



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
**ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO**  
**TESIS DOCTORAL**

Transferencia de Elementos Potencialmente Tóxicos en plantas  
comestibles desarrolladas en Tecnosoles mineros experimentales

**D.<sup>a</sup> Ascensión Banegas García**  
**2024**





**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO  
TESIS DOCTORAL

Transferencia de Elementos Potencialmente Tóxicos en plantas  
comestibles desarrolladas en Tecnosoles mineros experimentales

Autor: D.<sup>a</sup> Ascensión Banegas García

Director/es: D.<sup>a</sup> Salvadora Martínez López

D.<sup>a</sup> Carmen Pérez Sirvent





**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD  
DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

*Aprobado por la Comisión General de Doctorado el 19-10-2022*

D./Dña. Ascensión Banegas García

doctorando del Programa de Doctorado en

Biodiversidad y gestión ambiental

de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad Murcia, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y titulada:

Transferencia de Elementos Potencialmente Tóxicos en plantas comestibles desarrolladas en Tecnosoles mineros experimentales

y dirigida por,

D./Dña. Salvadora Martínez López

D./Dña. Carmen Pérez Sirvent

D./Dña.

**DECLARO QUE:**

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

*Si la tesis hubiera sido autorizada como tesis por compendio de publicaciones o incluyese 1 o 2 publicaciones (como prevé el artículo 29.8 del reglamento), declarar que cuenta con:*

- *La aceptación por escrito de los coautores de las publicaciones de que el doctorando las presente como parte de la tesis.*
- *En su caso, la renuncia por escrito de los coautores no doctores de dichos trabajos a presentarlos como parte de otras tesis doctorales en la Universidad de Murcia o en cualquier otra universidad.*

Del mismo modo, asumo ante la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada, en caso de plagio, de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Murcia, a 16 de Junio de 2024

Fdo.: Ascensión Banegas García

*Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.*

Información básica sobre protección de sus datos personales aportados	
Responsable:	Universidad de Murcia. Avenida teniente Flomesta, 5. Edificio de la Convalecencia. 30003; Murcia. Delegado de Protección de Datos: dpd@um.es
Legitimación:	La Universidad de Murcia se encuentra legitimada para el tratamiento de sus datos por ser necesario para el cumplimiento de una obligación legal aplicable al responsable del tratamiento. art. 6.1.c) del Reglamento General de Protección de Datos
Finalidad:	Gestionar su declaración de autoría y originalidad
Destinatarios:	No se prevén comunicaciones de datos
Derechos:	Los interesados pueden ejercer sus derechos de acceso, rectificación, cancelación, oposición, limitación del tratamiento, olvido y portabilidad a través del procedimiento establecido a tal efecto en el Registro Electrónico o mediante la presentación de la correspondiente solicitud en las Oficinas de Asistencia en Materia de Registro de la Universidad de Murcia



## AGRADECIMIENTOS

*Quiero expresar mi profundo agradecimiento a las Doctoras Salvadora Martínez López y Carmen Pérez Sirvent, directoras de esta tesis, por haberme guiado durante todo este tiempo y por el entusiasmo transmitido a la hora de trabajar.*

*A la Doctora María José Martínez Sánchez, gracias, porque cuando el último año de licenciatura llamé a tu puerta para hacer el proyecto fin de carrera, tú y Meli me abristeis todo un mundo.*

*Gracias a la Universidad de Murcia por haber puesto a mi disposición todos sus servicios, especialmente gracias a los miembros del SACE (actualmente ACTI) y CAID.*

*Agradecer también al Centro Integrado de Formación Profesional y Experiencias Agrarias (CIFEA), organismo colaborador en este proyecto. A Juan Cánovas y a Joaquín por ponerlo en marcha, y a Luis por haber hecho posible que se desarrollaran los cultivos con su cuidado y esmero.*

*Al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología: Doña Purita, Antonio, Joaquín, Asun, Pura, María José y Feli.*

*Gracias a mis compañeros del grupo de investigación de suelos contaminados que han hecho los días de duro trabajo más agradables: Salvi, eres una mujer de palabra y siempre he admirado tu perfeccionismo, perseverancia y eficacia; Inés, me encanta la paz que trasmites, eres mi compañera "zen"; William, siempre tienes una historia o anécdota que contar para cada situación, eres inigualable; Mari Luz, Eva, Víctor y Lucía, gracias por estar siempre dispuestos a echarme un cable, sois los "handy people".*

*A los compañeros del Departamento de Química Analítica: Marisol, Rosa, Nelson, y Ricardo, así como a Manuel Hernández Córdoba, Carmen López Herroz e Ignacio López García por su inestimable ayuda y paciencia.*

*Mi vida no hubiera sido igual sin tan buenos amigos a mi alrededor: Paula, Mari, Juana, Carmen Mari, José Enrique, Juan, Huerti, Marialu, Mari Carmen, Ana Belén, Gulzara, Rita y Alaeddin. Os quiero a todos, muchas gracias por darme tanto, os llevo en mi corazón.*

*A mis amigos de mi etapa inglesa, gracias, en especial a Marion por ofrecerme su casa y compañía durante los dos primeros años.*

*Gracias a TODA mi familia, a los que están y a los que nos dejaron pero que siguen en mi corazón, es muy reconfortante saber que siempre puedo contar con todos vosotros.*

*Papá, mamá, sois magníficos, es extraordinario saber que siempre tengo vuestro apoyo incondicional.*

*A Álvaro, por haber viajado a Inglaterra a buscarte la vida y encontrarme a mí. Gracias por apoyarme incansablemente en todo lo que me propongo hacer y por haber creado un hogar junto a mí, primero en Witney y ahora en Murcia. Pero, sobre todo, gracias por haberme dado a Gonzalo, el “hilo musical” de nuestras vidas.*

*A Gonzalo*



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....</b>	<b>1</b>
1.1.- ACTIVIDADES MINERAS.....	1
1.2.- IMPACTOS DE LAS ACTIVIDADES MINERAS.....	8
1.2.1.- DEPÓSITOS DE ESTÉRILES MINEROS.....	9
1.2.2.- DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM).....	12
1.2.3.- CONTAMINACIÓN ZONAS ADYACENTES A LA SIERRA MINERA.....	13
1.2.4.- TRANSPORTE POR LAS RAMBLAS QUE TRIBUTAN A LAS ZONAS COSTERAS ADYACENTES.....	16
1.2.5.- EROSIÓN HÍDRICA Y EÓLICA.....	17
1.2.6.- EFLORESCENCIAS.....	18
1.2.7.- AUSENCIA DE VEGETACIÓN Y RECUBRIMIENTO DE SUELO DE LOS PANTANOS Y DEPÓSITOS.....	19
1.2.8.- CREACIÓN DE BALSAS ARTIFICIALES.....	20
1.2.9.- VARIACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DEL TERRENO Y PAISAJE.....	20
1.3.- DESAFÍO AMBIENTAL DE LA ZONA CRÍTICA MINERA DE CARTAGENA-LA UNIÓN.....	23
1.4.- ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPTs).....	26
1.4.1.- ETPs SUELO-PLANTA.....	26
1.4.2.- ETPs SUELOS AGRÍCOLAS.....	37
1.5.- NORMATIVA DE GESTIÓN DE LOS SUELOS CONTAMINADOS.....	41
1.5.1.- LEGISLACIÓN EUROPEA.....	41
1.5.3.- NORMATIVA AUTONÓMICA.....	45
1.6.- REHABILITACIÓN DE SUELOS POTENCIALMENTE CONTAMINADOS. TECNOSOLES.....	47
1.7.- JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	53
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL. MATERIAL Y MÉTODOS.....</b>	<b>56</b>
3.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL.....	56
3.1.1. SUELOS DE INFLUENCIA MINERA.....	56
3.1.2. SELECCIÓN DE SUELOS DE CULTIVO (T1).....	66
3.1.3. SELECCIÓN DE MATERIALES ENMENDANTES.....	67
3.1.4. FABRICACIÓN DE SUELOS.....	68
3.1.4.1.- SUELO CONTAMINADO (TC).....	68
3.1.4.2.- FABRICACIÓN DE TECNOSOLES PARA USO AGRÍCOLA.....	69
3.1.5.- DISEÑO DE CULTIVO.....	70
3.1.5.1.- CULTIVOS BAJO INVERNADERO. PLANTACIÓN DE CULTIVOS DE HERBÁCEOS EN REGADÍO.....	71
3.1.5.2.- DISEÑO DE MUESTREO.....	79
3.2.- MÉTODOLÓGIA DE LABORATORIO.....	81
3.2.1.- ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO.....	81
3.2.2.- MATERIA ORGÁNICA, pH, C.E, $\text{CaCO}_3$ .....	82
3.2.3.- ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	82
3.2.4.- DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	83
3.2.4.1.- DETERMINACIÓN DE FRACCIÓN MOVILIZABLE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS....	83
3.2.4.2.- DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN TOTAL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS....	85
<b>3.3.- EVALUACIÓN DE LA BIOCONCENTRACIÓN Y TRANSFERENCIA DE LOS EPTs EN LAS PLANTAS.....</b>	<b>87</b>
3.4.- CÁLCULO DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	88
3.5.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	88
3.6.- ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO.....	90
3.6.1. ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO PARA LA SALUD PÚBLICA. TECNOSOLES.....	94
3.6.2. ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO POR INGESTA DE PLANTAS CULTIVADAS.....	101
3.6.2.1 ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO POR INGESTA DE PLANTAS CULTIVADAS PARA LA SALUD PÚBLICA.....	101

3.6.2.2 ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO POR INGESTA DE PLANTAS CULTIVADAS PARA LA FAUNA SILVESTRE. ....	102
--	-----

**CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 104**

4.1.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE SUELOS. ....	104
4.1.1.- TEXTURA GRANULOMÉTRICA DE LOS SUELOS.....	104
4.1.2.- CARACTERÍSTICAS GENERALES Y CONTENIDO EN ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS. ....	105
4.1.3.- COMPOSICIÓN MINERALÓGICA. ....	107
4.1.4.- MOVILIDAD DE LOS EPTs.....	108
4.2.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS RIZOSFERAS.....	113
4.3.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE PLANTAS. ....	119
4.4.- EVALUACIÓN DE LA BIOCONCENTRACIÓN Y TRANSFERENCIA DE LOS EPTs EN LAS PLANTAS. ....	129
4.5.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LIXIVIADOS. ....	136
.....	139
4.6.- EVALUACIÓN DE ANÁLISIS DE RIESGOS PARA LA SALUD.....	144
4.6.1.- RIESGO. ....	144
4.6.2.- PELIGRO. ....	146
4.7.- EVALUACIÓN DE ANÁLISIS DE RIESGOS PARA LA FAUNA. ....	149
4.7.1.- RIESGO. ....	149
4.7.2.- PELIGRO. ....	155
4.8.- ANÁLISIS DE RIESGOS TECNOSOLES.....	160
4.8.1.- INGESTA. ....	160
4.8.2.- INHALACIÓN.....	163
4.8.3.- DÉRMICO.....	165
4.9.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO: ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP), ANOVA Y REGRESIÓN LINEAL.....	167

**CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES. .... 211**

**CAPÍTULO 6. REFERENCIAS. .... 214**



## RESUMEN

### **TÍTULO: Transferencia de Elementos Potencialmente Tóxicos en plantas comestibles desarrolladas en Tecnosoles mineros experimentales.**

Los Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs), representan una gran preocupación ambiental, debido a sus características de alta persistencia, así como su capacidad de bioacumulación. Los suelos afectados por la presencia de EPTs representan una gran superficie en nuestro planeta. De especial relevancia, son las zonas agrícolas, que se localizan en las inmediaciones de emplazamientos potencialmente contaminados por actividades mineras pasadas, debido a la transferencia de EPTs del suelo al medio biótico, en la secuencia suelo-planta-cadena trófica- fauna-ser humano y representando un riesgo de salud pública así como afección tanto a flora como a fauna. Estos suelos requieren de estudios y aplicaciones metodológicas, que sean rentables y que pongan en valor el principio de economía circular, para su restauración.

En esta Tesis Doctoral se desarrolló una experimentación para dar respuesta a este reto, mediante la fabricación de tecnosoles con diferentes residuos, y comprobación de su eficacia mediante un Análisis de Riesgos Cuantitativo (ARC) que evalúe si existe riesgo cancerígeno o peligro sistémico para la salud humana y la fauna circundante.

En este estudio se evaluó la absorción de EPTs de las plantas hortícolas: lechuga, cebolla, brócoli, puerro, acelga y salicornia. Los cultivos se desarrollaron sobre 5 tipos de suelos: **TC** (suelo contaminado: ): 50% Lo Poyo + 25% Cabezo Rajao + 25% Portmán), **T1** (Suelo vegetal o suelo de referencia), **T2** (50% TC + 50% T1), **T3** (75% TC + 25% RCDs), **T4** (75% TC + 25% filler calizo). Con la fabricación de estos tecnosoles se puso en valor el principio de la economía circular, evaluando residuos de la construcción y demolición (RCDs) y otros industriales, con alto contenido en carbonato cálcico y convirtiéndolos en subproductos de alto valor para la restauración de suelos contaminados. La experimentación se realizó en un invernadero, y se determinó la concentración de As, Cd, Cu, Pb y Zn en suelos, rizosferas, lixiviados y plantas.

En los suelos se determinaron las características químicas, así como estudios de movilización en diferentes medios que simulan condiciones ambientales que permitieron predecir el comportamiento de los EPTs en los diferentes tecnosoles. Se desarrolló una metodología basada en el cálculo/estimación del riesgo que representa la presencia de

EPTs, en suelos afectados por actividades mineras pasadas y suelos agrícolas, para la salud y los ecosistemas, especialmente la fauna circundante. También se evaluó la eficacia de los tecnosoles fabricados, como metodología de restauración de suelos potencialmente contaminados por EPTs, mediante la caracterización y evaluación de riesgos según los posibles usos del suelo (agrícola, residencial e industrial).

Los resultados obtenidos en plantas determinaron valores similares a los establecidos en el Reglamento (UE) 2023/915, a excepción de las especies que se desarrollaron en TC. Se observaron comportamientos muy diferentes de absorción y traslocación según la especie vegetal cultivada.

El ARC mostró que no existe peligro para la salud humana a través de la ingesta de los cultivos obtenidos en los tecnosoles, únicamente existe riesgo para consumo de puerro debido a la presencia de arsénico. Los estudios en jabalí determinaron mayor riesgo y peligro especialmente por el consumo de las raíces de las hortalizas.

El ARC realizado en 7 posibles escenarios de usos del suelo, para evaluar la eficacia de los tecnosoles, mostró excelentes resultados, no existiendo riesgo ni peligro por ingesta para todos los EPTs estudiados (excepto As). La evaluación por las vías de inhalación y dérmica no mostraron riesgo para la salud.

La evaluación de los residuos de la construcción y demolición así como la de filler calizo, mostraron una eficacia similar como enmendantes para la restauración de suelos, considerándose muy idóneos para la atenuación natural de la contaminación a través de la fabricación de tecnosoles.

#### **PALABRAS CLAVE:**

Análisis de riesgos cuantitativo, zonas mineras abandonadas, suelos agrícolas, tecnosoles.

## **ABSTRACT**

**TITLE: Transfer of Potentially Toxic Elements in edible plants grown in experimental mining Technosols.**

Potentially Toxic Elements (PTEs) represent a major environmental concern, due to their high persistence characteristics, as well as their bioaccumulation capacity. Soils affected by the presence of PTEs represent a large surface area on our planet. Agricultural areas located in the proximity of sites potentially contaminated by past mining activities are of particular relevance, due to the transfer of PTEs from the soil to the biotic environment, through the sequence soil-plant-trophic chain-fauna-human being which represents a public health risk, affecting to flora and fauna. These soils restorations require studies and methodological applications, which must be profitable and put in value the circular economy principle.

In this PhD thesis, an experimental study was developed to respond to this challenge, by manufacturing technosols with different wastes, and verifying their effectiveness through a Quantitative Risk Analysis (QRA) which assesses whether there is a carcinogenic risk or systemic danger to human health and surrounding fauna.

In this study, the uptake of PTEs of the following vegetable plants was assessed: lettuce, onion, broccoli, leek, chard and salicornia. The crops were grown on 5 types of soil: TC (contaminated soil): 50% Lo Poyo + 25% Cabezo Rajao + 25% Portman), T1 (natural soil), T2 (50% TC + 50% T1), T3 (75% TC + 25% CDW), T4 (75% TC + 25% limestone filler). By the manufacturing of these technosols, the principle of the circular economy was put into practice, evaluating construction and demolition waste (CDW) and other industrial waste with a high calcium carbonate content and converting them into high-value subproducts for the restoration of contaminated soils. The experiment was carried out in a greenhouse, and the concentration of As, Cd, Cu, Pb and Zn in soils, rhizospheres, leachates and plants were analyzed.

The soil chemical characteristics were determined, as well as mobilisation studies with different reagents to simulate diverse environmental conditions which allowed predicting the behaviour of PTEs in the different technosols. A methodology was carried out based on the calculation/estimation of the risk to health and ecosystems which represents the presence of PTEs in soils affected by past mining activities and agricultural

soils, especially the surrounding fauna. The efficacy of these technosols used as a restoration methodology for soils potentially contaminated by PTEs was also evaluated by characterising and assessing risks according to the possible land uses (agricultural, residential and industrial).

The results obtained in plants determined similar values to those established in Regulation (UE) 2023/915, with the exception of the species that developed in TC. Very different uptake and translocation behaviours were observed depending on the plant species crop.

The Quantitative Risk Assessment (QRA) showed that there is no danger to human health through ingestion of crops grown in technosols, there is only risk for leek consumption due to the presence of arsenic. The studies on wild boar found a higher risk and danger especially from the consumption of root vegetables.

The QRA carried out in 7 possible land use scenarios to assess the efficacy of technosols showed excellent results, with no risk and no hazard from ingestion for all studied PTEs (except As). Assessment by inhalation and dermal routes showed no health risk.

The assessment of construction and demolition wastes as well as limestone filler showed similar efficacy as soil restoration amendments, and were considered very suitable for the natural attenuation of contamination through the manufacture of technosols.

#### KEYWORDS:

Quantitative risk assessment, abandoned mining areas, agricultural soils, technosols.





# Capítulo 1

**INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO**



## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.**

En la historia reciente de la humanidad, actividades como el desarrollo industrial, la rápida urbanización, las actividades agrícolas, escapes de combustión de gasolina, vertidos de aceite lubricante de talleres de automoción y gasolineras, la gestión inadecuada de los residuos, así como las acciones de minería y la fundición han provocado un aumento de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) que se acumulan en el agua, en el suelo y en la atmósfera en grandes cantidades. Debido a su naturaleza química, los ETPs no pueden degradarse, por lo que con el tiempo tienden a acumularse en el suelo, que a menudo actúa como sumidero de otros contaminantes ambientales.

La contaminación del suelo sigue siendo un problema mundial (FAO y PNUMA, 2021). Los terrenos contaminados se cuentan por millones en todo el planeta (Kumar et al., 2019), incluida Europa ("European Environment Agency", 2023). Se estima que aproximadamente 5 millones de suelos se encuentran afectados por EPTs en el mundo, cubriendo una superficie de más de 500 millones de hectáreas (Sousa Mendes et al., 2022).

### **1.1.- ACTIVIDADES MINERAS.**

Las Zonas Críticas Mineras Abandonadas (ZCMAs) presentan algunas características comunes asociadas a la degradación del ecosistema original. En la Tierra, se estima que existe más de un millón de zonas mineras abandonadas, lo que pone de manifiesto la importancia de este problema medioambiental a nivel mundial. Algunos de los impactos destacados, en estas ZCMAs, son las alteraciones sobre el relieve, efectos sobre la fauna y la flora, y transformaciones de las propiedades fisicoquímicas y químicas del suelo, las modificaciones en la red fluvial las aguas corrientes, las aguas subterráneas y la biota relacionadas con la distribución y dispersión de contaminantes en el medio superficial. Estas zonas no presentan un marco jurídico definido y no son fáciles de gestionar (Fields, S., 2003; Favas et al., 2018; Venkateswarlu, 2016, Martínez López et al., 2021).

Una zona crítica, si está afectada por actividades mineras, tanto actuales como pasadas reúne unas circunstancias que obligan a realizar una evaluación de riesgos. La justificación de este requisito se basa en diferentes consideraciones, implicaciones de la actividad, características geoquímicas y periodo observado. El ciclo de vida minero comprende distintas etapas y escenarios: exploración y construcción, explotación, cierre

y restauración, con una duración comprendida entre los 40 y 60 años caracterizado por la agresividad de las labores mineras para el paisaje y medio natural, que ocasionan transformaciones muy graves con la apertura de cortas, desmontes, escombreras... y una alteración de la geoquímica del entorno. Estos hechos justifican la necesidad de programas de monitorización sin fecha de caducidad (Galán Huertos, 2003).

El agua representa un factor de máxima importancia en la actividad minera, que afecta de diferente manera dependiendo de la etapa de explotación considerada. En las fases preliminares de exploración y construcción, los problemas potenciales de la actividad del agua están relacionados con la erosión y arrastre de material particulado por aguas superficiales, junto a escapes esporádicos de contaminantes industriales. Durante la explotación, pueden tener lugar la contaminación química de aguas superficiales y subterráneas, impactos tóxicos a organismos, alteraciones en el paisaje, incrementos en la erosión y pérdida de los recursos hidrológicos (Chorover, 2006).

