon, E. C., Myeong, S., Sa, J. W., Kim, J. y Jeong, J. H. (2010).** Greenhouse gas emission factor development for coal-fired power plants in Korea. *Applied Energy* 87(1): 205-210.
- Jonnalagadda, S. B., Kindness, A. y Chunilall, V. (2006).** Effect of Coal Mine Soil Contamination on the Elemental Uptake and Distribution in Two Edible Amaranthus Species, *A. dubius* and *A. hybridus*. *Journal of Environmental Science y Health* 41 (5): 747-764.
- Jönsson, J., Jönsson, J. y Lövgren, L. (2006).** Precipitation of secondary Fe (III) minerals from acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 21: 437-445.
- Jung, H. C., Sang-Wan, K., Hyung-Sup, J., Kyung Duck, M y Joong-Sun, W. (2007).** Satellite observation of coal mining subsidence by persistent scatterer analysis. *Engineering Geology* 92 (1-2): 1-13.
- Kalyoncu, R. S. y Olson, D. W. (2001).** *Coal combustion products*. U. S. Geological Survey, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/fs/fs076-01/fs076-01.html>
- Kairies, C. L., Capo, R. C. y Watzlaf, G. R. (2005).** Chemical and physical properties of iron hydroxide precipitates associated with passively treated coal mine drainage in the Bituminous Region of Pennsylvania and Maryland. *Applied Geochemistry* 20: 1445-1460.
- Karayigit, A. I., Gayer, R. A., Cicioglu, E. y Eris, E. (1997).** Mineralogy and petrography of the two Lower Eocene lacustrine coals, Sorgun and Suluova, Turkey. *International Journal of Coal Geology* 34: 111-130.
- Ketterings, M. Q., Bighma, J.M. y Laperche, V. (2000).** Changes in Soil Mineralogy and Texture Caused by Slash-and-Burn Fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Science Society American Journal* 64: 1108-1117.

- Klug, H. P. y Alexander, L. E. (1974).** *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley, New York, EEUU, 966 pp.
- Kuenzer, C., Zhang, J., Li, J., Voight, H., Mehl H. y Wagner, W. (2007a).** Detecting unknown coal fires: synergy of automated coal fire risk area delineation and improved thermal anomaly extraction. *International Journal of Remote Sensing* 28 (20): 4561-4585.
- Kuenzer, C., Zhang, J., Dijk, P. Voight, S., Mehl, H y Wagner, W. (2007b).** Uncontrolled coal fires and their environmental impacts: Investigating two arid mining regions in north-central China. *Applied Geography* 27: 42-62.
- Kukucka, P., Klanova, J., Sanka, M. y Holoubek, I. (2009).** Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part II. Are there any trends in PCDD/F levels in mountain soils?. *Environmental Pollution* 157 (12): 3255-3263.
- Kunze, G. W. y Dixon, J. B. (2006).** Pretreatment for Mineralogical Análisis. . En: *Method of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods* (Ulery , A. L. y Drees, L. R., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 91-100.
- Kumpiene, J., Robinson, R., Brännvall, E., Nordmark, D., Bjurström, H., Andreas, L., Lagerkvist, A. y Ecke, H. (2011).** Carbon speciation in ash, residual waste and contaminated soil by thermal and chemical analyses. *Waste Management* 31: 18-25.
- Lacal Guzmán, M. y Herrero Barrero, T. (2010).** Hidrobiología. Índices biológicos y calidad de las aguas fluviales. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 87 -108.
- Lei, M., Qi-yan, F., Lai, Z., Ping, L. y Qing-jun, M. (2009).** Environmental cumulative effects of coal underground mining. *Procedia Earth and Planetary Science* 1: 1280-1284.
- Lestand, D., Luo, C. y Li, X. (2008).** The use of chelanting agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental pollution* 153: 3-13.
- Llorente, M. (1999).** *Geología del carbón y el petróleo*. Ingeniero ambiental, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.ingenieroambiental.com/4017/geologia%20del%20petroleo.pdf>

- Lobo, C. (2007a).** Procesos de degradación del suelo. En: *Contaminación de Suelos. Tecnologías para su recuperación* (Lobo, C. y Millán, R., Coord.). Ministerio de Educación y Ciencia y CIEMAT, Madrid, España, pp: 27 -36.
- Lobo, C. (2007b).** Tecnologías aplicables a la recuperación de suelos contaminados. En: *Contaminación de Suelos. Tecnologías para su recuperación* (Lobo, C. y Millán, R., Coord.). Ministerio de Educación y Ciencia y CIEMAT, Madrid, España, pp: 283 -292.
- Lobo, C. (2007c).** Aplicación de tecnologías electrocinéticas para descontaminación de suelos. En: *Contaminación de Suelos. Tecnologías para su recuperación* (Lobo, C. y Millán, R., Coord.). Ministerio de Educación y Ciencia y CIEMAT, Madrid, España, pp: 293-301.
- Lobo, C. y Millán, R. (2007).** Introducción. En: *Contaminación de Suelos. Tecnologías para su recuperación* (Lobo, C. y Millán, R., Coord.). Ministerio de Educación y Ciencia y CIEMAT, Madrid, España, pp: 4-5.
- Loeppert, R. H. e Inskip, W. P. (1996).** Iron. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3 Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 639-664.
- López Pamo, E., Aduvire, O. y Baretino, D. (2002).** Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero* 113 (1): 3 -21.
- Loredo, J., Pendás, F., Ordóñez, A. y Pérez, M. (2001).** National case studies 1. Spain. En: *Environmental Regulation of Mine Waters in the European Union*. European Comission Fifth Framework Programme, Europa, pp: 1 -22.
- Loredo, J. (2010).** Alteración de las características geoquímicas y mineralógicas en la cuenca carbonífera de El Bierzo, derivada de las actividades mineras. . En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 53-72.
- Loveland, P.J. y Whalley, W.R. (1991).** Particles Size Analysis. En: *Soil Analysis. Physical Methods* (K.A. Smith y Ch. E. Mullis, Eds), New York, EEUU, pp: 271-328.

- Lugassi, R., Ben-Dor, E. y Eshel, G. (2010).** A spectral-based method for reconstructing spatial distributions of soil surface temperature during simulated fire events. *Remote Sensing of Environment* 114: 322-331.
- Maiti, S. K. (2007).** Bioreclamation of coalmine overburden dumps-with special emphasis on micronutrients and heavy metals accumulation in tree species. *Environmental Monitoring and Assessment* 125: 111-122.
- Manceu, A., Schlegel, M. L., Musso, M., Sole, V. A., Gauthier, C., Petit, P. E. Y Trolard, F. (2000).** Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (21): 3643-3661.
- Mangena, S. J. y Brent, A. C. (2006).** Application of a Life Cycle Impact Assessment framework to evaluate and compare environmental performances with economic values of supplied coal products. *Journal of Cleaner Production* 14: 1071-1084.
- Marcos, M. (2004).** Zona Asturoccidental-Leonesa. En: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, España, pp: 49-67.
- Martín Duque, F. J., Sanz, M. A., Bodoque, J. M., Lucía, A. y Martín Moreno, C. (2010).** Restoring earth surface processes through landform design. A 13-year monitoring of a geomorphic reclamation model for quarries on slopes. *Earth Surface Processes and Landforms* 35: 531-548.
- Martins, M., Faleiro, M. L., Barros, R. J., Verissimo, A. R., Barreiros, M. A. Y Costa, M. C. (2009).** Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination, *Journal of Hazardous Materials* 166: 706-713.
- Mastalerz, M. y Gurba, L. W. (2001).** Determination of nitrógeno in coal macerals using electron microprobe technique-experimental procedure. *International Journal of Coal Geology* 47: 23-30.
- McGrath, H. J. (2001).** *Developmental Changes in Chemical and Physical Properties of Coal Valley Minesoils in the Central Alberta Foothills*. Tesis Doctoral, Universidad de Calgary, Alberta, Canada, 129 pp.
- McKeague, J. A. y Day, J. H. (1966).** Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Journal Soil Science* 46: 13-22.

