



**EPS**

Escola Politècnica  
Superior

## Projecte/Treball Fi de Carrera

**Estudi:** Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

**Títol:** Avaluació de la tècnica de fitoextracció per a la reducció de concentracions de metalls pesants en sols contaminats per la indústria minera

**Document:** Memòria

**Alumne:** Ester Valiente Valencia

**Director/Tutor:** Dr. Giovanni Pardini

**Departament:** Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària

**Àrea:** Edafologia i Química Agrícola

**Convocatòria** (mes/any): 09/09

En aquest apartat voldria agrair a totes aquelles persones que han fet possible aquest projecte amb la seva col·laboració.

Al Dr. Giovanni Pardini, tutor d'aquest projecte, i a la Dra Eva Margui, directora d'aquest projecte, pel seu suport constant i dedicació.

Al Sr Emili Rams, de l'ajuntament d'Anglès per permetre'ns realitzar aquest projecte.

A la Dra. Farners Corrales de l'Àrea d'Enginyeria Química de l'Escola Politècnica Superior, a la Dra Mònica Iglesias de l'Àrea de Química Analítica i Ambiental de la Facultat de Ciències i al "Laboratory of X-ray analytical applications (LARX)" de l'Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" (CSIC).

## Agraïments

1. Introducció	
1.1. La contaminació	1
1.2. El sòl	3
1.2.1. Cicle d'un contaminant en un medi edàfic	3
1.2.2. Sòls contaminats	4
1.2.3. Contaminants metàl·lics en el sòl	4
1.2.4. Propietats del sòl que regulen la contaminació	6
1.2.5. Tolerància als metalls per part dels vegetals	7
1.3. La Mineria	9
1.3.1 Problemàtica de la mineria	10
2. Antecedents	13
2.1. Antecedents publicats	13
2.2. Sanejament de sòls contaminats	13
2.2.1. Tècniques de contenció	13
2.2.2. Tècniques descontaminants	14
2.2.2.1. Tractaments tèrmics d'alta temperatura	15
2.2.2.2. Tractaments tèrmics de baixa temperatura	16
2.2.2.3. Tractaments físics	16
2.2.2.4. Tractaments químics	17
2.2.2.5. Tractaments biològics	17
2.2.2.6. Fitoremediació	18
2.3. Normativa sobre metalls pesants	19
2.3.1. Normativa sobre concentració de metalls pesants en sòls	19
2.3.2. Normativa sobre concentració de metalls pesants en vegetals de consum	21
2.3.3. Risc alimentari	23
3. Descripció de l'àrea d'estudi	25
3.1. Situació	25
3.2. Geologia	27
3.3. Climatologia	30

3.3.1. Temperatures .....	31
3.3.2. Precipitacions .....	32
4. Objectius .....	34
5. Metodologia	
5.1. Recollida de mostres .....	35
5.1.1. Recollida de mostres de sòls .....	35
5.1.2. Recollida de mostres de plantes .....	40
5.1.3. Estudi fitoextractiu amb <i>Helianthus annuus</i> .....	41
5.1.3.1. Fonaments .....	41
5.1.3.2. Identificació de la zona de plantació .....	42
5.1.3.3. Creació de parcel·les i plantació de llavors .....	43
5.1.3.4. Selecció d'una planta de control en la zona d'estudi ..	47
5.1.3.5. Control de la humitat dels sòls .....	47
5.2. Tècniques analítiques utilitzades .....	47
5.2.1. Espectroscòpia d'absorció atòmica de flama .....	47
5.2.1.1. Fonament de la tècnica .....	47
5.2.1.2. Instrumentació .....	48
5.2.1.3. Preparació de l'espectròmetre .....	48
5.2.2. Espectroscòpia d'emissió de plasma acoblat per inducció .....	50
5.2.2.1. Fonament de la tècnica .....	50
5.2.2.2. Instrumentació .....	52
5.2.2.3. Paràmetres de l'anàlisi .....	52
5.2.3. Fluorescència de raigs X .....	53
5.2.3.1. Fonament de la tècnica .....	53
5.2.3.2. Instrumentació .....	53
5.2.3.3. Paràmetres de l'anàlisi .....	54
5.3. Procediments aplicats a les mostres de sòls .....	55
5.3.1. Caracterització físico-química dels sòls .....	55
5.3.1.1. Textura .....	55
5.3.1.2. pH .....	57
5.3.1.3. Conductivitat .....	59
5.3.1.4. Matèria orgànica .....	60

5.3.2. Determinació del contingut total de metalls .....	62
5.3.3. Determinació de la mobilitat i disponibilitat dels metalls .....	63
5.3.3.1. Extracció seqüencial .....	63
5.3.3.2. Extracció simple .....	65
5.4. Procediments aplicats a les mostres de plantes .....	65
5.4.1. Determinació del contingut total de metalls .....	65
5.4.2. Deposició aèria de metalls .....	66
5.4.3. Distribució dels metalls .....	67
5.4.4. Paràmetres de creixement .....	68
5.4.4.1. Percentatge de germinació .....	68
5.4.4.2. Percentatge de mortalitat .....	69
5.4.4.3. Paràmetres morfològics dels gira-sols .....	69
5.4.4.4. Coeficient de fitoextracció .....	69
5.4.4.5. Coeficient d'absorció relativa .....	70
6. Resultats	
6.1. Estudi dels sòls .....	71
6.1.1. Caracterització físico-química dels sòls .....	71
6.1.2. Concentració de metall en sòls .....	73
6.1.3. Relació entre metalls en els diferents sòls .....	75
6.1.4. Compliment de la normativa de sòls .....	76
6.1.5. Determinació de la mobilitat i disponibilitat dels metalls .....	82
6.1.5.1. Extracció seqüencial .....	82
6.1.5.2. Extracció simple .....	85
6.2. Estudi de les plantes .....	86
6.2.1. Concentració de metalls en plantes .....	86
6.2.2. Compliment de la normativa europea de metalls pesants en aliments .....	87
6.2.3. Distribució dels metalls en els teixits de les plantes .....	88
6.2.4. Comparació del metall extret amb DTPA amb la concentració de la planta .....	90
6.2.5. Comparació metall biodisponible per les plantes amb metall total sòl .....	91
6.3. Estudi fitoextractiu .....	93

6.3.1	Percentatge de germinació .....	93
6.3.2	Concentració de metalls en els gira-sols .....	93
6.3.3	Deposició aèria de metalls en gira-sol i graminàcea .....	95
6.3.4	Comparació de la concentració de metalls en gira-sol i graminàcia .....	96
6.3.5	Relació dels metalls en gira-sols i graminàcia .....	98
6.3.6	Percentatge de mortalitat .....	99
6.3.7	Paràmetres morfològics observats en els gira-sols .....	100
6.3.8	Distribució dels metalls en els teixits dels gira-sols .....	105
7.	Pressupost .....	108
8.	Planificació .....	110
9.	Conclusions .....	112
10.	Bibliografia .....	114

#### Annex

- I. Llistats de figures i taules
- II. Articles publicats

L'exploració minera, especialment la mineria metàl·lica, ha estat sempre associada a riscos de contaminació ambiental de sòls, aigües i vegetació, originats per l'activitat extractiva, les operacions de concentració dels minerals i pels emplaçaments de residus miners sense una gestió adequada. En molts casos els residus miners s'abocaven directament a rius i rierols o s'acumulaven en piles pròximes a centres habitats i activitats agrícoles.

Avui en dia, les noves normatives europees i nacionals tenen en compte aquestes qüestions i amb l'obertura d'una nova explotació minera es requereix, entre d'altres coses, una fase d'exploració i una activitat extractiva respectuosa amb el medi ambient, un pla de restauració al final del període d'explotació i un aval bancari que cobreixi les despeses del programa de restauració.

Tanmateix, encara existeixen a tota Europa antigues explotacions mineres, abandonades al voltant dels anys vuitanta. Aquestes instal·lacions en estat ruïnós, la majoria sense cap tipus de gestió per part dels propietaris o d'administracions públiques, mostren acumulacions de residus miners amb altes concentracions de metalls pesants que es difonen en l'ambient amb el consegüent resultat de contaminació de sòls i aigües.

A la localitat d'Osor (La Selva, Girona) existeix una situació semblant. La societat Minersa va explotar les mines de Blenda (ZnS) i Galena (PbS), eliminant els residus durant moltes dècades a través de la riera d'Osor. Degut a la prohibició de continuar amb aquesta pràctica, els residus es van acumular en un emplaçament al costat de la carretera G-542 (Anglès-Osor) durant els últims dos anys d'activitat de la mina (1977-1979). Actualment en aquest emplaçament encara queden uns 150.000 m<sup>3</sup> sense cap tipus de gestió.

Donats aquests fets, es pot sospitar que els sòls al voltant de les mines d'Osor i la riera d'Osor poden contenir concentracions d'aquests residus en major o menor quantitat.

Sorgeix doncs la necessitat de conèixer l'estat d'aquests sòls pel que es fa necessari caracteritzar-los i determinar-ne les concentracions totals i biodisponibles de metalls pesants. Els metalls pesants analitzats en aquest emplaçament seran el plom i zenc, donada la producció de blenda i galena, i el cadmi, com a subproducte associat a aquest tipus d'indústries mineres.

Donada la possible presència de quantitats elevades de metalls pesants en aquests sòls es decideix avaluar una tècnica de remediació de sòls lleugera com la fitoextracció. La fitoextracció es basa en l'ús de plantes bioacumuladores que absorbeixen metalls del sòl. Aquesta tècnica permet una descontaminació del sòl no agressiva i de baix cost però requereix un tractament de llarga durada.

Per aquest fet es seleccionen dos sòls altament contaminats i s'experimenta a nivell de camp la fitoextracció, utilitzant el gira-sol (*Heliantus annuus*) com a planta bioacumuladora, analitzant-ne la concentració dels tres metalls en diferents èpoques de creixement de les plantes per a avaluar-ne la capacitat de bioacumulació. La utilització del gira-sol en aquest projecte es deu a que són pocs els estudis que s'han dut a terme utilitzant el gira-sol com a planta bioacumuladora en comparació amb estudis relacionats amb altres plantes bioacumuladores com la mostassa, l'enciam, etc.

En aquests sòls també s'analitzen altres plantes, que creixen espontàniament a la zona o que són cultivades en les zones agrícoles, per determinar-ne el comportament i absorció dels metalls presents en el sòl.

Els resultats obtinguts d'aquests sòls han permès determinar els nivells de contaminació per metalls pesants en sòls agrícoles i naturals de la zona minera sobre la base de les normatives vigents i conèixer les fases biodisponibles d'aquests metalls que serien susceptibles de ser adsorbides per plantes naturals i comestibles.

Pel que fa a les plantes analitzades s'ha pogut determinar les concentracions de metalls pesants i, en el cas de plantes de consum, determinar el compliment de les normatives vigents. El coneixement de les concentracions de metalls en aquestes plantes ha permès relacionar-les amb les concentracions biodisponibles obtingudes en el sòl.

S'ha analitzat el desenvolupament i comportament del gira-sol com a planta bioacumuladora en sòls altament contaminats per metalls pesants, determinant-ne les concentracions de metalls presents en les plantes al llarg de l'estudi, comparant-ne el seu comportament amb una planta de creixement espontani en la zona com la *Festuca Rubra*, determinant la distribució d'aquests metalls en els teixits de la planta i finalment



per avaluar la viabilitat de la tècnica de fitoextracció com a tècnica de descontaminació per a reduir les concentracions de metalls en sòls procedents de la indústria minera.

Ester Valiente Valencia

1 de setembre de 2009

## 1.1. LA CONTAMINACIÓ

La contaminació és una alteració perjudicial de les característiques físiques, químiques i biològiques del medi. (Porta Casanellas, 1987)

Donada la varietat de contaminants existents, la qual fa complexa la seva classificació, es solen agrupar segons la font contaminant, segons el medi receptor o segons el impacte ambiental ocasionat (Domènech, 1999).

A la taula següent es mostra la classificació segons la font contaminant:

*Taula 1. Classificació de contaminants segons la seva font.*

Font	Contaminant
Agricultura i ramaderia	Pesticides, CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , SH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Me (metall pesat), COV (compostos orgànics volàtils), purins
Generació d'electricitat	CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , UO <sub>x</sub> , PAH (hidrocarburs poliaromàtics), PS (partícules en suspensió), Me
Transports	HC (hidrocarburs), CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , PAH, PS, COV, dioxines, PAN, O <sub>3</sub> , Pb
Mineria	Me, PS, CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , UO <sub>x</sub> , CN <sup>-</sup> , aigües àcides
Metal·lúrgia	PS, Me, COV, aigües àcides, dissolvents
Indústria química i electrònica	COV, Me, CN <sup>-</sup> , dissolvents, DQO, CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , CFC, SH <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Tractament de residus	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , PS, dioxines, Me, COV, PCB (bifenils policlorats), DQO, PAH
Fonts naturals	HC, COV, CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , SH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> Cl, HCl

Un resum dels diferents efectes que ocasionen els contaminants i a quin medi impacten es mostra a continuació (Pierzynski *et al.*, 2005):

Taula 2. Classificació de contaminants, medi d'impacte i símptoma d'impacte

Contaminant	Exemples	Medi impactat			Síntoma de l'impacte
		Sòl	Aigua	Aire	
Nutrients	Nitrogen i Fòsfor en fertilitzants comercials, adobs, biosòlids, afluents de tractaments d'aigües residuals	X	X	X	Eutrofització, aigua de consum contaminada, amoni present a la troposfera
Pesticides	Insecticides, herbicides, fungicides, etc	X	X	X	Riscos ecològics, aigua de consum contaminada, perill per la salut humana
Productes químics orgànics perillosos	Fuels, dissolvents, compostos orgànics volàtils	X	X	X	Riscos ecològics, aigua de consum contaminada, salut humana
Acidificació	Pluja àcida	X	X	X	Degradació d'estructures, riscos ecològics
Salinitat o sodicitat	Aigua de rec salina o sòdica, intrusió salina	X	X		Disminució de la productivitat dels sòls, disminució de la qualitat de l'aigua
Elements a nivell de traça	Metalls pesants, elements que es presenten normalment als sòls i plantes en baixes concentracions	X	X		Perill per la salut humana, riscos ecològics
Sediments	Sòls erosionats en aigües superficials		X		Terbolesa, eutrofització
Partícules	Sutge, pols provinent de l'erosió pel vent, pols volcànica, cendres			X	Visibilitat, inhalació de partícules PM <sub>10</sub> (partícules de diàmetre ≤ 10µm) i PM <sub>25</sub> (partícules de diàmetre ≤ 25µm)
Gasos d'efecte hivernacle	Diòxid de carboni, metà, NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O			X	Canvi climàtic global

## 1.2. EL SÒL

El sòl és la part més superficial de la litosfera. Està constituït per una mescla variable de partícules minerals, matèria orgànica, aire i una dissolució aquosa. El sòl, format a través d'un conjunt de processos físics, químics i biològics sobre el medi rocós original, constitueix el suport material pel desenvolupament d'organismes vius (Domènech, 1995).

### 1.2.1. Cicle d'un contaminant en un medi edàfic

El sòl està compost majoritàriament d'una fase sòlida (el 50%), sent la fracció restant en fase fluida (el 25% d'aire i 25% d'aigua). En conseqüència, la mobilitat d'un contaminant en aquest medi pot ser molt restringida, depenent sempre de la porositat del sòl i de la forma del contaminant.

El mecanisme de transport del contaminant en el sòl es manifesta a la fase fluida, que és la que ocupa l'espai entre les partícules (porus) i que està constituïda per una fase gas (aire edàfic) i una altra líquida (dissolució del sòl). Normalment ambdues fases estan presents en proporcions similars.

Així, en els porus es produeix un transport de compostos volàtils per advecció, a causa de la existència de gradients de concentració. A més, es pot difondre el contaminant en ambdues fases a causa dels gradients de concentració.

Un altre mecanisme de transport de contaminants dins el medi edàfic és la dispersió. Aquest mecanisme és originat pel moviment de la dissolució percolant que s'estén en les tres dimensions del espai. El resultat d'aquest moviment és un flux de les zones més concentrades a les més diluïdes.

El contaminant pot patir processos químics que el transformin o degradin. Bàsicament aquests processos són els d'oxidació en les capes més superficials o de reducció en ambients anaerobis, associats a capes més profundes, i d'hidròlisi en sòls humits. A més, es donen transformacions químiques a causa dels microorganismes presents en elevada concentració i varietat.

Tant el contaminant primari com el secundari estaran repartits, segons afinitat, en les diferents fases del sòl:

- una part a la fase gasosa, la qual facilitarà la seva transferència a l'atmosfera
- a la dissolució del sòl, provocant la percolació a les aigües subterrànies,
- retinguda a la fase sòlida

La retenció del contaminant a la fase sòlida és la més important ja que aquesta fase és la més abundant en el medi. Aquest procés es realitza per adsorció o absorció del contaminant en el sòlid (Domènech, 1999).

### 1.2.2. Sòls contaminats

S'anomena sòl contaminat a una porció de terreny, superficial o subterrània, en que la qualitat ha estat alterada com a conseqüència de l'abocament, directe o indirecte, de residus o productes perillosos.

Els contaminants presents en un sòl poden produir els següents efectes (Orozco Barrenetxea, 2003):

- contaminació de les aigües subterrànies a través de lixiviats
- contaminació de les aigües superficials a través del vessament
- contaminació de l'aire per combustió, evaporació, sublimació o arrossegament pel vent
- enverinament per contacte directe
- enverinament a través de la cadena alimentària
- foc i explosions

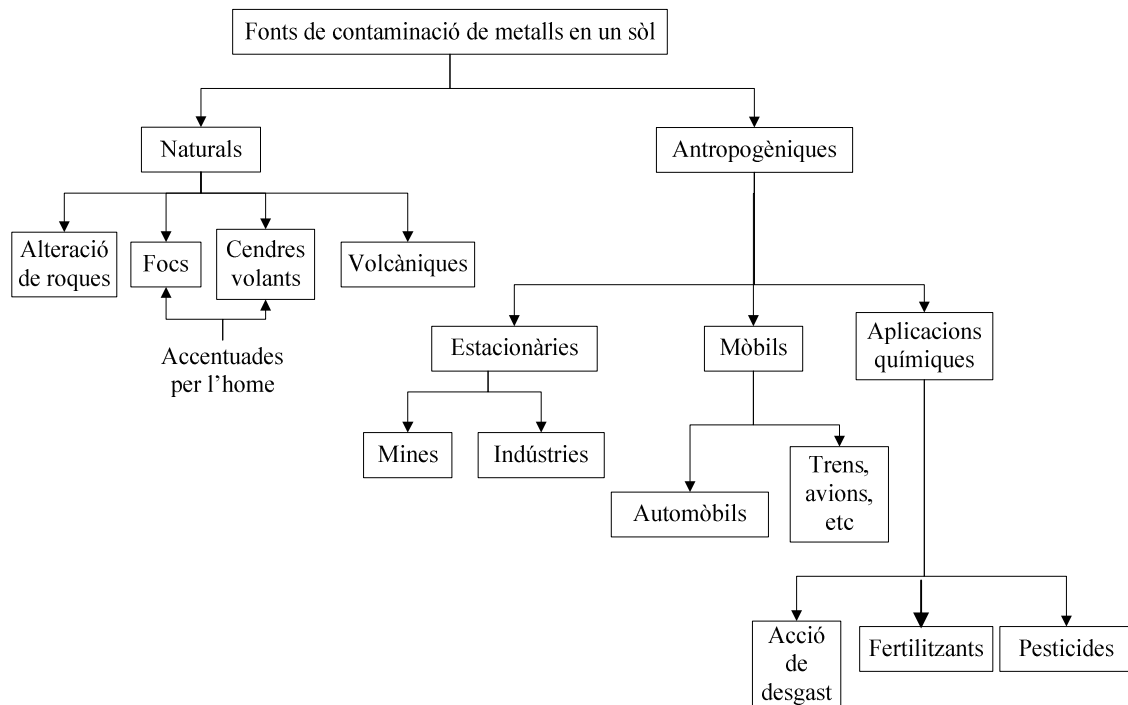
### 1.2.3. Contaminants metàl·lics en el sòl

Els sòls de jardí i de tipus agrícola solen tenir traces de certs metalls, coure, plom, níquel i zenc, absorbits a l'argila, matèria orgànica i òxids hidratats de ferro, alumini i manganès. Els nivells totals d'aquests metalls no acostumen a superar els 200-300mg/kg, per la qual cosa mai arriben a concentracions tòxiques (Bradshaw i McNeilly, 1985).

Es consideren metalls pesats elements com Ag, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Al, As, i Se. Aquests elements són presents en el medi natural, com a mínim a nivell

de traça. A més, alguns són necessaris per les plantes i animals com a nutrients essencials, com per exemple el Cu, Zn i Fe.

L'origen dels metalls pesats en els sòls pot ser natural, com els jaciments minerals o els volcans, o antropogènic, per l'aportació de fertilitzants o pesticides. A la figura 1 es mostren els diferents orígens de la contaminació per metalls pesants en els sòls (Ayala Carcedo i López Santiago, 1995):



**Figura 1.** Fonts de contaminació de metalls en un sòl

Les principals fonts d'aquests contaminants són abocaments industrials, activitats mineres, residus, pesticides, trànsit, etc. Els metalls abocats en major quantitat són Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, V, Mo, mentre que entre els minoritaris cal destacar: Cd, Hg i Sb, que són altament tòxics.

La concentració dels metalls en el sòl es veurà influenciada pels processos d'adsorció, intercanvi iònic, pH i les diferents reaccions en que puguin intervenir. Les tres vies principals de retenció de metalls pesants pel sòl són (Orozco Barrenetxea, 2003):

- processos d'adsorció en la superfície de partícules col·loïdals minerals o orgàniques
- formació de complexos amb les substàncies húmiques del sòl
- reacció de precipitació en forma de sals insolubles

#### 1.2.4. Propietats del sòl que regulen la contaminació

Les propietats químiques més importants que afecten al comportament i disponibilitat dels metalls en el sòl són les referents a l'adsorció de metalls de la fase líquida a la fase sòlida. Aquests processos controlen les concentracions de metalls iònics i complexats en la solució del sòl i tenen una gran influència sobre l'absorció per les arrels de les plantes.

- pH

En general, els metalls pesats són més mòbils sota condicions àcides, estant menys biodisponibles quan augmenta el pH.

- Matèria orgànica

La quantitat i qualitat de la matèria orgànica afecta al color del sòl, en l'estat d'agregació, capacitat de retenció de l'aigua, capacitat d'intercanvi catiònic i regulació del pH.

- Minerals a l'argila

De les fraccions del sòl (sorra, llims i argila), l'argila és la part més activa. Els minerals que la constitueixen procedeixen de les roques i tenen marcats efectes sobre les propietats físiques i químiques del sòl. La seva contribució es deu, bàsicament, a la seva àrea superficial i la densitat de càrrega negativa.

- Oxidació – reducció

Els equilibris redox estan controlats per l'activitat d'electrons lliures en l'aigua, que a la vegada venen definits pel potencial redox. A alts valors de potencial redox s'associen fenòmens oxidants, mentre que a baixos potencials es fan reductors.

La respiració de microorganismes, mesofauna i arrels de plantes consumeix gran quantitat d'oxigen. Si aquest és deficitari, predominen els organismes anaerobis i elements susceptibles es redueixen; és el cas de Mn, Hg, Fe, Cu i Mo.

Alguns metalls pesats poden ser afectats indirectament per les condicions reductores: quan els sulfats es redueixen a sulfits produeixen la precipitació dels metalls ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{MnS}$  i  $\text{ZnS}$ ).

- Canvi catiònic

Alguns metalls pesats existeixen com a cations de la solució del sòl. La seva absorció depèn de la densitat de càrrega negativa de la superfície col·loïdal.

- Adsorció específica

Inclou el bescanvi de metalls pesats així com el d'alguns anions amb cert lligams. Així cal citar l'adsorció de Zn pels òxids amorfs de Fe i Al. A més, existeixen altres processos com la coprecipitació, complexació orgànica i la selectivitat de certs adsorbents per diferents metalls (Ayala Carcedo i López Santiago, 1995)

### **1.2.5. Tolerància als metalls per part dels vegetals**

Les experiències de Prat (1934) van fer-li suposar que les plantes *Silene dioica* que creixien a les mines d'Austràlia eren producte de la selecció natural enfront d'un hàbitat amb un alt grau de toxicitat.

Bradshaw (1952) va mostrar que les plantes adultes d'*Agrostis tenuis* procedents d'una mina de plom creixien bé en aquell sòl contaminat. Si s'intentaven trasplantar altres plantes de la mateixa espècie però procedents de zones de cultiu, ràpidament patien clorosis i arribaven fins i tot a morir. També va constatar que les arrels de les plantes que creixien a la mina eren fortes i sanes, mentre que aquelles trasplantades el creixement de la seva arrel s'aturava després del trasplant. Els metalls pesats tenien un efecte marcat i immediat sobre el creixement radical de les plantes normals.

A la figura 2 es mostren els efectes del coure i zenc sobre el creixement de les arrels en certes plantes procedents de sòls miners, així com en plantes procedents de poblacions normals. Clarament, el creixement de l'arrel es veu molt més afectat en poblacions no mineres.



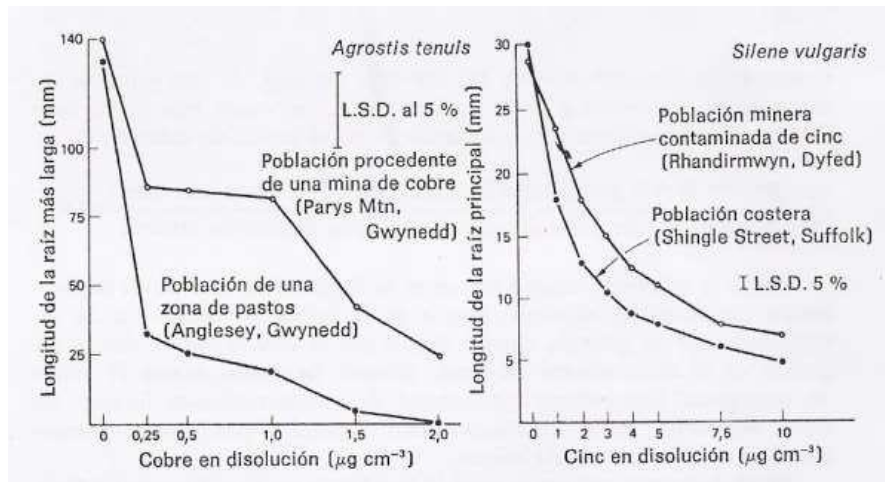


Figura 2. Efecte del coure i zinc en el creixement de l'arrel en plantes (Bradshaw i McNeilly, 1985).

La figura 3 mostra els índexs de tolerància en poblacions d'*Agrostis tenuis* no tolerants al coure procedents de zona de cultiu i de poblacions tolerants procedents d'una mina. Mentre que en poblacions normals la tolerància al coure és com a màxim del 30%, en una població procedent d'una mina pot arribar fins al 100%.

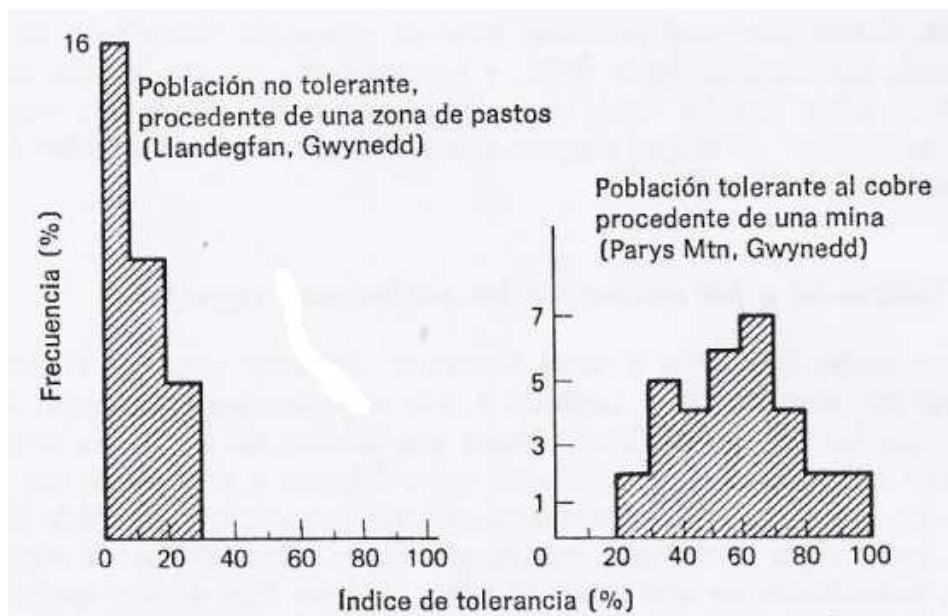


Figura 3. Índex de tolerància en plantes procedents de diferents sòls (Bradshaw i McNeilly, 1985).

La tolerància és un fenomen característic de poblacions dins d'una espècie, però no de tota l'espècie. La tolerància, a més, és específica de cada metall. No obstant, també s'han trobat poblacions que resisteixen més d'un metall, com plom i zinc que sovint es troben conjuntament als jaciments (Bradshaw i McNeilly, 1985).

La determinació d'espècies indicadores de gradients de concentració o característiques ambientals es basa en la investigació i l'experiència, així podem dir que segons la bibliografia existeixen una sèrie d'espècies indicadores de la presència de metalls pesants, que són: *Agrostis tenuis*, *Agrostis stolonifera*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra*, *Minuartia verna* i *Silene Vulgaris*, entre d'altres.

### 1.3. LA MINERIA

Certes zones del món on es registra la presència de menes metàl·liques properes a la superfície, no han estat explotades i els sòls contenen quantitats tòxiques de metalls pesats. Aquestes alteracions dels continguts naturals s'anomenen anomalies geoquímiques.

A Europa les mines metàl·liques han estat explotades des de fa molt de temps, algunes des de l'època romana. Estudis recents demostren que l'home neolític explotava les mines de coure al voltants del 4500aC a Austràlia, Bulgària, Espanya i, probablement Irlanda. Aquestes activitats eren a petita escala i en llocs molt determinats (Bradshaw i McNeilly, 1985).

Va ser a partir dels segles XVIII i XIX quan la vida econòmica, sobretot a Anglaterra, va patir una ràpida transformació estimulada per les guerres d'Europa i l'augment dels preus dels productes agrícoles. La invenció de la màquina de vapor per James Watt al 1769 i la seva aplicació al desguàs de mines i accionament de maquinària, la descoberta de la dinamita per la fragmentació de roques i l'aplicació d'importants enginyers mecànics van fer que la mineria progressés espectacularment (Ayala Carcedo, 1996).

El segle XIX i primer terç del XX va ser l'època daurada de l'exportació espanyola tant en mineria metàl·lica (especialment plom, coure, ferro i mercuri) com l'energètica (carbó). La necessitat de metalls va ser progressiva, en funció de les transformacions que s'anaven produint a l'economia internacional. El consum de plom, per exemple, es va ampliar lligat a al desenvolupament de l'urbanització (canonades, tubs, pintures, etc.)

i a processos industrials (amalgama en la fundició de coure i plata) (Pérez de Perceval Verde *et al.*, 2006).

A Catalunya, després de la crisi del 1929, que va provocar una davallada del preu del plom i el tancament de moltes mines, es dugueren a terme nombroses explotacions de jaciments metàl·lics, moltes de les quals van tancar momentàniament durant la guerra civil i es reactivaren en el període comprès entre les dècades dels anys 50 i 70. D'aquest període destaquen les mines d'Osor, les quals van arribar a tenir més de 400 treballadors. A finals del s.XIX, solament s'hi explotaven la galena (PbS) i la blenda (ZnS), i la fluorita (CaF<sub>2</sub>) era ganga, però al segle XX es va passar a explotar la fluorita a causa del seu aprofitament industrial arreu del món, especialment per a la construcció de xemeneies per a centrals tèrmiques.

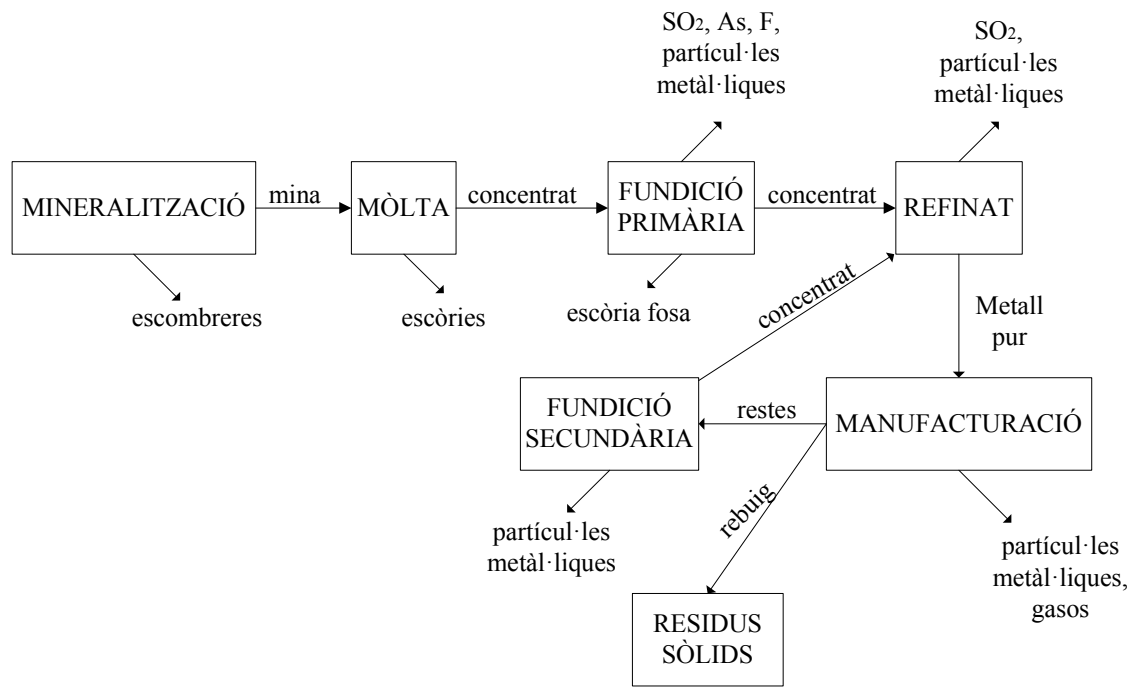
En l'actualitat a Catalunya no hi ha cap mina metàl·lica en explotació (Mitjà i Sarvisé *et al.*, 2000).

### 1.3.1 Problemàtica de la mineria

La separació del mineral desitjat dels altres materials que l'acompanyaven en el jaciment representava sempre un problema i amb freqüència s'abocaven metalls menys importants, com el zenc que acompanya sovint al plom, en piles de residus juntament amb altres materials inerts. Això significa que els residus miners contenen una gran quantitat de metalls tòxics (Bradshaw i McNeilly, 1985).

A la figura 4 s'esquematitzen les fonts de contaminació del procés miner (Ayala Carcedo i López Santiago, 1995).

A la taula 3 es mostren els resultats de l'anàlisi d'alguns residus miners, comparats amb les quantitats presents en sòls normals. Els residus, no tan sols són altament concentrats en metalls tòxics, sinó que també contenen una quantitat molt petita de nitrogen i fòsfor, i una quantitat normal de potassi. A més, les partícules que formen aquests residus són bastant grans, del tipus sorra o grava, i contenen proporcions molt reduïdes de matèria orgànica.



**Figura 4.** Fonts de contaminació en metalls per mineria i processos industrials

**Taula 3.** Anàlisi química d'alguns residus miners procedents d'Anglaterra. Concentracions en pes de material sec, mg/kg.

Procedència	pH	Pb	Zn	Cu	N	P	K
Minera, Clwyd	7.3	14000	34000	625	164	97	1960
Y Fan, Powys	4.5	42400	6700	376	122	245	3400
Parys Mountain, Gwynedd	3.6	327	124	2060	88	141	2670
Goginan, Dyfed	5.4	16800	2700	134	140	103	458
Ecton, Staffordshire	7.2	29900	20200	15400	110	116	825
Snailbeach, Salop	7.2	20900	20500	25	100	110	1780
Darley, Derbyshire	7.3	6000	4600	80	32	93	1550
Sòl normal	4.5-6.5	2-200	10-300	100-200	200-2000	200-3000	500-3500

L'escàs nivell de nitrogen pot explicar-se degut a la gran mida de les partícules que permet un drenatge lliure, això unit a l'elevada solubilitat dels nitrats en aigües de filtratge. Els fosfats dels metalls pesats són pràcticament insolubles, i per això, la seva disponibilitat en aquests casos és molt baixa. En sòls no contaminats, la matèria orgànica actua com a reserva de substàncies nutritives, ja sigui en si mateixa o en

processos d'adsorció, també ajuda a retenir aigua. Donat que la seva presència és molt escassa o fins i tot nul·la en els residus de les mines, el sòl presenta una capacitat nutritiva i de retenció d'aigua molt escassa. La matèria orgànica pot també formar complexos estables amb els ions dels metalls pesats; en quantitat suficient pot fer que sòls tòxics deixin de ser-ho, evitant que els metalls arribin fins les plantes (Bradshaw i McNeilly, 1985).