Dentro de estas zonas, las minas de largo recorrido histórico y que se encuentran en situación de abandono, sin un plan de restauración ni medidas de mitigación y monitorización, son las que prioritariamente necesitan un marco regulador para una correcta evaluación de riesgos, considerando zona crítica de elevado interés a las zonas que hayan soportado actividades mineras en el pasado y a las áreas de influencia de las mismas, delimitando su perímetro, evaluando los riesgos presentes y futuros, proponiendo planes de restauración y llevándolos a cabo, poniendo a punto programas de monitorización que permitan una gestión del riesgo sostenible.

El grado de afectación está en función de la distancia al foco contaminante influyendo factores topográficos y climáticos, como situación (ladera, llano, red fluvial...), vientos dominantes, cursos de agua, régimen pluvial, etc. (Figura 1.1).

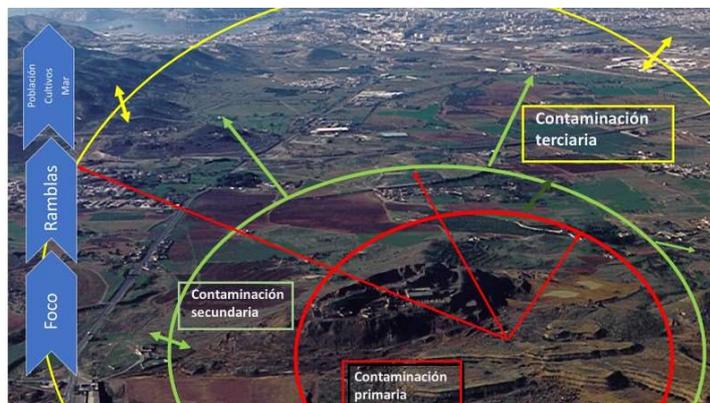


Figura 1.1.- Grados de la contaminación local en una zona minera (Pérez Sirvent et al., 2021).

En la Tabla 1 se muestran los indicadores propuestos, de forma genérica, para las Zonas Críticas Mineras Abandonadas (ZCMAs).

*Tabla 1.1.- Clasificación de indicadores para la ZCMAs.*

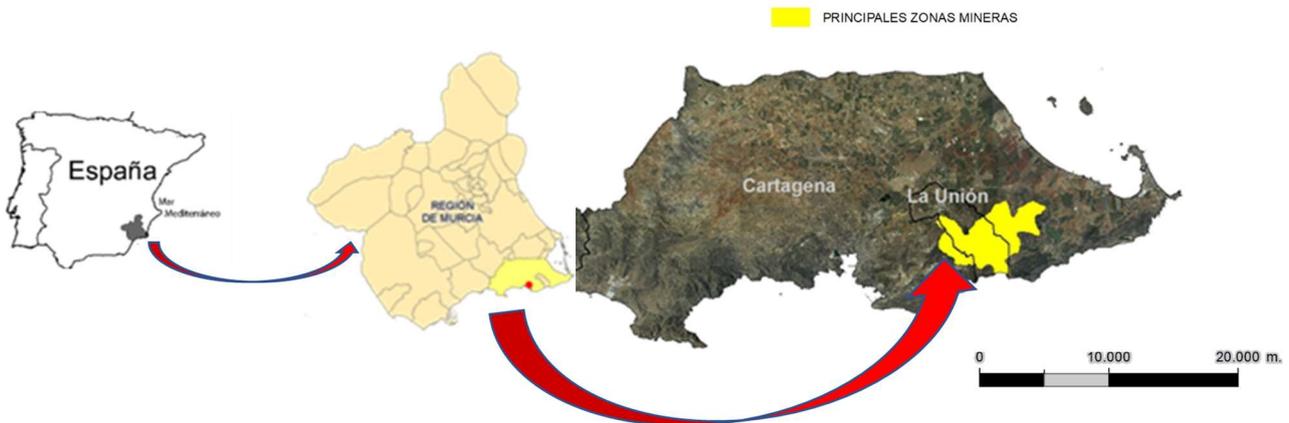
<b>Impacto</b>		<b>Indicador</b>
Vulnerabilidad	Valores biológicos, culturales y naturales	Localización de áreas protegidas
		Áreas de alto valor de conservación
		Conservación de ecosistemas
	Cuenca hidrográfica	Disponibilidad de agua <i>per cápita</i>
		Disponibilidad de agua subterránea
	Comunidad-Sociedad	Capacidad de comunicación para la toma de decisiones
Riesgos naturales	Terremotos	Localización de áreas protegidas
		Áreas de alto valor de conservación
		Conservación de ecosistemas
	Climas húmedos	Meteorización química: problemas en la calidad del agua
Otros factores	Código edificación	Construcción minera estándar
	Gobernanza	Voluntad política
		Legislación
		Cumplimiento de leyes
	Prácticas mineras	Tipo de minería
		Gestión de residuos

Estos indicadores son químicos, geoquímicos, estructurales, biológicos y sociopolíticos, y afectan de diferente manera según la geozona evaluada, siendo imprescindible adaptarlos al área de estudio para poder sacar conclusiones válidas (UNEP, 2000; Clark, 2000; Wilkinson, 2005; Pérez Sirvent et al., 2021).

***Distrito Minero de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.***

Los residuos generados por la minería histórica en la Región de Murcia, iniciada hace más de dos milenios pero desarrollada con especial intensidad en el último siglo y medio, plantean actualmente una problemática especial en determinadas zonas de la geografía regional que es preciso abordar desde una perspectiva global por el conjunto de administraciones y organismos involucrados, teniendo en cuenta las distintas competencias que en materia de protección civil, seguridad minera, medio ambiente, salud pública, bienes culturales, ordenación del territorio, urbanismo, aguas, infraestructuras, etc., confluyen en este ámbito.

El sureste de la Península Ibérica es testigo de una intensa actividad minera pasada como refleja el distrito Minero de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Sierra Minera), ubicada en los términos municipales de La Unión y Cartagena (Región de Murcia) (Figura 1.2).



*Figura 1.2.- Localización Sierra Minera.*

Los yacimientos minerales de Fe-Pb y Zn de esta zona, representan uno de los recintos mineros de mayor envergadura de la Península Ibérica y la Región de Murcia (Manteca y Ovejero, 1992). Las actividades mineras, que se desarrollaron principalmente en los siglos XIX y XX, provocaron un gran número de impactos, especialmente la producción de gran cantidad de estériles que, al carecer de un plan de gestión, quedaron y

están sometidos a los procesos naturales de meteorización, erosión y a una escorrentía superficial en aumento (Benedicto et al., 2009).

### ***Características del negocio minero.***

Se data el Siglo V ac. como el inicio de esta actividad en la Sierra de Cartagena. Las primeras explotaciones se limitaban a la extracción superficial de minerales. Solo después de la llegada de los cartagineses a la región, se inició la verdadera producción. Durante este tiempo, se realizaron las primeras excavaciones, que eran explotaciones de pequeña escala, y se extraía principalmente hierro y plata para la defensa de Cartago contra Roma. En el siglo II a.C., los romanos comenzaron a explotar el plomo y la plata, y fue durante esta época que se construyó la conocida mina de Cabezo Rajao. Pasaron después siglos en los que la actividad quedó muy reducida, hasta que a mediados del siglo XIX fue intensamente explotada. La fecha de inicio de la actividad extractiva en la Región de Murcia puede situarse en la década de 1840. Esta actividad representa una industria de gran interés en la Región durante el resto del Siglo XIX y gran parte del XX. La principal característica para entender el negocio minero de la Sierra de Cartagena es que la mayor parte de los auténticos mineros no eran propietarios de los terrenos que explotaban, sino exclusivamente concesionarios administrativos de la mina o arrendatarios de ese derecho. Ajustándose a lo que la Ley de Minas de 1825 facilitaba, la adquisición de pequeñas concesiones. En la Figura 1.3 se muestra la maraña que representaba la repartición de concesiones. Se corresponde a un minifundismo donde las concesiones se contaban por miles y su extensión no sobrepasaba en muchas ocasiones 1Ha. Estas condiciones imposibilitaban la explotación a gran escala y la dispersión provoca problemas de costes y eficiencia. Además, hay que añadir el problema que suponían las empresas arrendatarias, que se conocían con el nombre de “partidos” o “sociedades partidarias”, por lo general se cobraba por un porcentaje de la producción de mineral (porcentajes con los que se quedaban los propietarios y que eran elevados, estimándose en un 40%, lo que obligaba a los partidarios a economizar medios, y explotar minas sin dirección y codiciosamente). No obstante, había excepciones en explotaciones donde se contaba con dirección cualificada y que realizaban una producción más ordenada y con cierta tecnología.



*Figura 1.3.- Distribución de las concesiones en 1907 (cada rectángulo es una concesión minera; un total de 1.151). Fuente: (Pérez de Perceval Verde, M.A., Martínez Soto, A.P., 2015).*

En los años 70 y 80 del siglo XIX la minería tomó otros derroteros, con el inicio de las primeras concentraciones importantes de capital, la modernización de las fundiciones y las minas, que invierten con más fuerza en el vapor, y los lavaderos gravimétricos. Todo lo cual no impidió que siguiera habiendo un largo número de minas explotadas con escasos medios y de manera precaria. No obstante, la industria minera de Cartagena y su entorno fueron consolidándose y así, desde 1877 a 1910, la provincia de Murcia se convirtió en el primer productor español de plomo, zinc y plata, ocupando, además, los primeros lugares entre las provincias exportadoras de hierro. Posteriormente, la minería sufrió una crisis que duraría hasta 1948. Los primeros lavaderos de flotación se establecieron durante esta época (1940-1970). En 1952, la compañía Peñarroya, que ha estado presente en la región durante varias décadas, inició la construcción de las primeras explotaciones a cielo abierto: el Descubierta Emilia, y también la construcción del lavadero Roberto (el cual sería origen de los problemas ambientales, que posteriormente originaría el cese total de la actividad minera, tras la colmatación de la Bahía de Portmán por el depósito de fangos). En los años 80, se produjo el cierre de las minas del Cabezo Rajao en 1980, Cantera Emilia en 1982 y así sucesivamente hasta llegar a la actualidad, donde actividad minera prácticamente ha desaparecido, quedando únicamente la industria de Cartagena, que surgió de la minería. (Estevan Senis, M.T., 1966; Egea Bruno, p.M., 1978; Libro Centenario 1983; Martínez Leal, J., 1984-85; Vilar et al., 1991; Pérez de Perceval Verde & Sánchez Picón 2001;

Capítulo 1. Introducción y justificación del trabajo

López-Morell, M.A. 2003; Pérez de Perceval Verde & Martínez Soto 2015; Escudero & Sánchez Picón, 2017). En las Figuras 1.4 y 1.5 se muestran imágenes actuales de la zona minera de objeto de investigación.



*Figura 1.4.- Foto de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión 2024.*



*Figura 1.5.- Foto de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión 2024.*

## **1.2.- IMPACTOS DE LAS ACTIVIDADES MINERAS.**

Las actividades mineras se consideran esenciales para el desarrollo económico y social de muchos países, dado que los recursos minerales sirven como partes críticas para el desarrollo socioeconómico y como materiales tecnológicos innovadores. La minería destaca como una actividad con alto potencial para erradicar la pobreza mundial, especialmente las zonas de montaña más remotas. No obstante, esta actividad lleva aparejada una amplia gama de impactos ambientales, dado que es una actividad industrial capaz de modificar paisajes enteros. La naturaleza de estos impactos es geográfica, ya que las minas están distribuidas de forma desigual por todo el mundo y afectan desproporcionadamente a las comunidades o ecosistemas más cercanos a ellas (Bebbington et al., 2008; Mudd et al., 2010; Werner et al., 2019; Sovacool et al., 2020; Zhang et al., 2023). Entre los principales impactos de la industria minera destacan:

- Deforestación, pérdida de cubierta vegetal y fragmentación de los bosques
- Cambios en los procesos paisajísticos e hidrológicos
- Contaminación de zonas adyacentes
- Pérdida de hábitats y biodiversidad
- Degradación física, química y biológica de los suelos
- Transporte de materiales mineros por las ramblas
- Erosión hídrica
- Contaminación del agua, del aire y del suelo
- Interrupción de las cadenas alimentarias
- Drenaje Ácido de mina (DAM)
- Erosión eólica
- Depósitos de estériles mineros
- Formación de eflorescencias salinas
- Rotura de presas (García García C., 2004; Cortes Navarro, M.C., 2004; Romero Baena, A., 2005; Abreu et al., 2009, 2010; García Lorenzo, M.L., 2009; Moreno-de las Heras et al., 2009; Lottermoser, 2010; Martínez López, S., 2010; Espigares et al., 2011; Pérez Sirvent, et al., 2011, 2012, 2014, 2023; Martínez Sánchez et al., 2011, 2017; Cortes Navarro, M.C., 2012; Zornoza, R., et al., 2013; Martínez López et al., 2014, 2015; Huang et al., 2015; Hernández Pérez, C., 2017; Shinde et al., 2017; Yang et al., 2018; Feng et al., 2019; Guo et al., 2019; Santos et al., 2019; Sovacool et al., 2020; Spletozer et al., 2024).

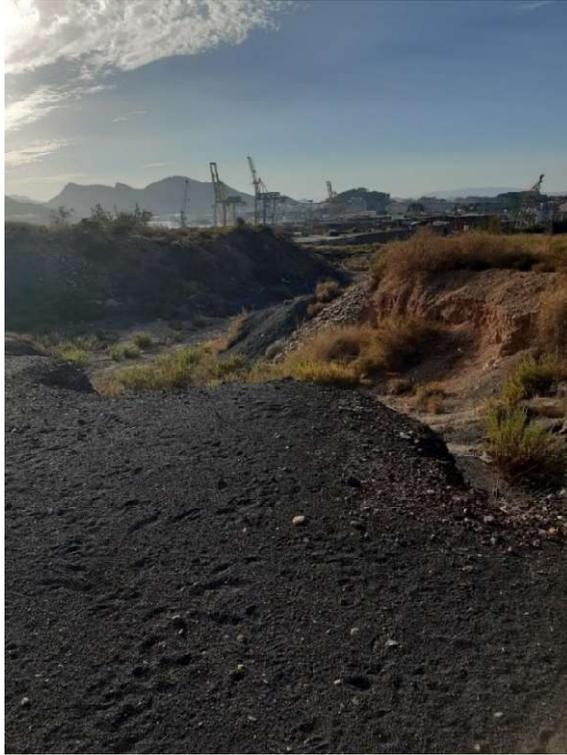
En la Sierra Minera de Cartagena-La Unión se han identificado numerosos impactos, siendo los más importantes:

- Depósitos de estériles mineros.
- Drenaje ácido de mina (DAM).
- Contaminación de zonas adyacentes a la Sierra Minera.
- Transporte por las ramblas que tributan a las zonas costeras adyacentes
- Erosión hídrica y eólica.
- Efluorescencias.
- Ausencia de vegetación y recubrimiento del suelo de los pantanos y depósitos.
- Creación de balsas artificiales.
- Variación de la morfología del terreno y el paisaje.

### **1.2.1.- Depósitos de estériles mineros.**

Los depósitos de estériles mineros se encuentran amontonados en escombreras y pantanos que ocupan una gran superficie. Estos materiales están expuestos a los agentes meteorológicos, dado que no están tapados o sellados en la mayoría de los casos, lo que les confiere un gran potencial de contaminación.

En el trabajo realizado por García García C., en 2004, se identificaron y cartografiaron nueve tipos de residuos: lodo de flotación depositado en mar, estéril de concentración gravimétrica, estéril de corta, lodo de flotación depositado en tierra, rechazo de granulometría, estéril de mina, óxidos, escoria de fundición y estéril de pozo. El área total que ocupan los residuos es aproximadamente de 9 km<sup>2</sup> y su volumen del orden de 175 Mm<sup>3</sup> en tierra, y otros 25 Mm<sup>3</sup> en el mar (bahías de Portmán, el Gorguel y playa la Galera). En la zona se identificaron 89 balsas en las cuales se almacenan unos 23 millones de m<sup>3</sup> y otras 358 escombreras de materiales estériles (Figuras 1.6-1.8).



*Figura 1.6.- Acumulación de estériles mineros en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión localizado junto al Mar Mediterráneo.*



*Figura 1.7.- Acumulación de estériles mineros en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión localizado en la parte central de la Sierra.*



*Figura 1.8.- Acumulación de estériles mineros en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión localizado en la Rambla del Beal.*

En la Sierra Minera, aparecen materiales de granulometría heterogénea y naturaleza muy variada. El resultado es un producto de una mezcla y sedimentación de elementos. Dichos materiales incluyen sobrantes de tratamiento mecánico y metalúrgico de las menas beneficiadas, mineralización secundaria (alteración hidrotermal), así como mineralización primaria (sulfuros metálicos) y productos de alteración supergénica de los sulfuros. (Cortes Navarro, M.C., 2004; García Lorenzo, M.L., 2009; Martínez López, S., 2010). Estos materiales representan una potencial fuente de contaminación de EPTs en esta zona de clima árido y semiárido, con precipitaciones caracterizadas por su torrencialidad.

Las características de los residuos mineros han sido ampliamente estudiadas por numerosos investigadores tal y como recoge el estudio realizado por Martínez López et al., 2019. Son de destacar los trabajos realizados por: Navarro et al., 2006; Conesa et al., 2006; Sánchez i Bassols, M., 2008; Martínez Sánchez, M.J. & Pérez Sirvent, C. 2009; González Fernández, O., 2011; Carmona Garcés, D.M., 2012; Kabas, S., 2013; Pérez Sirvent et al., 2016; Pellegrini et al., 2016; Muñoz Vera, A., 2016; Khademi et al., 2018).

Los resultados ponen de manifiesto que las pilas de residuos mineros se caracterizan principalmente por:

- Contener materiales ricos en óxidos e hidróxidos de hierro, sulfuros, sulfitos, metales pesados y metaloides.
- Bajo contenido en nutrientes y reactividad muy alta.
- Alto grado de alteración.
- Alta concentración de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs).
- Carencia de vegetación.
- Bajo contenido en materia orgánica.
- Abundantes surcos y cárcavas.
- Pendiente fuerte.
- Alta tasa de erosión hídrica y eólica que provoca transporte de materiales con alta concentración de metales.
- Materiales con débil compactación.
- Gran concentración de sales.
- Presentan alta acidez debido a la oxidación de los sulfuros y la intensa evaporación.

### **1.2.2.- Drenaje Ácido de mina (DAM).**

La actividad minera tan intensa, desarrollada durante años en el Distrito Minero de Cartagena-La Unión, dio lugar a un gran problema medioambiental como es la generación de aguas de drenaje ácido de mina (DAM) (US EPA, 2000a) (Pérez Espinosa, V., 2014; Alcolea Rubio, L.A., 2015) (Figura 1.9). Estas aguas pueden tener valores de pH que oscilan entre 2 y 6 y la concentración de elementos potencialmente tóxicos (ETPs) puede ser elevada. Es un proceso relacionado con la oxidación de la pirita y representa un fuerte impacto sobre los ecosistemas dando lugar a una elevada alteración supergénica, acidificación, aumento de la movilidad catiónica y formación de fases solubles de diferentes grados de hidratación, conocidas como eflorescencias. En zonas semiáridas el DAM está relacionado con la cantidad de agua disponible y sólo se manifiesta externamente cuando llueve, lo que ocurre raramente (clima mediterráneo semiárido). En estas ocasiones, las aguas de escorrentía arrastran material particulado procedente de la

minería y material soluble que proviene de la disolución de sales y eflorescencias formadas (García- Lorenzo et al., 2016; Pérez Sirvent et al., 2016).

El origen de la aguas de Drenaje Ácido de Mina se encuentra en diferentes fuentes como son: las balsas de relaves (*tailings*), los desagües de galerías subterráneas, los lixiviados de escombreras, minas a cielo abierto, los desechos de las instalaciones de tratamiento y concentración, y cualquier material que tenga sulfuros que presenten posibilidades de ser oxidados (Romero Baena, A., 2005; Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C. 2008; García Lorenzo, M.L., 2009; Martínez López, S., 2010; Carmona Garcés, D.M., 2012).



*Figura 1.9.- Drenaje Ácido de Mina del Distrito Minero de Cartagena-La Unión.*

### **1.2.3.- Contaminación zonas adyacentes a la Sierra Minera.**

La costa mediterránea y el área litoral del Mar Menor presentan influencia de la contaminación minera (Martínez López et al., 2019). En cuanto al Mar Menor y su entorno, se constata, la presencia de residuos mineros con elevado contenido en metales/oides (Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Cu y As) (Pérez Ruzafa et al., 2005; Marín Guirao, L., 2008; Tovar Frutos, P.J., 2008; Moreno González, R., 2015; Jiménez Martínez et al., 2016; Martínez López et al., 2019). A pesar de hacer más de 50 años que cesó la actividad, la entrada de Elementos Potencialmente Tóxicos a través de las ramblas (Beal, Ponce y el Albuñón) es muy importante (Figura 1.10). También se han utilizado medusas para

determinar la biodisponibilidad de elementos traza en el Mar Menor y se obtuvieron niveles de bioconcentración de metales como Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn y Pb extremadamente altos (Muñoz Vera, A., 2016).