- Mc Kenzie, R. M. (1989).** Manganese Oxides and Hydroxides. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 439-465.
- MDoE. (2003).** *Acid Rain*. Maryland Department of the Environment, Whashington, EEUU, 1 pp.
- Mejuto, M., Millán, R., García Álvarez, A., Schmid, T. y Martínez, P.E. (2008).** *Caracterización y estudio de escenarios edafopaisajísticos en zonas afectadas por las actividades mineras en la comarca de El Bierzo*. Informe interno nº 1142, CIEMAT, Madrid, España, 87 pp.
- Mejuto, M., Schmid, T., Cantó, F. y García Álvarez. A. (2010).** Representación cartográfica del catálogo. Aplicaciones. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 119-135.
- Menéndez Valderrey, J. L. (2006).** *Calluna vulgaris* (L.) Hull. *Asturnatura.com* (en línea) 90. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.asturnatura.com/especie/calluna-vulgaris.html>
- Menéndez Valderrey, J. L. (2007a).** *Erica australis* L. *Asturnatura.com* (en línea) 135. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.asturnatura.com/especie/erica-australis.html>
- Menéndez Valderrey, J. L. (2007b).** *Pterospartum tridentatum* subsp. *cantabricum* (Spach) Talavera & P. E. Gibbs. *Asturnatura.com* (en línea) 136. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.asturnatura.com/especie/pterospartum-tridentatum-subsp-cantabricum.html>
- Menéndez Valderrey, J. L. (2010).** *Halimium lasianthum* subsp. *alyssoides* (Lam.) Greuter. L. *Asturnatura.com* (en línea) 275. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.asturnatura.com/especie/halimium-lasianthum-subsp-alyssoides.html>
- Michalski, S. R. y Gray, R. E. (2001).** Ash disposal-mine fires-environment: and Indian dilemma. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment* 60: 23-29.

- Micó Llopis, C. (2005).** *Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante*. Tesis Doctoral, Universitat de Valencia, España, 508 pp.
- MIT. (2007).** *The future of coal*. Katzer, J., director ejecutivo. Massachusetts Institute of Technology, EEUU, 192 pp.
- MITYC. (2010).** El Gobierno acelera la tramitación para la pronta puesta en marcha del RD que prioriza el uso de carbón autóctono. Notas de Prensa del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, España. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.mityc.es/es-ES/GabinetePrensa/NotasPrensa/2010/Paginas/npcnesegursuministro.aspx>
- Moreno, E., Carpena Ruiz, R. O. y Esteban, E. (2007).** Contaminación del suelo por metales pesados. En: *Contaminación de suelos. Tecnologías para su recuperación* CIEMAT Ed, Ministerio de Educación y Ciencia, Madrid, España, pp: 187 -199.
- Moore, D. M. y Reynolds , R. C., (1997).** *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York, EEUU, 382 pp.
- Murad, E. y Rojik, P. (2004).** Jarosite, schewertmannite, goethite, ferrihydrite and lepidocrocite: the legacy of coal and sulfide ore mining. Supersoil: Australian New Zealand Soils Conference, University of Sydney, Australia. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: www.regional.org.au/au/asssi.
- Neaman, A., Mouélé, F., Trolard, F. y Bourrié, G. (2004).** Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. *Applied Geochemistry* 19: 973-979.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J. y Bussière, B. (2007).** Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality* 36 (1): 1 -16.
- Nelson, D. W. y Sommers, I. E. (1996).** Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3 Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 961 -1010.
- Negra, C. Ross, D. S. y Lanzirotti, A. (2005).** Oxidizing Behavior of soil Manganese: Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. *Soil Science Society of America* 69: 87 -95.

- Nicolau, J. M. (2003).** Trends in relief design and construction in opencast mining reclamation. *Land Degradation and Development* 14: 215-226.
- Nicolau, J. M. y Moreno, M. (2009).** Minería y desarrollo sostenible: una perspectiva desde la ecología. En: *Restauración Ecológica de Áreas Degradadas por Minería a Cielo Abierto* (Barrera Castaño, J. L., Contreras Rodríguez, S., Ochoa Carreño, A., Perilla Castro, S. C., Garzón Yepes, N. y Rondón Camacho Eds). Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia, 83-91 pp.
- Nicolau, J. M., Tíscar, M., Merino, L., Moreno, M., Nyssen, S. y Pérez-Domingo. (2010).** Sobre la compatibilidad de la minería del carbón a cielo abierto con la sostenibilidad ambiental. El caso de las cuencas de Teruel. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 237-261.
- Nyssen, J. y Vermeersch, D. (2010).** Slope aspect affects geomorphic dynamics of coal mining spoil heaps in Belgium. *Geomorphology* 123: 109-121.
- Oades, J. M. (1989).** An Introduction to Organic Matter in Mineral Soils. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 89-160.
- ONU. (2009).** World Population Prospects: The 2008 Revisión Population Database. United Nations, Nuevo York, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://esa.un.org/UNPP/>
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M. y Villar, S. (2007).** *Técnicas de recuperación de suelos contaminados*. Universidad de Alcalá de Henares, España, 109 pp.
- OSM. (2003).** *Annual report*. Office of Surface Mining, Department of Interior, Washington DC, EEUU, 102 pp.
- Otto, F. (2009).** Aspects of surface and environment protection in German mining areas. *Mining Science and Technology* 19: 615-619.
- PANalytical. (2006).** X'Pert HighScore version 2.2 software package, Amelo, Holanda.
- Pandey, V. C. y Singh, N. (2010).** Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136: 16-27

- PCGCC. (2010).** *Reports on Global Climate Change*. Pew Center of Global Climate Change, Virginia, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.pewclimate.org/reports/All>
- Pentari, D., Typou, J., Goodarzi, F. y Foscolos, A. E. (2006).** Comparasion of elements of environmental concern in regular and reclaimed soils, near abandoned coal mines Ptolemais-Amynteon, northern Greece: Impact on wheat crops. *International Journal of Coal Geology* 65: 51-58.
- Perales Llorente, J. F. (2002).** *Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, 279 pp.
- Pérez López, C. (2009).** *Técnicas de análisis de datos con SPSS 15*. Ed. Pearson Prentice Hall, Madrid, España, 712 pp.
- Poggio, L., Vrščaj, B. y Ajmone Marsan, F. (2006).** *Soil heavy metal pollution evaluation. Legislation thresholds y Human Health Risk*. TUSEC-IP. Munich, Alemania, 15 pp.
- Pone, J. D. N., Hein, K. a. A., Stracher, G. B., Annegarn, H. J., Finkleman, R. B., Blake, McCormack, J. K. y Schroeder, P. (2007).** The spontaneous combustion of coal and its by-products in the witbank and Sasolburg coalfields of South Africa. *International Journal of coal Geology* 72: 124-140.
- Porta, J., López-Acevedo Reguerín, M., Roquero de Laburu, C. (1999).** *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ed. Mundi-Prensa, Bilbao, España, 896 pp.
- Pribyl, D. W. (2010).** A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma* 156: 75-83.
- Pudford, I. D. y Watson, C. (2003).** Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review. *Environmental International* 29: 529-540.
- Querol, X., Zhuang, X., Font, O., Izquierdo, M., Alastuey, A., Castro, I., van Drooge, B. L., Moreno, T., Grimalt, J. O., Elvira, J., Cabañas, M., Bartroli, R., Hower, J. C., Ayora, C., Plana, F. y López-Soler, A. (2010).** Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal waste gobs: A review and new experimental data. *International Journal of Coal Geology*, in press, 21 pp.

- Rai, D. y Kittrick, J.A. (1989).** Mineral Equilibria and the Soil System. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. y Weed, S. B., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 161-438.
- Randall, S.R., Sherman, D. M. y Ragnarsdottir, K. V. (2001).** Sorption of As(V) on green rust ($\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and lepidocrocite (FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (7): 1015-1023.
- Raymond, P. A. y Oh, N. H. (2009).** Long term changes of chemical weathering products in rivers heavily impacted from acid mine drainage: Insights on the impact of coal mining on regional and global carbon and sulphur budgets. *Earth and Planetary Science Letters* 284: 50-56.
- Rhoades, J. D. (1996).** Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 417-435.
- Rivas Martínez, S. (1979).** Brezales y jarales de Europa occidental (Revisión Fitosociológica de las clases *Calluno-Ulicetea* y *Cisto-Lavanduletea*). *Lazaroa* 1: 5-128.
- Rivas Martínez, S. (2007).** Mapa de series, geoseries y geopermaseries de vegetación de España En: *Itinera Geobotánica n° 17*. Universidad de León, León, España, pp: 5-436.
- Rivas Martínez, S., Penas, A. y Díaz, T. E. (2004).** *Bioclimatic map of Europe. Thermoclimatic belts*. Servicio de Cartografía, Universidad de León, León, España.
- Rodríguez Fernández, L. R. (1982a).** Memoria explicativa de la hoja N° 127 escala 1:50.000 (Noceda), del Mapa Geológico de España. IGME, Madrid, España 63 pp.
- Rodríguez Fernández, L. R. (1982b).** Memoria explicativa de la hoja N° 158 escala 1:50.000 (Ponferrada), del Mapa Geológico de España. IGME, Madrid, España, 63 pp.
- Rodríguez Gómez, V. (2010).** Hidroquímica. Mecanismos de formación de aguas ácidas. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 73-86.

