



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de
Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo**

Máster en Ingeniería de Minas



Trabajo Fin de Máster

**Caracterización de terrenos contaminados y viabilidad de la
remediación en un suelo industrial periurbano**

Autor: Diego Baragaño Coto

Tutor: José Luis Rodríguez Gallego

Oviedo, junio de 2017



Resumen

En el presente trabajo se lleva a cabo la caracterización de los terrenos contaminados de Amoniacos de España S.A., una antigua industria de fertilizantes situada en Málaga, así como el estudio de la viabilidad de las diferentes técnicas de remediación aplicables a este emplazamiento.

El reciente desarrollo del Plan General de Ordenación Urbana de Málaga, a través de un plan parcial, permite la compatibilidad de usos en los terrenos del emplazamiento y alrededores entre uso residencial y terciario. Este cambio, sustantivo en lo que se refiere a la ordenación del territorio, tiene otras implicaciones igualmente relevantes a la hora de abordar el diseño y ejecución de un proyecto de recuperación de suelos contaminados. Un futuro uso residencial lleva asociados unos receptores potenciales de la contaminación con un grado de sensibilidad mayor que otro tipo de usos, como el industrial y, por tanto, los objetivos de remediación que se han de fijar son más exigentes y conservadores que en otros supuestos. Los objetivos de remediación condicionan la viabilidad técnica y económica de las estrategias de descontaminación, por lo que en función de dicho objetivo se implementarán un tipo de técnica u otra.

Para llevar a cabo el estudio, mediante recopilación bibliográfica se establecieron unos datos de partida, que se contrastaron y actualizaron mediante la ejecución de un muestreo. Las muestras se sometieron a diferentes análisis, centrándose en la afección por elevadas concentraciones de arsénico e hidrocarburos. El conjunto de datos obtenidos se trató para conocer la distribución de los contaminantes en las zonas de afección y realizar una estimación del volumen de suelo afectado.

Los análisis realizados revelan la viabilidad de aplicación de técnicas de lavado de suelos y bioremediación mediante biopilas con el objetivo de minorar la afección por arsénico e hidrocarburos respectivamente. El cálculo de los volúmenes afectados ha permitido realizar una estimación del coste que conllevaría la aplicación de cada técnica.



ÍNDICE

1. Introducción.....	- 1 -
2. Objetivos.....	- 3 -
3. Descripción del emplazamiento.....	- 4 -
3.1. Características del medio físico.....	- 5 -
3.1.1. Marco geológico.....	- 5 -
3.1.2. Encuadre hidrogeológico.....	- 7 -
3.1.3. Climatología.....	- 8 -
3.2. Actividades potencialmente contaminantes en la zona de estudio.....	- 9 -
3.2.1. Historia industrial.....	- 10 -
3.2.2. Procesos y focos de contaminación.....	- 12 -
4. Metodología.....	- 13 -
4.1. Muestreo.....	- 13 -
4.1.1. Información previa.....	- 13 -
4.1.2. Diseño y ejecución del muestreo.....	- 13 -
4.2. Procedimientos analíticos.....	- 19 -
4.2.1. Análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos.....	- 19 -
4.2.2. Análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos.....	- 20 -
4.2.3. Análisis cualitativo de contaminantes orgánicos.....	- 20 -
4.2.4. Análisis granulométrico.....	- 21 -
4.2.5. Caracterización agronómica.....	- 22 -
4.2.6. Extracción secuencial de Tessier.....	- 23 -
4.2.7. Especiación de Arsénico.....	- 24 -
4.2.8. Estudio microbiológico.....	- 24 -
4.3. Tratamiento de datos.....	- 24 -
4.3.1. Acondicionamiento de los datos.....	- 24 -
4.3.2. Análisis exploratorio de los datos.....	- 28 -
4.3.3. Análisis geoestadístico.....	- 29 -



4.3.3.1. Variograma experimental	- 31 -
4.3.3.2. Modelado del variograma	- 33 -
4.4. Análisis de la distribución del contaminante y volumen de suelo afectado.....	- 35 -
4.4.1. Pretratamiento de datos: Análisis morfológico del terreno	- 35 -
4.4.2. Análisis mediante herramientas GIS (Sistemas de Información Geográfica). -	36 -
4.4.2.1. Inverso de la distancia ponderada (IDW).....	- 36 -
4.4.2.2. Krigado ordinario.....	- 37 -
4.4.3. Análisis mediante software RecMin	- 39 -
5. Resultados.....	- 41 -
5.1. Análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos	- 41 -
5.2. Análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos	- 42 -
5.3. Resultados del análisis morfológico	- 47 -
5.4. Afección por arsénico	- 48 -
5.4.1. Extracción secuencial.....	- 48 -
5.4.2. Especiación química del arsénico.....	- 48 -
5.4.3. Análisis granulométrico	- 49 -
5.4.4. Análisis estadístico	- 58 -
5.4.5. Determinación del volumen afectado.....	- 59 -
5.4.5.1. Método geoestadístico.....	- 59 -
5.4.5.1.1. Variografía	- 59 -
5.4.5.1.2. Krigado Ordinario.....	- 64 -
5.4.5.2. Empleo software RecMin.....	- 68 -
5.5. Afección por hidrocarburos	- 70 -
5.5.1. Análisis cualitativos de contaminantes orgánicos.....	- 70 -
5.5.2. Estudio microbiológico.....	- 73 -
5.5.3. Estudio edafológico	- 74 -
5.5.4. Análisis estadístico	- 76 -
5.5.5. Determinación del volumen afectado.....	- 77 -



5.5.5.1. Interpolación inverso de la distancia ponderada.....	- 77 -
5.5.5.2. Método geoestadístico.....	- 78 -
5.5.5.2.1. Variografía	- 78 -
5.5.5.2.2. Krigeado ordinario	- 79 -
5.6. Estudios de viabilidad de remediación.....	- 80 -
5.6.1. Tratamiento de los suelos afectados por arsénico: Lavado de suelos.....	- 80 -
5.6.2. Tratamiento de los suelos afectados por hidrocarburos: Biopilas	- 82 -
6. Conclusiones y recomendaciones	- 84 -
7. Bibliografía	- 86 -

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Columna estratigráfica tipo.....	- 6 -
Tabla 2: Valores climatológicos de la estación climatológica instalada en el aeropuerto de Málaga (periodo 1981 - 2010).	- 9 -
Tabla 3: Muestras recogidas en las dos campañas de toma de muestras.....	- 14 -
Tabla 4: Muestras seleccionadas para análisis complementarios.....	- 19 -
Tabla 5: Relación de tamices utilizados en los ensayos granulométricos.....	- 21 -
Tabla 6: Concentraciones de As y TPH en aguas subterráneas.	- 25 -
Tabla 7: Datos acondicionados tras recopilación bibliográfica.....	- 26 -
Tabla 8: Ventajas y desventajas del método geoestadístico frente a los métodos convencionales.....	- 30 -
Tabla 9: Resultados del análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos de la primera campaña.....	- 41 -
Tabla 11: Resultados del fraccionamiento por cadenas con separación de alifáticos y aromáticos de la primera campaña de muestreo.	- 43 -
Tabla 12: Resultados del análisis de los hidrocarburos monoaromáticos de la primera campaña de muestreo.....	- 44 -
Tabla 13: Resultados del análisis de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (16 prioritarios EPA) de la primera campaña de muestreo.....	- 44 -



Tabla 14: Resultados del fraccionamiento por cadenas con separación de alifáticos y aromáticos de la segunda campaña de muestreo.....	- 45 -
Tabla 15: Resultados del análisis de los hidrocarburos monoaromáticos de la segunda campaña de muestreo.....	- 46 -
Tabla 16: Resultados del análisis de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (16 prioritarios EPA) de la segunda campaña de muestreo.	- 46 -
Tabla 17: Resultados de la extracción secuencial de Tessier para el Arsénico.....	- 48 -
Tabla 18: Resultados de la medida de especiación química.	- 48 -
Tabla 19: Distribución de los tamaños de partícula según gravas, arenas y finos.	- 49 -
Tabla 20: Criterio de clasificación y unificación de fracciones granulométricas	- 50 -
Tabla 21: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L2-1.....	- 50 -
Tabla 23: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L4-2.....	- 53 -
Tabla 24: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L02-1.....	- 54 -
Tabla 25: Reparto de pesos sobre las fracciones de estudio para cada una de las muestras y porcentaje total de muestra estudiada.	- 56 -
Tabla 26: Rendimiento de As para cada una de las muestras y fracciones analizadas....	- 56 -
Tabla 27: Resultados cuantitativos del reparto de la carga contaminante en las distintas fracciones.....	- 57 -
Tabla 28: Salida de los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico univariante con SPSS de las concentraciones de arsénico.....	- 58 -
Tabla 29: Áreas afectadas por concentraciones de arsénico que superan el NGR (simulaciones realizadas mediante krigeado ordinario).....	- 64 -
Tabla 30: Recuento microbiológico indicado como unidades formadoras de colonia por gramo de suelo.....	- 73 -
Tabla 31: Resultados análisis agronómico completo de las muestras L03-1 y L1-2.	- 75 -
Tabla 32: Resultados del análisis estadístico univariante de TPH.....	- 76 -



ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Foto de las instalaciones de Amoniaco Español S.A. en el año 1971.....	- 1 -
Ilustración 2: Vista parcial del emplazamiento en la actualidad, Octubre 2016.	- 2 -
Ilustración 3: Situación de la parcela de Amonesa (color rojo) y de receptores potenciales de la contaminación.....	- 4 -
Ilustración 4: Situación de la parcela de estudio sobre la hoja 1053 del MAGNA.	- 5 -
Ilustración 5: Sistemas hidrogeológicos en la zona de estudio.....	- 7 -
Ilustración 6: Mapa de isopiezas en la parcela de estudio (unidades en metros).	- 8 -
Ilustración 7: Representación gráfica de las precipitaciones acumuladas en los meses de noviembre 2016 y enero 2017.....	- 8 -
Ilustración 8: Vista parcial de la fábrica de abonos AMONESA.	- 10 -
Ilustración 9: Pantalán de la empresa Amoniacos Español S.A. en 2013.	- 11 -
Ilustración 10: Distribución de la parcela.	- 12 -
Ilustración 11: Localización de los puntos de muestreo.	- 15 -
Ilustración 12: Ficha de cadena de custodia empleada.....	- 18 -
Ilustración 13: Curva teórica de un modelo de variograma esférico y expresión matemática.	- 34 -
Ilustración 14: Curvas de nivel generadas a partir del análisis morfológica.	- 47 -
Ilustración 15: Modelo tridimensional de la parcela de estudio.....	- 47 -
Ilustración 16: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L2-1.....	- 51 -
Ilustración 17: Curva granulométrica de la fracción fina de la muestra L2-1 mediante difracción láser.	- 51 -
Ilustración 18: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L4-1.....	- 52 -
Ilustración 19: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L4-2.....	- 53 -
Ilustración 20: Curva granulométrica de la fracción fina de la muestra L4-2 mediante difracción láser.	- 54 -
Ilustración 21: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L02-1.	- 55 -
Ilustración 22: Curva granulométrica de la fracción de la muestra L02-1 mediante difracción láser.	- 55 -



Ilustración 23: Rendimientos de Arsénico para cada una de las muestras y fracciones analizadas.....	- 57 -
Ilustración 24: Histograma de frecuencias de las concentraciones de arsénico.	- 59 -
Ilustración 25: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 20 metros.....	- 60 -
Ilustración 26: Modelo del variograma de las concentraciones de Arsénico a cota 20 metros.	- 60 -
Ilustración 27: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 21 metros.....	- 61 -
Ilustración 28: Modelo del variograma de las concentraciones de Arsénico a cota 21 metros.	- 61 -
Ilustración 29: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 22 metros.....	- 62 -
Ilustración 30: Modelo del variograma de las concentracions de Arsénico a cota 22 metros.	- 63 -
Ilustración 31: Aplicación del krigeado empleando el modelo del variograma de los datos a cota 20 metros.	- 64 -
Ilustración 32: Krigeado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 20.	- 65 -
Ilustración 33: Krigeado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 21.	- 65 -
Ilustración 34: Krigeado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 22.	- 66 -
Ilustración 35: Estimación de la zona de afección de arsénico mediante isolíneas.	- 67 -
Ilustración 36: Ubicación de los sondeos/calicatas conocidos sobre la topografía de detalle en el software RecMin.....	- 68 -
Ilustración 37: Concentraciones de Arsénico representadas gráficamente sobre la situación de los sondeos mediante software RecMin.....	- 68 -
Ilustración 38: Modelo de bloques para las concentraciones de arsénico en bruto generado mediante el software RecMin.	- 69 -



Ilustración 39: Modelo de bloques con concentraciones superiores al NGR sobre la superficie topográfica de detalle en el software RecMin.....	- 69 -
Ilustración 40: (Arriba) Cromatograma en modo total del producto perteneciente a la muestra L03-1. (Abajo izquierda) Cromatograma específico de alcanos en el que aparece la distribución de los componentes más abundantes. (Abajo derecha) Superposición de los cromatogramas específicos de los iones correspondientes con el fenantreno y sus derivados alquílicos de 1, 2 y 3 grupos.	- 70 -
Ilustración 41: Cromatograma de ión específico 57 de la muestra L04-1 en el que aparecen picos de escasa abundancia pertenecientes a alcanos lineales de medio y alto peso molecular.....	- 71 -
Ilustración 42: (Arriba) Cromatograma en modo total del producto perteneciente a la muestra L1-1 (L1-2 es prácticamente idéntico). (Abajo) Cromatograma específico de alcanos en el que aparece la distribución de los componentes más abundantes.	- 72 -
Ilustración 43: Comparativa de los iones específicos de la familia de los hopanos para L1-2 (arriba) y L03-1 (abajo).	- 72 -
Ilustración 44: Cromatograma total del residuo encontrado en la localización R1.....	- 73 -
Ilustración 45: Siembra sobre placas Petri mediante diluciones seriadas, sobre las que se realiza el recuento de unidades formadoras de colonias y su diversidad bacteriana.....	- 74 -
Ilustración 46: Histograma de frecuencias de las concentraciones de TPH.....	- 77 -
Ilustración 47: Resultado obtenido tras la interpolación IDW.....	- 77 -
Ilustración 48: Variograma experimental de las concentraciones de TPH.....	- 78 -
Ilustración 49: Modelo del variograma de las concentraciones de TPH.....	- 79 -
Ilustración 50: Resultado de la aplicación del krigeado ordinario a los datos de concentraciones de TPH.	- 80 -

1. Introducción

La actividad industrial ha tenido un papel importante en el desarrollo histórico, político y económico de Andalucía, dejando constancia de ello tanto en el patrimonio industrial (*Ley 14/2007 del patrimonio histórico de Andalucía*) como en el medioambiente.

El cese de la actividad industrial genera grandes superficies abandonadas (Fatemi, 2015), y en muchos casos, debido a una legislación excesivamente laxa en materia de suelos contaminados, su inutilización para nuevos usos. Es por tanto de interés para la sociedad y la economía la recuperación de dichas áreas contaminadas, ya que pueden suponer un peligro para la salud humana debido a la proximidad de éstas con zonas urbanas.

Sin embargo, en estos últimos años ha aumentado la sensibilización en materia medioambiental (Kelemen, 2010), de la mano de una legislación más eficaz y tenaz, la cual ha permitido tanto controlar las emisiones generadas por las industrias, como la acentuación del campo de investigación en la recuperación de emplazamientos contaminados.

En el antiguo emplazamiento industrial de Amoniac Español S.A. (de ahora en adelante AMONESA) se encontraba una de las fábricas de amoniac y abonos más importantes en España en su época. Fue construida en 1963, prolongándose su actividad hasta el año 1990, año en el que ocurre el cese de la producción y queda bajo vigilancia y custodia jurada. No es hasta el año 2001 cuando finalizan los trabajos de demolición y desmantelamiento de la misma. Sin embargo, estudios llevados a cabo por distintas empresas en los años 2001, 2002 y 2008 han localizado varias zonas con afección por contaminantes orgánicos e inorgánicos.



Ilustración 1: Foto de las instalaciones de Amoniac Español S.A. en el año 1971.
Fuente: Imagen cedida por extrabajador de la empresa.



La parcela de estudio se encuentra situada en una zona periurbana, en la zona de expansión urbanística de la ciudad de Málaga. Por tanto, la recuperación de estas áreas afectadas tiene un gran impacto socio-económico, debido al riesgo que supone para la población por su proximidad a zonas urbanas o periurbanas, lo que además impide su aprovechamiento como suelo urbanizable – suelos conocidos como “*brownfields*” (Gray, 2015).



Ilustración 2: Vista parcial del emplazamiento en la actualidad, Octubre 2016.

Fuente: Imagen realizada por personal del grupo de investigación BIOGEOAMB de la Universidad de Oviedo.

Para la realización de una evaluación de las posibles actuaciones de recuperación ambiental de la parcela es necesario llevar a cabo una caracterización de las zonas con potencial afección de la calidad del suelo, siempre de acuerdo con lo dispuesto en el *Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de los suelos contaminados*.

Nace así el objetivo de este proyecto, el cual se encarga de evaluar el estado actual de las zonas afectadas por contaminantes orgánicos (Tormoehlen et al., 2014) e inorgánicos (Tchounwou et al., 2012; Sheppard, 1993), así como de proponer en base a las mejores técnicas disponibles, su tratamiento y viabilidad desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental.



2. Objetivos

El objeto de este proyecto consiste en la caracterización y evaluación del área industrial antiguamente ocupada por las instalaciones de AMONESA y la valoración de diferentes técnicas de descontaminación que se pueden llevar a cabo sobre estos terrenos.

Como principales hitos a llevar a cabo se destacan los siguientes:

- Verificación de los niveles de contaminación y caracterización general del emplazamiento.
- Delimitación de las zonas afectadas por la actividad industrial.
- Estudio de viabilidad técnica, económica y medioambiental de diferentes técnicas de descontaminación.

3. Descripción del emplazamiento

La parcela del complejo industrial de AMONESA se encuentra situada en el término municipal de Málaga, a unos 6 km al oeste del centro del municipio. Tiene una superficie de unas 33 ha y presenta una forma irregular, con una longitud máxima E-O de 1200 metros y una anchura máxima N-S de unos 450 metros. La topografía de la parcela es también irregular con una significativa pendiente de N-S y en menor medida E-O.

El emplazamiento se sitúa en un entorno periurbano, donde los usos industriales se integran en zonas residenciales pertenecientes a la barriada de San José del Viso, límite al este de la parcela.

Al norte, se encuentra una zona de descampado por la que pasa enterrado y fuera de uso el oleoducto Málaga-Puertollano, y la autovía de Cártama, al norte de la cual se ubica una zona de ampliación del campus universitario en construcción.

Al sur, la parcela limita con la avenida de José Ortega y Gasset, antigua carretera de Cártama y el antiguo polígono Intelhorce, en el cual se desarrollaba la conocida industria textil de Guadalhorce.

Por otro lado, el plan parcial de ordenación urbana aprobado para la ciudad de Málaga se extiende en esta zona, afectando implícitamente sobre la parcela de estudio, adquiriendo este suelo un uso residencial. El plano de este plan parcial puede consultarse en los anexos.



Ilustración 3: Situación de la parcela de Amonesa (color rojo) y de receptores potenciales de la contaminación.

Fuente: Elaboración propia.

En la parte alta del emplazamiento (zona noroeste) se situaban dos enormes tanques de lecho flotante, uno de nafta (hidrocarburo líquido, incoloro, volátil y muy inflamable que se obtiene mediante la destilación del petróleo crudo) y otro de fuel, mientras que en la parte baja de la parcela se ubicaban el ferrocarril y las balsas de decantación. En la actualidad, estas zonas se encuentran cubiertas por materiales de relleno. En la explanada central de la parcela se situaba la zona de producción y la zona de almacenes.

En la actualidad, todas las estructuras de la antigua factoría se encuentran demolidas a nivel del suelo, permaneciendo únicamente las cimentaciones, soleras y viales. Sin embargo, se conserva la práctica totalidad de las antiguas infraestructuras subterráneas fuera de servicio.

3.1. Características del medio físico

3.1.1. Marco geológico

El área de estudio se enmarca estructuralmente dentro de la Cordillera Bética, en el Dominio de Alborán, también llamado Zona Interna o Zona Bética, constituida por el apilamiento de mantos de corrimiento con materiales esencialmente metamórficos.

De acuerdo con la Hoja 1053/1067 (17-44/17-45) Málaga – Torremolinos del Mapa Geológico Nacional (MAGNA) a escala 1:50.000 del año 1978, los terrenos de la parcela se sitúan sobre materiales terciarios de carácter limo-arcilloso (pertenecientes al Plioceno) con intercalaciones de tramos de sedimentos post-manto arenosos.

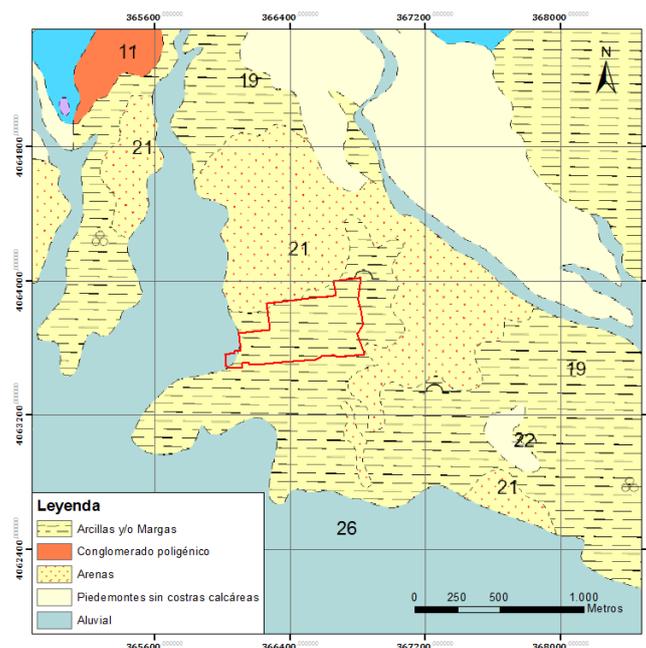


Ilustración 4: Situación de la parcela de estudio sobre la hoja 1053 del MAGNA.
Fuente: Elaboración propia.

A partir de las calicatas realizadas se ha podido determinar una columna tipo con la siguiente litología de techo a muro:

- Rellenos antrópicos de carácter predominantemente areno-limoso, con un espesor que oscila entre 0,20 y 3,50 metros, constituido por pavimento, grava, limos, arenas y restos constructivos.
- En la zona de producción el material de relleno está compuesto fundamentalmente por gravas en matriz arenosa.
- Limos arcillosos de tonos ocres presentes de 0,20 a 20,00 metros de profundidad con intercalaciones de tramos arenosos.

Tabla 1: Columna estratigráfica tipo.

Fuente: Elaboración propia.

Profundidad (metros)		Descripción Litológica	Fotografía
De	A		
0,00	1,00	Relleno: Arena fina a media arcillosa con restos constructivos, a base de escombros de hormigón o arena.	
1,00	3,00	Terreno natural: Limos pardos con intercalaciones de arena muy fina	

3.1.2. Encuadre hidrogeológico

La parcela de estudio se encuentra ubicada en la Cuenca del Sur, sobre el borde del sistema acuífero del Detrítico de Málaga denominado también Bajo Guadalhorce, haciendo alusión al principal río que lo drena. Este sistema se encuentra situado al oeste de Málaga, y está formado por varios niveles arenosos que alcanzan una extensión de 230 km². Los terrenos de Amonesa se sitúan 500 metros aguas arriba de este sistema.

Los cauces de mayor importancia en la zona son dos, el río Guadalhorce (a unos 1500 metros al sur del emplazamiento) que tiene una longitud de 166 km y aporta un caudal medio anual de 8 m³/s cuya desembocadura se ha configurado en forma de humedal, y el río Guadalmedina que divide a la ciudad de Málaga en dos, su tramo final a su paso por la ciudad se encuentra canalizado, tiene una longitud de 47 km y una cuenca de 160 km² de superficie. Éste último se encuentra a más de 6 km al este de la parcela.

Según informes anteriores elaborados por diferentes consultorías medioambientales, se han realizado diferentes sondeos con la instalación de piezómetros, a través de los cuales se ha podido determinar el comportamiento hidrogeológico de los materiales del emplazamiento. El agua se localiza en los niveles arenosos intercalados entre los tramos limosos-arcillosos conformando un acuífero de carácter semiconfinado. Según los resultados de ensayos “slug test”, llevados a cabo por las mismas consultoras, en sondeos en la zona de producción, los valores de permeabilidad se encuentran comprendidos entre valores de $2,90 \times 10^{-6}$ m/s y $3,11 \times 10^{-6}$ m/s, siendo el grado de permeabilidad de esta formación muy baja, lo que en principio favorece la escasa movilización de los contaminantes presentes en los suelos. El nivel freático se sitúa entre 3,65 y 5,63 metros de profundidad, y el sentido de flujo principal es hacia el suroeste.

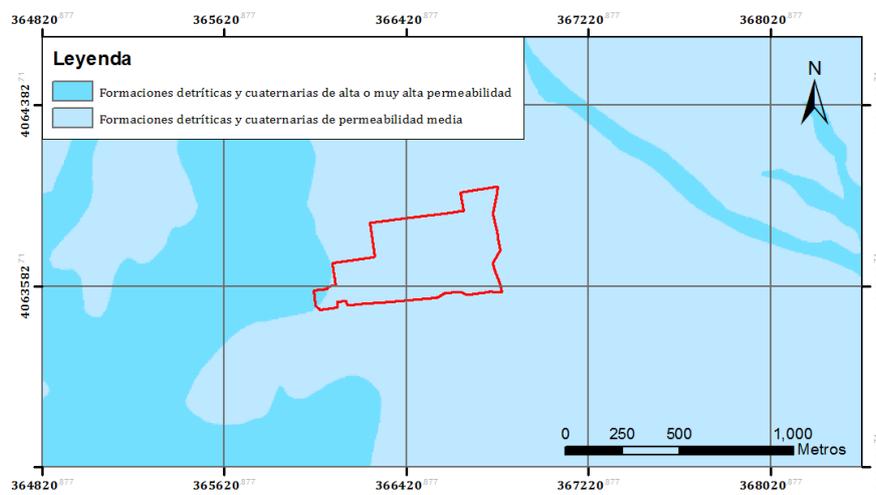


Ilustración 5: Sistemas hidrogeológicos en la zona de estudio.

Fuente: Modificado Mapa Masas de Agua del IGME.



Ilustración 6: Mapa de isopiezas en la parcela de estudio (unidades en metros).
Fuente: Elaboración propia a partir de datos existentes.

3.1.3. Climatología

El municipio de Málaga tiene de media anual 58 días cubiertos y 71 días de lluvia, con una precipitación media anual de 534 mm. Los aguaceros van asociados a vientos del SW, mientras que los vientos terrales del Norte ocasionan cielos despejados, un ambiente reseco con calima y temperaturas de bochorno (máxima de 40 °C).

Existe un gran contraste en cuanto a la cantidad y distribución anual de las precipitaciones, siendo máximas en los meses de invierno, y mínimas durante el verano. En la Ilustración 7, se puede observar la representación gráfica de las precipitaciones acumuladas de dos meses diferentes, Noviembre 2016 y Enero 2017. En la figura correspondiente al mes de noviembre se observa según su escala una precipitación mucho más elevada que en la figura del mes de enero, lo que ejemplifica el gran contraste existente.