*Figura 1.10.- Acumulación de estériles mineros en el Paraje Natural de Lo Poyo (Mar Menor).*

La vertiente Mediterránea también presenta efectos de las actividades mineras pasadas. Se estima que 25 Mm<sup>3</sup> de lodos han sido vertidos al Mar Mediterráneo, y se crearon playas artificiales como son la Bahía de Portmán con una superficie de 0.8 km<sup>2</sup> (Figura 1.11 y la Bahía del Gorguel con 0.2 km<sup>2</sup> (Figura 1.12). La Bahía de Portmán representa una de las zonas más emblemáticas debido a su contaminación por el vertido directo de los lodos de flotación de las actividades mineras desarrolladas por la Sociedad Peñarroya España, a través del Lavadero Roberto que trataba 1000 t/día, llegando hasta 8000 t/día. Los estériles mineros, junto con los restos de sustancias utilizadas en el proceso de flotación diferencial (600 kg/día de cianuro sódico, ácido sulfúrico, xantatos, sulfato de cobre, etc.), eran vertidos al mar a través de dos tuberías de más de 2 km de longitud, que recorrían todo el perfil de la bahía original atravesando el Monte de Punta Galera.



*Figura 1.11.- Bahía de Portmán (Mar Mediterráneo).*

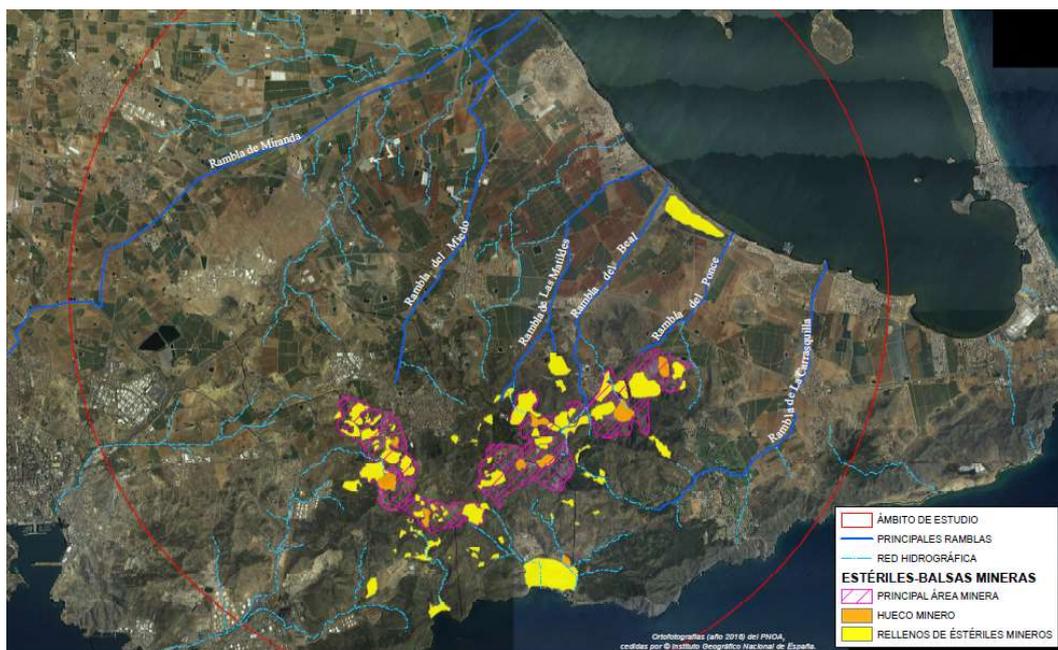


*Figura 1.12.- Rambla y Bahía del Gorguel (Mar Mediterráneo).*

### **1.2.4.- Transporte por las Ramblas que tributan a las zonas costeras adyacentes.**

La entrada de inputs potencialmente tóxicos que se producen a las zonas costeras, tras los episodios de lluvia y viento a través de las ramblas que tributan a las zonas litorales, han sido estudiados por numerosos autores (Simonneau, 1973; García García, C., 2004; Marín-Guirao et al., 2005, 2007; Marín Guirao, L., 2007; Conesa et al., 2008; Maria Cervantes, A., 2009; Muñoz-Vera et al., 2015, 2016; Robles Arenas et al., 2007).

Hasta el año 1955, la forma tradicional de operar era la de verter los lodos a los cauces de las ramblas que drenan la Sierra. Pero esto cesó en el año 1955 cuando las autoridades prohibieron a las empresas mineras realizar este tipo de vertidos. En la Figura 1.13 se muestra la disposición de las principales ramblas de la Sierra Minera y su trayectoria hasta alcanzar la zona costera. El 60 % de los desechos minero-metalúrgicos se originan en las cuencas de las ramblas que desembocan en el Mar Menor, mientras que el 40 % restante se dirige al Mar Mediterráneo.



*Figura 1.13.- Principales ramblas que tributan al Mar Menor y Mar Mediterráneo (Martínez López et al., 2019).*

La panorámica de la cabecera de la Rambla del Beal con desembocadura en el Humedal de Lo Poyo (Mar Menor) se observa en la Figura 1.14.



*Figura 1.14.- Rambla del Beal con desembocadura en el Humedal de Lo Poyo (Mar Menor).*

### **1.2.5.- Erosión hídrica y eólica.**

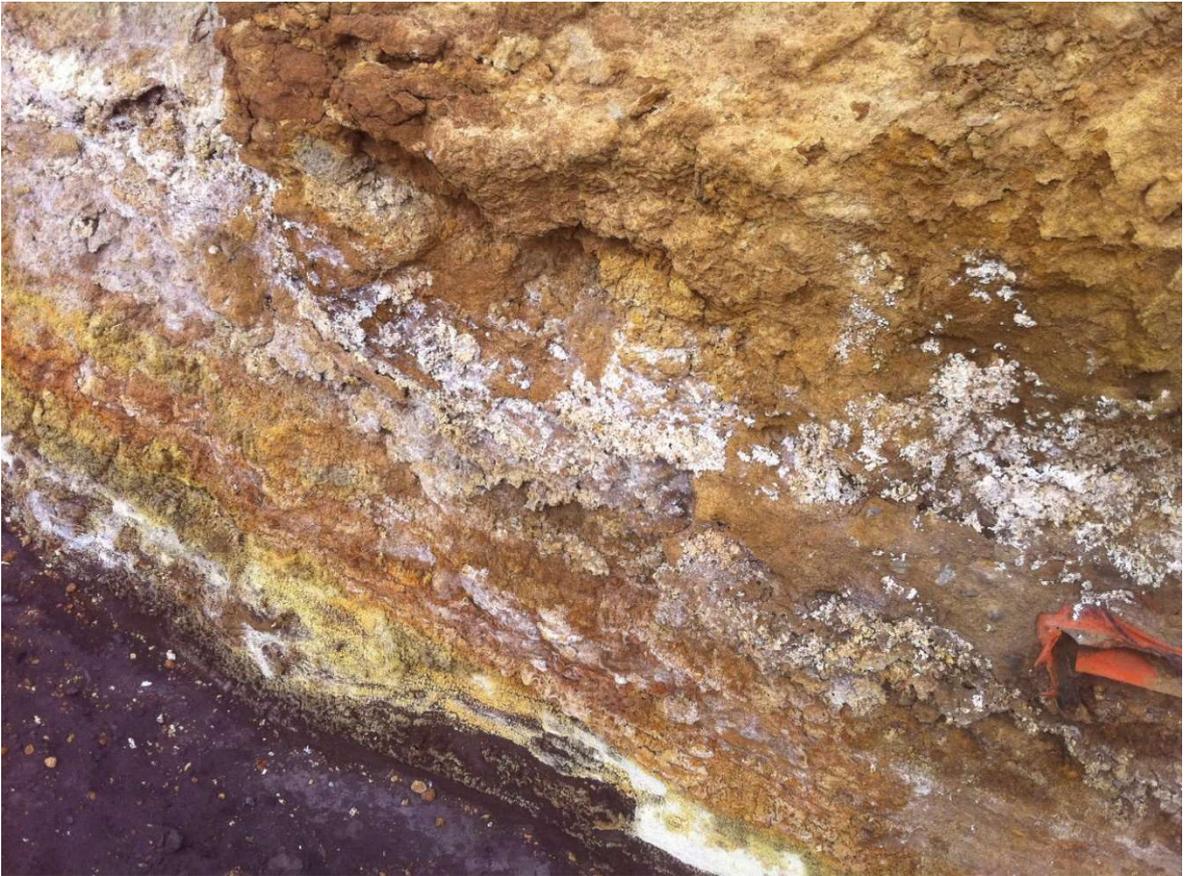
Las zonas de acumulación de estériles mineros y pantanos se caracterizan por no presentar proyectos de restauración, por lo que están expuestos a agentes erosivos como es la erosión hídrica y eólica. El impacto por la erosión hídrica, que se produce sobre estas zonas cubre cerca de 160Ha en el Distrito Minero de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Se considera la vía hídrica como la vía de dispersión de contaminantes más importante en la Sierra Minera, dado que se transportan grandes volúmenes de residuos tras las lluvias torrenciales (Figura 1.15) (Pérez-Sirvent et al., 1999; Alcolea et al., 2015).



*Figura 1.15.- Erosión hídrica en la Rambla del Beal.*

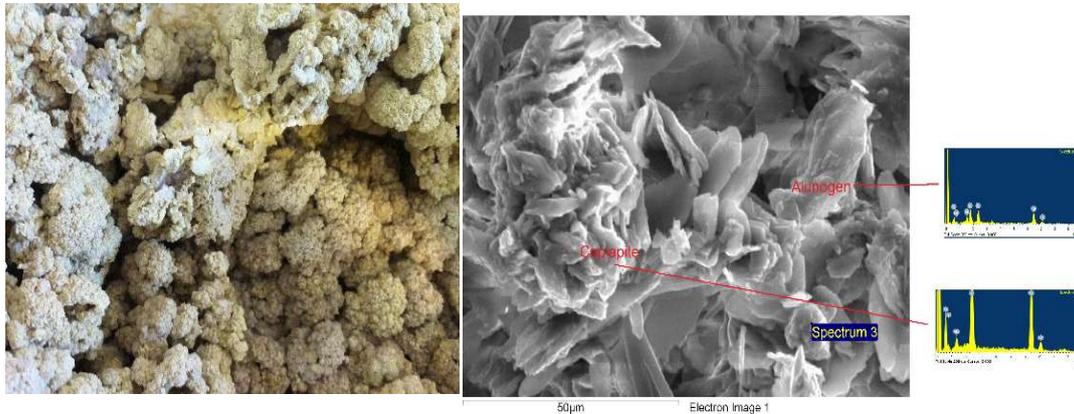
**1.2.6.- Eflorescencias.**

La presencia de eflorescencias salinas en el Distrito Minero de Cartagena- La Unión es un impacto muy importante debido a la alta concentración de metales pesados y elementos traza metálicos que contiene. Se trata de un impacto que está muy relacionado con la erosión eólica debido a que las características de textura muy fina y baja densidad que presentan, le confieren un alto grado de erosionabilidad. Además, son unas costras de densidad muy baja que pueden ser transportadas a grandes distancias. También presentan estrecha relación con el proceso de generación de drenaje ácido de aguas (Robles Arenas, V.M., 2007; González Fernández, O., 2011; Carmona Garcés, D.M., 2012; Pérez Sirvent, C., et al., 2015; Sánchez Bisquet, D., 2017; Pérez Hernández, C., 2017). En la Figura 1.16 se muestra un ejemplo de eflorescencia de la Sierra Minera.



*Figura 1.16.- Eflorescencia salina en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.*

En la Figura 1.17 se muestra un ejemplo de eflorrescencia de la Sierra Minera y también la imagen en SEM.



*Figura 17.- Eflorrescencias de la Sierra Minera. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).*

### **1.2.7.- Ausencia de vegetación y recubrimiento de suelo de los pantanos y depósitos.**

La ausencia de vegetación y recubrimiento de suelo de los pantanos y depósitos representa el mayor impacto de movilización de los metales pesados y elementos traza contenidos en los depósitos de estériles mineros de la Sierra de Cartagena-La Unión. Además, aumenta la acción de los procesos de erosión comentados anteriormente (Figura 1.18).



*Figura 1.18.- Ausencia de vegetación.*

### **1.2.8.- Creación de balsas artificiales.**

Otro impacto que debe ser contemplado es el generado como consecuencia de las actividades mineras realizadas a cielo abierto, que dieron lugar a la creación de balsas y pantanos mineros artificiales (Figura 1.19).



*Figura 1.19.- Balsa artificial Corta Brunita (Sierra Minera Cartagena-La Unión).*

### **1.2.9.- Variación de la morfología del terreno y paisaje.**

La Sierra Minera presenta una profunda transformación de la orografía del terreno como consecuencia de las numerosas acumulaciones de residuos mineros, además de un importante impacto visual y paisajístico (Figura 1.20-1.22). También pueden observarse ruinas de edificios existentes testigos de la actividad industrial desarrollada en esta zona minera abandonada.



*Figura 1.20.- Transformación de la orografía del paisaje.*



*Figura 1.21.- Ruinas abandonadas de la actividad minera pasada.*



*Figura 1.22.- Ruinas abandonadas de la actividad minera pasada Sierra Minera.*

### **1.3.- DESAFÍO AMBIENTAL DE LA ZONA CRÍTICA MINERA DE CARTAGENA-LA UNIÓN.**

Este distrito y su zona de influencia, ha representado y representa en la actualidad un gran desafío ambiental no sólo para la comunidad científica, sino también para las autoridades ambientales, debido al elevado número de impactos que genera la contaminación, provocada tras el cese de las actuaciones mineras y carecer de medidas de restauración.

En el ámbito científico, este desafío ambiental, que representa la contaminación derivada de la Sierra Minera, se viene desarrollando durante décadas y a través de diferentes organismos de investigación, de ahí el elevado número de proyectos que se financian, desde los diferentes organismos públicos y las cuantiosas publicaciones científicas publicadas sobre el conocimiento de la Sierra Minera, así como su afección al Mar Menor, Mar Mediterráneo y campo de Cartagena, tal y como se resume en el estudio científico redactado por Martínez López et al., 2019. Estas investigaciones se han centrado principalmente en encontrar metodologías específicas para dar respuesta a los problemas de contaminación de aguas, atmósfera, drenaje ácido de mina, transferencia a organismos y problemas de salud pública. Otros trabajos abordan la búsqueda de especies vegetales óptimas para llevar a cabo proyectos de fitoextracción de Elementos Potencialmente Peligrosos (EPTs) o también para dar estabilidad a estos terrenos afectados a través de especies idóneas para proyectos de fitoestabilización. Por otro lado, también se puede observar el gran número de trabajos dedicados a la problemática de la Sierra Minera y su área de influencia el Mar Menor y así como de la Vertiente Mediterránea, que tratan de abordar la caracterización y determinación de los valores de concentraciones de metales pesados y elementos traza en estas zonas de influencia. Son de destacar, los numerosos trabajos que abordan la problemática de contaminación por actividades metálicas que sufre la laguna costera del Mar Menor, especialmente, los que evalúan la acción de transporte de metales que se produce a través de las diferentes ramblas que tributan al Mar Menor, siendo referente la Tesis Doctoral publicada por Jackeline Simonneau en 1973, que fue la base de los estudios que durante casi 50 años, se han realizado para estudiar la contaminación por EPTs presentes en el Mar Menor. El transporte de metales pesados que se da en las ramblas, desde la Sierra Minera al Mar Menor, tras los episodios de lluvias, es tan importante que se estimó en 25 millones de toneladas la cantidad de residuos mineros presentes en la laguna. Se ha llegado a considerar el Mar Menor como un

yacimiento minero. También son de destacar las numerosas publicaciones, que recogen los resultados sobre las investigaciones que abordan medidas y/o propuestas correctoras para la zona de estudio (Martínez López et al., 2019).

Este desafío ambiental, no pasó desapercibido y prueba de ello fue la puesta en marcha de un instrumento específico de estudio y planificación de actuaciones en esta materia, que aborda esta particular problemática desde las diversas perspectivas enunciadas. El Consejo de Gobierno de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, en sesión celebrada el 22 de noviembre de 2017, acordó la creación de un grupo de trabajo para la elaboración del “Plan de Recuperación Ambiental de Suelos Afectados por la Minería”, como instrumento que permita el conocimiento, análisis y evaluación de los riesgos que puedan derivarse de los residuos procedentes de la minería histórica y los suelos afectados desde las diversas perspectivas competenciales que inciden en la materia.

De esta forma, por encargo del Consejo de Gobierno, con fecha 7 de febrero de 2018 se constituyó este órgano de composición multidisciplinar que, tras realizar un análisis de la situación de partida, comenzó a trabajar en la elaboración de un documento que recogiese la información disponible sobre las actuaciones realizadas y en curso por la Administración Regional en torno a la mencionada problemática, y configurase y planificase las que resultaran necesarias acometer en el futuro, tanto de forma inmediata como a medio y largo plazo, de acuerdo a un orden de prioridades.

Con este objetivo, el grupo de trabajo mantuvo diversas reuniones y finalmente se llegó a la elaboración del PLAN DE RECUPERACIÓN AMBIENTAL DE SUELOS AFECTADOS POR LA MINERÍA- PRASAM 2018-2028, que se presentó en fecha 5 de octubre de 2018.

La finalidad del Plan es establecer un marco de políticas de acción y preventivas que incluyen acciones orientadas a la restauración y a la prevención de emplazamientos afectados por minería metálica en el ámbito de los distritos mineros de Mazarrón y de la Sierra de Cartagena y la Unión.

Para conseguir el cumplimiento de este objetivo, el plan se articula en un conjunto de objetivos específicos que se desarrollan a su vez en una serie de acciones o medidas cuantificables. El plan dispone de cuatro (4) objetivos específicos, que llevan asociadas treinta (30) acciones, que corresponden con una serie de actuaciones a adoptar para poder

cumplir con los objetivos planteados (generales y específicos). Su alcance es el fruto de las distintas reuniones mantenidas con las administraciones implicadas en la gestión del ámbito del Plan: la Comisaría de Aguas de la Confederación Hidrográfica del Segura, la Dirección General de Medio Ambiente y Mar Menor, la Dirección General de Medio Natural, la Dirección General de Salud Pública y Adicciones, la Dirección General de Bienes Culturales, la Dirección General de Ordenación del Territorio, Arquitectura y Vivienda, y la Dirección General de Energía y Actividad Industrial y Minera.

Los cuatro objetivos específicos de este plan y las acciones asociadas a cada uno de ellos son:

- Promover el conocimiento y la mejora en la gestión de emplazamientos afectados por la minería metálica (Acciones 1-14)
- Promover el conocimiento y la formación en materia de emplazamientos afectados por la minería metálica (Acciones 15-20)
- Impulsar la recuperación ambiental y paisajística de las áreas afectadas (Acciones 21-28)
- La prevención en materia de emplazamientos afectados por la minería metálica (Acciones 29-30).

Destacar la ACCIÓN 22 (SEC 22)- PLAN DE ACTUACIONES EN INSTALACIONES DE RESIDUOS MINEROS ABANDONADAS INCLUIDAS EN EL INVENTARIO DERIVADO DE LA DIRECTIVA 2006/21/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, DE 15 DE MARZO. En ella, se estima un presupuesto de 78. 806.717,36 € para actuar sobre las 29 Instalaciones de residuos mineros abandonadas en la Región de Murcia incluidas en el inventario iniciado en 2012 y actualizado en 2015. Se proyecta realizar actuaciones de estabilización geotécnica, impermeabilización y sellado de residuos, así como la restauración ambiental y paisajística, teniendo en cuenta el carácter del paisaje del entorno y de las instalaciones con el fin de evitar colapsos de las estructuras y la contaminación del entorno.

## **1.4.- ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPTs)**

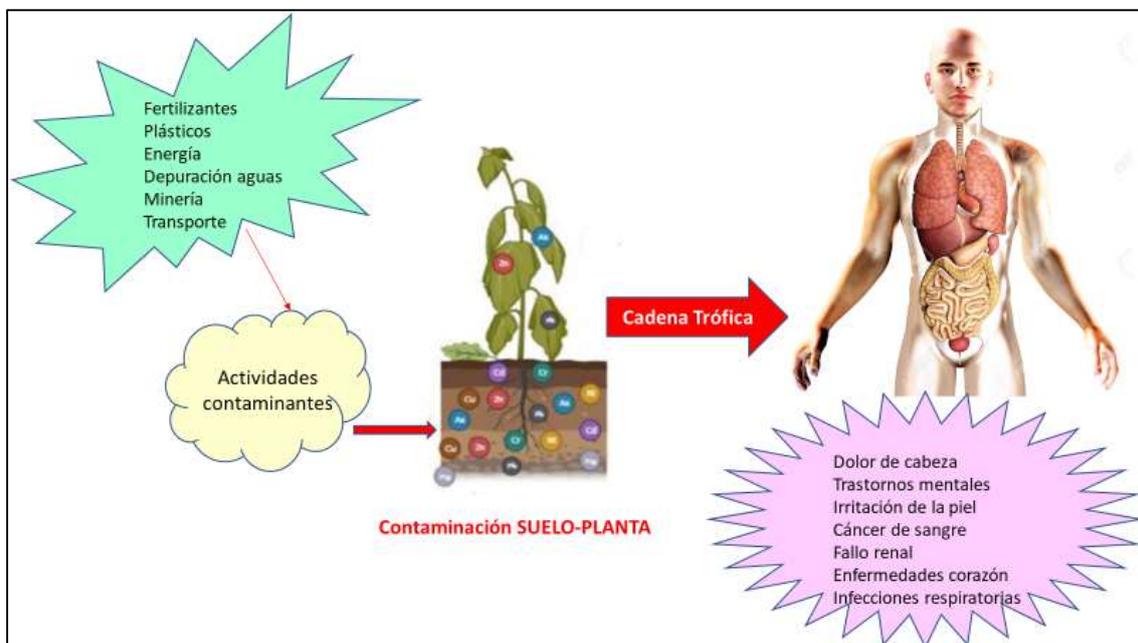
### **1.4.1.- ETPs Suelo-Planta.**

La transferencia de EPTs del suelo a la planta es de gran importancia, en zonas que presentan actividades mineras pasadas, dado que las especies vegetales transfieren elementos desde el ambiente abiótico al biótico (Chojnacka et al., 2005; Pérez Sirvent et al., 2011; Martínez López et al., 2014). Los EPTs presentan biotoxicidad y tienden a acumularse en el medio ambiente y en la cadena alimentaria (Gustin et al., 2021), suponiendo una amenaza para la salud pública (Li et al., 2023). En condiciones naturales, presentan concentraciones que están determinadas por varios factores como son la composición geológica del terreno, la litología, las actividades volcánicas pasadas y/o procesos exógenos como la meteorización (Cheng et al., 2015; Lucic et al., 2023; Li et al., 2023).