- Rodríguez Gómez, V., Vadillo, L., Lacal Guzmán, M., Alberruche, E., Herrero Barrero, T. y de la Losa Román, A. (2010).** Atenuación natural y calidad ambiental de los ríos mineros de la Cuenca Carbonífera del Bierzo (León). *Boletín Geológico y Minero* 121: 89-102.
- Rose, A. W. y Cravotta, C. A. (1998).** Geochemistry of coal mine drainage. En: *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*. (Keith B.C. Brady, Michael. W. Smith y Joseph Schueck, Eds). The Pennsylvania Department of Environmental Protection 2010, Pennsylvania, EEUU, pp: 1 -22.
- Ruiz de Argandoña, V. G. y Ordaz, J. (1982).** Sensibilidad al agua de rocas arcillosas. En: *Trabajos de Geología. Número 4, parte 2*. Universidad de Oviedo, Oviedo, España, pp: 93-98.
- Sahu, H. B., Mahapatra, S. S. y Panigrahi, D. C. (2009).** An empirical approach for classification of coal seams with respect to the spontaneous heating susceptibility of Indian Coals. *International Journal of Coal Geology* 80: 175-180.
- Schmid, T. y Mejuto, M. (2010).** Elaboración del catálogo. Metodología En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp: 111-118.
- Schulz, L. G. (1964).** Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierce shale. U. S. *Geological Survey Professional Paper* 391c: 1-31.
- Schwertmann, U. (1964).** The differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenkd* 105: 194-201.
- Schwertmann, U., Schulze, D.G., y Murad, E. (1982).** Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and mössbauer spectroscopy. *Soil Science Society of American Journal* 46: 869-875.
- Schwertmann, U. y Taylor, R. M. (1989).** Iron Oxides. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 379-438.
- Sen Rodríguez, L. C. (1993).** *La minería leonesa del carbón, 1764-1959: una historia económica*. Universidad de León, España, 371 pp.

- Senderos, A. J. (2001).** *Estudio microbiológico de las incrustaciones y corrosiones en captaciones de agua subterránea.* Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 395 pp.
- Shang, C. y Zelazny, L. W., (2006).** Selective Dissolution Techniques for Mineral Analysis of Soils and Sediments. En: *Method of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods* (Ulery, A. L. y Drees, L. R., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 33-80.
- Shaver, S. A., Eble, C. F., Hower, J. C. y Saussy, F. L. (2006).** Petrography, palynology, and paleoecology of the Lower Pennsylvanian Bon Air coal, Franklin County, Cumberland Plateau, southeast Tennessee. *International Journal of Coal Geology* 67 (1): 17-46
- Sheoran, A. S. y Sheoran, V. (2006).** Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering* 19: 105-116.
- Shrestha, R. K. y Lal, R. (2006).** Ecosystem carbon budgeting and soil carbon sequestration in reclaimed mine soil. *Environment International* 32: 781-796.
- Smeck, N. E., Bigham, J. M., Guertal W. F. y Hall, G. F. (2002).** Spatial distribution of lepidocrocite in a soil hydrosequence. *Clay minerals* 37 (4): 687-697.
- Soil Survey Staff. (2006).** *Keys to Soil Taxonomy, 10th ed.* United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, Washington, EEUU, 339 pp.
- Soler J. M. (1883).** *Reseña geológico-minera y catalogo de minerales, rocas, etc. de la provincia de León.* Exposición de minería, León, España, 63 pp.
- Spears, D. A., Rippon, J. H. y Cavender, P. F. (1999).** Geological controls on the sulphur distribution in British Carboniferous coals: a review and reappraisal. *International Journal of Coal Geology* 40: 59-81.
- Spears, D. A. y Tewalt, S. J. (2009).** The geochemistry of environmentally important trace elements in UK coals, with special reference to the Parkgate coal in the Yorkshire-Nottinghamshire Coalfield, UK. *International Journal of Coal Geology* 80: 157-166.
- STAT SOFT Inc. (2009).** STATISTICA Multivariate Exploratory Techniques Version 9.0, Tulsa, EEUU.

- Summer, M. E. y Miller, W. P. (1996).** Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients. En: *Method of Soil Analysis . Part 3. Chemical Methods* (Ulery, A. L. y Drees, L. R., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 1201-1229.
- Tan, W., Lu, S., Liu, F., Feng, X. H., He, J. Z. y Koopal, L. K. (2008).** Determination of the point of zero, charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. *Soil Science* 173 (4): 277-286.
- Thomas, G. W. (1996).** Soil pH and Soil Acidity. . En: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods* (Ulery, A. L. y Drees, L. R., Eds). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 475-490.
- Tiwary, R. K. (2001).** Environmental impact of coal mining on water regime and its management. *Water, Air, and Soil Pollution* 132: 185-199.
- Tong, A. (2010).** *Mining Techniques*. Coal mining in north Staffordshire, Inglaterra. Consultado el 11/12/2010. Disponible en:
<http://www.staffspasttrack.org.uk/exhibit/coal/technique/techniques.htm>
- Travieso, J. R. (2010).** *Rehabilitación de escombreras de carbón en los márgenes del río Cua (cuenca minera de Fabero, León). Evaluación y propuesta de protocolos de actuación*. Trabajo para proyecto final del Máster Oficial en Restauración de Ecosistemas, Universidad de Alcalá de Henares, 114 pp.
- Tripathi, N., Singh R. S. y Singh J. S. (2009).** Impact of post-mining subsidence on nitrogen transformation in southern tropical dry deciduous forest, India. *Environmental Research* 109: 258-266.
- Trivedi, P. y Axe, L. (2000).** Modelling Cd and Zn Sorption to Hydrous Metal Oxides. *Environmental Science and Technology* 34: 2215-2223.
- UNE 103:200. (1993).** Determinación del contenido de carbonatos en los suelos. AENOR, Madrid, España, 6 pp
- UNE 103.300. (1993).** Determinación de la humedad de un suelo mediante secado en estufa. AENOR, Madrid, España, 3 pp.
- UNE 103.100. (1995).** Preparación de muestras para ensayos de suelos. AENOR, Madrid, España, 6 pp.

- UNE 103.102. (1995).** Análisis granulométrico de suelos finos por sedimentación. Método del densímetro. AENOR, Madrid, España, 15 pp.
- USDA. (1995).** *Soil Survey Laboratory Information Manual*. United States Department of Agriculture, Soil Survey Investigations Report N° 45, EEUU 316 pp.
- USDA. (2009).** *National Soil Survey Handbook, title 430-VI*. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, Washington, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://soils.usda.gov/technical/handbook/>
- Ussiri, D. A. N. y Lal, R. (2008).** Method for Determining Coal Carbon in the Reclaimed Minesoils Contaminated With Coal. *Soil Science Society American Journal* 72 (1): 231-237.
- Vadillo, L., Arranz, J. C., Lacal, M., Martínez, B., Aparicio, M. A., Laín, L., Delgado, F. J. y del Rey, R. (1995).** *Estudio de recuperación ambiental zona carbonífera Tremor-Valdesamario. Bierzo Oriental (Léon)*. Tomo 1. Memoria. IGME, Madrid, España, 142 pp.
- Vadillo, L., Aduvire, O., Alberruche, M.E., Arranz, J.C., Lacal, M., Martínez B. y Moreno C. (2006).** *Memoria del acuerdo específico de colaboración entre el CIEMAT y el IGME para la restauración ambiental de la región de El Bierzo*. IGME-CIEMAT, Madrid, España, 120 pp.
- Vadillo, L., de la Losa, A., Moreno, L. y Núñez I. (2008).** *Calidad Química de las aguas subterráneas en una zona de actividad minera (Cuenca del Bierzo)*. Memoria. IGME, Madrid, España, 21 pp.
- Van der Marel, M. (1966).** Quantitative analyses of clay minerals and they admixtures. *Contrib. Mineralogy and Petrology* 12: 96-138.
- Van Reenwijk, L.P. (2002).** *Pocedurs for Soil Analysis*. ISRIC and FAO, Wageningen, 199 pp.
- van Zomeren, A. y Comans, R. N. J. (2009).** Carbon speciation in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash in relation to facilitated metal leaching. *Waste Management* 29: 2059-2064.
- Vega, F. A., Covelo, E. F. y Andrade, M. L. (2006).** Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *Journal of colloid and Interface Science* 298: 582-592.