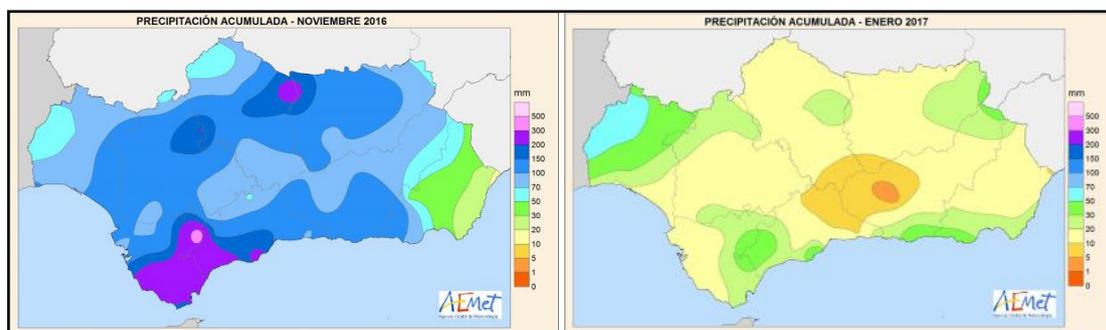


Ilustración 7: Representación gráfica de las precipitaciones acumuladas en los meses de noviembre 2016 y enero 2017.

Fuente: Agencia Estatal de Meteorología.



En la Tabla 2 se recogen los valores climatológicos disponibles (periodo 1981 – 2010) de la estación climatológica de Málaga, la cual se encuentra instalada en el aeropuerto del municipio. Su ubicación exacta es latitud 36° 39' 58" N y longitud 4° 28' 56" W.

Tabla 2: Valores climatológicos de la estación climatológica instalada en el aeropuerto de Málaga (periodo 1981 - 2010).

Fuente: Agencia Estatal de Meteorología.

Mes	T	TM	Tm	R	H	DR	DN	DT	DF	DH	DD	I
Enero	12,1	16,8	7,4	69	69	5,8	0	1,3	0,7	0,1	7,9	180
Febrero	12,9	17,7	8,2	60	68	4,8	0	1,2	1	0,1	6,3	180
Marzo	14,7	19,6	9,8	52	67	4	0	0,9	1,3	0	5,9	222
Abril	16,3	21,4	11,1	44	63	4,5	0	1,4	0,4	0	5,7	244
Mayo	19,3	24,3	14,2	20	59	3,1	0	1,1	0,7	0	7,3	292
Junio	23	28,1	18	6	58	0,8	0	0,7	0,6	0	14	329
Julio	25,5	30,5	20,5	0	58	0,1	0	0,2	0,8	0	20,6	347
Agosto	26	30,8	21,1	6	61	0,5	0	0,7	0,9	0	17,1	316
Septiembre	23,5	28,2	18,8	20	65	2,1	0	1,5	0,7	0	9,3	255
Octubre	19,5	24,1	15	57	70	4,4	0	1,5	1,4	0	6	215
Noviembre	15,7	20,1	11,3	100	71	5,6	0	1,3	0,9	0	5,6	172
Diciembre	13,2	17,5	8,9	100	72	6,6	0	1,5	0,8	0	5,6	160
Año	18,5	23,3	13,7	534	65	42,3	0	13,4	10,4	0,2	109,1	2905

Leyenda

T - Temperatura media mensual/anual (°C).

TM - Media mensual/anual de las temperaturas máximas diarias (°C).

Tm - Media mensual/anual de las temperaturas mínimas diarias (°C).

R - Precipitación mensual/anual media (mm).

H - Humedad relativa media (%).

DR - Número medio mensual/anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm.

DN - Número medio mensual/anual de días de nieve.

DT - Número medio mensual/anual de días de tormenta.

DF - Número medio mensual/anual de días de niebla.

DH - Número medio mensual/anual de días de helada.

DD - Número medio mensual/anual de días despejados.

I - Número medio mensual/anual de horas de sol.

3.2. Actividades potencialmente contaminantes en la zona de estudio

A continuación, se relatará la historia industrial de la planta de AMONESA con el objetivo de poder identificar la procedencia de los contaminantes. También serán definidos los límites de las zonas de la parcela donde se llevaban a cabo los diferentes procesos industriales, ya que podrán indicar la localización de los focos de contaminación.

3.2.1. Historia industrial

En los inicios de la actividad se producían 300 toneladas diarias de amoníaco anhidro a partir de la nafta, derivado del petróleo ligero, el cual llegaba a la fábrica a través de un naftaducto que comunicaba con el puerto de Málaga.

La producción de amoníaco anhidro se destinaba a la fabricación de ácido nítrico, nitratos amónicos cálcicos y de sulfato amónico de síntesis.



**Ilustración 8: Vista parcial de la fábrica de abonos AMONESA.
Fuente: Cedida por extrabajador de la empresa.**

Los nitratos amónicos cálcicos se obtenían mediante la reacción del ácido nítrico con el amoníaco anhidro y caliza, obteniendo purezas del 20,5 %, 26 % y 33,5 %.

El sulfato amónico de síntesis se obtenía mediante la reacción del amoníaco anhidro y el ácido sulfúrico, y era comercializado para su uso en la refinería de Castellón.

Por otro lado, durante la producción del amoníaco anhidro, se obtenía CO_2 licuado como subproducto, el cual en un principio era comercializado. Sin embargo, la instalación de una planta de urea cesó con la comercialización de este subproducto, ya que sería necesario en la reacción con el amoníaco para generar la urea.

Aparte de estos productos, en la fábrica también se generaba solución nitrogenada N-32, donde la urea era un elemento esencial, y solución nitrogenada N-41 (líquido de baja presión generado por la mezcla de nitrato amónico líquido y de amoníaco anhidro).



Tras años después del inicio de la actividad, se comenzaron a construir nuevas plantas de mayor capacidad, como la de Explosivos Riotinto en Huelva (hoy día conocida como Fertiberia), alcanzando las 1000 toneladas de amoníaco anhidro diarias.

Como intento de mejorar su situación económica, se clausuró la producción del amoníaco anhidro, y se comenzó a comprar este producto a las grandes plantas que empleaban gas natural para producirlo de forma mucho más económica y competitiva. Como consecuencia de ello, se llevó a cabo la construcción de un pantalán en la costa de Málaga para la descarga del producto, conectando a través de una tubería con la planta.



Ilustración 9: Pantalán de la empresa Amoniacos Español S.A. en 2013.
Fuente: Cedida por extrabajador de la empresa.

También comenzó a llevarse a cabo la fabricación de caprolactama, obteniendo como subproducto el sulfato amónico (Ifdc and Unido, 1998). Este hecho, y el precio del mercado llevaron inevitablemente al cese de la línea de producción de sulfato amónico.

Es sabido que, durante la fabricación del amoníaco anhidro, se generaban aguas contaminadas de amoníaco, lo cual se subsanó enriqueciendo dichas aguas en amoníaco y comercializarlas como disolución de amoníaco anhidro con 24,3 % de nitrógeno (Zodape et al., 2008). De esta forma comenzó el desarrollo de los abonos líquidos, llegando a producir diferentes productos como el polifosfato amónico, nitrato de calcio líquido, nitrato de magnesio líquido, complejos líquidos claros ácidos, complejos líquidos neutros, suspensiones, soluciones saturadas, soluciones con microelementos, etc.

Sin embargo, la continua construcción de más plantas de nitratos de capacidades cuatro o cinco veces superiores a las de Amonesa, desplazaron a esta última fuera del mercado y generaron el cierre de la misma.

3.2.2. Procesos y focos de contaminación

En base al apartado anterior, se pueden distinguir dos líneas de procesos productivos principales:

- Producción de amoníaco a partir de nafta, generando como productos finales sulfato amónico y urea.
- Producción de amoníaco cálcico prilado y soluciones nitrogenadas.

Hay que destacar que en varias etapas del proceso de producción se empleaban catalizadores metálicos, en especial en la producción del amoníaco a partir de la nafta.

Estos metal(oid)es fueron empleados entre otros procesos para el lavado de humos, siendo de gran importancia desde el punto de vista medioambiental, ya que podrían presentarse en los suelos y aguas subterráneas del emplazamiento.

Por otra parte, es de relevancia la presencia de hidrocarburos, especialmente la nafta, que como se ha mencionado fue empleada en la primera etapa de producción de la factoría como materia prima. También cabe destacar el fuel empleado como combustible principal de la factoría.

En base a la documentación histórica recabada se ha establecido la siguiente distribución de la parcela:

- Zona de antorcha y tanques
- Zona de oficinas
- Zona de producción
- Zona de almacenes
- Zona de balsas



Ilustración 10: Distribución de la parcela.
Fuente: Elaboración propia.



4. Metodología

A continuación, se detalla el método de estudio empleado para la determinación de las zonas potencialmente contaminadas y su grado de afección.

Tras una exhaustiva revisión bibliográfica y una recopilación de información previa, se realiza un muestreo en el complejo industrial con el objetivo de determinar el estado actual de la afección y compararla con los resultados obtenidos en estudios anteriores. Las muestras recogidas han sido preparadas y analizadas mediante diferentes ensayos que permitan conocer parámetros de gran importancia de cara a la evaluación de las técnicas de descontaminación que se pueden aplicar.

Simultáneamente, se ha realizado un análisis de los datos obtenidos a partir de informes anteriores que permite conocer la distribución del contaminante y determinar el volumen de suelo con concentraciones superiores a los niveles establecidos por la legislación correspondiente en cada caso. Se han empleado dos herramientas diferentes para la estimación de los volúmenes con el fin de obtener la mayor precisión posible.

Por último, se plantea un estudio de viabilidad técnico, económico y medioambiental de una serie de técnicas de descontaminación que se proponen en base a todos los resultados obtenidos.

4.1. Muestreo

4.1.1. Información previa

El primer estudio llevado a cabo se remonta al año 2001, seguido de otros dos estudios en 2002 y 2008. Los tres informes reflejan indicios de contaminación de los suelos y las aguas en dicho emplazamiento.

La información relevante de estos informes consiste en una serie de resultados analíticos obtenidos en aquellos tiempos, los cuales serán de utilidad a la hora de realizar el tratamiento de los datos. Sin embargo, debido a la posible biodegradación de los contaminantes orgánicos y la movilidad de los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, ha hecho necesario el muestreo que se define a continuación, el cual servirá para conocer la situación actual de los contaminantes.

4.1.2. Diseño y ejecución del muestreo

En base a la documentación revisada, se plantea para las zonas de mayor afección un estudio de la evaluación de la biodisponibilidad de los contaminantes, en concreto del suelo y



subsuelo afectado por arsénico (zonas de producción y almacenes), y de las áreas afectadas por hidrocarburos (TPH). Para llevarlo a cabo se plantea un muestreo de los suelos dividido en dos campañas. Una primera que sirve para conocer el estado actual, y otra segunda campaña de detalle para corroborar la información obtenida en la primera campaña y los datos de partida ya disponibles en informes anteriores.

En la primera recogida de muestras se recogen un total de 5 muestras, 3 de ellas de 10 kg de peso destinadas al análisis de la afección de arsénico y 2 muestras de 2,5 kg de peso para el análisis de afección por hidrocarburos.

Respecto a las muestras destinadas al análisis de arsénico, dos de ellas corresponden a materiales denominados en anteriores informes como “gravas en matriz arenosa”, mientras que la otra muestra corresponde a una textura “limo arcillosa”. Sin embargo, la granulometría de dichas muestras se ha determinado, tal y como se especifica más adelante.

La caracterización de los materiales afectados por hidrocarburos se llevará a cabo en los suelos más representativos de la afección por hidrocarburos, teniendo en cuenta que las muestras recogidas tendrán una granulometría inferior a 2 cm.

Tabla 3: Muestras recogidas en las dos campañas de toma de muestras.

Fuente: Elaboración propia.

Código	Localización	Profundidad	Litología	Objeto
L1-1	Zona de producción	1 m	Rellenos	Arsénico
L1-2	Zona de producción	3 m	Limos	Arsénico
L2-1	Zona de producción	2,5 m	Rellenos	Arsénico
L3-1	Zona de producción	2,5 m	Rellenos	Arsénico
L4-1	Zona de producción	2 m	Rellenos	Arsénico
L4-2	Zona de producción	3,5 m	Limos	Arsénico
L01-1	Zona de producción	2 m	Rellenos	Orgánicos
L02-1	Zona de antorcha y tanques	2 m	Rellenos	Orgánicos
L03-1	Zona de antorcha y tanques	0,5 m	Rellenos	Orgánicos
L03-2	Zona de antorcha y tanques	2 m	Rellenos	Orgánicos
L04-1	Zona de antorcha y tanques	0,5 m	Rellenos	Orgánicos
L04-2	Zona de antorcha y tanques	2 m	Rellenos	Orgánicos
R1	Zona de producción	Superficial	-	Caracterización

En una segunda campaña, se han recogido un total de 8 muestras adicionales, 3 para la caracterización de la afección por arsénico, 4 para la caracterización debido a la afección por hidrocarburos, y una muestra adicional de un residuo pulverulento encontrado sobre una solera en la zona denominada como “Zona de producción” en informes anteriores.

En la Ilustración 11 se puede observar sobre una imagen aérea de la parcela la localización de los puntos de muestreo, así como las zonas de la parcela en función del uso industrial que se desarrollaba en cada una de ellas mientras había actividad.

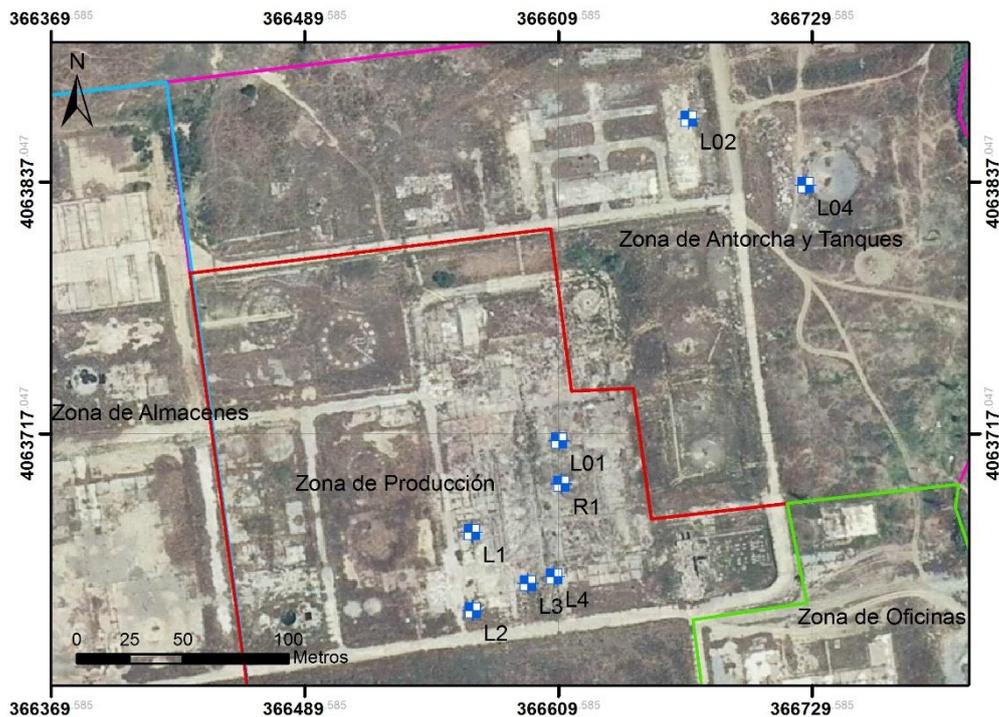


Ilustración 11: Localización de los puntos de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

La recogida de las muestras fue llevada a cabo por parte de miembros del grupo BIOGEOAMB mediante protocolo redactado, en el que se definen tanto los materiales para el manejo y toma de muestra como los envases para su transporte y custodia. A continuación, se describe dicho protocolo (Ashbaugh et al., 2003) y adjunta la ficha de custodia empleada:

Toma de muestras

a) Procedimiento toma de muestras para compuestos inorgánicos

- Se realizará una calicata mediante medios mecánicos hasta una profundidad objetivo de 4 m aprox.



- Se realizará una descripción de la columna litológica de cada calicata (cambios litológicos apreciables) y se adjuntará reportaje fotográfico. Se deberá de rellenar una ficha de campo por cada calicata en la que figuren los contenidos mínimos acordados.
- Se tomarán dos muestras por calicata, una por cada litología esperable: 1 muestra situada en los rellenos de gravas y arenas; 1 muestra situada en los materiales limo-arcillosos. Se deben documentar mediante fotografías y escala graduada a ser posible las profundidades de los puntos de muestreo.
- Cada muestra debe componerse al menos de 3 o más incrementos muestrales, accediendo al material perpendicularmente al frente abierto en la calicata hasta una profundidad aproximada de unos 20 cm.
- En el caso en el que fuese posible, se debería de cribar in-situ, retirando los materiales gruesos con un tamaño superior a 2 cm.
- El volumen de muestra necesario será de unos 5 kg aproximadamente en el caso de que haya sido posible la retirada la fracción superior a 2 cm o que toda la muestra tenga un tamaño de grano inferior a esa dimensión.
- En caso contrario la cantidad de muestra necesaria será de unos 10 kg aproximadamente.

b) Manejo y conservación para análisis de compuestos inorgánicos

- Se utilizarán en todas circunstancias materiales de plástico y/o HDPE para la toma y manejo de las muestras. Paletas, palas, toma-muestras, bolsas o botes; si por algún motivo no fuera posible utilizar plástico se debe utilizar herramienta de acero inoxidable para alcanzar el punto de muestreo.
- Deberá de utilizarse un utensilio distinto para cada muestra o proceder a su limpieza vigorosa con el fin de evitar fenómenos de contaminación cruzada.
- Se conservarán las muestras (< 25 °C) en frascos de plástico (recipiente no punzonable) desde el momento de la toma de muestras hasta su análisis, dado el volumen de muestra necesario se podrán utilizar varios envases para repartir la misma muestra. Si no fuera posible, como alternativa se podrían usar bolsas de plástico resistente.
- Para el envío de las muestras se recomienda el uso de neveras de plástico del tamaño adecuado o cajas de poliestireno expandido.



c) Procedimiento toma de muestras para compuestos orgánicos

- Se realizará una calicata mediante medios mecánicos hasta alcanzar la profundidad objetivo (entre 0,5 – 2 m aprox.).
- Se realizará una descripción de la columna litológica de cada calicata (cambios litológicos apreciables) y se adjuntará reportaje fotográfico. Se deberá de rellenar una ficha de campo por cada calicata en la que figuren los contenidos mínimos acordados, en este caso con especial incidencia en características organolépticas.
- Se tomará una muestra por cata según la localización propuesta.
- La muestra debe componerse de al menos 3 o más incrementos muestrales, accediendo al material perpendicularmente al frente abierto en la calicata hasta una profundidad de unos 20 cm, buscando zonas objetivo en las que se aprecien colores, olores o texturas que indiquen la presencia de HC.
- En el caso en el que fuese posible se deberá de cribar in-situ, retirando los materiales gruesos con un tamaño superior a 2 cm.
- La cantidad de muestra necesaria será de unos 2,5 kg aproximadamente.

d) Manejo y conservación para análisis de compuestos orgánicos

- El tomamuestras, paleta o utensilio utilizado para la toma de muestras deberá de ser metálico, acero inoxidable a ser posible. Deberá de utilizarse un utensilio distinto para cada muestra o proceder a su limpieza vigorosa con el fin de evitar fenómenos de contaminación cruzada.
- Los recipientes para las muestras deberán de ser de vidrio ámbar (o vidrio estándar forrado), deberán de mantenerse refrigeradas (<4 °C) y en oscuridad desde el momento de la toma de muestras hasta su análisis.
- Para el envío de las muestras se recomienda el uso de neveras de plástico del tamaño adecuado o cajas de poliestireno expandido, en ambos casos provistas de enfriadores.



Caracterización de terrenos contaminados y
viabilidad de la remediación en un suelo industrial periurbano



CADENA DE CUSTODIA									
N° Proyecto				Denominación					
N° Inspección				Localidad		Responsable de la toma de muestras / Firma			
PLAZO DEL ANÁLISIS <input type="checkbox"/> NORMAL <input type="checkbox"/> URGENTE		UNIDADES				SALIDA		ENTRADA	
PERSONA CONTACTO				TRANSPORTISTA					
CROMATOGRAMA <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO		FILTRAR MUESTRAS <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO		LABORATORIO					
OBSERVACIONES				DESTINO/RECIBO					
				FECHA Y HORA					
				REFRIGERADO <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO T*		<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO T*			
				TERMÓGRAFO <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO Ref.		<input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO Ref.			

*Metales: As, Hg, Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Mo
 **Mayoritarios: Carbonatos, Bicarbonatos, Nitratos, Sulfatos, Cloruros, Na, K, Mg, Ca
 ***La T* se indicará para los proyectos que sean de aplicación y con carácter obligatorio en los proyectos de la Entidad de Inspección

CODE MUESTRA	PERSONA QUE TOMA LA MUESTRA	FECHA DE TOMA DE MUESTRA	TIPO DE ENVASE	TIPO DE MUESTRA				ANÁLISIS Y MÉTODO											OBSERVACIONES							
				Agua	Suelo	Lodo	Producto Libre	TPH	TPH Anal Riesgos	BTEX	Análisis cuantitativo	Estudio degradación	MTBE	ETBE	Metales*	PAHs	Mayoritarios**	Caracteriz residuos		DGO	Ecotoxicidad					

Ilustración 12: Ficha de cadena de custodia empleada.
Fuente: Elaboración propia.



4.2. Procedimientos analíticos

Se han recogido alícuotas de cada una de las muestras para realizar los análisis correspondientes. Cada alícuota recibirá una preparación en función de los requerimientos de los análisis, por lo que se describirá en cada uno de los procedimientos analíticos que se describen.

Una primera alícuota de todas las muestras se ha tamizado a un tamaño inferior a 2 mm para su envío a laboratorio y análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos e inorgánicos, ya que las fracciones superiores no son de interés (las altas concentraciones de contaminante se localizan en las fracciones de tamaño inferior debido a sus características físico - químicas). La alícuota del residuo puro únicamente se ha enviado a análisis de compuestos inorgánicos.

En base a los resultados, se han seleccionado diferentes muestras para realizar análisis complementarios. En Tabla 4 se indican que análisis se han realizado a cada muestra.

Tabla 4: Muestras seleccionadas para análisis complementarios.
Fuente: Elaboración propia.

Código	Afección	Análisis granulométrico	Análisis cualitativo de orgánicos	Extracción secuencial Tessier	Especiación de Arsénico	Caract. agronómica	Estudio microbiológico
L1-1	As/TPH		X				X
L1-2	As/TPH		X			X	X
L2-1	As	X		X	X		
L3-1	As						
L4-1	As	X		X	X		
L4-2	As	X		X	X		
L01-1	TPH		X				X
L02-1	As/TPH	X		X	X		X
L03-1	TPH		X			X	X
L03-2	TPH		X				X
L04-1	TPH		X				X
L04-2	TPH		X				X
R1			X				

4.2.1. Análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos

Se ha enviado a laboratorio externo acreditado una réplica de las muestras. Sobre éstas no se ha realizado pretratamiento alguno. Se han analizado concentraciones de As, Cd, Cr, Cu,



Hg, Ni, Pb y Zn mediante el método W0423 con el equipo ICP-MS según norma NEN-EN-ISO 17294-2.

4.2.2. Análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos

Se ha enviado a laboratorio externo acreditado una réplica de las muestras. Sobre éstas no se ha realizado pretratamiento alguno, aunque se han conservado en oscuridad a 4 °C hasta su envío a laboratorio.

Las metodologías analíticas empleadas por el laboratorio externo se detallan a continuación:

- Aromáticos (BTEX) - Método W0254 - Equipo HS-GC/MS - Norma Según NEN-ISO 22155.
- TPH (GC) - Método W0202 - Equipo GC/FID - Norma NEN-EN-ISO 16703.
- Cromatograma de TPH (GC) - Método W0202 - Equipo GC/FID - Norma NEN-EN-ISO 16703.
- Aceite volátil división - Método NG W0254 - Equipo HS-GC/MS Gw. - Norma NEN-EN-ISO 16558-1.
- HAP (EPA) - Método W0271 - Equipo GC-MS - Norma NEN-ISO 18287.

4.2.3. Análisis cualitativo de contaminantes orgánicos

Los hidrocarburos y potenciales contaminantes orgánicos en las muestras de suelo se han extraído en un dispositivo Soxtherm con diclorometano como disolvente en un ciclo de 4 h. Posteriormente, se tomó una alícuota del extracto deshidratado que se llevó a condiciones de sequedad, se pesó y se redisolvió en hexano. A este extracto se le hizo pasar a través de un filtro de 0,45 µm donde quedaron retenidos los asfaltenos, mientras que los maltenos atraviesan el filtro. En la fracción de los maltenos se encuentran incluidas las fracciones de compuestos saturados, aromáticos y resinas, que se separan mediante fraccionamiento por cromatografía líquida a través de una columna de sílice y alúmina. Las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, fueron analizadas mediante Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC/MS). El equipo empleado es un 7890A GC System acoplado a un 5975C Inert XL MSD with Triple-Axis Detector de Agilent Technologies. Se utilizó para la separación cromatográfica una columna capilar DB-5ms de 30 m x 0,25 mm x 0,10 µm.



4.2.4. Análisis granulométrico

Las muestras seleccionadas para este tipo de análisis (peso < 5 kg) se trató de manera independiente al resto de muestras, utilizando para ello la réplica destinada a la caracterización granulométrica, recibida en contenedor separado.

La muestra se secó en estufa con ventilación forzada a 40°C durante 24h, posteriormente se pasa por una criba de 20 mm para eliminar los bloques y el resto se pasa por desmuestreador de canales para obtener una muestra representativa.

Entonces se realiza un tamizado en húmedo según norma ASTM D-422, Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, en dos columnas, una para partículas gruesas entre 20 mm y 2 mm, y otra para lo que sería un suelo stricto sensu con tamaño de partícula inferior a 2 mm y con una serie de tamices hasta 0,063 mm. A continuación, se detallan las columnas de tamices utilizados.

Tabla 5: Relación de tamices utilizados en los ensayos granulométricos.
Fuente: Elaboración propia.

	ISO (mm)	ASTM (#)
GRAVAS	20	-
	16	5/8"
	14	-
	10	-
	8	5/16"
	4	Nº 5
	2	Nº 10
ARENAS + FINOS	1	Nº 18
	0,5	Nº 35
	0,25	Nº 60
	0,125	Nº 125
	0,063	Nº 230
	< 0,063	-

Las fracciones retenidas en cada uno de los tamices y la fracción menor de 0,063 mm se secan en estufa con ventilación forzada a 40°C, posteriormente se pesan cada una de las fracciones para construir la curva granulométrica. De las fracciones resultantes se estudiará la posibilidad de agrupar en 4 fracciones mayoritarias los tamaños inferiores a 2 mm.



Las cuatro fracciones seleccionadas se envían al mismo laboratorio externo acreditado (Eurofins Analytico) para cuantificación de metales pesados y metaloides. Se seleccionó el paquete analítico de 8 elementos metales (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).

Simultáneamente se recogió una muestra representativa de la fracción menor de $63\mu\text{m}$ para estudio de los ultrafinos mediante difracción láser (ISO/DIN 13320-1) gracias al equipo LS 13 320 de Beckman Coulter con precisiones en el rango de $0,040\mu\text{m}$ a $2000\mu\text{m}$, mediante el módulo de dispersión de polvo seco DPS.