## 2.1 ANTECEDENTS PUBLICATS

Sobre la situació de les mines abandonades són molts els autors els que en fan referència: sobre la situació de les mines a Sardenya (Leita *et al.* 1989), a Cartagena (Sánchez Bassols, 2008), a Guipúscoa (Goikoetxea Retegui, 2002) o a la Vall d'Aran (Marguí Grabulosa, 2003) així com del seu tractament i posterior reaprofitament (Kucharski *et al.*, 2005; Van Herwijnen *et al.*, 2007; Robinson, 2001). Donada la quantitat de tècniques de descontaminació que existeixen, són alguns autors els que s'han dedicat a estudiar tècniques més respectuoses amb el medi ambient com és la fitoremediació (Ginocchio *et al.*, 2004; Pulford i Watson, 2003; Khan *et al.*, 2000), en concret el cas de l'ús de plantes hiperacumuladores (Lombi *et al.*, 2001; Marcum *et al.*, 2004; Wu *et al.*, 2004). Donada la relativa novetat de les tècniques de fitoremediació, plantes com la mostassa o el gira-sol han estat utilitzades per assajar aquests tractaments, i potser és el gira-sol el que ha estat menys estudiat. És per aquest motiu pel qual es decideix realitzar aquest projecte utilitzant el girasol o *Helianthus annuus*. Sorgeix doncs la necessitat d'analitzar la viabilitat d'aquesta tècnica, primerament a nivell de laboratori (Vila Palol, 2007), i posteriorment a nivell de camp.

## 2.2. SANEJAMENT DE SÒLS CONTAMINATS

En front d'un sòl contaminat es pot actuar de dues formes: aïllar el sòl contaminat per evitar que els contaminants es traslladin cap a llocs no contaminats, mitjançant tècniques de contenció, o tractar el sòl contaminat per tal de disminuir la concentració de contaminants presents, mitjançant un tractament descontaminant.

### 2.2.1. Tècniques de contenció

Aquestes tècniques s'utilitzen per evitar la migració del contaminant, tant en superfície com en subsòl (aigües subterrànies).

Quan el volum de residus acumulats en un emplaçament és superior a 10000m<sup>3</sup> i les tècniques de tractament convencionals són inviables, es sol recórrer a l'aïllament i segellat de l'emplaçament contaminat. També s'apliquen aquestes tècniques en

emplaçaments que contenen residus tòxics, pels quals presenten problemes de manipulació i trasllat (Seoánez Calvo, 1999).

També s'utilitza l'aïllament com a pas previ al tractament del sòl amb altres tècniques.

- Aïllament mitjançant barreres

La missió de les barreres és evitar l'extensió, a través d'aigües subterrànies, del procés de contaminació. L'aigua confinada dins de la barrera ha de ser bombejada i depurada. Durant el procés d'excavació del sòl contaminat les barreres han de mantenir el flux d'aigua des de les zones adjacents i suportar la pressió exercida sobre les parets, assegurant al mateix temps, que les estructures i edificacions pròximes no es vegin afectades.

- Aïllament mitjançant mides hidrogeològiques

Aquesta tècnica s'ha començat a provar recentment i està basada en deprimir el nivell freàtic en la font de contaminació de forma que els contaminants que estan en procés de migració siguin arrastrats cap a la font de nou (Seoánez Calvo, 1999).

### **2.2.2. Tècniques descontaminants**

Totes les tècniques de descontaminació de sòls tenen com a objectiu eliminar o reduir la concentració dels contaminants presents en el terreny, de forma que el sòl sotmès a tractament pugui reutilitzar-se posteriorment.

Es pot establir una primera divisió de les tècniques segons on es porta a terme el procés de descontaminació:

- tècniques ex-situ: el volum de sòl contaminat és excavat, transportat i tractat en una instal·lació. En funció del lloc on es tracten es poden classificar en "on-site", si es tracta a la mateixa zona de treball, o "off-site", si es trasllada a una zona externa a la zona de treball.

- tècniques in-situ: el sòl contaminat és sotmès a tractament en el seu origen, sense existir un trasllat, encara que es pot remoure o mesclar-lo en el mateix emplaçament.

La presència de vivendes o instal·lacions en funcionament a la zona que es vol recuperar no permet, en molts casos, l'excavació del sòl i tractament ex-situ, per la qual cosa les tècniques in-situ són la única alternativa.

Econòmicament, els tractaments in-situ s'estimen en entre 3 i 400\$/t de sòl tractat, mentre que els tractament ex-situ augmenten fins a 650\$/t de sòl tractat.

Tot i els avantatges dels tractaments in-situ, es requereixen temps d'aplicació molt llargs, més que per als tractaments ex-situ, i els percentatges de degradació dels contaminants són menors, entre d'altres aspectes per l'absència d'agitació i mescla (Ayala Carcedo i López Santiago, 1995).

De les tècniques de descontaminació també es sol parlar de tècniques dràstiques o agressives i de tècniques lleugeres o no-agressives.

Les tècniques dràstiques són aquelles que tenen un impacte important en el sòl, solen ser tècniques d'alt cost però amb un temps d'aplicació molt baix, per lo que són molt efectives a curt termini. Dintre d'aquesta categoria trobem les tècniques físiques i químiques.

Les tècniques lleugeres són aquelles que no alteren el medi en el que s'apliquen i són de baix cost. Tenen com a contrapunt que és necessari un llarg temps d'aplicació per tal d'obtenir els resultats adequats. La fitoremediació és un bon exemple d'aquest tipus de tècniques.

### **2.2.2.1. Tractaments tèrmics d'alta temperatura:**

- Tractaments ex-situ, destinats a eliminar compostos orgànics volàtils i semivolàtils:
  - o Incineració en forn rotatiu: incinerador que consisteix en un cilindre refractari, lleugerament inclinat, que controla la combustió dels residus orgànics sota condicions d'excés d'aire.
  - o Incineració en llit fluïditzat: recipient refractari que conté un llit d'un material granular i inert (que pot ser el propi sòl). La fluïdització s'assoleix fent passar aire de combustió calent a pressió cap amunt a través del llit de sorra.
  - o Incineració amb infraroig: es basa en una unitat de tractament d'incineració a alta temperatura que utilitza radiació tèrmica més enllà de l'espectre visible, mitjançant uns elements de carbur de silici.
  - o Incineració per piròlisi: es basa en la destrucció de matèria orgànica en un medi deficient en oxigen (d'entre el 50-80% de les necessitats estequiomètriques d'oxigen), per reduir els compostos orgànics tòxics a gas



elemental i aigua. L'absència relativa d'oxigen permet la separació del residu en una fracció de gas orgànic i una altra de sòlids (sals, metalls, partícules, etc.) com a material gas.

- Tractaments in-situ, destinats a eliminar compostos orgànics volàtils i semivolàtils i inorgànics:
  - o Vitrificació in-situ: es basa en l'aplicació d'un gran voltatge (de 12.5 a 14kV) mitjançant elèctrodes estratègicament soterrats en el sòl contaminat per tal de fondre'l. El producte final és una matriu sòlida, vítria, resistent a la lixiviació i més permanent que el granit o el marbre. La tecnologia es basa en el concepte d'escalfament de Joule per fondre elèctricament el sòl en l'interval de 1000 a 1400°C.

#### **2.2.2.2. Tractaments tèrmics de baixa temperatura**

- o Desorció tèrmica: és un procés tèrmic de separació física ex-situ, de forma que la temperatura d'operació no oxidarà ni destruirà els contaminants, sinó que els separarà físicament de la matriu sòlida, tot i que es produeix una certa destrucció. En aquest procés els sòlids o fangs contaminats amb orgànics s'escalfen per tal d'eliminar l'aigua i els contaminants orgànics i es produeix un sòl sec que conté petites quantitats de residus orgànics. Destinat a eliminar compostos orgànics volàtils i semivolàtils ( $P_{eb} < 400^{\circ}\text{C}$ ).
- o Radiofreqüència: es basa en l'escalfament in-situ del sòl per l'aplicació, mitjançant elèctrodes verticals i/o horitzontals, d'ones d'interval de la radiofreqüència. El procés de descontaminació es basa en processos tèrmics i de destil·lació. Per eliminar compostos orgànics volàtils.

#### **2.2.2.3. Tractaments físics**

- Tractaments ex-situ:
  - o Rentat de sòls: es basa en l'extracció dels contaminants dels fangs o del sòl excavat utilitzant fluids de rentat basats en aigua, generalment en diverses etapes de rentant. Per eliminar compostos orgànics volàtils i alguns inorgànics.

- Extracció orgànica, química o amb dissolvents: es basa en la solubilitat dels contaminants presents en el sòl en diversos dissolvents per tal de dur a terme un procés de separació física. Per eliminar compostos orgànics.
- Tractaments in-situ:
  - Extracció en buit o de vapors: aquesta tecnologia elimina els compostos orgànics volàtils del sòl, mitjançant pous d'extracció perforats fins just a sobre del nivell freàtic en la zona de contaminació. Per eliminar compostos orgànics volàtils.
  - Extracció amb vapor d'aigua: s'utilitza vapor o aire calent per extreure els contaminants i eliminar els compostos orgànics volàtils del sòl.
  - Aspersió – rentat de sòls: s'utilitza un sistema d'extracció – reinjecció d'aigües subterrànies. La tecnologia es basa en la injecció de solucions basades en aigua en l'aquífer, aquesta solució pot contenir certs additius per tal d'augmentar la solubilitat dels contaminants, de forma que s'incrementa l'eliminació d'aquests a partir dels lixiviats o de les aigües subterrànies. Per eliminar compostos orgànics solubles i altres específics.
- Tractaments in-situ i ex-situ:
  - Solidificació – estabilització: procés que immobilitza física o químicament els compostos tòxics i perillosos en el residu. El procés es basa en la mescla del sòl contaminat amb additius o reactius per formar la massa resistent. Per eliminar compostos inorgànics. També es poden eliminar alguns compostos orgànics limitats i amb certs additius.

#### 2.2.2.4. Tractaments químics

Els tractaments químics poden realitzar-se tan in-situ com ex-situ.

- Deshalogenació química: la decloració amb glicolat potàssic de polietilè (KPEG) és el procés més utilitzat per tal de deshalogenar els compostos orgànics clorats dels sòls contaminats. La solució de KPEG reacciona sota temperatura amb els orgànics clorats per eliminar l'halogen de la molècula.
- Oxidació – reducció: procés en el que el residu es tracta químicament per reaccions d'oxidació o reducció, mitjançant l'addició de reactius específics.

### 2.2.2.5. Tractaments biològics

La biodegradació és un procés natural important que causa la ruptura dels compostos orgànics en biomassa i productes innocuos del metabolisme microbià, com CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i sals inorgàniques. Els processos biològics són aquells en què s'utilitzen i s'acceleren les habilitats naturals dels bacteris i els fongs per destruir els contaminants del sòl.

### 2.2.2.6. Fitoremediació

Dins de la fitoremediació s'inclouen una sèrie de tecnologies de baix cost i respectuoses amb el medi ambient que s'han desenvolupat en els últims anys com a alternativa a les tecnologies físico-químiques agressives i d'alt cost.

La fitoremediació utilitza plantes tolerants als metalls per tal d'extreure aquests elements del sòl contaminat.

Hi ha diferents tècniques de fitoremediació, d'entre les que destaquen la fitoextracció i la fitoestabilització.

#### - Fitoextracció

S'utilitza un grup especial de plantes que s'anomenen hiperacumuladores, per, in-situ, sanejar els metalls del sòl contaminat. Les arrels d'aquestes plantes absorbeixen gran quantitat de metalls del sòl, que són dipositats a les parts aèries de les plantes on s'acumulen. A la taula 4 (Prasad, 1999) es donen les concentracions de metall que són capaces d'absorbir les plantes anomenades com a hiperacumuladores.

*Taula 4. Concentracions de metalls en plantes hiperacumuladores en mg/kg*

<b>Metall</b>	<b>Concentració</b>
Cd	> 100
Pb	> 1000
Zn	> 1000

Les parts aèries de les plantes poden ser recol·lectades i incinerades per tal d'obtenir unes cendres riques en els elements a tractar. Les cendres, que tan sols representen el 7% del pes sec original de la planta, poden ser emmagatzemades sota control o es poden recuperar els metalls (fitomineria).

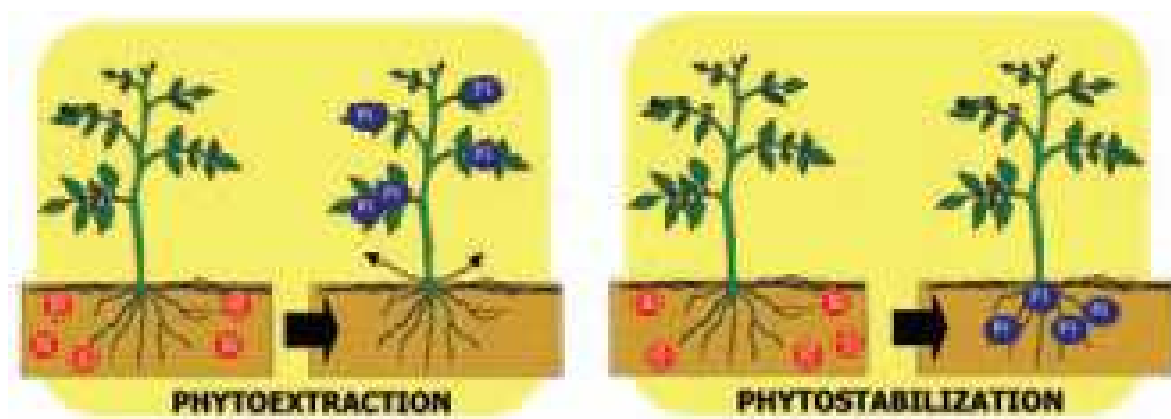
La quantitat de metalls que la planta pot absorbir del sòl depèn de la seva biodisponibilitat, és a dir, la fracció immediatament disponible o soluble de la concentració total.

- fitoestabilització

s'utilitzen plantes per immobilitzar in-situ els metalls del sòl contaminat. Els elements queden absorbits i immobilitzats per les arrels. La fitoestabilització redueix la biodisponibilitat del metall i així la toxicitat per altres organismes del sòl, evitant que passin a la cadena tròfica o a les aigües subterrànies.

A més de l'estabilització química, també s'estabilitza físicament de forma que es disminueix la dispersió dels materials per vents o pluges (Ginocchio *et al.*, 2004).

La principal diferència entre aquestes dues tècniques és la localització dels metalls absorbits (figura 5), mentre que a la fitoextracció els metalls es dipositen a les fulles i parts aèries de la planta, a la fitoestabilització queden retinguts a les arrels.



*Figura 5. Esquema de les tècniques de fitoremediació (Ginocchio et al., 2004)*

El cost d'aquest tipus de tècniques és molt més baix que les anteriors (taula 5) i té moltes menys repercussions sobre el medi ambient, però tenen l'inconvenient de que és necessari un llarg període de temps per arribar als nivells desitjats de metalls en el sòl. També cal esmentar que en sòls on les concentracions de metalls són excessivament altes, les tècniques de fitoremediació no són viables, donat que els teixits de les plantes no resisteixen tal concentració.

*Taula 5. Cost de sanejament d'un sòl contaminat amb diferents tractaments*

<b>Tractament</b>	<b>Cost (\$/t)</b>	<b>Costs addicionals</b>
Vitrificació	75 – 425	Monitoratge llarg
Químic	100 - 500	Reciclatge del metall
Fitoremediació	5 - 40	Monitoratge llarg

## 2.3. NORMATIVA SOBRE METALLS PESANTS

### 2.3.1. Normativa sobre concentració de metalls pesants en sòls

La normativa vigent a Catalunya en el marc de sòls contaminats queda reflectida a la Llei 15/2003 (modificació de l'article 15 de la Llei 6/1993 reguladora de residus) i a l'article 14 de la Llei 9/2008.

A nivell d'Espanya s'estableix el Reial Decret 9/2005, de 14 de gener, segons el qual s'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants dels sòls, els criteris i els estàndards per a la declaració de sòls contaminats.

En base a les normatives es calculen els nivells genèrics de referència (NGR) per a determinats contaminants. El NGR d'un contaminant és la concentració a la qual no suposa un risc superior al màxim acceptable per a la salut humana o ecosistemes, d'acord a la normativa tractada. Els NGR normalment s'estableixen per a diferents usos del sòl o per el valor del pH en el sòl.

En el cas de Catalunya (taula 6) els NGR s'estableixen per a diferents usos del sòl: ús industrial, us urbà i altres usos. En el cas de Espanya (taula 6) els NGR es determinen en funció del pH del sòl: inferior o superior a 7.

*Taula 6. Normativa catalana i espanyola sobre metalls pesants en el sòl*

	Catalunya		Espanya		
	Ús Industrial	Ús Urbà	Altres Usos	pH<7	pH>7
<b>NGR - Cd</b> (en mg/kg)	55	5,5	2,5	1	3
<b>NGR - Pb</b> (en mg/kg)	550	60	60	50	300
<b>NGR - Zn</b> (en mg/kg)	1000	650	170	150	450

En comparació amb altres països, com per exemple Holanda, la normativa catalana és molt més permissiva, tenint uns valors de NGR força superiors als de la normativa holandesa (taula 7). Aquesta normativa determina els nivells de NGR en funció de si es tracta d'un sòl amb contaminació demostrada o si és un sòl que necessita un sanejament obligatori.

A nivell europeu (taula 7) els NGR s'estableixen en funció del pH: si el valor es troba entre 5 i 6, si està entre 6 i 7, o si és superior a 7. En comparació amb la normativa espanyola, mentre que per a pH inferiors a 7 té els mateixos valors de NGR menys en el cas del plom, per a pH superiors a 7 la normativa espanyola és una mica més permissiva que l'europea.

*Taula7. Normativa holandesa i europea sobre metalls pesants en el sòl*

	Holanda		Europa		
	Contaminació Demostrada	Sanejament Obligatori	pH5-6	pH6-7	pH>7
<b>NGR - Cd</b> (en mg/kg)	1	3	0,5	1	1,5
<b>NGR - Pb</b> (en mg/kg)	50	600	50	70	100
<b>NGR - Zn</b> (en mg/kg)	200	3000	60	150	400

### 2.3.2. Normativa sobre concentració de metalls pesants en vegetals de consum

Pel que fa a les concentracions de metalls pesants en els vegetals, es troben a la bibliografia (Kabata, 2000; Jansson, 2002) alguns valors estàndard de concentracions de cadmi (taula 8), plom (taula 9) i zenc (taula 10) per a diferents cultius de consum. Aquests valors són els que es trobarien en vegetals cultivats en sòls no contaminats.

*Taula 8. Concentracions de Cd en cultius de diferents països (en mg/kg)*

<b>País</b>	<b>Cultiu</b>	<b>Concentració mitjana</b>
Holanda	Pastanaga	0.27
Estats Units	Pastanaga	0.15
Polònia	Blat (gra)	0.07
Anglaterra	Blat (gra)	0.053

*Taula 9. Concentracions de Pb en vegetals de consum (en mg/kg)*

<b>Vegetal</b>	<b>Concentració</b>
Blat (gra)	0.1 – 1.0
Enciam	0.7 – 3.6
Pastanaga	0.5 – 3.0
Pastures	0.01 - 35

*Taula 10. Concentracions de Zn en vegetals de consum (en mg/kg)*

<b>Vegetal</b>	<b>Concentració</b>
Blat (gra)	19 - 47
Enciam	44 - 73
Pastanaga	21 - 27
Pastures	6 - 80

La normativa europea fixa el contingut màxim de determinats contaminants en productes alimentaris mitjançant el Reglament 629/2008 de la Comissió de juliol de 2008 (que modifica el Reglament 1881/2006) .

A les taules 11 i 12 es presenten alguns valors màxims de cadmi i plom, respectivament, per a diferents aliments segons la normativa europea.

*Taula 11. Contingut màxim de Cd en aliments en mg/kg*

<b>Aliment</b>	<b>Concentració</b>
Cereals	0.1
Soja	0.2
Vegetals i fruites	0.05
Vegetals de fulla, bolets i herbes	0.2
Vegetals d'arrel i patates	0.1

*Taula 12. Contingut màxim de Pb en aliments en mg/kg*

<b>Aliment</b>	<b>Concentració</b>
Cereals, llegums i lleguminoses	0.2
Vegetals	0.1
Vegetals de fulla i bolets	0.3
Fruites	0.1

### 2.3.3. Risc alimentari

Els cultius es poden classificar segons el risc alimentari en relació a cada metall com a innocu, susceptible i perillós, depenent si es troben cultivats en sòls amb una alta biodisponibilitat de l'element i si són ingerits directa o indirectament. Existeixen tres tipus de situacions:

- els cultius no presenten toxicitat ni són bioacumuladors d'elements traça potencialment nocius per la salut humana
- el cultiu presenta toxicitat per metalls pesants, alterant el seu rendiment. Llavors s'hauria de reduir el consum d'aquells aliments afectats amb elements que no són essencials per l'ésser humà com As, Cd, Hg i Pb
- el sòl té una elevada quantitat de metall disponible, però permet el desenvolupament i cultiu. En aquest cas s'hauria de definir el risc alimentari, considerant quin òrgan de la planta serà processat o consumit directament.

Chaney (1980) va classificar els metalls segons tres factors (taula 13): adsorció de l'element en el sòl (grau de disponibilitat), fitotoxicitat i risc en la cadena alimentària (bioacumulació).



Taula 13. Classificació de metalls segons biodisponibilitat i risc alimentari

Grup	Metall	Adsorció en el sòl	Fitotoxicitat	Risc alimentari
1	Ag, Cr, Sn, Ti, Y i Zr	Baixa solubilitat i forta retenció en el sòl	Baixa	Baix risc, perquè són agafats en menor grau per les plantes
2	As, Hg i Pb	Adsorbits fortament per els col·loides del sòl	Generalment no són fitotòxics excepte a concentracions molt altes	Mínims riscos per a la cadena alimentària humana
3	B, Cu, Mn, Mo, Ni i Zn	Menys fortament adsorbit al sòl, comparat amb grups 1 i 2	Fàcilment agafats per les plantes, són fitotòxics a concentracions que ocasionen baix risc a la salut humana	Conceptualment la barrera sòl – planta protegeix a la cadena alimentària d'aquests elements
4	Cd, Co i Se	Menor grau d'adsorció al sòl en relació als altres metalls	Ocasionen risc en la salut humana o animal a concentracions en el teixit de la planta que generalment no són fitotòxiques	Existeix bioacumulació a través de la cadena alimentària sòl – planta - animal

### 3.1. SITUACIÓ

La Comarca de la Selva es troba al nord oest del territori català i comprèn tres grans unitats de relleu: la Serralada Prelitoral, la Depressió de la Selva i la Serralada Litoral, tal i com es pot observar a la figura 6.



*Figura 6 . Localització de la comarca de la Selva (font modificada de <http://atles nacional.cat>)*

Dins la Serralada Prelitoral es troben tres sectors diferents: l'extrem nord occidental del Montseny (amb el Turó de l'Home a 1706 metres d'altitud), la part centreoriental de les Guillerries (amb muntanyes properes als mil metres) i l'extrem meridional de la Serralada Transversal.

La Depressió de la Selva és una fossa tectònica envoltada pels relleus muntanyencs de la Serralada Prelitoral, on es poden trobar restes de l'activitat volcànica d'aquesta regió en forma de fonts termals, com les de Caldes de Malavella i les de Santa Coloma de Farners.

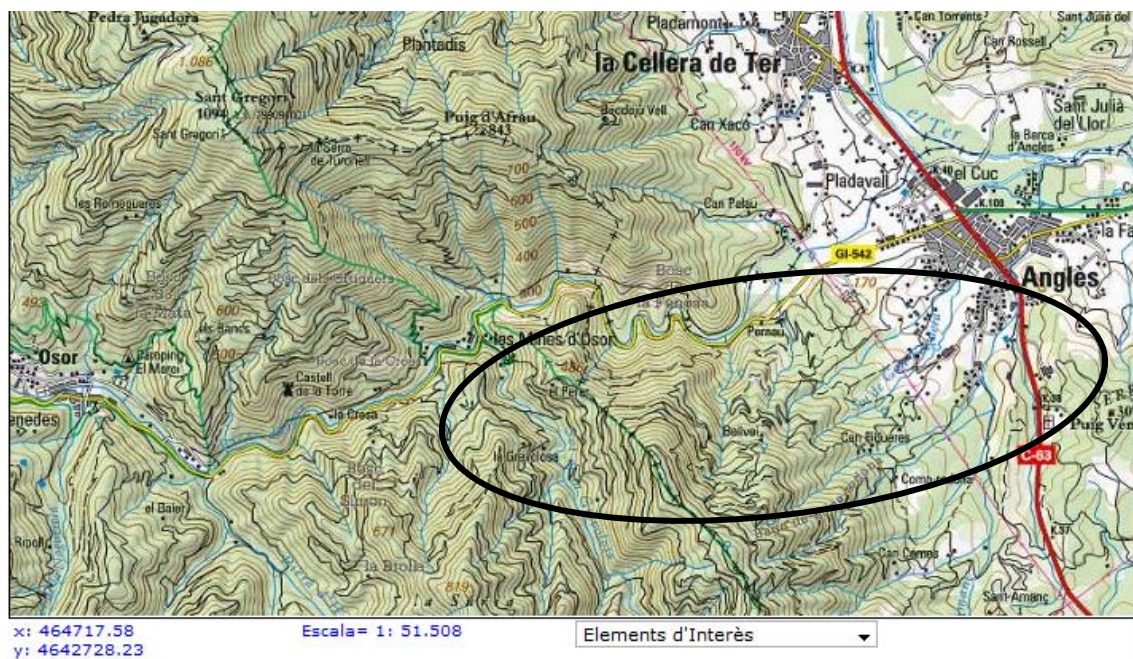
Finalment, la Serralada Litoral està formada per turons de roques dures amb les poblacions de Blanes, Lloret de Mar i Tossa de Mar.

Quant a la xarxa hidrogràfica de la comarca, podem distingir el sector septentrional, drenat pel riu Ter i tota una sèrie de petits rierols de les Guilleries i afluents del Collsacabra. A l'extrem oriental de la plana hi trobem la conca de la Tordera i, al sector litoral, les aigües vessen directament al mar.

És dins la subcomarca natural de les Guilleries on es troba el terme d'Osor. La vila d'Osor està situada a 340m sobre el nivell del mar i a 9km d'Anglès, la vila més propera. Osor comprèn el nucli urbà i els veïnats de les Mines d'Osor, Santa Creu d'Horta, Sant Gregori, el Coll i Sant Miquel de Maifré ([www.selva.cat](http://www.selva.cat)).

La Vall d'Osor es troba voltada per les serres de Porta Barrada, Sant Benet, el Coll i Sant Gregori i pel massís de Solterra, encerclada pels pics més alts de les Guilleries, Sant Gregori (1088 m), Sant Benet (1144 m) i Sant Miquel de Solterra o de les Formigues (1204 m). El terme és regat pel riu Ter, al nord-est, incloent-hi la presa de Susqueda, i per la riera d'Osor, la de més cabal de les Guilleries, que desemboca al Ter mitjà entre Anglès i la Cellera de Ter i té afluents diversos. ([www.selva.cat](http://www.selva.cat))

És entre Osor i Anglès on es troben les Mines d'Osor. A la figura 7 s'identifica la zona d'estudi, des de les Mines d'Osor fins a Anglès seguint la carretera comarcal GI-542.



*Figura 7. Mapa on s'identifica la zona estudiada (font modificada de <http://www.selva.cat>)*

Les Mines varen ser explotades durant anys per la empresa Minersa que n'extreia galena (PbS), blenda (ZnS) i fluorita (CaF<sub>2</sub>) a raó de 25000 tones/any de fluorita, 4500 t/any de galena i 6000 t/any de blenda.

En el terme d'Osor l'extracció de minerals ha estat una activitat important, que a més de llocs de treball ha generat riquesa. Sembla que ja de molt abans s'havia explotat el subsòl osorenc, però no és fins al 1734 que es troben documentades unes explotacions galeníferes. I és a partir del segle XIX quan s'inicia el màxim rendiment de l'explotació. (Bruguera i Ligeró *et al.*, 1997) La producció va anar en augment al llarg de la primera meitat i mitjans del segle XX, fins al punt que s'arribà a donar feina a més de 200 treballadors. La mina principal arribà a tenir 290 metres de profunditat i al seu voltant va créixer un complex industrial i residencial. Als anys setanta s'esgotà el filó i les instal·lacions foren tancades l'any 1980. Des d'aleshores, llevat de les que han continuat habitades o s'han reaprofitat per a diverses activitats, les instal·lacions romanen abandonades i algunes s'estan enrunant (Llinàs i Pol i Merino i Serra, 1998) tal i com es pot observar a les figures 8 i 9.



*Figures 8 i 9. Fotografies de l'estat actual de la planta de tractament de la Mina d'Osor*

### 3.2. GEOLOGIA

El jaciment d'Osor es desenvolupa en micacites (roca metamòrfica que es compon principalment de mica i quars) i gneis (roca metamòrfica que es compon de quars, feldspat i mica) travessats ambdós per dics de pòrfir. Aquests materials són travessats per dos sistemes de diàclasi (és a dir, fractures en les roques que produeixen una mínima separació transversal). Sobre aquestes diàclasi s'ha estructurat la

mineralització de fluorita amb galena i esfalerita, constituent els anomenats Filó Nord i Filó Sud, els quals la seva potència oscil·la entre 0,20 i 10 m (Campá-Viñeta i Montoriol-Pous, 1974).

La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) és utilitzada en la indústria metal·lúrgica, química, òptica i la indústria del vidre, entre d'altres. Té una composició química del 51.33% de calci (Ca) i el 48.67% de fluor (F), amb petites quantitats de clor (Cl) i altres components. (Dud'a *et al.*, 1989).

L'espat fluor és molt apreciat pels col·leccionistes, degut a la varietat dels seus colors i principalment a la bellesa dels seus cristalls cúbics, que poden arribar a una longitud de un metre (figura 10). Predominen les coloracions violàcies i verdes, tot i que es pot trobar incolora, blava, groga, rosada o negra.

S'han trobat jaciments importants a França, Espanya, Estats Units, etc (Bariand i Bariand, 1979)



**Figura 10.** Fotografia del mineral Fluorita

La galena ( $\text{PbS}$ ) és la principal font de plom (Pb). La composició de la galena és de 86.6% de plom (Pb) i un 13.4% de sofre (S) amb petites quantitats d'altres elements com plata (Ag), antimoni (Sb), bismut (Bi), seleni (Se), ferro (Fe), zenc (Zn) o or (Au) (Dud'a *et al.*, 1989).

Es presenta sovint en masses granulars grans, amb un gra molt fi o fibrosa. La lluentor metàl·lica negra-blavosa és intensa (figura 11). Els cristalls poden ser grans, de fins a 30cm de longitud. Gairebé sempre conté plata, en proporcions que van del 0.01% al

0.3% i fins i tot del 1% (Bariand i Bariand, 1979), és per això que la galena es considera també una de les fonts de plata (Ag) més importants.

Els jaciments són abundants, es troben a Alemanya, Espanya, Estats Units, etc. (Dud'a *et al.*, 1989).



*Figura 11. Fotografia del mineral Galena*

La esfalerita o blenda ( $ZnS$ ) és la principal font de zinc ( $Zn$ ), i certes esfalerites de color clar i transparent són treballades pel col·leccionisme. La seva composició del 67.06% de zinc ( $Zn$ ) i el 32.94% de sofre ( $S$ ), amb petites quantitats de ferro ( $Fe$ ), cadmi ( $Cd$ ), antimoni ( $Sb$ ), plom ( $Pb$ ), plata ( $Ag$ ), mercuri ( $Hg$ ), manganès ( $Mn$ ), indi ( $In$ ), tali ( $Tl$ ), gali ( $Ga$ ) i germani ( $Ge$ ) (Dud'a *et al.*, 1989).

A diferència del plom, que forma molts compostos sulfurats amb l'arsènic, antimoni i altres metalls, el zinc existeix en una sola forma de sulfur simple, la esfalerita o blenda. En estat pur, és incolora i transparent, però freqüentment presenta ferro ( $Fe$ ), el que fa variar el seu color des del groc àmbar fins a un negre gairebé opac (figura 12). El seu índex de refracció li dona una excepcional lluentor, que arriba a sobrepassar la del diamant (Bariand i Bariand, 1979).



*Figura 12. Fotografia del mineral Blenda*

Es troben jaciments abundants a Alemanya, Suïssa, Espanya, Birmània, etc (Dud'a *et al.*, 1989).

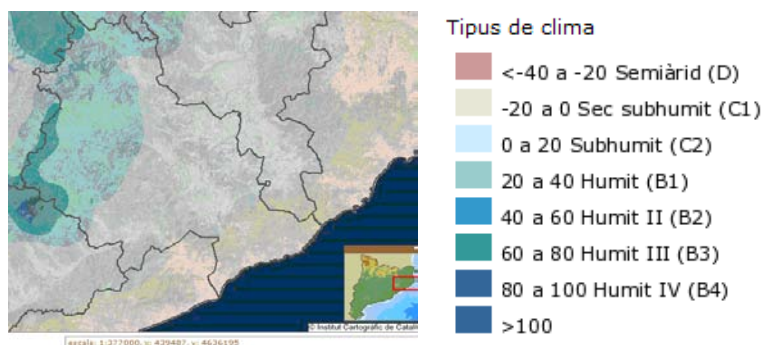
A la taula 14 es poden observar algunes característiques importants dels minerals explicats.

*Taula 14. Taula resum dels principals minerals extrets a la Mina d'Osor*

Mineral	Composició	Color	Ratllada	Sistema de cristall	Duresa	Índex de refracció	Gravetat específica
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	Incolor, violeta, verd	Incolor	Iso, cúbic	4	1.43	3.18
Galena	PbS	Gris plom	Gris plom	Iso, cúbic	2.5	-	7.6
Esfalerita (Blenda)	ZnS	De groguenc-marronós a negre	De blanc a groguenc-marronós	Iso, cúbic	3.5	2.37	3.9-4.1

### 3.3. CLIMATOLOGIA

A nivell de clima, encara que la Selva es troba inclosa com la resta de Catalunya en l'àrea bioclimàtica mediterrània, la comarca presenta una gran varietat de microclimes, a causa del seu relleu tan contrastat (figura 13). Així, es troba des d'un clima de muntanya gairebé atlàntic fins el clima mediterrani típic. De totes maneres, el caràcter humit d'aquesta climatologia permet el creixement d'una rica vegetació. El bosc ocupa un 67,7% de la superfície, els conreus un 15,9% i les pastures un 3,6.



*Figura 13. Mapa dels climes de la comarca de la Selva (<http://atlesnacional.cat>)*

El clima mediterrani es caracteritza per tenir quatre estacions, precipitacions escasses (entre 300 i 800mm anuals) i una amplitud tèrmica moderada (entre 10 i 15 °C).

El clima a Osor, en línies generals, és mediterrani modificat per l'altitud car la presència de muntanyes i terres elevades provoca un augment de les precipitacions fins a 950 l/m<sup>2</sup> anuals i una temperatura mitjana de 12°C (www.selva.cat).

### 3.3.1. Temperatures

La temperatura mitjana anual de la comarca de la selva està entre els 12 i els 16°C aproximadament, tal i com s'observa a la figura 14, i la seva amplitud tèrmica està entre els 14 i 18°C (figura 15).

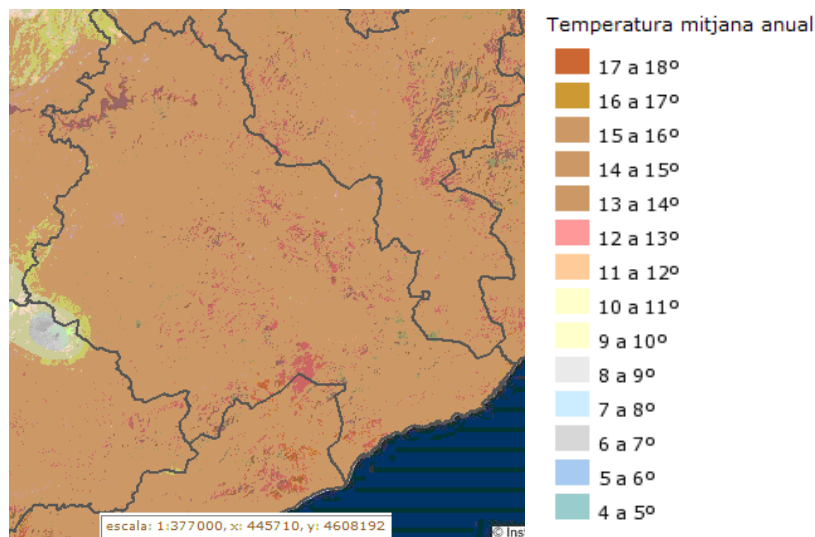


Figura 14. Mapa de temperatures mitjanes de la comarca de la Selva (<http://atlesnacional.cat>)

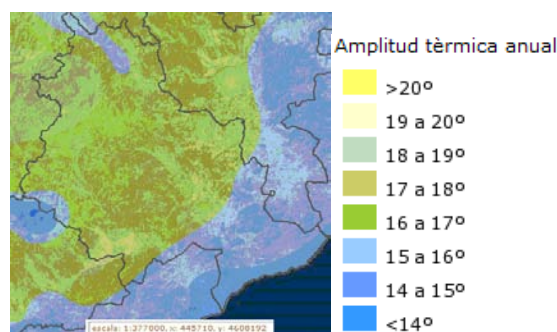


Figura 15. Mapa de l'amplitud tèrmica de la comarca de la Selva (<http://atlesnacional.cat>)



La mitjana de temperatures a Osor durant l'estudi ha estat de 18'8°C essent la temperatura mínima mitjana de 12°C i la màxima de 26°C. L'evolució de temperatures màximes i mínimes durant el temps d'estudi es veu reflectit a la figura 16. Les temperatures han anat augmentant donat que l'estudi s'ha realitzat des de finals de primavera fins a estiu, des d'abril a agost.