La biodisponibilidad de los elementos para las plantas depende de muchos factores asociados al suelo (Kabata-Pendias, et al., 1992; Chojnacka et al., 2005; Iavazzo et al., 2012).

Estos elementos pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas y acumularse en los órganos de estas, convirtiéndose así en un peligro para la salud de las personas y los animales, sobre todo si se destinan al consumo. En la Figura 1.23 se muestra un esquema publicado por Angon et al., 2024 donde se esquematiza las diferentes fuentes, rutas y efectos de los EPTs.

Los factores que condicionan la absorción de EPTs en las plantas son numerosos, destacando: la capacidad de intercambio catiónico, la especie y edad de la planta, y, por otro lado, los específicos del suelo como son sus constituyentes, el pH, el contenido en materia orgánica, reacciones de complejación, procesos redox (Rahman, Z. & Singh, V.P., 2019; Mmaduakor et al., 2022; Sousa Mendes et al., 2022).



*Figura 1.23.- Fuentes, rutas y efectos de los EPTS en el ecosistema terrestre (Adaptado de Angon et al., 2024).*

Los EPTs pueden provocar diversos efectos perjudiciales en las plantas, disminuyendo su crecimiento, la calidad nutricional y otros como necrosis, clorosis, alteraciones fenotípicas y daños en los órganos vitales de las plantas (Collin et al., 2022; Ahmed et al., 2023; Mussali-Galante et al., 2023; Ningombam et al., 2024). Cuando las plantas se someten al estrés provocado por estos contaminantes, muestran diferentes síntomas como oscurecimiento de las raíces, clorosis, reducción de la altura y finalmente la muerte. Otro efecto es que aumentan significativamente la producción de especies reactivas de oxígeno, tras unirse a proteínas y complejos enzimáticos, lo que provoca estrés oxidativo (Faizan et al., 2024).

La entrada de los EPTs en la planta implica una serie de interacciones tanto con el interior como con el exterior de esta. De forma resumida, los principales aspectos de la interacción planta- EPTs relacionados con tolerancia y detoxificación son:

- **Pared celular y exudados de raíz.**

La raíz constituye el órgano de entrada principal de elementos traza en la planta. La raíz posee cargas negativas en sus células que, interaccionan con las positivas de los elementos traza presentes en el suelo, creando un equilibrio dinámico que facilita la entrada hacia el interior celular (Marmioli et al., 2005). Los exudados son compuestos

orgánicos liberados por la raíz de la planta que facilitan la disponibilidad de los elementos, por ejemplo, favorecen la absorción de Fe en suelos deficientes en el mismo.

- **Membrana plasmática**

El funcionamiento de la membrana plasmática representa un funcionamiento especializado que sirve como puerta de entrada para cualquier elemento al lugar donde se realiza la química necesaria para mantener existencia celular. La célula usa la membrana plasmática para mantener los gradientes iónicos, que controlan el volumen de la célula. Esta estructura que envuelve a la célula, es uno de los componentes que primero responde a la entrada de elementos traza y se ve rápidamente afectado por su efecto. Dependiendo del elemento, sobre ella se producen efectos específicos promoviéndose daños mediante varios mecanismos (oxidación y entrecruzamiento de proteínas, inhibición de proteínas de membrana que son esenciales, cambios en composición y fluidez de los lípidos de membrana, y cambios en la permeabilidad). Estos mecanismos acaban alterando las propiedades eléctricas de la membrana plasmática.

- **Quelación**

La planta utiliza el mecanismo de complejación, en el interior de la célula, para detoxificar (amortiguar) los elementos traza, uniendo a ellos ligandos para formar complejos. De esta manera, el elemento queda inmerso en una interacción química que le mantiene en equilibrio electrónico (acomplejado).

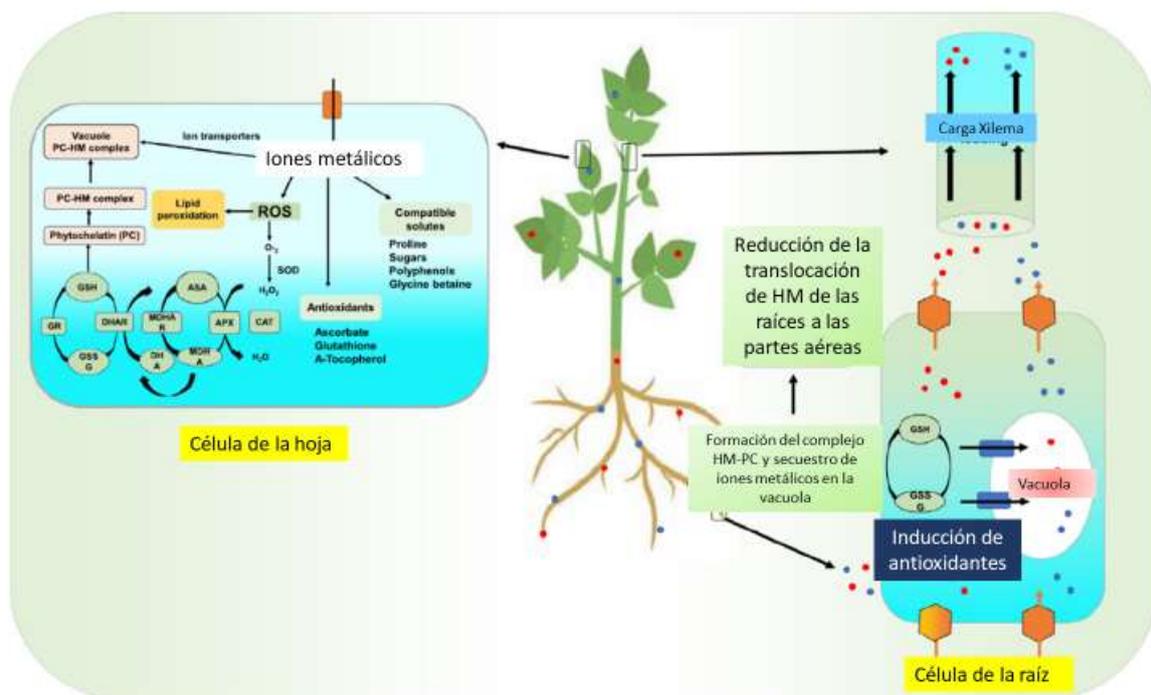
- **Compartimentalización vacuolar**

Para reducir la concentración de elementos tóxicos en el citoplasma se produce un transporte al interior de la vacuola donde se da el proceso de acumulación de elementos, dado que contiene moléculas, incluidos péptidos que retienen metales, los secuestran y los desintoxican (Ningombam et al., 2024).

- **Biotransformación**

La biotransformación es el conjunto de caminos metabólicos por medio de los cuales los tejidos incrementan la polaridad de un tóxico, o a la transformación química de un compuesto en el organismo para incrementar la velocidad de excreción del mismo (Navarro et al., 2007).

En la Figura 1.24 se muestra un esquema publicado por Ghuge et al., 2023 donde se refleja que las plantas captan pasivamente los iones metálicos a través de las raíces. Dependiendo del metal y las estrategias adoptadas por la planta, estos iones metálicos son secuestrados en la vacuola o cargados en xilema para su translocación a las partes verdes o partes aéreas. En las células en respuesta a los EPTs, se sintetizan las fitoquelatinas, que forman complejos con iones metálicos y se secuestran en vacuolas. Esto reduce la translocación de EPTs desde las raíces a las partes aéreas. El exceso de iones de EPTs se transporta por xilema hacia las células foliares, donde estos iones activan las especies reactivas de oxígeno (ROS), solutos compatibles y antioxidantes enzimáticos y no enzimáticos para la homeostasis iónica y el vacuolar.



*Figura 1.24.- Absorción y traslocación de los EPTs en la planta (Adaptado de Ghuge et al., 2023).*

En la Figura 1.25 se muestra el mecanismo de tolerancia al estrés por metales tóxicos en las plantas. Ghuge et al., 2023 publicaron que el mecanismo de tolerancia al estrés por metales tóxicos en las plantas se clasifica en:

- Percepción de señales. Cuando se produce un aumento en la concentración de tóxicos como As, Cu, Cd, Pb, Zn en suelo, éste es detectado por receptores de la membrana plasmática.

- Transducción de señales. El aumento del contenido metálico es percibido por moléculas de señalización que activan una cascada de reacciones de los genes.
- Respuestas de las plantas. En la respuesta a las plantas intervienen diversas enzimas antioxidantes y no oxidantes que se acumulan para la respuesta, además diferentes transportadores secuestran iones metálicos tóxicos en vacuolas, y la modulación del metabolismo de carbohidratos facilita la tolerancia a los metales pesados.

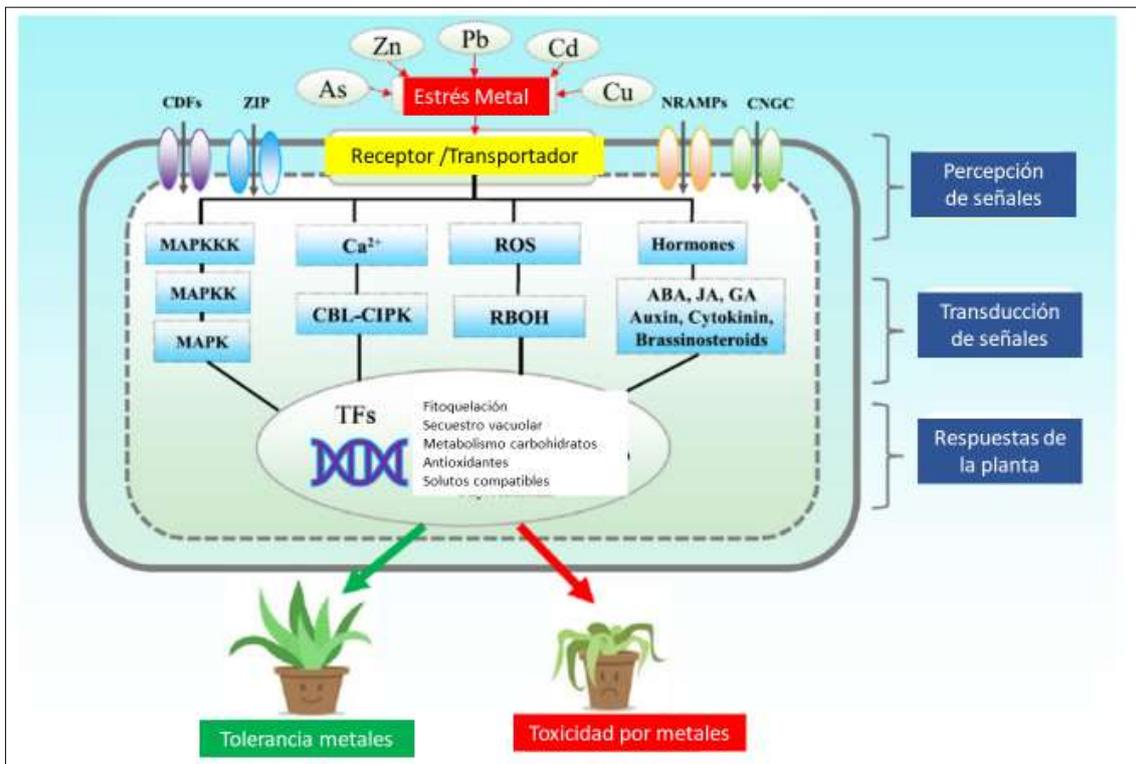


Figura. 1.25.- Mecanismo de tolerancia al estrés por metales tóxicos en las plantas (Adaptado de Ghuge et al., 2023).

Los EPTs pueden ser metales como el plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), talio (Ti), elementos traza como arsénico (As) que pueden resultar tóxicos para las plantas y los animales. Otros como cobre (Cu), zinc (Zn), níquel (Ni), molibdeno (Mo), hierro (Fe) que son considerados importantes micronutrientes para los organismos, y se consideran esenciales para el crecimiento de los cultivos, pueden resultar tóxicos si superan determinado umbral de concentración (Terzano et al., 2021; Mmaduakor et al., 2022; Ahmed et al., 2023).

▪ **ARSÉNICO**

La concentración de arsénico en las partes comestibles de la planta depende de la disponibilidad de este elemento traza en el suelo y de la capacidad de la planta de tomar el arsénico y desplazarlo a sus tejidos. La disponibilidad del arsénico en suelo se determina por las características del suelo, así como su composición mineralógica, contenido en materia orgánica, pH, potencial redox y contenido en fosfato (Madeira et al., 2012; Santos et al., 2012; Galán et al., 2019).

También depende de su capacidad de absorción y transporte de As del suelo a la raíz y la traslocación a su parte aérea (Moreno et al., 2009; Martínez López, S. 2010; Madeira et al., 2012; Adamo et al., 2014; Martínez López et al., 2014).

Aunque muy bajas concentraciones de arsénico estimulan el crecimiento de la planta, éste no es esencial para su crecimiento y los rendimientos del cultivo disminuyen a altas concentraciones (Adriano, D.C., 2001).

El As en plantas es tóxico a altas concentraciones (Adamo et al., 2014). Entre sus principales efectos destaca que inhibe el crecimiento y el desarrollo de las plantas, dado que interfiere en los procesos metabólicos de las mismas (Kumari et al., 2018).

Las plantas que crecen de forma natural en suelos contaminados con altas concentraciones de As, son especies que deben ser estudiadas con el objeto de evaluar el potencial de las especies vegetales para los programas de fitoestabilización de suelos de zonas mineras (Abreu et al., 2012; Pérez López et al., 2014; Santos et al., 2019).

Un factor clave para estudiar los suelos contaminados por elementos traza es la biodisponibilidad de los mismos (Galán et al., 2019). La biodisponibilidad también depende de la concentración de otros elementos en la solución del suelo (Madeira et al., 2012) y las variaciones de los oxihidróxidos cristalinos de Fe y Mn como pH y Eh son también muy importantes en el control de la movilidad (Galán et al., 2019).

Es muy importante determinar la biodisponibilidad que presenta el As en las plantas, en esta zona minera abandonada, dado que en ella habitan mamíferos como el jabalí (*Sus scrofa L.*), y estas plantas forman parte de su dieta habitual. Los animales de vida libre como el jabalí, presentan unas características de alimentación de omnívoros oportunistas. (Neila et al., 2017). Esta especie animal es considerada de gran impacto para la

biodiversidad de los ecosistemas dado que se alimenta de todo tipo de material orgánico (Bongi et al., 2017). Especialmente ingiere gran cantidad de partes aéreas de las especies vegetales (Herrero et al., 2005).

- **CADMIO.**

El Programa Naciones Unidas para el Medio Ambiente y la Organización Mundial de la Salud, contempla el cadmio (Cd) como uno de los contaminantes prioritarios (FAO y PANUMA, 2021). Se considera uno de los contaminantes más peligrosos y un carcinógeno de primer orden. El cadmio se sitúa en séptimo lugar de los 20 peores elementos de metales pesados liberados en el medio ambiente (Morel, 2008).

La acumulación de Cd en el suelo supone una grave amenaza para el desarrollo sostenible de la agricultura (Xu et al., 2023). Este exceso de Cd en el suelo provoca su degradación, la reducción del rendimiento de los cultivos y el deterioro de la calidad del suelo. También facilita la escorrentía y la lixiviación, con la consiguiente contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, lo que a su vez degrada el medio hidrológico, y pone en peligro la salud humana por contacto directo o a través de la cadena alimentaria (Liu et al., 2021; Wang et al., 2021; Li et al., 2023).

Debido a su gran movilidad y actividad química, el Cd puede ser fácilmente absorbido por las raíces y transportado a los tejidos vegetales aéreos, posteriormente se acumula en la cadena alimentaria (Cohen et al., 1998; Verbruggen et al., 2009; Xu et al., 2023; Ma et al., 2024). La presencia de Cd en los ecosistemas agrícolas altera la absorción de nutrientes por las plantas, desequilibra las especies reactivas del oxígeno, inhibe el crecimiento, provoca clorosis y descompone los pigmentos. También aumenta el riesgo de acumulación de Cd en las partes comestibles de las plantas, como los cereales, las frutas y las verduras de hoja verde. La acumulación de Cd en los tejidos comestibles de las plantas está asociada principalmente a la disponibilidad de Cd en suelo (distribuido en diferentes fracciones de suelo como son: soluble, intercambiable o precipitado con carbonatos, materia orgánica y partículas minerales, siendo las formas solubles e intercambiables las fracciones más accesibles para las plantas (Chen et al., 2019; Hao et al., 2021), su absorción por las raíces, compartimentación, secuestro, distribución a través del xilema, y la retranslocación a través del floema. La translocación de Cd a las partes comestibles de la planta es muy peligrosa para la salud humana (Ullah et al., 2024). El

cadmio puede entrar en las raíces de las plantas como ion libre ( $\text{Cd}^{2+}$ ) o asociado con fitoquelatina (Cd-fitoquelatina) y glutatión (Cd-glutatión) (Ai et al., 2022). Como metal no esencial para las plantas, no existen canales/transportadores específicos para la absorción y transporte de Cd en plantas. También puede ser adsorbido a través de diferentes tipos de canales/transportadores que generalmente están asociados con cationes divalentes, es decir, Ca, Fe, Mn y Zn (Zhu et al., 2023; Ullah et al., 2024). En las plantas el exceso de Cd interfiere en la fotosíntesis, la homeostasis de la auxina, el sistema antioxidante y la absorción de agua y nutrientes, lo que provoca un retraso en el crecimiento, el enrollamiento y la clorosis de las hojas, una biomasa baja e incluso la muerte de toda la planta (Cosio et al., 2005; Leitenmaier & Küpper, 2011; Mwamba et al., 2016; Ma et al., 2024).

Las plantas han desarrollado una serie de estrategias para protegerse del exceso de toxicidad del Cd, como son los compartimentos intracelulares con baja actividad metabólica, y la formación de complejos con Cd dentro de las células de quelantes como las fitoquelatinas, el glutatión o los aminoácidos libres (Zhang et al., 2005; Li et al., 2016). Las plantas que son consideradas hiperacumuladoras de Cd pueden absorber activamente Cd del suelo y dirigirlo predominantemente hacia brotes cosechables y almacenarlo sobre todo en las vacuolas (Mai et al., 2024).

#### ▪ **COBRE**

El cobre (Cu) es un elemento abundante, siendo el 25º componente más abundante de la corteza terrestre y el tercer metal más utilizado del mundo. Su uso en numerosas actividades antrópicas como la minería, la fabricación, el cuero y sus productos, los equipos eléctricos y los productos metálicos, han contribuido a la contaminación por Cu en el ecosistema (Karlin & Tyeklar, 2012). En suelos cultivados que no presentan contaminación el Cu se encuentra en concentraciones de 3-100  $\mu\text{g/g}$ . Punia et al., en 2021 determinaron concentraciones de cobre de hasta 44.000  $\mu\text{g/g}$  en las cercanías de una fundición (Adrees et al., 2015; Punia et al., 2021). Kabata-Pendias & Pendias publicaron en 2011 que la concentración media en la corteza terrestre de Cu se determina en 36 mg/kg.

El Cu es inofensivo y biológicamente beneficioso a bajas concentraciones, ya que favorece la absorción biológica del hierro, estimula el crecimiento de las células

sanguíneas y mejora la inmunidad. Sin embargo, el cobre es muy tóxico para los organismos en concentraciones elevadas. El Cu es un mineral esencial para muchos procesos biológicos y bioquímicos, ejerciendo una labor muy significativa en el desarrollo y la función celular. También es un cofactor para una serie de enzimas principales relacionadas con el metabolismo en los organismos vivos. Como constituyente estructural de numerosas proteínas reguladoras desempeña funciones clave en la respiración mitocondrial, celular, transporte fotosintético de electrones, la respuesta al estrés oxidativo, síntesis proteica, señalización hormonal (Puig & Thiele, 2002; García et al., 2014; Ameh & Sayes, 2019; Nazir et al., 2019; Zhang & Li, 2019; Shabbir et al., 2020; Liao et al., 2023; Lin et al., 2023; Wang et al., 2024).