La curva granulométrica se recompone teniendo en cuenta el análisis de los ultrafinos por difracción láser más el análisis granulométrico previo por tamizado según norma especificada.

4.2.5. Caracterización agronómica

En este caso se enviaron muestras al laboratorio externo acreditado para su análisis, en concreto a los laboratorios del INEA, centro adscrito a la Universidad de Valladolid a través de la Escuela Universitaria de Ingeniería Agrícola. Se analizan diferentes parámetros edáficos del suelo relacionados con su importancia ambiental: Textura, pH, Conductividad eléctrica, Materia orgánica, Nitrógeno y Carbonatos totales.

Estos parámetros condicionan la vulnerabilidad y poder de amortiguación del suelo, y son relevantes a la hora de definir la movilidad, biodisponibilidad y persistencia de los elementos contaminantes y la potencial modificación del equilibrio biogeoquímico del suelo.

- Textura: Composición granulométrica del suelo en la que se han obtenido los porcentajes de cada fracción (arena, limo y arcilla). El método empleado ha sido el densímetro Bouyoucos. Los suelos se han clasificado según los Órdenes de Taxonomía de Suelos USDA.
- pH: La medición del pH se realizó mediante un método potenciométrico, basado en el establecimiento de diferencias de potencial entre disoluciones, con una relación 1 / 2,5 suelo / agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Materia orgánica: La técnica empleada consiste en oxidar una porción de la muestra con dicromato de potasio en medio sulfúrico.
- Nitrógeno (N): El método empleado para su análisis ha sido el método Kjeldahl, que refleja la cantidad total de Nitrógeno (formas orgánicas e inorgánicas).



- Carbonatos totales: El método empleado ha sido el Calcímetro de Bernard, mediante el cual los carbonatos del suelo son sometidos a la acción de un ácido diluido (HCl), consumiéndose ácido de forma estequiométrica al contenido de carbonatos.
- Fósforo (P): Se determina el fósforo disponible como un indicador importante de fertilidad mediante el método de Olsen (extracción y espectrometría).
- Materia Orgánica: Por oxidación con dicromato y volumetría, permite aproximar también la cantidad de C orgánico.

4.2.6. Extracción secuencial de Tessier

La determinación de los efectos potenciales de la afección por metales y metaloides no puede ser evaluada a través de las concentraciones totales en suelos, lo cual significaría que todas sus formas químicas producen el mismo impacto sobre el medio ambiente. Por ello, se suele proceder a la extracción selectiva de las fracciones específicas del suelo, empleando el procedimiento de extracción propuesto por Tessier (1979).

En efecto, la metodología de extracción secuencial química propuesta por Tessier, suministra información detallada sobre la disponibilidad biológica, fisicoquímica, movilización y transporte de metales y metaloides y se basa en un intento de reproducir las condiciones fisicoquímicas sobre matrices ambientales, para lo que desarrolla la división de las partículas de elementos traza en cinco fracciones específicas que incluyen la sucesiva remoción de los elementos mineralógicos y sus asociaciones.

En este trabajo el método, se ha aplicado en los laboratorios del Servicio Científico-Técnico de Ensayos Medioambientales de la Universidad de Oviedo sobre muestras representativas (una vez seca y tamizada a una fracción $x < 2$ mm), de forma secuencial sobre la misma porción de muestra y consiste en la aplicación de extractantes selectivos sobre 2,5 gramos de muestra, que determinarán las formas de la solubilidad decreciente de los elementos a estudio:

- Fracción intercambiable: El sedimento se extrajo a Temperatura ambiente mediante agitación continua durante 1 hora, tras la adición de 25 mL de solución $MgCl_2$ (1M, pH 7).
- Fracción ligada a Carbonatos: El residuo de la Fracción Intercambiable fue lixiviado con 8 mL de NaOAc (1M pH 5 HOAc), mediante agitación continua durante 6 horas, a temperatura ambiente.
- Fracción ligada a Óxidos de Hierro y Manganeseo: Se extrajo el residuo de los Carbonatos mediante la adición de 25 mL $NH_2OH-HCl$ (0,04 M, 25%HOAc), y posteriormente en baño de agua a $96^{\circ} C$, durante 6 horas con agitación ocasional.



- Fracción ligada a Materia Orgánica: Adición de 5 mL de H₂O₂ (30 %), y 3 mL HNO₃ (0,01M), sobre el residuo de Óxidos, extracción en baño de agua a 85°C con agitación ocasional durante 5 horas, seguido de la adición de 2 mL de H₂O₂ (30 %) en baño de agua durante 1 hora. Adición de 15 mL de NH₄NO₃ (1M) con agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos.

En todas las fracciones, se ha separado el sobrenadante de cada extracción tras centrifugar durante 15 minutos a 8000 rpm, éste fue filtrado para su posterior análisis mediante ICP-MS.

4.2.7. Especiación de Arsénico

La medida de As(III), As(V) y especies orgánicas de As, se ha efectuado en el Servicio Científico-Técnico de Ensayos Medioambientales de la Universidad de Oviedo mediante digestión en microondas, separación por cromatografía líquida (HPLC) y análisis en ICP-MS.

4.2.8. Estudio microbiológico

Para las muestras destinadas a determinar si este suelo respondería positivamente a un futuro programa de biorremediación, se procede al análisis microbiológico de las muestras para estimar el número de microorganismos presente en dicho suelo por gramo de suelo. Para ello se trata el suelo con pirofosfato 0,1 % para facilitar la separación de las bacterias unidas a las partículas de suelo.

Tras dejar sedimentar la fracción de suelo más gruesa, se toma una alícuota de la fracción líquida superior conteniendo la mayor parte de las bacterias presentes en el suelo y se realizan diluciones seriadas para proceder a su siembra en placas Petri con medio de cultivo sólido TSA (Tryptona Soja Agar) diluido 1/10. Posteriormente, las placas se incuban en una estufa a 30 °C durante 72 horas. Pasado este tiempo se procede al recuento de las colonias bacterianas.

4.3. Tratamiento de datos

4.3.1. Acondicionamiento de los datos

De forma simultánea a la realización del muestreo y los consiguientes procedimientos analíticos llevados a cabo para caracterizar el estado actual del emplazamiento, se ha llevado a cabo un tratamiento de los datos que se disponían en informes anteriores realizados por distintas empresas.



Los valores de las analíticas de los suelos han sido unificados en una única base de datos, permitiendo mostrar todos los valores en una única tabla (ver Tabla 7). Sin embargo, también existen datos de concentraciones en muestras de agua, aunque el número de muestras es mucho menor. Por tanto, únicamente se han observado los valores de concentraciones de As y TPH en aguas por ser los compuestos con más interés (se recogen en la Tabla 6).

Tabla 6: Concentraciones de As y TPH en aguas subterráneas.
Fuente: Elaboración propia.

Código	Campaña	Arsénico	TPH Suma C10-C40
SW-01	02	45	<ld
SW-01	02	<ld	
SW-02	02	11	<ld
SW-02	02	<ld	
SW-03	02	215000	<ld
SW-03	02	250000	
SW-04	02	<ld	<ld
SW-04	02	<ld	
SW-05	02	<ld	<ld
SW-05	02	18	
SW-06	02	14	
SW-07	02	<ld	
SW-08	02	13	
SW-09	02		<ld
SW-09	02	11	
SW-10	02		<ld
SW-10	02	<ld	
SW-11	02	12	
SW-12	02		<ld
SW-12	02	19	
SW-13	02	<ld	
POZO-1	02	<ld	<ld
S18	08	10	<ld
S14	08	<ld	<ld
S15	08	<ld	<ld
S16	08	15	<ld
S17	08	360000	930
S4	08	<ld	<ld

*Nota: <ld hace referencia a “menor del límite de detección del equipo”.

Una vez recogidos los datos de suelos en la tabla, se han señalado en negrita y fondo azul las analíticas realizadas, así como se ha empleado el código N.A. para indicar que no se ha analizado dicho elemento en dicha muestra.



Se ha indicado en color rojo los valores que superan el nivel genérico de referencia de cada elemento, siendo los niveles para compuestos inorgánicos los NGR de Andalucía, publicado en el *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía* el 25 de febrero de 2015, o consultando los niveles genéricos de referencia para compuestos orgánicos en el *RD 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminadas del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*.

4.3.2. Análisis exploratorio de los datos

El conjunto de datos recopilados se sometió a un análisis estadístico univariado empleando el software estadístico IBM SPSS Statistics v24, con la finalidad de facilitar la interpretación y análisis de los datos de As y TPH.

Los métodos de análisis univariable permiten describir los datos de forma que se pueda interpretar el comportamiento de las variables de forma individual (Gupta, 1999). Para ello, se han realizado dos tipos de medidas:

Las medidas de tendencia central permiten conocer el comportamiento medio de cada variable, y los más empleados son la media, la mediana y la moda.

La media es el cociente entre la suma ponderada de todos los valores entre el número de valores que componen la muestra.

La mediana indica el valor de la distribución que divide a la muestra en dos partes iguales, es decir, con el mismo número de valores por encima que por debajo de dicho valor.

La moda indica el valor que más veces se repite.

Las medidas de dispersión permiten analizar la variabilidad de la distribución, ya que se mide respecto al comportamiento medio de la variable analizada. En este caso se empleará la desviación estándar, el coeficiente de asimetría y el coeficiente de curtosis.

La desviación estándar es el parámetro que define la desviación promedio de los datos del conjunto respecto a la media del mismo.

El coeficiente de asimetría de una distribución indica el sentido hacia el que tiende dicha distribución (izquierda o derecha). Valores positivos de este parámetro indican que las mayores frecuencias se sitúan en los valores más pequeños de las variables (mediana < media), mientras que los valores negativos indican lo contrario (media < mediana).

El coeficiente de curtosis de una distribución indica el grado de apuntamiento de la distribución. Valores positivos indican una mayor esbeltez de la distribución, es decir, la mayoría de los valores se encuentran próximos a la media. Mientras que, por el contrario,



valores negativos corresponden a distribuciones con una gran dispersión y por tanto más achatadas.

Además, con el objetivo de conocer la distribución de los datos, se definirán los histogramas de frecuencias (Chakraborty, 2012), ya que permiten visualizar una aproximación a la distribución a la que se ajustan los datos al comparar la curva en cuestión con la distribución que presentan estos. Dicha gráfica muestra intervalos de datos en el eje x, mientras que en el eje y indica la frecuencia de dicho rango de datos en forma de barras.

En geoquímica las distribuciones de los elementos suelen seguir unas distribuciones logarítmico-normales debido a la presencia de anomalías geoquímica positivas, es decir, valores muy por encima de la media. Por tanto, puede ser de interés a la hora de tratar los datos trabajar con valores logarítmicos.

4.3.3. Análisis geoestadístico

La geoestadística es una rama de la estadística aplicada que se especializa en el análisis, modelización y predicción de la variabilidad espacial de fenómenos en Ciencias de la Tierra. Permite estudiar la distribución en el espacio de datos georreferenciados y construir un patrón de dicha distribución utilizando modelos matemáticos (Goovaerts, 1999).

Muchas de las técnicas utilizadas actualmente para la estimación de la contaminación en un emplazamiento corresponden a métodos deterministas y no tienen en cuenta estos patrones de distribución. Sin embargo, la ventaja principal del método consiste en estimar, a partir de puntos conocidos, y gracias a distintos métodos de interpolación, la distribución de las características del suelo (una o varias) de forma continua, es decir, en cualquier punto del espacio aun cuando no se dispone de muestras en dichos puntos. La estimación de estos puntos desconocidos se realiza a partir de los datos disponibles y del modelo de distribución espacial realizado, conocido como variograma (Hengl, 2009). Los resultados se presentan como cartografías en 2 o 3 dimensiones, en función de los datos disponibles, permitiendo representar y comprender esta distribución espacial de forma visual.

La estadística espacial es la reunión de un conjunto de metodologías apropiadas para el análisis de datos correspondientes a la medición de variables aleatorias en diversos puntos del espacio o agregaciones espaciales de una región.

Las variables regionalizadas no pueden ser asimiladas a variables aleatorias, de hecho, la noción de variable aleatoria solo tiene sentido si cumple las dos condiciones siguientes:

1. Posibilidad, por lo menos teórica, de repetir indefinidamente el experimento que atribuye un valor numérico definido a la variable aleatoria.



2. Independencia mutua de estos experimentos, el resultado de uno de estos no puede estar de ninguna manera influenciado por el resultado de los experimentos precedentes.

Sin embargo, una variable regionalizada no puede verificar estas dos condiciones.

Tabla 8: Ventajas y desventajas del método geoestadístico frente a los métodos convencionales.

Fuente: Traducción tabla página web de la empresa Geovariances.

Geoestadística		Métodos convencionales	
Ventajas	Inconvenientes	Ventajas	Inconvenientes
Método visual que mejora la comprensión de la contaminación	Requiere softwares específicos que hay que saber manejar	Ejecución rápida	Sólo admite tratamiento en 2D
Existen etapas de control para verificar la consistencia de los resultados en las distintas etapas del proyecto	Tiempo de ejecución mayor	Mismos resultados sin importar la persona que realice el estudio	No se puede verificar la calidad de la estimación realizada
Permite analizar y cuantificar los errores y las incertidumbres asociadas a las estimaciones realizadas	Requiere ciertas nociones teóricas necesarias para la comprensión del método	Cualquier software geoespacial los incluye. Menor inversión.	No incluye un análisis de incertidumbres o de los errores asociados al proceso. Poco control del riesgo económico del proyecto.

Las variables regionalizadas poseen características cualitativas, ligadas estrechamente a la estructura del fenómeno que ellas representan. Estas características que la estadística ordinaria es incapaz de expresar deben, obligatoriamente, ser tomadas en cuenta por la teoría de las variables regionalizadas.

Esta teoría fue descrita por Matheron, quien definió las siguientes características principales para una variable regionalizada (Matheron, 1963):

Localización: Una variable regionalizada no toma sus valores en cualquier lugar, sino más bien, en una región bien determinada del espacio. El campo puede ser una formación geológica, un emplazamiento contaminado... Una de las tareas de la teoría de las variables regionalizadas, o geoestadística cuando se aplica a problemas geológicos (mineros, medioambientales, hidrogeológicos...) consiste en prever las características de la variable definida sobre un soporte "v" y en un campo "V", conociendo, por ejemplo, las de la variable puntual en un campo diferente "V0". Es decir, no habrá interés en los valores puntuales, sino en los valores medios de la variable en el interior de un dominio pequeño, o soporte geométrico. Para una concentración, el soporte será el volumen "v" de la muestra tomada.



El volumen “v” debe estar definido de manera precisa, con sus dimensiones, su forma geométrica y su orientación en el espacio. Si se cambia el soporte “v” se obtiene una nueva regionalización, que presenta analogías con la primera, pero que no es idéntica. Por tanto, los bloques de algunos metros cúbicos no se distribuyen en el espacio de la misma manera que las muestras que se envían al laboratorio y que representan sólo varios gramos.

Continuidad: Una segunda característica esencial es el grado de mayor o menor continuidad de la regionalización en el espacio. En ciertos casos, por ejemplo, para variables que poseen una significación puramente geométrica, como la potencia de una formación geológica, se observará la continuidad estricta de los matemáticos, aunque lo más común es observar una continuidad menos evidente, llamada continuidad en media, en la que el reparto de la variable en el espacio toma ahora una forma más irregular y discontinua. Finalmente puede suceder que la continuidad no se verifique. En este caso de extrema irregularidad, se habla de efecto pepita, nombre tomado de los yacimientos de oro pepítico los cuales proporcionan un ejemplo clásico. En medio ambiente, este fenómeno puede asociarse con las concentraciones de metales pesados en los suelos de origen antrópico, donde suele resultar difícil definir una estructura espacial clara.

Anisotropía (o distribución irregular en las distintas direcciones del espacio): En tercer lugar, una regionalización puede ser anisótropa. Puede existir, por ejemplo, una dirección privilegiada, a lo largo de la cual los valores se modifican lentamente, mientras que éstos varían mucho más rápido en la dirección perpendicular, o en cualquier otra dirección. Este tipo de fenómenos está asociado por ejemplo a la existencia de ciertas estructuras geológicas o geográficas.

En el caso que nos atañe, se realizará un estudio geoestadístico con los datos de arsénico y TPH, con el objetivo de determinar el volumen de suelo afectado por dichos contaminantes.

Dicho análisis consistirá en la determinación del variograma experimental de cada variable, para a continuación obtener el modelo del variograma. Ambos se realizarán mediante el software VARIOWIN (Pannatier, 1996).

Tras obtener el modelo del variograma, se podrá emplear a la hora de determinar el cálculo de volúmenes mediante la técnica de krigado en ArcGis y en RecMin.

4.3.3.1. Variograma experimental

La covarianza expresa la similitud entre puntos separados a una distancia definida por un vector “h” y puede fácilmente observarse gracias a la realización de h-scatterplots o diagramas de dispersión de tipo h. De manera general, cabe esperar que para valores



pequeños del vector h , la covarianza (o similitud entre puntos) sea más significativa que para valores de h mayores.

El variograma corresponde a la inversa de la función de covarianza, y expresa la varianza (variabilidad) entre puntos comparados. El variograma expresa, por tanto, lo opuesto al grado de correlación (Barnes, 2003).

De manera general, en geoestadística se utiliza el semivariograma, comúnmente llamado variograma, al ser este más visual y fácil de modelizar que la función de covarianza.

El variograma experimental expresa la varianza estadística entre puntos separados por un vector h . Su expresión matemática es la siguiente:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i \in h} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

Se relaciona con la covarianza utilizando la siguiente expresión:

$$\gamma(h) = C_0 + C - C(h) = \sigma^2 - C(h)$$

Para calcular el variograma a partir de los datos de partida es necesario obtener la nube variográfica que expresa la varianza medida para todos los pares de puntos comparados en función de los distintos vectores h del campo estudiado, para a continuación definir un paso (o lag) constante y su tolerancia (generalmente la tolerancia corresponde a la mitad del paso), y así proceder al cálculo de la media de las varianzas de los puntos comparados en ese vector. El resultado final corresponde a la curva experimental realizada a partir de los datos disponibles, donde el eje de ordenadas representa los distintos vectores $x+h$ y donde el eje de abscisas expresa la varianza media de las muestras comparadas en cada uno de esos vectores $x+h$.

Los parámetros que definen el variograma experimental son tres: paso (o lag), tolerancia del paso y anisotropías (Cressie, 1988).

El paso corresponde al vector h a partir del cual se va a calcular la media de las varianzas de los puntos comparados en la nube variográfica, mientras que la tolerancia que se permite al paso suele corresponderse con la mitad del valor del paso.

La anisotropía aparece en el caso donde la dispersión de la variable estudiada no es la misma en las distintas direcciones del espacio (Myers, 2001), por lo que es necesario definir estas direcciones específicas de referencia para cada vector $x+h$.

Para poder detectar anisotropías es necesario disponer de una cantidad de muestras suficientes en las distintas direcciones del espacio con el objetivo de definir de manera representativa el comportamiento espacial del fenómeno en cada una de las direcciones



posible. En nuestro caso, esto es imposible, por lo que supondremos la no existencia de anisotropía.

Mediante el software VARIOWIN se ha conseguido los variogramas experimentales del As y del TPH. Para ello ha sido necesario introducir los datos de ambas variables en formato .dat y generar el fichero.

4.3.3.2. Modelado del variograma

Una vez definido el variograma experimental a partir de los datos de partida, es necesario modelizar dicho variograma con el fin de definir el comportamiento de la variable en todo punto del espacio.

Los parámetros principales (Ploner, 1999) que permiten modelizar un variograma se presentan a continuación:

Efecto pepita: teóricamente la varianza en el origen del variograma es nula dado que dos muestras tomadas en un mismo punto ($h=0$) poseen valores idénticos. Sin embargo, en la práctica, las funciones pueden tener una discontinuidad en el origen. Esto se debe a que en la realidad es prácticamente imposible tomar dos muestras en un mismo punto o analizar dos matrices idénticas, aunque también pueden deberse a errores humanos, de análisis en laboratorio...

Meseta: es el valor de la varianza para el cual, con el aumento de h , su valor permanece constante. Representa la varianza total del fenómeno y por tanto se calcula como C_0+C .

Rango o alcance: corresponde a la distancia a partir de la cual se considera que dos puntos comparados dejan de tener correlación espacial entre ellos. El variograma se estabiliza y alcanza su valor máximo de varianza, la cual se mantiene constante para cualquier valor de h .

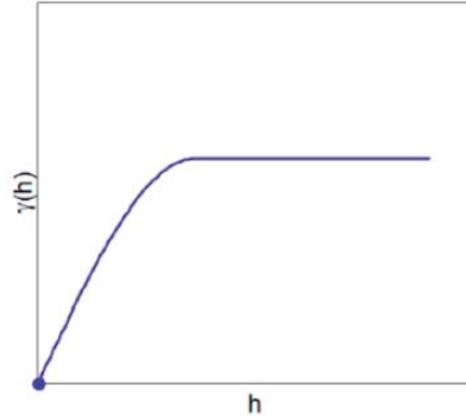
Existen múltiples curvas para realizar la modelización del variograma experimental y para cada una de ellas es necesario definir los tres parámetros anteriores. Cada una de estas curvas tienen características y expresiones matemáticas conocidas (Santamaría, 2008).

Modelo esférico

Es uno de los modelos más utilizados para modelar variogramas experimentales. Presenta una pendiente suave al origen hasta llegar al valor del alcance. La curva teórica, así como la fórmula que lo define son las representadas en la Ilustración 13.



$$\gamma(h) = \begin{cases} C \left[1,5 \frac{h}{a} - 0,5 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & \text{si } h < a \\ C & \text{si } h \geq a \end{cases}$$



donde,

C = meseta.

a = alcance.

Ilustración 13: Curva teórica de un modelo de variograma esférico y expresión matemática.

Fuente: Denis Marcotte.

Otros modelos son el modelo exponencial, el efecto pepita puro, potencial, gaussiano, etc. Sin embargo, no se mencionarán en este apartado ya que no se emplearán en nuestro caso.

Con el objetivo de facilitar la labor de la modelización del variograma, se ha empleado el índice de calidad "Indicative goodness of fit (IGF)" (Pannatier, 1996). Dicho índice indica la calidad del ajuste del modelo del variograma al variograma experimental, y es de especial ayuda frente al modelado manual del variograma.

El índice IGF está dado por la siguiente fórmula:

$$IGF = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{i=0}^{n(k)} \frac{P(i)}{\sum_{j=0}^{n(k)} P(j)} \frac{D(k)}{d(i)} \left[\frac{\gamma(i) - \gamma^*(i)}{\sigma^2} \right]^2$$

donde,

N = número de variogramas direccionales.

n(k) = número de pasos (lags) relativo al variograma k.

D(k) = distancia máxima relativa al variograma k.

P(i) = número de pares para el paso i del variograma k.

d(i) = distancia media de los pares para el paso i del variograma k.

$\gamma(i)$ = medida experimental de continuidad espacial para paso i.

$\gamma^*(i)$ = medida modelada de continuidad espacial para d(i).

σ^2 = (co)varianza de los datos para el variograma (cruzado).

El ajuste será mejor cuando este índice adimensional IGF sea más próximo a cero.



Una vez se genere el modelo del variograma en base al índice IGF a través del software VARIOWIN, se obtendrán los valores correspondientes de: pepita, alcance, meseta y anisotropía. Estos valores se emplearán a la hora de aplicar el método de estimación de krigeado ordinario.

4.4. Análisis de la distribución del contaminante y volumen de suelo afectado

Una vez acondicionados los datos, estudiada su variabilidad estadística y determinado el comportamiento espacial de los mismos, ya es posible determinar el volumen de suelo afectado por los contaminantes de estudio, As y TPH (Vanegas, 2014).

En primer lugar, se ha realizado un tratamiento de datos topográficos para obtener el relieve topográfico en detalle. Esto permitirá afinar los cálculos, ya que normalmente las zonas más afectadas se encuentran en superficie o subsuperficie, y no en profundidad.

A continuación, se han representado en ArcGis, software GIS (Sistemas de Información Geográfica) ampliamente conocido, los datos de las concentraciones de As y TPH sobre la superficie topográfica. Debido a que las muestras han sido recogidas en profundidad, se ha realizado un tratamiento de los mismos para tratar los datos con este software. Se han realizado dos tipos de interpolaciones, interpolación según el inverso de la distancia ponderada (IDW) y krigeado ordinario (KO), en el caso de las concentraciones de TPH, y únicamente el krigeado ordinario en el caso de las concentraciones de arsénico.

Por otro lado, se ha empleado el software RecMin, muy utilizado y conocido en el sector de la minería para el cálculo de reservas y planificación de explotación de minas. A través de este software se ha realizado la cubicación de los suelos afectados únicamente por arsénico.

4.4.1. Pretratamiento de datos: Análisis morfológico del terreno

Con el objetivo de obtener una topografía de detalle, se han empleado los ficheros lidar correspondientes a la zona de estudio que se encuentran disponibles a servicio público en la página web del Instituto Geográfico Nacional (IGN).

Una vez localizados los archivos, se han tratado mediante el software libre Global Mapper para convertir los archivos formato lidar (.las) en un modelo de elevaciones del terreno (Burtch, 2002), en formato .tiff. Dicho modelo de elevaciones del terreno se ha generado en formato ráster con una precisión de 0,5 metros.

A continuación, se ha exportado al software ArcScene para su visualización tridimensional, y se ha empleado como base para realizar la representación tridimensional del



emplazamiento junto a la ortofoto (PNOA-Hoja 50-1053) descargada de la página web del IGN.

Por otro lado, se ha realizado mediante la herramienta Contour la generación de las curvas de nivel que se emplearán en el software RecMin para corregir el diagrama de bloques que se generará.

4.4.2. Análisis mediante herramientas GIS (Sistemas de Información Geográfica)

Los sistemas de información geográfica permiten integrar datos y relacionar geográficamente mediante una serie de herramientas de geoprocésamiento. El software empleado en nuestro caso es ArcGis 10.2.2, de la casa comercial ESRI. Sus aplicaciones se encuentran en diferentes ámbitos, como en infraestructura, gestión territorial, cartografía automatizada, recursos mineros, medioambiente...

En nuestro caso se emplea la herramienta, no sólo para representar los datos espacialmente, sino para realizar estimaciones geoestadísticas e interpolaciones de los datos de As y TPH. Las dos diferentes herramientas que se emplearán son la interpolación según el inverso de la distancia ponderada y kriging ordinario.

4.4.2.1. Inverso de la distancia ponderada (IDW)

Este modelo de interpolación estima los valores en diferentes posiciones geográficas en función de la distancia a la que se encuentren valores conocidos, asignando un mayor peso a los valores que se encuentran más cerca del punto donde se quiere estimar el valor (Lu and Wong, 2008). Se basa en que los valores conocidos que se encuentran más cerca intervienen de manera más relevante en la construcción de ese valor en ese punto.

La fórmula en la que se basa esta interpolación es:

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{d_{ij}^\alpha}}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{d_{ij}^\alpha}}$$

donde,

x_i = valor que se quiere estimar en el punto i .

x_j = valor de la concentración en un punto conocido j .

d_{ij} = distancia entre el punto i y el punto j .



α = exponente de ponderación.

Aplicando esta técnica a los datos disponibles de concentraciones de arsénico a través del software ArcMap no se han obtenido buenos resultados, por lo que se ha decidido aplicar esta técnica únicamente a los datos de concentraciones de TPH.

4.4.2.2. Krigado ordinario

El krigado es una técnica de estimación lineal, no sesgada, que minimiza la varianza de la estimación. Como para el resto de las técnicas de interpolación, el objetivo del krigado consiste en calcular los valores de la variable analizada en los puntos donde no se dispone de datos, a partir del conocimiento de los valores en puntos próximos (ESRI, 2010).