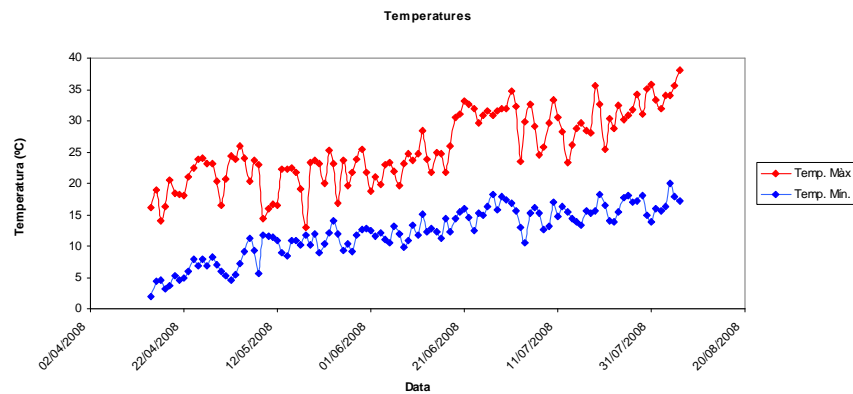


Figura 16 . Gràfic de les temperatures a Osor al llarg de l'estudi

### 3.3.2. Precipitacions

La precipitació mitjana anual a la comarca de la selva es troba entre els 750 i 1100mm, tal i com es pot observar a la figura 17.

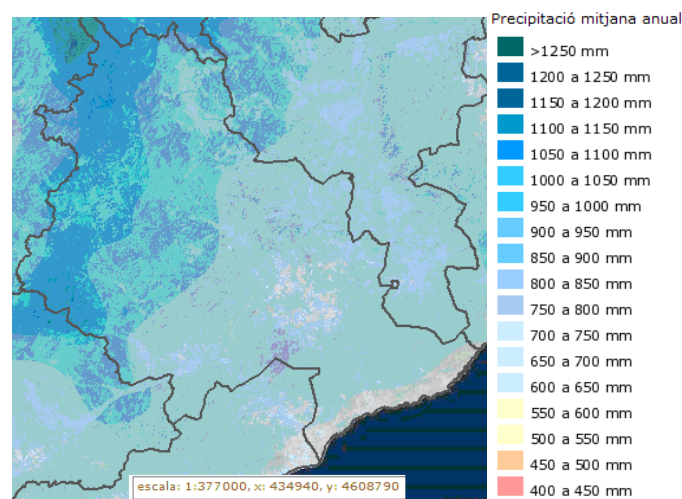
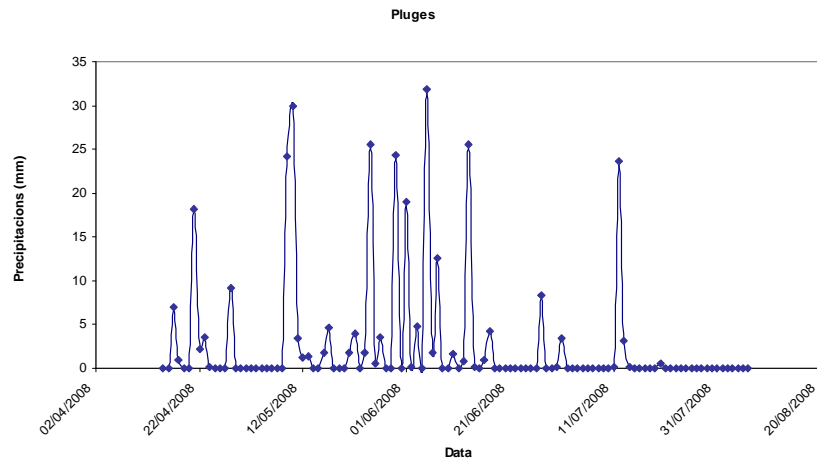


Figura 17. Mapa de precipitacions mitjanes anuals a la comarca de la Selva

Les precipitacions durant l'estudi es mostren a la figura 18, aquestes han estat escasses i majoritàriament durant la primera quinzena de juny.



*Figura 18 . Gràfic de les precipitacions a Osor al llarg de l'estudi*

Els principals objectius d'aquest projecte són:

- Determinar l'estat de l'emplaçament de l'antiga zona minera de les Mines d'Osor així com dels sòls propers, en referència a la concentració de metalls pesants com el cadmi, plom i zenc. Més concretament:
  - o Caracteritzar els sòls des de l'emplaçament de la mina fins a la zona hortícola d'Anglès
  - o Determinar la concentració total, mobilitat i biodisponibilitat dels metalls pesants en els sòls
  - o Determinar la concentració total de diferents espècies vegetals al llarg del transecte
  
- Avaluar una tècnica fitoextractiva, utilitzant el gira-sol (*Helianthus annuus*) com a planta bioacumuladora, en sòls ubicats a les Mines d'Osor, més concretament:
  - o Analitzar la capacitat d'absorció de metalls pesants per part del gira-sol
  - o Comprovar el desenvolupament dels gira-sols en sòls altament concentrats per metalls pesants
  - o Veure la distribució dels metalls pesants en els teixits del gira-sol

## 5.1. RECOLLIDA DE MOSTRES

### 5.1.1. Recollida de mostres de sòls

Per tal de conèixer la situació a la zona d'estudi es varen mostrejar els sòls a 0-20cm de profunditat des de la planta de tractament de la mina (figura 19) fins a la zona hortícola d'Anglès (figures 23, 24 i 25) al llarg de la carretera Osor-Anglès (figures 21 i 22). Es va incloure els sòls i residus en l'antic camp de futbol de la mina, que va passar a ser utilitzat com a abocador de residus (figura 20).



*Figura 19. Mapa dels sòls mostrejats amb inici a la planta de concentració dels minerals*



*Figura 20. Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punts 3-9)*



*Figura 21. Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punt 14)*



*Figura 22. Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punts 10-13)*



*Figura 23. Mapa dels punts de mostreig a l'entrada de la plana d'Anglès. El mostreig s'ha fet a la part dreta e la riera d'Osor.*



*Figura 24. Mapa del mostreig de sòls d'horta als dos costats de la carretera Osor-Anglès.*



*Figura 25. Mapa del mostreig de sòls d'horta de la plana d'Anglès.*

El criteri de mostreig utilitzat en la zona d'horta d'Anglès va ser mantenir el llocs de mostreig al costat dret de la riera d'Osor on presumiblement hi podien haver hagut acumulacions i dispersió dels fangs de flotació de la planta de concentració dels minerals.

En les figures 26, 27, 28, 29, 30 i 31 es mostren alguns dels llocs de mostreig al llarg del transecte Mines d'Osor-Anglès.



*Figures 26 i 27. Fotografies d'alguns sòls mostrejats.*



Figures 28, 29, 30 i 31. Fotografies d'alguns sòls mostrejats.

La relació dels punts de mostreig es pot veure a les taules 15 i 16 on es descriu en detall la localització de la mostra amb les corresponents coordenades UTM.

Taula 15. Relació de sòls mostrejats (punts -4 a 12)

Mostra	X (m E)	Y (m N)	Z (m)	Localització de la mostra
-4	466421,94	4643997,86	309,00	50 m Sud-Est pou Leonor
-3	466419,56	4644008,47	308,00	Idem 30 m
-2	466408,82	4644024,55	306,00	Idem 15 m
-1	466398,74	4644049,79	304,00	Idem 5 m
0	466417,00	4644177,35	296,00	Plaça de carregament del mineral
1	466287,54	4644228,98	308,00	Davant polvorí
2	466216,53	4644263,75	287,00	Davant planta concentració mineral
3	466225,44	4644470,25	267,00	Carretera GI-542
4	466402,19	4644523,18	280,00	Carretera GI-542
5	466410,84	4644424,30	308,00	Abocador de residus de mina
6	466470,96	4644476,96	296,00	Carretera GI-542
7	466505,56	4644512,79	275,00	Camí davant abocador
8	466461,68	4644465,75	301,00	Carretera GI-542
9	466645,59	4644500,66	285,00	Carretera GI-542
10	466970,58	4644680,29	299,00	Carretera GI-542
11	467063,01	4644659,22	257,00	Carretera GI-542
12	467097,85	4644618,13	247,00	Carretera GI-542



Taula 15. Relació de sòls mostrejats (punts 13 a 43)

Mostra	X (m E)	Y (m N)	Z (m)	Localització de la mostra
13	467115,66	4644616,52	246,00	Carretera GI-542
14	467629,58	4644342,76	261,00	Carretera GI-542
15	468293,93	4644412,60	221,00	Carretera GI-542
16	468223,21	4644502,98	193,00	Horta d'Anglès
17	468351,21	4644491,82	199,00	Horta d'Anglès
18	468312,04	4644501,20	195,00	Horta d'Anglès
19	468396,41	4644466,87	208,00	Horta d'Anglès
20	468430,80	4644534,90	198,00	Horta d'Anglès
21	468500,53	4644618,17	196,00	Horta d'Anglès
22	468572,37	4644701,18	185,00	Horta d'Anglès
23	468607,74	4644698,10	192,00	Horta d'Anglès
24	468595,96	4644767,98	177,00	Horta d'Anglès
25	468615,14	4644793,93	178,00	Horta d'Anglès
26	468646,05	4644817,43	181,00	Horta d'Anglès
27	468605,68	4644893,65	172,00	Horta d'Anglès
28	468674,52	4644908,29	174,00	Horta d'Anglès
29	468682,48	4644885,48	177,00	Horta d'Anglès
30	468720,65	4644829,79	191,00	Horta d'Anglès
31	468798,50	4644826,40	189,00	Horta d'Anglès
32	468926,99	4644946,91	167,00	Horta d'Anglès
33	468843,70	4644866,76	178,00	Horta d'Anglès
34	468863,92	4644883,48	172,00	Horta d'Anglès
35	468868,07	4644838,41	177,00	Horta d'Anglès
36	469026,04	4645029,58	163,00	Horta d'Anglès
37	469100,64	4644956,34	167,00	Horta d'Anglès
38	469123,16	4644934,47	168,00	Horta d'Anglès
39	469138,23	4644896,99	169,00	Horta d'Anglès
40	469264,07	4645270,88	165,00	Horta d'Anglès
41	469279,80	4645233,54	157,00	Horta d'Anglès
42	469298,71	4645197,59	157,00	Horta d'Anglès
43	469291,44	4645196,72	158,00	Horta d'Anglès

### 5.1.2. Recollida de mostres de plantes

Es varen prendre mostres d'altres vegetals en diferents sòls per tal d'establir si existia una correlació entre la concentració de metalls present en el sòl amb la concentració de metalls que contenia el vegetal seleccionat. Per això, es varen seleccionar els sòls 0, 1, 2, 5, 18, 20, 27, 32, 33 i 37.

Els vegetals seleccionats es mostren a la taula següent:

Taula 17. Vegetals seleccionats en diferents sòls

Sòl	Vegetal
0	Pollancre ( <i>Populus</i> ), Budleia ( <i>Buddleja davidii</i> ), Mançanilla ( <i>Helichrysum stoechas</i> ), Orenca ( <i>Origanum vulgare</i> ), Vidiella ( <i>Clematis flammula</i> ), i Parraca ( <i>Picris echioides L.</i> )
1	Budleia ( <i>Buddleja davidii</i> )
2	Budleia ( <i>Buddleja davidii</i> )
5	Pollancre ( <i>Populus</i> ), Alzina surera ( <i>Quercus suber</i> ), Heura ( <i>Hedera helix</i> )
18	Blat ( <i>Triticum</i> ) i Heura ( <i>Hedera helix</i> )
20	Enciam ( <i>Lactuca sativa</i> )
27	Enciam ( <i>Lactuca sativa</i> ) i Heura ( <i>Hedera helix</i> )
32	Bleda ( <i>Beta vulgaris</i> )
33	Bleda ( <i>Beta vulgaris</i> )
37	Col ( <i>Brassica Oleracea L.</i> )

### 5.1.3. Estudi fitoextractiu amb *helianthus annuus*

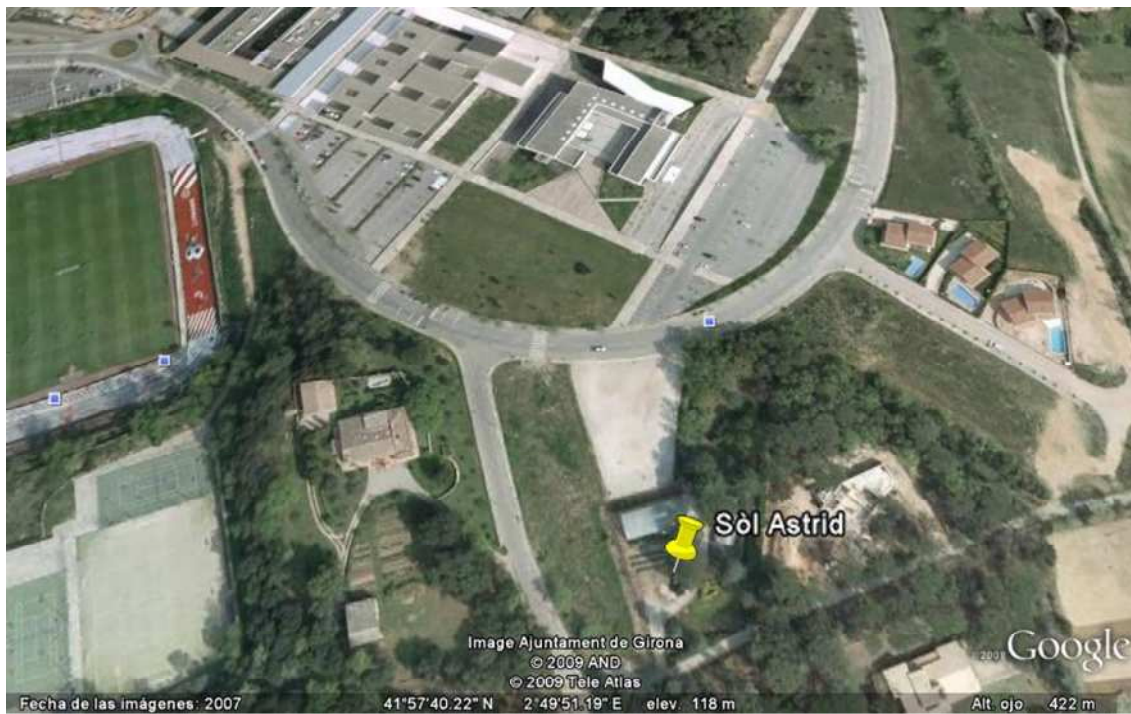
#### 5.1.3.1. Fonaments

La fitoextracció és una tècnica descontaminant lleugera que utilitza plantes bioacumuladores, és a dir, plantes que són capaces d'absorbir metalls del sòl i acumular-los en els seus teixits, sobrevisquent així a sòls contaminats per metalls tòxics. D'aquesta forma es poden utilitzar aquest tipus de plantes per descontaminar sòls d'una forma lenta, però efectiva a llarg termini.

En el present estudi s'ha utilitzat el gira-sol (*Helianthus annuus*) en sòls altament contaminats per metalls pesants situats a les Mines d'Osor. S'ha requerit també un sòl de control, que ha estat establert a la Universitat de Girona (dins les instal·lacions de la Fundació Astrid).

### 5.1.3.2. Identificació de la zona de plantació

Per portar a terme l'experiment es defineixen dues localitzacions clares per establir la diferència entre el creixement normal de la planta del gira-sol i el creixement en una zona contaminada. Per aquest fet es crea una parcel·la per comprovar l'evolució de la planta en un terreny no contaminat a les instal·lacions de la fundació Astrid dins la Universitat de Girona (figura 42), i s'estableixen dues zones d'estudi als voltants de la zona minera d'Osor, per tal de comprovar la tècnica fitoextractiva.



*Figura 42. Fotografia de la ubicació del sòl de control*

De la diversitat de sòls estudiats als voltants de les Mines d'Osor es varen seleccionar els sòls 0 i 5 donada la seva alta concentració en metalls pesants.

Cal recordar la ubicació d'aquests sòls (figura 43):

- sòl 0: ubicat a l'antiga planta de tractament de la mina
- sòl 5: ubicat al abocador de residus de la mina



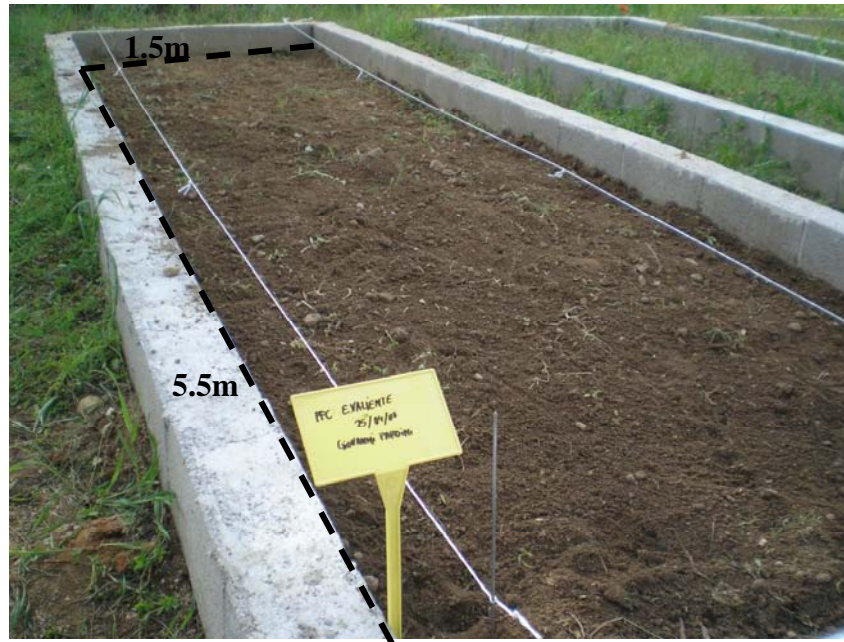
*Figura 43. Fotografia dels sòls miners objecte de l'estudi fitoextractiu*

### 5.1.3.3. Creació de parcel·les i plantació de llavors

#### a) sòl A

Es parteix d'una parcel·la delimitada de 5.5x1.5m que conté sòl d'ús agrícola (figura 44).

Aquest sòl no conté productes químics com fertilitzats o pesticides i es rega al mateix temps que els sòls estudiats, de forma que la planta es desenvolupi sense alterar el seu creixement, simulant un medi natural sense l'acció de l'home.



*Figura 44. Fotografia de la parcel·la de control*

Es planteja una distribució de la parcel·la deixant 30 cm entre llavor i llavor en horitzontal, i 60cm en vertical, deixant uns marges de 15cm.

Es distribueixen les llavors de gira-sol de forma que a cada punt creat es dipositen entre 3 o 4 llavors (figura 45), de forma que s'assegura el naixement de la planta.

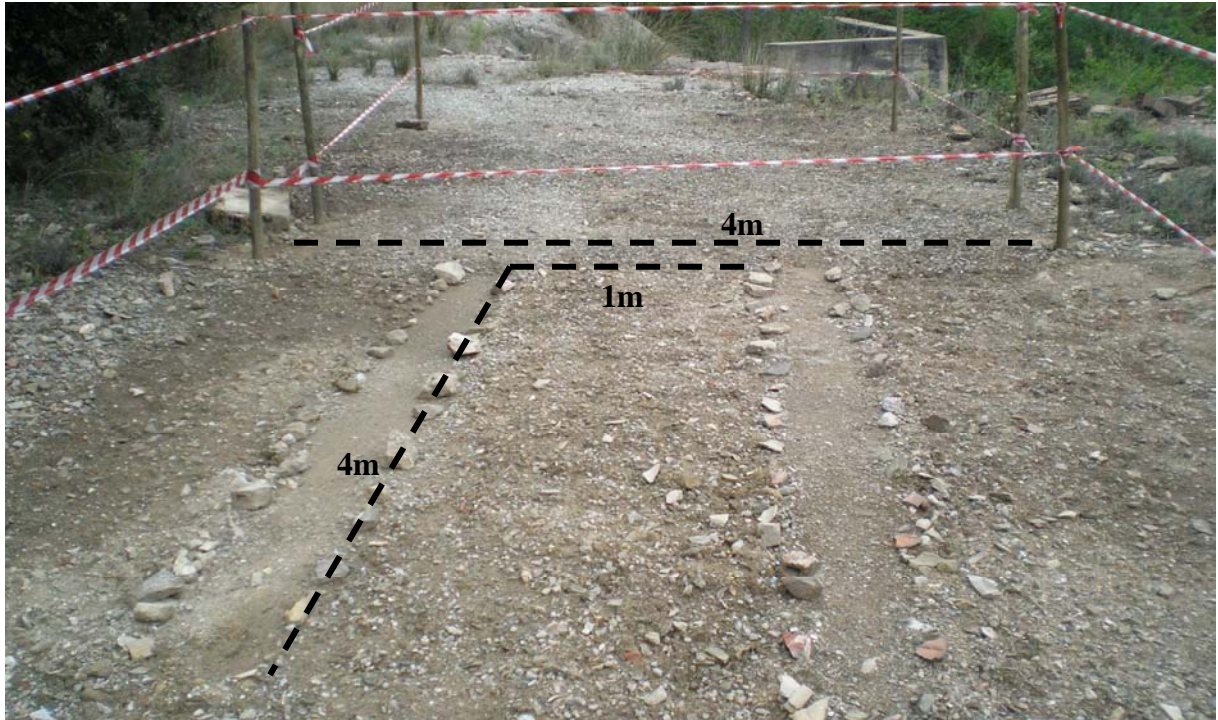


*Figura 45. Detall de la plantació de llavors a la parcel·la de control*

#### **b) sòl 0**

Es parteix d'un sòl altament concentrat en minerals de gran mida, per aquest motiu es procedeix a preparar el terreny a ubicar les parcel·les. Es prepara el terreny picant i apartant les roques grans i movent la terra.

Es creen tres parcel·les de 4x1 m (figura 46). Es delimita la superfície total de sòl amb quatre estakes de 1.5cm de llargada i 5cm de diàmetre i cinta protectora, essent la parcel·la de 4x4 m en total i tenint 2 passadissos per facilitar la recollida de mostres.



*Figura 46. Fotografia de la parcel·la establerta al sòl 0*

Es remou la terra en punts equidistants en cada parcel·la de forma que es creen 4 files i 15 columnes, i es distribueixen les llavors de gira-sol de forma que a cada punt creat es dipositen entre 3 o 4 llavors (figura 47).



*Figura 47. Detall de la plantació de llavors al sòl 0*

## c) sòl 5

Es parteix d'un sòl de fàcil manipulació. Es prepara el terreny a ubicar les parcel·les de forma que estigui anivellat. Es creen tres parcel·les de 6x2m i es delimita la superfície total amb quatre estaquetes de 1.5cm de llargada i 5cm de diàmetre i cinta protectora, essent la parcel·la de 8x6 m en total i tenint 4 passadissos per facilitar la recollida de mostres (figura 48).



*Figura 48. Fotografia de la parcel·la establerta al sòl 5*

Es creen 6 files i 17 columnes on es distribueixen les llavors de gira-sol, dipositant-ne a cada punt entre 3 o 4 llavors (figura 49).



*Figura 49. Detall de la plantació de llavors al sòl 5*

#### 5.1.3.4. Selecció d'una planta de control en la zona d'estudi

En els sòls miners objecte d'aquest estudi, era necessari establir un vegetal de control que permetés comprovar quin comportament tenia en una zona tant contaminada per metalls pesants. Per això, en ambdós casos s'estableix aleatòriament com a zona de control la zona propera a les parcel·les creades i s'escull com a planta de control la graminàcia *Festuca Rubra* (figura 50).



Figura 50. Fotografia de la graminàcia de control

#### 5.1.3.5. Control de la humitat dels sòls

Per tal de mantenir una humitat relativa constant dels sòls, es varen tenir en compte les precipitacions durant l'estudi. En els períodes on no hi havia precipitacions es va regar manualment.

## 5.2. TÈCNIQUES ANALÍTIQUES UTILITZADES

### 5.2.1. Espectroscòpia atòmica de flama

#### 5.2.1.1. Fonament de la tècnica

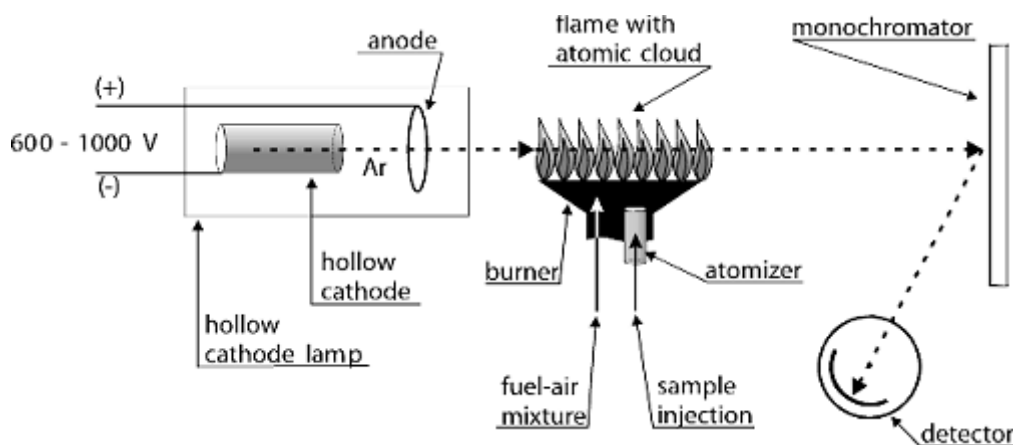
Quan un àtom excitat torna al seu estat fonamental, aquest emet una radiació d'una intensitat determinada en una longitud d'ona determinada. La intensitat de la radiació és proporcional a la concentració i la longitud d'ona és específica per cada element.



En el cas de l'espectrometria d'absorció atòmica de flama s'utilitza una làmpada, específica de l'element que es vol determinar, per conduir un raig de llum a través d'una flama. En aquesta flama es troba la mostra atomitzada, que ha passat prèviament per un nebulitzador. Un detector és el que enregistra la quantitat de llum absorbida per l'element atomitzat.

Coneixent la llum absorbida es pot determinar la concentració de l'element a la mostra.

A la figura 51 es representa un esquema del muntatge d'absorció atòmica de flama.



**Figura 51.** Esquema del muntatge d'un espectròmetre d'absorció atòmica de flama

(<http://www.balticuniv.uu.se>)

La majoria d'equips d'absorció atòmica també poden funcionar en forma d'emissió amb un circuit diferent a l'esmentat.

### 5.2.1.2. Instrumentació

L'aparell utilitzat ha estat un espectròmetre d'absorció atòmica VARIAN 220FS (figura 52).

### 5.2.1.3. Preparació de l'espectròmetre

Abans de procedir amb l'anàlisi de les mostres és molt important la preparació prèvia del instrument. Es col·loca la làmpada de l'element a determinar i s'espera a que la radiació sigui estable (figura 53). S'optimitza el senyal. Es fa el zero instrumental i

s'encén la flama. Es fa el blanc experimental i seguidament es passen els patrons preparats de menor a major concentració.



*Figura 52. Fotografia de l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica*



*Figura 53. Detall d'una làmpada utilitzada en l'absorció atòmica, la corresponent al Plom*

Les longituds d'ona per als elements a determinar i els paràmetres del instrument es mostren a continuació:

*Taula 18. Longituds d'ona per als elements a determinar*

Plom	217 nm
Cadmi	228.8 nm
Zenc	213.9 nm

*Taula 19. Característiques de l'anàlisi amb l'espectròmetre d'absorció*

Tipus d'instrument	Flama
Mètode d'instrument	Absorbància
Mètode de mostreig	Manual
Rèpliques dels patrons	3
Rèpliques de les mostres	3
Temps de mesura	5 segons
Tipus de flama	Aire / acetilè
Flux d'aire	13.5 L/min
Flux d'acetilè	2 L/min

## 5.2.2. Espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma acoblat per inducció

### 5.2.2.1. Fonament de la tècnica

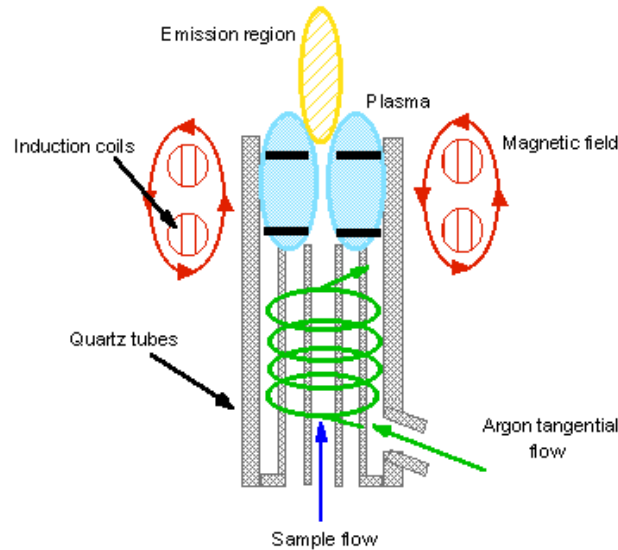
La tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica de plasma es basa en els mateixos fonaments que l'absorció atòmica, amb la diferència que en el cas d'emissió no s'utilitza una làmpada, sinó que es genera un Plasma que subministra a la mostra una quantitat d'energia capaç d'excitar els seus àtoms.

S'anomena Plasma a un gas ionitzat en quantitat suficient com per a conduir l'energia elèctrica (Ximénez Herrainz, 1982) . Per originar el Plasma es necessari una aportació externa d'energia que provoqui la ionització del gas i la mantingui estacionaria (Hernández Hernández i González Pérez, 2002).

El ICP (Inductively Coupled Plasma) és un sistema de generació de Plasma que consisteix en una sèrie de tubs de quars concèntrics a través dels quals flueix una corrent d'Argó. Aquest conjunt es troba a l'interior d'una bobina connectada a un generador d'alta freqüència.

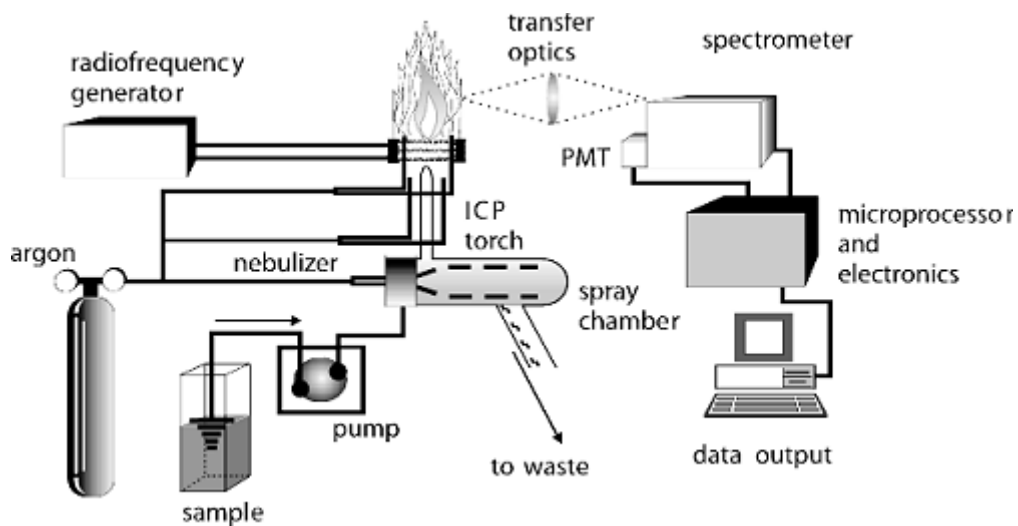
El sistema de funcionament (figura 54) consisteix en que la corrent d'alta freqüència flueix a través de la bobina, generant un camp magnètic on les línies de força es troben orientades axialment. Aquest camp magnètic permet induir als ions i electrons a

more's en òrbites circulars dins del tub, el que fa provocar un escalfament dels gasos ionitzats (Ximénez Herrainz, 1982).



*Figura 54 . Esquema del sistema de generació de Plasma ICP (<http://www.cartage.org.lb>)*

Tal i com s'observa a la figura 55 la mostra és conduïda al Plasma mitjançant una bomba i el nebulitzador. L'Argó i el generador de radiofreqüència mantenen la ionització del Plasma.



*Figura 55 . Esquema del muntatge d'un espectròmetre d'emissió de Plasma ICP*

*(<http://www.balicuniv.uu.se>)*

### 5.2.2.2. Instrumentació

L'aparell utilitzat ha estat un Espectròmetre d'emissió atòmica ICP-OES Varian Liberty RL (figura 56).



*Figura 56. Fotografia de Espectròmetre d'emissió atòmica utilitzat*

### 5.2.2.3. Paràmetres de l'anàlisi

Les longituds d'ona així com els paràmetres de l'espectròmetre es mostren a la taula següent:

*Taula 20. Característiques de l'anàlisi amb l'espectròmetre d'emissió*

Longitud d'ona Cd	226,502 nm
Longitud d'ona Pb	220,353 nm
Longitud d'ona Zn	202,551 nm
Energia RF	1 kW
Cabal Gas plasma	12 L/min
Cabal auxiliar de gas	1,5 L/min
Nebulitzador	V-groove

### 5.2.3. Fluorescència de raigs X

#### 5.2.3.1. Fonament de la tècnica

Quan un àtom és excitat, degut al moviment d'un electró que pertany a un nivell energètic intern, podrà tornar al seu estat normal transferint un altre electró d'un nivell més extern fins al nivell intern vacant. L'energia d'aquesta transició pot aparèixer com a raigs X o ser utilitzada per treure un altre electró d'una òrbita més exterior. Si apareix una emissió de raigs X, els seus valors de longitud d'ona seran característics de l'element i les seves intensitats seran proporcionals al nombre d'àtoms excitats. D'aquesta forma, es poden utilitzar els mètodes d'emissió de raigs X per realitzar determinacions qualitatives i quantitatives (Willard, 1991).

Els raigs X formen part de l'espectre electromagnètic així com la llum visible, però la seva longitud d'ona està entre els 0.01 i 12nm (figura 57).

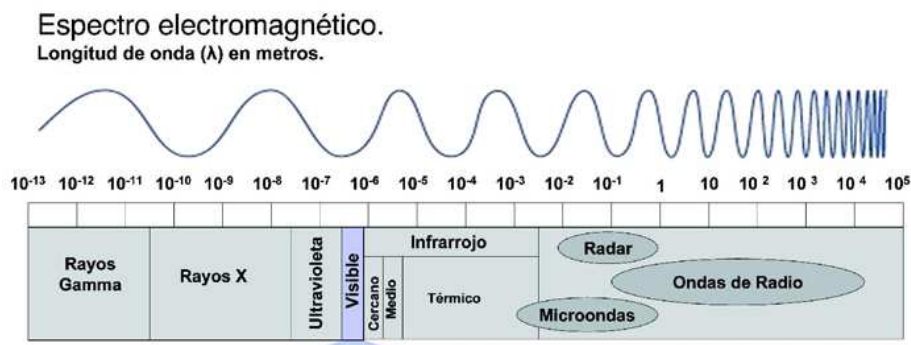


Figura 57. Espectre electromagnètic (<http://upload.wikimedia.org>)

La tècnica de l'anàlisi per fluorescència de raigs X es basa en dirigir un feix de raigs X sobre la mostra en una superfície plana i enregistrar les energies emeses, específiques d'un element concret, de forma que es pot conèixer qualitativament la composició de la mostra.

#### 5.2.3.2. Instrumentació

L'aparell utilitzat ha estat un espectròmetre de fluorescència de raigs X Helmut Fischer GmbH (figures 58 i 59).



Figures 58 i 59. Fotografia i esquema de l'espectròmetre de fluorescència de raigs X

Les principals característiques d'aquest aparell és la possibilitat d'utilitzar un tub de raigs X de tungstè de baixa potència a la màxima potència de 50W i de fer incidir a la mostra un feix de raigs X de diàmetre molt petit (entre 0.2 i 2mm) gràcies a un col·limador.

Aquest aparell va ser dissenyat inicialment com a tècnica de mesura dins la indústria del metall però donada la senzillesa i el baix cost del instrument s'ha considerat la possibilitat d'utilitzar-se per a propòsits analítics.

### 5.2.3.3. Paràmetres de l'anàlisi

Els paràmetres utilitzats en l'espectrometria de raigs X es mostren a la taula 21. Els paràmetres del tub, filtre i detector varen ser seleccionats per tal de treballar en condicions de màxima sensibilitat.

Taula 21. Paràmetres utilitzats en l'espectrometria de raigs X

Tub de raigs X	50kV-1 mA, màxima potència 50W
Filtre	Alumini
Col·limador	1 mm
Detector	Diode de silici
Zn $K_{\alpha}$	8.64 keV
Pb $L_{\alpha}$	10.55 keV

### 5.3. PROCEDIMENTS APLICATS A LES MOSTRES DE SÒLS

#### 5.3.1. Caracterització físico-química dels sòls

Es vol realitzar una caracterització físico-química del sòls per tal de determinar-ne la seva textura, pH, conductivitat elèctrica i concentració de matèria orgànica.