Las plantas absorben Cu del suelo generalmente en forma de  $\text{Cu}^{2+}$ . La adquisición de Cu por las raíces es similar al mecanismo implicado para la absorción de Fe y tiende a acumularse principalmente en las raíces de las plantas. El Cu se localiza en al menos seis sitios en las plantas: citoplasma, membrana interna mitocondrial, retículo endoplasmático, lumen tilacoide, estroma del cloroplasto y cuerpos extracelulares. Se acumula principalmente en cloroplastos, vacuolas, citoplasma y paredes celulares. Cuando el cobre no está disponible, las plantas desarrollan síntomas específicos de deficiencia, que afectan principalmente a las hojas jóvenes y a los órganos reproductores, provocando clorosis de las hojas, disminución en el crecimiento de los frutos, disminución en el tamaño de las hojas, palidez de las hojas y rizado de los bordes de las partes verdes. Por otro lado, cuando el Cu está presente en concentraciones elevadas puede inhibir el crecimiento de las plantas, reducir el rendimiento y la actividad de las raíces. El contenido de cobre en las plantas se ve afectado por las especies y variedades vegetales, las diferentes etapas de crecimiento y desarrollo y el ambiente externo. Para la mayoría de las especies, la concentración media de cobre en las hojas de las plantas cultivadas es de 10  $\mu\text{g/g}$  de peso seco (Yruela, 2009; Fidalgo et al., 2013; Blanche et al., 2014; Printz et al., 2016; Zlobin et al., 2017; Ghazaryan et al., 2019; Ogunkunle et al., 2019; Schmidt et al., 2020; Shabbir et al., 2020; Kumar et al., 2021; Wang et al., 2024).

#### ▪ **PLOMO**

El plomo es un metal con diferentes usos como son el industrial, pigmentos, municiones, vidrio de cristal de plomo, revestimiento de cables, baterías de automóvil,

protección contra las radiaciones y almacenamiento de líquidos corrosivos (Tabelin et al., 2018; Ghouri et al., 2024). Principalmente, el Pb está presente en forma diseminada, y su concentración en rocas sedimentarias e ígneas oscila entre 6 y 30 mg/kg en ígneas graníticas, 2-18 mg/kg en ígneas basálticas, 7-150 mg/kg, en pizarras negras, < 1-30 mg/kg en areniscas, y 16-50 mg/kg en pizarras y arcillas.

Estas rocas pasan por procesos de meteorización a través de diversas actividades naturales y antropogénicas que producen varias formas de Pb, que en última instancia entran en los ecosistemas acuáticos y del suelo. Además, también entra en los compartimentos medioambientales (suelo, agua, aire) a través de residuos industriales o de artículos domésticos. En todo el mundo se han liberado 800.000 toneladas de Pb al medio ambiente durante las últimas cinco décadas, y una gran parte se ha acumulado en el suelo. Esta enorme liberación de Pb al medio ambiente supone un gran reto para todas las comunidades científicas pertinentes (Tepanosyan et al., 2022; Rahman et al., 2024).

Rahman et al., 2024 ponen de manifiesto que el mecanismo por el cual el Pb se adsorbe en la superficie de las raíces a nivel celular es todavía desconocido y requiere más estudios. La absorción de Pb depende de varios aspectos como las especies de plantas y los genotipos relacionados, las condiciones químicas y fisiológicas del suelo y el contenido total de metal Pb en el suelo.

La raíz de la planta representa la principal entrada de Pb, a través de la absorción de iones metálico. Tras la absorción, una parte del Pb se acumula en las raíces, mientras que el resto se transfiere a la parte aérea provocando efectos fisiológicos en la parte verde de la planta.

Está ampliamente estudiado que el Pb presenta efectos nocivos sobre las plantas de diferentes maneras, afectando a la germinación de las semillas y al desarrollo de las plántulas, retraso en el crecimiento, las actividades enzimáticas, la fotosíntesis, la masa seca de brotes y raíces, el estado hídrico y los nutrientes minerales de las plantas. El Pb puede unirse a las membranas celulares y alterar las funciones celulares normales, causando estrés oxidativo y daño celular (Patra et al., 2006; Collin et al., 2022; Rahman et al., 2024).

▪ ZINC

El zinc (Zn) es un micronutriente importante para los seres humanos, animales y es esencial para las plantas que tiene funciones clave en los procesos metabólicos y fisiológicos, la activación de enzimas, la homeostasis iónica, constituyente de más de 300 enzimas (es el único elemento que se encuentra en las seis clases de enzimas: liasas, transferasas, hidrolasas, isomerasas, oxidorreductasas y ligasas), también influye en la regulación y activación de genes, síntesis de proteínas, participación en el metabolismo de los carbohidratos y en la morfología y anatomía en las biomembranas. En la Figura 1.26 se muestra un resumen de la influencia del Zn en la planta y también cómo influyen los factores del suelo en la disponibilidad del Zn para la planta.

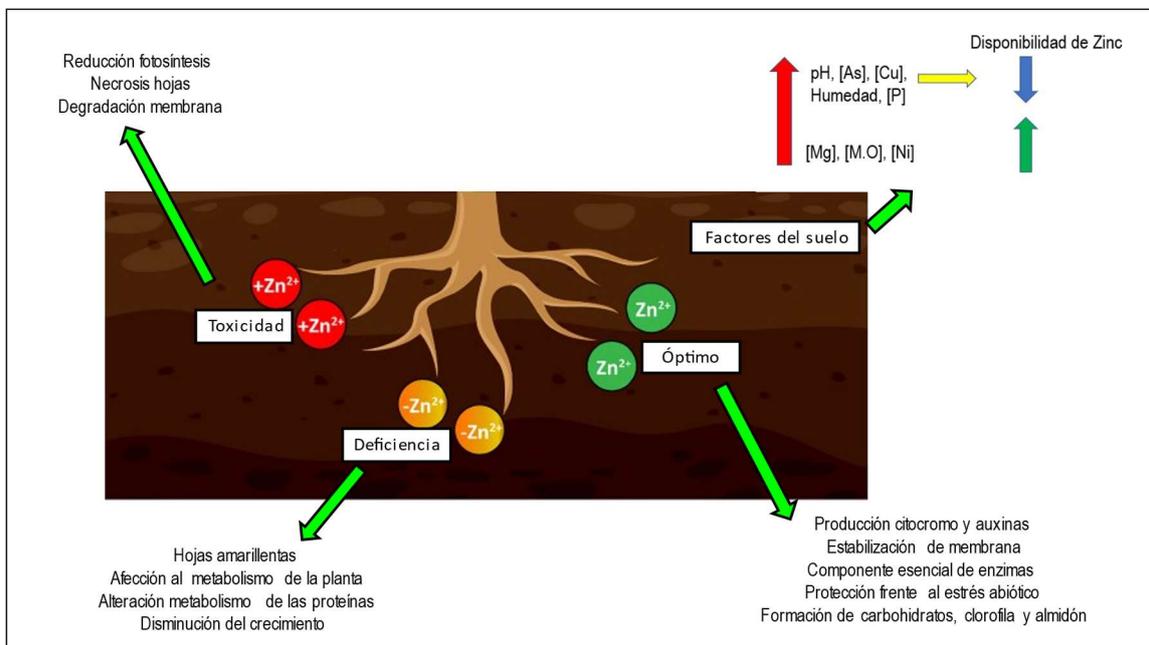


Figura 1.26.- Influencia del zinc en la planta y factores del suelo que afectan a la disponibilidad del Zn en la planta.

La deficiencia de Zn se está convirtiendo en un grave problema agrícola debido a su escasa disponibilidad en los suelos cultivables de todo el mundo, lo que se traduce en una disminución de la producción y la calidad nutricional de los cultivos. La baja disponibilidad de Zn, para la absorción de las plantas, en los suelos agrícolas es debido a que el Zn se encuentra en minerales estructurales y absorbido por otros componentes del suelo (Hussain et al., 2015; Sunitha Kimari et al., 2016; Rudani et al., 2018; Zeng et al., 2021; Alsafran et al., 2022; Hamzah Saleem et al., 2022; Stanton et al., 2022; Ghuge et al., 2023).

Las principales formas en las que se encuentra el Zn en el suelo son:

✓ Forma mineral: El zinc existe en forma de sulfuros de zinc, carbonatos de zinc y silicatos de zinc. Al erosionarse se libera ion Zn.

Esfalerita- ZnS

Smithsonita- ZnCO<sub>3</sub>

Willemita- ZnSiO<sub>4</sub>

Franklinita-Zn Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

✓ Forma adsorbida: El Zn se adsorbe en la superficie de arcillas, óxidos minerales, carbonatos y materias orgánicas.

✓ Forma en solución: En la solución del suelo, el Zn existe como ión Zn y Zn(OH)<sup>+</sup>.

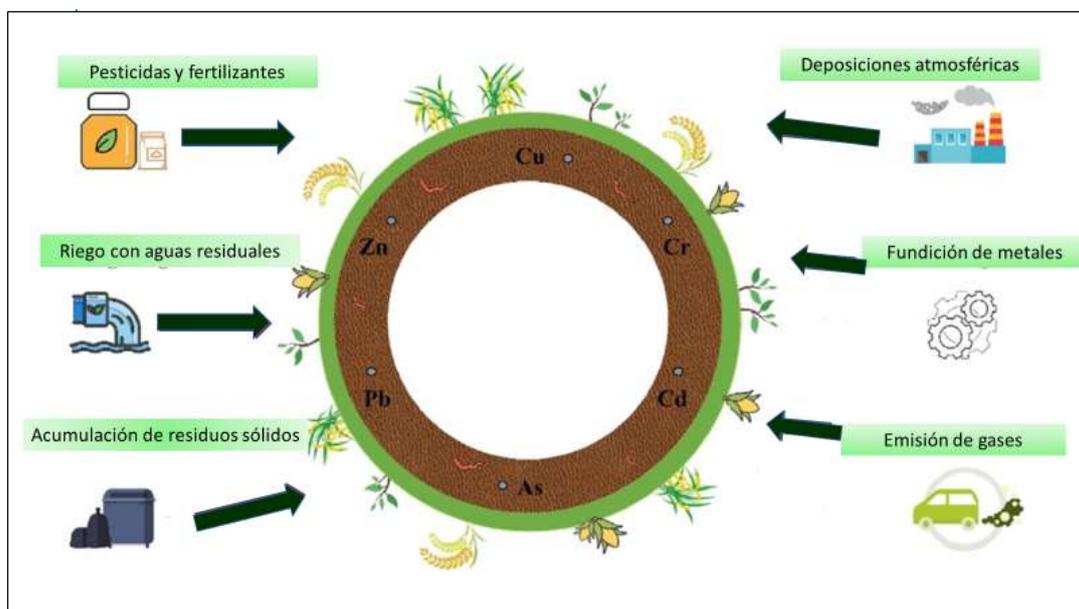
✓ Forma de complejo orgánico: El Zn forma complejos estables con coloides orgánicos. Esta forma no está fácilmente disponible para las plantas (Rudani et al., 2018).

#### **1.4.2.- ETPs Suelos Agrícolas.**

La contaminación de suelos agrícolas y los vegetales, debido a la acumulación de EPTs, se ha convertido en un problema mundial relevante en la actualidad ya que es uno de los aspectos determinantes de una creciente crisis ecológica y de salud. Esta contaminación ha atraído la atención de muchos investigadores debido a su posible toxicidad, persistencia, biodisponibilidad, bioacumulación y biomagnificación y al peligro que representa su entrada en la cadena alimentaria con el consiguiente riesgo para la salud humana (Hu et al., 2020; Qin et al., 2021; Tian et al., 2022; Deng et al., 2023; Huang et al., 2024). A nivel mundial, existen varios estudios sobre contaminación por metales tóxicos en suelos y plantas agrícolas, así como sus evaluaciones de riesgos ecológicos y para la salud (Doabi et al., 2018; Zhang et al., 2018; Karimi et al., 2020; Gebeyehu & Bayissa, 2020; Ashraf et al., 2021; Mohammadi et al., 2022; Deng et al., 2023; Mai et al., 2024; Al-Kahtany, K., 2024), que demuestran que existe un riesgo considerable para la salud cuando el suelo en el que se cultiva una planta tiene altos niveles de metales traza (Shaheen et al., 2019). Por lo tanto, los agricultores, así como los demás residentes y animales de las zonas periurbanas están expuestos a suelos y plantas contaminados por

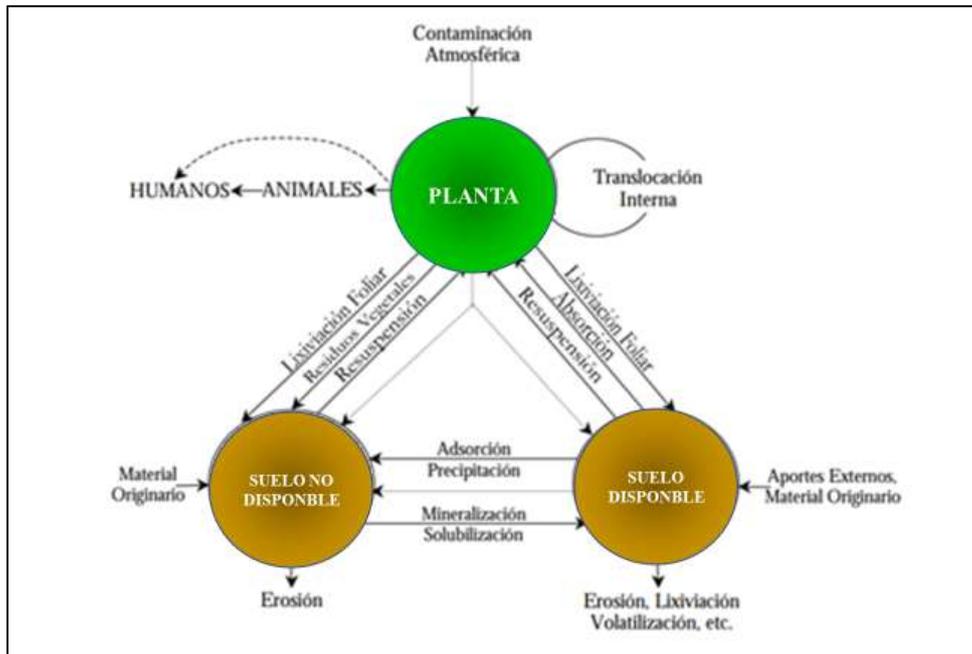
metales pesados a través de la inhalación, ingestión y vía dérmica (Iyama et al., 2022). En los suelos de actividad agrícola, los metales pesados del suelo pueden transferirse a la producción agrícola y representar riesgos para la salud de las personas, tanto cancerígenos como no cancerígenos (Li et al., 2023; Tomeczyk et al., 2023), siendo los niños especialmente vulnerables. Esta problemática supone un reto técnico para la remediación de suelos contaminados (Li et al., 2023). Autores como Mai et al., 2024 ponen de manifiesto que en la evaluación del riesgo de EPTs en suelos agrícolas se debe incluir la correlación, la migración y el mecanismo de transformación de los metales pesados contemplando las condiciones ambientales externas.

Las características de los suelos agrícolas contaminados son diferentes debido fundamentalmente a que las fuentes de metales pesados son complejas. En estos suelos agrícolas las fuentes de contaminación por EPTs se pueden agrupar tanto en fuentes naturales como antrópicas, siendo éstas últimas las más complejas e inciertas y situándose su origen principalmente en: uso de pesticidas y fertilizantes, uso de aguas residuales para riego, generación de residuos sólidos, la deposición atmosférica de la actividad industrial, la fundición de metales y la emisión de gases de escape (Minasny et al., 2010; Shahid et al., 2014; Huang et al., 2018; Fu et al., 2018; Sodango et al., 2018; Wu et al., 2022) (Figura 1.27). Las mismas prácticas agrícolas pueden modificar los ciclos biogeoquímicos de los elementos (Cala et al., 1985a; Soon & Abboud, 1990; Kabata-Pendias, 1995; Yang et al., 2002).



*Figura 1.27.- Fuentes antrópicas de metales pesados (modificado de Mai et al., 2024).*

En la Figura 1.28 se muestra el esquema del ciclo biogeoquímico de los metales pesados en el sistema agrario publicado en 2001 por Adriano, donde aparecen los sistemas suelo y planta, así como las diferentes rutas de transferencia que dependen de diferentes factores como son: el elemento considerado, el tipo de suelo y las propiedades del mismo, la localización geográfica, las especies de plantas y las prácticas de manejo, entre otras (Adriano, D.C., 2001).



*Figura 1.28.- Ciclo biogeoquímico de los metales pesados en el sistema agrario (modificado Adriano, D.C., 2001).*

En los suelos agrícolas, los ETPs se presentan en diversas formas, como iones intercambiables ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ), complejos orgánicos ( $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ), iones disueltos ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  y  $Cr_2O_7^{2-}$ ), y coprecipitados con partículas sólidas del suelo ( $PbCO_3$ ,  $ZnS$ ,  $HgSO_4$  y  $Cd_3(PO_4)_2$ ). Estas cuatro categorías se encuentran en equilibrio termodinámico con respecto a la actividad y la concentración, y las especies dominantes son precipitados insolubles.

En la Tabla 2 se muestran los principales metales pesados presentes en los suelos agrícolas, intervalos naturales (mg/kg) y fuentes antropogénicas.

Tabla 1.2.- Principales metales pesados y elementos traza presentes en los suelos agrícolas (Nieder et al., 2018; Loyde de la Cruz et al., 2022).

Elemento	Rango natural (mg·kg <sup>-1</sup> )	Fuentes antropogénicas
Arsénico (As)	5–10	Actividades mineras, cenizas de combustión, fertilizantes, pesticidas y herbicidas
Cadmio (Cd)	0.01–0.7	Actividades mineras, fertilizantes fosfatados y lodos residuales
Cromo (Cr)	5-3000	Actividades mineras, fertilizantes fosfatados y lodos residuales
Cobre (Cu)	2-100	Actividades mineras, disposición de desechos y lodos residuales
Mercurio (Hg)	0.003–4.6 (µg·kg <sup>-1</sup> )	Actividades mineras, combustión de carbón y riego con aguas residuales
Níquel (Ni)	10–100	Combustión de carbón y riego con aguas residuales
Plomo (Pb)	2–200	Actividades mineras, deposición atmosférica, y fertilizantes
Zinc (Zn)	10–300	Actividades mineras, cenizas industriales, fertilizantes, y lodos residuales

## **1.5.- NORMATIVA DE GESTIÓN DE LOS SUELOS CONTAMINADOS.**

La degradación del suelo, debido a la presencia de contaminantes, es una parte crucial del problema de la contaminación ambiental, ya que permite que sus efectos indeseables se mantengan en el tiempo. En lo que respecta a las personas, es responsabilidad del Derecho establecer el ordenamiento de los deberes y privilegios de los ciudadanos en cuanto al uso y protección de recursos naturales de este compartimento del ecosistema (Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2007).

La conciencia social y política de que el ser humano tiene que relacionarse con su entorno natural de una forma respetuosa y responsable es relativamente reciente. No obstante, en la actualidad es un tema de atención más o menos prioritario y, por tanto, se plasma en las distintas legislaciones europeas, estatales o regionales.

### **1.5.1.- Legislación Europea.**

A nivel europeo no existe una normativa específica que aborde directamente la protección del suelo. Actualmente, la protección y restauración del suelo se encuentra entre los objetivos temáticos prioritarios del Octavo Programa de Acción en materia de Medio Ambiente, y a la vez subsumido entre los objetivos del Pacto Verde Europeo, como son la neutralidad climática, la restauración de la biodiversidad, la ambición de una contaminación cero para un entorno libre de sustancias tóxicas, unos sistemas alimentarios sanos y sostenibles, y un medio ambiente resiliente; así como entre los objetivos de la Estrategia «De la Granja a la Mesa»; la Estrategia forestal de la UE, la Estrategia sobre la biodiversidad para 2030, o bien el reciente Plan de acción de contaminación cero para el agua, el aire y el suelo.

La protección del suelo, su uso circular y sostenible y su restauración deben integrarse en todas las políticas sectoriales pertinentes de la Unión y ser coherentes con ellas, a fin de impedir una mayor degradación de los suelos, garantizar un nivel de protección alto homogéneo y asimismo de rehabilitación, cuando sea posible, y evitar solapamientos, incoherencias e incongruencias entre las normativas y las políticas de la Unión.

El 28 de abril de 2021 se aprobó la Resolución del Parlamento Europeo (Resolución 2021/2548 (RSP)) sobre la protección del suelo, por la cual se pone de manifiesto la

necesidad de elevar dicha preservación desde un marco europeo común, promoviendo su papel multifuncional (esto es, suministro de alimentos, sumidero de carbono, plataforma para actividades humanas, producción de biomasa, reserva de biodiversidad, prevención de inundaciones y sequías, fuente de materias primas, recursos farmacéuticos y genéticos, ciclo del agua y de los nutrientes, almacenamiento y filtrado, almacenamiento del patrimonio geológico y arqueológico) y su uso sostenible, siguiendo los objetivos del Octavo Programa de Acción en materia de Medio Ambiente y del Pacto Verde Europeo.