Se puede definir el krigado como una combinación lineal de las distancias entre los distintos puntos de partida, las distancias entre los datos de partida y los puntos "objetivo" que se quieren estimar, la estructura espacial del fenómeno estudiado (variograma) y otra información auxiliar que se quieran integrar (como medidas in-situ, características geológicas del terreno, índices organolépticos...).

En el marco estacionario existen dos formas particulares de krigado: el krigado simple y el krigado ordinario. Las expresiones matemáticas de cada tipo son las siguientes:

Krigado simple

$$x^* = m + \sum_{i=1}^n \lambda_i (x_i - m)$$

Krigado ordinario

$$x^* = \sum_{i=1}^n \lambda_i x_i$$

donde,

x^* = valores estimados.

x_i = valores conocidos.

m = media de los valores conocidos.

λ = pesos del krigado que se asignan a los valores cercanos durante el proceso de interpolación.

La diferencia entre ambos tipos de krigado es que el simple supone que la media de la variable regionalizada es, además de constante, conocida (García, 2004). En la mayoría de



los casos, esto es prácticamente imposible, por lo que, de manera general, se utiliza el kriging ordinario como técnica de estimación más común.

Por definición, el kriging es una ponderación lineal a la que se le impone como condición que la suma de los pesos relativos sea igual a la unidad (condición de estimador sin sesgo) por lo que es necesario añadir la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1$$

Si se representa la ecuación de kriging en su forma matricial, se obtiene la siguiente expresión:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \sigma^2 & Cov(X_1, X_2) & \dots & Cov(X_1, X_n) & 1 \\ Cov(X_2, X_1) & \sigma^2 & \dots & Cov(X_2, X_n) & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Cov(X_n, X_1) & Cov(X_n, X_2) & \dots & \sigma^2 & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix}}_{K_0} \underbrace{\begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix}}_{\lambda_0} = \underbrace{\begin{bmatrix} Cov(X_1, X_v) \\ Cov(X_1, X_v) \\ \dots \\ Cov(X_n, X_v) \\ 1 \end{bmatrix}}_{k_0}$$

Por tanto,

$$\lambda = K_0^{-1} k_0$$

donde,

K_0 = covarianza entre los valores conocidos.

λ_0 = pesos del kriging.

k_0 = covarianza entre un dato conocido y un punto que se quiere estimar.

Los términos K_0 y k_0 son conocidos, por tanto la incógnita corresponde con los pesos óptimos del kriging. Esto se consigue aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange, derivando parcialmente los pesos λ , y a una nueva incógnita auxiliar μ .

Sin embargo, el software que se empleará en este caso resuelve de una forma muy eficaz este sistema de ecuaciones. El punto principal de la correcta aplicación del kriging ordinario consiste en que los datos y el modelo del variograma sean sólidos.

La aplicación del kriging ordinario mediante el software ArcGis tiene el inconveniente de que únicamente se puede aplicar en dos dimensiones. Por tanto, es necesario realizar varios análisis en profundidad para luego aplicar algún método de cálculo de volúmenes, en este caso mediante el método de los perfiles.



En el caso de las concentraciones de arsénico se han agrupado los valores en 3 capas horizontales a diferentes cotas (20, 21 y 22 metros) en base a la profundidad a la que se encontraban las muestras, y mediante la aplicación del krigeado ordinario con la herramienta Geostatistical Wizard de ArcGis se ha obtenido una estimación.

Esta herramienta permite introducir los datos del modelo del variograma que se quiera emplear, o utilizar el modelo que genera por defecto. En este caso se ha utilizado el variograma generado mediante el software VARIOWIN tal y como se explicaba en el apartado anterior. Se ha tomado esta decisión ya que permite ver y comprender el modelamiento, ya que el modelado en ArcGis no muestra el algoritmo de optimización del modelo.

Los archivos generados se han reclasificado para obtener 3 ficheros ráster (tamaño de pixel 0,5 x 0,5 metros) que indican los puntos donde las concentraciones superan el NGR (36 ppm). De esta forma, se ha delimitado el área que supera el NGR en cada una de las estimaciones.

Finalmente, aplicando el método de los perfiles ha sido posible determinar el volumen comprendido entre estos perfiles aplicando la siguiente fórmula:

$$V = (A_1 + 4 A_2 + A_3) \times \frac{d_1 + d_2}{6}$$

Siendo A1 y A2 las áreas de los perfiles situados en los extremos, y A3 el área situada en el perfil del medio. Por otro lado, d1 y d2 son la separación entre los planos, en nuestro caso 1 metro por encontrarse los planos en las cotas 20, 21 y 22 metros.

Además, mediante la herramienta Contour de ArcGis, se han podido delimitar las curvas de nivel que encierran las concentraciones 36, 100 y 1000 ppm en la cota más superficial.

Sin embargo, en el caso de las concentraciones de TPH se aplicará el krigeado ordinario a las muestras que se encuentran en superficie, ya que la afección según informes anteriores únicamente es superficial.

4.4.3. Análisis mediante software RecMin

El software RecMin es un paquete de programas que se emplea en los ámbitos de la prospección y la explotación de minas (RecMin, 2017). Por un lado, permite la realización de estudios de prospección, así como estimar el cálculo de reservas, mientras que a posteriori puede emplearse para realizar el diseño de la mina, tanto a cielo abierto como minería subterránea.



En este caso, se ha empleado en el campo del medioambiente para realizar la cubicación de la zona afectada por arsénico.

En primer lugar, se ha generado un yacimiento de trabajo, denominado como "AMONESA".

A continuación, se ha introducido en el índice de elementos nuestro objeto de análisis, el arsénico, así como la leyenda que se empleará a la hora de realizar la representación del modelo de bloques.

El siguiente paso ha consistido en la importación de los datos de los sondeos/calicatas. Para ello se han generado 3 archivos diferentes: collar, desviaciones y muestras.

En el primero, se recogen los datos referentes a la posición de los sondeos/calicatas, incluyendo información sobre su ubicación geoespacial.

En el archivo desviaciones, se introducen las desviaciones de los sondeos si existen. En este caso, cuando se introducen valores de calicatas, la desviación se considera nula. Este fichero tiene gran importancia en el caso de evaluación de yacimientos cuando se introducen datos referentes a sondeos de gran longitud. Sin embargo, el caso de contaminación de suelos que nos atañe es a poca profundidad, por lo que la desviación puede considerarse nula.

Por último, en el fichero muestras se han introducido las concentraciones de As conocidas y a la profundidad a la que han sido tomadas dichas muestras.

El fichero referente a la litología de la zona ha sido omitido, ya que en este caso no se ha considerado de interés la generación de un modelo geológico a partir de los pocos datos que se obtenían de partida.

Finalmente se ha obtenido un modelo de bloques a partir de los datos introducidos. Este modelo se ha realizado desde superficie hasta una profundidad de 4 muestras, profundidad a la cual existen datos de concentraciones.

Sin embargo, ha sido necesario cribar este modelo mediante la superficie topográfica obtenida en el análisis morfológico del terreno, por lo que se ha cargado en el software dicha topografía para eliminar los bloques que se encontraban por encima de la misma.



5. Resultados

Los resultados se presentan estructurados en el siguiente orden, ajustándose a la metodología descrita en apartados anteriores:

En primer lugar, se mostrarán los resultados analíticos cuantitativos de los contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, para a continuación centrarse en los dos tipos de afección y mostrar los datos relativos a cada uno de ellos.

El análisis morfológico será expuesto previamente a los resultados de los dos tipos de afecciones, ya que será necesario a la hora de determinar los volúmenes afectados.

Por último, se mostrarán los resultados de los estudios de viabilidad de remediación en base a todos los resultados obtenidos hasta el momento.

5.1. Análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las muestras recogidas durante la primera campaña. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultados del análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos de la primera campaña.
Fuente: Elaboración propia.

(ppm)	L1-1	L1-2	L2-1	L01-1	L02-1
Arsénico	190	27	1600	24	1600
Cadmio	0,51	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40
Cobre	26	16	28	110	44
Cromo	30	29	35	21	32
Mercurio	0,11	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Níquel	56	25	40	26	37
Plomo	28	<10	36	25	18
Zinc	83	39	63	180	64

* Se indican en color rojo los valores que superan el NGR para uso urbano.

Se observa que el único elemento problemático es el As, como era presumible, no obstante, se encuentran concentraciones altas también en el entorno de la zona denominada como “Zona de antorcha y tanques” en la que hasta ahora sólo se había detectado la presencia de hidrocarburos según informes anteriores. Por otro lado, las concentraciones medidas en el punto L1, tanto para la muestra de los rellenos como la recogida en profundidad (limos), resultan ser significativamente más bajas de lo esperado teniendo en cuenta las concentraciones detectadas en el entorno en los anteriores informes.



Estos resultados condicionan la toma de muestras de la segunda campaña, por lo que se pretende, por un lado, verificar si en el entorno del punto L1 efectivamente estas concentraciones actualmente son significativamente más bajas que las medidas con anterioridad, y por otro estudiar el comportamiento del contaminante en profundidad en el entorno del punto L2, por haber sido imposible profundizar para recoger una muestra en la primera campaña de muestreo. Además, dado que se detecta arsénico en zonas supuestamente afectadas únicamente por hidrocarburos, se analizan la presencia de contaminantes inorgánicos al menos en las muestras superficiales recogidas en la “Zona de antorcha y tanques” en todas muestras recogidas en esta segunda campaña. Los resultados de los análisis cuantitativos de metales y metaloides se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Resultados del análisis cuantitativo de contaminantes inorgánicos de la primera campaña.
Fuente: Elaboración propia.

(ppm)	L3-1	L4-2	L4-1	L03-1	L04-1	R1
Arsénico	340	1200	930	17	36	400
Cadmio	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	0,92
Cobre	18	12	18	21	590	840
Cromo	31	20	17	26	73	30000
Mercurio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,2
Níquel	27	21	21	33	100	550
Plomo	15	<10	36	17	200	4100
Zinc	41	23	43	80	760	1200

* Se indican en color rojo los valores que superan el NGR para uso urbano.

5.2. Análisis cuantitativo de contaminantes orgánicos

A continuación, se muestran los resultados del fraccionamiento por cadenas de hidrocarburos con separación de alifáticos/aromáticos, además de los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX), aromáticos policíclicos (PAH's) y otros orgánicos volátiles como MTBE y ETBE.

Las tablas Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13 corresponden a los resultados de las muestras de la primera campaña. Para las muestras que presumiblemente presentaban una afección por hidrocarburos no se detecta su presencia en una de ellas (L02-1) y en la otra muestra las concentraciones medidas resultan muy moderadas comparativamente con lo esperado teniendo en cuenta la información ambiental anterior que se revisa. Por lado, las muestras tomadas en el punto L1, tanto en el primer horizonte como en profundidad, sobre el que no era esperable la presencia de hidrocarburos y sí la de arsénico, se detectan niveles de



hidrocarburos reseñables, en una cuantía mayor a la encontrada sobre las muestras de la Zona de antorcha y tanques.

En todos los casos las concentraciones para los BTEX, compuestos volátiles y PAH's no superan en ningún caso los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para el uso correspondiente, según anexo V del RD 9/2005, encontrándose en la mayoría de los casos por debajo del límite de detección del método/equipo utilizado. El reparto de las concentraciones de hidrocarburos según el fraccionamiento y separación realizadas, indica que se trata de compuestos pesados (tipo petrolífero) cuyo estado de degradación se presentará en el apartado 5.5.1. Análisis cualitativos de contaminantes orgánicos.

Tabla 11: Resultados del fraccionamiento por cadenas con separación de alifáticos y aromáticos de la primera campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

Cadena (mg/kg ms)	L1-1	L1-2	L2-1	L01-1	L02-1
Alif >C10 - C12	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Alif >C12 - C16	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Alif >C16 - C21	<8,0	9,5	<8,0	<8,0	<8,0
Alif >C21 - C35	310	690	<12	66	<12
Alif >C5 - C6	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Alif >C6 - C8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Alif >C8 - C10	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Arom >C10 - C12	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Arom >C12 - C16	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Arom >C16 - C21	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Arom >C21 - C35	83	120	<12	51	<12
Total Alif (C10-C35)	319	701	<25,0	69,7	<25,0
Total Arom (C10-C35)	87,0	128	<25,0	53,4	<25,0
Total Arom Vol. (C6-C10)	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Total Vol. Alif (C5-C10)	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0

* Nota: se presentan en negrita los valores anómalos.



Tabla 12: Resultados del análisis de los hidrocarburos monoaromáticos de la primera campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

(mg/kg ms)	L1-1	L1-2	L2-1	L01-1	L02-1
BTEX (suma)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Benceno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Etilbenceno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Tolueno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Xilenos (suma)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
m,p-Xileno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
o-Xileno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

Tabla 13: Resultados del análisis de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (16 prioritarios EPA) de la primera campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

PAH's (mg/kg ms)	L1-1	L1-2	L2-1	L01-1	L02-1
Acenafteno	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	<0,010
Acenaftileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Antraceno	<0,010	<0,010	0,027	<0,010	0,014
Benzo(a)antraceno	<0,010	0,011	0,056	<0,010	0,037
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	0,034	<0,010	0,023
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	0,053	0,016	0,036
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	0,019	0,055	0,012
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	0,023	<0,010	0,016
Criseno	<0,010	<0,010	0,062	0,014	0,045
Dibenzo(ah)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Fenantreno	<0,010	<0,010	0,081	0,011	0,042
Fluoranteno	<0,010	0,017	0,12	0,015	0,060
Fluoreno	<0,010	<0,010	0,011	0,010	<0,010
Indeno(123cd)pireno	<0,010	<0,010	0,017	<0,010	0,012
Naftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Pireno	<0,010	0,020	0,097	0,014	0,049
HAP 16 EPA (suma)	<0,16	<0,16	0,61	<0,16	0,35

A continuación, se presenta los resultados de la segunda campaña de muestreo mediante las tablas Tabla 14, Tabla 15 y Tabla 16. La Tabla 14 corresponde al fraccionamiento por cadenas con separación de alifáticos y aromáticos, en este caso se observa que las muestras recogidas en la Zona de producción no presentan afección por hidrocarburos en cambio en las muestras recogidas en la Zona de tanques sí se detecta la presencia de compuestos orgánicos, tal y como era esperable en ambos casos.



Las muestras L03-1 y L04-1 corresponden a materiales de relleno de entre 0,5 y 1 m de profundidad que en el momento de la toma de muestras ya se detecta un fuerte olor a hidrocarburos y una textura oleosa que ya hacía indicar la presencia de estos compuestos. En ambas muestras el reparto del fraccionamiento indica que se corresponde a compuestos pesados, posiblemente de origen petrolero, Naftas, tal y como indica la historia industrial del emplazamiento. En el caso de la muestra L03-1 se detectan compuestos algo más ligeros que en el caso de la muestra L04-1, lo que podría indicar un estado de biodegradación menor. En todo caso el tipo de compuestos, su índice de degradación y otros parámetros importantes de cara a una posible bioremediación se detallan más adelante en el capítulo correspondiente a análisis cualitativos. Para ambas muestras no se detectan concentraciones relevantes de hidrocarburos monocromáticos (BTEX) ni de policíclicos aromáticos (PAH's) estando en la mayoría de los casos por debajo del límite de detección.

Tabla 14: Resultados del fraccionamiento por cadenas con separación de alifáticos y aromáticos de la segunda campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

Cadena (mg/kg ms)	L3-1	L4-1	L4-2	L03-1	L03-2	L04-1	L04-2
Alif >C10 - C12	3,5	<2,0	<2,0	13	5,0	<2,0	<2,0
Alif >C12 - C16	<8,0	<8,0	<8,0	73	<8,0	<8,0	<8,0
Alif >C16 - C21	<8,0	<8,0	<8,0	180	<8,0	13	<8,0
Alif >C21 - C35	<12	<12	<12	530	<12	150	<12
Alif >C5 - C6	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Alif >C6 - C8	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Alif >C8 - C10	<2,0	<2,0	<2,0	4,7	<2,0	<2,0	<2,0
Arom >C10 - C12	<2,0	<2,0	<2,0	2,2	<2,0	<2,0	<2,0
Arom >C12 - C16	<8,0	<8,0	<8,0	15	<8,0	<8,0	<8,0
Arom >C16 - C21	<8,0	<8,0	<8,0	130	<8,0	13	<8,0
Arom >C21 - C35	<12	<12	<12	460	<12	230	<12
Total Alif (C10 - C35)	<25,0	<25,0	<25,0	802	<25,0	162	<25,0
Total Arom (C10 - C35)	<25,0	<25,0	<25,0	606	<25,0	249	<25,0
Total Arom Vol. (C6 - C10)	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0	<8,0
Total Vol. Alif (C5 - C10)	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0	<6,0

* Nota: se presentan en negrita los valores anómalos.



Tabla 15: Resultados del análisis de los hidrocarburos monoaromáticos de la segunda campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

(mg/kg ms)	L3-1	L4-1	L4-2	L03-1	L03-2	L04-1	L04-2
BTEX (suma)	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Benceno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Etilbenceno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Tolueno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Xilenos (sum)	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
m,p-Xileno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
o-Xileno	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050

* Nota: se presentan en negrita los valores anómalos.

Tabla 16: Resultados del análisis de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (16 prioritarios EPA) de la segunda campaña de muestreo.

Fuente: Elaboración propia.

PAH's (mg/kg ms)	L3-1	L4-1	L4-2	L03-1	L03-2	L04-1	L04-2
Acenafteno	<0,010	<0,010	<0,010	0,019	<0,010	<0,010	<0,010
Acenaftileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,061	<0,010
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,044	<0,010
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,032	<0,010
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	0,046	<0,010
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	0,28	<0,010
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Criseno	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	0,015	<0,010
Dibenzo(ah)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,054	<0,010
Fenantreno	<0,010	0,013	<0,010	0,13	<0,010	0,010	<0,010
Fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Fluoreno	<0,010	<0,010	<0,010	0,048	<0,010	0,013	<0,010
Indeno(123cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,058	<0,010
Naftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	0,018	<0,010	0,013	<0,010
Pireno	<0,010	<0,010	<0,010	0,021	<0,010	0,019	<0,010
HAP 16 EPA (suma)	<0,16	<0,16	<0,16	0,27	<0,16	0,66	<0,16

5.3. Resultados del análisis morfológico

Mediante la metodología explicada en el apartado correspondiente, se han generado las curvas de nivel que se emplearán en el cálculo de volúmenes. Dichas curvas de nivel están representadas en la Ilustración 14.

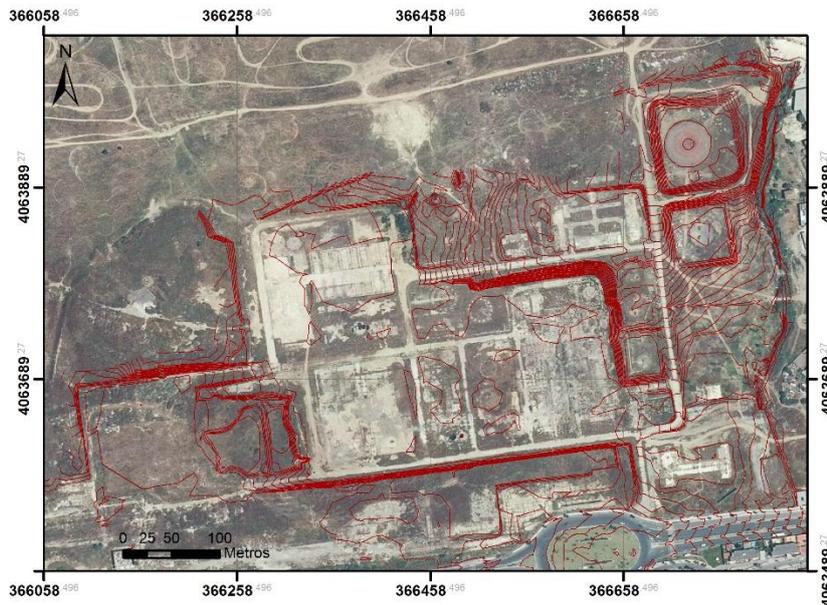


Ilustración 14: Curvas de nivel generadas a partir del análisis morfológica.

Fuente: Elaboración propia.

Además, se ha generado un modelo tridimensional de la parcela, tal y como se muestra en la Ilustración 15.

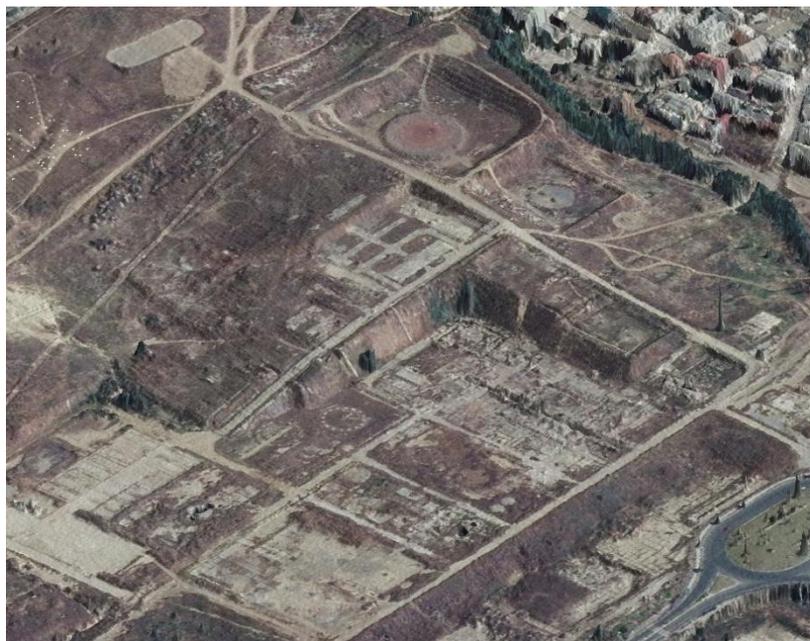


Ilustración 15: Modelo tridimensional de la parcela de estudio.

Fuente: Elaboración propia.



5.4. Afección por arsénico

5.4.1. Extracción secuencial

En la Tabla 17, los resultados obtenidos corresponden a 4 fracciones lixiviadas (F1: Intercambiable; F2: Carbonatos; F3: Óxidos; y F4: Materia Orgánica) y a una fracción residuo (F5: residual), de las cuales las dos primeras son las denominadas fracciones biodisponibles (intercambiable y carbonatos), y las dos segundas las usualmente catalogadas como móviles.

Tabla 17: Resultados de la extracción secuencial de Tessier para el Arsénico.

Fuente: Elaboración propia.

Muestra	L02-1(%)	L2-1 (%)	L4-1(%)	L4-2(%)
F1 (Biodisponible)	0,01	8,96	3,83	21,53
F2 (Biodisponible)	0,01	13,32	8,35	15,54
F3 (Móvil)	0,06	44,62	73,55	51,03
F4 (Móvil)	0,01	9,93	4,63	4,45
F5 (Inmóvil)	99,91	23,17	9,64	7,45

Los resultados obtenidos indican que la muestra L02-1 tiene unas concentraciones biodisponibles y móviles prácticamente despreciables, aspecto favorable a la hora de reducir el peso del arsénico en el análisis de incertidumbre vinculado a las evaluaciones de riesgos. Por el contrario, el resto de muestras indican una presencia baja de fracción residual (inerte) por lo que se deduce que el vertido es de un producto líquido o similar simplemente (ad)sorbido al suelo de forma débil.

5.4.2. Especiación química del arsénico

Respecto al reparto de las especies de arsénico en las muestras estudiadas, los porcentajes hallados se muestran en Tabla 18.

Tabla 18: Resultados de la medida de especiación química.

Fuente: Elaboración propia.

	As III (%)	As V (%)	Orgánicos ¹ (%)
L01-1	0	100	0
L2-1	9,2	90,8	0
L4-1	4,2	95,8	0
L4-2	9,8	90,2	0

¹ Ácido dimetilarsínico (DMA) y ácido monometilarsónico (MMA)



Los análisis han arrojado como resultado un predominio claro de As (V), ausencia total de compuestos orgánicos de arsénico, y bajas concentraciones, aunque significativas especialmente en dos casos, de As (III), Esta situación es favorable desde el punto de vista toxicológico puesto que el As (III) y sus compuestos presentan toxicidad más elevada que el As (V) y sus derivados. Es relevante también el hecho de que la muestra L01-1 no presente nada de As (III), hecho que unido a su comportamiento diferencial en el estudio de extracción secuencial indica que el As de la zona donde fue recogida tiene un origen diferente al que se encuentra en el resto de muestras estudiadas.

5.4.3. Análisis granulométrico

Las tablas siguientes, presentan los resultados del tamizado llevado a cabo para la separación de las distintas fracciones de interés. Se observa que, de las muestras estudiadas, los tamaños de partícula superiores a 2 mm, gravas, no suponen un porcentaje en peso mayoritario en ninguno de los casos. Esas fracciones, estrictamente no se considerarían un suelo por tener un tamaño superior al mencionado, pero son importantes a la hora de calcular los volúmenes totales de material contaminado.

Para el resto de fracciones los repartos son desiguales, en el caso de la muestra L2-1, hay un reparto muy parejo entre los tamaños de partícula arena y finos (limo y arcillas); la muestra L4-1, que es un relleno, tienen un 60 % de partículas de tamaño arena comprendidas entre 2000 y 63 micras. Por último, tanto para la muestra L4-2 y L02-1 el tamaño de partícula predominante es de limos y arcillas. Se exponen estos datos de manera sintética en la Tabla 19.

Tabla 19: Distribución de los tamaños de partícula según gravas, arenas y finos.
Fuente: Elaboración propia.

	L2-1	L4-1	L4-2	L02-1
GRAVAS	20,63%	36,69%	1,23%	3,22%
ARENAS	43,33%	60,40%	28,36%	18,00%
FINOS	36,04%	2,46%	60,33%	76,50%

Para todas muestras, una vez realizado en fraccionamiento granulométrico, se agruparon los tamaños de partícula inferiores a 2 mm en 4 fracciones de interés, el criterio de selección de estas fracciones responde su clasificación textural. Así, se seleccionaron las fracciones con los rangos presentados en la Tabla 20.



Tabla 20: Criterio de clasificación y unificación de fracciones granulométricas de estudio.

Fuente: Elaboración propia.

Nombre	Rango	Clasificación
FRACCIÓN A	2 mm - 0,5 mm	Arenas gruesas y muy gruesas
FRACCIÓN B	0,5 mm - 0,25 mm	Arenas medias
FRACCIÓN C	0,25 mm - 0,063 mm	Arenas finas y muy finas
FRACCIÓN D	<0,063 mm	Limos y Arcillas

Muestra L2-1

A continuación se muestra en la Tabla 21 y la Ilustración 13 el resultado del tamizado por vía húmeda realizado conforme a norma ASTM D-422, se observa que las fracciones más abundantes corresponden con las fracciones más finas siendo más de un 60 % de la muestra menor de 250 micras.

Tabla 21: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L2-1.

Fuente: Elaboración propia.

INTERVALO (μm)	PESO	PASANTE ACUMULADO
>20000	0,0%	100,0%
20000-16000	0,5%	99,5%
16000-14000	1,0%	98,4%
14000-1000	5,6%	92,8%
10000-8000	1,6%	91,3%
8000-4000	6,5%	84,8%
4000-2000	5,4%	79,4%
2000-1000	5,1%	74,3%
1000-500	3,8%	70,5%
500-250	7,0%	63,5%
250-125	16,1%	47,4%
125-63	11,4%	36,0%
<63	36,0%	

Sobre la fracción fina, menor de 63 micras, se realiza un análisis mediante difracción láser capaz de medir tamaños de partícula de hasta 0,3 micras por vía seca, mediante el módulo DPS (Dry Powder System). Este análisis permite determinar con precisión el contenido de arcillas de la muestra, siendo éste 7,86 % el porcentaje de partículas menores de 2 micras.