Les característiques físico-químiques de les mostres es van determinar seguint els mètodes estàndards d'anàlisi de sòls (Page *et. al.*, 1982).

##### Preparació de la mostra

Les mostres de sòl varen ser transportades des del seu origen fins al laboratori en bosses de plàstic. Un cop al laboratori es varen assecar a l'aire i es varen tamisar a 2mm.

##### 5.3.1.1. Textura

###### Fonament

Determinar la textura d'un sòl consisteix en determinar la distribució per la mida de les seves partícules, un cop individualitzades i en condicions controlades.

El mètode es basa en l'equació d'Stokes (Eq. 1) que, amb una sèrie de condicionants, permet relacionar la velocitat de sedimentació de les partícules esfèriques a l'interior d'un líquid amb la gravetat, la densitat, el radi de les partícules i la viscositat del líquid. D'aquesta forma, partícules amb la mateixa mida, mantenen posicions relatives entre elles.

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\eta} \quad (\text{Eq. 1})$$

On:  $V_s$ : velocitat de caiguda de les partícules (velocitat límit)

$r$ : radi de les partícules

$g$ : acceleració de la gravetat

$\rho_p$ : densitat de les partícules

$\rho_f$ : densitat del fluid

$\eta$ : viscositat del fluid



Segons el Sistema Internacional, les partícules minerals del sòl es poden classificar en funció de la seva mida (taula 22).

*Taula 22. Classificació de les partícules segons el SI.*

<b>Tipus</b>	<b>Mida de partícula</b>
Sorres grolleres	2 a 0,2 mm
Sorres fines	0,2 a 0,02 mm
Llims	0,02 a 0,002 mm
Argiles	< 0,002 mm

### **Procediment**

Es varen col·locar 20g de mostra dins un vas de precipitats de litre. S'hi va afegir 30ml d'aigua destil·lada i 20ml d'aigua oxigenada ( $H_2O_2$ ) al 30% per tal d'eliminar la matèria orgànica.

Es varen col·locar els vasos de precipitats a sobre d'una placa calefactora durant una hora a 80°C.

Un cop feta la digestió es va transvasar la mostra a una ampolla de litre. S'hi varen afegir 15 ml d'hexametfosfat sòdic ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub> al 1%, com a dispersant, i es col·locaren les ampolles a l'agitador mecànic durant tot un dia.

L'endemà, es va filtrar la suspensió amb tamís de 0,2mm col·locat sobre un embut posat en provetes d'un litre. Les partícules recollides en el tamís es posaren dins l'estufa a 105°C. El pes net obtingut correspon a la fracció sorra grollera (S.G).

Les provetes varen ser agitades durant 1-2min i es varen deixar sedimentar durant 4h i 30min a temperatura ambient. Seguidament es va introduir una pipeta Robinson fins a 10cm de fondària i es varen pipetejar 25ml de la suspensió. Aquesta alíquota es va posar dins d'un vas d'alumini a l'estufa a 105°C. El pes net obtingut correspon quantitat de lims i argiles en una alíquota de 25ml.

Les provetes varen ser agitades de nou i es varen deixar sedimentar durant 8h. Passat aquest temps es va realitzar el mateix procediment que en el cas anterior, obtenint així la quantitat d'argiles presents en una alíquota de 25ml.

## Càlculs

$$\%SG = \frac{SG(gr)}{S(gr)} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$LL + A \Rightarrow \frac{LL + A(gr)}{25mlaliquota} = \frac{xLL + A(gr)}{1000ml} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\%LL + A = \frac{LL + A(gr)}{S(gr)} * 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$A \Rightarrow \frac{A(gr)}{25mlaliquota} = \frac{xA(gr)}{1000ml} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\%A = \frac{A(gr)}{S(gr)} * 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\%LL = ((LL + A) - (A)) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\%SF = 100 - (\%SG + \%LL + \%A) \quad (\text{Eq. 8})$$

On: SG: pes de sorres grolleres  
 LL+A: pes de llims i argiles  
 A: pes d'argiles  
 S: pes del sòl  
 SF: sorra fina

### 5.3.1.2. pH

#### Fonament

El pH determina la concentració de ions d'hidrogen presents en una dissolució, és a dir, l'acidesa o basicitat d'una dissolució.

El pH és un factor a tenir en compte, donat que influeix en la solubilitat dels metalls en el sòl. Per aquest motiu, cal tenir present el seu valor a l'hora de determinar altres paràmetres dels sòls.

Els sòls poden classificar-se segons el seu pH, així com mostra la taula següent:

*Taula 23. Classificació dels sòls segons el seu pH*

Sòl	pH
Fortament àcid	< 4.5
Molt àcid	4.5 – 5.5
Àcid	5.5 – 6.5
Lleugerament àcid	6.5 – 6.8
Neutre	6.8 – 7.2
Lleugerament alcalí	7.2 – 7.5
Alcalí	7.5 – 8.5
Molt alcalí	8.5 – 9
Fortament alcalí	> 9

### Procediment

Es varen col·locar 10g de mostra dins un vas de precipitats amb 25ml d'aigua destil·lada.

Es varen agitar els vasos de precipitats durant 15min. Un cop agitats, es varen deixar en repòs durant uns minuts i seguidament es va realitzar la lectura del pH amb el pH-metre prèviament calibrat.

### Instrumentació

El pH-metre utilitzat ha estat un CyberScan pH 510 (figura 60).



*Figura 60. Fotografia del pH-metre utilitzat*

### 5.3.1.3. Conductivitat

#### **Fonament**

La conductivitat elèctrica estima la quantitat de sals solubles en una dissolució. La conductivitat varia en funció de l'activitat i tipus d'ions dissolts i de la temperatura del líquid.

#### **Procediment**

Es varen col·locar 10g de mostra en un pot de plàstic prèviament tarat amb 50ml d'aigua destil·lada. Es varen agitar els pots durant 3h i, transcorregut aquest temps, es varen filtrar.

Es va mesurar la conductivitat de la solució filtrada amb el conductímetre prèviament calibrat.

#### **Instrumentació**

El conductímetre utilitzat ha estat el model COND 510 (figura 61).



Figura 61. Fotografia del conductímetre utilitzat

### Càlculs

Cal expressar els resultats en dS/m, tenint en compte que:

$$1 \mu\text{S} / \text{cm} = 1 \text{ dS/m} \quad (\text{Eq. 9})$$

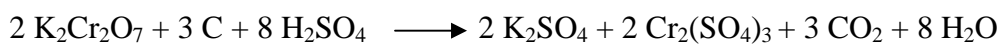
#### 5.3.1.4. Matèria orgànica

##### Fonament

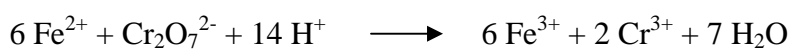
La determinació de matèria orgànica pel mètode d'oxidació per via freda, es basa en l'oxidació del carboni orgànic present a la mostra amb dicromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en medi àcid, i la valoració de l'excés de dicromat amb una sal de ferro, la sal de Mohr [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ].

Les reaccions que es duen a terme són:

a) oxidació del carboni amb dicromat potàssic



b) valoració del dicromat no reaccionat amb sal de Mohr



### Procediment

Es va col·locar 1g de mostra en un erlenmeyer amb 10ml de dicromat potàssic ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1N i 20ml d'àcid sulfúric ( $H_2SO_4$ ) concentrat 98%. Es va barrejar i deixar reposar durant 30min. Seguidament, s'hi afegí 150ml d'aigua destil·lada, 10ml d'àcid ortofosfòric ( $H_3PO_4$ ) concentrat 85% i 1ml de difenilamina (indicador).

Es va procedir amb la valoració de l'excés de dicromat amb una solució de sal de Mohr 1N. El punt final de la valoració es detecta en el moment en que la solució vira de color blau a verd maragda.

Era necessari realitzar prèviament un blanc sense mostra donat que la sal ferrosa s'oxida en contacte amb l'aire.

### Càlculs

Primerament es calcula el percentatge de carboni oxidable:

$$\% C_{oxidable} = \frac{(A - B) \cdot N \cdot FC \cdot 0,3}{P} \quad (\text{Eq. 10})$$

- On:
- A: ml de sal de Mohr consumits en la valoració del blanc
  - B: ml de sal de Mohr consumits en valoració de la mostra
  - N: normalitat de la sal de Mohr
  - FC: factor de correcció (ml blanc teòrics / ml blanc reals)
  - P: grams de mostra

Considerant que només el 85% del carboni orgànic present a la mostra és oxidable, es calcula el percentatge de carboni total:

$$\% C_{total} = \% C_{oxidable} \cdot \frac{1}{0,85} \quad (\text{Eq. 11})$$

Per a obtenir el percentatge de matèria orgànica s'utilitza el factor de Van Benirnelen que considera que la matèria orgànica conté un 58% de carboni oxidable, per tant:

$$\% MO = 1.724 \cdot \% C_{oxidable} \quad (\text{Eq. 12})$$

Segons el percentatge de matèria orgànica present en els sòls, es troben diferents nivells:

*Taula 24. Nivells de matèria orgànica en el sòl.*

<b>% MO</b>	<b>Nivell</b>
< 1	Molt baix
1 – 2	Baix
2 – 3	Mig
3 – 5	Alt
> 5	Molt alt

### **5.3.2 Determinació del contingut total de metalls**

Es vol determinar el contingut total dels elements Plom, Cadmi i Zenc a les mostres de sòls.

#### **Tècnica utilitzada**

Per analitzar les mostres s'utilitzarà la tècnica d'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama.

#### **Preparació de la mostra de sòl**

Per dur a terme l'analítica amb l'espectròmetre d'absorció atòmica calia un tractament previ de la mostra donada la seva naturalesa sòlida i orgànica.

Es va tamisar el sòl a 0.5mm. Es va col·locar 1g de sòl en un vas de precipitats amb 25ml d'aigua regia.

Per tal d'accelerar la digestió àcida, es va utilitzar un forn microones que, a més, assegurava la recuperació d'elements volàtils.

Un cop finalitzada la digestió, es va filtrar i enrasar la mostra en un matràs de 25ml.

### 5.3.3. Determinació de la mobilitat i disponibilitat dels metalls

L'ecotoxicitat i la mobilitat dels metalls pesants en el medi ambient depenen fortament de les formes químiques específiques en què aquests es troben. Conseqüentment, els efectes tòxics només poden ser estudiats mitjançant la determinació d'aquestes formes i no només amb la determinació de la quantitat de metall total (Marguí Grabulosa, 2003).

Per realitzar aquesta determinació es solen realitzar mètodes d'extracció simples o seqüencials.

En el cas d'extraccions seqüencials s'utilitzen diferents reactius on cada extractant és químicament més actiu o diferent a l'anterior i segons les seves característiques extraurà una fracció de metall determinada.

En el cas d'extraccions simples s'utilitza un únic extractant per obtenir la fracció de metall desitjada, segons el tipus d'extractant.

#### Tècnica utilitzada

Per determinar la quantitat de metall extret del sòl s'utilitzarà la tècnica d'espectroscòpia d'emissió atòmica (ICP).

#### 5.3.3.1. Extracció seqüencial

Mitjançant l'extracció seqüencial que s'ha utilitzat, s'obtenen les fraccions potencialment mòbils de metall del sòl, és a dir:

- fracció soluble
- fracció disponible
- fracció complexada

La fracció soluble és aquella fracció de metall que es troba soluble en aigua que conté el sòl. És la fracció més fàcilment absorbida per vegetals i organismes.

La fracció disponible és la que és absorbida per les argiles del sòl i pot ser absorbida per processos d'intercanvi iònic, per aquest motiu s'utilitzarà  $\text{KNO}_3$ . Aquesta fracció és temporalment immobilitzada, especialment en argiles que presenten capacitat de fixar alguns element metàl·lics.



La fracció complexada és aquella que interacciona amb la matèria orgànica del sòl. Aquesta fracció pot ser reversible o irreversible en funció de la qualitat de matèria orgànica. Per obtenir aquesta fracció s'utilitzarà EDTA com a agent complexant.

### Procediment

Es varen tamisar les mostres de sòl a 200µm.

Es va introduir un pes conegut de mostra dins d'un tub d'anàlisi i s'hi va afegir un volum conegut d'aigua destil·lada (1r extractant) a raó de 1:10 (m/v). Els tubs es varen col·locar en una centrífuga a temperatura ambient durant 10 minuts a 6000 rpm. Finalment, es va decantar la fracció líquida, ja preparada per analitzar.

Un cop decantada l'aigua destil·lada s'hi va afegir al tub d'anàlisi un volum conegut d'una solució 1M de nitrat potàssic [KNO<sub>3</sub>] (2n extractant) i es va procedir igual que amb la primera extracció.

Seguidament, es van seguir els mateixos passos amb una solució d'EDTA [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · 2 H<sub>2</sub>O] al 5% (p/v) (3r extractant).

A continuació es mostra un esquema resum del procediment seguit.

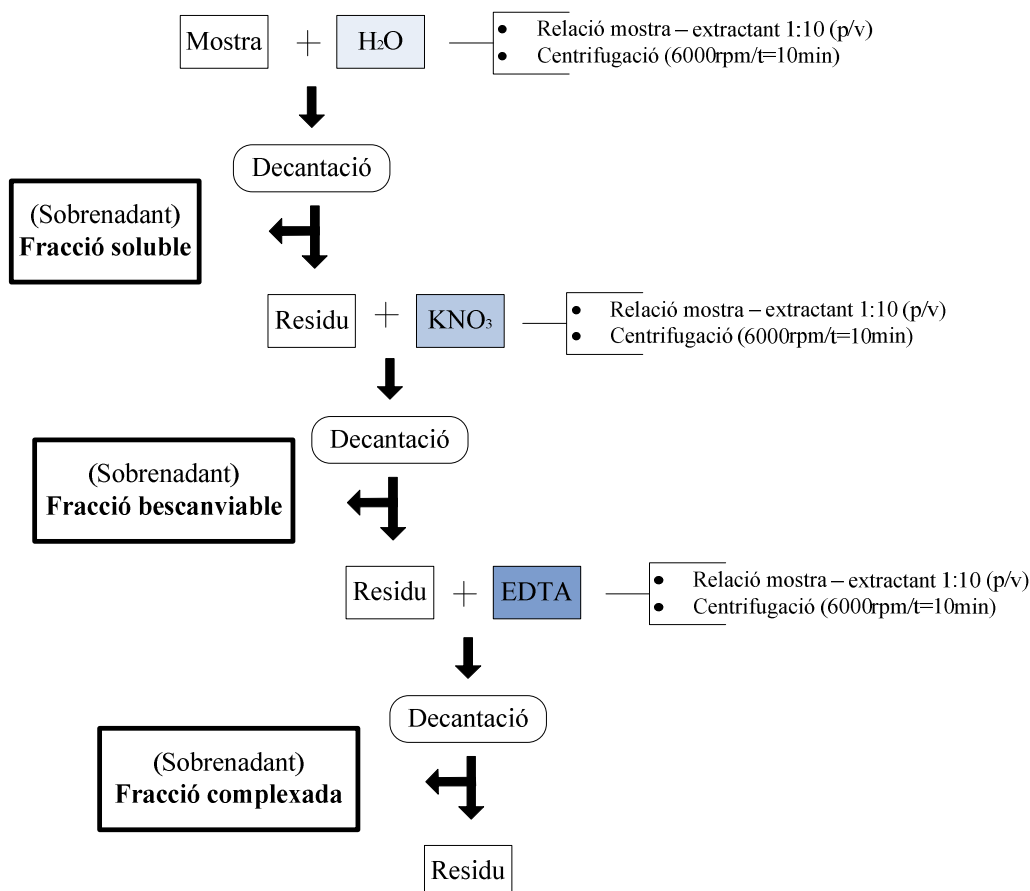


Figura 64. Esquema de l'extracció seqüencial

### 5.3.3.2. Extracció simple

Utilitzant DTPA com a únic extractant, s'obté la fracció mòbil del metall. Aquesta fracció és la que es troba biodisponible per les plantes, tot i que aquesta biodisponibilitat no depèn només del medi en que es troba el vegetal, sinó també del propi vegetal.

#### Procediment

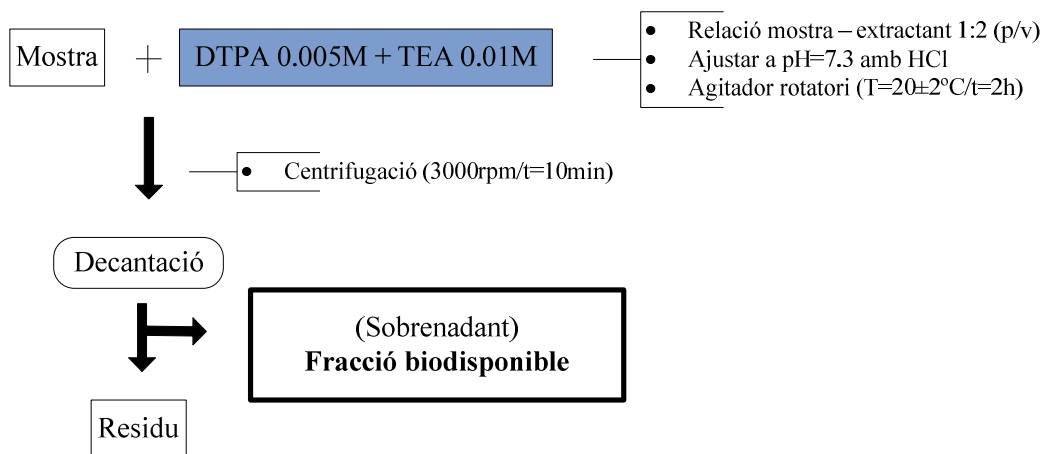
Es varen col·locar les mostres de sòl a l'estufa a 50°C fins a pes constant. Després es varen tamisar a 500µm.

Es va introduir un pes conegut de mostra dins un tub d'anàlisi i s'hi va afegir un volum d'una solució extractant a raó de 1:2 (m/v). L'agent extractant utilitzat va ésser una solució de DTPA [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>19</sub>] 0.005M i TEA [(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N] 0.01M ajustada a pH 7.3 amb àcid clorhídric [HCl].

Els tubs es varen col·locar en un agitador rotatori a temperatura ambient durant 2h.

Seguidament es varen col·locar a la centrífuga durant 10 minuts a 3000 rpm.

A continuació es presenta un esquema de l'extracció simple amb DTPA.



*Figura 63. Esquema de l'extracció simple*

## 5.4. PROCEDIMENTS APLICATS A LES MOSTRES DE PLANTES

### 5.4.1. Determinació del contingut total de metalls

Es vol determinar el contingut total dels elements Plom, Cadmi i Zenc a les mostres de vegetals.

### Tècnica utilitzada

Per analitzar les mostres s'utilitzarà la tècnica d'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama.

### Preparació de la mostra de vegetal

Es varen rentar els vegetals amb aigua destil·lada per tal d'extreure'n la pols superficial.

Es varen col·locar a l'estufa a 80°C fins a pes constant, per tal d'extreure'n la humitat.

Seguidament, es va polvoritzar la mostra en un morter i es va portar a un vas de precipitats on se li va afegir 30ml d'una mescla d'àcids. La mescla utilitzada va ser  $\text{HNO}_3$  -  $\text{HCl}$  (3:1, v/v) anomenada aigua regia.

Es va col·locar el vas de precipitats en un bany de sorra a 80°C durant 1 hora (figura 64).



*Figura 64. Fotografia de la preparació de la mostra per l'absorció atòmica*

Finalment, un cop digerida la mostra, es va filtrar i enrasar en un matràs de 50ml amb aigua destil·lada.

### 5.4.2. Deposició aèria de metalls en les plantes

Es vol determinar la quantitat Plom, Cadmi i Zenc que es diposita a la superfície de les plantes, i comprovar si hi ha difusió al teixit del vegetal.

**Tècnica utilitzada**

Per analitzar les mostres s'utilitzarà la tècnica d'espectroscòpia d'absorció atòmica de flama.

**Procediment**

La preparació de la mostra va constar del rentat dels vegetals (sense arrel) amb 50ml d'aigua destil·lada. Aquesta aigua de rentat es va filtrar i enrasar a 50 ml.

**5.4.3. Distribució dels metalls**

Es vol determinar la distribució dels elements Plom i Zenc en els teixits de les plantes, és a dir, determinar en quines parts del vegetal s'acumula més metall (fulles, tija o arrels).

**Tècnica utilitzada**

Per tal de determinar la distribució dels metalls s'utilitzarà la fluorescència de raigs X.

**Procediment**

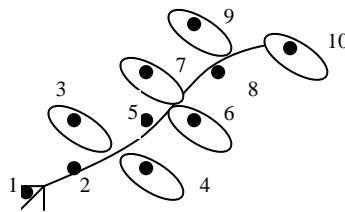
Es varen rentar els vegetals amb aigua destil·lada per tal d'extreure'n la pols superficial, varen ser col·locats entre paper de filtre i sotmesos a un pes considerable per tal d'extreure'n la humitat i poder obtenir unes mostres totalment premsades, fet necessari per poder dur a terme l'anàlisi.

Es va col·locar la mostra de vegetal en l'espectròmetre de raigs X (figura 65) i es va procedir amb l'anàlisi.

Es varen fer incidir els raigs X seguint un recorregut al llarg de tota la mostra (arrel – tija – fulles), donat que l'instrument permet programar diferents punts XYZ, per tal de determinar qualitativament la distribució dels metalls Plom i Zenc. La figura 66 esquematitza aquest procés.



*Figura 65. Detall de l'anàlisi de la mostra en l'espectròmetre*



*Figura 66. Esquema del recorregut que pot realitzar l'espectròmetre de fluorescència de raigs X*

#### 5.4.4. Paràmetres de creixement

Per realitzar el seguiment de l'estudi fitoextractiu, es varen mesurar diferents paràmetres durant la germinació, creixement i mort dels gira-sols, de forma que es pogués determinar si existien diferències entre el desenvolupament dels vegetals en un sòl contaminat per metalls pesants i el desenvolupament d'aquests en un sòl de control no contaminat. Per aquest fet es va calcular el percentatge de germinació i de mortalitat dels gira-sols, l'alçada dels gira-sols, diàmetre de tija, número de fulles i el coeficient de fitoextracció.

##### 5.4.4.1. Percentatge de germinació

Donat que es coneix la quantitat de llavors que han estat plantades en cada sòl, es pot determinar el percentatge de germinació un cop els gira-sols han brotat.

$$\% \text{ germinació} = \frac{\text{gira-sols germinats}}{\text{gira-sols plantats}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

#### 5.4.4.2. Percentatge de mortalitat

Un cop identificats els gira-sols germinats, a mesura que ha transcorregut l'estudi s'ha pogut observar els nombre de gira-sols que anaven sobrevivint, i així determinat un percentatge de mortalitat.

$$\% \text{ mortalitat} = \frac{(\text{gira-sols germinats} - \text{gira-sols vius})}{\text{gira-sols germinats}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

#### 5.4.4.3. Paràmetres morfològics dels gira-sols

Es varen mesurar tres paràmetres en els gira-sols durant el temps de l'estudi, per tal de analitzar el desenvolupament dels vegetals en els tres sòls determinats. Aquests paràmetres varen ser la longitud del vegetal (a partir de la tija que sobresurt del sòl), el número de fulles i el diàmetre de la tija.

#### 5.4.4.4. Coeficient de fitoextracció

El coeficient de fitoextracció (IB) d'una planta indica la capacitat d'aquesta d'absorbir certa quantitat d'una substància. Així per calcular el coeficient de fitoextracció, tant del gira-sol com d'altres plantes es pot fer servir la fórmula següent:

$$\text{Coeficient de fitoextracció} = \frac{\text{concentració metall en planta}}{\text{concentració metall en sòl}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

Segons la EPA (Environmental Protection Agency) el coeficient d'extracció es divideix en tres categories:

IB > 1 → Bioacumulació consistent

IB < 1 → Bioacumulació moderada

IB << 1 → Bioacumulació escassa o nul·la

#### 5.4.4.5. Coeficient d'absorció relativa

El coeficient d'absorció relativa (RAC) d'una planta relaciona la concentració del contaminant en la planta amb la concentració del contaminant en una planta de la mateixa espècie no contaminada o blanc.

Per calcular aquest coeficient s'utilitzarà la fórmula següent:

$$\text{Coeficient d'absorció relativa} = \frac{[\text{metall}] \text{ en planta contaminada}}{[\text{metall}] \text{ en planta de control}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 16})$$

## 6.1. ESTUDI DELS SÒLS

### 6.1.1. Caracterització físico-química dels sòls

Els resultats de textura (% de sorra, % de llim i % d'argila), pH, conductivitat elèctrica (CE) i matèria orgànica (MO) es mostren a les taules següents:

*Taula 25. Caracterització edàfica dels sòls estudiats (dels sòls -4 a 30)*

Mostra	S(%)	L(%)	A(%)	pH	CE(dS/m)	MO(%)
-4	85	10	5	7,08	0,44	4,82
-3	80	13	7	7,49	0,38	3,66
-2	83	10	7	6,34	0,35	3,80
-1	78	14	8	7,74	0,33	3,56
0	64	24	12	7,30	1,59	4,64
1	72	18	10	7,52	0,37	3,88
2	82	10	8	7,69	0,32	4,12
3	77	14	9	7,48	0,36	4,65
4	72	17	11	7,83	0,37	3,03
5	7	52	41	7,79	0,89	0,31
6	74	20	6	6,81	0,55	3,45
7	75	18	7	7,05	0,58	1,31
8	69	20	11	7,89	0,61	2,34
9	73	20	7	7,82	0,30	3,12
10	72	20	8	7,58	0,40	4,42
11	68	19	13	7,08	0,29	3,68
12	70	22	8	7,36	0,31	2,35
13	92	3	5	7,44	0,26	1,17
14	71	21	8	7,48	0,41	3,12
15	66	24	10	6,53	0,37	4,12
16	69	19	12	6,28	0,34	3,11
17	65	23	12	6,53	0,36	3,77
18	80	12	8	6,78	0,18	2,28
19	77	15	8	5,34	0,34	3,34
20	72	18	10	6,16	0,47	2,65
21	78	16	6	6,69	0,66	2,32
22	79	12	9	5,44	1,32	2,75
23	75	15	10	7,05	0,56	2,53
24	78	14	8	6,18	0,40	2,45
25	79	14	7	6,25	0,33	3,03
26	80	15	5	6,36	0,27	2,50
27	86	8	6	6,63	0,18	1,88
28	77	15	8	7,10	0,44	2,63
29	80	13	7	6,62	0,25	2,76
30	78	14	8	6,73	0,27	2,44



Taula 26. Caracterització edàfica dels sòls estudiats (dels sòls 31 a 43)

Mostra	S(%)	L(%)	A(%)	pH	CE(dS/m)	MO(%)
31	75	20	5	6,66	0,40	1,89
32	84	8	8	7,33	0,32	1,14
33	82	10	8	7,60	0,36	2,21
34	79	14	7	7,29	0,29	1,98
35	80	14	6	5,84	0,41	2,24
36	80	13	7	5,79	0,58	1,68
37	79	16	5	6,84	0,44	2,01
38	77	15	8	6,79	0,35	1,65
39	81	10	9	6,90	0,31	1,81
40	78	16	6	6,69	0,27	1,67
41	80	15	5	6,91	0,42	1,86
42	80	14	6	6,71	0,53	2,20
43	78	14	8	7,03	0,68	1,71

- Textura

En quant a la textura en la majoria dels sòls estudiats predomina la fracció sorra, seguidament de la fracció llim, excepte en el cas del sòl 5 on el valor del percentatge d'argila és molt superior al dels altres sòls. S'hauria d'analitzar però, la composició mineralògica d'aquest sòl, que en cas de contenir determinades espècies d'argiles podria indicar que aquest sòl té més facilitat per absorbir metalls pesants. També s'ha de tenir en compte que el sòl 5 es tracta de l'abocador de residus de la mina, i no és pròpiament un sòl sinó un conjunt de residus.

- pH

Pel que fa el pH els valors varien entre 5.34 (en el cas del sòl 19) i 7.89 (en el sòl 8). Tot i trobar-se la majoria al voltant de la neutralitat, aquells en els quals el pH és més àcid, els metalls pesants són més solubles i per tant més disponibles per les plantes.

- Conductivitat elèctrica

Els valors de conductivitat elèctrica són generalment inferiors a 1 dS/m excepte en els sòls 0 i 22 on indicaria una quantitat de sals solubles presents en el sòl.

- Matèria orgànica

Els valors de matèria orgànica semblen disminuir a mesura que ens allunyem de la mina, el que vol dir que són més agrícoles. La matèria orgànica ajuda a l'inertització

dels metalls pesants, per tant potser caldria un reajust de matèria orgànica en aquells horts amb valors més baixos.

### 6.1.2. Concentració de metall en sòls

Els continguts totals de cadmi, plom i zenc es poden observar a les taules 27 i 28.

*Taula 27. Contingut total de metalls pesants en mg/kg pes sec (mostres -4 a 30)*

<b>Mostra</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
-4	1	21	59
-3	1,25	256	350
-2	3	1025	1789
-1	15	2353	3475
0	27	18450	6025
1	14	4524	5035
2	5,75	2286	3275
3	3,15	1890	2456
4	3,5	595	1145
5	8,75	2245	2775
6	2,86	977	1013
7	13	3155	3660
8	2,75	145	747
9	1,75	220	544
10	2,14	279	455
11	2,77	315	505
12	4,25	680	1025
13	1	95	189
14	1,75	302	64
15	5,75	1407	1887
16	2	199	408
17	1,25	165	225
18	19,75	3175	3625
19	2,22	435	512
20	1	140	356
21	1,75	246	379
22	1,25	34	109
23	1,25	110	278
24	1,41	178	306
25	1	105	168
26	1,55	157	295
27	2,25	259	451
28	2	362	575
29	1,78	267	412
30	1	218	362

Taula 28. Contingut total de metalls pesants en mg/kg pes sec (mostres 31 a 43)

31	1,5	230	357
32	2	277	590
33	1,68	255	425
34	1,25	258	468
35	1	152	412
36	1,25	165	338
37	3,5	664	875
38	1,52	258	445
39	1	242	174
40	0,75	155	187
41	0,75	205	225
42	1	186	235
43	1	213	266

#### - Cadmi

Els valors de cadmi en els sòls són majoritàriament entre 1 i 3mg/kg aproximadament. Existeixen valors anòmals com són els sòls més propers a la zona de la planta de tractament de la mina (entre els sòls -1 i 5) on els valors arriben fins a concentracions de 27 mg/kg. Fora d'aquesta situació els valors dels sòls 12, 15, 18 i 37 també excedeixen aquest rang, sobretot cal recalcar el valor del sòl agrícola 18 amb 19.75mg/kg. Aquest valor podria ser degut a que aquest sòl es troba en el meandre de la riera d'Osor quan aquesta entra a la plana d'Anglès, on es dispersava el material contaminant provinent de la mina i que pot haver afectat els sòls destinats a ús agrícola (16 al 43).

#### - Plom

En quant al plom la situació és molt semblant a la del cadmi. Els sòls propers a la mina (del -2 al 7) presenten concentracions molt elevades de plom. Són també els sòls 12, 15, 18 i 37 els que presenten concentracions elevades fora de l'abast de la mina, en concret el sòl 18 amb una concentració de 3175mg/kg.

#### - Zenc

La situació es repeteix per al zenc. Les concentracions més elevades es troben entre els sòls -2 i 7 i els sòls 12, 15, 18 i 37 són els que fora de la situació de la mina tenen els valors més elevats.

Si comparem els valors obtinguts en els sòls de les Mines d'Osor amb estudis realitzats en altres zones mineres, com en el districte miner de la Vall d'Aran (Margui, 2006) els valors són similars: [Cd] ~ 2.3mg/kg, [Pb] ~ 20000mg/kg, [Zn] ~ 3700mg/kg.

### 6.1.3. Relació entre metalls en els diferents sòls

Amb els resultats de les taules anteriors es poden establir diferents relacions entre els metalls pesants.

Podem dir que, a partir de les figures 67, 68 i 69, a mesura que es troba més concentració d'un metall es troba també més concentració d'un altre metall dels estudiats (cadmi, plom o zenc).

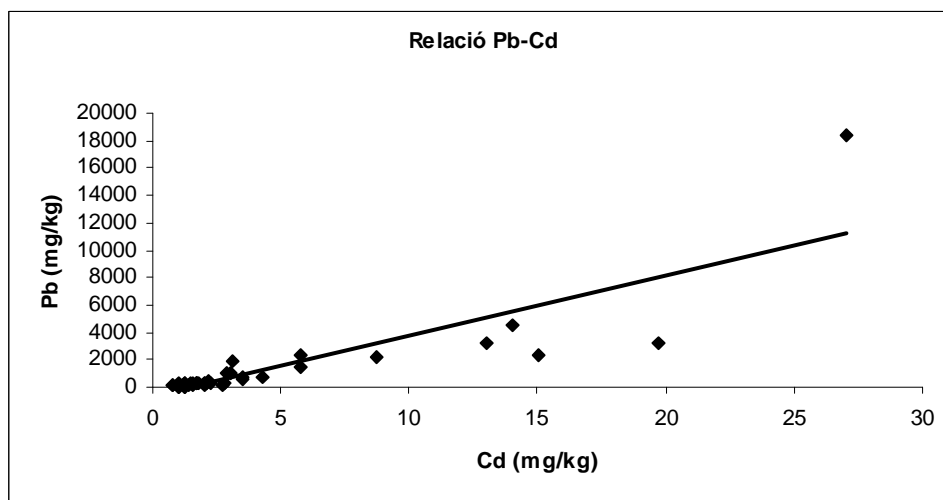


Figura 67. Relació Pb - Cd per als diferents sòls estudiats

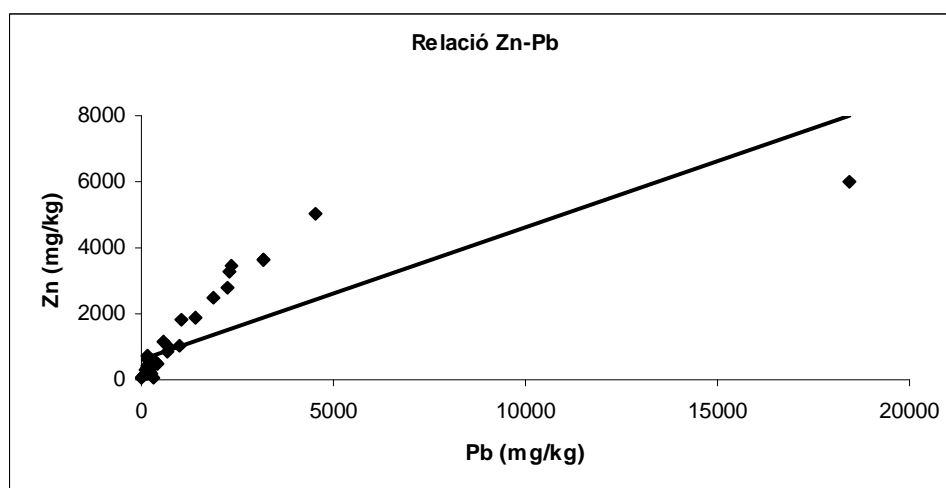


Figura 68. Relació Zn - Pb per als diferents sòls estudiats

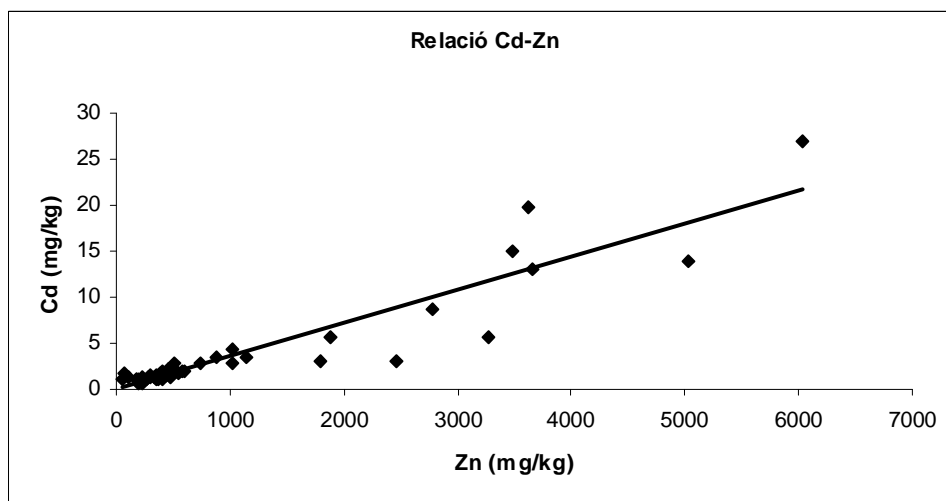


Figura 69. Relació Cd – Zn per als diferents sòls estudiats

### 6.1.4. Compliment de la normativa de sòls

Amb el contingut total de metalls presents en els sòls es pot comprovar si aquests compleixen les diferents normatives.

Respecte a la normativa catalana, a la figura 70 es presenten les concentracions dels sòls així com els nivells de cadmi, plom i zinc marcats per la normativa per a sòls industrials, urbans i altres usos.