- Vejahati, F., Xu, Z. y Gupta, R. (2010).** Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behaviour during coal utilization-A review. *Fuel* 89: 904-911.
- Vejsada, J., Hradi, D., Randa, Z., Jelinek, E. y Stulik, K. (2005).** Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays—A comparative study. *Applied Clay Science* 30 (1): 53-66.
- Vera, J.A., Ancochea, E., Barnolas, A., Bea, F., Calvo, J.P., Civis, J., De Vicente, G., Fernández-Gianotti, J., García-Cortés, A., Pérez-Estún, A., Pujalte, V., Rodríguez-Fernández, L.R., Sopena A. y Tejero, R. (2004).** Introducción. En: *Geología de España* (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid, España, pp: 1-17.
- Villa Bermejo, E., Alcalde, S., Alonso, E. y Vidal, M. (2008).** Presencia de Alunita y otros sulfatos de aluminio en los drenajes ácidos de la minería del carbón del Bierzo (León). *Macla* 10: 147-148.
- Wada, K. (1989).** Allophane and Imogolite. En: *Minerals in Soil Environments* (Dixon, J. B. and Weed, S. B., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 1051-1087.
- Walckley, A. y Black, T.A. (1934).** An examination of the Degtfareff method for determining soil organic matter and a proposer modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37: 29-38.
- Wang, W., Qin, Y., Wang, J., Li, J. y Weiss, D. J. (2010).** A preliminary method for determining acceptable trace element levels in coal. *Energy* 35: 70-76.
- WCI (2008).** *Changes in Energy Sources Throughout History*. World Coal Institute, Londres, Inglaterra. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.worldcoal.org/pages/content/index.asp?PageID=107>
- WCI. (2010).** *Coal*. World Coal Institute, Londres, Inglaterra. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: <http://www.worldcoal.org/coal/>
- Whittig, L. D. y Allardice, W. R. (2006).** *X-Ray Diffraction Techniques*. En: *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods* (Ulery, A. L. y Drees, L. R., Eds), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 331-362.
- WHO. (2007).** *Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution* WHO Regional Office for Europe, Alemania, 144 pp.

- Wickett, J. (2008).** *Coal in human history*. Duke University, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://www.duke.edu/~jyw2/Coal_in_Human_History.pdf
- Wikipedia. (2010).** Tiangong Kaiwu Coal Mining. Wikipedia, the free Encyclopedia, San Francisco, EEUU. Consultado el 11/12/2010. Disponible en: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Tiangong_Kaiwu_Coal_Mining.gif
- WMO. (2001).** *Climate change 2001*. Watson, R. T. Ed. World Meteorological Organization, Suiza, 208 pp.
- WRB. (2007).** *Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización* Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103, Roma, Italia, 130 pp.
- Yudovich, Ya. E. y Ketris, M.P. (2005a).** Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* 61: 141–196.
- Yudovich, Ya. E. y Ketris, M.P. (2005b).** Mercury in coal: a review Part 1. Geochemistry. *International Journal of Coal Geology* 62: 107–134.
- Yudovich, Ya. E. y Ketris, M.P. (2005c).** Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems. *International Journal of Coal Geology* 62: 135–165.
- Yun-jia, W., Da-chao, Z., Dan-jun, L., Young-feng, L. y Xing-feng, W. (2009).** Environment cumulative effects of coal exploitation and its assessment. *Procedia Earth and Planetary Science*: 1072-1080.
- Zaballos, J.P., Pulido, S. y Gamarra, R. (2010).** Vegetación y flora en la cuenca carbonífera de El Bierzo. En: *Plan Director para la Restauración Edafopaisajística y Recuperación Ambiental de los espacios degradados por la minería de carbón en la comarca de El Bierzo* (García Álvarez, A., Coord.). CIUDEN y CIEMAT, Ponferrada, España, pp 39-50.
- Zelazny, L. W., He, L. y Vanwormhoudt, A. (1996).** Charge Analysis of Soils and Anion Exchange. En: *Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods* (Sparks, D.L., Ed), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, EEUU, pp: 1231 -1253.

ANEXO A

Certificados de análisis de los patrones de suelos utilizados

1. ESTÁNDAR REFERENCE MATERIAL (SRM 2709).


	<p>National Institute of Standards & Technology</p> <p>Certificate of Analysis</p> <p>Standard Reference Material[®] 2709</p> <p>San Joaquin Soil</p> <p>Baseline Trace Element Concentrations</p> <p>This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2709 is an agricultural soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2709 consists of 50 g of the dried material.</p> <p>The certified elements for SRM 2709 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should NOT be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.</p> <p>NOTICE AND WARNINGS TO USERS</p> <p>Expiration of Certification: This certification of SRM 2709 is valid, within the measurement uncertainties specified, until 31 December 2011, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see <i>Instructions for Use</i>). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.</p> <p>Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.</p> <p>The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Inorganic Analytical Research Division.</p> <p>Statistical consultation was provided by S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.</p> <p>The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.</p> <p>Willie E. May, Chief Analytical Chemistry Division</p> <p>John Rumble, Jr., Chief Measurement Services Division</p> <p>Gaithersburg, MD 20899 Certificate Issue Date: 18 July 2003 <i>See Certificate Revision History on Page 6</i></p> <p>SRM 2709 Page 1 of 6</p>
---	--

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction ($\mu\text{g/g}$)
Aluminum	7.50 \pm 0.06	Antimony	7.9 \pm 0.6
Calcium	1.89 \pm 0.05	Arsenic	17.7 \pm 0.8
Iron	3.50 \pm 0.11	Barium	968 \pm 40
Magnesium	1.51 \pm 0.05	Cadmium	0.38 \pm 0.01
Phosphorus	0.062 \pm 0.005	Chromium	130 \pm 4
Potassium	2.03 \pm 0.06	Cobalt	13.4 \pm 0.7
Silicon	29.66 \pm 0.23	Copper	34.6 \pm 0.7
Sodium	1.16 \pm 0.03	Lead	18.9 \pm 0.5
Sulfur	0.089 \pm 0.002	Manganese	538 \pm 17
Titanium	0.342 \pm 0.024	Mercury	1.40 \pm 0.08
		Nickel	88 \pm 5
		Selenium	1.57 \pm 0.08
		Silver	0.41 \pm 0.03
		Strontium	231 \pm 2
		Thallium	0.74 \pm 0.05
		Vanadium	112 \pm 5
		Zinc	106 \pm 3

Noncertified Values: Noncertified values, shown below, are provided for information only. An element concentration value may not be certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction ($\mu\text{g/g}$)
Carbon	1.2	Cerium	42
		Cesium	5.3
		Dysprosium	3.5
		Europium	0.9
		Gallium	14
		Gold	0.3
		Hafnium	3.7
		Holmium	0.54
		Iodine	5
		Lanthanum	23
		Molybdenum	2.0
		Neodymium	19
		Rubidium	96
		Samarium	3.8
		Scandium	12
		Thorium	11
		Tungsten	2
		Uranium	3
		Ytterbium	1.6
		Yttrium	18
		Zirconium	160