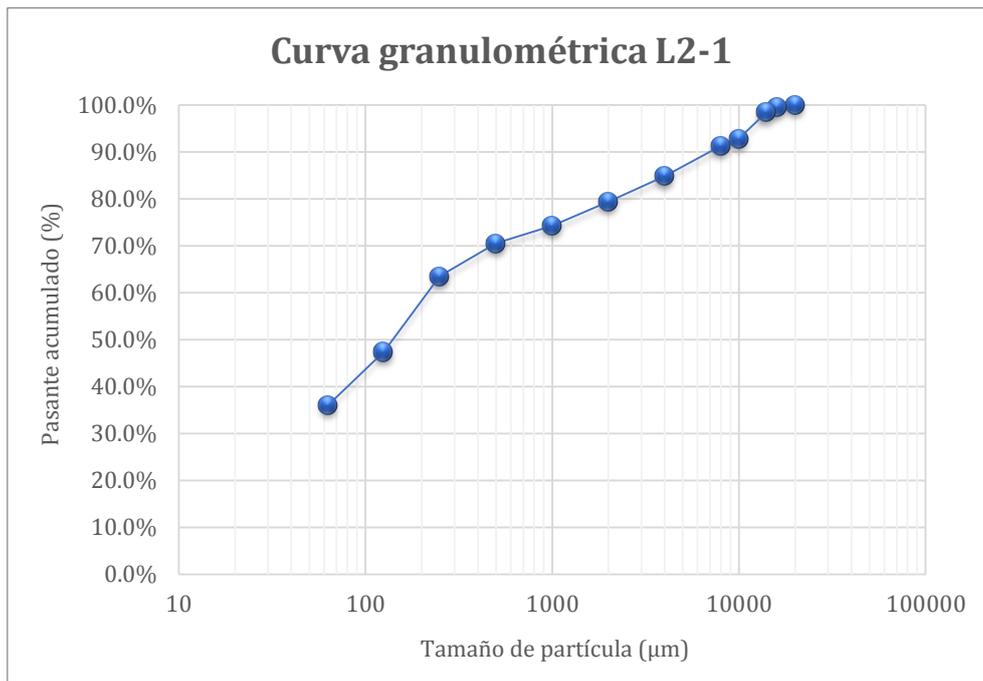


Ilustración 16: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L2-1.
Fuente: Elaboración propia.

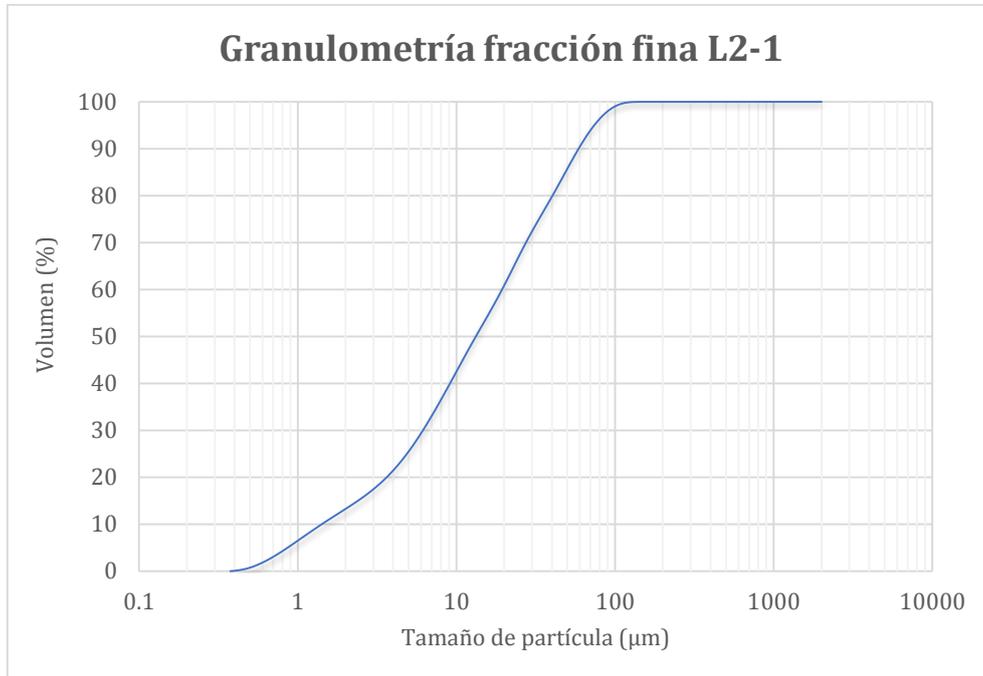


Ilustración 17: Curva granulométrica de la fracción fina de la muestra L2-1 mediante difracción láser.
Fuente: Elaboración propia.



Muestra L4-1

En la Tabla 22 y la Ilustración 1 se presenta el resultado de las distintas fracciones obtenidas por tamizado. En este caso la muestra L4-1 corresponde a un material de relleno grueso en el que la fracción mayoritaria son las arenas siendo su porcentaje cercano al 60 %. En contenido en finos (limos y arcillas) es muy minoritario por lo que el análisis de difracción laser no aporta información relevante al no presentar contenido en arcillas.

Tabla 22: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L4-1.
Fuente: Elaboración propia.

INTERVALO (μm)	PESO	PASANTE ACUMULADO
>20000	1,3%	98,7%
20000-16000	3,1%	95,7%
16000-14000	1,3%	94,4%
14000-1000	3,2%	91,2%
10000-8000	2,5%	88,7%
8000-4000	11,0%	77,7%
4000-2000	14,4%	63,3%
2000-1000	19,2%	44,1%
1000-500	18,8%	25,4%
500-250	17,1%	8,3%
250-125	4,6%	3,7%
125-63	0,8%	2,9%
<63	2,5%	

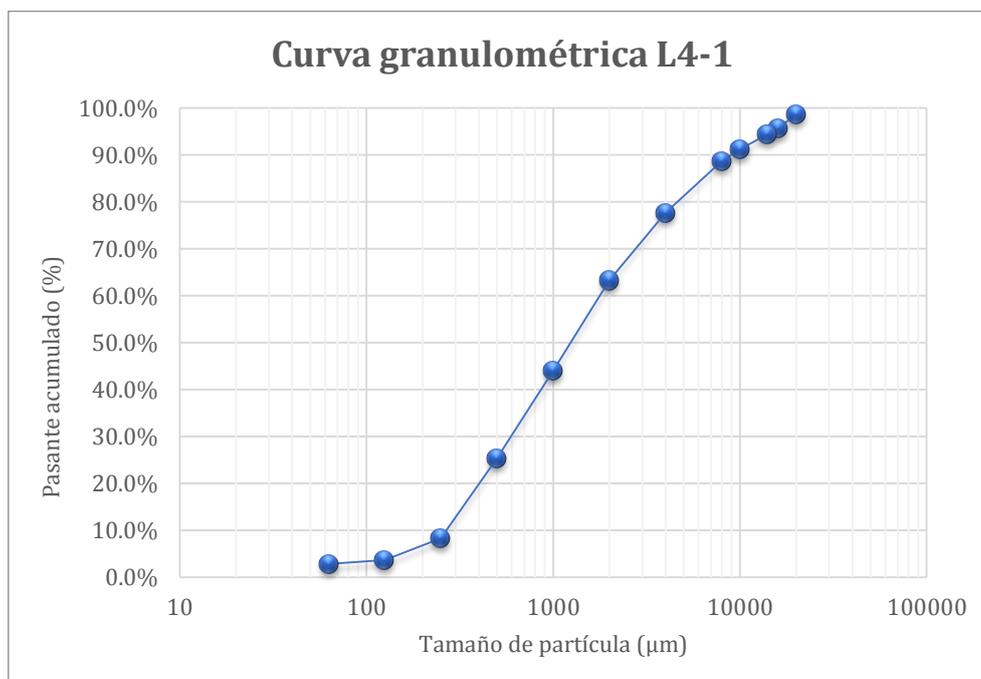


Ilustración 18: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L4-1.
Fuente: Elaboración propia.



Muestra L4-2

Los resultados del fraccionamiento granulométrico muestran que se trata de una muestra de textura limo-arcillosa en la que se concentra el 60 % en la fracción fina menor de 63 micras. Ver Tabla 23 e Ilustración 19.

Tabla 23: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L4-2.

Fuente: Elaboración propia.

INTERVALO (μm)	PESO	PASANTE ACUMULADO
>20000	0,0%	100,0%
20000-16000	0,0%	100,0%
16000-14000	0,0%	100,0%
14000-1000	0,0%	100,0%
10000-8000	0,0%	100,0%
8000-4000	0,0%	100,0%
4000-2000	1,2%	98,8%
2000-1000	0,4%	98,3%
1000-500	0,5%	97,8%
500-250	2,5%	95,3%
250-125	11,9%	83,5%
125-63	13,1%	70,4%
<63	60,3%	

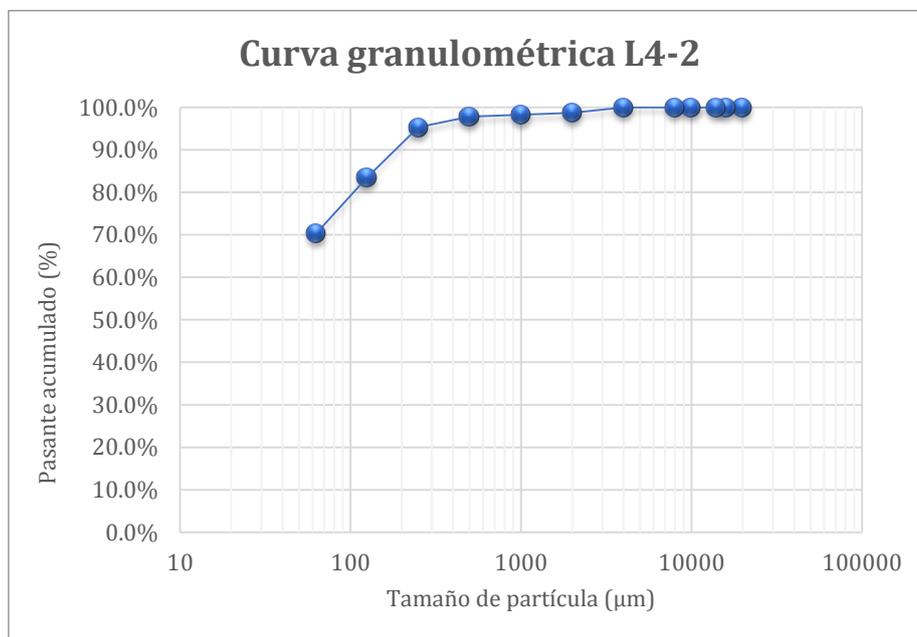


Ilustración 19: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L4-2.

Fuente: Elaboración propia.



Además, el análisis de esa fracción fina ha permitido cuantificar el porcentaje de arcillas (menor de 2 micras) presente en la muestra, siendo éste un valor sustantivo del 10,14 %. Ver Ilustración 20.

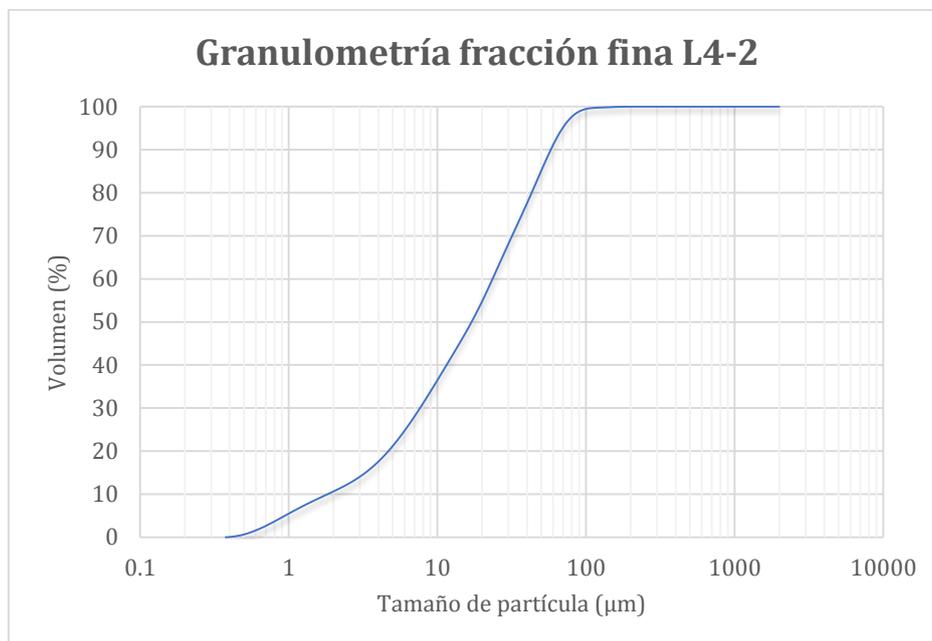


Ilustración 20: Curva granulométrica de la fracción fina de la muestra L4-2 mediante difracción láser.

Fuente: Elaboración propia.

Muestra L02-1

La muestra L02-1 presenta una estructura muy similar a la muestra L4-2, con un porcentaje de partículas finas superior al 75 %. Ver Tabla 24 e Ilustración 21. En este caso el análisis de ultrafinos ha determinado un contenido en arcilla del 6,64 %. Ver Ilustración 22.

Tabla 24: Porcentajes en peso y pasante acumulado de las distintas fracciones para la muestra L02-1.

Fuente: Elaboración propia.

INTERVALO (µm)	PESO	PASANTE ACUMULADO
>20000	0,0%	100,0%
20000-16000	0,0%	100,0%
16000-14000	0,0%	100,0%
14000-1000	0,5%	99,5%
10000-8000	0,9%	98,6%
8000-4000	1,3%	97,3%
4000-2000	0,5%	96,8%
2000-1000	1,7%	95,0%
1000-500	1,3%	93,7%
500-250	2,9%	90,8%
250-125	5,3%	85,4%
125-63	6,7%	78,8%
<63	76,5%	

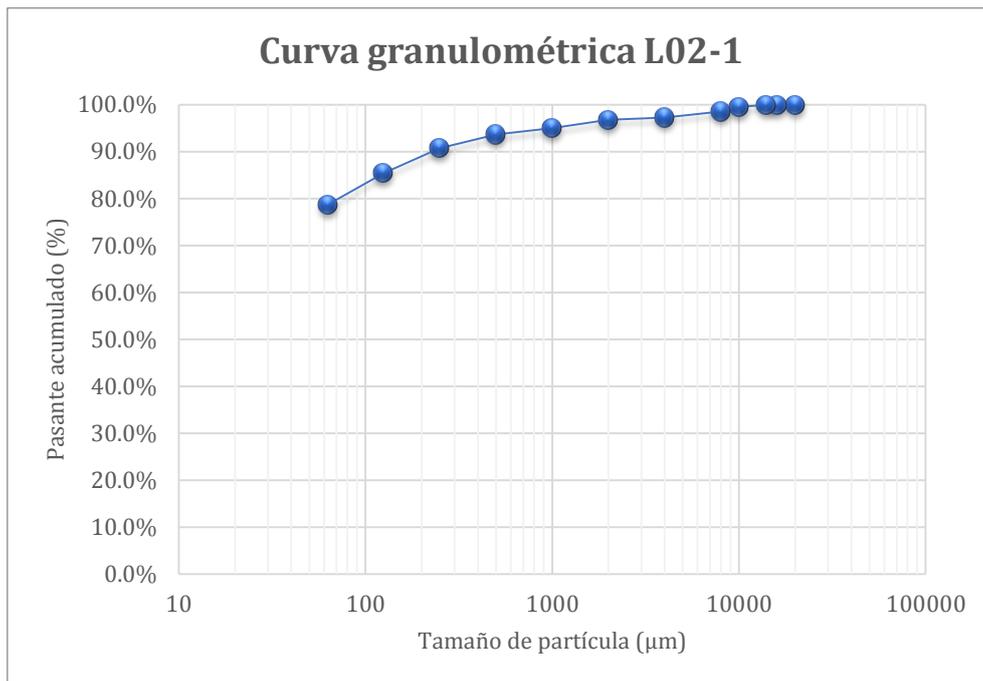


Ilustración 21: Curva granulométrica mediante tamizado de la muestra L02-1.
Fuente: Elaboración propia.

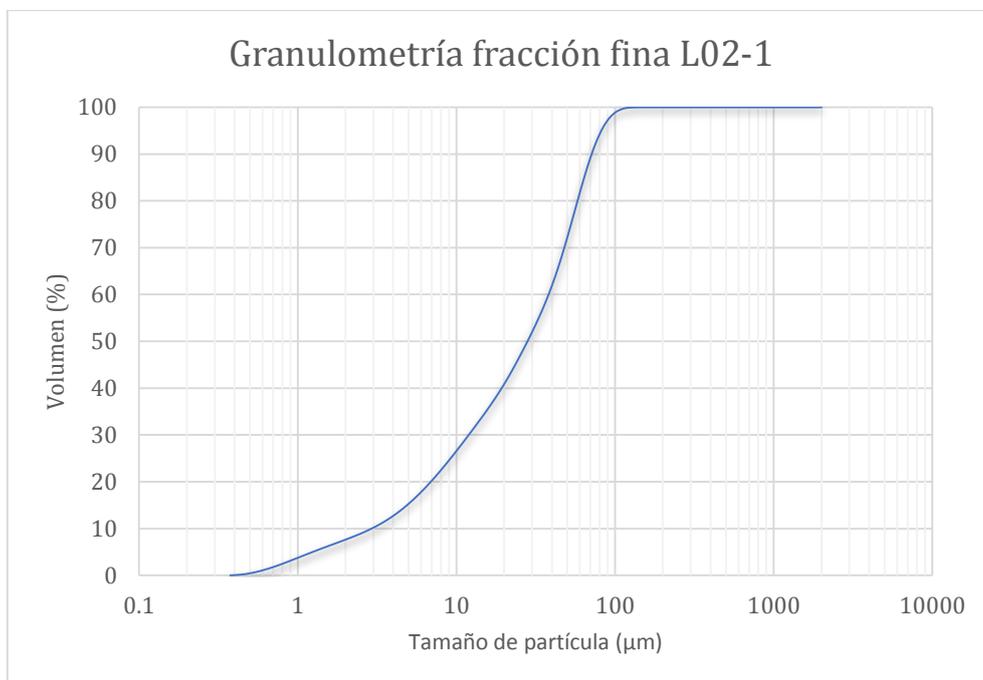


Ilustración 22: Curva granulométrica de la fracción de la muestra L02-1 mediante difracción láser.
Fuente: Elaboración propia.



La agrupación de fracciones según Tabla 20 para el estudio del reparto de la carga contaminante se presenta a continuación en la Tabla 22 como porcentaje en peso de cada una de las fracciones a estudio.

Tabla 25: Reparto de pesos sobre las fracciones de estudio para cada una de las muestras y porcentaje total de muestra estudiada.

Fuente: Elaboración propia.

	L2-1	L4-1	L4-2	L02-1
FRACCIÓN A	8,85%	37,94%	0,93%	3,08%
FRACCIÓN B	6,98%	17,07%	2,51%	2,94%
FRACCIÓN C	27,50%	5,39%	24,92%	12,00%
FRACCIÓN D	36,04%	2,46%	60,30%	76,50%
TOTAL	79,38%	62,86%	88,66%	94,52%

Se observa que el porcentaje de muestra estudiada es muy alto, prácticamente por encima del 80 % en los casos en los que no se trata de un relleno, con granulometrías más gruesas. Cada una de esas fracciones se envía a laboratorio externo acreditado para el análisis del contenido en contaminantes inorgánicos. Se presenta en la Tabla 27 el resultado de los análisis cuantitativos del reparto de la carga contaminante, se intuye que la mayoría del contaminante tiende a acumularse en las fracciones finas, pero este tipo de análisis ha de estudiarse en términos relativos y no absolutos de concentración por lo que se debe tener en cuenta además de las concentraciones medidas en cada una de las fracciones, el porcentaje que cada una de esas fracciones representa sobre el total de la muestra en términos de peso y concentraciones. Hablaremos entonces en términos de rendimiento, es decir, qué porcentaje del total medido se encuentra en cada una de las fracciones.

Los cálculos de rendimientos se presentan en la Tabla 26, de esta forma se observa claramente como el porcentaje mayoritario del arsénico se concentra en la fracción fina menor de 63 micras, a excepción de la muestra L4-1, que como ya se había apuntado tienen un comportamiento claramente divergente al resto de las muestras dada su granulometría. Para las muestras L4-2 y L02-1 más del 90 % del arsénico presente en la muestra se encuentra concentrado en esa fracción fina.

Tabla 26: Rendimiento de As para cada una de las muestras y fracciones analizadas.

Fuente: Elaboración propia.

	L2-1	L4-1	L4-2	L02-1
FRACCIÓN A	14,08%	43,90%	0,03%	0,06%
FRACCIÓN B	8,23%	16,65%	1,24%	0,03%
FRACCIÓN C	20,40%	6,50%	8,57%	0,07%
FRACCIÓN D	57,30%	32,94%	90,16%	99,85%
TOTAL	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%



Tabla 27: Resultados cuantitativos del reparto de la carga contaminante en las distintas fracciones.
Fuente: Elaboración propia.

mg/kg ms	As	Cd	Cu	Cr (T)	Hg	Ni	Pb	Zn
L2-1-A	1200	0,4	27	46	0,1	49	18	79
L2-1-B	890	0,4	21	27	0,1	29	22	59
L2-1-C	560	0,4	11	14	0,1	14	11	28
L2-1-D	1200	0,4	18	25	0,1	28	15	45
L4-1-A	700	0,4	21	20	0,1	27	13	57
L4-1-B	590	0,4	17	15	0,1	20	12	43
L4-1-C	730	0,4	20	14	0,1	19	17	46
L4-1-D	8100	0,4	150	72	0,41	72	43	180
L4-2-A	20	0,4	45	48	0,32	51	15	79
L4-2-B	330	0,4	10	6,3	0,1	6,5	10	13
L4-2-C	230	0,4	5	5,6	0,1	5,9	10	8,7
L4-2-D	1000	0,4	18	110	0,1	16	11	48
L02-1-A	18	0,4	31	29	5	32	21	71
L02-1-B	9,1	0,4	20	22	16	22	13	40
L02-1-C	5,9	0,4	16	12	1,1	19	10	30
L02-1-D	1300	0,4	17	20	0,1	23	10	32

En la Ilustración 23 se presenta de una forma más visual los resultados de los rendimientos de arsénico para cada una de las fracciones.

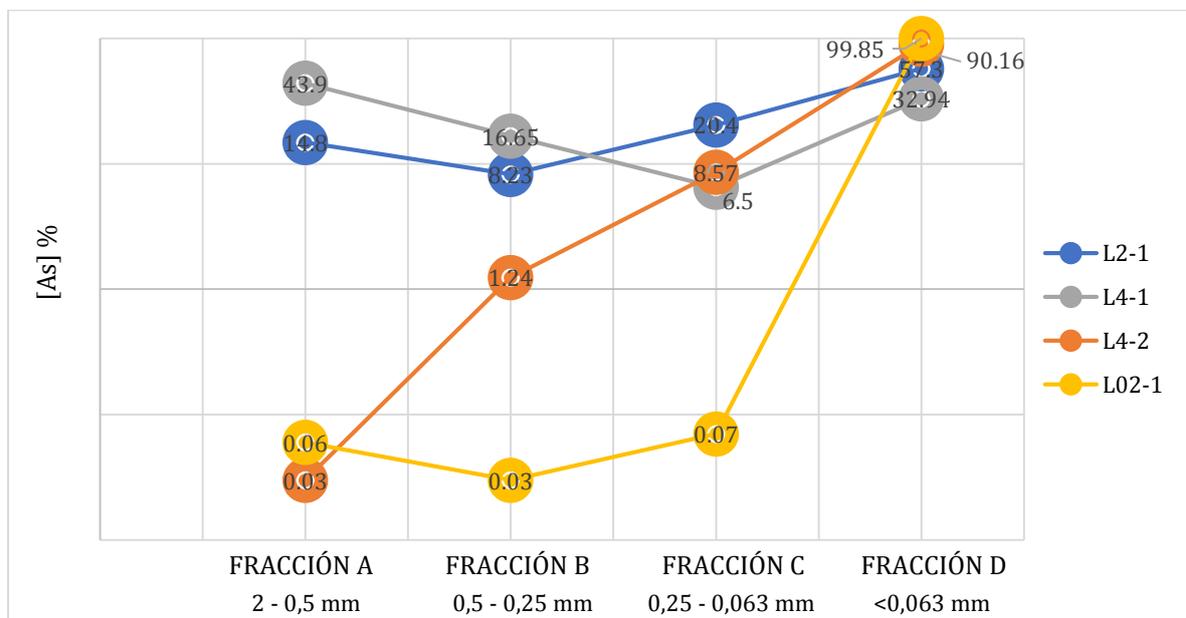


Ilustración 23: Rendimientos de Arsénico para cada una de las muestras y fracciones analizadas.

Fuente: Elaboración propia.

*Nota: Eje de ordenadas en escala logarítmica para facilitar la visualización.



5.4.4. Análisis estadístico

En la Tabla 28 se muestran los resultados del análisis estadístico realizado sobre los datos de concentraciones de arsénico disponibles en estudios previos.

Tabla 28: Salida de los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico univariante con SPSS de las concentraciones de arsénico.

Fuente: Elaboración propia.

Estadísticos	
	Arsénico
N	75
Media	1529,29
Mediana	33,40
Moda	10,00
Desviación estándar	7748,89
Asimetría	8,26
Error estándar de asimetría	,277
Curtosis	70,20
Error estándar de curtosis	,548
Mínimo	3,40
Máximo	66700,00

A la vista de los resultados, se observa una gran diferencia entre los valores de la media y la mediana. Esto indica una gran variabilidad de los datos, hecho que también se comprueba si se determina el coeficiente de variación, que toma un valor de 506,69 (para valores superiores a 200 pueden existir problemas a la hora de realizar el krigado). Por otro lado, el valor de la desviación estándar es muy alto, lo que refuerza el hecho de la alta variabilidad.

El valor de la moda indica que el dato que más veces se repite es 10 ppm. Esto se debe a que el límite de detección ha sido sustituido por el valor del mismo, 10 ppm, ya que de esta forma se obtienen resultados más conservadores, suponiendo la mayor concentración posible.

El valor de asimetría es positivo, lo que indica que los valores más pequeños son los que se repiten con mayor frecuencia, así como el grado de apuntamiento que nos determina el valor positivo de la curtosis. Este hecho se puede comprobar gráficamente en la Ilustración 24 donde se representa el histograma de frecuencias.

La distribución de los datos muestra una distribución logarítmico-normal debido a la existencia de valores anómalos. Si observamos el valor máximo de la serie de datos, toma un valor de 66700 ppm, el cual difiere enormemente del valor de la mediana, con un valor de 33,4 ppm.