Al no disponerse de una normativa única que regule este tipo de emplazamientos, la secuencia legislativa actual se basa en las directivas europeas en primer lugar y las trasposiciones nacionales de diferente categoría relativas al agua, residuos, residuos mineros, y Red Natura. A través de las diferentes políticas sectoriales europeas sobre protección del medio ambiente, la legislación que incide indirectamente sobre la protección del suelo puede verse de forma resumida a continuación:

- Directiva CE de Prevención y Control de la contaminación (1996).
- Directiva de Residuos peligrosos (91/689/CEE).
- Directiva general de Residuos (75/442/EEC y 91/156/CEE).
- Directiva de evaluación de Impacto Ambiental (85/337/CEE).
- Directiva de vertederos(99/31/CE)
- Directiva Marco del agua (60/2000/CE)
- Directiva sobre Responsabilidad Medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (Directiva 2004/35/CE).
  - Directiva para la protección de las Aguas Subterráneas frente a la Contaminación (2006/118/CE).
  - Propuesta de Directiva para la protección del suelo (2006/0086 (COD)).
  - Directiva Marco sobre residuos 2018/851.
  - Directiva Prevención y control integrado de la contaminación ((2008/1/CE)
  - Directiva sobre emisiones industriales (IPPC) (2010/75/CE)

Se pueden añadir la prevención de accidentes en la explotación minera, regulada por la Directiva Seveso III (DOUE, 2012) y sus ampliaciones y la gestión de los residuos de industrias extractivas regulada por la Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2006 (DOUE,2006), que establece una serie de medidas que

pretenden prevenir o minimizar los efectos y riesgos negativos sobre el medio ambiente y la salud derivados de la gestión de los residuos de la industria extractiva, y obliga también a los Estados miembros a realizar un inventario actualizado de las instalaciones de residuos cerradas o abandonadas y a definir medidas para minimizar el riesgo.

La transposición a la legislación española de la Directiva 2006/21/CE (DOUE,2006) se realiza a través del Real Decreto 975/2009, de 12 de junio (BOE, 2009) sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y establece que en el plazo de cuatro años se elaborará un inventario de las instalaciones de residuos mineros clausuradas, incluidas las instalaciones abandonadas, situadas en territorio español, a fin de determinar aquéllas que tengan un impacto medioambiental negativo grave o que puedan convertirse a medio o corto plazo en una amenaza para la salud de las personas o para el medio ambiente, pero no incluye ninguna metodología para realizar el necesario análisis de riesgos que debería acompañarlo.

Queda pues un vacío normativo que conduce a considerar la actividad minera como agente causante de la contaminación del suelo y a los lugares que podrían estar contaminados. Por ello, pese a que directamente no están incluidos en el “Real Decreto (RD) 9/2005, de 14 de enero (BOE, 2005), por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo, están relacionados con actividades contaminantes con efectos muy diversos, desde el riesgo tóxico para la salud humana hasta pérdidas de recursos naturales y económicos”.

### **1.5.2.-Legislación Nacional.**

La primera norma en España, que trataba específicamente estos espacios del ecosistema degradados, se recoge en la “Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos, que le dedica el Título V, artículos 27 y 28 (BOE nº 96, de 22-4-98)” y el “Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se estableció la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE nº 15, de 18-1-2005)”. La legislación elemental requería que las Comunidades Autónomas declararan, determinaran e inventariaran suelos contaminados, lo que obligaba a los causantes de la contaminación a realizar operaciones de limpieza y recuperación. Por otro lado, se establecieron obligaciones preventivas para las actividades potencialmente contaminantes del suelo.

“La **Ley 10/1998 de 21 de abril** de residuos, define ***suelo contaminado*** como *todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los estándares que se determinen por el Gobierno*”. Por lo tanto, será necesario conocer cuáles serán los estándares de contaminación del suelo para declarar, legalmente, un suelo como contaminado.

La Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos, fue derogada el 30 de junio de 2011 por la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.

**“Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados”** estuvo vigente hasta el 10 de abril de 2022, cuando fue derogada por la reciente Ley 7/2022. Esta Ley dedica el título V a los suelos contaminados (artículo 33-38).

**“Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular”**. Es la ley vigente que regula los suelos contaminados, concretamente en el Capítulo VIII (Artículos 98-103).

**Artículo 98.** Actividades potencialmente contaminantes.

**Artículo 99.** Declaración de suelos contaminados.

**Artículo 100.** Sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de suelos contaminados.

**Artículo 101.** Descontaminación y recuperación de suelos contaminados.

**Artículo 102.** Recuperación voluntaria de suelos contaminados.

**Artículo 103.** Inventario de declaraciones de suelos contaminados y de descontaminaciones voluntarias.

“El artículo 99 establece que *las Comunidades Autónomas declararán y delimitarán mediante resolución expresa los suelos contaminados, debido a la presencia de componentes de carácter peligroso procedentes de las actividades humanas, evaluando los riesgos para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que, establecidos en función de la naturaleza de los suelos y de sus usos, se determinen reglamentariamente por el Gobierno*”.

**Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos potencialmente contaminados.**

Este real decreto tiene por objeto establecer una relación de actividades susceptibles de causar contaminación en el suelo, así como adoptar criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados.

El R.D. 9/2005 define **suelo contaminado** como “*aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa*” (art. 2.j). (Real Decreto 9/2005).

En el artículo 8 dispone que “*Los propietarios de fincas en las que se haya realizado alguna de las actividades potencialmente contaminantes estarán obligados a declarar tal circunstancia en las escrituras públicas que documenten la transmisión de derechos sobre aquellas. La existencia de tal declaración se hará constar en el Registro de la Propiedad, por nota al margen de la inscripción a que tal transmisión dé lugar.*”

“*2. A requerimiento de la Comunidad Autónoma correspondiente, el registrador de la propiedad expedirá certificación de dominio y cargas de la finca o fincas registrales dentro de las cuales se halle el suelo que se vaya a declarar como contaminado. El registrador hará constar la expedición de dicha certificación por nota extendida al margen de la última inscripción de dominio, expresando la iniciación del procedimiento y el hecho de haber sido expedida la certificación.*”

Además, se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes y la obligación de dar constancia en el registro de la propiedad. Pero sólo se impone la obligación de ejecutar una declaración expresa si se habían realizado actividades contaminantes.

**1.5.3.- Normativa Autonómica.**

En la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, la Instrucción Técnica en materia de prevención y control de la contaminación del suelo (**I.T.DGMA-SPYEA-SC**), recoge los criterios sobre las actuaciones a realizar según el tipo de actividad y los

criterios técnicos para la realización de trabajos de investigación de suelos potencialmente contaminados, análisis de riesgos para la salud humana y los ecosistemas, así como de certificación de suelos ya descontaminados.

## **1.6.- REHABILITACIÓN DE SUELOS POTENCIALMENTE CONTAMINADOS. TECNOSUELOS.**

Los suelos contaminados representan una problemática importante en el funcionamiento de los ecosistemas, dado que el suelo posibilita que sus efectos nocivos persistan en el tiempo. En cuanto a su impacto en las personas, es responsabilidad del Derecho establecer los deberes y privilegios de los ciudadanos en cuanto al uso y protección del suelo, un recurso natural tan fundamental. El grado de protección que se aplica a la contaminación es un indicador del respeto por el medio ambiente de una sociedad.

Los suelos contaminados por EPTs pueden ser recuperados de varias maneras. La investigación realizada en este trabajo, se centra en la recuperación de suelos afectados por actividades mineras pasadas mediante técnicas “*In situ*”. Estas técnicas son no invasivas y se aplican para disminuir la posibilidad de contaminación del suelo. Se fundamenta en el tratamiento del suelo contaminado o en la eliminación de los contaminantes del suelo contaminado sin excavar el sitio, es decir, se realiza en el mismo lugar donde se encontró la contaminación.

La inmovilización *in situ* de los EPTs induce una disminución de la solubilidad de los contaminantes en el suelo, así como de la movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes para secuestrarlos en el mismo (Gray et al., 2006; Liao et al., 2022; Gao et al., 2023). Para reducir la disponibilidad y actividad de los EPTs se construyen tecnosoles o tecnosuelos.

El grupo de trabajo WRB 2006, definió los tecnosoles como “un nuevo Grupo de Referencia de Suelos, de la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo” de origen artificial, formados por mezclas de diferentes residuos y subproductos no peligrosos (Camps et al., 2008; Simonovicová et al., 2017). Se definen por contener al menos un 20% de material artificial en los primeros 100 cm, o tienen una capa cementada o endurecida por debajo de los 10 cm de profundidad, o una geomembrana continua (IUSS Working Group WRB., 2022). Los tecnosuelos tienen propiedades fisicoquímicas muy heterogéneas (Colombini et al., 2023). Surgen como una solución prometedora para diversas prácticas de gestión de tierras, como la recuperación de suelos contaminados, mejorar las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, así como generar nuevo

suelo con capacidad de secuestro de CO<sub>2</sub> (Hafeez et al., 2012; Ruiz et al., 2023; Imbná et al., 2024).

Las principales aplicaciones de los tecnosoles son agrícolas, recuperación de suelos degradados o contaminados, cobertura de vertederos y empleo en zonas afectadas por obras e infraestructuras urbanas. Pueden constituir una solución para la recuperación de minas y canteras o suelos degradados por erosión, incendio o pérdida de capacidad productiva. La aplicación de tecnosol para la inmovilización *in situ* de oligoelementos contaminantes puede ser un método rentable y ecológico de recuperación de tierras (Fernández-Caliani et al., 2024).

La elaboración de las mezclas para obtener estos suelos artificiales tiene un doble propósito; por un lado, los residuos se valorizan, minimizando el posible impacto ambiental derivado de una mala gestión de estos (según Elia et al., 2017 y Kirchherr et al., 2017, se pretende aproximar la economía humana a la economía natural, sustituyendo el concepto de "fin de vida útil" por el marco de las 4R es decir, reducir, reutilizar, reciclar y valorizar los residuos en los procesos de producción, distribución y consumo). Y, por otro lado, los suelos degradados se recuperan sin costos excesivos. De esta forma se logra evitar la eliminación no deseada e innecesaria de múltiples residuos y productos actualmente subutilizados, con un nuevo ciclo de vida, cumpliendo objetivos ambientales y favoreciendo la lucha contra el cambio climático.

Son muy numerosos los materiales adsorbentes que se consideran adecuados para utilizarlos en los tecnosoles, algunos de ellos son:

- **Materiales fosfatados.** Minerales provenientes de la familia de los apatitos (fluorapatito, carbonatoapatito, hidroxapatito) como fuente para estabilizar suelos contaminados por metales pesados. Los fosfatos (solos o asociados a otros compuestos) son modificadores de las condiciones de pH, lo que junto con sus características complejantes y adsorptivas, les permite actuar como estabilizadores de residuos industriales y suelos contaminados con metales pesados, minimizando la movilidad de estos metales. El apatito modifica la forma química del metal disminuyendo su solubilidad, y pasando el metal a la fase suelo, variando el pH debido a que es un excelente amortiguador para neutralizar la acidez mediante grupos  $-\text{PO}_4^{2-}$ ,  $-\text{OH}^-$  y  $-\text{CO}_3^{2-}$  y el pE, disminuyendo la biodisponibilidad, así como la toxicidad potencial de los mismos (Pérez Sirvent & Martínez Sánchez, 2015).

- **Materiales carbonatados.** Los materiales de naturaleza carbonatada se pueden utilizar en tecnologías de recuperación de suelos contaminados por metales pesados. Las propiedades estabilizantes e inmovilizantes del carbonato cálcico para los metales, modifican las condiciones de pH y ofrecen propiedades complejas y adsorptivas (Pérez-Sirvent et al., 2011).

El filler calizo es un subproducto de la industria del mármol que presenta unas características como baja permeabilidad y solubilidad, alto grado de estabilidad físico-química, material de bajo coste, no tóxico, elevada alcalinidad que puede llegar a generar (superior a  $300 \text{ mgCaCO}_3 \text{ l}^{-1}$ ) y con un alto contenido de carbonato cálcico finamente dividido, que lo hacen muy aconsejable como material enmendante (Martínez-Sánchez et al., 2014; Veiga del Baño et al., 2023).

- **Residuos de la construcción y demolición provenientes de plantas clasificadoras (RCDs).** Los RCDs se originan en obras nuevas, restauración, reposición o rehabilitación o demolición. La mayoría de los desechos producidos por estas actividades pueden clasificarse como inertes según la definición de la Directiva (UE) “2018/851 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos”. Son materiales de alta disponibilidad local y bajo coste, con tamaño de granulometrías comprendido entre  $63 \mu\text{m}$  y  $2000 \mu\text{m}$ .

La utilización de filler calizo (residuo de canteras de roca caliza) como enmendante para la recuperación de los suelos afectados por las actividades mineras, es una solución ecoeficiente por revalorizar un residuo y neutralizar los efectos de la alteración supergénica de los sulfuros de Fe presentes en estos suelos (Pérez Sirvent et al., 2007, 2010; Martínez Sánchez et al., 2014). El procedimiento consiste en obtener una serie de capas utilizando diferentes materiales que logren una estabilización de los contaminantes del suelo para que dejen de serlo, quedando inmovilizados.

El tecnosol es un suelo artificial que puede ser utilizado como suelo agrícola, suelo recreativo, soporte de vegetación natural, etc., en definitiva, ejerciendo todas las funciones que se asignan al suelo natural, sin peligro para la salud humana y los ecosistemas.

Los objetivos de carácter estratégico para la modelización de las tecnologías de recuperación podrían ser los siguientes:

**1. Respeto de las técnicas utilizadas:**

- a) Transformación de los tóxicos ambientales en sustancias menos peligrosas para el hombre y los ecosistemas.
- b) Los riesgos para la salud durante el proceso de limpieza han de ser tolerables.
- c) Los riesgos remanentes, después de terminada la restauración, deben ser iguales o menores que los establecidos en las metas de restauración.
- d) La transformación ha de llevarse a cabo en el sitio mismo donde se encuentran los tóxicos, de ser posible sin tener que desplazar, dentro del sitio, el medio contaminado (técnicas *in situ*).
- e) Lograr la disminución o eliminación del peligro para la salud en tiempo y costos razonables.

**2.- Valorización de residuos.** La utilización de residuos como enmendantes para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados puede permitir una valorización de los mismos y un ahorro de recursos no renovables.

**3.- Ecoeficiencia y minimización de costes ambientales.** Con ello, se consigue la ampliación del ciclo de vida de los materiales, por el uso que se da a los residuos convirtiéndose éstos en subproductos, dotándose a los mismos de un valor económico, y la solución de un problema medioambiental grave en suelos contaminados, con vistas a su futura reutilización.

La aplicación de estos objetivos se cumple totalmente cuando se implementa con una propuesta de revalorización de los residuos procedentes de la minería extractiva y calificados de peligrosos. La posibilidad de que puedan emplearse como materiales de construcción fabricando morteros y hormigones en masa *in situ* (Martínez-Sánchez et al., 2020), constituye una opción complementaria que simplificaría los programas de recuperación, haciéndolos más realistas y efectivos. Se suprime un problema ambiental grave y se obtiene un beneficio económico, favoreciendo la economía circular y la utilización de recursos naturales.

En 2006, la resolución del concurso de ideas convocado por las Administraciones (Nacional, Regional y Local) para la presentación de proyectos para la recuperación de la Bahía de Portmán, da como ganador al proyecto titulado *In situ*, que conlleva como

valor añadido una solución ecoeficiente como es la construcción de tecnosoles partiendo de los sedimentos *in situ* de la bahía y utilizando *filler* calizo de canteras próximas como inmovilizante. La consecuencia de este hecho fue la realización de un Proyecto Piloto por parte del Ministerio responsable, que incluía dos parcelas de una Ha, para uso de parque y uso de playa, sobre tecnosoles diseñados para estos fines, entre otras actuaciones. Se obtuvo una aplicación de las tecnologías de descontaminación *in situ* por precipitación química/estabilización, desarrollada de forma experimental en el proyecto piloto. En el esquema siguiente (Figura 1.29) se muestra una propuesta simplificada de un corte vertical de las capas de tratamiento.

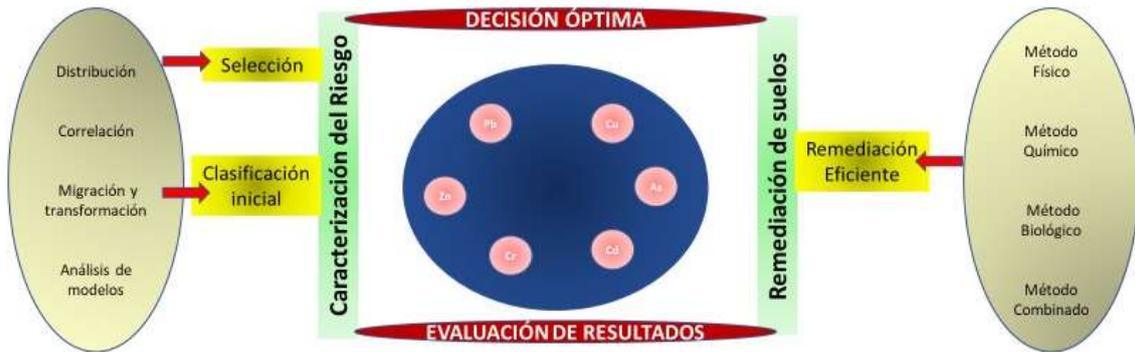


*Figura 1.29.- Esquema de tecnosol realizado para el proyecto piloto de recuperación de la Bahía de Portmán.*

Las zonas se cultivaron con vegetación autóctona y regaron por goteo o por aspersión en las primeras etapas según las necesidades de la misma. La principal conclusión de los resultados obtenidos de la monitorización de las parcelas experimentales del proyecto piloto fue, en resumen, la siguiente:

- Aislamiento y frenado de la producción de fases móviles en los procesos de alteración supergénica, por lo que, una vez ejecutadas las obras, se elimina la exposición directa a la atmósfera y el contacto directo con el agua del mar (Pérez Sirvent et al., 2021).

Mai et al., 2024 ponen de manifiesto la importancia de evaluar el rendimiento de las tecnologías de remediación aplicadas mediante la evaluación de riesgos basada en el contenido y las especies de metales pesados, así como en el crecimiento de las plantas, para evidenciar que se alcanza el valor más alto de reducción de riesgo (Figura 1.30).



*Figura 1.30.- Relación entre la evaluación de riesgos y las tecnologías de remediación de suelos agrícolas contaminados por metales pesados (Adaptado de Mai et al., 2024).*

## **1.7.- JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.**

El número de suelos que contienen Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) en el planeta es muy alto, estimándose un total de 5 millones, los cuales cubren una superficie de más de 500 millones de hectáreas. De especial relevancia son los suelos agrícolas que, por su cercanía a zonas mineras abandonadas, presentan concentraciones de EPTs superiores a los considerados niveles genéricos o de referencia. En estos suelos se desarrollan actividades agrícolas que pueden suponer un riesgo de contaminación a la producción, con la consecuente entrada a la cadena trófica, representando un riesgo de salud pública y afección tanto a flora como a fauna. Por lo que resulta de especial interés estudiar la transferencia que se produce cuando se desarrollan diferentes cultivos de hortícolas en ellos.

Estos suelos representan una problemática para el correcto funcionamiento de los ecosistemas, que requiere de una gestión adecuada. Se precisa de la mejor tecnología para eliminar o reducir el riesgo que representan para la salud pública y el ecosistema. Se requiere de estudios y aplicación de metodologías que sean rentables y que pongan en valor el principio de economía circular, para la recuperación de los suelos potencialmente contaminados. Para dar respuesta a este reto surgen los tecnosoles fabricados con diferentes materiales enmendantes (residuos industriales que son considerados subproductos), que son objeto de estudio en esta investigación. Para comprobar la eficacia de esta metodología es preciso llevar a cabo un Análisis de Riesgos Cuantitativo que evalúe si existe riesgo cancerígeno o peligro sistémico para la salud humana y la fauna circundante. Para este tema se considera de gran utilidad desarrollar y evaluar la eficacia de los tecnosoles a través de la transferencia que se produce en el sistema suelo-planta-cadena trófica- fauna-ser humano. Por otro lado, la metodología de Análisis de Riesgos Cuantitativo representa la base para la toma de decisiones en cuanto a la declaración de un suelo como contaminado por parte de la Administración Pública.





# Capítulo 2

**OBJETIVOS**



## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.**

El objetivo general que planteó esta investigación fue desarrollar un modelo de restauración de suelos contaminados mediante el desarrollo y aplicación de tecnosoles fabricados con diferentes residuos. Este objetivo quedó concretado en varios objetivos específicos:

- Determinar la capacidad de transferencia de EPTs de diferentes especies de cultivo típicas de los suelos agrícolas de la Región de Murcia y localizados en las inmediaciones de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.
- Evaluar la eficacia de diferentes residuos industriales, vegetales, así como de la demolición y construcción (RCDs) para la construcción de tecnosoles que mejoren las propiedades del suelo y reduzcan la movilidad y transferencia de EPTs a otros medios.
- Desarrollar una metodología basada en el cálculo/estimación del riesgo que representa la presencia de EPTs, en suelos afectados por actividades mineras pasadas y suelos agrícolas, para la salud y los ecosistemas, especialmente la fauna circundante.
- Evaluar la eficacia de los tecnosoles fabricados, como metodología de restauración de suelos potencialmente contaminados por EPTs, mediante la caracterización y evaluación de riesgos según los diferentes usos del suelo (agrícola, residencial e industrial).