2. ESTÁNDAR REFERENCE MATERIAL (CRM020-050).

Certificate of Analysis

NATURAL MATRIX CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

Catalog No: CRM020-050
Lot No: D020

METALS ON SOIL


ANALYTE CONCENTRATIONS

<u>Element</u>	<u>Reference Value</u>	<u>S. D.</u>	<u>Confidence Interval</u>	<u>Prediction Interval</u>
Aluminum, Al	1,755	308	1,615 - 1,894	1,097 - 2,412
Antimony, Sb	8.38	6.64	7.56 - 9.19	0.00 - 21.4
Arsenic, As	400	54.9	393 - 407	292 - 508
Barium, Ba	24.8	13.5	23.2 - 26.5	0.00 - 51.3
Cadmium, Cd	15.4	3.39	15.0 - 15.8	8.71 - 22.0
Calcium, Ca	25,584	2,960	24,218 - 26,950	19,240 - 31,928
Chromium, Cr	13.6	5.65	12.9 - 14.2	2.45 - 24.7
Cobalt, Co	4.51	2.65	4.16 - 4.87	0.00 - 9.71
Copper, Cu	729	69.9	720 - 738	592 - 866
Iron, Fe	191,706	17,737	183,843 - 199,568	153,880 - 229,531
Lead, Pb	5,111	692	5,029 - 5,193	3,753 - 6,469
Magnesium, Mg	2,687	351	2,642 - 2,733	1,998 - 3,376
Manganese, Mn	945	92.8	933 - 957	763 - 1,127
Mercury, Hg	1.12	0.32	1.08 - 1.17	0.49 - 1.76
Nickel, Ni	16.9	5.42	16.2 - 17.5	6.20 - 27.5
Potassium, K	(857)			
Selenium, Se	6.57	6.05	5.85 - 7.29	0.00 - 18.4
Silver, Ag	38.5	6.80	37.7 - 39.4	25.1 - 51.9
Sodium, Na	(79.2)			
Strontium, Sr	(24.7)			
Thallium, Tl	5.91	3.93	5.43 - 6.40	0.00 - 13.6
Vanadium, V	6.47	5.41	5.78 - 7.16	0.00 - 17.1
Zinc, Zn	3,011	287	2,975 - 3,047	2,447 - 3,575
pH	2.96	0.06		

All values except pH are expressed in mg/kg (parts per million) on a dry weight basis, values in () are not certified and are listed for information only. The Reference Values were determined by USEPA SW846 (3rd edition) Methods 3050 and 6010, except for Mercury (Method 7471) and pH (method 9045). The sample is suitable for other 3000-series metals digestion procedures and 7000-series spectroscopic methods.

The Confidence Interval (C.I.) range is the 95% C.I. for the Reference Value. The Prediction Interval (P.I.) is the 95% P.I. around the Reference Value. Measurements should fall within the P.I. 19 of 20 times. The Certified Reference Values were established through extensive interlaboratory testing. All values were calculated using the USEPA BIWEIGHT Method.


"THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH USEPA/AALA RM03 AND ISO GUIDES 34 AND 35."



 Certifying Officer

EXPIRES ON

AUG 31ST 2002



RESOURCE TECHNOLOGY CORPORATION

2931 Soldier Springs Road
Laramie, WY 82070 USA
(307) 742-5452
FAX (307) 745-7936

Store at +15-20°C MSDS available upon request

3. ESTÁNDAR REFERENCE MATERIAL (CRM051-050).

Certificate of Analysis

NATURAL MATRIX CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

Catalog No: CRM051-050
 Lot No: 010403


METALS ON SOIL

ANALYTE CONCENTRATIONS


Analyte	Reference Value	S.D.	Confidence Interval	Prediction Interval
Aluminum, Al	5530	3320	4680 - 6380	0 - 12100
Antimony, Sb	27.4	24.1	21.5 - 33.2	0 - 74.9
Arsenic, As	22.7	3.20	22.0 - 23.5	16.4 - 29.0
Barium, Ba	145	14.0	142 - 148	117 - 173
Beryllium, Be	1.09	0.190	1.04 - 1.14	0.711 - 1.46
Boron, B	11.8	6.19	9.49 - 14.0	0 - 24.1
Cadmium, Cd	42.2	3.60	41.3 - 43.0	35.1 - 49.3
Calcium, Ca	1220	108	1190 - 1250	1010 - 1440
Chromium, Cr	246	20.7	241 - 251	205 - 287
Cobalt, Co	65.1	9.20	62.7 - 67.6	46.9 - 83.3
Copper, Cu	58.5	5.70	57.1 - 59.8	47.2 - 69.7
Iron, Fe	4520	874	4270 - 4760	2790 - 6250
Lead, Pb	44.1	5.69	42.9 - 45.4	32.9 - 55.4
Magnesium, Mg	925	74.1	906 - 945	779 - 1070
Manganese, Mn	757	78.5	736 - 778	602 - 912
Mercury, Hg	29.9	5.96	27.9 - 32.0	18.0 - 41.8
Molybdenum, Mo	61.0	11.6	58.1 - 64.0	38.1 - 84.0
Nickel, Ni	96.8	9.48	94.6 - 99.0	78.1 - 116
Potassium, K	1690	292	1610 - 1770	1110 - 2270
Selenium, Se	165	16.8	161 - 169	132 - 198
Silicon, Si	1020	743	686 - 1340	0 - 2590
Silver, Ag	79.5	11.1	76.9 - 82.1	57.5 - 101
Sodium, Na	3630	363	3530 - 3740	2920 - 4350
Strontium, Sr	93.8	17.9	87.2 - 100	58.1 - 129
Thallium, Tl	55.9	6.02	54.5 - 57.4	44.0 - 67.8
Tin, Sn	81.9	11.0	78.3 - 85.5	60.0 - 104
Titanium, Ti	15.7	9.50	12.7 - 18.7	0 - 34.6
Vanadium, V	56.7	10.5	54.1 - 59.3	35.9 - 77.5
Zinc, Zn	44.0	5.61	42.7 - 45.4	33.0 - 55.1
pH	8.31	0.219	8.20 - 8.41	7.84 - 8.78


All values are expressed in mg/kg (parts per million) on a dry weight basis, except for pH which is expressed in pH units. The Reference Values were determined by USEPA SW846 (3rd edition) Methods 3050B/3051, 6010B, 6020, and 7000 series. The sample is suitable for these and other similar methods. See Product Information Sheet for explanation of Confidence Interval and Prediction Interval.

"THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED, AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH USEPA/AALA RM-03 AND ISO GUIDES 34 AND 35."



 Certifying Officer

EXPIRES ON




2931 Saylor Springs Road
 Laramie, WY 82070
 Phone: 800-576-5690 or 307-742-3432
 Fax: 307-742-7936
 Web: www.RTC-Corp.com

Store at 20°C MSDS available upon request

ANEXO B

Índices de recuperación de los elementos traza analizados

1. Índices de recuperación de los elementos traza estudiados a partir de los patrones de suelos utilizados.

CRM020-050

	mg/kg	R1	R 2	R 3	% recuperación	% recuperación	% recuperación	Promedio (n=3)
Cr	13,6	13	10	12	95,6	74,7	88,3	86,2 ± 8,7
Mn	945	880	870	905	93,2	92,1	95,8	93,7 ± 1,6
Co	4,51	4,1	3,9	4,0	90,3	86,7	89,0	88,7 ± 1,5
Ni	16,9	15,0	14,3	15,9	88,7	84,5	94,1	89,1 ± 3,9
Cu	729	690,5	638,0	650,9	94,7	87,5	89,3	90,5 ± 3,1
Zn	3011	2556,0	2285,1	2811,1	84,9	75,9	93,4	84,7 ± 7,1
As	400	336,8	309,7	367,0	84,2	77,4	91,7	84,5 ± 5,8
Cd	15,4	14,0	15,9	15,0	90,9	103,1	97,1	97,0 ± 5,0
Hg	1,12	1,1	1,0	1,1	95,8	91,6	95,0	94,1 ± 1,8
Pb	5111	4027,2	4869,4	4599,4	78,8	95,3	90,0	88,0 ± 6,9

CRM050-050

	mg/kg	R1	R 2	R 3	% recuperación	% recuperación	% recuperación	Promedio (n=3)
Cr	246	202	222	198	82,0	90,2	80,7	84,3 ± 4,2
Mn	757	666	672	580	87,9	88,8	76,6	84,4 ± 5,5
Co	65,1	52,3	55,1	49,3	80,3	84,7	75,8	80,2 ± 3,6
Ni	96,8	86,4	89,2	75,3	89,2	92,2	77,8	86,4 ± 6,2
Cu	58,5	51,8	55,8	50,3	88,6	95,3	86,0	90,0 ± 3,9
Zn	44	40,0	42,1	39,1	90,8	95,8	88,9	91,8 ± 2,9
As	22,7	20,8	21,1	19,2	91,8	93,0	84,6	89,8 ± 3,7
Cd	42,2	36,7	40,0	35,2	86,9	94,7	83,3	88,3 ± 4,8
Hg	29,9	25,5	28,3	26,2	85,2	94,7	87,5	89,1 ± 4,1
Pb	44,1	37,2	40,4	35,4	84,4	91,5	80,3	85,4 ± 4,6