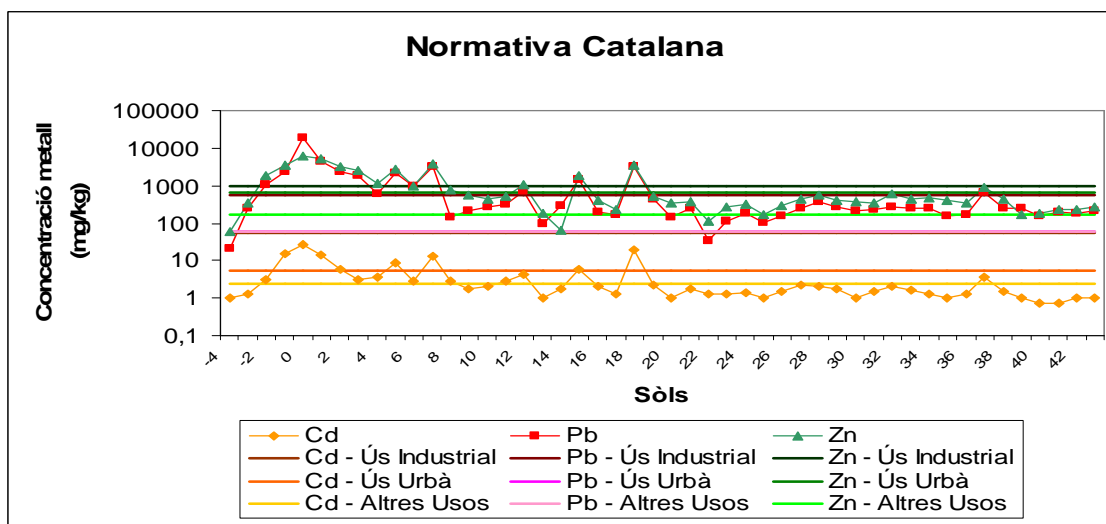
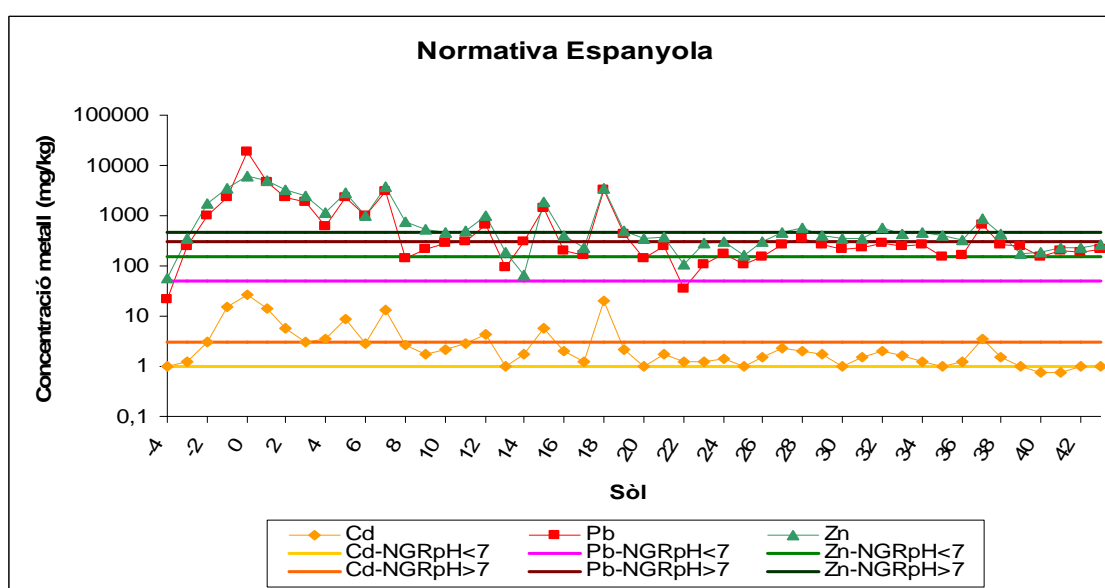


Figura 70. Compliment dels sòls estudiats de la normativa catalana

Respecte al cadmi la majoria de sòls es troben per sota de tots els llindars, mentre que per al plom i zenc la majoria de sòls es troben per sota dels nivells més permisius (referents a sòls industrials) però per sobre dels marcats per a sòls d'altres usos, en els que s'inclourien els sòls agrícoles. S'exclouen d'aquest comportament aquells sòls crítics que es poden distingir com els sòls més propers a la mina i abocador de residus i els sòls 12, 15 i 37.

Respecte la normativa espanyola (figura 71) els valors dels sòls estudiats es comparen amb els llindars per a sòls amb pH inferiors o superiors a 7 per a sòls d'ús agrícola.



*Figura 71. Compliment dels sòls estudiats de la normativa espanyola*

Per conèixer el compliment dels sòls segons el seu pH, a la taula 29 es reflecteixen els percentatges de variació (increment o disminució) de les concentracions que marca la normativa per a pH inferiors a 7.

Es pot comprovar que la majoria de sòls estan per sobre del llindar (excepte el 20, 25, 30, 35, 39, 40, 41 i 42 pel cadmi i el 22 pel plom i zenc). Es pot dir que el sòl 20 és l'únic que compleix tots els llindars per als elements estudiats. Aquests valors elevats a pH àcids recolzen el fet de que en aquest tipus de sòls els metalls pesants poden ser més solubles.

Taula 29. Percentatge de variació respecte la normativa espanyola per a sòls pH&lt;7

Mostra	± Cd(%)	±Pb(%)	±Zn(%)
-2	+200,00	+1950,00	+1092,67
6	+186,00	+1854,00	+575,33
15	+475,00	+2714,00	+1158,00
16	+100,00	+298,00	+172,00
17	+25,00	+230,00	+50,00
18	+1875,00	+6250,00	+2316,67
19	+122,00	+770,00	+241,33
20	0,00	+180,00	+137,33
21	+75,00	+392,00	+152,67
22	+25,00	-32,00	-27,33
24	+41,00	+256,00	+104,00
25	0,00	+110,00	+12,00
26	+55,00	+214,00	+96,67
27	+125,00	+418,00	+200,67
29	+78,00	+434,00	+174,67
30	0,00	+336,00	+141,33
31	+50,00	+360,00	+138,00
35	0,00	+204,00	+174,67
36	+25,00	+230,00	+125,33
37	+250,00	+1228,00	+483,33
38	+52,00	+416,00	+196,67
39	0,00	+384,00	+16,00
40	-25,00	+210,00	+24,67
41	-25,00	+310,00	+50,00
42	0,00	+272,00	+56,67

A la taula 30 s'observen els percentatges per a sòls d'ús agrícola amb pH superior a 7. En aquest cas els valors són majoritàriament inferiors a les concentracions que marca la normativa exceptuant aquells punts crítics (del -1 al 7). En quant al cadmi el sòl que supera el llindar és el 12, pel plom els sòls 11, 12, 14 i 28, i el zenc sembla l'element més persistent donat que arriba a concentracions elevades des del 8 al 12, a més dels sòls 28, 32 i 34.

Respecte la normativa holandesa (figura 72) els sòls es troben generalment per sobre del que s'anomenen sòls amb contaminació demostrada (CD) però per sota de sòls on és necessari un sanejament obligatori (SO).

Pel cadmi, els únics sòls per sota del llindar de contaminació són 40 i 41, pel plom el -4 i el 22, i pel zenc els sòls 13, 14, 22, 25, 39 i 40.

Taula 30. Percentatge de variació respecte la normativa espanyola per a sòls pH&gt;7

Mostra	±Cd(%)	±Pb(%)	±Zn(%)
-4	-66,67	-93,00	-86,89
-3	-58,33	-14,67	-22,22
-1	+400,00	+684,33	+672,22
0	+800,00	+6050,00	+1238,89
1	+366,67	+1408,00	+1018,89
2	+91,67	+662,00	+627,78
3	+5,00	+530,00	+445,78
4	+16,67	+98,33	+154,44
5	+191,67	+648,33	+516,67
7	+333,33	+951,67	+713,33
8	-8,33	-51,67	+66,00
9	-41,67	-26,67	+20,89
10	-28,67	-7,00	+1,11
11	-7,67	+5,00	+12,22
12	+41,67	+126,67	+127,78
13	-66,67	-68,33	-58,00
14	-41,67	+0,67	-85,78
23	-58,33	-63,33	-38,22
28	-33,33	+20,67	+27,78
32	-33,33	-7,67	+31,11
33	-44,00	-15,00	-5,56
34	-58,33	-14,00	+4,00
43	-66,67	-29,00	-40,89

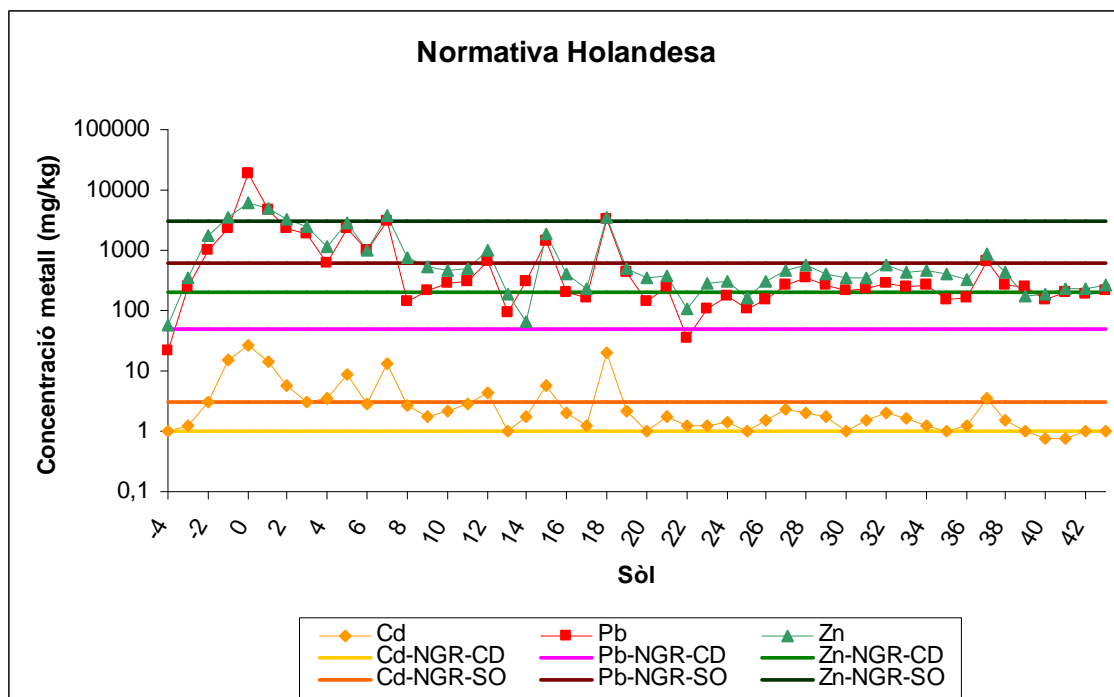


Figura 72. Compliment dels sòls estudiats de la normativa holandesa



Respecte la normativa europea (figura 73), els nivells màxims estan determinats també en base al pH del sòl (entre 5 i 6, entre 6 i 7 i superior a 7).

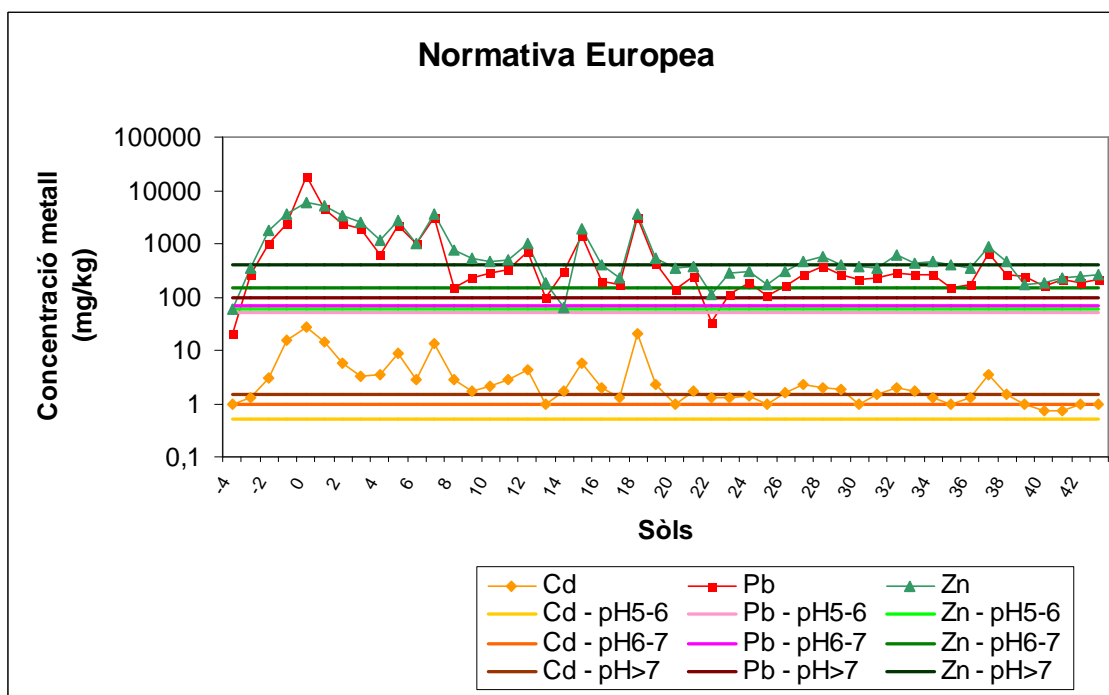


Figura 73. Compliment dels sòls estudiats de la normativa europea

Pels sòls amb pH entre 5 i 6 (taula 31) la majoria superen tots els líndars, exceptuant el sòl 22 on el nivell de plom és inferior al marcat per la normativa.

Taula 31. Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH 5-6

Mostra	±Cd(%)	±Pb(%)	±Zn(%)
19	+344,00	+770,00	+753,33
22	+150,00	-32,00	+81,67
35	+100,00	+204,00	+586,67
36	+150,00	+230,00	+463,33

En els sòls amb pH entre 6 i 7 (taula 32) gairebé tots igualen o superen el límit marcat del cadmi exceptuant els sòls 40 i 41, pel plom i zenc tots els sòls superen el límit.

Pels sòls amb pH superior a 7 (taules 33 i 34), pel cadmi els sòls que estan dins la normativa europea són els sòls -4, -3, 13, 23, 34 i 43, pel plom només el -4 i 13 i pel zenc el -4, -3, 13, 14 i 23. Els únics sòls que compleixen la normativa europea pels tres metalls són el -4 i el 13.

Taula 32. Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH 6-7

Mostra	±Cd(%)	±Pb(%)	±Zn(%)
-2	+200,00	+1364,29	+1092,67
6	+186,00	+1295,71	+575,33
15	+475,00	+1910,00	+1158,00
16	+100,00	+184,29	+172,00
17	+25,00	+135,71	+50,00
18	+1875,00	+4435,71	+2316,67
20	0,00	+100,00	+137,33
21	+75,00	+251,43	+152,67
24	+41,00	+154,29	+104,00
25	0,00	+50,00	+12,00
26	+55,00	+124,29	+96,67
27	+125,00	+270,00	+200,67
29	+78,00	+281,43	+174,67
30	0,00	+211,43	+141,33
31	+50,00	+228,57	+138,00
37	+250,00	+848,57	+483,33
38	+52,00	+268,57	+196,67
39	0,00	+245,71	+16,00
40	-25,00	+121,43	+24,67
41	-25,00	+192,86	+50,00
42	0,00	+165,71	+56,67

Taula 33. Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH&gt;7 (del -4 a 12)

Mostra	±Cd(%)	±Pb(%)	±Zn(%)
-4	-33,33	-79,00	-85,25
-3	-16,67	+156,00	-12,50
-1	+900,00	+2253,00	+768,75
0	+1700,00	+18350,00	+1406,25
1	+833,33	+4424,00	+1158,75
2	+283,33	+2186,00	+718,75
3	+110,00	+1790,00	+514,00
4	+133,33	+495,00	+186,25
5	+483,33	+2145,00	+593,75
7	+766,67	+3055,00	+815,00
8	+83,33	+45,00	+86,75
9	+16,67	+120,00	+36,00
10	+42,67	+179,00	+13,75
11	+84,67	+215,00	+26,25
12	+183,33	+580,00	+156,25

*Taula 34. Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH>7 (del 13 al 43)*

13	-33,33	-5,00	-52,75
14	+16,67	+202,00	-84,00
23	-16,67	+10,00	-30,50
28	+33,33	+262,00	+43,75
32	+33,33	+177,00	+47,50
33	+12,00	+155,00	+6,25
34	-16,67	+158,00	+17,00
43	-33,33	+113,00	-33,50

### 6.1.5. Determinació de la mobilitat i disponibilitat dels metalls

Com s'ha explicat anteriorment, es varen determinar la mobilitat i disponibilitat dels metalls en els sòls on es va realitzar l'estudi fitoextractiu mitjançant dos tipus d'extraccions: extracció seqüencial i extracció simple.

#### 6.1.5.1. Extracció seqüencial

Mitjançant l'extracció seqüencial que s'ha utilitzat (amb aigua, nitrat potàssic i EDTA) s'obtenen les diferents fraccions (soluble, bescanviable i complexada).

A les taules 35 i 36 es poden observar per al sòls 0 i 5, la concentració total del sòl (CTS) en el punt exacte on es portarà a terme l'avaluació de la tècnica fitoextractiva, la fracció potèncialment mòbil (FPM), és a dir la suma de les fraccions soluble (FS), bescanviable (FB) i complexada (FC); així com del percentatge que suposa la fracció potèncialment mòbil sobre la concentració total i de cada fracció sobre la fracció potèncialment mòbil.

Per al sòl 0 (taula 35) s'observa que la fracció del cadmi i el zenc es troba al voltant de l'1.5% mentre que per al plom el valor suposa un 25%. Això significa que el plom seria el metall que es trobaria en una fracció més biodisponible per la planta. No obstant la fracció soluble i la fracció bescanviable suposen respectivament el 0.008% i el 0.141%, mentre que la fracció complexada suposa el 24.876% restant. El fet de que la major part de fracció potèncialment disponible es trobi complexada, farà que l'absorció de la planta no sigui tan elevada, donat que aquesta fracció és la més difícilment assimilable.

El percentatge de la fracció potencialment mòbil dóna una orientació sobre quin metall és més biodisponible per la planta, no vol dir que sigui el més absorbit en més quantitat, doncs cal tenir en compte el contingut total del metall en el sòl.

Taula 35. Fraccions potencialment mòbils del sòl 0

<b>Cd</b> →	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)   % FPM		FS (mg/kg)	% FS
	350	5,345	1,528	0,104	0,030
				FB (mg/kg)	% FB
				1,346	0,385
			FC (mg/kg)	% FC	
			3,895	1,114	
<b>Pb</b> →	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)   % FPM		FS (mg/kg)	% FS
	13169	3295,540	25,024	1,008	0,008
				FB (mg/kg)	% FB
				18,582	0,141
			FC (mg/kg)	% FC	
			3275,950	24,876	
<b>Zn</b> →	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)   % FPM		FS (mg/kg)	% FS
	129427	1768,633	1,367	8,197	0,006
				FB (mg/kg)	% FB
				65,425	0,051
			FC (mg/kg)	% FC	
			1695,011	1,310	

En quant al sòl 5 (taula 36) la fracció potencialment mòbil del cadmi és la més elevada (amb un 17%) seguida del plom.

Taula 36. Fraccions potencialment mòbils del sòl 5

Cd	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)		% FPM		FS (mg/kg)		% FS	
	11	1,839	16,905	0,188	1,725	0,152	1,399	1,499	13,781
Pb	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)		% FPM		FS (mg/kg)		% FS	
	3762	500,207	13,296	5,776	0,154	1,707	0,045	492,723	13,097
Zn	CTS (mg/kg)	FPM (mg/kg)		% FPM		FS (mg/kg)		% FS	
	3591	266,018	7,407	4,083	0,114	1,340	0,037	260,596	7,256

En el cas del sòl 5 s'observa que, en comptes de tenir una tendència a extreure's metall a mesura que l'extractant és més fort químicament, en tots casos (cadmi, zinc i plom) la fracció bescanviable és superior a la soluble però inferior a la complexada. Això podria ser degut a la composició mineralògica del sòl, es recorda que es tracta d'un conjunt de residus, on aquest fet podria ser degut a la presència d'argiles que es situen entre les partícules del sòl interferint en el bescanvi iònic. Seria convenient realitzar una mineralogia d'argiles totals en una mostra d'aquest sòl per extreure'n més conclusions.

### 6.1.5.2. Extracció simple

A la taula 37 es presenten els resultats obtinguts amb l'extracció simple, utilitzant com a agent extractant DTPA. La concentració de cada metall extret s'utilitza per simular la quantitat de metall total que seria biodisponible per la planta, aquesta comparació es veurà més endavant. A la taula 37 també es mostren els percentatges d'extracció respecte al total del sòl.

*Taula 37. Extracció simple en diferents sòls*

Mostra	Metall sòl extret DTPA(mg/kg)			Concentració metall en sòl (mg/kg)			% extracció		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
0	7,510	195,256	689,294	350	13169	129427	0,021	0,015	0,005
5	4,409	325,963	407,308	11	3762	3591	0,405	0,087	0,113
18	0,161	15,824	20,773	20	3175	3625	0,008	0,005	0,006
20	0,281	16,733	59,094	1	140	356	0,281	0,120	0,166
33	1,052	118,567	161,126	2	255	425	0,626	0,465	0,379

En quant al cadmi, el sòl en el qual sembla que el metall seria més fàcilment absorbit per les plantes seria el sòl 0 seguit del sòl 5.

Pel que fa el plom seria el sòl 5, on el metall seria més disponible, seguit del 0 i el 33.

Pel zenc, seria el sòl 0 i 5, seguit del 33.

El sòl 0 presenta percentatges d'extracció baixos en comparació amb la concentració de metall total del sòl, donada la gran quantitat de metall que es troba present en el sòl, no obstant la quantitat biodisponible per les plantes és considerable.

El sòl 33 es tracta d'un sòl hortícola, pel que la concentració de metall extret indicaria un possible risc de transmissió a la cadena tròfica tot i que no es pot afirmar que els cultius comestibles absorbeixin aquestes quantitats donat que depenen de la dinàmica reguladora de cada planta i d'altres factors específics del sòl.

Els valors de metall extret amb el DTPA són similars als obtinguts en altres zones mineres com a la Vall d'Aran (Margui, 2006), on la concentració de Pb es troba entre 157mg/kg i el Zn al voltant dels 390mg/kg.

## 6.2. ESTUDI DE LES PLANTES

### 6.2.1. Concentracions de metalls en plantes

En les figures següents (74, 75 i 76) s'observa com els vegetals situats en les zones 0 i 5 són els més concentrats en metalls pesats, donada la gran concentració de metalls d'aquests sòls.

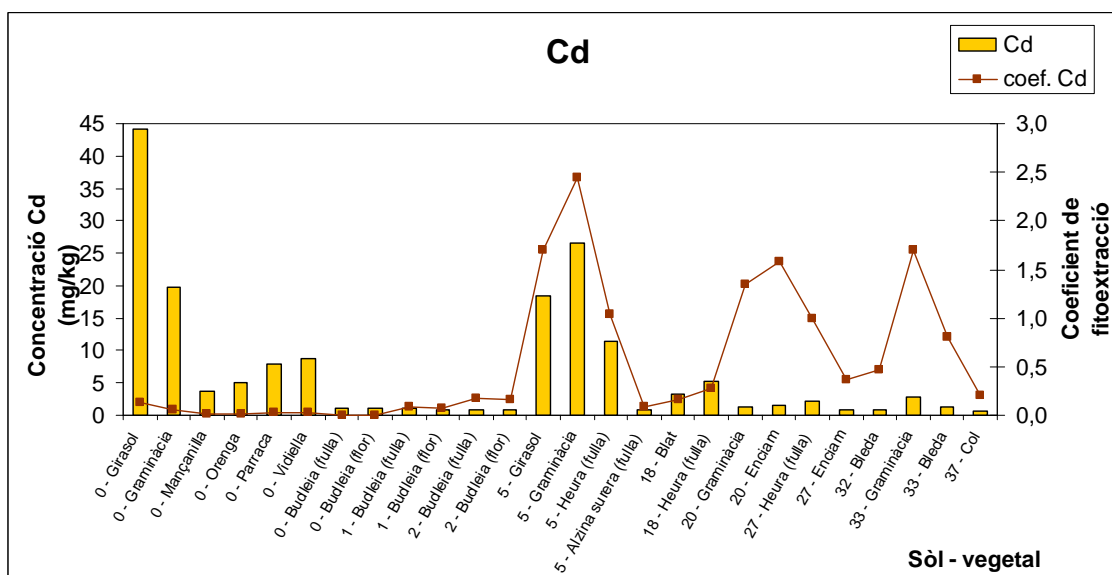


Figura 74. Concentracions de cadmi i coeficients d'extracció per altres plantes

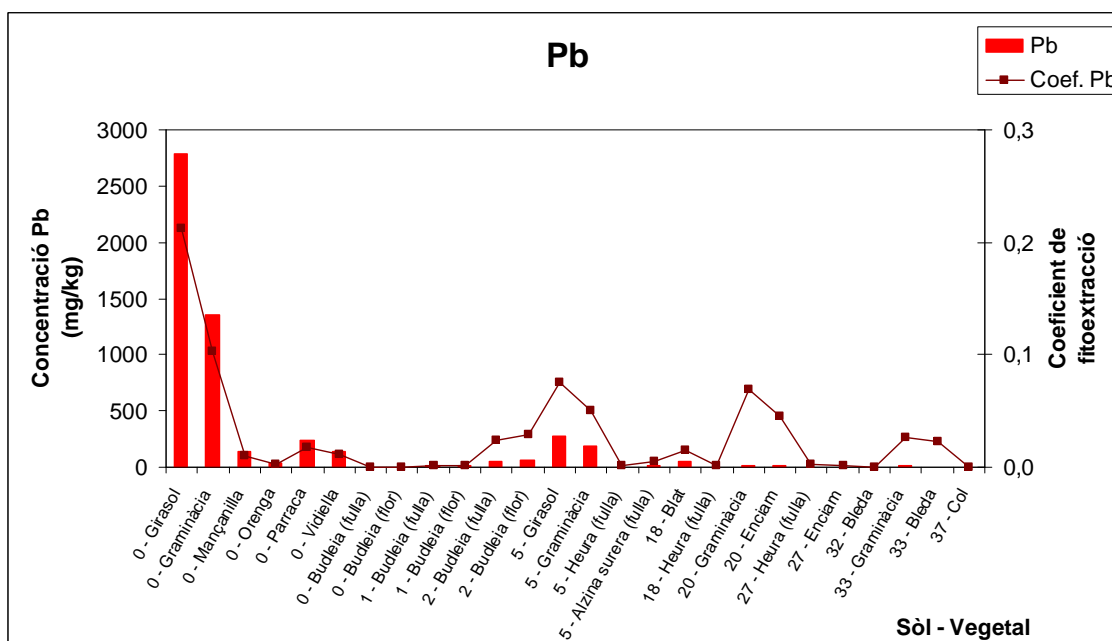


Figura 75. Concentracions de plom i coeficients d'extracció per altres plantes

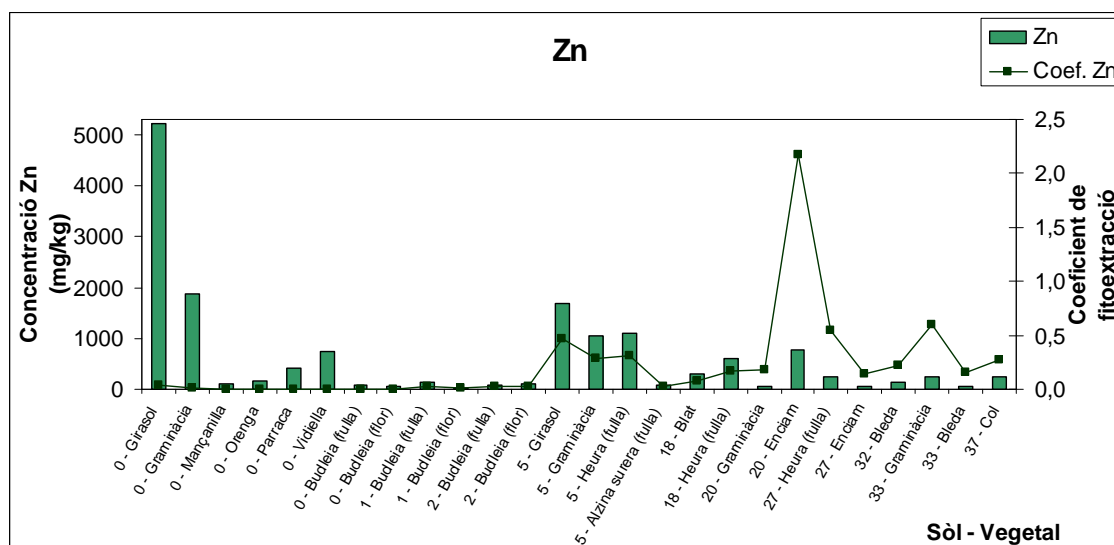


Figura 76. Concentracions de zinc i coeficients d'extracció per altres plantes

Tot i que les plantes de la zona hortícola (18 a 37) no presenten una concentració tan elevada cal destacar els valors molt elevats de coeficient de fitoextracció, el que podria indicar una possible transmissió a la cadena tròfica, tot i que no es pot assegurar, tal i com s'ha esmentat anteriorment, ja que aquest fet depèn d'altres factors.

### 6.2.2. Compliment de la normativa europea de metalls pesants en aliments

Els vegetals comestibles analitzats a la zona hortícola d'Anglès són cereals, com el blat, o bé plantes comestibles, com l'enciam, la col o la bleda.

Així del blat del sòl 18 (taula 38) s'observa com supera clarament la normativa europea pel que fa a metalls pesants en els aliments.

Taula 38. Compliment de la normativa del cereal del sòl 18.

	Concentració (mg/kg)		Llindar normativa (mg/kg)		% d'increment sobre la normativa	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
18 - Blat	3,19	48,67	0,1	0,2	3085,84	24236,28

Pel que fa als vegetals comestibles (figura 77) els valors de cadmi són en tots els casos superiors als que marca la normativa europea. No és així amb el plom, on només els sòls 20 i 33 estan per sobre de la normativa.



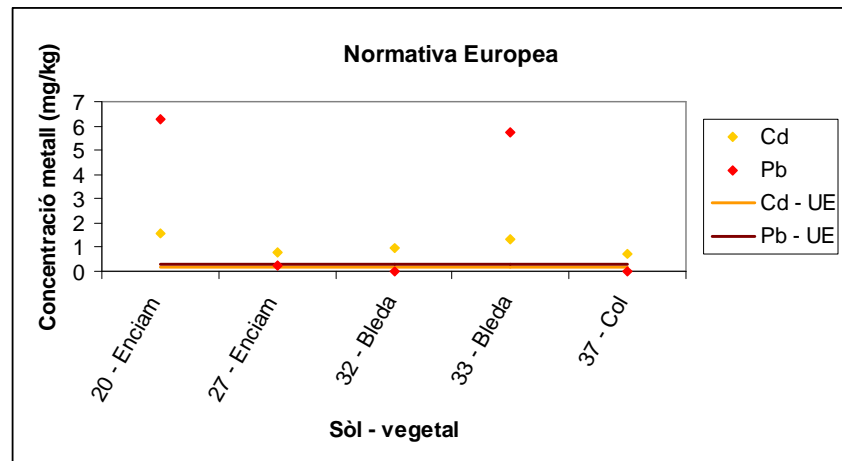


Figura 77. Compliment de la normativa dels vegetals de fulla de diferents sòls

### 6.2.3. Distribució dels metalls en els teixits de les plantes

Els espectres de fluorescència de raigs X de la graminàcia (figura 78) indiquen la presència de zenc així com d'una major absorció de metalls per la part inferior de la planta, en color gris.

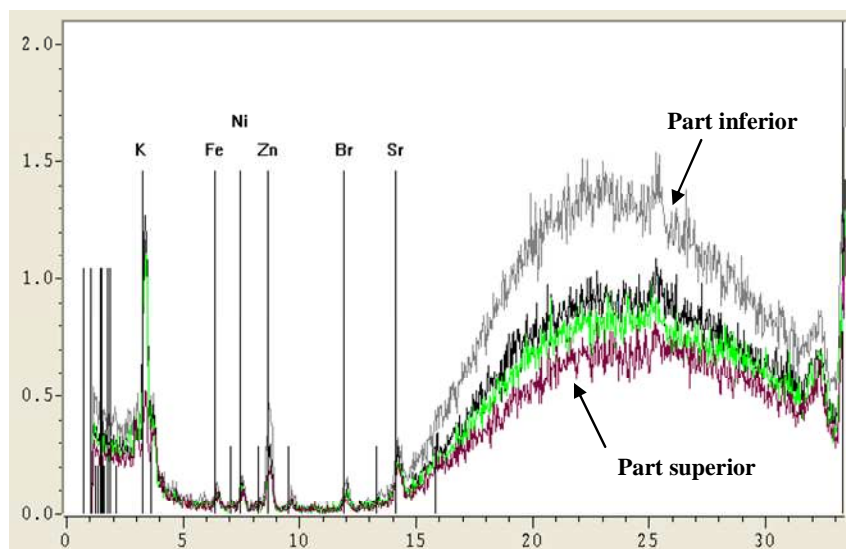


Figura 78. Espectre FRX de graminàcia

Comparant els espectres de graminàcies de diferents sòls (del 0, 5 i 33) s'observa (figura 79) com la graminàcia del sòl 0 té molta més quantitat de metalls en comparació

amb els sòls 5 i 33, donada la gran quantitat de metall present en l'esmentat sòl. S'observen també els pics referents a les energies característiques pel plom i zenc.

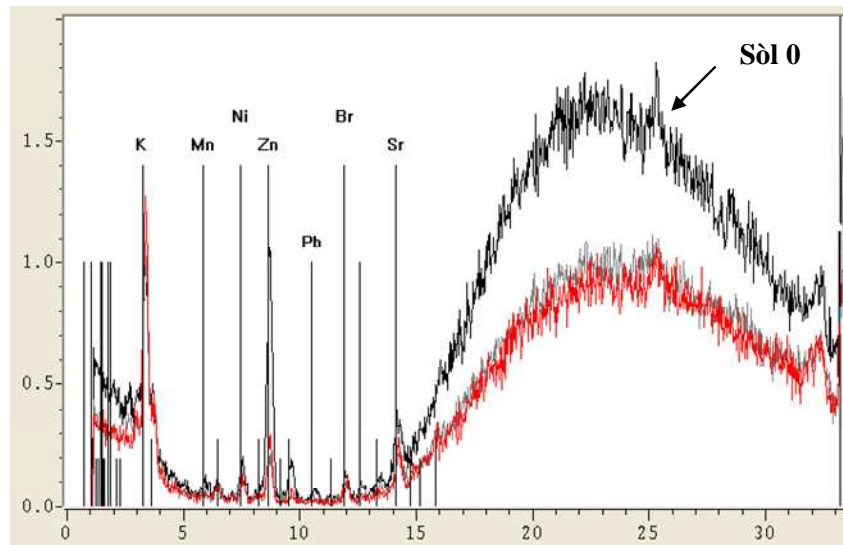


Figura 79. Espectre FRX de graminàcies de diferents sòls

En els espectres d'altres plantes com el pollancre (figura 80) s'observen els pics característics del plom i zenc.

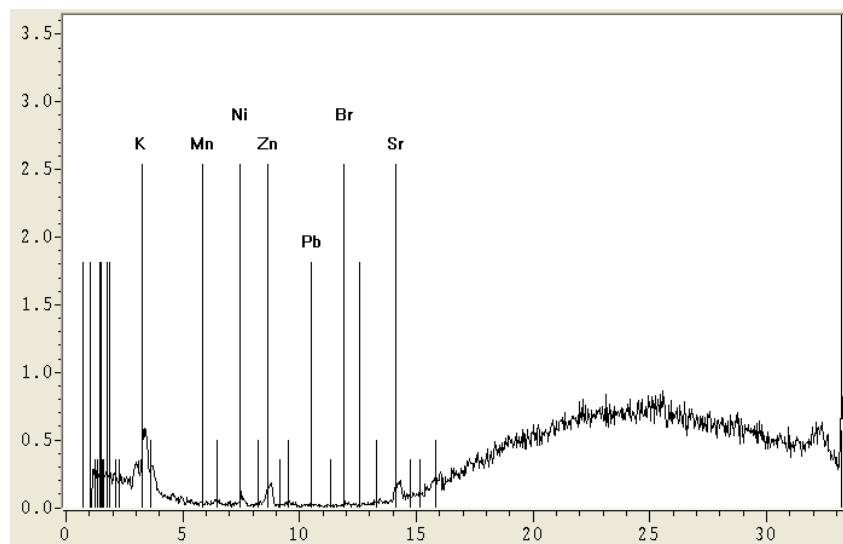
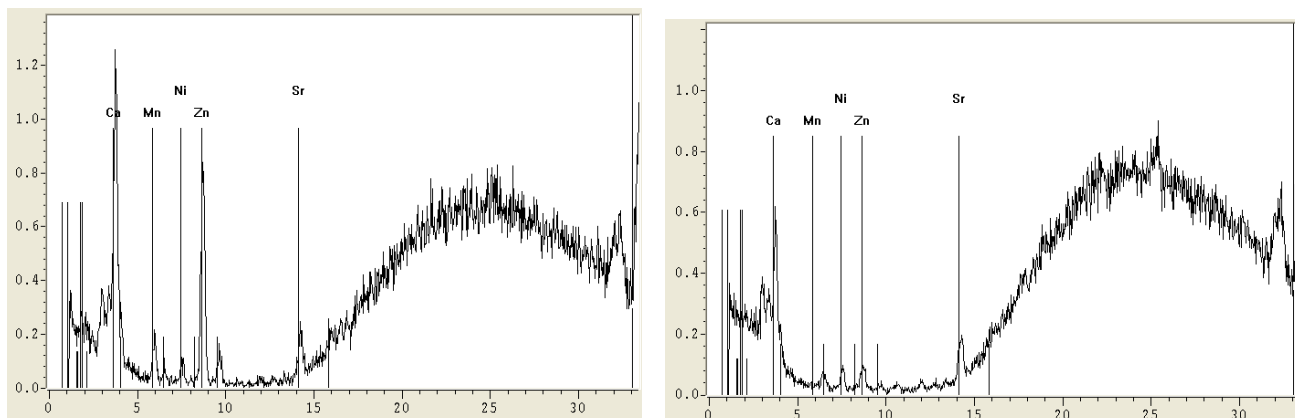


Figura 80. Espectre FRX de pollancre del sòl 5

D'algunes plantes comestibles com l'enciam (figura 81) o la bleda (figura 82) s'observen els pics referents al zenc.