El desarrollo de los objetivos contenidos en este trabajo, se sitúa entre las metas de las Naciones Unidas con los Objetivos de la Estrategia de Desarrollo Sostenible 2030 (ODS), que proponen acciones a realizar para conseguir luchar contra grandes problemas existentes actualmente y el desarrollo de la sociedad. Concretamente, está estrechamente relacionado con:

ODS 12: OBJETIVO DE DESARROLLO SOSTENIBLE DEL RECICLAJE.

ODS 15: VIDA DE ECOSISTEMAS TERRESTRES.

Los objetivos generales que persigue este proyecto, están enmarcados dentro de las líneas prioritarias definidas en la Estrategia Española de Ciencia, Tecnología e Innovación (2021-2027) y el Plan Estatal de Investigación Científica, Técnica y de Innovación (PEICTI) orientada a la generación del conocimiento al menos en dos áreas de actuación prioritaria:

- ✓ La consolidación de las capacidades de I+D+i y la generación de conocimientos, de equipos de investigación que desarrollan sus actividades en universidades, organismos públicos y otros organismos de investigación.
- ✓ La consolidación de infraestructuras de investigación para el avance del conocimiento y nuevos desarrollos científico-técnicos.

Los objetivos de esta investigación encajan con la propuesta desarrollada en la Estrategia Española de Economía circular “España 2030” (EEEC) y I Plan de Acción de Economía Circular (2021-2023), a través de varios ejes:

- ✓ EJE 3. “Gestión de residuos”.
- ✓ EJE 4. “Materias Primas Secundarias”.

LINEA 7.- Investigación, Innovación y Competitividad.



# Capítulo 3

**DISEÑO EXPERIMENTAL. MATERIAL Y MÉTODOS**



## **CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL. MATERIAL Y MÉTODOS.**

En este trabajo se diseñó un experimento construyendo varios suelos artificiales, denominados tecnosuelos, a partir de la mezcla de materiales enmendantes y suelos potencialmente contaminados (debido a actividades mineras pasadas) de tres zonas diferentes como son la Bahía de Portmán, el Humedal de Lo Poyo y el Cabezo Rajao. Sobre estos suelos se realizaron una serie de cultivos, con especies de consumo animal como salicornia y otras especies hortícolas de consumo humano. Con el objeto de determinar la transferencia y la movilidad de los EPTs a los cultivos se llevó a cabo un control de los contaminantes solubles en los lixiviados, simulando diferentes medios de extracción, así como la absorción de los mismos en las raíces y partes aéreas de las plantas.

### **3.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL.**

#### **3.1.1. Suelos de influencia minera.**

Las actividades mineras pasadas desarrolladas en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión generaron una gran cantidad de impactos y alteraciones en el medio físico, con grandes cambios una vez que cesó la actividad. Los movimientos grandes de tierra conllevan modificaciones de la topografía del terreno, cambiando las pendientes naturales, principalmente con la construcción de canteras. Estos suelos que quedan despojados de vegetación, suelen perder su estructura y de esta forma aumenta la probabilidad de erosión hídrica y eólica de los mismos. Este fenómeno se da en la Sierra Minera de Cartagena- La Unión debido al desarrollo de actividades de minería extractiva durante largos periodos de tiempo. El carácter torrencial que caracteriza a las lluvias de esta zona, conlleva un transporte de materiales muy importante desde las zonas de escombreras de minas así como de las numerosas balsas de lodos. La dispersión de los estériles mineros a través de las diferentes ramblas que tributan desde la Sierra a las zonas costeras, ha provocado que lleguen contaminantes hasta las vertientes Mar Menor y Mar Mediterráneo. Tanto es así que en 1973 Simonneau describió en su tesis doctoral que los sedimentos del Mar Menor representan un yacimiento minero.

En las proximidades de la Zona Minera se encuentra una extensa zona de suelos calizos, dedicados a la agricultura tradicional, donde se cultivan hortícolas tanto a cielo abierto como en invernaderos, lo cual se ve favorecido por la climatología favorable que se encuentra junto al Mar Mediterráneo. Cuando llueve, las ramblas reciben grandes aportaciones de flujos laterales formados por materiales de la zona minera en el área de alimentación. En la llanura de inundación de las ramblas, estos suelos presentan niveles de EPTs muy altos y una gran dispersión espacial de valores.

La composición mineralógica influye en la movilidad de los EPTs y, en general, la presencia de carbonato cálcico y de jarositas reducen significativamente la movilidad de los mismos, lo que reduce su biodisponibilidad para las plantas.

En esta experimentación se seleccionaron tres emplazamientos (Bahía de Portmán, Humedal Lo Poyo, Cabezo Rajao) localizados en las proximidades de la Sierra Minera (Figura 3.1), con el fin de obtener, una mezcla de material contaminado, que pudiera simular la situación real después de que los estériles se dispersaran por las ramblas en la zona crítica minera.

Los emplazamientos seleccionados en las inmediaciones de la Sierra Minera fueron:

- **BAHÍA DE PORTMÁN.** Los sedimentos de la Bahía de Portmán presentan características mineralógicas y químicas semejantes a los de la Sierra. Aquellos que superan los 40 cm de profundidad están bajo condiciones reductoras con influencia marina. Por su gran tamaño y su impacto significativo en el medio ambiente, representan un grave problema.
- **LO POYO.** La dispersión de contaminantes que se produce a través de las ramblas, ha afectado a una zona protegida como es el Humedal de Lo Poyo.
- **CABEZO RAJAO.** Es un cerro apartado ubicado en la vertiente mar menor del área minera, con influjo continental y una representación de abandono minero.

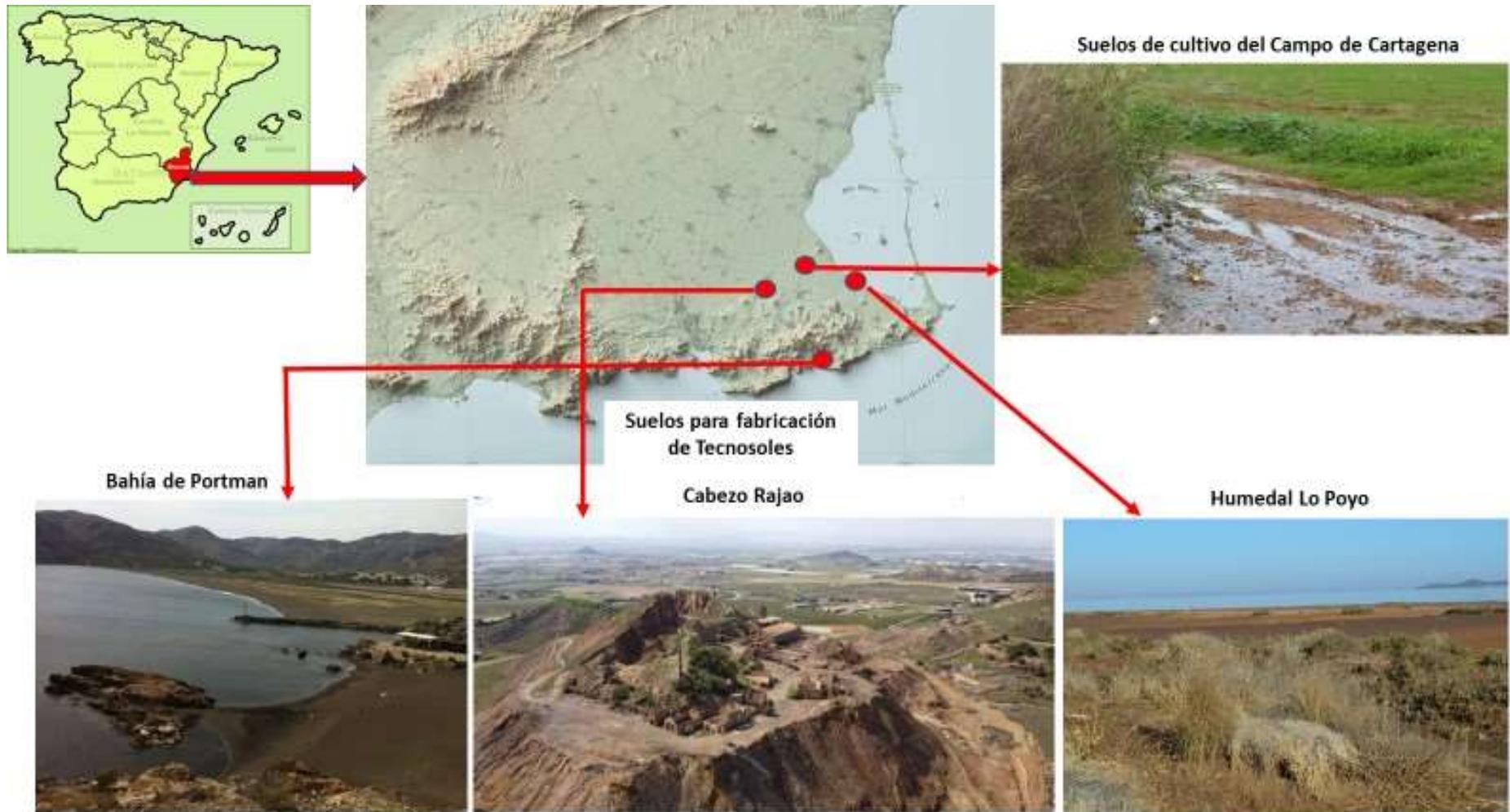


Figura 3.1.- Mapa de localización de los emplazamientos seleccionados.

✓ **Bahía de Portmán**

La bahía de Portmán está situada al sur del municipio de la Unión en la parte oriental de la Comunidad Autónoma de Murcia, bañada por el Mar Mediterráneo y a los pies de la Sierra Minera (Figura 3.2). Ocupa una extensión de 24,6 Km<sup>2</sup> y actualmente, la pedanía de Portmán cuenta con una población de 952 habitantes (456 hombres y 496 mujeres) (INE Nomenclátor, 2023).

La actividad extractiva que comenzó a realizarse en sus alrededores data de hace unos 2000 años aproximadamente. Representa una zona de esplendor comercial y también de refugio tiempo atrás. Los pioneros en explotar la Sierra Minera fueron los Íberos, fenicios, cartagineses y romanos. Durante un largo periodo de tiempo el Mar Menor actuó como zona de depósito de parte del mineral triturado procedente del lavado de la ganga metálica procedente de la zona minera. Estos vertidos se detuvieron alrededor de 1950, debido a la colmatación que se estaba produciendo en la cubeta sur. Esta actividad se trasladó posteriormente a la vertiente mediterránea, en las proximidades de Portmán, de manos de la sociedad Peñarroya España. Dicha empresa montó el conocido lavadero Roberto para llevar a cabo la flotación de los sulfuros. Trataba alrededor de 1000 Tm/día de galena, pirita y esfalerita lo que lo convirtió en uno de los más importantes del mundo (Martínez Sánchez et al., 2008).

El pueblo de Portmán basaba su actividad fundamentalmente en la pesca y la minería desde el antiguo Portus Magnus. A principios de los años 60, el depósito de desechos mineros comenzó a llenar primero el puerto, seguidamente la bahía y finalmente se extendió por la plataforma hasta llegar al talud continental, a una profundidad de 100 metros y a varios kilómetros de la costa, siendo casi de 1 km el desplazamiento de la línea de costa (figura 3.7).

Debido al material muy fino en suspensión, los vertidos alteraron significativamente la dinámica del litoral, afectando a la dinámica habitual del plancton y los peces (Cesar et al., 2009; Martínez Gómez et al., 2012).



Figura 3.2.- Vista aérea de la Bahía de Portmán. Se pueden apreciar las dos líneas de costa, de 1957, y la del año 2018 antes de que comenzaran las obras de regeneración de la Bahía. Así como la situación del lavadero Roberto y el punto de descarga al mar.

En la Figura 3.3 se muestra una fotografía del lavadero, que estaba compuesto por varias naves para llevar a cabo el triturado del material hasta conseguir un tamaño de diámetro menor de  $180\mu\text{m}$ .



Figura 3.3.- Foto del lavadero Roberto en 1950 (Baños Páez, 2012).

El vertido fue autorizado por la Administración con fecha de 18 de febrero de 1959. La concesión estaba condicionada a que no afectara las características fundamentales y naturales de la bahía, e incluía la obligación de dragarla para recuperar los calados naturales que se viesan afectados (Baños Páez, 2012). El 18 de febrero de 1959, la Administración autorizó el vertido. Dicha concesión fue condicionada a que no afectara a la bahía, fundamentalmente sus propiedades naturales, e incluía la obligación de dragar la bahía para recuperar los calados naturales que pudiesen resultar afectados.

Durante más de tres décadas, 60 millones de toneladas de desechos de la minería fueron vertidas al mar, provocando el aterramiento y la colmatación de 75 hectáreas de esta Bahía (Agudo Juan, I., 2015). Actualmente los suelos de estas zonas se consideran contaminados, dado que proceden del vertido directo de estériles mineros.

Los suelos de la bahía de Portmán representan 3 tipos de contaminación: la primaria (materiales procedentes de vertidos estériles de lavado de flotación mineral y los drenajes de ramblas con un pH ácido y una alta carga metálica soluble; la secundaria (materiales mineros aportados por la dinámica litoral) y la terciaria (materiales procedentes de las escorrentías y aguas de otras ramblas) (Martínez Sánchez et al., 2008; Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2013).

La regeneración ambiental de la Bahía de Portmán comenzó en 2016, una obra adjudicada por 32.137.600 €. Las obras se encuentran paralizadas desde el año 2019 con varias licitaciones de actualización del proyecto posteriores. En la Figura 3.5 se muestra la situación actual en la que se encuentra la Bahía.



*Figura 3.4.- Bahía de Portmán. Situación 2015 (izquierda) 2019 (derecha). Fuente Google Earth. [www.chsegura.es](http://www.chsegura.es)*



*Figura 3.5.- Estado actual de la bahía de Portmán.*

✓ **Humedal de Lo Poyo.**

Situado entre las localidades de Los Urrutias y Los Nietos, se encuentra el área protegida del saladar de Lo Poyo a orillas del Mar Menor. Se clasifica en la categoría de Espacios abiertos e islas del Mar Menor, así como en la categoría de Parque natural, LIC y ZEPA. Este humedal se caracteriza por recibir sedimentos de varias ramblas (Ponce, Los Nietos, El Beal), así como agua dulce.

La actividad minera de la Sierra afectó al saladar a través de estas ramblas. Las Salinas de Lo Poyo fueron inundadas por el vertido de estos contaminantes estériles, lo que marcó el fin de su actividad y el uso agrario que se desarrollaba en la zona (Figura 3.6). En esta zona protegida, la mayoría de los desechos provenientes de la minería fueron transportados por las ramblas citadas anteriormente y se acumularon principalmente en su superficie, cubriéndose los antiguos suelos con su vegetación y llegando hasta la costa. Este fenómeno persistió durante décadas, especialmente durante la primera mitad del siglo XX.

Los estériles presentan altas concentraciones de, Zn, Pb, Cu y Fe (Álvarez Rogel et al., 2009). En esta zona, existen áreas de pH ácido donde la solubilidad de los metales es elevada, lo que permite frecuentemente el aporte de metales solubles procedentes de las eflorescencias que aparecen por evaporación de las aguas de poro en los horizontes superiores (Martínez Sánchez & Pérez Sirvent, 2009; Navarro Hervás, C., 2014). (Figura 3.7).

En base a diversos umbrales de toxicidad y normativas nacionales y europeas, el lugar puede considerarse altamente contaminado y existe riesgo de que los metales pasen a la cadena trófica, sobre todo si se produce pastoreo en la zona o a través de los organismos marinos que se alimentan y/o viven en el fango de las orillas.

Según los distintos límites de toxicidad y regulaciones nacionales y europeas, el área se puede considerar de contaminación extrema y con posibilidad que los metales se transfieran a la cadena trófica, especialmente a través de los organismos marinos que se alimentan y/o viven en el fango de las orillas.



*Figura 3.6.- Humedal de Lo Poyo.*



*Figura 3.7.- Desembocadura de la Rambla del Beal (humedal de Lo Poyo).*

✓ **Cabezo Rajao**

Situado a unos 7 km. al este de Cartagena y a unos 2 km. al oeste de la Unión, en el límite entre ambos términos municipales, es un cerro aislado. El nombre que recibe se debe a su fisonomía con un profundo corte que lo atraviesa de SE a NW. Representa uno de los lugares más destacados tanto de la minería antigua como moderna en Cartagena. Fue explotado a cielo abierto por cartagineses y romanos en la antigüedad, situándose el año 1977 el cierre de la actividad.

Debido a las operaciones mineras que se han llevado a cabo en el Cabezo Rajao, los suelos y su entorno han experimentado una intensa acción antrópica (Figura 3.8). Los suelos naturales son fascinantes debido a que se tratan de enclaves únicos de suelos construidos sobre rocas volcánicas, que son escasos y forman parte del volcanismo más reciente del sureste español. En esta zona predominan los antrosoles úrbicos, con alta concentraciones en EPTs, una granulometría caracterizada por una fina textura, muy suelos y con alto riesgo de dispersión a zonas muy lejanas (Navarro Hervás, C., 2004).



*Figura 3.8.- Cabezo Rajao.*

### **3.1.2. Selección de suelos de Cultivo (T1).**

El suelo de cultivo T1 o suelo vegetal, se obtiene de la región de cultivo del Campo de Cartagena. En este trabajo se considera material de referencia, permitiendo estudiar el comportamiento que tendrían las plantas cultivadas en un suelo sin contaminación y al ponerlas en contacto con una mezcla de suelos contaminados. En otras palabras, simular lo que sucede cuando se deposita material contaminado sobre este tipo de suelos situados en la zona de influencia de las ramblas. El material proviene de las cercanías del centro experimental CIFEA-IMIDA, donde se llevó a cabo tanto la fase experimental de creación de tecnosoles, como el cultivo de diversas hortalizas y plantas. Este material vegetal tiene un alto porcentaje de carbonatos, lo que resulta en un pH alto, por tanto, podría ayudar a reducir la dispersión de contaminantes al disminuir su movilidad, produciéndose así una atenuación natural (Tabla 4.1, en el Capítulo 4- Resultados y discusión).

### **3.1.3. Selección de materiales enmendantes.**

Los desechos producidos en la construcción y demolición (RCDs) que proceden de una planta clasificadora (URBASER), tienen extraordinarias características para ser usados como enmendantes en la restauración *in situ* de suelos contaminados, mediante la inmovilización de los ETPs presentes en los mismos.

Estos escombros contienen una variedad de componentes inertes y reactivos producidos por la demolición tanto discriminatoria como no discriminatoria de estructuras.

Los residuos de la demolición y construcción (RCDs) que llegan al vertedero no son homogéneos en su composición. No obstante, a nivel general, el 75% de los residuos están compuestos por: 12% hormigón; 54% azulejos, ladrillos y otras cerámicas; 7% basura; 5% piedra; 4% madera; 1.5% plástico; 2.5% metales; 0.2% yeso; 0.5% vidrio; 4% arena, grava y otros materiales; 5% asfalto; 0.3% papel; 4% otros.

Los residuos producidos en las operaciones de demolición y construcción son, en su mayoría, inertes; según lo establecido en la definición de la “Directiva 1993/31/CE relativa al vertido de residuos”:

Los residuos de las plantas de clasificación de áridos denominados *filler calizo* constituyen un impacto ambiental, por lo que su utilización también como agente enmendante permite minimizar el daño ambiental generado en éstas.

Estos desechos inertes tienen la capacidad de aprovechar las condiciones del *filler calizo* y los RCDs, para variar las condiciones de pH; lo que junto con sus características adsorptivas y complejantes, les puede permitir actuar como agentes que pueden estabilizar los suelos contaminados con contenidos de EPTs altos, reduciendo la movilidad de estos metales. La aplicación de *filler calizo* y RCDs hace que éstos se valoricen al convertirse en subproductos, con el beneficio económico y medioambiental que esto conlleva.

Durante tres meses, se llevó a cabo un muestreo periódico, obteniendo 24 muestras para los *fillers* y 12 para los RCDs. La procedencia de los *filler calizos* es muy variada (diversas plantas clasificadoras de áridos de la Región de Murcia). En cuanto a los RCD, se obtuvieron de la Planta de Residuos de URBASER (Cañada Hermosa, Murcia). La Tabla 4.1 (Capítulo 4 - Resultados y discusión) muestra las características generales de estos materiales.

### **3.1.4. Fabricación de suelos.**

#### **3.1.4.1.- Suelo contaminado (TC).**

El suelo contaminado es un suelo compuesto de una mezcla de suelos con influencia minera, procedentes de 3 zonas diferentes. Son suelos con alto contenido en EPTs y con una composición mineralógica similar. La mezcla del TC está formada por suelos de la Bahía de Portmán (50%), Cabezo Rajao (25%), y Humedal de Lo Poyo (25%), debido a la gran variabilidad espacial de estos suelos y a la imposibilidad de realizar estas experiencias con diferentes suelos contaminados. En la Tabla 4.1 (Capítulo 4 - Resultados y discusión).se resumen las características de estos suelos. Para recoger el suelo de la experiencia, se utilizaron medios propios usando un camión y una pequeña excavadora (Figura 3.9) y fue homogeneizado con una mezcladora industrial para la obtención del TC.