SRM 2709

	mg/kg	R1	R2	R3	% recuperación	% recuperación	% recuperación	Promedio (n=3)
Cr	130	108	107	102	83,0	82,3	78,5	81,3 ± 2,0
Mn	538	493	479	405	91,6	89,0	75,3	85,3 ± 7,2
Co	13,4	12,9	12,2	10,7	96,0	91,4	79,5	88,9 ± 6,9
Ni	88	75,6	71,8	72,7	85,9	81,6	82,6	83,4 ± 1,9
Cu	34,6	29,4	26,5	33,3	84,9	76,7	96,3	86,0 ± 8,0
Zn	106	101,4	101,8	98,1	95,7	96,1	92,6	94,8 ± 1,6
As	17,7	16,6	16,7	15,9	93,6	94,5	89,6	92,5 ± 2,1
Cd	0,38	0,3	0,3	0,3	78,7	78,7	83,1	80,2 ± 2,1
Hg	1,4	1,4	1,2	1,3	96,7	82,5	92,4	90,6 ± 5,9
Pb	18,9	18,8	16,6	17,0	99,5	88,0	90,0	92,5 ± 5,0

El As fue determinado en el modo de Alta Resolución

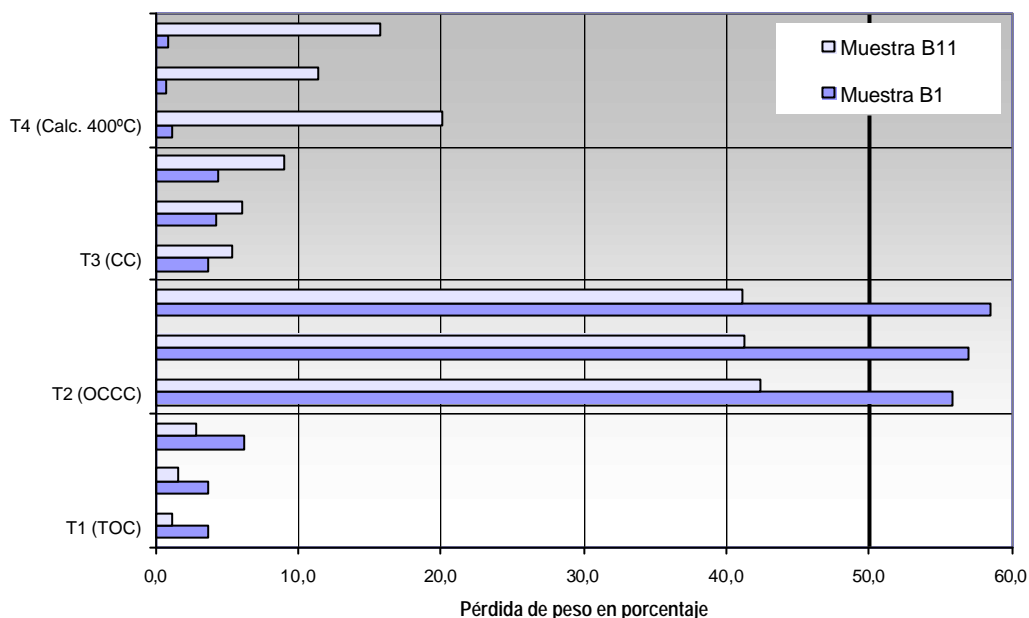
ANEXO C

*Resultados obtenidos en el fraccionamiento termo-químico del
carbono*

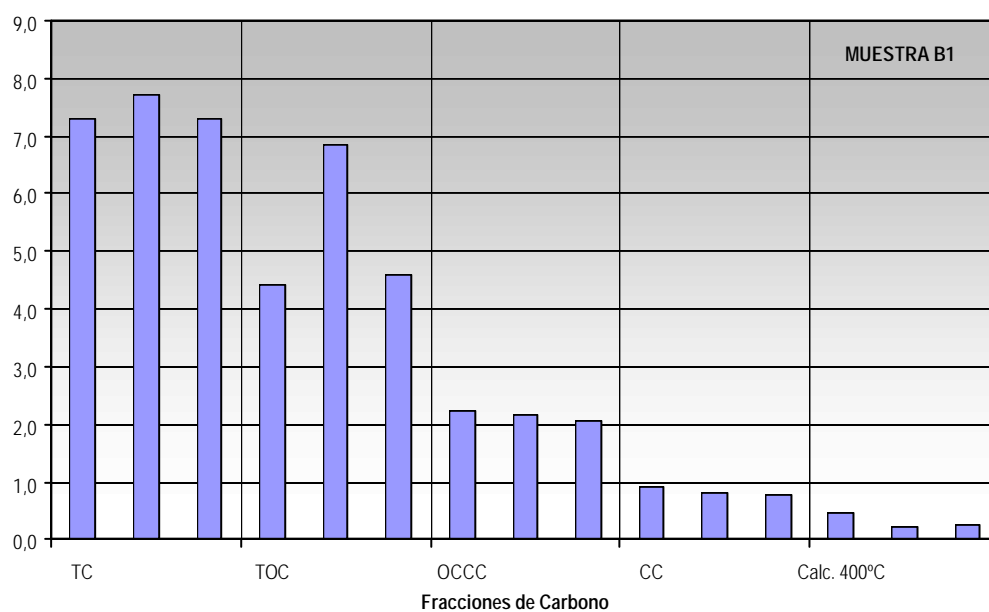


1. Resultados del fraccionamiento de carbono: porcentajes de carbono y azufre, relaciones y pérdidas de peso.

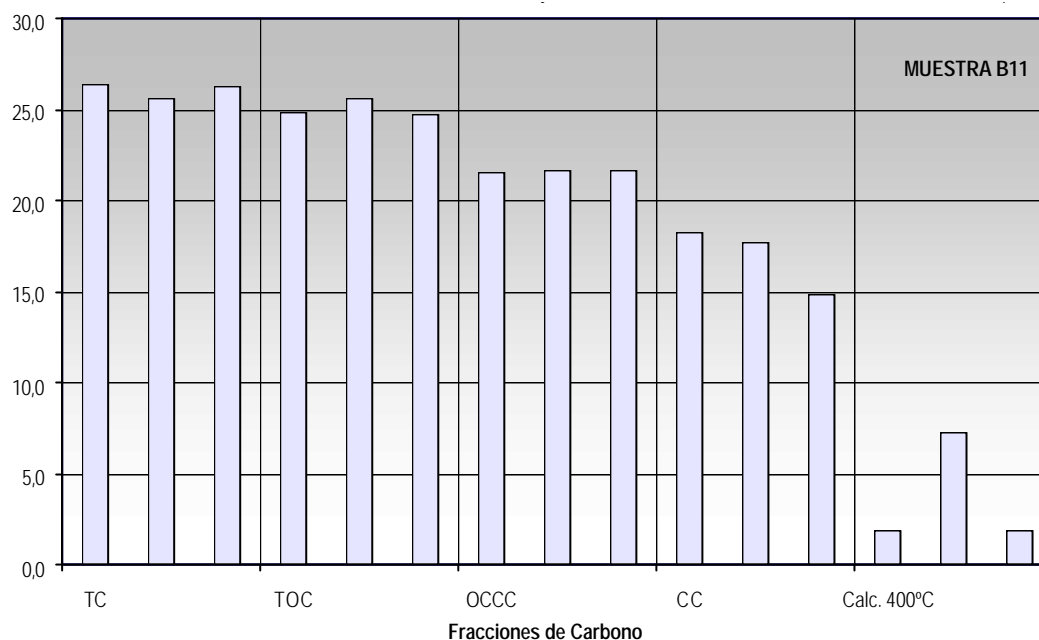
A continuación se muestran las gráficas y tablas que representan los resultados obtenidos en el fraccionamiento termo-químico de Ussiri y Lal (2008) y las modificaciones y ampliaciones hechas.