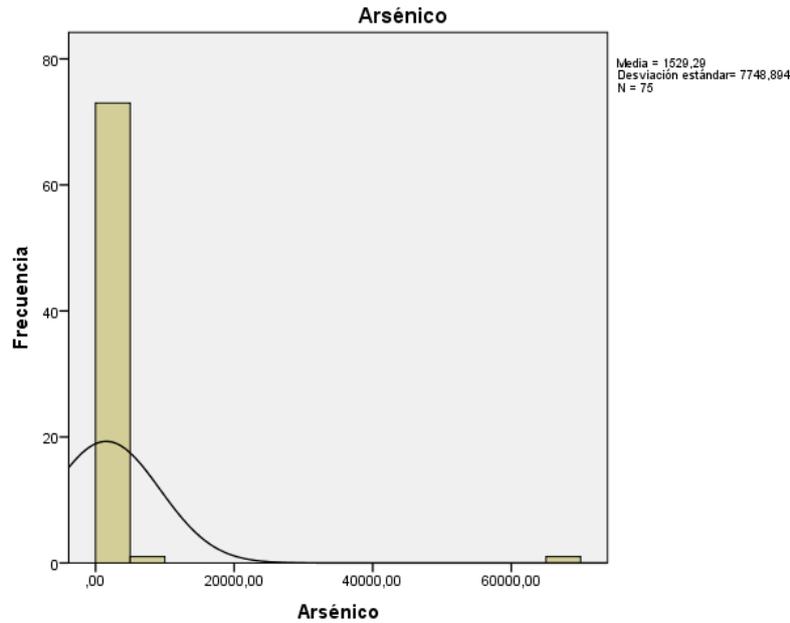


Ilustración 24: Histograma de frecuencias de las concentraciones de arsénico.
Fuente: Elaboración propia.

5.4.5. Determinación del volumen afectado

5.4.5.1. Método geoestadístico

5.4.5.1.1. Variografía

Con el objetivo de determinar el volumen de suelo afectado por arsénico mediante el krigeado ordinario a través del software ArcGis ha sido necesario agrupar las concentraciones de arsénico en función de las cotas a las que han sido recogidas las muestras.

Tal y como se menciona en el apartado de metodología del krigeado ordinario, se han obtenido tres perfiles diferentes. Por tanto, se ha realizado el estudio variográfico para cada grupo de muestras.

El variograma experimental de las muestras que se encuentran en la cota 20 se puede observar en la Ilustración 25, así como el ajuste del modelo a dicho variograma experimental en la Ilustración 26.

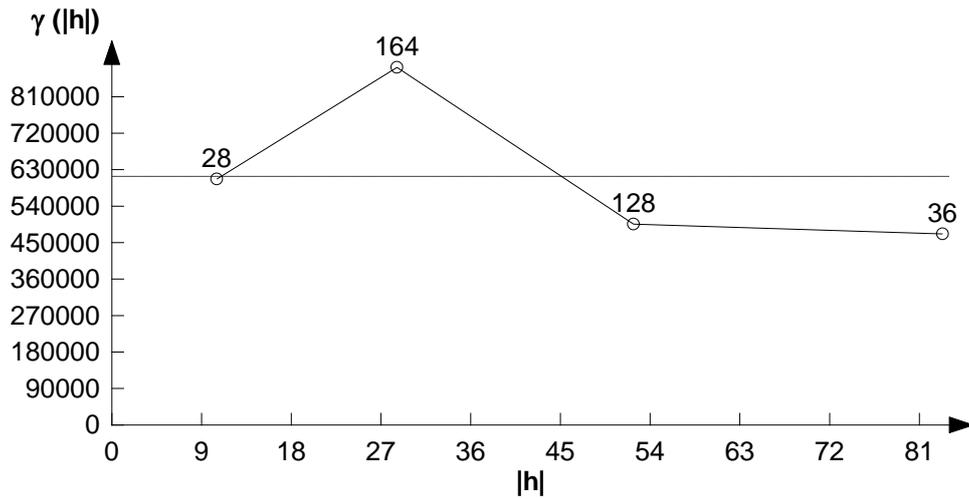


Ilustración 25: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 20 metros.
Fuente: Elaboración propia.

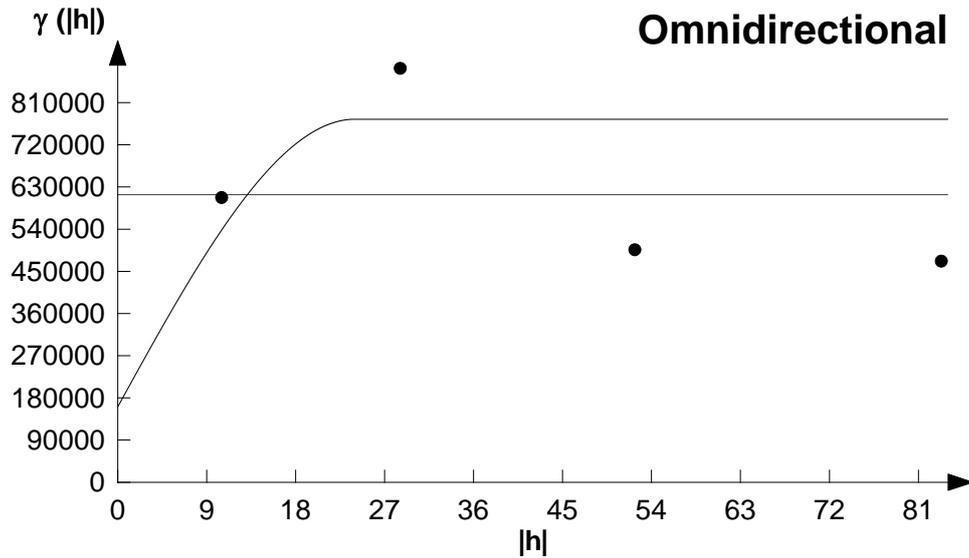


Ilustración 26: Modelo del variograma de las concentraciones de Arsénico a cota 20 metros.
Fuente: Elaboración propia.

Los valores que representan este modelo de variograma esférico son los siguientes:

Efecto pepita: 161179

Alcance: 23,99 m

Meseta: 613779

IGF: 1,9e-01



El valor de la meseta es muy alto, esto es debido a la gran variabilidad de los datos. Sin embargo, tras la modelización, se puede observar que el radio de correlación es amplio, con un valor de 24 metros aproximadamente.

En segundo lugar, el variograma experimental de las muestras que se encuentran en la cota 21 se puede observar en la Ilustración 27, así como el ajuste del modelo a dicho variograma experimental en la Ilustración 28.

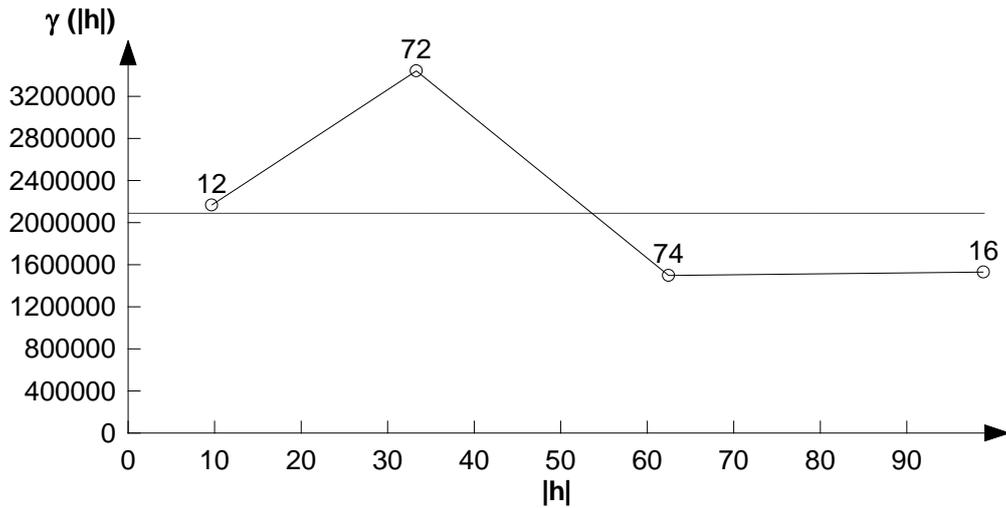


Ilustración 27: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 21 metros.
Fuente: Elaboración propia.

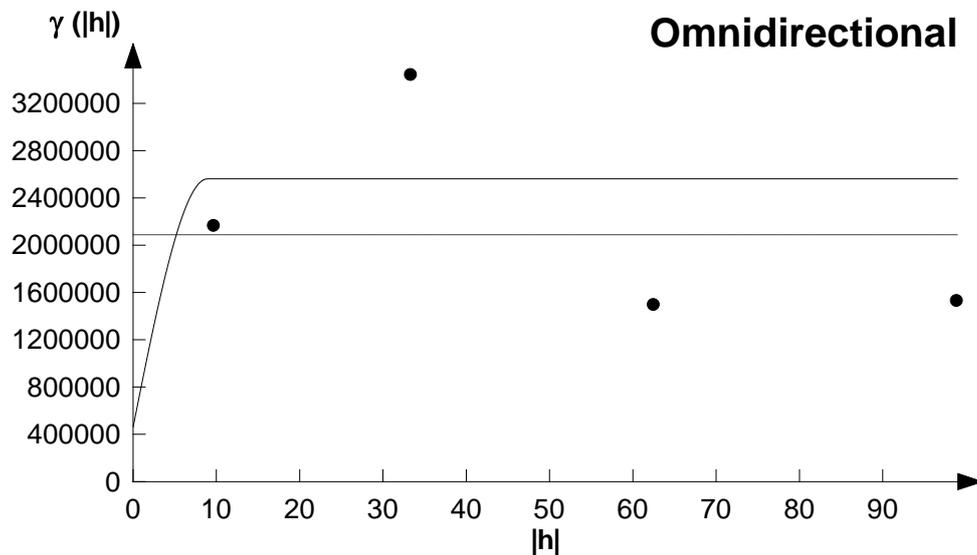


Ilustración 28: Modelo del variograma de las concentraciones de Arsénico a cota 21 metros.
Fuente: Elaboración propia.



Los valores que representan este modelo de variograma esférico son los siguientes:

Efecto pepita: 462000

Alcance: 8,90 m

Meseta: 2100000

IGF: 4,4e-01

El valor de la meseta es mucho más alto que en el caso anterior, debido a una variabilidad aún mayor de los datos, lo que implicará un aumento de la varianza total del krigado que se realice con este modelo. Se puede observar que el radio de correlación es menor que en el caso anterior, con un valor de 9 metros aproximadamente, lo que implicará un aumento de los pesos del krigado y su varianza respecto al modelo anterior.

El aumento el efecto pepita respecto al modelo del variograma de los datos a cota 20 modificará el krigado de tal forma que disminuirá los pesos asignados a las muestras cercanas al punto donde se quiere estimar y aumenta la varianza de la estimación.

En último lugar, el variograma experimental de las muestras que se encuentran en la cota 22 se puede observar en la Ilustración 29, así como el ajuste del modelo a dicho variograma experimental en la Ilustración 30.

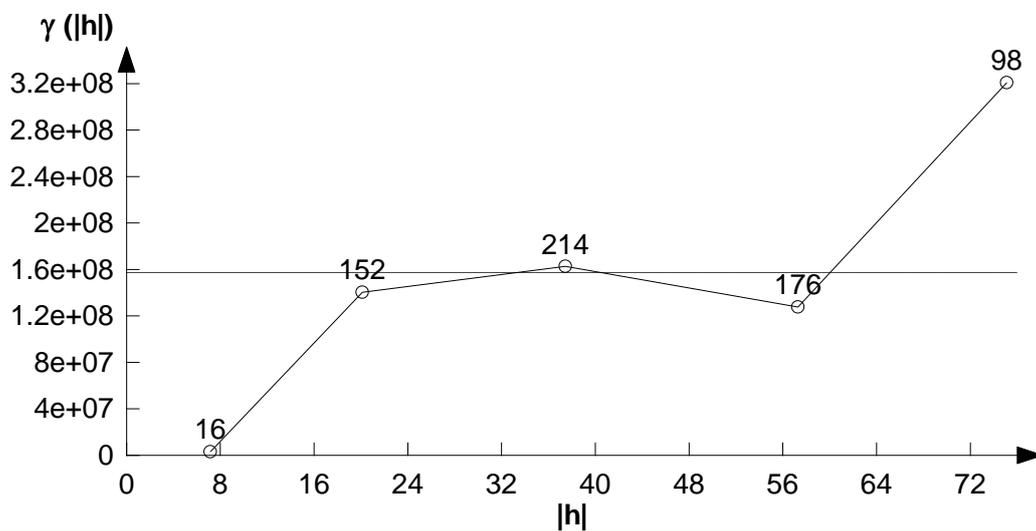


Ilustración 29: Variograma experimental de las concentraciones de Arsénico a cota 22 metros.

Fuente: Elaboración propia.

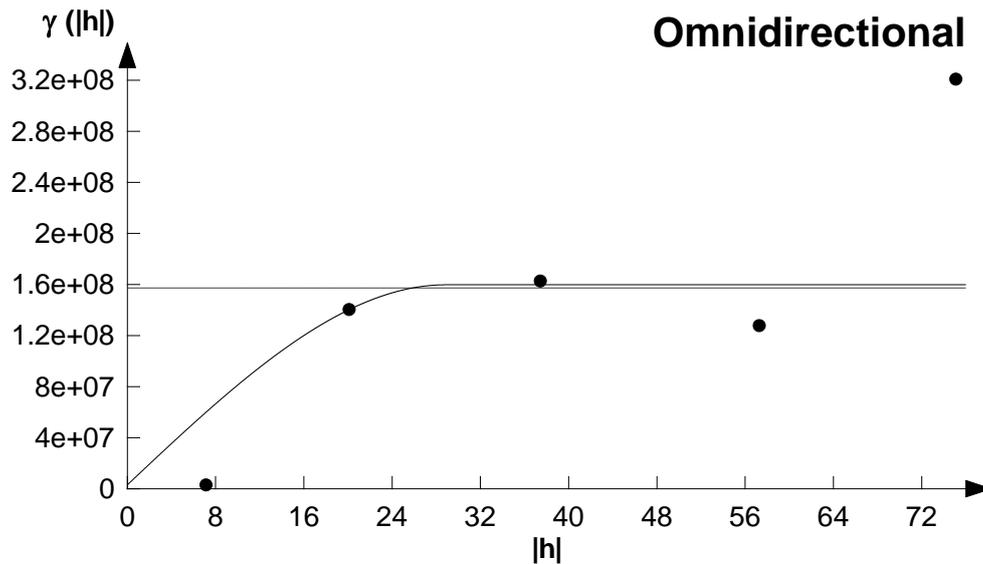


Ilustración 30: Modelo del variograma de las concentraciones de Arsénico a cota 22 metros.
Fuente: Elaboración propia.

Los valores que representan este modelo de variograma esférico son los siguientes:

Efecto pepita: 3200000

Alcance: 28,86 m

Meseta: 156736000

IGF: 2,1e-01

En este último caso, el modelo del variograma es el que mejor se ajusta a su variograma experimental según el índice IGF. Sin embargo, según los parámetros del modelo, la variabilidad de las concentraciones en esta cota es la más alta. Si se observan los datos empleados, se puede observar que existen concentraciones muy dispares, encontrándose en una horquilla de valores muy amplia. Este motivo puede justificar la alta variabilidad observada durante la modelización.

En definitiva, se observa que la variabilidad es mayor en cotas más altas, es decir, la variabilidad disminuye con la profundidad. Esto tiene sentido, ya que la afección por arsénico comienza desde la superficie, donde las concentraciones en diferentes puntos difieren mucho entre ellas. Sin embargo, a medida que aumentamos la profundidad, el radio de acción de la afección disminuye, por lo que las concentraciones de arsénico son menores y por tanto si tomamos muestras, las concentraciones analizadas serán más parecidas entre ellas, es decir, la variabilidad será menor.

5.4.5.1.2. Krigeado Ordinario

Se han agrupado los datos de concentraciones de arsénico en tres grupos, en función de la profundidad a la que se encuentran. De esta forma se han generado tres planos horizontales a cotas 20, 21 y 22, en las que se encuentran los valores de las concentraciones de arsénico.

De acuerdo a la metodología expuesta, el primer paso ha sido la generación del krigeado. En la Ilustración 31 se puede observar la introducción de los datos del modelo del variograma generado en el apartado anterior a la hora de generar el krigeado de los datos a cota 20.

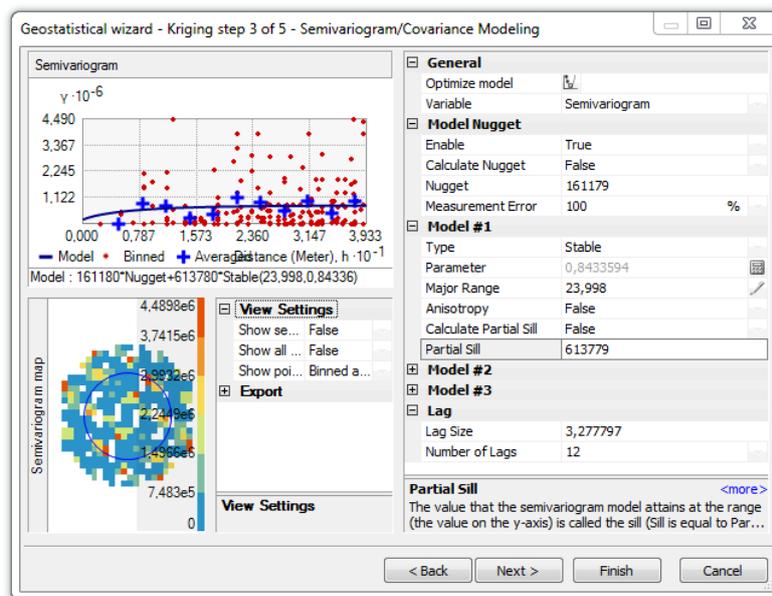


Ilustración 31: Aplicación del krigeado empleando el modelo del variograma de los datos a cota 20 metros.

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos se pueden observar en las figuras Ilustración 32, Ilustración 33 e

Tras la reclasificación de los archivos, se han obtenido las áreas que indican la zona donde la concentración de arsénico supera el NGR (36 ppm) según la estimación realizada. En la Tabla 29 se pueden consultar los valores de dichas áreas.

Tabla 29: Áreas afectadas por concentraciones de arsénico que superan el NGR (simulaciones realizadas mediante krigeado ordinario).

Fuente: Elaboración propia.

Cota (m)	Área (m ²)
22	9353
21	8087
20	8047

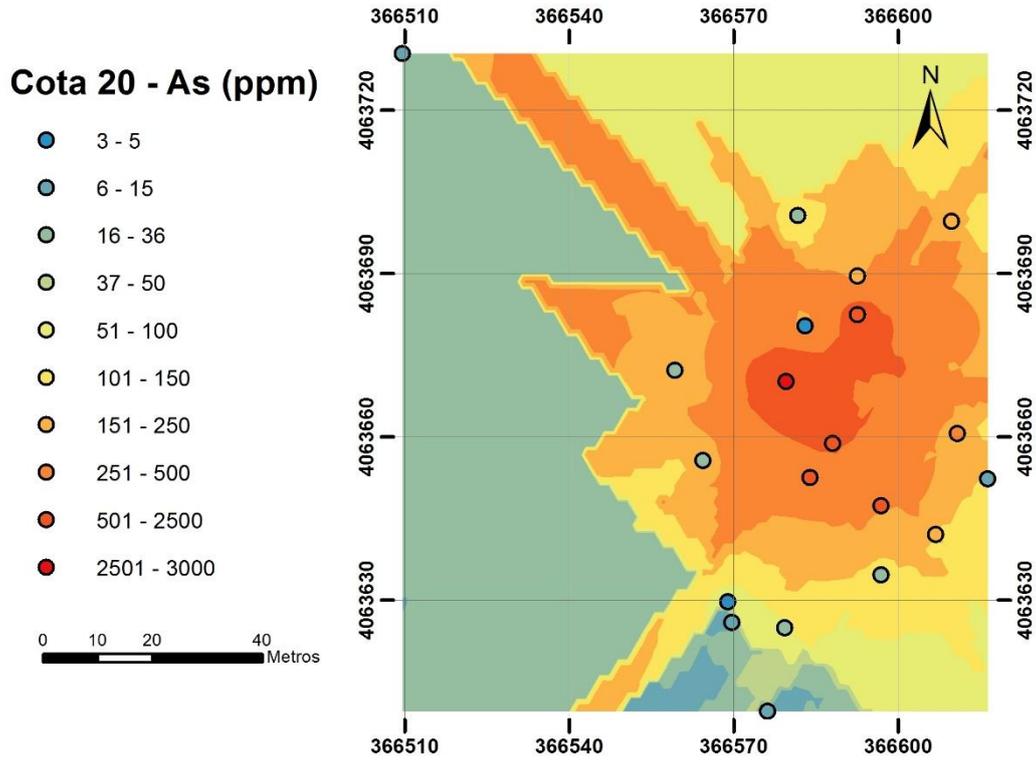


Ilustración 32: Krigado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 20.

Fuente: Elaboración propia.

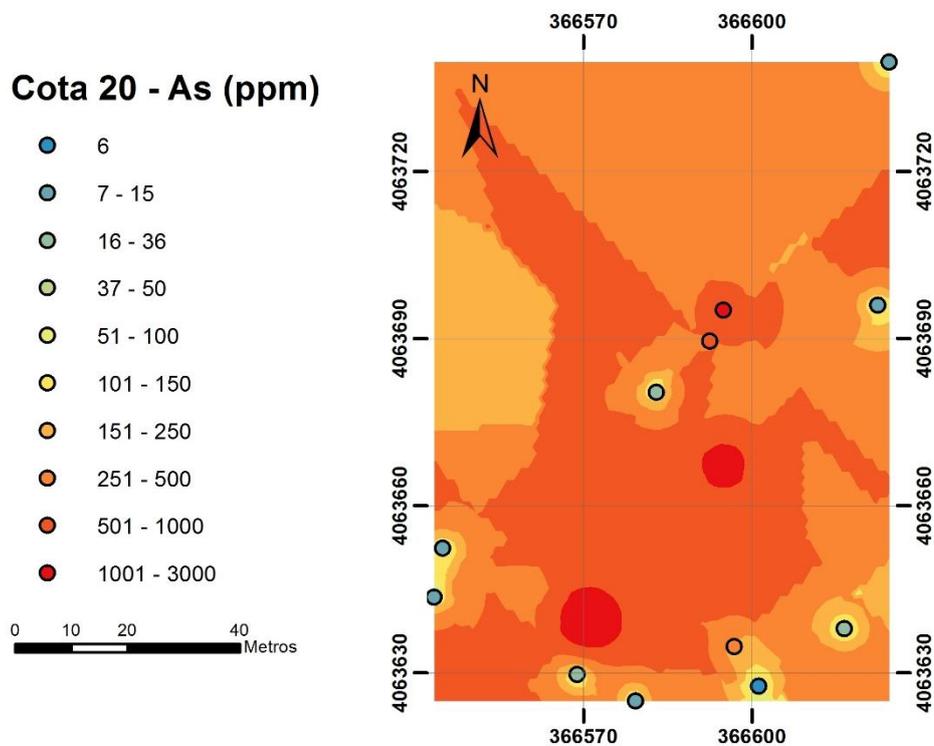


Ilustración 33: Krigado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 21.

Fuente: Elaboración propia.

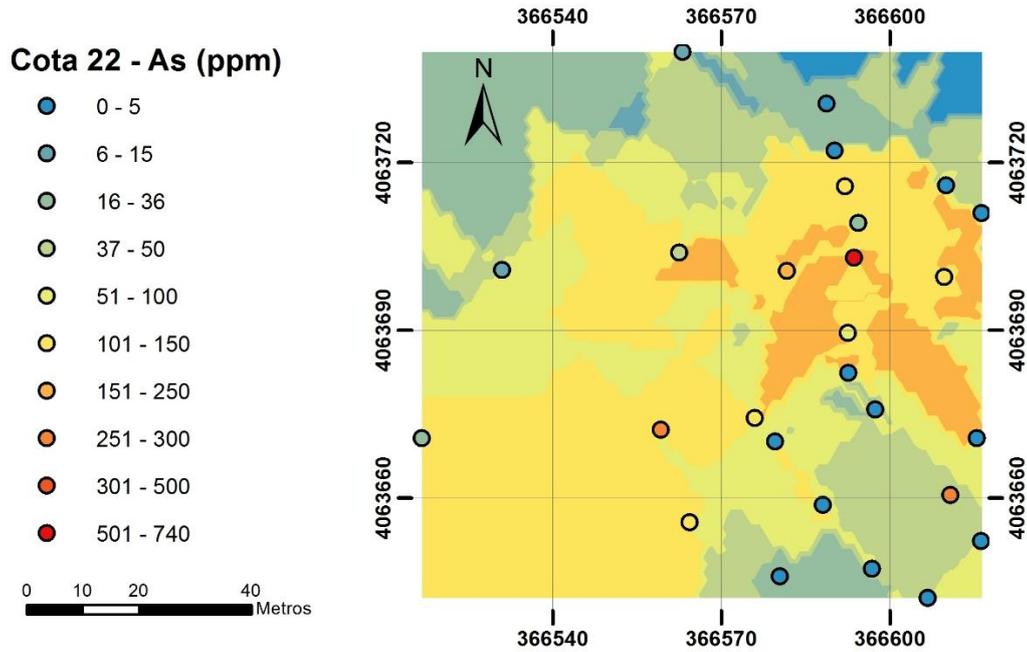


Ilustración 34: Krigiado ordinario obtenido a partir de los valores de concentraciones de arsénico disponibles a cota 22.

Fuente: Elaboración propia.

Aplicando la fórmula expuesta en la metodología correspondiente al método de las secciones, se ha obtenido el siguiente volumen:

$$V = (A_1 + 4 A_2 + A_3) \times \frac{d_1 + d_2}{6} = 16583 \text{ m}^3$$

Por último, se ha delimitado la zona de afección en superficie mediante isolíneas. Estas curvas delimitan las zonas que superan la concentración que se les adjudica. Como se puede observar en la Ilustración 35, se representan 3 áreas delimitadas por tres curvas, mostrando el área que supera el NGR (36 ppm), 100 ppm y 1000 ppm.

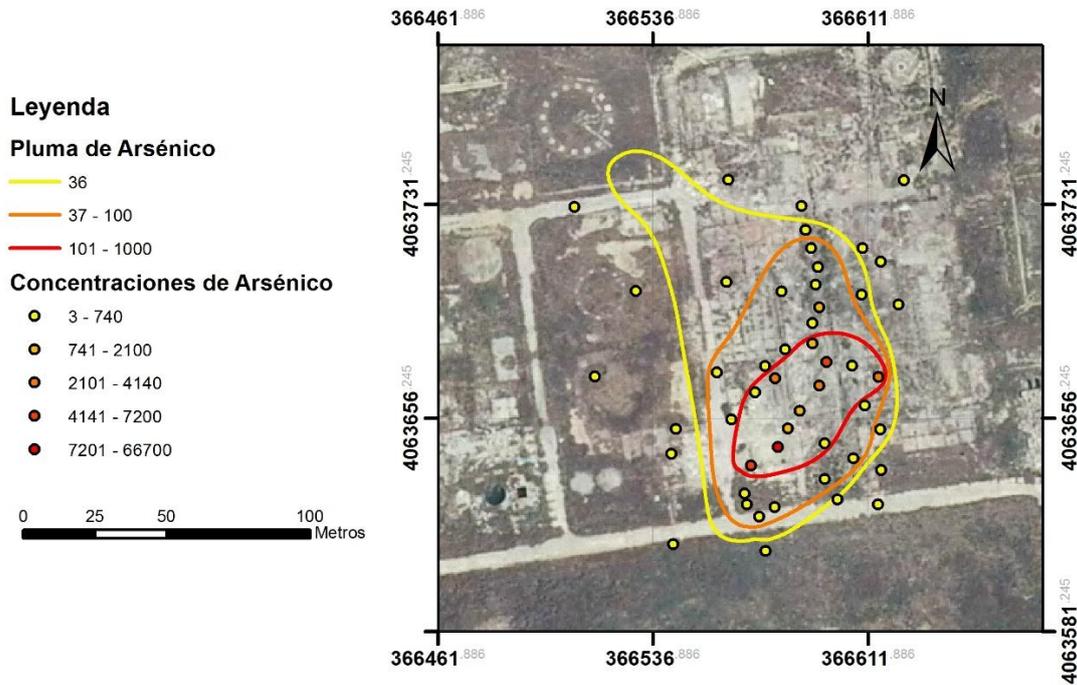


Ilustración 35: Estimación de la zona de afección de arsénico mediante isólineas.
Fuente: Elaboración propia.