Figures 81 i 82. Espectre FRX d'enciam del sòl 20 i de blada del sòl 33

D'aquests espectres no es pot concloure un resultat definitiu donat que no es tenen els espectres en "blanc" de dites espècies, caldria doncs un estudi més ampli.

#### 6.2.4. Comparació del metall extret amb DTPA amb la concentració de la planta

La relació entre el cadmi extret pel DTPA amb la concentració de cadmi present a la planta (figura 83) mostra una tendència positiva així com pels metalls plom i zenc (figures 84 i 85). Aquest fet significa que la quantitat de metall extret amb DTPA augmenta quan la concentració de metall en la planta també augmenta.

La relació es fa a partir dels resultats de diferents mostres de plantes i sòls.

Cal esmentar que la graminàcia s'obté de diferents sòls, donada la seva naturalesa de creixement esporàdic. No és així per les altres plantes ja que es tracta de plantes específiques de cada sòl, com el pollancre, el blat, l'enciam o la blada.

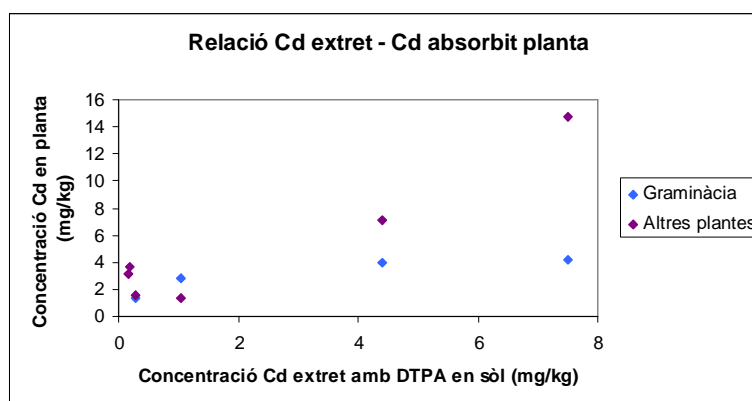
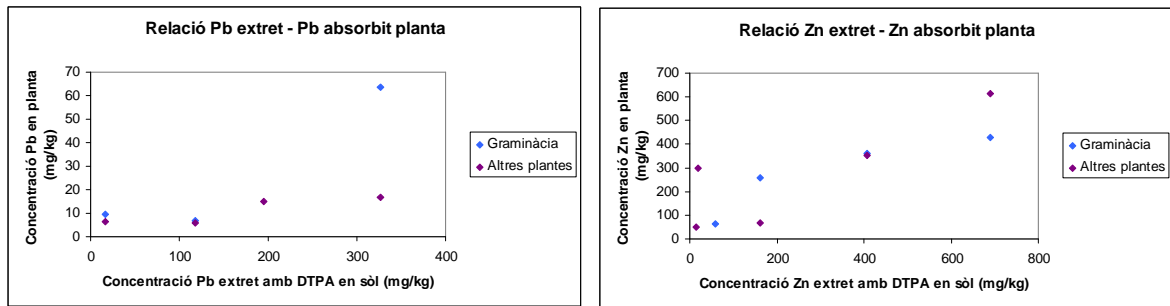


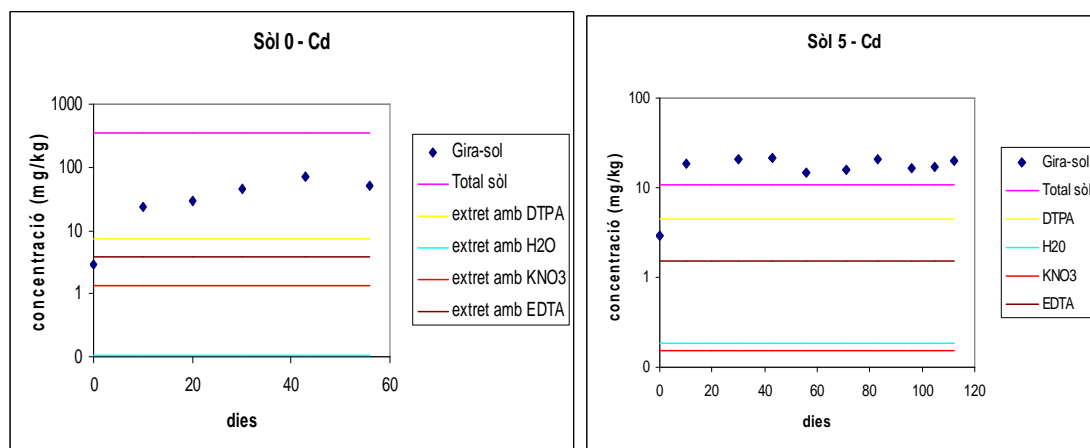
Figura 83 . Relació Cd extret amb absorbit per la planta



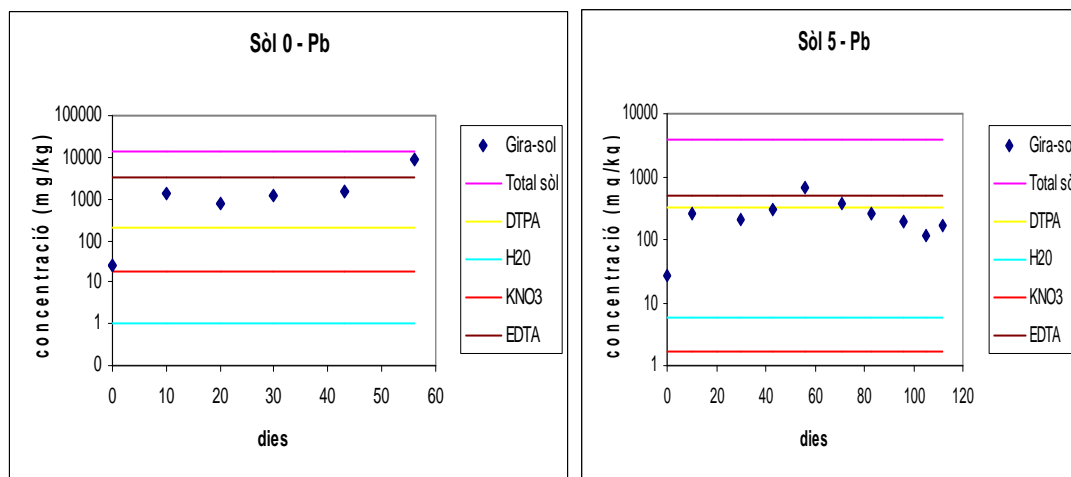
### 6.2.5. Comparació metall biodisponible per les plantes amb metall total sòl

A les figures següents es presenten per a cada sòl i metall la comparació entre la concentració total de metall en el sòl, la quantitat de metall que ha absorbit la planta, així com les fraccions solubles (obtingudes amb extracció amb aigua), fraccions bescanviables (obtingudes amb extracció amb nitrat potàssic) i fraccions complexades (obtingudes amb extracció amb EDTA). També es presenten els resultats amb l'extracció amb DTPA que simula el metall biodisponible per la planta.

En el cas de l'extracció de cadmi (figures 86 i 87) el gira-sol té molta capacitat extractiva, es podria dir que el gira-sol és capaç d'extreure molta fracció biodisponible.

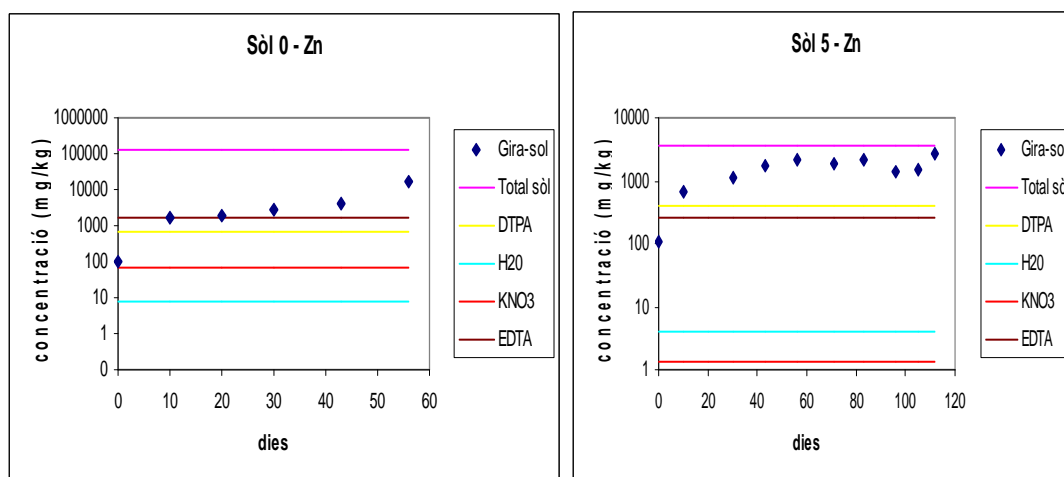


En el cas del plom (figures 88 i 89) el gira-sol és capaç d'absorbir la fracció soluble i bescanviable però no la fracció complexada.



Figures 88 i 89. Comparació Pb biodisponible amb metall total sòl i absorbit per gira-sols en sòls 0 i 5

Pel zenc (figures 90 i 91) el gira-sol té un comportament semblant al del cadmi, és a dir, sembla absorbir tota la fracció potencialment mòbil.



Figures 90 i 91. Comparació Zn biodisponible amb metall total sòl i absorbit per gira-sols en sòls 0 i 5

Cal comentar que tot i que el cadmi sembla el metall més absorbit pel gira-sol, s'han de tenir en compte les concentracions de metalls totals en el sòl, on el cadmi és l'element present en menys concentració en ambdós sòls, mentre que els valors de plom i zenc són més elevats.

### 6.3. ESTUDI FITOEXTRACTIU

A continuació s'exposen els resultats referents a l'avaluació de la tècnica fitoextractiva.

#### 6.3.1. Percentatge de germinació

A la taula 39 es mostren els percentatges de germinació de les llavors de gira-sol en els sòls estudiats. Com es pot observar mentre que en el sòl de control (A) el percentatge de germinació és del 98% en els altres sòls aquest valor disminueix a mesura que la concentració de metall és superior. Així en el sòl més concentrat el percentatge de germinació no arriba al 20%.

*Taula 39. Percentatges de germinació dels gira-sols en els diferents sòls*

Sòl	% germinació
0	19
5	54
A	98

#### 6.3.2. Concentració de metalls en els gira-sols

La concentració de metalls present en els gira-sols al llarg de l'estudi s'observa a les figures 92, 93 i 94.

La concentració de cadmi (figura 92) augmenta en funció del creixement de la planta per al sòl 0 seguint una tendència lineal. En el sòl 5 hi ha un augment inicial de la concentració de cadmi que després s'estabilitza, no havent-hi doncs una relació clara concentració - temps. Per al sòl A no hi ha absorció i es manté estable en el temps.

Pel que fa als metalls plom i zenc presents als gira-sols (figures 93 i 94) en el sòl 0 presenten una tendència més aviat exponencial al llarg del temps, obtenint un valor molt elevat en l'últim vegetal. Pel que fa al sòl 5, tot i que hi ha una clara absorció de metall per la planta, aquesta concentració no evoluciona al llarg del temps. Per al sòl A, es manté el valor de plom constant al llarg del temps.

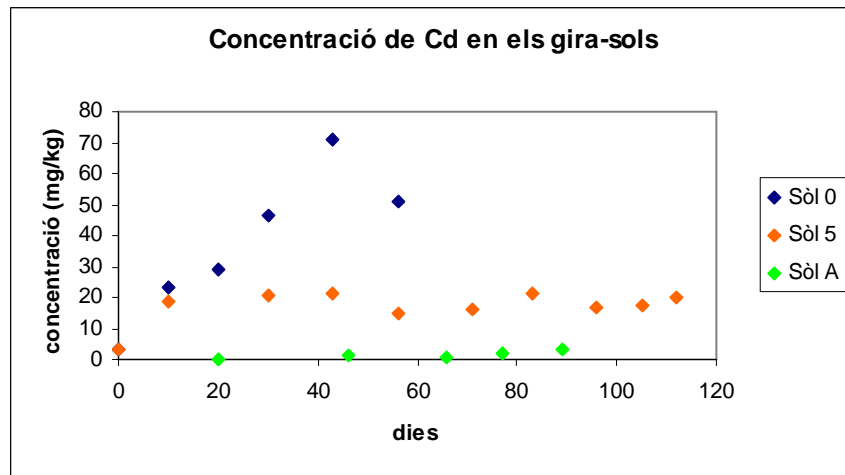


Figura 92. Concentracions de cadmi en els gira-sols al llarg de l'estudi.

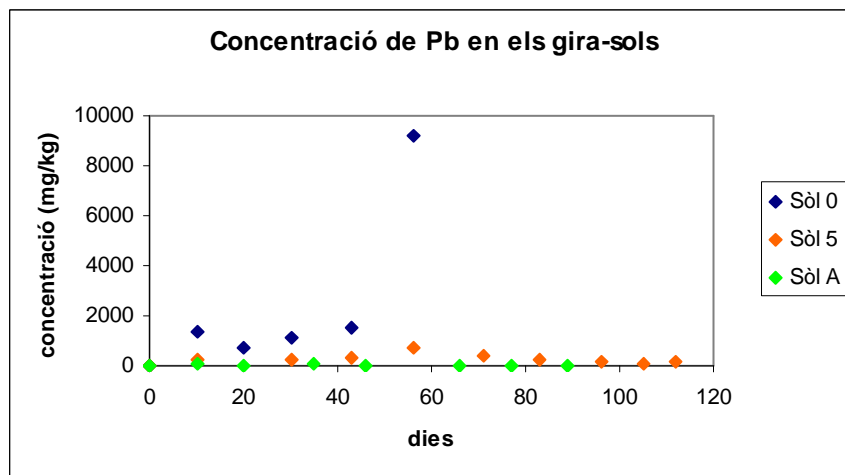


Figura 93. Concentracions de plom en els gira-sols al llarg de l'estudi.

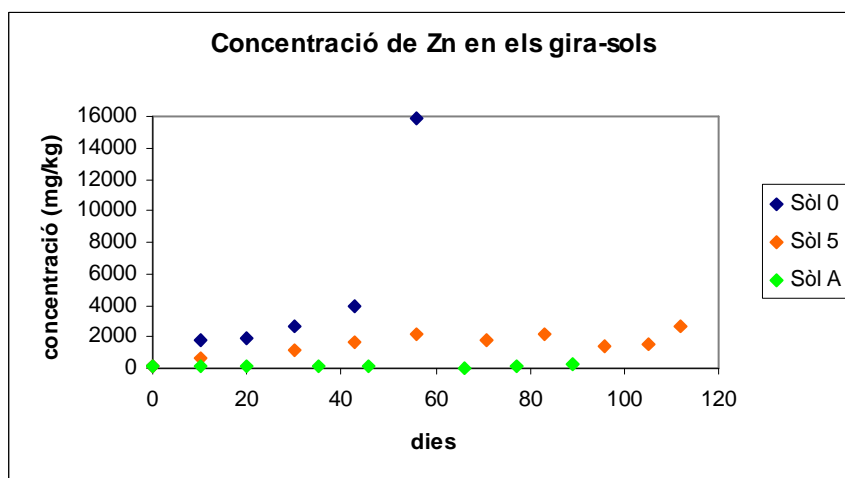


Figura 94. Concentracions de zinc en els gira-sols al llarg de l'estudi.

Cal dir que les concentracions de metalls pesants en els sòls estudiats són molt elevades per la qual cosa els gira-sols són capaços d'absorbir gran quantitat de metall però que en comparació amb el metall total present en el sòl resulta una fracció petita.

A la taula 40 es presenten les mitjanes dels coeficients d'absorció relativa (RAC) dels gira-sols. Donat que aquest coeficient relaciona la concentració en els gira-sols dels sòls 0 i 5 respecte als gira-sols del sòl de control es pot observar com els valors d'absorció relativa són significatius, el que indicaria que els gira-sols dels sòls 0 i 5 absorbeixen molta més quantitat de metall que en el sòl de control, donat que els sòls estan contaminats.

*Taula 40. Coeficients d'absorció relativa dels gira-sols*

Sòl	Coeficient d'absorció relativa		
	Cd	Pb	Zn
0	97	176	87
5	15	14	15

### 6.3.3. Deposició aèria de metalls en gira-sol i graminàcia

Es pot dir que la difusió dels metalls a través dels teixits dels vegetals en el cas del gira-sols i graminàcies per als sòls estudiats és poc significat donats els valors de les deposicions aèries (taules 41 i 42) respecte la concentració de metall total present en el sòl i l'absorbit per les plantes. Tot i que alguns valors són elevats, si es comparen amb la concentració total del sòl representen una fracció molt petita.

*Taula 41 . Concentració de metalls en mg/kg en deposicions aèries de gira-sol.*

Mostra - Dies	Deposició aèria de metall (mg/kg)			Concentració metall gira-sol (mg/kg)			Concentració metall sòl (mg/kg)		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
0 - 10 dies	<4,762	70,238	141,905	23,529	1358,824	1776,471			
0 - 43 dies	<1,127	<5,634	5,099	70,820	1516,803	3893,279			
0 (mitjana)	<2,945	<37,936	73,502	47,175	1437,813	2834,875	350	13170	129427
5 - 10 dies	<5,882	<58,824	49,118	18,750	256,250	681,250			
5 - 43 dies	<0,725	<3,623	2,536	21,200	310,000	1701,600			
5 (mitjana)	<3,304	<31,224	25,827	19,975	283,125	1191,425	11	3762	3591
A - 10 dies	<0,437	<2,183	0,469	2,241	48,387	86,774			
A - 46 dies	<0,051	<0,253	0,064	1,127	17,843	92,770			
A (mitjana)	<0,244	<1,218	0,267	1,684	33,115	89,772			



Taula 42 . Concentració de metalls en deposicions aèries de graminàcia.

Mostra - Dies	Deposició aèria de metall (mg/kg)			Concentració metall graminàcia (mg/kg)			Concentració metall sòl (mg/kg)		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
0 - 10 dies	<6,061	81,818	87,424	20,000	1026,667	1236,667			
0 - 43 dies	<1,408	5,810	9,789	21,429	1766,667	2200,000			
0 (mitjana)	<3,735	43,814	48,606	20,714	1396,667	1718,333	350	13170	129427
5 - 10 dies	<4,348	<10,870	50,978	122,222	208,889	855,556			
5 - 43 dies	<1,047	2,880	5,000	13,333	171,667	790,000			
5 (mitjana)	<2,698	<6,875	27,989	67,778	190,278	822,778	11	3762	3591

### 6.3.4. Comparació de la concentració de metalls en gira-sol i graminàcia

A continuació es presenten els resultats de les concentracions de metalls en els gira-sols i graminàcies al llarg del temps.

A la figura 95 s'observa com per al cadmi en el sòl 0 el gira-sol té més capacitat d'absorció de metall, mentre que en el sòl 5 aquesta diferència és més lleugera.

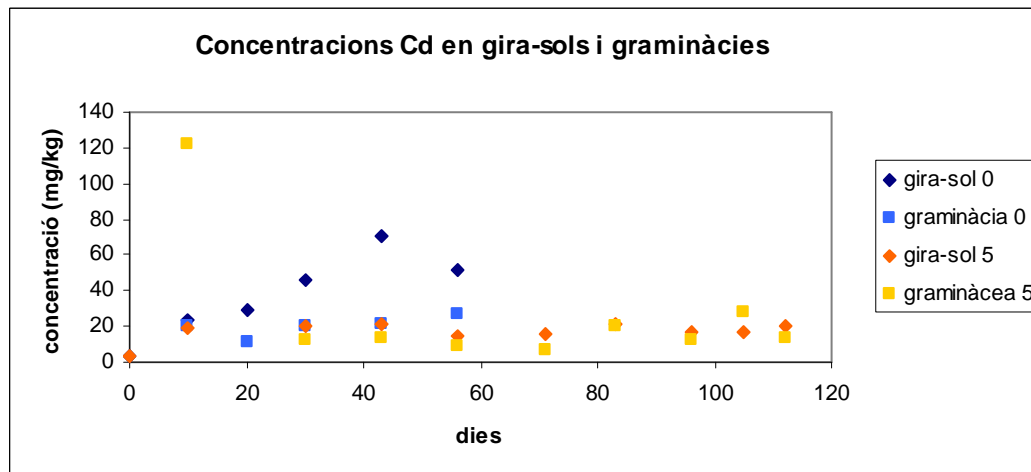


Figura 95. Concentracions de cadmi en els gira-sols i graminàcia.

En quant a les concentracions de plom i zinc (figures 96 i 97) el comportament és semblant, el gira-sol té més capacitat d'absorció que la graminàcia tot i haver-hi poca diferència. Cal tenir en compte que s'ha observat que la graminàcia estudiada és tolerant a sòls contaminats per metalls pesants, mentre que el gira-sol és una espècie introduïda en aquests sòls.

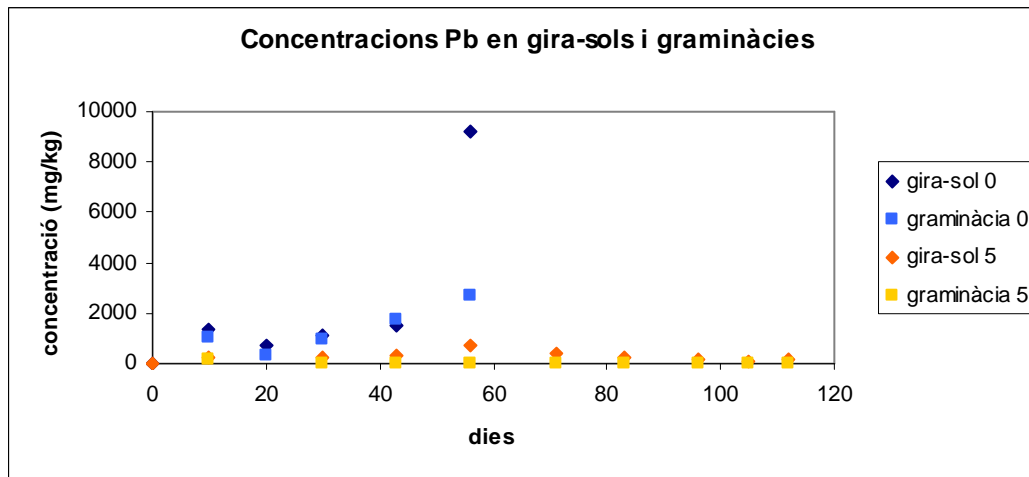


Figura 96. Concentracions de plom en els gira-sols i graminàcia.

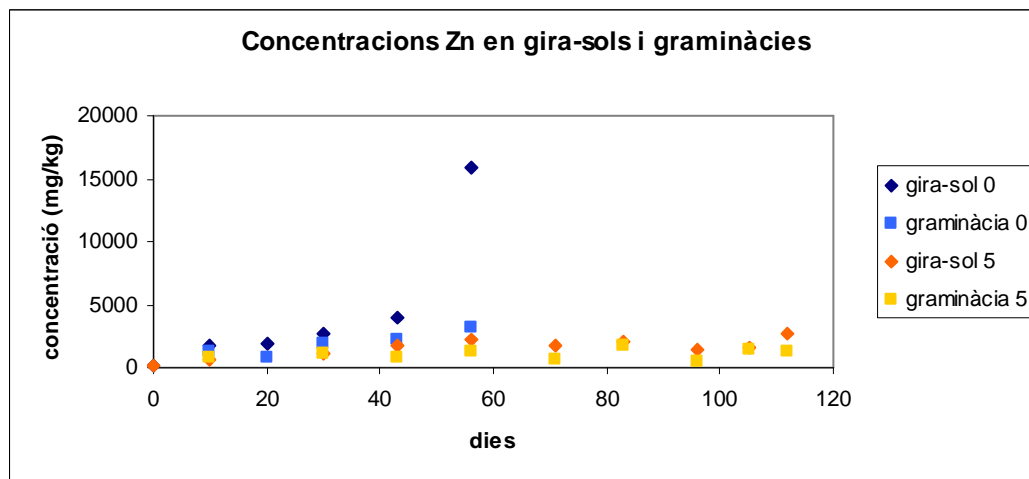


Figura 97. Concentracions de zenc en els gira-sols i graminàcia.

Els coeficients de fitoextracció, és a dir, la capacitat del vegetal a absorbir una quantitat determinada de metall del sòl, es presenten a la taula 43.

Taula 43. Coeficients de fitoextracció pels diferents metalls, sòls i vegetals.

		Sòl 0			Sòl 5		
		mitjana	$\sigma$ (n=5)	RSD (%)	mitjana	$\sigma$ (n=9)	RSD (%)
Girasol	Cd	0,126	0,054	233,578	1,696	0,218	777,351
	Pb	0,212	0,272	77,807	0,075	0,044	169,349
	Zn	0,040	0,046	86,825	0,471	0,169	278,298
Graminàcia	Cd	0,056	0,016	349,749	1,329	0,621	213,897
	Pb	0,103	0,069	149,154	0,046	0,018	259,170
	Zn	0,014	0,007	205,968	0,292	0,118	247,894

Pel que fa al coeficient de fitoextracció del cadmi, el gira-sol té més capacitat extractiva que la graminàcia, i és més elevada en el sòl 5. Pel plom, el gira-sol també té més capacitat extractiva, però és en el sòl 0 on és més elevada. En el cas del zenc, la situació es repeteix com en el cas del cadmi.

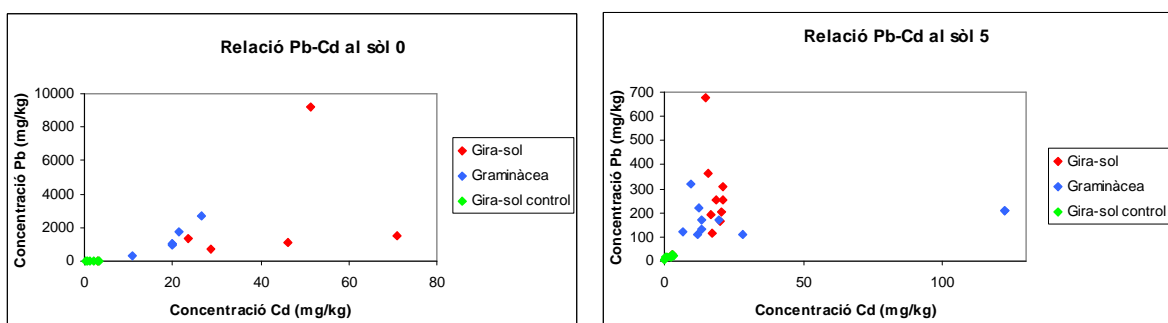
El coeficient d'extracció per la majoria dels casos es troba inferior a 1 el que correspondria segons la EPA (Environmental Protection Agency) a un nivell de bioacumulació moderada o els més inferiors a bioacumulació escassa. Cal tenir en compte que es tracta de sòls altament concentrats en metalls pesants, per la qual cosa les plantes poden absorbir fins a una certa quantitat de metall que, en comparació amb el metall present en el sòl representa una petita part.

### 6.3.5. Relació dels metalls en gira-sols i graminàcia

En quant a la possible relació entre metalls observada en les plantes d'estudi els resultats es mostren als gràfics següents. Es presenten les concentracions de metalls al llarg de l'estudi per als gira-sols situats a la zona de control, pels nascuts als sòls 0 i 5, i per les graminàcies agafades dels sòls 0 i 5.

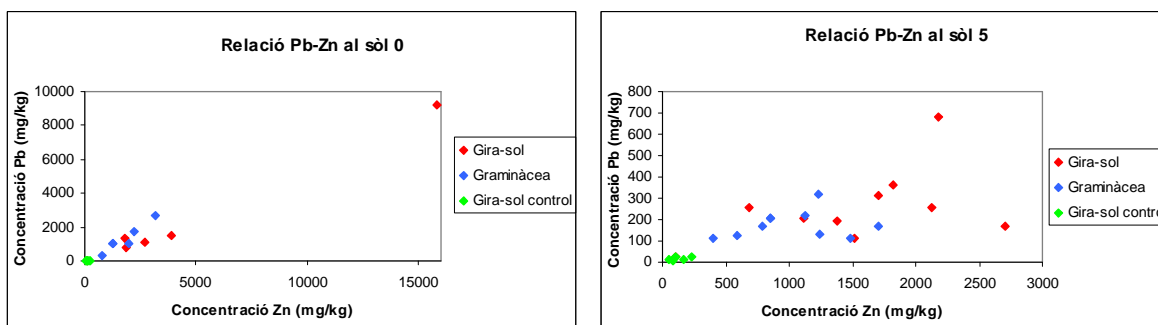
En les figures següents es pot veure com els gira-sols que han crescut a la zona de control no presenten concentració de metalls pesants mentre que els gira-sols i les graminàcies en els sòls d'estudi presenten una certa relació entre els metalls estudiats.

La relació plom – cadmi (figures 98 i 99) mentre que al sòl 0 s'observa una tendència més aviat lineal que relaciona els dos metalls, en el sòl 5 no existeix tal relació.



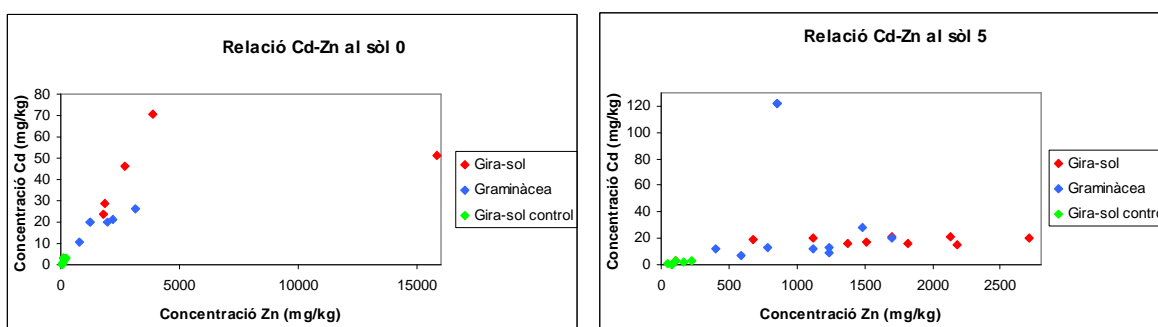
Figures 98 i 99. Relació Pb- Cd en les plantes en diferents sòls.

Pel que fa a la relació plom - zenc (figures 100 i 101) en tots dos sòls sembla haver-hi una relació lineal, tot i que en el sòl 0 la tendència està més definida.



Figures 100 i 101. Relació Pb- Zn en les plantes en diferents sòls.

En quant a la relació cadmi – zenc (figures 102 i 103) el comportament és semblant al de la relació plom – cadmi, on en el sòl 0 es dona una tendència més aviat lineal, mentre que en el sòl 5 no s'obté un resultat clar.



Figures 102 i 103. Relació Cd- Zn en les plantes en diferents sòls.

### 6.3.6. Percentatge de mortalitat

Donada la dificultat dels gira-sols a la germinació i creixement observada al llarg de l'estudi, es varen calcular els percentatges de mortalitat per als sòls 0 i 5 (figura 104). Com es pot observar a la figura en el sòl 0 la majoria dels gira-sols no van arribar als 60 dies, mentre que al sòl 5, tot i augmentar la mortalitat al llarg de l'estudi no va ser fins a transcorreguts 112 dies on es va donar un percentatge del 72%. Tot i això es varen aconseguir concentracions elevades de metalls en aquestes plantes sotmeses a un gran estrès contaminant.

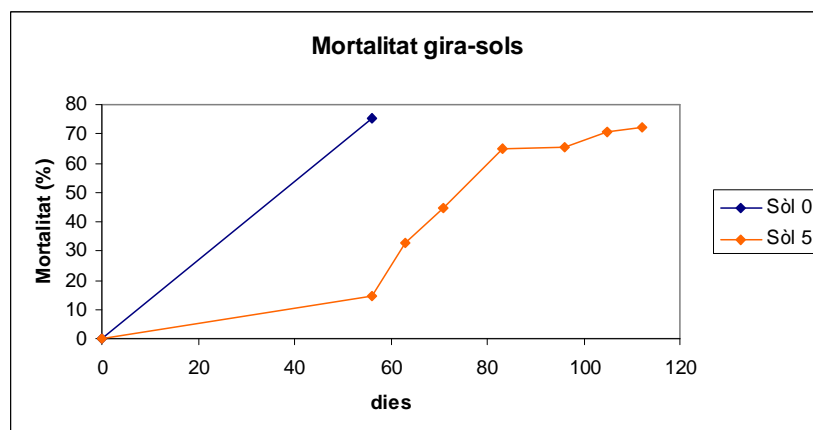


Figura 104. Percentatge de mortalitat en els diferents sòls al llarg de l'estudi.

La mort sobtada dels gira-sols en el sòl 0 podria ser deguda a que els gira-sols tenen una capacitat màxima d'absorció a partir de la qual no poden sobreviure.

### 6.3.7. Paràmetres morfològics observats en els gira-sols

Tot i les dificultats per germinar i desenvolupar-se en uns sòls altament concentrats en metalls pesants, els gira-sols, més en el sòl 5 com s'ha explicat en l'apartat anterior, van anar sobrevivint al llarg de l'estudi. No obstant, es va observar que el seu creixement era molt inferior als gira-sols situats a la zona control.

A la figura 105 es pot observar que en quant a l'alçada mentre que en el sòl de control A passats 100 dies s'observaven uns vegetals de més de 2 metres, al sòl 0 els gira-sols només van arribar a mesurar gairebé 7cm d'alçada i al sòl 5, donat que varen sobreviure més temps, van arribar fins a uns 32cm d'alçada.

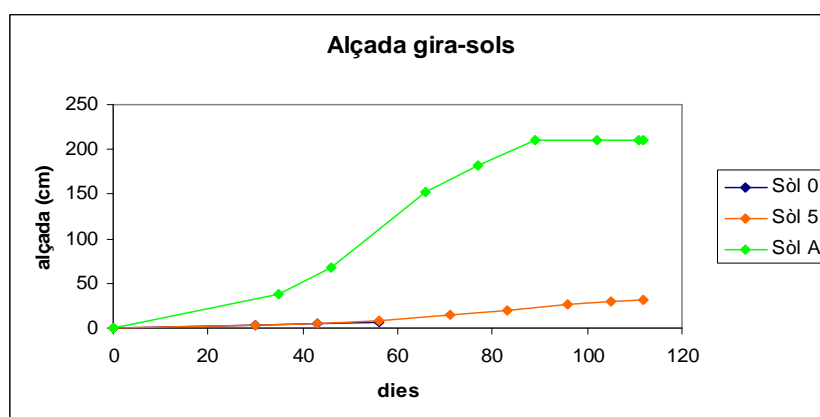
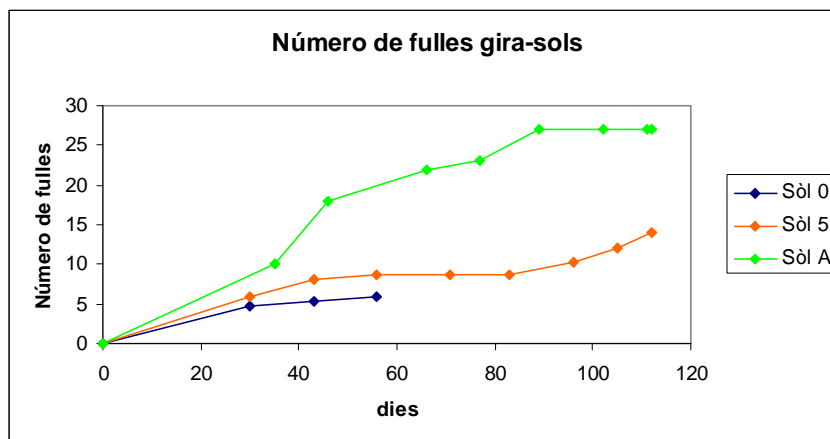


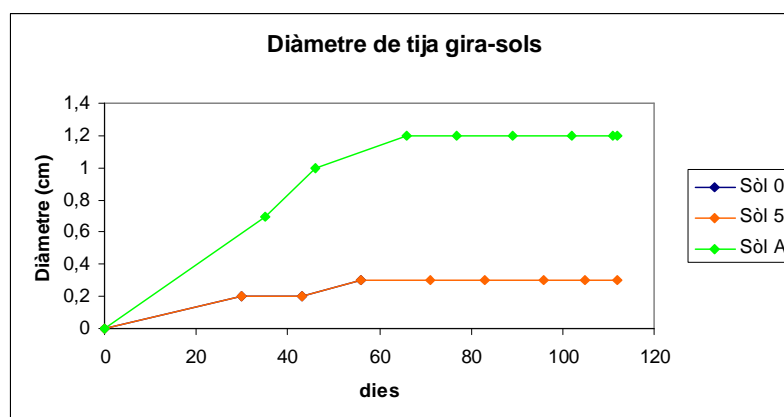
Figura 105. Alçada dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi.