Porcentaje de pérdida de peso en cada paso de fraccionamiento de carbono definido para las muestras B1 y B11 (tres réplicas)



Porcentaje de carbono en las diferentes fracciones analizadas en la muestra B1 (tres réplicas)



Porcentaje de carbono en las diferentes fracciones analizadas en la muestra B11 (tres réplicas)

Valores medios para las muestras B1 y B11 de porcentaje de S que se conserva con respecto S inicial, porcentaje eliminado en cada paso del fraccionamiento y porcentaje que se pierde acumulativo.

MUESTRA	B1	B11	B1	B11	B1	B11
PASO DE FRACCIONAMIENTO	% de S que se conserva respecto So		% de S eliminado en cada paso del fraccionamiento o respecto So		% de S que se pierde con respecto So (acumulativo)	
TC (Muestra inicial)						
TOC	96,3	95,6	3,7	4,4	3,7	4,4
CO_R+CC	21,4	83,9	74,9	11,8	78,6	16,2
CC	30,2	83,3	(-)	0,6	(-)	16,8
Cal. 400°C	26,2	72,9	4,0	10,4	82,6	27,2

Valores medios de carbono y azufre para las muestras B1 y B11 medidos y corregidos con respecto a la pérdida de peso del tratamiento correspondiente dentro del fraccionamiento termoquímico empleado.

MUESTRA	B1	B11	B1	B11	B1	B11	B1	B11	B1	B11
PASO DE FRACCIONAMIENTO	% de C medido (Cx)		% de C corregido con Pf/Po (Cy)		% de S medido (Sx)		% de S corregido con Pf/Po (Sy)		Relación C/S	
CT (Muestra inicial)	7,43	26,10	7,43	26,10	0,04	0,26	0,04	0,26	186	102
COT	4,75	25,53	4,52	25,06	0,04	0,25	0,04	0,25	119	101
CO_R+CC	5,03	37,07	2,16	21,66	0,02	0,37	0,01	0,22	252	99
CC	2,07	31,57	0,83	16,97	0,03	0,40	0,01	0,22	69	78
Cal, 400°C	0,60	5,25	0,24	1,86	0,03	0,54	0,01	0,19	25	10

Valores medios para la muestras B1 y B11 del porcentaje de masa y de carbono que se conserva con respecto a la muestra inicial, porcentaje de masa y de carbono eliminado en cada paso del fraccionamiento termoquímico empleado y porcentaje de masa y de carbono que se pierde –acumulativo.

MUESTRA	B1	B11	B1	B11	B1	B11	B1	B11	B1	B11	B1	B11
PASO DE FRACCIONAMIENTO	% de masa que se conserva		% de C que se conserva respecto Co		% de masa eliminada en cada paso del fraccionamiento		% de C eliminado en cada paso del fraccionamiento respecto Co		% de masa que se pierde (acumulativo)		% de C que se pierde con respecto Co (acumulativo)	
CT (Muestra inicial)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
COT	95,5	98,1	60,8	96,0	4,5	1,9	39,2	4,0	4,5	1,9	39,2	4,0
CO_R+CC	42,9	58,3	29,1	83,0	52,6	39,7	31,7	13,0	57,1	41,6	70,9	17,0
CC	40,2	55,1	11,2	65,0	2,4	3,3	17,9	17,9	59,5	44,9	88,8	35,0
Cal. 400°C	39,3	35,4	3,2	7,1	0,9	19,7	8,1	57,94	60,4	64,6	96,9	92,9

ANEXO D

Matriz de correlación



	Media	Desviación estandar	CE	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	CO _{FO}	C _{Inor}	COT/CO _{FO}	C _T	N _T	S _T	CIC	ESP	Al camb	Ca camb	Fe camb	Mg camb
CE	0,19	0,138	1,000	0,394	0,469	0,492	0,231	-0,254	0,136	0,518	0,008	0,909	-0,475	-0,441	0,903	0,300	0,549
(H ₂ O)	5,34	0,927	0,394	1,000	0,989	-0,167	0,834	-0,210	0,040	-0,153	-0,136	0,461	0,199	-0,587	0,567	-0,323	0,170
I (KCl)	4,61	1,082	0,469	0,989	1,000	-0,102	0,853	-0,213	-0,021	-0,113	-0,108	0,511	0,141	-0,544	0,600	0,285	0,190
CO _{FO}	3,85	2,366	0,492	-0,167	-0,102	1,000	-0,243	-0,231	0,426	0,831	-0,004	0,611	-0,499	0,348	0,477	0,537	0,257
C _{Inor}	0,41	1,152	0,231	0,834	0,853	-0,243	1,000	-0,187	-0,116	-0,324	-0,184	0,154	0,485	0,226	0,263	-0,121	0,308
I/CO _{FO}	2,78	1,800	-0,254	-0,210	-0,213	-0,231	-0,187	1,000	0,712	0,229	0,855	-0,361	0,203	0,207	-0,257	-0,276	-0,137
C _T	9,84	6,454	0,136	-0,040	-0,021	0,426	-0,116	0,712	1,000	0,747	0,759	0,152	0,340	-0,106	0,196	0,023	0,035
N _T	0,43	0,236	0,518	-0,153	-0,113	0,831	-0,324	0,229	0,747	1,000	0,364	0,585	0,658	0,024	0,556	0,136	0,299
S _T	0,15	0,152	0,008	-0,136	-0,108	0,004	-0,184	0,855	0,759	0,364	1,000	-0,099	-0,249	0,242	-0,063	-0,188	0,146
CIC	9,01	4,965	0,909	0,461	0,511	0,611	0,154	-0,361	0,152	0,585	-0,099	1,000	-0,562	-0,412	0,968	-0,131	0,673
ESP	1,04	0,503	-0,475	0,199	0,141	-0,499	0,485	-0,203	0,340	0,658	-0,249	-0,562	1,000	0,171	-0,496	0,056	0,631
Al camb	0,32	0,457	-0,441	-0,587	-0,544	0,348	-0,226	-0,207	-0,106	0,024	-0,242	-0,412	0,171	1,000	-0,564	0,876	-0,527
Ca camb	2,78	2,298	0,903	0,567	0,600	0,477	0,263	-0,257	0,196	0,556	-0,063	0,968	-0,496	-0,564	1,000	-0,295	0,586
Fe camb	0,00	0,010	0,300	-0,323	-0,285	0,537	-0,121	-0,276	0,023	0,136	-0,188	-0,131	0,056	0,876	-0,295	1,000	-0,303
Mg camb	0,87	0,658	0,549	0,170	0,190	0,257	0,308	-0,137	0,035	0,299	0,146	0,673	0,631	-0,527	0,586	0,303	1,000
Cr camb	0,09	0,064	0,402	-0,238	-0,210	0,089	-0,477	-0,177	-0,187	0,124	0,064	0,318	0,360	-0,291	0,228	-0,418	0,674
Cu camb	0,40	0,146	0,894	0,238	0,289	0,506	0,080	-0,313	0,132	0,512	0,020	0,789	-0,262	-0,377	0,765	-0,295	0,516
Mn camb	0,08	0,039	0,291	0,869	0,877	-0,067	0,934	-0,332	-0,075	0,203	-0,195	0,292	0,506	0,230	0,366	0,040	-0,162
Fe _d	2,84	0,842	0,135	-0,365	-0,342	-0,081	-0,495	0,190	0,073	0,003	0,382	0,013	-0,324	0,204	-0,059	0,200	0,521
Mn _d	0,17	0,270	0,314	0,254	0,268	0,092	-0,133	-0,297	-0,210	-0,010	-0,112	0,416	-0,335	-0,317	0,312	-0,193	0,755
Al _o	0,36	0,264	0,443	-0,062	-0,011	0,886	-0,079	-0,486	0,121	0,613	-0,372	0,544	-0,314	0,421	0,424	0,547	0,084
Fe _d	0,97	0,485	0,647	0,589	0,680	0,319	0,471	-0,115	0,188	0,205	0,180	0,615	0,230	0,250	0,553	-0,012	0,467
Cr	27,00	3,840	0,385	-0,395	-0,355	0,397	-0,448	-0,345	-0,225	0,242	-0,143	0,380	-0,422	0,102	0,265	0,161	0,427
Mn	892,35	1399,082	0,310	0,263	0,282	0,119	-0,117	-0,291	-0,179	0,002	-0,113	0,419	-0,338	0,289	0,308	-0,161	0,749
Co	45,27	114,796	0,170	0,246	0,261	0,024	-0,104	-0,202	-0,164	-0,079	-0,056	0,280	-0,272	0,244	0,174	-0,138	0,662
Ni	46,70	81,960	0,192	0,250	0,266	0,024	-0,109	-0,196	-0,161	-0,074	-0,034	0,300	0,290	-0,267	0,193	-0,151	0,695
Cu	22,69	14,347	0,159	0,092	0,130	-0,221	-0,160	0,163	0,093	-0,170	0,280	0,110	-0,358	0,366	0,039	0,344	0,650
Zn	217,25	51,504	0,298	0,318	0,383	0,094	0,153	-0,202	-0,111	-0,128	0,003	0,304	-0,167	-0,111	0,175	0,012	0,558
As	9,87	4,331	0,170	-0,074	-0,046	-0,131	-0,121	0,701	0,536	0,272	0,888	0,020	0,228	0,430	0,089	0,432	0,207
Cd	0,26	0,194	0,243	0,311	0,320	0,007	-0,076	-0,235	-0,168	-0,104	0,011	0,353	-0,216	0,360	0,247	-0,186	0,783
Hg	0,22	0,138	0,117	-0,006	0,054	-0,052	0,031	0,716	0,583	0,207	0,925	-0,035	-0,182	0,224	-0,017	-0,147	0,150
Pb	20,99	6,143	0,361	-0,292	-0,213	0,289	-0,299	0,403	0,388	0,427	0,676	0,227	-0,495	-0,075	0,168	0,019	0,361
U	2,19	0,818	0,150	0,070	0,108	-0,148	-0,211	0,034	-0,164	-0,179	0,207	0,159	-0,372	0,296	0,052	0,226	0,724