5.4.5.2. Empleo software RecMin

Tal y como se mencionaba en la metodología, el primer paso ha sido la introducción de los datos de los sondeos/calicatas, en la Ilustración 36, se indica la localización de los mismos, así como la profundidad que alcanzan.



Ilustración 36: Ubicación de los sondeos/calicatas conocidos sobre la topografía de detalle en el software RecMin.

Fuente: Elaboración propia.

En la Ilustración 37 se pueden observar las concentraciones de las muestras de cada sondeo/calicata según la leyenda que se muestra en la propia figura.

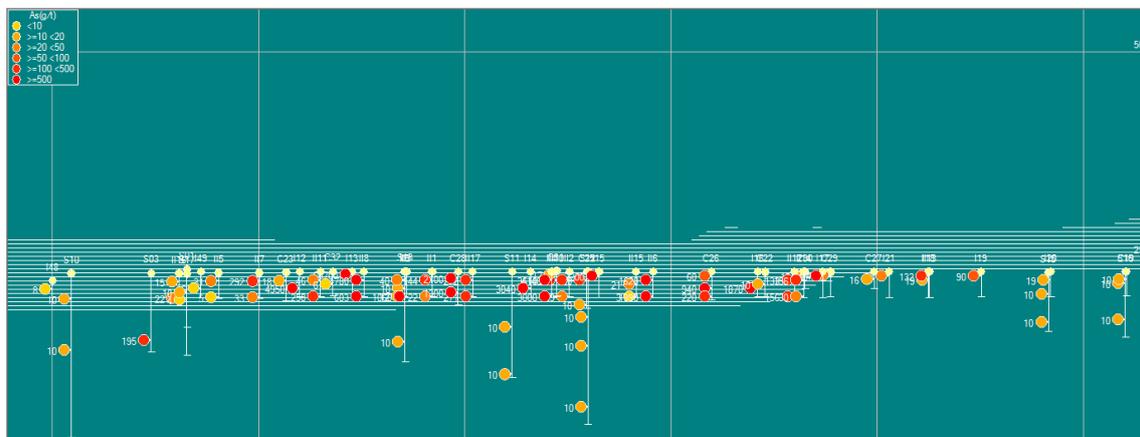


Ilustración 37: Concentraciones de Arsénico representadas gráficamente sobre la situación de los sondeos mediante software RecMin.

Fuente: Elaboración propia.

Tras la realización del modelo de bloques sin cribar se ha obtenido la Ilustración 38, en la que se indican en color cojo los bloques con concentraciones superiores a 36 ppm, y en color verde las concentraciones inferiores.

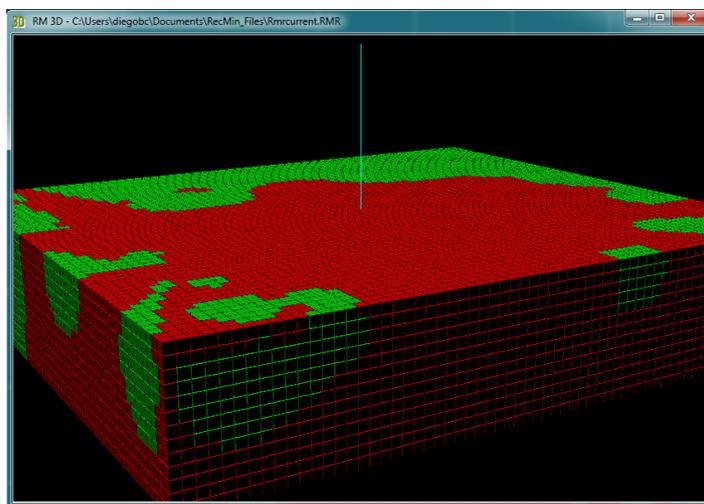


Ilustración 38: Modelo de bloques para las concentraciones de arsénico en bruto generado mediante el software RecMin.

Fuente: Elaboración propia.

Tras la incorporación del cribado de los bloques que poseen una concentración inferior a 36 ppm y los bloques que se generaron por encima de la superficie topográfica obtenida mediante el estudio morfológico, se ha obtenido el modelo final que se muestra en la Ilustración 39 (curvas de nivel topográficas en color blanco y modelo de bloques en color rojo).

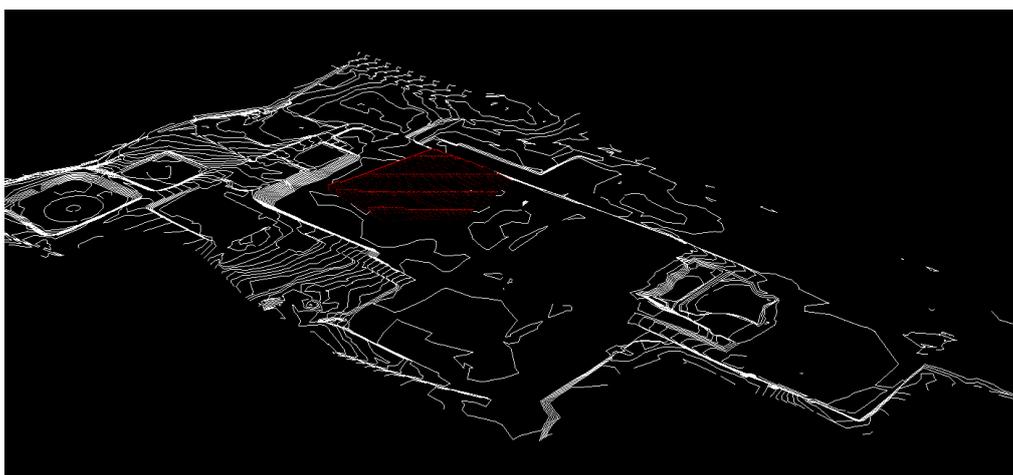


Ilustración 39: Modelo de bloques con concentraciones superiores al NGR sobre la superficie topográfica de detalle en el software RecMin.

Fuente: Elaboración propia.

En último lugar, se ha determinado el volumen del modelo generado, obteniendo un valor de 11.872 metros cúbicos de suelo afectado por concentraciones de arsénico superiores a 36 ppm.

5.5. Afección por hidrocarburos

5.5.1. Análisis cualitativos de contaminantes orgánicos

Siguiendo la metodología ya descrita en el capítulo “4.2. Procedimientos analíticos”, y en base a los resultados del apartado anterior (concentración de hidrocarburos obtenida en el laboratorio externo) se realizó un barrido general de contaminantes orgánicos sobre las muestras con niveles anómalos de TPH (en total 6 muestras, aunque la L01-1 no mostró señal significativa en el cromatógrafo dada la muy baja concentración de TPH). Los resultados se detallan a continuación comenzándose con las muestras de mayor importancia según la valoración inicial de campo:

La muestra L03-1 (Ilustración 40), localizada en la zona de tanques (tanque “grande”), se corresponde con un producto petrolífero (nafta) parcialmente degradado, sin volátiles y con gran representación de alcanos, compuestos aromáticos y heteroatómicos de azufre. El índice C18/Pr es ligeramente inferior a 1 (0,91) lo que indica un proceso de degradación no muy largo ni intenso. Existe un margen aún muy importante de compuestos biodegradables en la mezcla por lo que en un tratamiento adecuado se podrían conseguir rebajas de concentración notables (por debajo de 500 ppm en pocos meses).

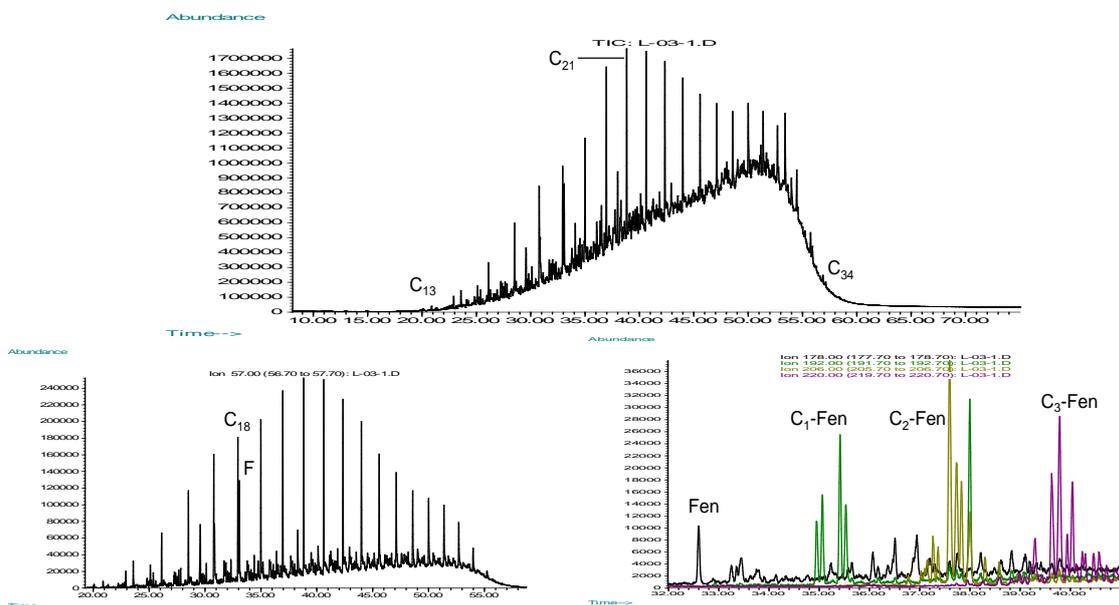


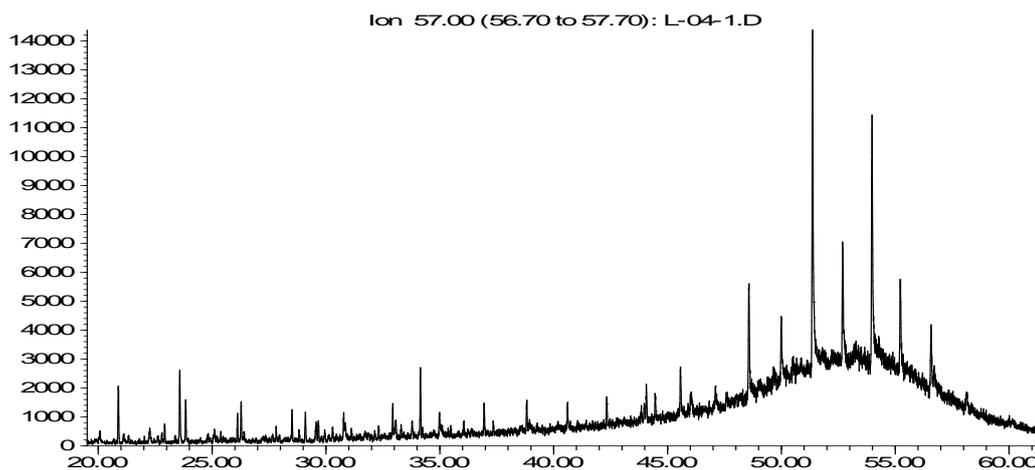
Ilustración 40: (Arriba) Cromatograma en modo total del producto perteneciente a la muestra L03-1. Se observa una prominente UCM (Unresolved Complex Mixture) y la presencia abundante de alcanos entre 13 y 34 átomos de carbono, con la máxima abundancia en 21. (Abajo izquierda) Cromatograma específico de alcanos en el que aparece la distribución de los componentes más abundantes. (Abajo derecha) Superposición de los cromatogramas específicos de los iones correspondientes con el fenantreno y sus derivados alquílicos de 1, 2 y 3 grupos. Se trata de los componentes más abundantes dentro de la fracción aromática.

Fuente: Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.



La muestra L04-1 (Ilustración 41), localizada en la zona de tanques (tanque “mediano”), revela un producto similar al de L03-1 (no es posible determinar exactamente si es el mismo). En general tiene concentraciones bajas poco reseñables y está parcialmente biodegradado. Los suelos afectados serían susceptibles de mezcla con los representados por L03-1 para el mismo tipo de tratamiento.

Abundance



Time-->

Ilustración 41: Cromatograma de ión específico 57 de la muestra L04-1 en el que aparecen picos de escasa abundancia pertenecientes a alcanos lineales de medio y alto peso molecular.

Fuente: Servicios CientíficoTécnicos de la Universidad de Oviedo.

Las muestras L1-1 y L1-2 tomadas en la misma cata de la zona de producción, tienen un resultado muy similar (Ilustración 42) que indica la presencia de un producto petrolífero fuertemente degradado, sin volátiles ni representación de alcanos pesados, muy escasos compuestos aromáticos y heteroatómicos de azufre. El índice C18/Pr es bastante inferior a 1 (0,54) lo que indica un proceso de degradación intenso. Existe un margen bajo de compuestos biodegradables en la mezcla, no obstante en un tratamiento adecuado se podrían conseguir rebajas de concentración moderadas (por debajo de 800 ppm en pocos meses). Cabe añadir, (Ilustración 43) que el tipo de producto encontrado es el mismo que se haya en la zona de tanques aunque el nivel de degradación difiere.

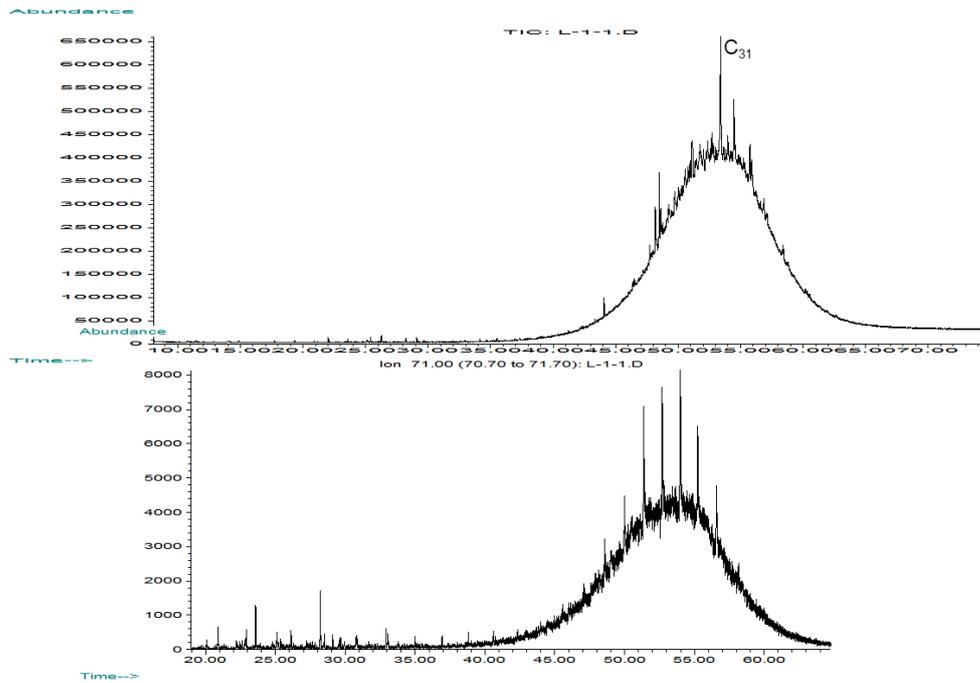


Ilustración 42: (Arriba) Cromatograma en modo total del producto perteneciente a la muestra L1-1 (L1-2 es prácticamente idéntico). Se observa una UCM muy notable y escasa presencia de alcanos entre 15 y 35 átomos de carbono, con la máxima abundancia entre 29 y 33. (Abajo) Cromatograma específico de alcanos en el que aparece la distribución de los componentes más abundantes.

Fuente: Servicios CientíficoTécnicos de la Universidad de Oviedo.

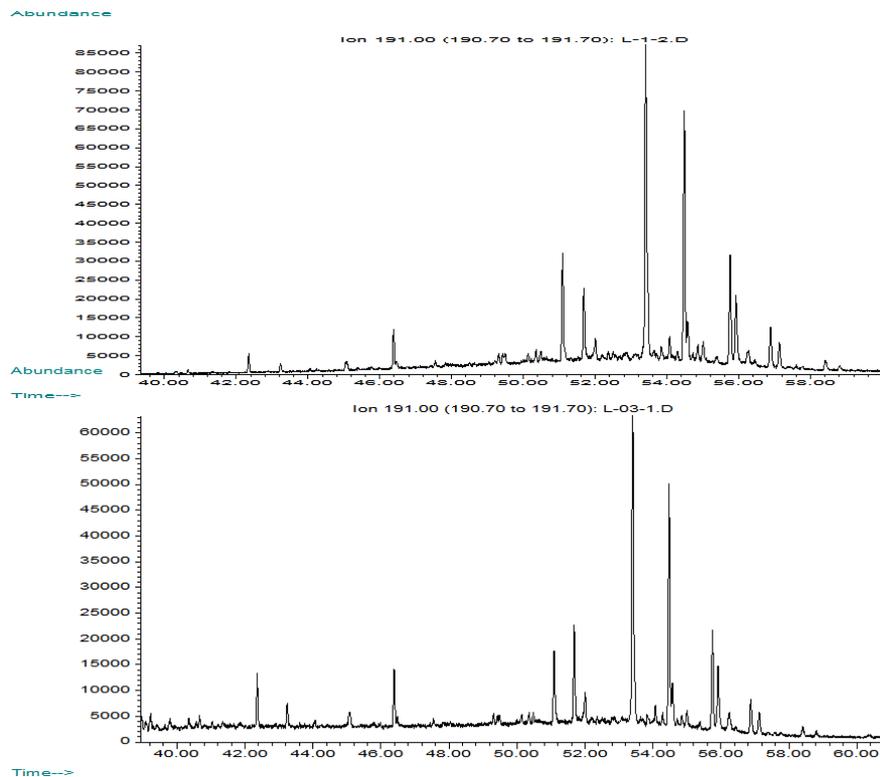


Ilustración 43: Comparativa de los iones específicos de la familia de los hopanos para L1-2 (arriba) y L03-1 (abajo). Ambos muestran un perfil casi idéntico solo levemente modificado por la fuerte degradación que ha sufrido L1-2. Se trataría por tanto del mismo producto en distintos estados de degradación, en la zona de tanques se ha alterado moderadamente y en la zona de producción la degradación hasta la fecha ha sido más intensa.

Fuente: Servicios CientíficoTécnicos de la Universidad de Oviedo.

Finalmente, la muestra del residuo puro etiquetada como R1, aunque tiene poca importancia por la localización puntual del mismo, se describe en la Figura 9.

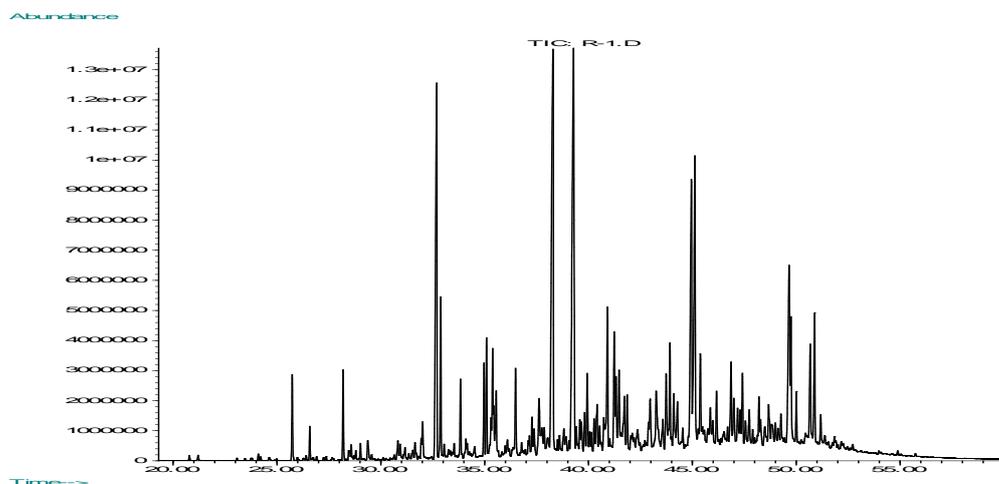


Ilustración 44: Cromatograma total del residuo encontrado en la localización R1. Todos los picos pertenecen a hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos similares o derivados de los mismos. Se trata de un producto poco degradado y muy problemático aunque su localización se ha de suponer puntual.

Fuente: Servicios CientíficoTécnicos de la Universidad de Oviedo.

5.5.2. Estudio microbiológico

Los análisis microbiológicos de las muestras de suelo indican que todas ellas poseen un número de bacterias muy similar. El recuento bacteriano de la mayoría de las muestras resultó ser superior a 10^5 ufc/gr suelo. La muestra L04 destaca por presentar una concentración bacteriana un orden de magnitud superior al resto (Tabla 30).

Tabla 30: Recuento microbiológico indicado como unidades formadoras de colonia por gramo de suelo.

Fuente: Personal grupo de investigación BIOGEOAMB.

Muestras de suelo	Unidades formadoras de colonia por gramo de suelo (ufc/g)	Diversidad bacteriana (colonias morfológicamente diferentes)
L01-1	$3,8 \times 10^5$	4
L02-1	$2,7 \times 10^5$	2
L03-1	$2,5 \times 10^5$	3
L04-1	2×10^6	6
L1-1	$8,4 \times 10^5$	3
L1-2	4×10^5	3

El crecimiento de colonias en medio de cultivo sólido informa además de la diversidad bacteriana (reflejada en su diferente morfología) presente en las muestras de suelo analizadas. Los resultados indicaron que el suelo contaminado presenta una diversidad variable en función de la muestra de suelo. Esta diversidad varía desde 2 a 6 colonias

bacterianas diferentes, siendo L02 la menos diversa con 2 colonias diferentes. Contrariamente, L04 presenta 6 colonias bacterianas diferentes siendo por consiguiente la muestra de suelo con mayor diversidad.

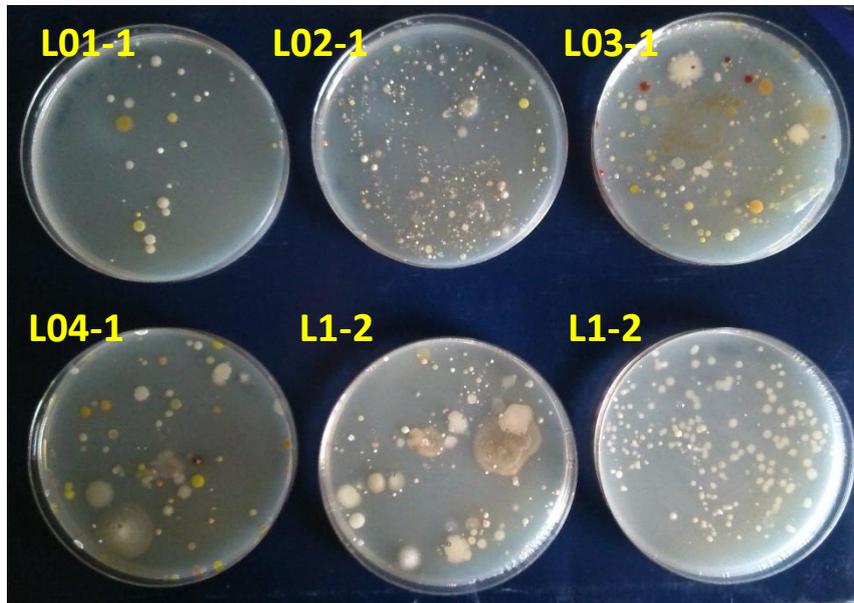


Ilustración 45: Siembra sobre placas Petri mediante diluciones seriadas, sobre las que se realiza el recuento de unidades formadoras de colonias (ufc/g) y su diversidad bacteriana.

Fuente: Personal grupo de investigación BIOGEOAMB.

El estudio microbiológico realizado en las 6 muestras de suelo indica que el suelo contaminado presenta un número de bacterias adecuado (10^5 ufc/g suelo) para plantear un futuro programa de biorremediación. Posiblemente, estas bacterias están adaptadas a los contaminantes causantes del problema y por tanto poseen estrategias biológicas que les permite actuar sobre los mismos, siendo estos aspectos objeto de estudio a considerar, que podrían contribuir en el futuro a optimizar el proceso de biorremediación. Además, la presencia de bacterias con aspecto morfológico diferente indica la existencia de una comunidad bacteriana suficientemente diversa que podría interactuar con los contaminantes favoreciendo muy positivamente el proceso de limpieza.

5.5.3. Estudio edafológico

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis químicos, se seleccionaron para el estudio agronómico las dos muestras más relevantes como ejemplo de los materiales candidatos a realizar un tratamiento de biorremediación (L03-1 y L1-2).

En ambos casos, los análisis de caracterización edáfica/agronómica revelan que nos encontramos ante un suelo pobre con poca materia orgánica y muy rico en magnesio.



Concretamente la muestra L03-1 correspondería a un suelo de terreno medio, muy alcalino y no salino, pobre en materia orgánica, nitrógeno, sodio y fósforo asimilable. Se encuentra una relación normal en el parámetro C/N, así como en el contenido de Carbonatos pero unas concentraciones altas de magnesio y calcio que pueden empobrecer el suelo desde un punto de vista agronómico por un exceso de estos elementos.

Por otro lado la muestra L1-2 responde igualmente a un suelo muy alcalino y no salino con un porcentaje en materia orgánica inferior al de la muestra L03-1, pero con una relación C/N similar. Comparativamente tiene una concentración de potasio muy inferior, menos magnesio y una cantidad de carbonatos, así como de calcio y sulfatos superior a la otra muestra. Se trataría de un suelo aún más empobrecido que el anterior, por lo que en el caso de recurrir a un tratamiento biológico para la eliminación de hidrocarburos sería muy recomendable la adición de un fertilizante adecuado.

Tabla 31: Resultados análisis agronómico completo de las muestras L03-1 y L1-2.

Fuente: Elaboración propia.

PARÁMETROS	RESULTADOS MUESTRA L03-1	RESULTADOS MUESTRA L1-2	UNIDADES
LIMO	< 14	24	g/100 g suelo
ARENA	> 84	33	g/100 g suelo
ARCILLA	< 6	>40	g/100 g suelo
TEXTURA	ARENOSO-FRANCA	ARCILLOSA	
pH (1/2,5 suelo/agua)	8,8	8,6	upH
CONDUCTIVIDAD (1/5 en agua)	0,13	0,19	dS/m
MATERIA ORGÁNICA	1,22	0,52	% P/P
NITRÓGENO TOTAL	<0,036	<0,036	g N/100g suelo
RELACIÓN C/N	>13,3	>13,3	-
CARBONATOS TOTALES	3,38	27,07	g de CaCO ₃ /100g suelo
CALIZA ACTIVA (si carbonatos > 10 %)	9,9		g de CaCO ₃ /100g suelo
FÓSFORO ASIMILABLE (M.Olsen)	<4	<4	mg de P/kg suelo
POTASIO Extraído con AcNH₄	145	<50	mg de K/kg suelo
MAGNESIO Extraído con AcNH₄	>275	194	mg de Mg/kg suelo
CALCIO Extraído con AcNH₄	6590	3200	mg de Ca/kg suelo
SODIO Extraído con AcNH₄	75	51	mg de Na/kg suelo



5.5.4. Análisis estadístico

En la se muestran los resultados del análisis estadístico realizado sobre los datos de concentraciones de TPH disponibles en estudios previos.