Pel que fa al número de fulles dels gira-sols (figura 106) la situació es repeteix. Mentre que per al sòl A arriben a tenir unes 27 fulles, el sòl 0 només arriba a unes 6 i el sòl 5 a unes 14.



*Figura 106. Número de fulles dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi.*

En quant al diàmetre de tija (figura 107), mentre que el sòl 0 i el sòl 5 segueixen el mateix comportament arribant a només 0.3cm, al sòl A els gira-sols arriben a tenir un diàmetre de 1.2cm.



*Figura 107. Diàmetre de tija dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi.*

A continuació es presenten les imatges preses al llarg de l'estudi en els diferents sòls, on s'observen les diferències morfològiques exposades. Cal recordar que en tots els casos s'ha dut a terme l'experiència sense modificar el substrat original. Un plantejament d'aplicació d'aquesta tècnica suposaria augmentar la fertilitat dels sòls per incidir possiblement en una major absorció dels metalls i supervivència dels vegetals.

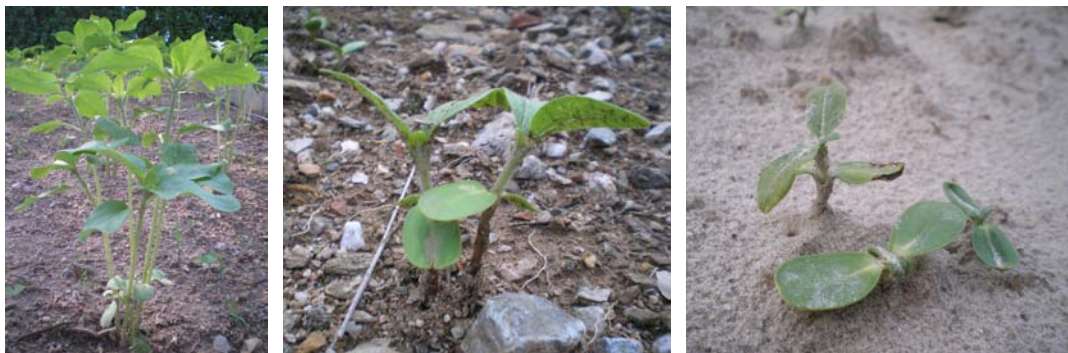


*Figures 108, 109 i 110. Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 10 dies*

A la figura 112 corresponent al sòl 5 en 20 dies s'observa una negror al voltant de les fulles. Aquesta negror podria indicar que aquesta part del vegetal està consumida pels metalls pesants.



*Figures 111 i 112. Fotografies dels gira-sols en els sòls 0 i 5 en 20 dies*



*Figures 113, 114 i 115. Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 30-35 dies*

A la figures 117 i 118 corresponents als sòl 0 i 5 en 43 dies les fulles presenten un color groguenc. Aquest fet podria ser degut a la presència dels metalls pesants.



*Figures 116, 117 i 118. Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 43-46 dies*

A la figura 121 corresponent als 56 dies dels gira-sols en el sòl 0 s'observa com aquests tenen les fulles negres i molts ja són completament negres i secs.



*Figures 119, 120 i 121. Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 5 i 0 en 56-66 dies*

A les figura 123 s'observa com en els 77 dies els gira-sols del sòl de control ja tenen el capoll format i en 89 dies (figura 125) les flors ja estan completament obertes, mentre que en el sòl 5 (figures 124 i 126) els gira-sols porten un creixement més lent.



*Figures 122, 123 i 124 . Fotografies dels gira-sols en els sòls A i 5 en 71-77 dies*





*Figures 125 i 126. Fotografies dels gira-sols en els sòls A i 5 en 83-89 dies*

A la figura 127 s'observa com en el sòl 5 el capoll del gira-sol no s'ha format fins als 96 dies, i la flor no s'ha desenvolupat fins als 112 dies (figura 130).



*Figures 127 i 128 . Fotografies dels gira-sols en el sòl 5 en 96 dies*

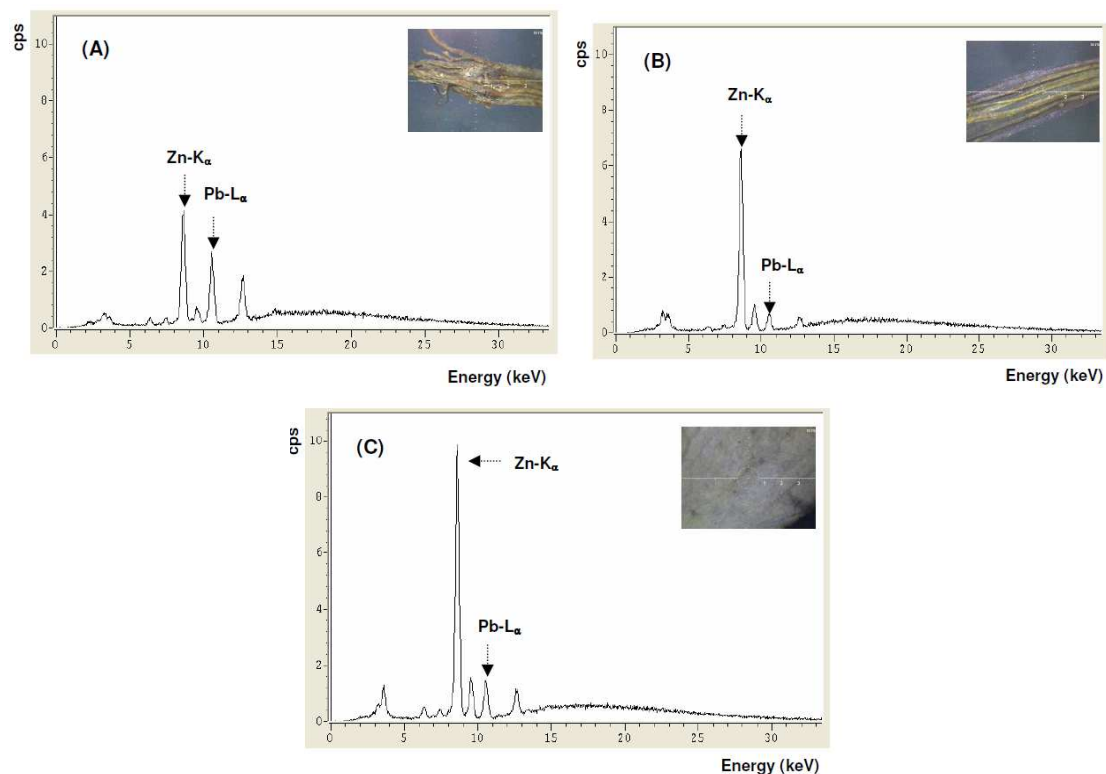


*Figures 129 i 130 . Fotografies dels gira-sols en el sòl 5 en 105 i 112 dies*

### 6.3.8. Distribució dels metalls en els teixits dels gira-sols

Aquests assaigs venen determinats per intentar optimitzar una tècnica de fluorescència per a poder identificar la distribució dels metalls en les diferents parts de les plantes.

Els espectres de la fluorescència de raigs X (figures 131, 132 i 133) mostren per als nivells d'energia corresponents al plom i zinc, la intensitat obtinguda de senyal en cps. Així, es veu com el zinc és més absorbit a les fulles, amb un senyal de gairebé 10cps, seguit de la tija i l'arrel. El plom, en canvi, s'absorbeix més a les arrels, seguit de a les fulles i per últim a la tija.



Figures 131, 132 i 133. Espectres FRX de l'arrel (A), tija (B) i fulla (C) del gira-sol

En els mapeigs (“mappings”) de les fulles dels gira-sols del sòl 0 en 33 dies (figura 134) s'observa com, mentre que en els gira-sols del sòl de control (A) les intensitats de senyal són inferiors a 1.14 en el cas del zinc i 0.58 pel plom, per als gira-sols que pertanyen al sòl 0 (B) l'escala s'amplia fins a 7.02 pel zinc i 1.76 pel plom, el que indica una major concentració que en el sòl de control.

S'observa també com en el cas de concentracions elevades, en el cas del sòl 0, la major concentració de metall es situa a les vores de les fulles i al punt d'unió amb la tija.

Aquest fet també s'observa a les fotografies preses al llarg de l'estudi, com per exemple en les figures 135 i 136, on les vores de les fulles es troben cremades i el punt d'unió amb la tija d'un color groguenc.

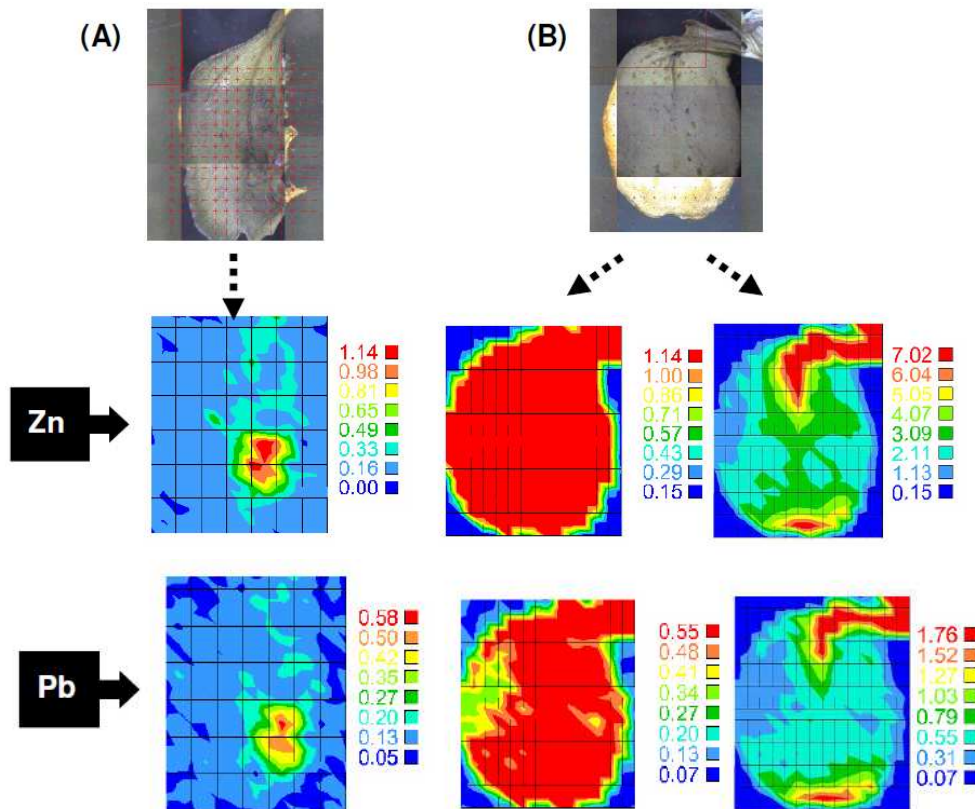
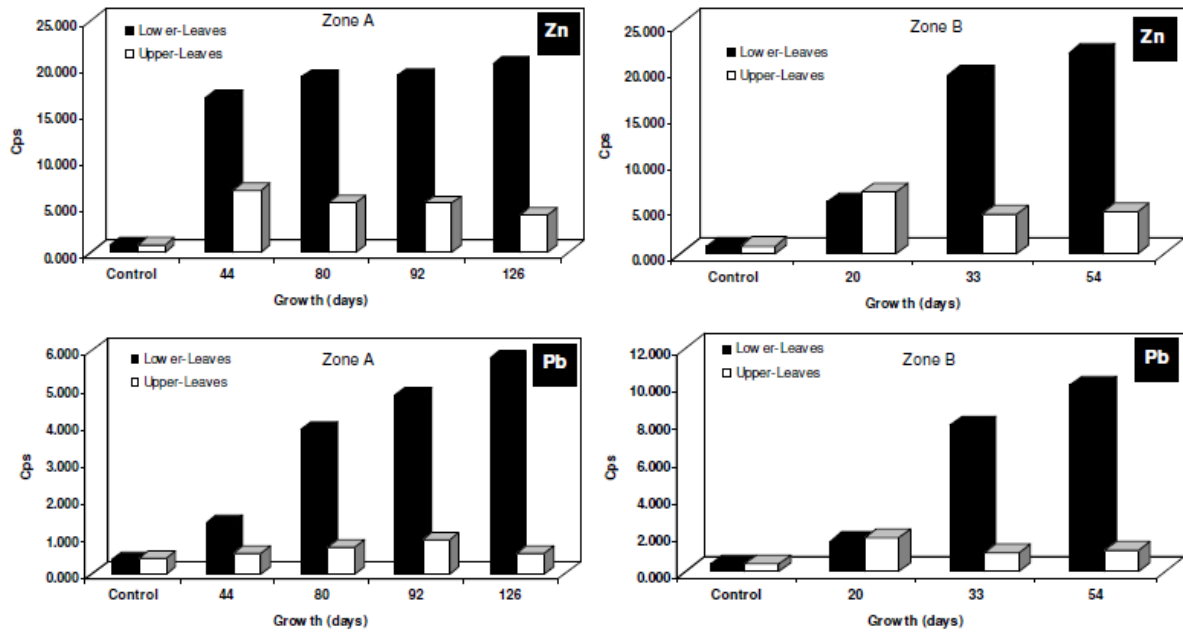


Figura 134. Mapeig FRX de les fulles dels gira-sol dels sòl A (A) i 0 (B)



Figures 135 i 136. Detall de les fulles dels gira-sols en el sòl 5

Es va observar que les fulles inferiors obtenien més senyal que les fulles superiors (figura 137), tant del sòl de control (A) com del sòl 0 (B) per als dos metalls analitzats.



*Figura 137. Gràfiques d'absorció de Pb i Zn per les fulles dels gira-sols (Margui, 2009).*

Aquest fet també es pot observar a les fotografies realitzades durant l'estudi (figura 138), on s'observa que les fulles inferiors es troben negres, ja cremades, mentre que les fulles superiors tenen un lleuger color groguenc.



*Figura 138. Detall de les fulles de gira-sol en el sòl 5 als 56 dies de creixement*

El resum del pressupost d'aquest projecte es mostra a la taula següent:

*Taula 44. Resum del pressupost*

Materials	87€
Utilització	4290€
Mà d'obra	3000€
	<b>7377€</b>

A continuació es presenta el desglossament del pressupost:

**1. Planteig inicial del projecte**

Mà d'obra:  $4h \times 10€ = 40€$

**2. Recollida de mostres**

Materials: 2€

Mà d'obra:  $6h \times 10€ = 60€$

**3. Anàlisi de mostres recollides**

Utilització: 3390€

Cost anàlisi: 30€/prova

Prova 1: caracterització de 43 sòls  $\rightarrow 43 \times 30€ = 1290€$

Prova 2: determinació de metalls totals en 43 sòls  $\rightarrow 43 \times 30€ = 1290€$

Prova 3: extracció seqüencial en 2 sòls  $\rightarrow 2 \times 30€ = 60€$

Prova 4: extracció simple en 2 sòls  $\rightarrow 2 \times 30€ = 60€$

Prova 5: determinació de metalls totals en 19 plantes  $\rightarrow 19 \times 30€ = 570€$

Prova 6: distribució dels metalls en 4 plantes  $\rightarrow 4 \times 30€ = 120€$

**4. Estudi fitoextractiu**

**4.1. Selecció de sòls i planteig de l'estudi**

Mà d'obra:  $2h \times 10€ = 20€$

4.2. Creació de parcel·les i plantació

Materials: 80€

Cost de les estakes i cinta protectora = 10€

Cost dels sacs de llavors de gira-sol = 70€

Mà d'obra: 8h x 10€ = 80€

4.3. Control de l'estudi fitoextractiu

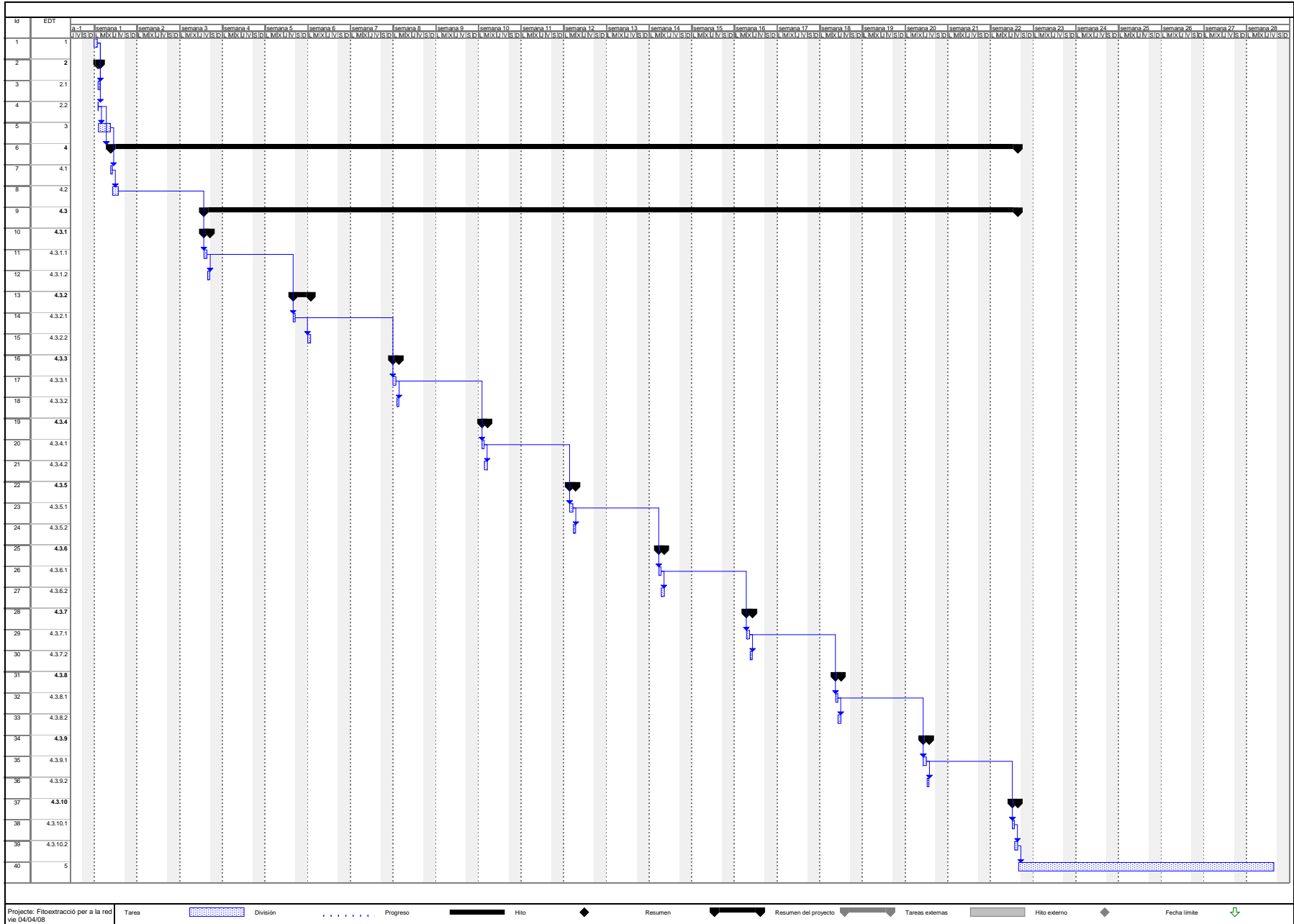
Materials: 0.5€ x 10 mostres = 5€

Utilització: 30€ x 3 sòls x 10 mostres = 900€

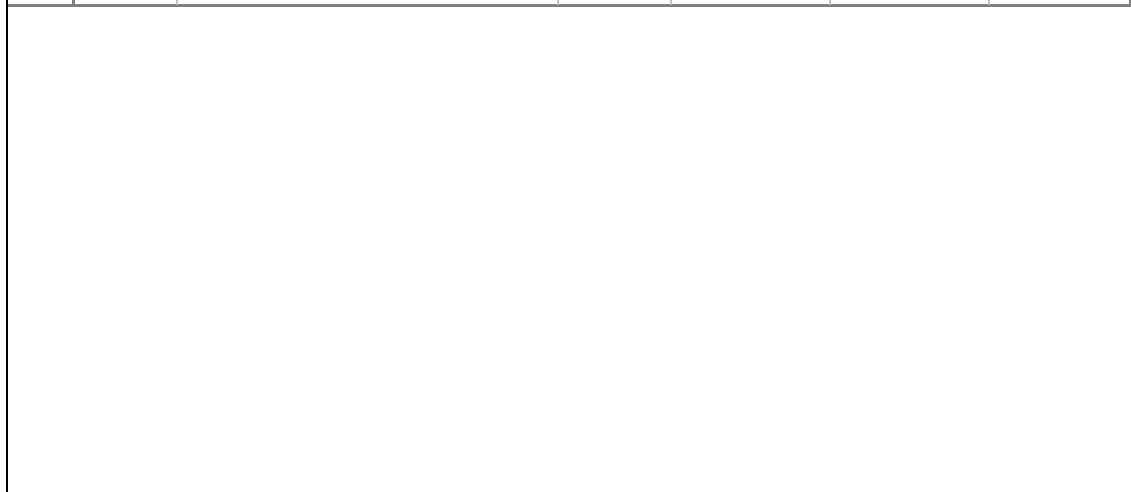
Mà d'obra: 4h x 10€ x 10 mostres = 400€

5. Redacció de la memòria

Mà d'obra: 240h x 10€ = 2400€

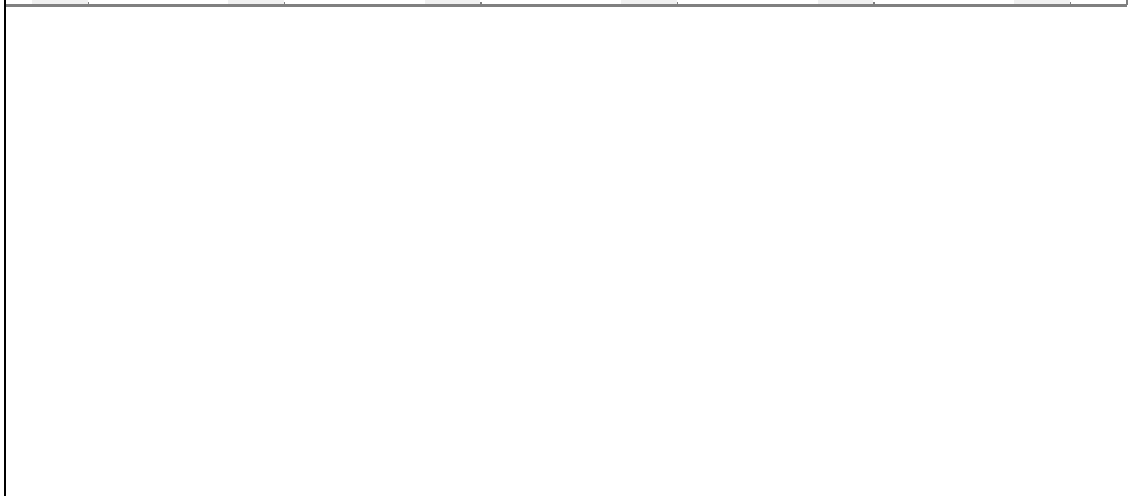
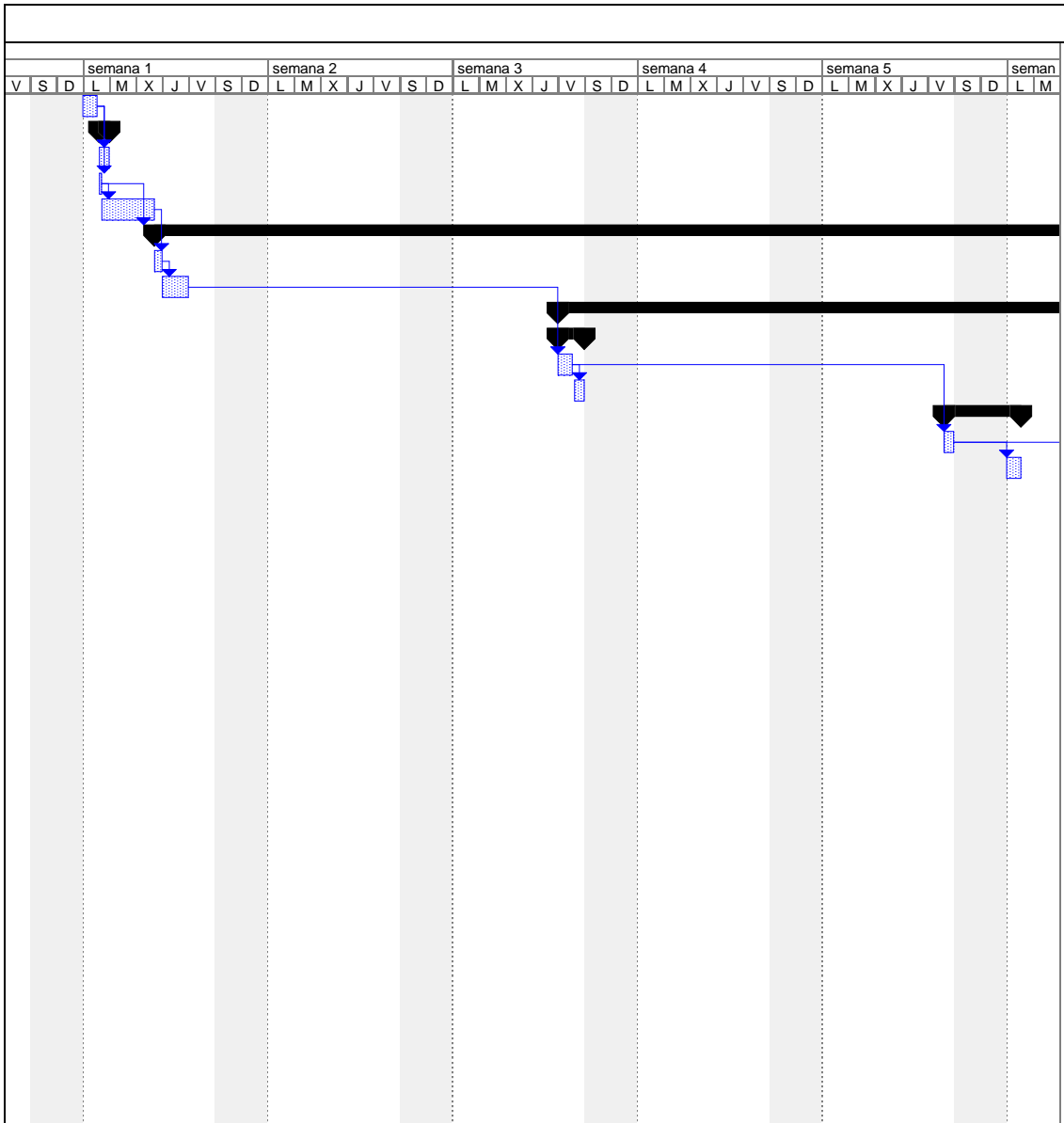


Id	EDT	Nombre de tarea	Duración	Comienzo	Fin	Predecesoras
1	1	Planteig inicial del projecte	4 horas	lun 07/04/08	lun 07/04/08	
2	2	<b>Recollida de mostres</b>	<b>0,5 días</b>	<b>lun 07/04/08</b>	<b>lun 07/04/08</b>	
3	2.1	Recollida de mostres de sòls	4 horas	lun 07/04/08	lun 07/04/08	1
4	2.2	Recollida de mostres de vegetals	2 horas	lun 07/04/08	lun 07/04/08	1
5	3	Anàlisis de mostres recollides	16 horas	lun 07/04/08	mié 09/04/08	4
6	4	<b>Estudi fitoextractiu</b>	<b>106,75 días</b>	<b>mié 09/04/08</b>	<b>vie 05/09/08</b>	<b>4</b>
7	4.1	Selecció de sòls i planteig estudi	2 horas	mié 09/04/08	mié 09/04/08	5
8	4.2	Creació de parcel·les i plantació	8 horas	jue 10/04/08	jue 10/04/08	7
9	4.3	<b>Control de l'estudi fitoextractiu</b>	<b>95,5 días</b>	<b>vie 25/04/08</b>	<b>vie 05/09/08</b>	
10	4.3.1	<b>1a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>vie 25/04/08</b>	<b>vie 25/04/08</b>	
11	4.3.1.1	Recollida de gira-sols	4 horas	vie 25/04/08	vie 25/04/08	8FC+10 días
12	4.3.1.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	vie 25/04/08	vie 25/04/08	11
13	4.3.2	<b>2a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>vie 09/05/08</b>	<b>lun 12/05/08</b>	
14	4.3.2.1	Recollida de gira-sols	4 horas	vie 09/05/08	vie 09/05/08	11FC+10 días
15	4.3.2.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	lun 12/05/08	lun 12/05/08	14
16	4.3.3	<b>3a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>lun 26/05/08</b>	<b>lun 26/05/08</b>	
17	4.3.3.1	Recollida de gira-sols	4 horas	lun 26/05/08	lun 26/05/08	14FC+10 días
18	4.3.3.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	lun 26/05/08	lun 26/05/08	17
19	4.3.4	<b>4a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>lun 09/06/08</b>	<b>mar 10/06/08</b>	
20	4.3.4.1	Recollida de gira-sols	4 horas	lun 09/06/08	lun 09/06/08	17FC+10 días
21	4.3.4.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	mar 10/06/08	mar 10/06/08	20
22	4.3.5	<b>5a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>mar 24/06/08</b>	<b>mar 24/06/08</b>	
23	4.3.5.1	Recollida de gira-sols	4 horas	mar 24/06/08	mar 24/06/08	20FC+10 días
24	4.3.5.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	mar 24/06/08	mar 24/06/08	23
25	4.3.6	<b>6a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>mar 08/07/08</b>	<b>mié 09/07/08</b>	
26	4.3.6.1	Recollida de gira-sols	4 horas	mar 08/07/08	mar 08/07/08	23FC+10 días
27	4.3.6.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	mié 09/07/08	mié 09/07/08	26
28	4.3.7	<b>7a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>mié 23/07/08</b>	<b>mié 23/07/08</b>	
29	4.3.7.1	Recollida de gira-sols	4 horas	mié 23/07/08	mié 23/07/08	26FC+10 días
30	4.3.7.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	mié 23/07/08	mié 23/07/08	29
31	4.3.8	<b>8a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>mié 06/08/08</b>	<b>jue 07/08/08</b>	
32	4.3.8.1	Recollida de gira-sols	4 horas	mié 06/08/08	mié 06/08/08	29FC+10 días
33	4.3.8.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	jue 07/08/08	jue 07/08/08	32
34	4.3.9	<b>9a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>jue 21/08/08</b>	<b>jue 21/08/08</b>	
35	4.3.9.1	Recollida de gira-sols	4 horas	jue 21/08/08	jue 21/08/08	32FC+10 días
36	4.3.9.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	jue 21/08/08	jue 21/08/08	35
37	4.3.10	<b>10a mostra</b>	<b>1 día</b>	<b>jue 04/09/08</b>	<b>vie 05/09/08</b>	
38	4.3.10.1	Recollida de gira-sols	4 horas	jue 04/09/08	jue 04/09/08	35FC+10 días
39	4.3.10.2	Anàlisi dels gira-sols	4 horas	vie 05/09/08	vie 05/09/08	38
40	5	Redacció de la memòria	1,5 mss	vie 05/09/08	vie 17/10/08	39

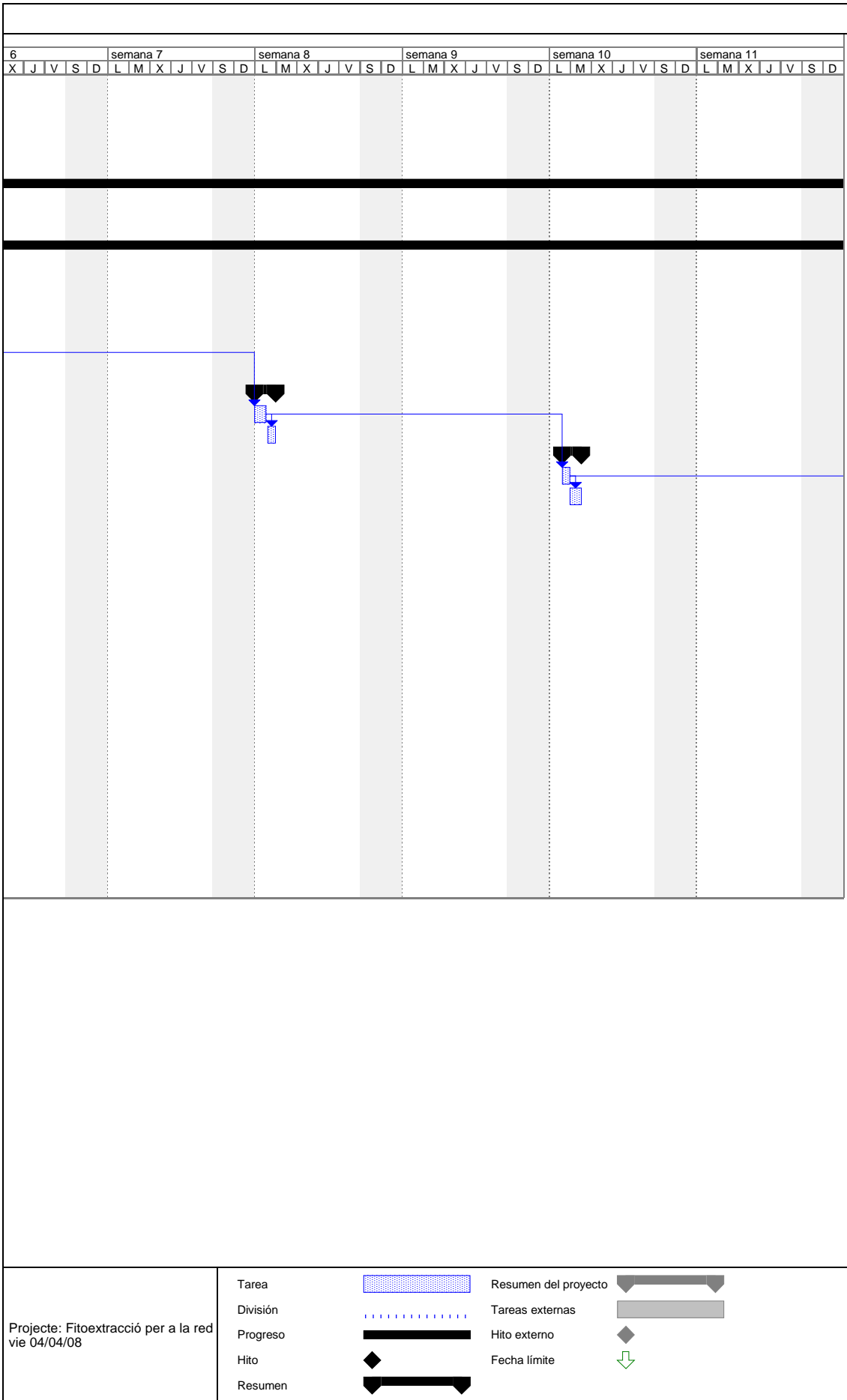


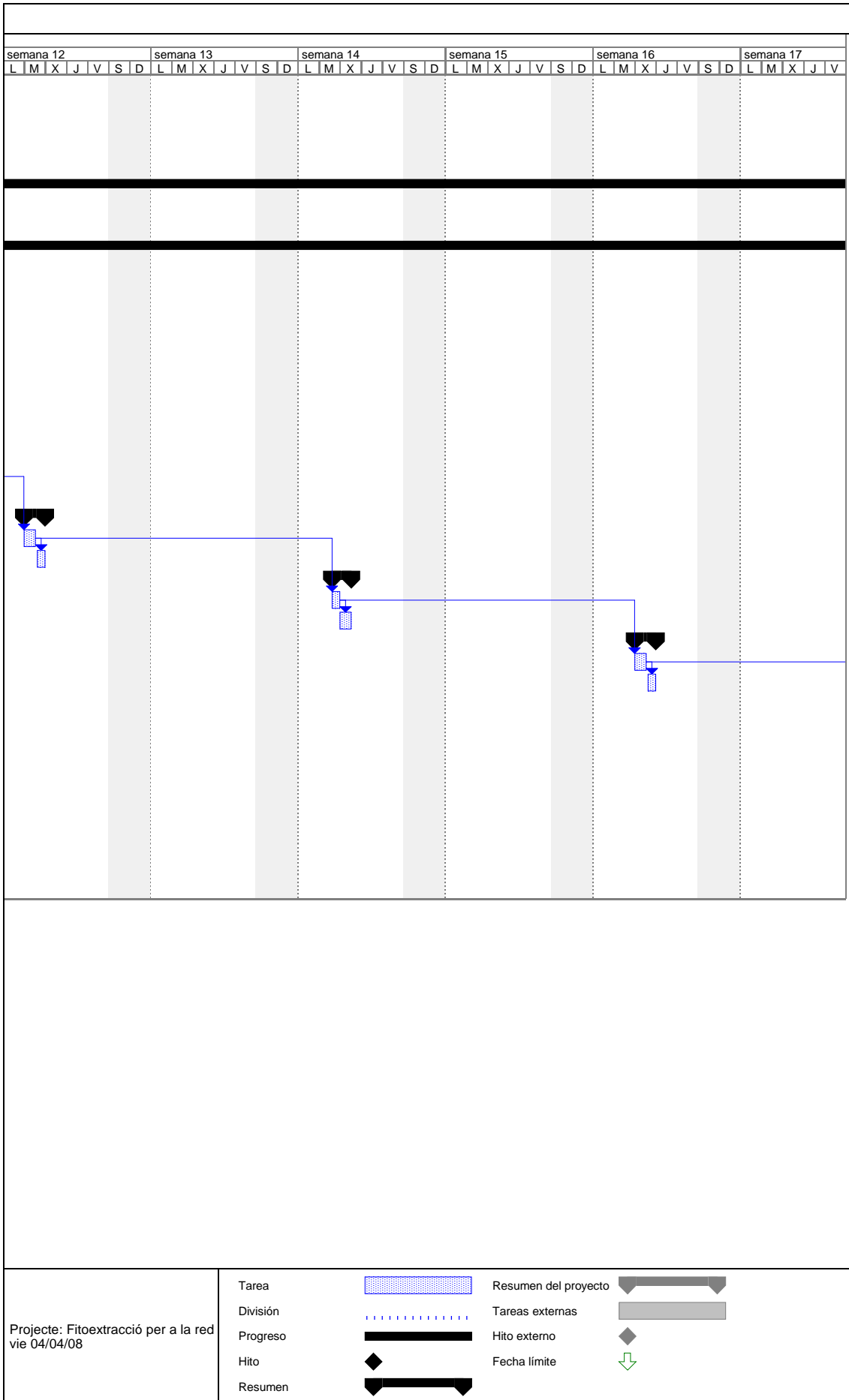
Projecte: Fitoextracció per a la red vie 04/04/08	Tarea		Resumen del proyecto	
	División		Tareas externas	
	Progreso		Hito externo	
	Hito		Fecha límite	
	Resumen			