* $P < 0,05$

Mn camb	K camb	Na camb	Fe _d	Mn _d	Al _o	Fe _d	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb	U	
0,402	0,894	0,291	0,135	0,314	0,443	0,647	0,385	0,310	0,170	0,192	0,159	0,298	0,170	0,243	0,117	0,361	0,150	CE
-0,238	0,238	0,869	-0,365	0,254	-0,062	0,589	-0,395	0,263	0,246	0,250	0,092	0,318	-0,074	0,311	0,006	-0,292	0,070	pH(H
-0,210	0,289	0,877	-0,342	0,268	-0,011	0,680	-0,355	0,282	0,261	0,266	0,130	0,383	-0,046	0,320	0,054	-0,213	0,108	pH (K
0,089	0,506	-0,067	-0,081	0,092	0,886	0,319	0,397	0,119	0,024	0,024	-0,221	0,094	-0,131	0,007	0,052	0,289	-0,148	CO _F
-0,477	0,080	0,934	-0,495	-0,133	-0,079	0,471	0,448	-0,117	-0,104	-0,109	-0,160	0,153	-0,121	-0,076	0,031	-0,299	-0,211	C _{in}
-0,177	-0,313	-0,332	0,190	-0,297	-0,486	-0,115	-0,345	-0,291	-0,202	-0,196	0,163	-0,202	0,701	-0,235	0,716	0,403	0,034	COT/C
-0,187	0,132	-0,075	-0,073	-0,210	0,121	0,188	-0,225	-0,179	-0,164	-0,161	-0,093	-0,111	0,536	-0,168	0,583	0,388	-0,164	C _T
0,124	0,512	-0,203	0,003	-0,010	0,613	0,205	0,242	0,002	-0,079	-0,074	-0,170	-0,128	0,272	-0,104	0,207	0,427	-0,179	N ₁
0,064	0,020	-0,195	0,382	-0,112	-0,372	0,180	-0,143	-0,113	-0,056	-0,034	0,280	0,003	0,888	0,011	0,925	0,676	0,207	S _T
0,318	0,789	0,292	0,013	0,416	0,544	0,615	0,380	0,419	0,280	0,300	0,110	0,304	0,020	0,353	0,035	0,227	0,159	Cl _o
-0,360	-0,262	0,506	-0,324	-0,335	-0,314	-0,230	0,422	-0,338	-0,272	-0,290	-0,358	-0,167	-0,228	-0,216	-0,182	-0,495	-0,372	ESI
-0,291	-0,377	-0,230	-0,204	-0,317	0,421	-0,250	0,102	-0,289	-0,244	-0,267	-0,366	-0,111	-0,430	-0,360	0,224	-0,075	-0,296	Al car
0,228	0,765	0,366	-0,059	0,312	0,424	0,553	0,265	0,308	0,174	0,193	0,039	0,175	0,089	0,247	-0,017	0,168	0,052	Ca car
-0,418	-0,295	0,040	0,200	-0,193	0,547	-0,012	0,161	-0,161	-0,138	-0,151	-0,344	0,012	-0,432	-0,186	-0,147	0,019	-0,226	Fe car
0,674	0,516	-0,162	0,521	0,755	0,084	0,467	0,427	0,749	0,662	0,695	0,650	0,558	0,207	0,783	0,150	0,361	0,724	Mg ca
1,000	0,581	-0,353	0,517	0,604	0,013	0,131	0,375	0,572	0,506	0,524	0,527	0,308	0,272	0,543	0,029	0,260	0,550	Mn ca
0,581	1,000	0,248	0,173	0,306	0,436	0,495	0,386	0,291	0,151	0,170	0,065	0,202	0,223	0,259	0,076	0,315	0,071	K car
-0,353	0,248	1,000	-0,509	0,003	0,068	0,530	-0,411	0,017	0,011	0,007	-0,190	0,196	-0,137	0,074	0,024	-0,321	0,200	Na ca
0,517	0,173	-0,509	1,000	0,318	-0,243	0,105	0,570	0,278	0,251	0,286	0,620	0,294	0,417	0,392	0,475	0,749	0,637	Fe
0,604	0,306	0,003	0,318	1,000	0,177	0,550	0,009	0,995	0,978	0,982	0,794	0,783	-0,157	0,950	0,090	-0,012	0,826	Mn
0,013	0,436	0,068	-0,243	0,177	1,000	0,288	0,255	0,195	0,109	0,092	-0,257	0,117	-0,484	0,010	0,383	-0,016	-0,205	Al _o
0,131	0,495	0,530	0,105	0,550	0,288	1,000	0,063	0,576	0,545	0,560	0,515	0,790	0,099	0,590	0,384	0,306	0,510	Fe
0,375	0,386	-0,411	0,570	0,009	0,255	-0,063	1,000	0,028	-0,160	-0,125	-0,013	-0,022	0,019	0,004	0,035	0,531	0,108	Cr
0,572	0,291	0,017	0,278	0,995	0,195	0,576	0,028	1,000	0,984	0,986	0,790	0,819	-0,185	0,954	0,092	-0,035	0,824	Mr
0,506	0,151	0,011	0,251	0,978	0,109	0,545	-0,160	0,984	1,000	0,999	0,820	0,819	-0,167	0,945	0,046	-0,071	0,842	Co
0,524	0,170	0,007	0,286	0,982	0,092	0,560	-0,125	0,986	0,999	1,000	0,837	0,829	-0,136	0,958	-0,016	-0,032	0,863	Ni
0,527	0,065	-0,190	0,620	0,794	-0,257	0,515	-0,013	0,790	0,820	0,837	1,000	0,788	0,212	0,824	0,367	0,323	0,977	Cu
0,308	0,202	0,196	0,294	0,783	0,117	0,790	0,022	0,819	0,819	0,829	0,788	1,000	-0,153	0,848	0,171	0,119	0,817	Zn
0,272	0,223	-0,137	0,417	-0,157	-0,484	0,099	0,019	-0,185	-0,167	-0,136	0,212	-0,153	1,000	-0,058	0,855	0,682	0,145	As
0,543	0,259	0,074	0,392	0,950	0,010	0,590	0,004	0,954	0,945	0,958	0,824	0,848	-0,058	1,000	0,062	0,054	0,876	Cd
0,029	0,076	-0,024	0,475	0,090	-0,383	0,384	0,035	-0,092	-0,046	-0,016	0,367	0,171	0,855	0,062	1,000	0,783	0,306	Hg
0,260	0,315	-0,321	0,749	-0,012	-0,016	0,306	0,531	-0,035	-0,071	-0,032	0,323	0,119	0,682	0,054	0,783	1,000	0,322	Pb
0,550	0,071	0,200	0,637	0,826	-0,205	0,510	0,108	0,824	0,842	0,863	0,977	0,817	0,145	0,876	0,306	0,322	1,000	U

* P<0,05