Tabla 32: Resultados del análisis estadístico univariante de las concentraciones de TPH.

Fuente: Elaboración propia.

Estadísticos	
	TPH
N	96
Media	1676,68
Mediana	40,00
Moda	40,00
Desviación estándar	4508,37
Asimetría	3,148
Error estándar de asimetría	,246
Curtosis	9,54
Error estándar de curtosis	,488
Mínimo	3,90
Máximo	23600,00

A la vista de los resultados, se observa una gran diferencia entre los valores de la media y la mediana. Esto indica una gran variabilidad de los datos, hecho que también se comprueba si se determina el coeficiente de variación, que toma un valor de 268,89 (sigue superando el valor de 200 que se planteaba como límite para evitar problemas con el krigado pero es más bajo que en el caso del arsénico). Por otro lado, el valor de la desviación estándar es muy alto, lo que refuerza el hecho de la alta variabilidad.

El valor de la moda indica que el dato que más veces se repite es 40 ppm. Esto se debe a que el límite de detección ha sido sustituido por el valor del mismo, 40 ppm, ya que de esta forma se obtienen resultados más conservadores, suponiendo la mayor concentración posible.

El valor de asimetría es positivo, lo que indica que los valores más pequeños son los que se repiten con mayor frecuencia, así como el grado de apuntamiento que nos determina el valor positivo de la curtosis. Este hecho se puede comprobar gráficamente en la FIGURA donde se representa el histograma de frecuencias.

La distribución de los datos muestra una distribución logarítmico-normal debido a la existencia de valores anómalos. Si observamos el valor máximo de la serie de datos, toma un valor de 23.600 ppm, el cual difiere enormemente del valor de la mediana, con un valor de 40 ppm.

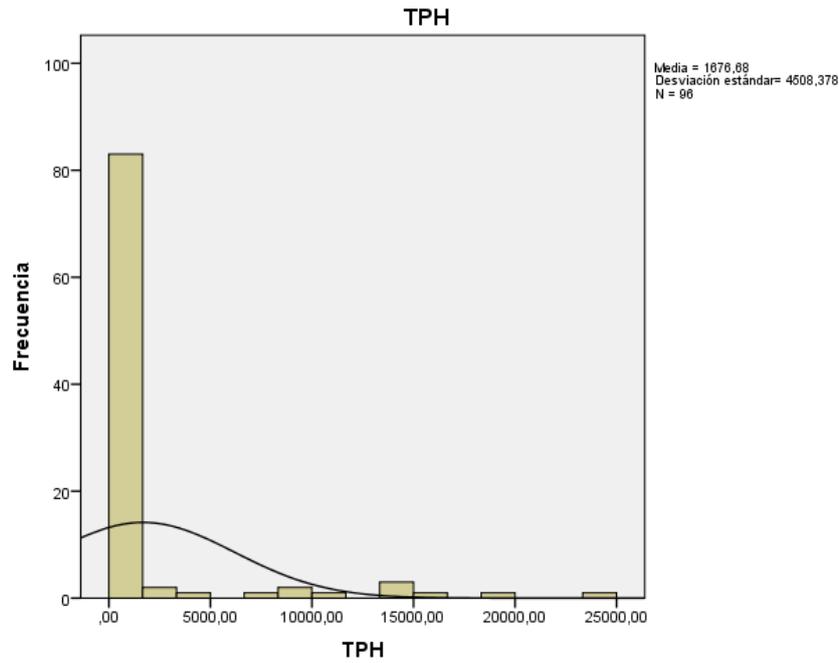


Ilustración 46: Histograma de frecuencias de las concentraciones de TPH.

Fuente: Elaboración propia.

5.5.5. Determinación del volumen afectado

5.5.5.1. Interpolación inverso de la distancia ponderada

Aplicando esta técnica a los datos disponibles de concentraciones de TPH a través del software ArcMap se ha obtenido la estimación que se puede ver representada en la Ilustración 47.

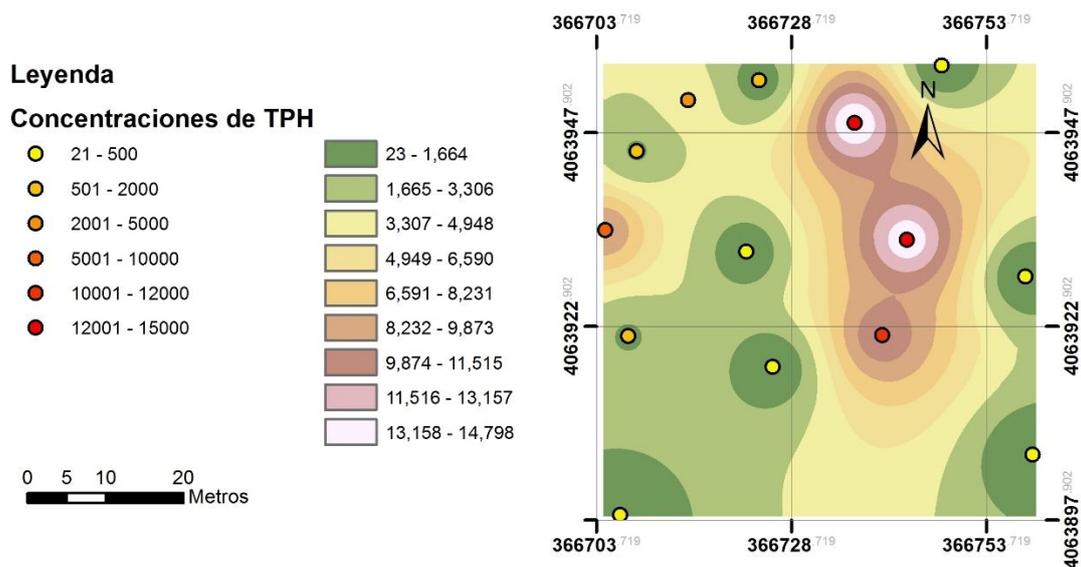


Ilustración 47: Resultado obtenido tras la interpolación inverso de la distancia ponderada.

Fuente: Elaboración propia.



Si se observa el comportamiento de la simulación, se puede identificar el típico efecto hoyo característico de este método, ya que al emplear datos con concentraciones tan dispares se generan aureolas en torno a los valores de mayor concentración.

Se ha determinado el área de la estimación que supera el NGR (40 ppm) y valorando una profundidad media de la afección de dos metros en función de los datos obtenidos, se ha determinado un volumen de afección de 6490 metros cúbicos.

5.5.5.2. Método geoestadístico

5.5.5.2.1. Variografía

Con el objetivo de determinar el volumen de suelo afectado por TPH mediante el krigado ordinario a través del software ArcGis ha sido necesario agrupar las concentraciones de arsénico en función de las cotas a las que han sido recogidas las muestras.

Tal y como se menciona en el apartado de metodología del krigado ordinario, se han obtenido tres perfiles diferentes. Por tanto, se ha realizado el estudio variográfico para cada grupo de muestras.

El variograma experimental de las muestras que se encuentran en la cota 20 se puede observar en la Ilustración 48, así como el ajuste del modelo a dicho variograma experimental en la Ilustración 49.

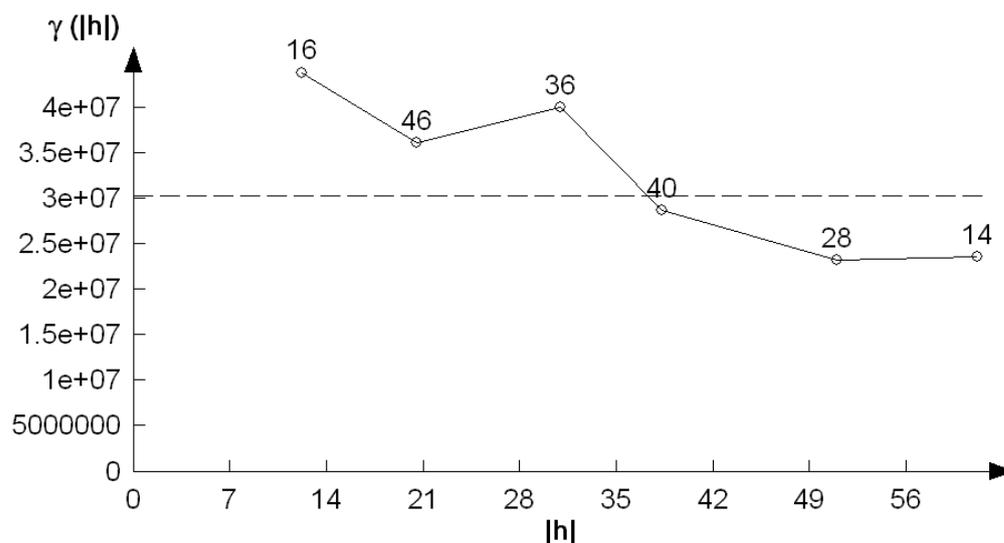


Ilustración 48: Variograma experimental de las concentraciones de TPH.
Fuente: Elaboración propia.

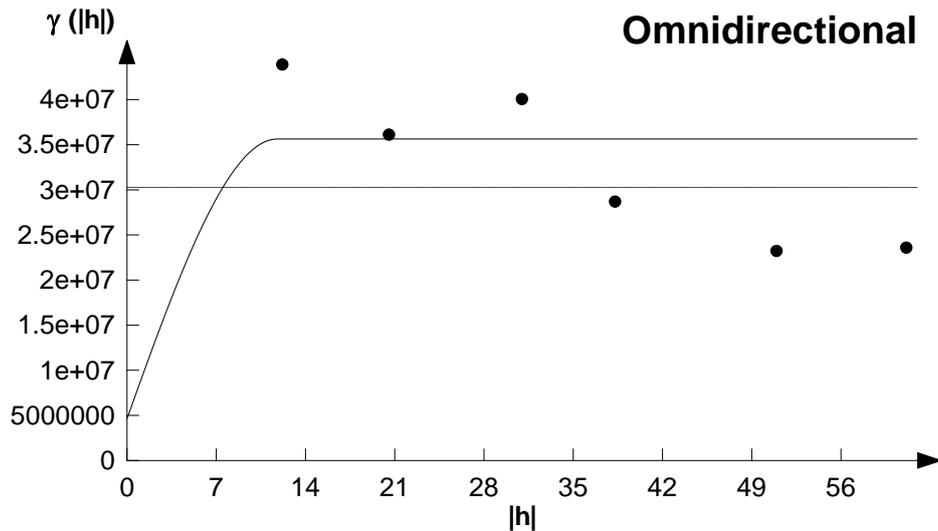


Ilustración 49: Modelo del variograma de las concentraciones de TPH.

Fuente: Elaboración propia.

Los valores que representan este modelo de variograma esférico son los siguientes:

Efecto pepita: 4648970

Alcance: 11,78 m

Meseta: 35000000

IGF: 1,0e-01

En la línea de las descripciones realizadas a los variogramas de las concentraciones de arsénico, en este caso se vuelven a observar valores muy elevados de la meseta y la pepita, mostrando una alta variabilidad. Sin embargo, el modelo del variograma es el que ha obtenido el índice IGF más elevado, es decir, el mejor modelado desde el punto de vista de la adaptación del modelo al variograma experimental ha sido en este caso.

5.5.5.2.2. Krigeado ordinario

De forma idéntica a la llevada a cabo en el caso de la afección por arsénico, se ha realizado un krigeado ordinario a los datos superficiales de las concentraciones de TPH.

Se ha obtenido el área correspondiente al suelo con concentraciones superiores al NGR (50 ppm) y se ha determinado un volumen de afección de 6490 metros cúbicos, teniendo en cuenta que la profundidad máxima de la afección es de dos metros.

Si comparamos este volumen con el determinado mediante el método IDW, se puede observar que es el mismo volumen. Esto se debe a que ambas interpolación determinan que en esta zona de afección se supera el NGR en toda la superficie.

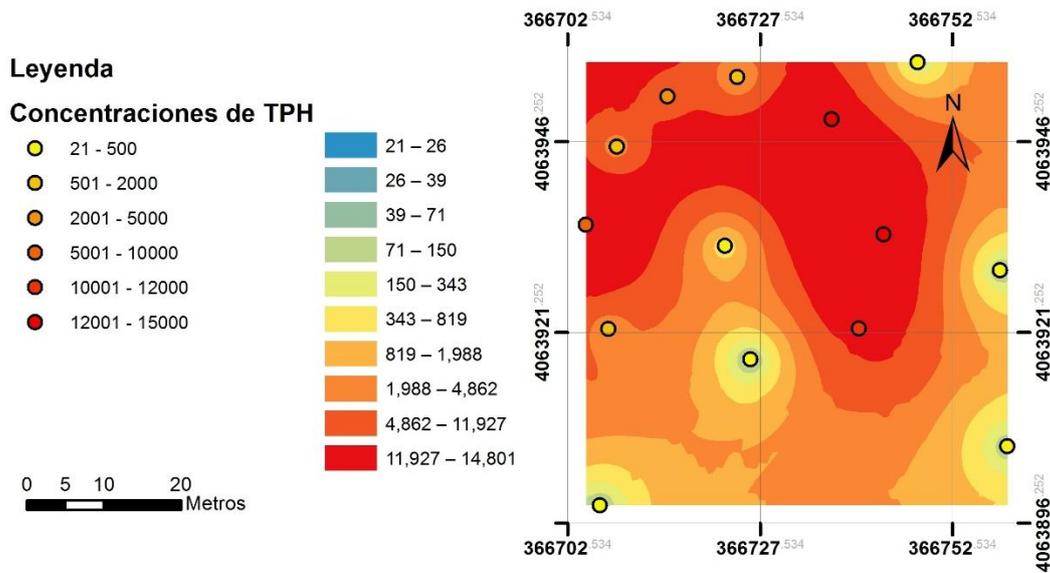


Ilustración 50: Resultado de la aplicación del kriging ordinario a los datos de concentraciones de TPH.

Fuente: Elaboración propia.

5.6. Estudios de viabilidad de remediación

Tras la obtención de los resultados, se plantearán dos técnicas de remediación ampliamente conocidas como opciones de ejecución. Se valorará cada una de ellas en función de las características de los suelos que se han determinado, y se estimará su coste de aplicación en función del volumen estimado.

5.6.1. Tratamiento de los suelos afectados por arsénico: Lavado de suelos

A partir de las dos campañas de muestreo llevadas a cabo se han tomado 12 muestras para evaluar su contenido en arsénico y otros siete elementos. En función de las concentraciones más elevadas, se han seleccionado cuatro muestras para valorar el tratamiento de descontaminación.

En la zona de antorcha y tanques se ha tomado la muestra L02-1, siendo un material de relleno superficial.

En la zona de producción se ha tomado la muestra L2-1, muestra superficial de material de relleno.

En la zona de producción se han tomado dos muestras, L4-1 y L4-2, ambas recogidas en la misma calicata siendo la primera superficial y la segunda recogida en profundidad. La primera consta de materiales de relleno, mientras que la segunda corresponde con un material margo-arcilloso.



Desde un punto de vista granulométrico, la muestra L4-1 es arenosa, la muestra L2-1 presenta una proporción similar de arenas y limo + arcillas, mientras que las muestras L4-2 y L02-1 son principalmente limo-arcillosas.

Las muestras L4-1, L4-2 y L02-1 presentan un enriquecimiento en arsénico en la fracción más fina (limo + arcilla), mientras que la muestra L2-1 tiene un comportamiento más o menos uniforme en todas las fracciones granulométricas.

Respecto a la biodisponibilidad del arsénico, las muestras L2-1 y L4-1 presentan un nivel de biodisponibilidad intermedio, mientras que la L4-2 posee un nivel algo más alto. Sin embargo, la muestra L02-1 se diferencia mucho en su comportamiento de las demás muestras, ya que presenta una biodisponibilidad nula, y es la única muestra en la que no hay As(III), por lo que el origen de este contaminante en esta muestra es diferente al de las otras. Las proporciones de As biodisponible son variadas, a excepción de la zona de producción donde son moderadas sobretodo en superficie por lo que este hecho mejora las perspectivas de cara a una actualización del análisis de riesgos.

En base a todo lo expuesto, se plantea la técnica de lavado de suelos como opción de tratamiento. Esta técnica permite la separación granulométrica del material para el tratamiento de las fracciones más finas donde se concentran principalmente los contaminantes.

En este caso, existe gran variedad en la distribución de los repartos granulométricos, por lo que los resultados no son concluyentes, sin embargo, hay muestras con resultados favorables a un mero cribado como es el caso de L4-1. La decisión sobre la viabilidad de esta tecnología no depende tanto de un número adicional de ensayos de viabilidad adicionales, como del total de distintas tipologías de suelo en las que se pueda agrupar toda la zona afectada y el volumen de cada una de ellas.

Con el objetivo de valorar el coste económico a grandes rasgos que pueda llegar a suponer la aplicación de la técnica de lavado de suelos se han consultado diversas fuentes (algunas de ellas: Instituto Superior de Medioambiente (ISM), Proyecto LIFE I+DARTS) y se ha determinado un coste promedio de 150€ por metro cúbico tratado.

El volumen de afección por arsénico ha sido determinado por dos métodos diferentes, obteniendo los siguientes resultados: 11872 (RecMin) y 16583 (Krigado ordinario) metros cúbicos.

Por tanto, valorando que el cálculo del volumen de afección se ha determinado de la forma más conservadora (se ha determinado el volumen de suelo cuya concentración supera el NGR) se valora un coste entre 1,8 M€ y 2,5 M€ aproximadamente.



5.6.2. Tratamiento de los suelos afectados por hidrocarburos: Biopilas

A partir de las dos campañas de muestreo llevadas a cabo se han tomado 6 muestras para evaluar su contenido en hidrocarburos totales del petróleo (TPH). En función de las concentraciones más elevadas, se han seleccionado cuatro para valorar el tratamiento de descontaminación.

En la zona de tanques se ha tomado la muestra superficial L03-1, correspondiente a materiales de relleno en el borde de un antiguo tanque.

En la zona de producción se ha tomado la muestra superficial L1-2, correspondiente a materiales de relleno.

Desde el punto de vista químico, la muestra L03-1 muestra una biodegradación moderada y se corresponde con un destilado medio del petróleo. Sin embargo, en la muestra L1-2 se encuentran hidrocarburos muy degradados, con fracciones pesadas abundantes. No obstante, se trata del mismo producto con la única diferencia del nivel de degradación.

Desde el punto de vista microbiológico, las seis muestras analizadas tienen valores dentro de lo habitual en un suelo sin fertilizar. No existe aparentemente ningún fenómeno de toxicidad acusada para los microorganismos en las muestras.

Desde el punto de vista edafológico, son terrenos muy alcalinos, con gran escasez de nutrientes y materia orgánica, muy diferentes en cuanto a textura (arenosa la muestra L03-1 y bastante más arcillosa la muestra L1-2).

En base a todo lo expuesto, se plantea la técnica de biopilas como opción de tratamiento. Esta técnica se basa en la estimulación de las bacterias presentes de forma natural para favorecer la degradación in situ de los contaminantes orgánicos a la vez que se remueve el suelo para airearlo y favorecer los procesos de bioreducción.

La zona del tanque de mayor tamaño presenta unas características favorables para una biorremediación. La afección por hidrocarburos es en general en todo el emplazamiento poco relevante y tiene a disminuir por la atenuación natural, por lo que sería relativamente sencillo efectuar una mezcla de suelos afectados por estos componentes y efectuar un tratamiento biológico de bajo coste para acelerar el proceso.

Siguiendo la metodología llevada a cabo en el estudio de viabilidad de la técnica de lavado de suelos, se ha obtenido un coste promedio del tratamiento de biopilas de 100€ por metro cúbico tratado.

El volumen de afección por TPH ha sido determinado por dos métodos diferentes, obteniendo como resultado 6490 metros cúbicos en ambos casos.



Por tanto, valorando que el cálculo del volumen de afección se ha determinado de la forma más conservadora (se ha determinado el volumen de suelo cuya concentración supera el NGR) se valora un coste entre 0,65 M€ aproximadamente.



6. Conclusiones y recomendaciones

El presente estudio, a través del análisis de informes anteriores, y un muestreo adicional de actualización de estado de los contaminantes, ha permitido matizar y enfatizar alguno de los aspectos más importantes sobre el conocimiento que actual de la parcela.

En general, los niveles de contaminación encontrados son levemente menores a los existentes en 2008, habiendo actuado obviamente algunos procesos de atenuación natural desde entonces hasta ahora.

Se han contrastado los datos existentes y se ha determinado el volumen de afección por arsénico e hidrocarburos, sin embargo, se han detectado algunas zonas con contaminación concurrente en algunas zonas de la parcela que no han sido tratadas en este proyecto debido a la poca cantidad de datos disponibles en esa zona.

El cálculo de volúmenes se ha llevado a cabo de la forma más conservadora posible, ya que se ha valorado como terreno contaminado aquel que supere los valores de referencia para As y TPH. Esta decisión ha sido tomada en base a posibles usos futuros, habiéndose aprobado un plan parcial de ordenación urbana que prevé permitir un uso residencial en parcela.

Se ha concluido que el 90% del volumen de estudio afectado por arsénico tiene concentraciones superiores al NGR, mientras que en el volumen de estudio en la zona de afección por TPH se ha determinado que el 100% del volumen supera las concentraciones de referencia.

Sin embargo, es necesario llevar a cabo una evaluación de riesgos que tenga en cuenta la nueva información recogida y la recopilación de todos los datos anteriores, ya que puede determinarse la concentración admisible en el emplazamiento, lo que podría disminuir el volumen afectado a tratar.

Respecto a las técnicas de descontaminación, se han planteado dos técnicas diferentes:

La aplicación de lavado de suelos para el tratamiento de la afección de arsénico sería de utilidad si se realiza un estudio que determine las distintas tipologías de suelo afectado y el volumen de cada una de ellas. Se ha estimado un coste en base a los resultados obtenidos en este trabajo, el cual oscilaría entre 1,8 y 2,5 millones de euros.

La técnica de bioremediación mediante biopilas sería relativamente sencilla de efectuar, aunque sería necesario un ensayo piloto para determinar la dosis y naturaleza de los aditivos a emplear (fertilizantes principalmente). El coste de esta técnica sería mucho menor respecto a la expuesta anteriormente, en torno 0,65 millones de euros.



Por otro lado, aunque la motivación del proyecto se ha centrado en la afección por As e hidrocarburos, se han detectado altas concentraciones de Cr(VI) y PCBs, de obligado control según la normativa autonómica recientemente aprobado. Sin embargo, es necesario de un mayor número de muestras para poder valorar el grado de afección de estos compuestos.

Desde el punto de vista de las aguas, se han observado concentraciones significativas de As y TPH. Sin embargo, los datos existentes son muy pocos, por lo que el estado de las aguas subterráneas es completamente desconocido. Se recomienda realizar un seguimiento de las mismas para conocer su estado químico e incluirlo en la valoración de riesgos.

Como recomendación final se plantea llevar a cabo un muestreo de mayor envergadura a lo largo de toda la parcela en base a los datos ya conocidos. Un gasto adicional en la caracterización del emplazamiento, y el desarrollo de un análisis de riesgos redundará inevitablemente en un coste menor y en una mejor ejecución de la remediación del emplazamiento.



7. Bibliografía

- Ashbaugh, L.L., Carvacho, O.F., Brown, M.S., Chow, J.C., Watson, J.G., Magliano, K.C., 2003. Soil sample collection and analysis for the Fugitive Dust Characterization Study. *Atmos. Environ.* 37, 1163–1173. doi:10.1016/S1352-2310(02)01022-1
- Barnes, R., 2003. Variogram Tutorial. White Pap. 10, 1–23. doi:10.1016/0167-9473(91)90055-7
- Burtch, R., 2002. Lidar principles and applications. *Current* 1–13.
- Chakraborty, P., 2012. Histogram Equalization by Cumulative Frequency. *Sci. Res.* 2, 1–4.
- Cressie, N., 1988. Spatial prediction and ordinary kriging. *Math. Geol.* 20, 405–421. doi:10.1007/BF00892986
- ESRI, 2010. Geostatistical Analyst Tutorial. ESRI.
- Fatemi, M.N., Rahman, T., 2015. Regeneration of the Hazaribagh urban brownfield: An imperative for Dhaka's sustainable urban development. *Urbani Izziv* 26, 132–145. doi:10.5379/urbani-izziv-en-2015-26-02-004
- García, M., 2004. Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales. *Ecosistemas* 13, 78–86. doi:10.7818/582
- Goovaerts, P., 1999. Geostatistics for Natural Resources Evaluation. *J. Environ. Qual.* 28, 1044. doi:10.2134/jeq1999.00472425002800030046x
- Gray, J., 2015. Brownfield Sites [WWW Document]. *Natl. L. Use Database*.
- Gupta, V., 1999. SPSS for Beginners. Text 428.
- Hengl, T., 2009. A Practical guide to Geostatistical Mapping, Scientific and Technical Research series. doi:10.1016/0277-9390(86)90082-8
- Ifdc, Unido, 1998. Fertilizer Manual, Fertilizer Manual. doi:10.1007/978-94-017-1538-6
- Kelemen, R.D., 2010. Globalizing European Union environmental policy. *J. Eur. Public Policy* 17, 335–349. doi:10.1080/13501761003662065
- Lu, G.Y., Wong, D.W., 2008. An adaptive inverse-distance weighting spatial interpolation technique. *Comput. Geosci.* 34, 1044–1055. doi:10.1016/j.cageo.2007.07.010
- Matheron, G., 1963. Principles of geostatistics. *Econ. Geol.* 58, 1246–1266. doi:10.2113/gsecongeo.58.8.1246
- Myers, D.E., 2001. Practical Geostatistics 2000. *Technometrics* 43, 492–492. doi:10.1198/tech.2001.s52
- Pannatier, Y., 1996. VARIOWIN software for spatial data analysis in 2D. *Stat. Comput.*
- Ploner, A., 1999. The use of the variogram cloud in geostatistical modelling. *Environmetrics* 10, 413–437. doi:10.1002/(SICI)1099-095X(199907/08)10:4<413::AID-ENV365>3.0.CO;2-U
- Santamaría, M.S., Malla, M.S., 2008. Notas sobre el manejo del software geoestadístico Variowin . Parte II : modelado del variograma experimental. *Rev. del Inst. Investig. FIGMMG* 11, 47–89.
- Sheppard, M.I., 1993. Heavy Metals in the Environment. *J. Environ. Qual.* 22, 213. doi:10.2134/jeq1993.00472425002200010029x



- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* 133–164. doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tormoehlen, L.M., Tekulve, K.J., Nañagas, K.A., 2014. Hydrocarbon toxicity: A review. *Clin. Toxicol.* 52, 479–489. doi:10.3109/15563650.2014.923904
- Vanegas, H., 2014. Modelo de restauración de áreas degradadas por minería en El Bagre, Antioquia. Tesis.
- Zodape, S.T., Kawarkhe, V.J., Patolia, J.S., Warade, a D., 2008. Effect of liquid seaweed fertilizer on yield and quality of okra (*Abelmoschus esculentus* L.). *J. Sci. Ind. Res.* 67, 1115–1117.