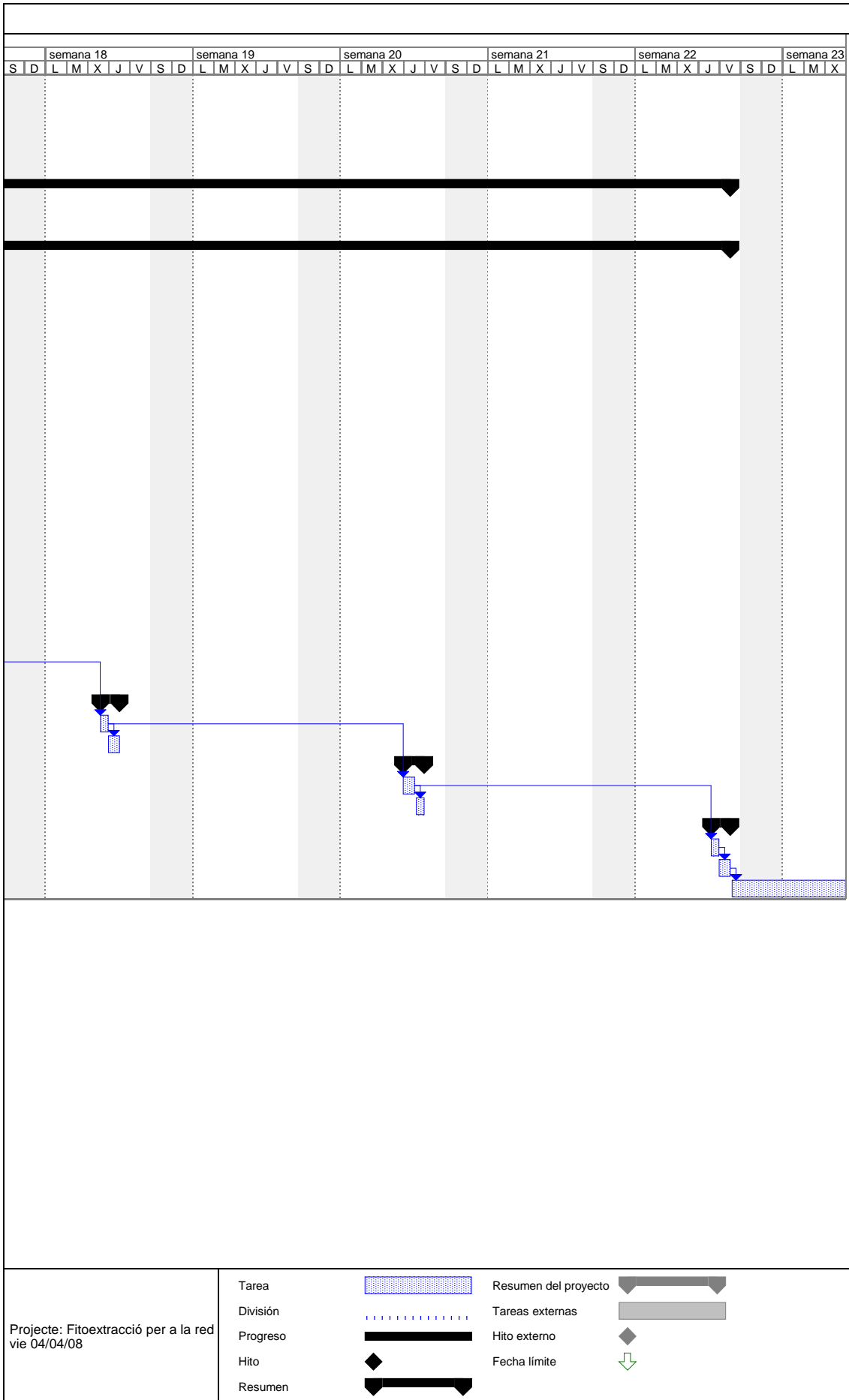


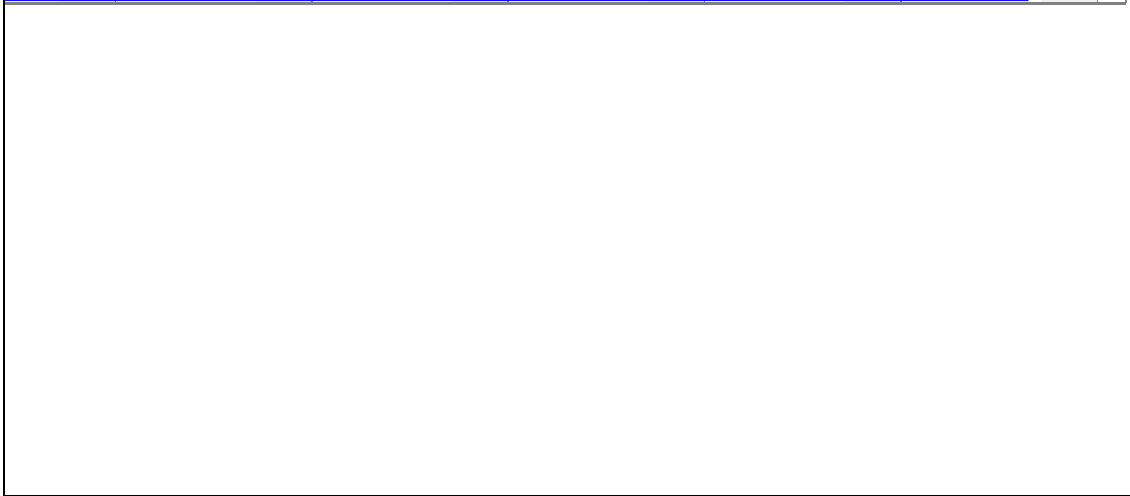
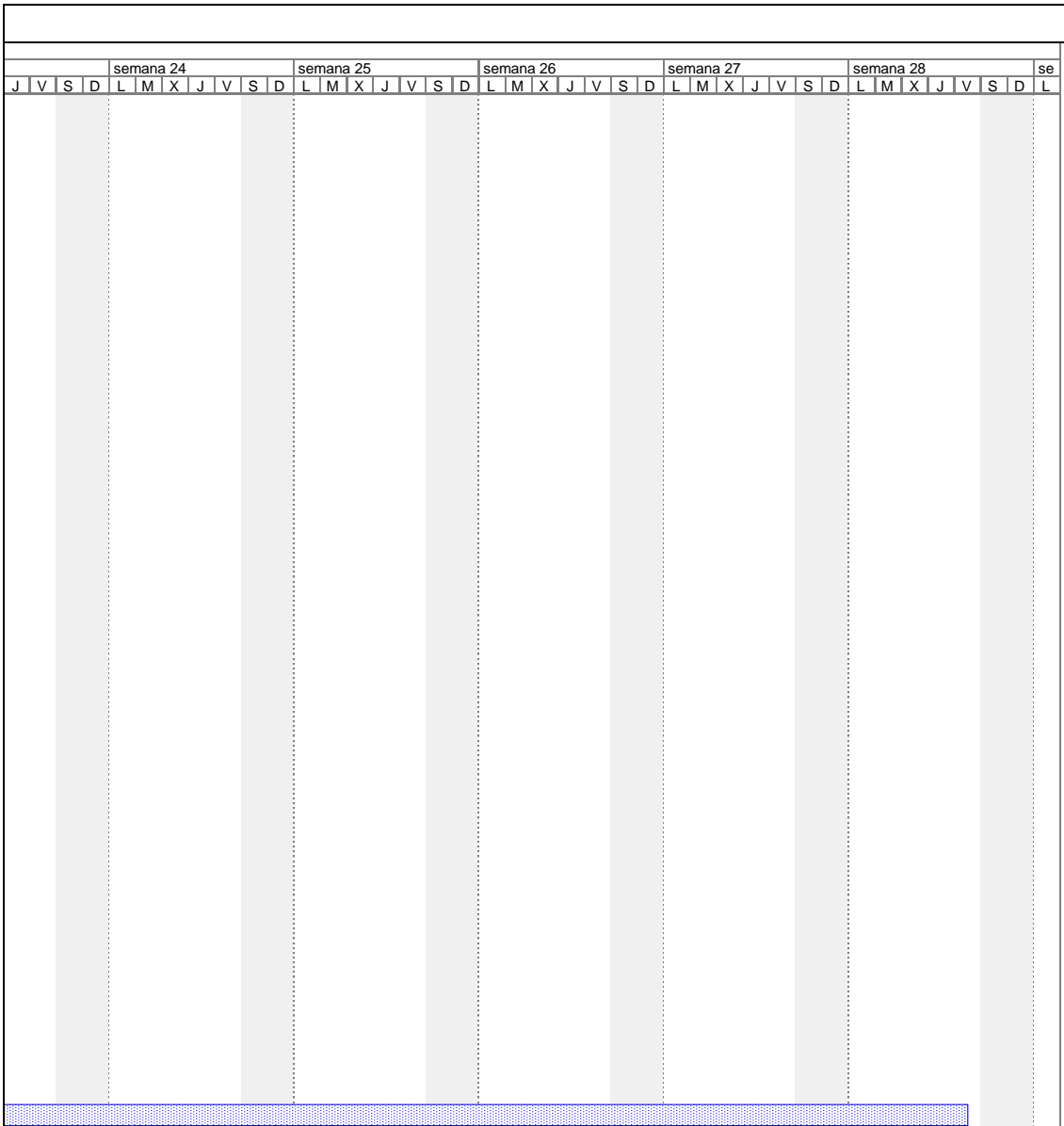


Projecte: Fitoextracció per a la red vie 04/04/08	Tarea		Resumen del proyecto	
	División		Tareas externas	
	Progreso		Hito externo	
	Hito		Fecha límite	
	Resumen			









Projecte: Fitoextracció per a la red vie 04/04/08	Tarea		Resumen del proyecto	
	División		Tareas externas	
	Progreso		Hito externo	
	Hito		Fecha límite	
	Resumen			

Del present projecte es pot concloure que:

- Sobre l'estat de la situació de les Mines d'Osor i sòls propers, s'ha comprovat que existeix una elevada concentració de metalls pesants (Cadmi, Plom i Zenc).  
Més concretament:
  - o Dels sòls analitzats, la gran majoria es troben amb valors de Cadmi inferiors als que marca la normativa de la Junta de Residus de Catalunya per a sòls amb altres usos. No és així per als sòls més propers a la zona minera que sobrepassen tots els límits. Per al plom i zenc la gran majoria de sòls estan per sobre del llindar establert.
  - o S'ha trobat relació entre les concentracions de metalls pesants, és a dir, a més concentració d'un metall pesant com plom, cadmi o zenc, es pot dir que també hi ha més concentració d'un altre d'aquest metalls.
  - o S'ha observat com la graminàcia estudiada és capaç d'habitar sòls altament contaminats sense veure's afectada per les altes concentracions de metalls pesants.
  - o Dels vegetals analitzats al llarg de la zona d'estudi s'ha observat com els situats a la zona minera absorbeixen gran quantitat de metall però tenen un baix coeficient de fitoextracció donada la gran quantitat de metalls pesants present en el sòl. Els situats a l'abocador de residus tenen una gran absorció de metalls i el coeficient de fitoextracció elevat. Pel que fa als horts el coeficient de fitoextracció és molt elevat, el que provoca que molts dels vegetals analitzats estiguin fora de la normativa europea sobre la presència de metalls pesants en aliments.
- S'ha comprovat que el gira-sol és una planta bioacumuladora capaç d'absorbir gran quantitat de metall, pel que és adequada per a realitzar tractaments de fitoextracció. En els sòls estudiats, donada la gran quantitat de metall es

suggereix tractar prèviament el sòl de forma que aquesta concentració es disminueixi i perllongui la vida dels gira-sols.

- S'ha comprovat que el gira-sol és capaç de germinar i desenvolupar-se en sòls altament contaminats, tot i que la seva esperança de vida es vegi reduïda i el seu desenvolupament sigui molt més lent que en condicions normals.
  - S'ha comprovat que el gira-sol absorbeix una quantitat considerable del metall pesant present en el sòl i que té tendència a augmentar la quantitat de metall absorbit al llarg del temps. En el cas del sòl 0 s'ha completat aquesta tendència. En el cas del sòl 5, no ha estat així donada la naturalesa del terreny constituït primordialment per residus.
  - Aquesta absorció és bàsicament per les arrels, donat que no hi ha una difusió per deposició aèria significativa dels metalls a les fulles. S'ha observat que els metalls pesants es concentren a les vores de les fulles i a la part d'unió amb la tija, i que tendeixen a col·locar-se a les fulles inferiors de les plantes.
- Com a possible continuació d'aquest projecte, un aspecte de gran interès pot ser investigar els mecanismes reguladors que utilitzen les plantes per a colonitzar zones contaminades, per tal de millorar l'eficiència d'aquest tipus de tractaments.

Ester Valiente Valencia

1 de setembre de 2009

- Ayala Carcedo, F. J., & Instituto Tecnológico Geominero de España. (1996). *Manual de restauración de terrenos y evaluación de impactos ambientales en minería* (3ª ed.). Madrid: Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Ayala Carcedo, F. J., & López Santiago, F. (1995). *Contaminación y depuración de suelos*. Madrid: Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Bariand, P., & Bariand, N. (1979). *Enciclopedia de los minerales*. Barcelona: Jaime Libros.
- Boularbah, A., Schwartz, G. B., Wafae, A. O., & Morel, J. L. (2005). Heavy metal contamination from mining sites in south morocco. *Chemosphere*, 63, 811.
- Bradshaw, A. D., & McNeilly, T. (1985). *Evolución y contaminación*. Barcelona: Omega.
- Bruguera i Ligeró, F., Ramió i Diumenge, N., & Girona. (1997). *Osor*. Girona: Diputació.
- Calderón, L. *Concentració de cr (VI) en membranes i la seva anàlisi per fluorescència de raig X (EDXRF)*.
- Campá-Viñeta, J., & Montoriol-Pous, J. (1974). Estudio decrepitológico de la mineralización de osor (gerona). *Acta Geológica Hispánica*, 2, 67.
- Chaney, R. L. (1980). Health risk associated with toxic metals in municipal sludge. *Health risks of land application*, 59-63.
- Domènech, X. (1995). *Química del suelo :El impacto de los contaminantes*. Madrid: Miraguano.
- Domènech, X. (1999). *Química de la contaminación*. Madrid: Miraguano Ediciones.



- Duchaufour, P., & Carballas Fernandez, T. (1987). *Manual de edafologia*. Barcelona etc.: Masson.
- Dud'a, R., Rejl, L., & Slivka, D. (1989). *La gran enciclopedia de los minerales*. Praga: Sasaeta.
- Garcia-Rizo, C., Martínez-Sanchez, J., & Perez-Sirvent, C. (1999). Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining sites with semi-aridic climate. *Chemosphere*, 39, 209.
- Ginocchio, R., Baker, A. J. M., & Cucuzza, J. (2004). Phytoremediation. *Mining Environmental Management*, , 7.
- Goikoetxea Retegui, I., & Mayora Sarasua, H. (2002). *Caracterización de la contaminación por metales pesados en aguas y plantas asociadas a cursos de agua del coto minero de arditurri, oiartzun (gipuzkoa)*
- Hernández Hernández, L., & González Pérez, C. (2002). *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona: Ariel.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants* (3rd ed.). Boca Raton Fla.: CRC Press.
- Khan, A. G., Kuek, C., Chaudhry, T. M., Khoo, C. S., & Hayes, W. J. (2000). Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere*, 41(1-2), 197.
- Kucharski, R., Zielonka, U., Sas-Nowosielska, A., Kuperberg, J. M., Worsztynowicz, A., & Szdzuj, J. (2005). A method of mercury removal from topsoil using low-thermal application. *Environmental Monitoring and Assessment*, 104, 341.

- Leita, L., De Nobili, M., Pardini, G., Ferrari, F., & Sequi, P. (1989). *Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in SW sardinia, italy*
- Llinàs i Pol, J., & Merino i Serra, J. (1998). *El patrimoni de la selva :Inventari històric, artístic i arqueològic dels municipis de la selva*. Santa Coloma de Farners: Consell Comarcal de la Selva.
- Lombi, E., Zhao, F. J., Dunham, S. J., & McGrath, S. P. (2001).  
Phytoremediation of heavy Metal–Contaminated soil.natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction  
. *Journal of Environmental Quality*,
- Magar, V. (2001). Phytoremediation and wetlands for remediation of contaminated areas.
- Marcum, K., Gardea-Torresdey, J. L., Martinez, A., Pelayo-Benavides, H., Hunter, R., & Mokgalaka, N. (2004). Heavy metal remediation capacity of native southwestern desert grasses for mining-contaminated sites in the u.s.-mexican border region.
- Marguí Grabulosa, E., Hidalgo Muñoz, M., Queralt i Mitjans, I., & Universitat de Girona. (2006). *Analytical methodologies based on X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and inductively couple plasma spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments*. Girona: Universitat de Girona. Retrieved from <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0619106-145248/>
- Marguí Grabulosa, E., Hidalgo, M., Queralt, I., & Universitat de Girona. (2003). *Avaluació de la mobilitat de zn, pb, cd i ni en zones mineres abandonades*
- Marguí, E., Jurado, A., Hidalgo, M., Pardini, G., Gispert, M., & Queralt, I. (2009). Application of microanalytical EDXRF instrumentation in

- phytoremediation activities around metal mines. *Environmental Science & Technology*,
- Mitjà i Sarvisé, A., Sort i Vidal, X., & Catalunya. (2000). *Recursos minerales de catalunya*. Barcelona: Generalitat de Catalunya, Departament d'Indústria, Comerç i Turisme, Direcció General d'Energia i Mines.
  - O'Neil, M. J. (2006). *The merck index :An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals* (14th ed.). Whitehouse Station, NJ: Merck.
  - Orozco Barrenetxea, C. (2003). *Contaminación ambiental :Una visión desde la química*. Madrid: International Thomson.
  - Pérez de Perceval Verde, Miguel Ángel, López-Morell, M. Á., & Sánchez Rodríguez, A. (2006). *Minería y desarrollo económico en españa*. Madrid: Síntesis etc.
  - Pierzynski, G. M., Sims, J. T., & Vance, G. F. (2005). *Soils and environmental quality* (3rd ed.). Boca Raton: Taylor & Francis.
  - Porta Casanellas, J., & Associació d'Enginyers Agrònoms de Catalunya. (1987). *Introducció al coneixement del sòl: Sòls dels països catalans*. Barcelona: Associació d'Enginyers Agrònoms de Catalunya. Fundació Enciclopedia Catalana.
  - Porta Casanellas, J., López-Acevedo Reguerín, M., Rodríguez Ochoa, R., Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Lleida, & Escola Tècnica Superior d'Enginyers Agrònoms de Lleida. (1986). *Técnicas y experimentos en edafología* (2ª ed.). Barcelona:
  - Porta Casanellas, J., López-Acevedo Reguerín, M., & Roquero de Laburu, C. (1999). *Edafología :Para la agricultura y el medio ambiente* (2ª ed.). Madrid: Mundi-Prensa.

- Prasad. (2003). Phytoremediation of metals in the environment for sustainable development. *Proceedings of the Indian National Science Academy* 70:71-98,
- Prasad, M. N. V., & Hagemeyer, J. (1999). *Heavy metal stress in plants :From molecules to ecosystems*. Berlin etc.: Springer.
- Pulford, I. D., & Watson, C. (2003). Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees. *Environmental International*, 29, 529.
- Queuvauviller, P. Operationally defined extraction procederes for soil and sediment análisis. *Trac-trend Anal. Chem.* 17 (1998) 289-298.
- Robinson, S. (2001). Project managing the remediation of cwmbwrwyno metal mine. *Land Contamination & Reclamation*, 9
- Sánchez i Bassols, M., Hidalgo Muñoz, M., & Universitat de Girona. (2008). *Estudi de la mobilitat i biodisponibilitat de pol·luents en la zona minera del camp de cartagena* Retrieved from <http://www.tdx.cat/TDX-0312109-162749>
- Seoáñez Calvo, M. (1999). *Contaminación del suelo :Estudios, tratamiento y gestión*. Madrid, Barcelona: Mundi-Prensa.
- Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1994). *Análisis instrumental* (4ª ed.). Madrid etc.: McGraw-Hill.
- Solhi, M., Shareatmadari, H., & Hajabbasi, M. A. (2005). Lead and zinc extraction potential of two common crop plants, helianthus annuus and brassica napus. *Water, Air & Soil Pollution*, 167, 59.
- Turgut, C., Pepe, M. K., & Cutright, T. J. (2005). The effect of EDTA on helianthus annuus uptake, selectivity, and translocation of heavy metals when grown in ohio, new mexico and colombia soils. *Chemosphere*, 58, 1087.

- Van Herwijnen, R., Hutchings, T. R., Al-Tabbaa, A., Moffat, A. J., Johns, M. L., & Ouki, S. K. (2007). Remediation of metal contaminated soil with mineral-amended composts. *Environmental Pollution*, 150, 347.
- Vila Palol, A., & Pardini, G. (2007). *Ús D'un fang paperer i plantes bioacumuladores per reduir la mobilitat de metalls pesants en sòls pròxims a antigues explotacions mineres*
- Willard, H. H. (1991). *Métodos instrumentales de análisis*. México, D.F.: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Wu, L. H., Luo, Y. M., Xing, X. R., & Christie, P. (2004). EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 102, 307.
- Ximénez Herrainz, L. (1982). *Espectroscopia de absorción atómica*. Madrid: L'autor.
- <http://atles.nacional.cat>
- <http://www.selva.cat>
- <http://www.balticuniv.uu.se>
- <http://www.cartage.org.lb>
- <http://upload.wikimedia.org>

## LLISTAT DE FIGURES

	<b>Pàgina</b>
<b>Figura 1.</b> Fonts de contaminació de metalls en un sòl .....	5
<b>Figura 2.</b> Efecte del coure i zenc en el creixement de l'arrel en plantes .....	8
<b>Figura 3.</b> Índex de tolerància en plantes procedents de diferents sòls .....	8
<b>Figura 4.</b> Fonts de contaminació en metalls per mineria i processos industrials .....	11
<b>Figura 5.</b> Esquema de les tècniques de fitoremediació .....	19
<b>Figura 6 .</b> Localització de la comarca de la Selva .....	25
<b>Figura 7.</b> Mapa on s'identifica la zona estudiada .....	26
<b>Figures 8 i 9.</b> Fotografies de l'estat actual de la planta de tractament de la Mina d'Osor .....	27
<b>Figura 10.</b> Fotografia del mineral Fluorita .....	28
<b>Figura 11.</b> Fotografia del mineral Galena .....	29
<b>Figura 12.</b> Fotografia del mineral Blenda .....	29
<b>Figura 13.</b> Mapa dels climes de la Comarca de la Selva .....	30
<b>Figura 14.</b> Mapa de temperatures mitjanes de la Comarca de la Selva .....	31
<b>Figura 15.</b> Mapa de l'amplitud tèrmica de la Comarca de la Selva .....	31
<b>Figura 16 .</b> Gràfic de les temperatures a Osor al llarg de l'estudi .....	32
<b>Figura 17.</b> Mapa de precipitacions mitjanes anuals a la Comarca de la Selva .....	32
<b>Figura 18 .</b> Gràfic de les precipitacions a Osor al llarg de l'estudi .....	33
<b>Figura 19.</b> Mapa dels sòls mostrejats amb inici a la planta de concentració dels minerals .....	35
<b>Figura 20.</b> Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punts 3-9) .....	35
<b>Figura 21.</b> Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punt 14) .	36
<b>Figura 22.</b> Mapa dels punts de mostreig de sòls a la carretera Osor-Anglès (punts 10-13) .....	36
<b>Figura 23.</b> Mapa dels punts de mostreig a l'entrada de la plana d'Anglès .....	37
<b>Figura 24.</b> Mapa del mostreig de sòls d'horta als dos costats de la carretera Osor- Anglès .....	37
<b>Figura 25.</b> Mapa del mostreig de sòls d'horta de la plana d'Anglès .....	38
<b>Figures 26 i 27.</b> Fotografies d'alguns sòls mostrejats .....	38
<b>Figures 38, 39, 40 i 41.</b> Fotografies d'alguns sòls mostrejats .....	39

<b>Figura 42.</b> Fotografia de la ubicació del sòl de control .....	42
<b>Figura 43.</b> Fotografia dels sòls miners objecte de l'estudi fitoextractiu .....	43
<b>Figura 44.</b> Fotografia de la parcel·la de control .....	44
<b>Figura 45.</b> Detall de la plantació de llavors a la parcel·la de control .....	44
<b>Figura 46.</b> Fotografia de la parcel·la establerta al sòl 0 .....	45
<b>Figura 47.</b> Detall de la plantació de llavors al sòl 0 .....	45
<b>Figura 48.</b> Fotografia de la parcel·la establerta al sòl 5 .....	46
<b>Figura 49.</b> Detall de la plantació de llavors al sòl 5 .....	46
<b>Figura 50.</b> Fotografia de la graminàcia de control .....	47
<b>Figura 51.</b> Esquema del muntatge d'un espectròmetre d'absorció atòmica de flama ..	48
<b>Figura 52.</b> Fotografia de l'espectrofotòmetre d'absorció atòmica .....	49
<b>Figura 53.</b> Detall d'una làmpada utilitzada en l'absorció atòmica, la corresponent al Plom .....	49
<b>Figura 54 .</b> Esquema del sistema de generació de Plasma ICP .....	51
<b>Figura 55 .</b> Esquema del muntatge d'un espectròmetre d'emissió de Plasma ICP ....	51
<b>Figura 56.</b> Fotografia de Espectròmetre d'emissió atòmica utilitzat .....	52
<b>Figura 57.</b> Espectre electromagnètic .....	53
<b>Figures 58 i 59.</b> Fotografia i esquema de l'espectròmetre de fluorescència de raigs X .....	54
<b>Figura 60.</b> Fotografia del pH-metre utilitzat .....	59
<b>Figura 61.</b> Fotografia del conductímetre utilitzat .....	60
<b>Figura 62.</b> Esquema de l'extracció seqüencial .....	64
<b>Figura 63.</b> Esquema de l'extracció simple .....	65
<b>Figura 64.</b> Fotografia de la digestió de la mostra .....	66
<b>Figura 65.</b> Detall de l'anàlisi de la mostra en l'espectròmetre .....	68
<b>Figura 66.</b> Esquema del recorregut que pot realitzar l'espectròmetre de fluorescència de raigs X .....	68
<b>Figura 67.</b> Relació Pb – Cd per als diferents sòls estudiats .....	75
<b>Figura 68.</b> Relació Zn - Pb per als diferents sòls estudiats .....	75
<b>Figura 69.</b> Relació Cd – Zn per als diferents sòls estudiats .....	76
<b>Figura 70.</b> Compliment dels sòls estudiats de la normativa catalana .....	76
<b>Figura 71.</b> Compliment dels sòls estudiats de la normativa espanyola .....	77
<b>Figura 72.</b> Compliment dels sòls estudiats de la normativa holandesa .....	79
<b>Figura 73.</b> Compliment dels sòls estudiats de la normativa europea .....	80

<b>Figura 74.</b> Concentracions de cadmi i coeficients d'extracció per altres plantes .....	86
<b>Figura 75.</b> Concentracions de plom i coeficients d'extracció per altres plantes .....	87
<b>Figura 76.</b> Concentracions de zenc i coeficients d'extracció per altres plantes .....	87
<b>Figura 77.</b> Compliment de la normativa dels vegetals de fulla de diferents sòls .....	88
<b>Figura 78.</b> Espectre FRX de graminàcia .....	88
<b>Figura 79.</b> Espectre FRX de graminàcies de diferents sòls .....	89
<b>Figura 80.</b> Espectre FRX de pollancre del sòl 5 .....	89
<b>Figures 81 i 82.</b> Espectre FRX d'enciam del sòl 20 i de blada del sòl 33 .....	90
<b>Figura 83 .</b> Relació Cd extret amb absorbit per la planta .....	90
<b>Figures 84 i 85.</b> Relació metall extret (Pb i Zn) amb absorbit per la planta .....	91
<b>Figures 86 i 87.</b> Comparació Cd biodisponible amb metall total sòl i absorbit per gira-sols en sòls 0 i 5 .....	91
<b>Figures 88 i 89.</b> Comparació Pb biodisponible amb metall total sòl i absorbit per gira-sols en sòls 0 i 5 .....	92
<b>Figures 90 i 91.</b> Comparació Zn biodisponible amb metall total sòl i absorbit per gira-sols en sòls 0 i 5 .....	92
<b>Figura 92.</b> Concentracions de cadmi en els gira-sols al llarg de l'estudi .....	94
<b>Figura 93.</b> Concentracions de plom en els gira-sols al llarg de l'estudi .....	94
<b>Figura 94.</b> Concentracions de zenc en els gira-sols al llarg de l'estudi .....	94
<b>Figura 95.</b> Concentracions de cadmi en els gira-sols i graminàcia .....	96
<b>Figura 96.</b> Concentracions de plom en els gira-sols i graminàcia .....	97
<b>Figura 97.</b> Concentracions de zenc en els gira-sols i graminàcia .....	97
<b>Figures 98 i 99.</b> Relació Pb- Cd en les plantes en diferents sòls .....	98
<b>Figures 100 i 101.</b> Relació Pb- Zn en les plantes en diferents sòls .....	99
<b>Figures 102 i 103.</b> Relació Cd- Zn en les plantes en diferents sòls .....	99
<b>Figura 104.</b> Percentatge de mortalitat en els diferents sòls al llarg de l'estudi .....	100
<b>Figura 105.</b> Alçada dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi .....	100
<b>Figura 106.</b> Número de fulles dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi ...	101
<b>Figura 107.</b> Diàmetre de tija dels gira-sols en diferents sòls al llarg de l'estudi .....	101
<b>Figures 108, 109 i 110 .</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 10 dies ...	102
<b>Figures 111 i 112 .</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls 0 i 5 en 20 dies .....	102
<b>Figures 113, 114 i 115 .</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 30-35 dies .....	102
<b>Figures 116, 117 i 118.</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 0 i 5 en 43-46	



dies .....	103
<b>Figures 119, 120 i 121.</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A, 5 i 0 en 56-66 dies .....	103
<b>Figures 122, 123 i 124 .</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A i 5 en 71-77 dies ..	103
<b>Figures 125 i 126.</b> Fotografies dels gira-sols en els sòls A i 5 en 83-89 dies .....	104
<b>Figures 127 i 128.</b> Fotografies dels gira-sols en el sòl 5 en 96 dies .....	104
<b>Figures 129 i 130.</b> Fotografies dels gira-sols en el sòl 5 en 105 i 112 dies .....	104
<b>Figures 131, 132 i 133.</b> Espectres FRX de l'arrel (A), tija (B) i fulla (C) del gira-sol .....	105
<b>Figura 134.</b> Mapeig FRX de les fulles dels gira-sol dels sòl A (A) i 0 (B) .....	106
<b>Figures 135 i 136.</b> Detall de les fulles dels gira-sols en el sòl 5 .....	106
<b>Figura 137.</b> Gràfiques d'absorció de Pb i Zn per les fulles dels gira-sols .....	107
<b>Figura 138.</b> Detall de les fulles de gira-sol en el sòl 5 als 56 dies de creixement ....	107

## LLISTAT DE TAULES

	<b>Pàgina</b>
<b>Taula 1.</b> Classificació de contaminants segons la seva font .....	1
<b>Taula 2.</b> Classificació de contaminants, medi d'impacte i símptoma d'impacte .....	2
<b>Taula 3.</b> Anàlisi químic d'alguns residus miners procedents d'Anglaterra .....	11
<b>Taula 4.</b> Concentracions de metalls en plantes hiperacumuladores en mg/kg .....	18
<b>Taula 5.</b> Cost de sanejament d'un sòl contaminat amb diferents tractaments .....	20
<b>Taula 6.</b> Normativa catalana i espanyola sobre metalls pesants en el sòl .....	21
<b>Taula 7.</b> Normativa holandesa i europea sobre metalls pesants en el sòl .....	21
<b>Taula 8.</b> Concentracions de Cd en cultius de diferents països .....	22
<b>Taula 9.</b> Concentracions de Pb en vegetals de consum .....	22
<b>Taula 10.</b> Concentracions de Zn en vegetals de consum .....	22
<b>Taula 11.</b> Contingut màxim de Cd en aliments en mg/kg .....	22
<b>Taula 12.</b> Contingut màxim de Pb en aliments en mg/kg .....	23
<b>Taula 13.</b> Classificació de metalls segons biodisponibilitat i risc alimentari .....	24
<b>Taula 14.</b> Taula resum dels principals minerals extrets a la Mina d'Osor .....	30

<b>Taula 15.</b> Relació de sòls mostrejats (punts del -4 a 12) .....	39
<b>Taula 16.</b> Relació de sòls mostrejats (punts del 13 a 43) .....	40
<b>Taula 17.</b> Vegetals seleccionats en diferents sòls .....	41
<b>Taula 18.</b> Longituds d'ona per als elements a determinar .....	49
<b>Taula 19.</b> Característiques de l'anàlisi amb l'espectròmetre d'absorció .....	50
<b>Taula 20.</b> Característiques de l'anàlisi amb l'espectròmetre d'emissió .....	52
<b>Taula 21.</b> Paràmetres utilitzats en l'espectrometria de raigs X .....	54
<b>Taula 22.</b> Classificació de les partícules segons el SI .....	56
<b>Taula 23.</b> Classificació dels sòls segons el seu pH .....	58
<b>Taula 24.</b> Nivells de matèria orgànica en el sòl .....	62
<b>Taula 25.</b> Caracterització edàfica dels sòls estudiats (dels sòls -4 a 30) .....	71
<b>Taula 26.</b> Caracterització edàfica dels sòls estudiats (dels sòls 31 a 43) .....	72
<b>Taula 27.</b> Contingut total de metalls pesants en mg/kg pes sec (mostres -4 a 30) .....	73
<b>Taula 28.</b> Contingut total de metalls pesants en mg/kg pes sec (mostres 31 a 43) .....	74
<b>Taula 29.</b> Percentatge de variació respecte la normativa espanyola per a sòls pH<7 ..	78
<b>Taula 30.</b> Percentatge de variació respecte la normativa espanyola per a sòls pH>7 ..	79
<b>Taula 31.</b> Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH 5-6 .....	80
<b>Taula 32.</b> Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH 6-7 .....	81
<b>Taula 33.</b> Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH>7 (del -4 a 12) .....	81
<b>Taula 34.</b> Percentatge de variació respecte la normativa europea per a sòls amb pH>7 (del 13 al 43) .....	82
<b>Taula 35.</b> Fraccions potencialment mòbils del sòl 0 .....	83
<b>Taula 36.</b> Fraccions potencialment mòbils del sòl 5 .....	84
<b>Taula 37.</b> Extracció simple en diferents sòls .....	85
<b>Taula 38.</b> Compliment de la normativa del cereal del sòl 18 .....	87
<b>Taula 39.</b> Percentatges de germinació dels gira-sòls en els diferents sòls .....	93
<b>Taula 40.</b> Coeficients d'absorció relativa dels gira-sòls .....	95
<b>Taula 41.</b> Concentració de metalls en deposicions aèries de gira-sol .....	95
<b>Taula 42.</b> Concentració de metalls en deposicions aèries de graminàcia .....	96
<b>Taula 43.</b> Coeficients de fitoextracció pels diferents metalls, sòls i vegetals .....	97
<b>Taula 44.</b> Resum del pressupost .....	108