*Figura 3.9.- Toma de muestras para la elaboración de TC.*

En la Figura 3.10 se muestra las diferentes zonas de la Sierra Minera donde se llevó a cabo la toma de muestras.

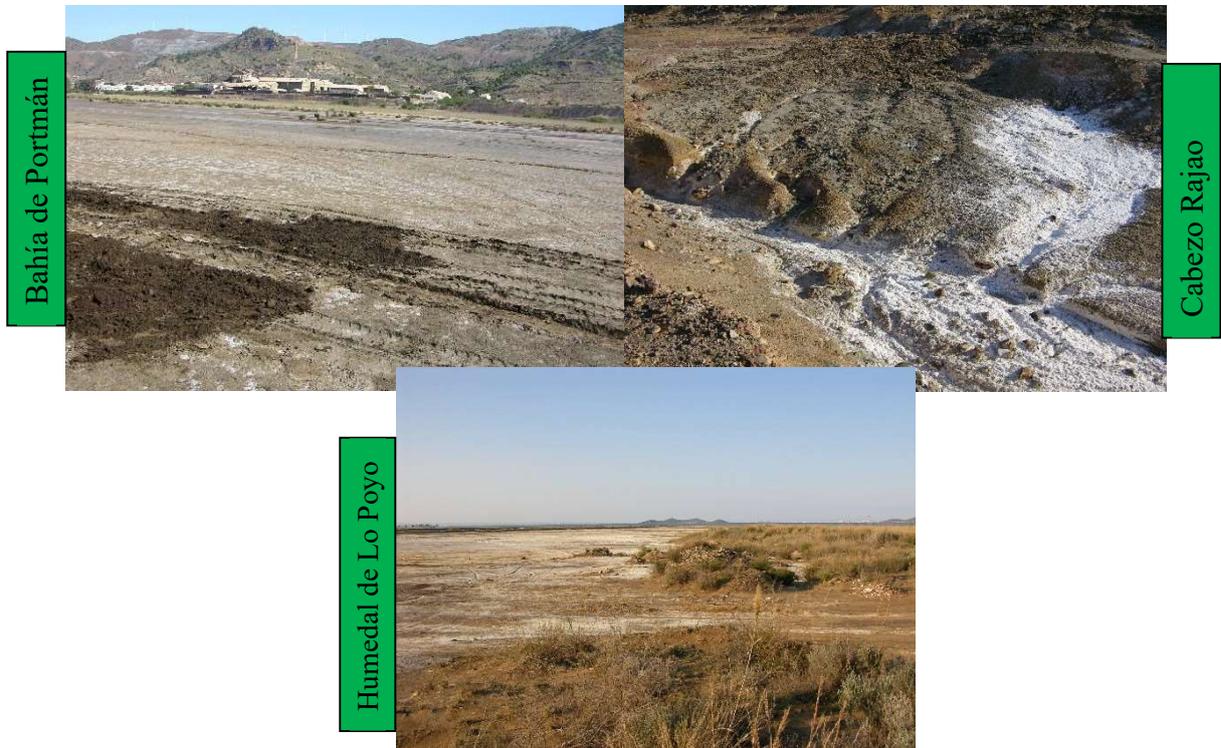


Figura 3.10.- Zonas de muestreo de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.

### **3.1.4.2.- Fabricación de Tecnosoles para uso agrícola.**

En este trabajo se fabricaron 3 tecnosoles a partir de los suelos T1 (tierra vegetal) y TC, los cuales fueron mezclados con los enmendantes seleccionados tal y como se resume a continuación:

- Tecnosol T2: 50%T1+50%TC
- Tecnosol T3: 75%T2+25% RCDs
- Tecnosol T4:75%T2+25% *filler* calizo

Para este experimento se usaron un total de 5 suelos: el suelo vegetal T1, el suelo contaminado TC y los tecnosoles T2, T3 y T4

### **3.1.5.- Diseño de cultivo.**

Para llevar a cabo este experimento, se colocaron 10 depósitos para la recogida de lixiviados, cada uno con una capacidad de 80 litros. Sobre cada depósito, se producía el vertido de los lixiviados generados por los 21 maceteros de poliestireno expandido (de dimensiones 1,100 x 240 x 220 mm y capacidad útil de 35 litros cada uno) dispuestos en 3 filas, los cuales fueron rellenos con los suelos ensayados. La experiencia fue desarrollada en un invernadero con placas de ventilación cenital y central y la cantidad total instalada fue de 10 unidades con 21 maceteros cada una.

Para llevar a cabo los ensayos, dos cultivos distintos con los cinco tipos de suelo diferentes fueron planteados inicialmente, constituyendo así las 10 unidades experimentales compuestas por los 21 maceteros que realizan el vertido en el mismo depósito. Los suelos tratados y usados para este experimento fueron:

- **TC** (suelo contaminado): 50% Lo Poyo + 25% Cabezo Rajao + 25% Portmán.
- **T1** (Suelo vegetal o suelo de referencia)
- **T2** (Tecnosol 1): 50% TC + 50% T1.
- **T3** (Tecnosol 2): 75% TC + 25% RCDs.
- **T4** (Tecnosol 3): 75% TC + 25% *filler* calizo.

Los distintos cultivos fueron ensayados en macetas bajo condiciones controladas dentro del invernadero utilizando un total de 21 macetas para cada cultivo, lo que permitió obtener un número de repeticiones suficiente.

Para la evaluación de la productividad de un suelo contaminado, es necesario tomar en consideración el distinto comportamiento que pueden tener los criterios de evaluación seleccionados debido a un conjunto de factores que provocan la reducción significativa en los resultados de cosecha de las diferentes especies. Entre estos factores encontramos: el tipo de técnicas de cultivo aplicadas, la selección de especies y variedades con adaptación a las características del suelo, la variabilidad que puede presentar la muestra de suelo seleccionada a la hora de hacer el diagnóstico de contaminación, las distintas condiciones de humedad en el perfil del suelo, la variabilidad de comportamientos en función de las clases de metales presentes o también la relación entre las concentraciones de metales en las distintas fases del desarrollo del cultivo (Martínez Raya, A., 1996).

Las condiciones del suelo se ven influenciadas de manera positiva o negativa por la técnica de cultivo empleada. De este modo, el uso de fertilizantes puede aumentar la concentración de algunas sales (como las de nitrato o potasio) y promover los procesos de intercambio que facilitan el lavado. La utilización de la fertirrigación como técnica de riego y el caudal aplicado influyen en el lavado, por lo que el equilibrio de la solución del suelo se ve afectado de manera significativa. Las condiciones de los niveles de contaminantes se ven altamente influenciadas por todos los trabajos de preparación del terreno, la dosis y localización de las semillas y la posterior actividad de escarda. Por ello, se puso especial atención en conseguir que estos factores de ensayo fueran iguales para no generar variabilidad.

#### **3.1.5.1.- Cultivos bajo invernadero. Plantación de cultivos de herbáceos en regadío.**

El criterio para la selección de las especies vegetales a cultivar en este experimento, fue elegir cultivos frecuentes en la Comarca del Campo de Cartagena. Las especies vegetales seleccionadas fueron:

- Familia de las Liliáceas: puerro variedad Nobel (*Allium ampeloprasum L. var. porrum*) y cebolla variedad Babosa (*Allium cepa L.*)
- Familia de las Amarantáceas: acelga (*Beta vulgaris L.*)
- Familia de las Asteráceas: lechuga tipo Baby var. Little Gem (*Lactuca sativa, L. var. Capitata*)
- Familia de las Brasicáceas: brócoli variedad Toro (*Brassica oleracea L. var. Itálica Plenck*)

Un semillero comercial suministró las plantas en cepellón con sustrato de vermiculita y turba. Los cultivos fueron desarrollados dentro del invernadero con fertirrigación, controlando así las variables climáticas.

Puesto que entre los objetivos de este proyecto se encuentra la extrapolación de los resultados obtenidos a la actividad agrícola de la zona, para la realización de estos cultivos se siguieron las prácticas agrícolas más comunes del Campo de Cartagena y las recomendaciones de Nuez et al., 1996.

- **Irrigación.** La técnica utilizada fue el riego localizado, que es el que más se usa en la zona y el que consume menos agua. El método FAO fue aplicado para la determinación de las dosis de riego en cada cultivo.
- **Fertilización.** Para la aplicación de fertilizantes se tuvo en cuenta lo recomendado por Guerrero (1990), así como, las características del suelo y los resultados de los ensayos con estos cultivos realizados en el CIFEA. El método utilizado fue el de la fertirrigación, por ser el más efectivo (Cadahia, 1989). Se utilizó estiércol fermentado de fondo y se seleccionaron los abonos de uso común en la región.
- **Control de plagas.** En las plantaciones de la Comarca, las técnicas de "control integrado" ofrecían los mejores resultados, por lo que se controlaron algunas plagas mediante lucha biológica y química, además de evitar el uso de fitosanitarios, que eran usados comúnmente por los agricultores de la Región.

Los **cultivos se realizaron en tres fases**. En cada una de ellas, se realizaron 2 cultivos distintos en 2 unidades de ensayo independientes.

En concreto, cada unidad de ensayo, como se describió anteriormente, está formada por 5 tratamientos con suelos diferentes en maceteros y cada tratamiento consta de 21 maceteros y un volumen de 32 litros de suelos (35 litros de volumen útil menos el espacio que no se llena del macetero). Por lo tanto, el volumen de tierra ensayado en cada tratamiento es de 672 litros.

Estas 3 fases se describen a continuación:

- **1º FASE DE CULTIVOS.**

La primera fase se realizó con 2 unidades de ensayo independientes para 2 cultivos diferentes, en concreto, cebolla y lechuga "Baby". Siendo cultivados en los 5 tipos de suelos ensayados (T1, T2, T3, T4 y TC).

➤ **Lechuga "Baby"** (variedad *Little gem*)

Se trata del primer cultivo tipo hortícola ensayado. Fue realizado con una densidad comercial de 12 a 14 plantas/m<sup>2</sup> (obtenida en los 21 maceteros de cada uno de los cinco tratamientos, con 4 plantas por macetero). Se obtuvo una densidad de plantación total de 12 plantas/m<sup>2</sup>, lo que resultó en un total de 84 plantas por tratamiento.

Al principio del ensayo, cuando las plantas aún se consideraban jóvenes, se observó un retraso vegetativo, principalmente en el tratamiento TC y menos acusado en los suelos enmendados T4 y T2. Sin embargo, como era de esperar, las plantas que mostraron un mayor vigor fueron las que se desarrollaron en el suelo en T1 (Figura 3.11).

En ninguno de los cinco tratamientos se consiguió obtener una planta de lechuga comercial (en todos, se espigaron debido a las altas temperaturas del invernadero). Para el suelo TC, dado que las plántulas no se desarrollaron o morían antes de que las plantas de otras clases de suelo llegaran a la primera etapa de crecimiento, se obtuvieron muestras representativas en la fase inicial de crecimiento.



*Figura 3.11.- Lechugas que llegaron a desarrollarse al final del cultivo para cada tratamiento: 1 = T1, 2= T2, 3=T3 y 4= T4.*

➤ **Cebolla**

La cebolla variedad "Babosa" fue el primer cultivo realizado en esta unidad de ensayo. Se cultivó con una densidad de plantación de 12 plantas/m<sup>2</sup>, densidad inferior a la comercial (24 plantas/m<sup>2</sup>) para que la falta de espacio no limitara el engrosamiento del bulbo. De esta forma, se obtuvieron 4 plantas en cada uno de los 21 maceteros para cada uno de los cinco tratamientos, lo que resultó en un total de 84 plantas por tratamiento.

La experiencia mostró diferencias de producción grandes entre los tratamientos. Éstas fueron muy significativas entre el suelo vegetal (T1), que tuvo un buen desarrollo del bulbo, y los suelos enmendados T2, T3 y T4, cuyo tamaño del bulbo era la mitad. En el caso del suelo T4 la falta de consistencia es la que hizo que el bulbo no se desarrollara (Figura 3.13). Para los suelos T2 y T3 el bulbo no se desarrolló probablemente por el alto contenido de ETPs y por tratarse de un suelo arcilloso, que impide el engrosamiento del bulbo. En el suelo TC, el bulbo no se desarrolló en ninguna de las etapas de crecimiento y, como resultado, no se recolectaron muestras representativas para este tipo de suelo. En la Figura 3.13 se muestran las plantas de cebolla.



Figura 3.12.- Comparativa de los tamaños de las cebollas obtenidas. 1 = T1 prácticamente el doble que 2 = T2, 3 = T3 y 4 = T4 de tamaño parecido.

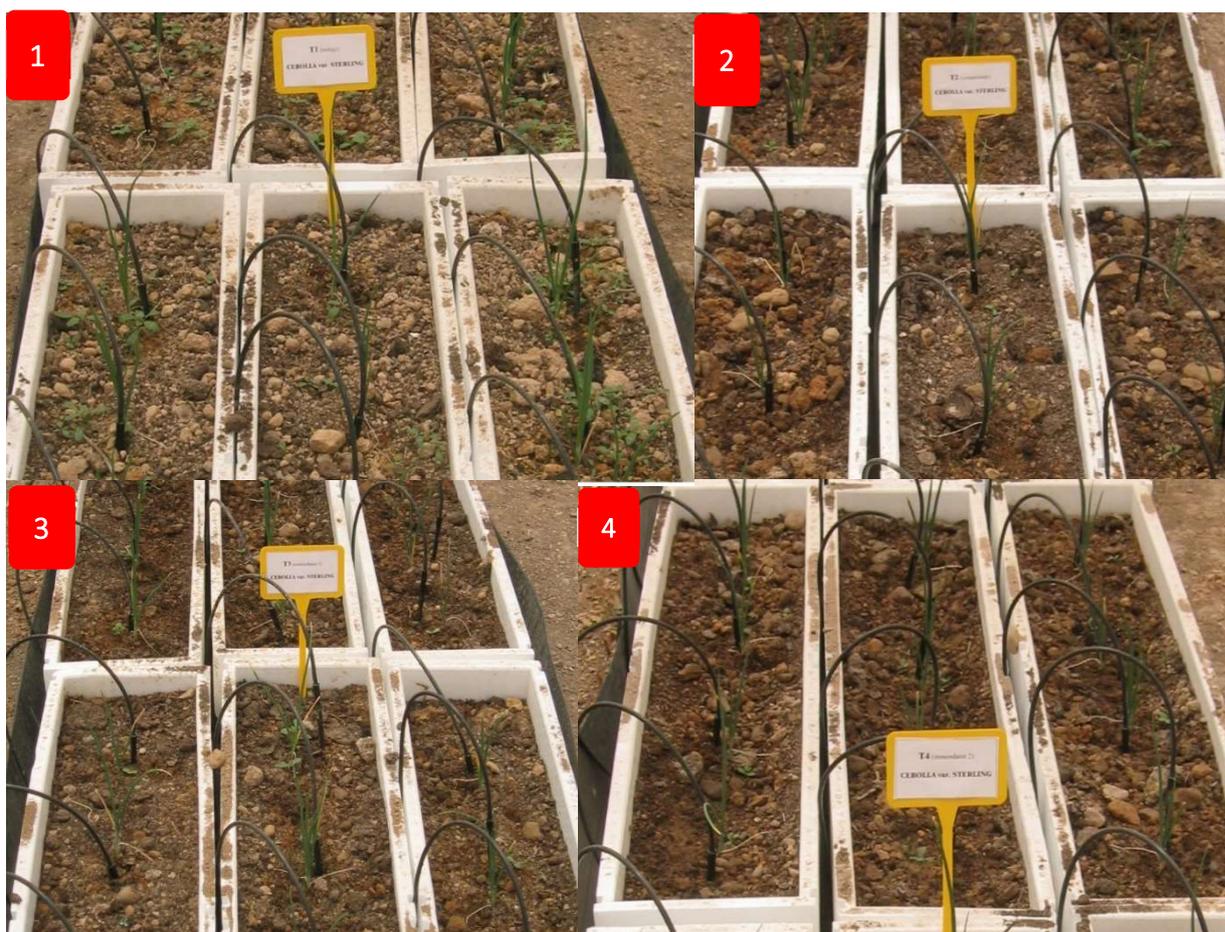


Figura 3.13.- Plantas de cebolla 1 =T1, 2= T2, 3=T3 y 4= T4.

## - 2º FASE DE CULTIVOS

En la segunda fase de cultivos el ensayo se continuó con otros dos cultivos: puerro “Nobel” y brócoli “Partenón”. Siendo cultivados en los 5 tipos de suelos ensayados (T1, T2, T3, T4 y TC).

### ➤ Brócoli

El cultivo estudiado en esta unidad de ensayo fue el brócoli (variedad “Partenón”). Fue realizado con una densidad comercial de 12 plantas/m<sup>2</sup> (obtenida en los 21 maceteros de cada uno de los cinco tratamientos, con 4 plantas por macetero). Se obtuvo una densidad de plantación total de 12 plantas/m<sup>2</sup>, lo que resultó en un total de 84 plantas por tratamiento.

A nivel general, no hubo diferencias vegetativas significativas entre los diferentes tratamientos durante el desarrollo del cultivo. Con la excepción del suelo tipo TC, en el que no pudo desarrollarse significativamente y del que, por tanto, no hay muestras representativas disponibles. Por otro lado, se observó que las pellas del T1 se adelantaron en comparación con el resto de tratamientos (Figura 3.14).



*Figura 3.14.- Cultivo de brócoli Suelo vegetal (T1).*

➤ **Puerro**

El puerro (variedad “Nobel”) fue el segundo cultivo realizado en esta unidad de ensayo. La plantación se hizo con una densidad comercial de 9 plantas/m<sup>2</sup> (obtenida en los 21 maceteros de cada uno de los cinco tratamientos, con 3 plantas por macetero), lo que resultó en un total de 63 plantas por tratamiento.

Además, cinco paneles de trampeo fueron instalados en el invernadero para el control de plagas.

El puerro cultivado se desarrolló bien en los suelos T1, T2, T3 y T4 debido a su gran rusticidad (Figura 3.15). Sin embargo, en el suelo TC, apenas pudo crecer por lo que no se logró obtener muestras representativas de plantas para este tipo de suelo.



*Figura 3.15.- Detalle del cultivo de puerro en su última etapa.*

- **3° FASE DE CULTIVOS**

En esta fase, el ensayo se siguió con las dos unidades de cultivo, continuándose con otros dos cultivos: acelga y salicornia: El ensayo se continuó con otros dos cultivos: puerro “Nobel” y brócoli “Partenón”. Siendo cultivados en los 5 tipos de suelos ensayados (T1, T2, T3, T4 y TC).

➤ **Acelga**

La plantación del cultivo de acelga se realizó con una densidad comercial de 9 plantas/m<sup>2</sup> (a partir de los 21 maceteros de cada uno de los 5 tratamientos, con 3 plantas por macetero), resultando un total de 63 plantas por tratamiento. Para el seguimiento de plagas, fueron instalados en el invernadero 5 paneles de trampeo.

La acelga tuvo un desarrollo y producción óptima en el suelo vegetal (T1) y los 3 suelos enmendados (T2, T3 y T4), debido a su gran capacidad de adaptación a diferentes tipos de suelo y a su gran rusticidad. En TC, existe una notable diferencia con respecto a los demás tipos de suelo, pese a que fue capaz de vegetar y producir algunos ejemplares.

➤ **Salicornia**

Para la salicornia, se realizó un cultivo con una densidad de plantación de 12 plantas/m<sup>2</sup> (a partir de los 21 maceteros de cada uno de los 5 tratamientos con 4 plantas por macetero, dando lugar a 84 plantas por cada tratamiento).

El crecimiento y desarrollo del cultivo de salicornia fue óptimo para los 4 suelos, como puede verse en la Figura 3.16.



*Figura 3.16.- Cultivo de salicornia 1 =T1, 2= T2, 3=T3 y 4= T4.*

En el suelo contaminado (TC) los cultivos de salicornia no consiguieron desarrollo alguno. La Figura 3.17 muestra un macetero de suelo TC con cultivo de salicornia, donde se aprecia que las plantas no pudieron desarrollarse.



*Figura 3.17.- Cultivo de salicornia en suelo contaminado (TC).*

### **3.1.5.2.- Diseño de muestreo.**

Intentando representar espacialmente la totalidad de la unidad de ensayo, las plantas se muestrearon al azar. Las plantas se llevaban al laboratorio después de ser recogidas, donde se conservaba la rizosfera (la porción de suelo que se había adherido a la raíz) y se dejaban secar para ser caracterizadas. Primero se lavaban de manera concienzuda con agua de la red para eliminar posibles restos de tierra, y luego se utilizaba agua ultrapura. Tras ser secadas al aire, eran introducidas en bolsas de plástico perfectamente etiquetadas para ser congeladas y, más tarde, liofilizadas.

Las **plantas** se muestrearon al azar, pero siempre intentando que representaran, a nivel espacial, la unidad de ensayo en su totalidad. Después de recogerlas, se llevaban al laboratorio, donde se conservaba la rizosfera (la porción de suelo que se había adherido a la raíz) y se dejaban secar para ser caracterizadas con posterioridad. Primero se lavaban

de manera concienzuda con agua de la red para eliminar posibles restos de tierra, y luego se utilizaba agua ultrapura. Tras ser secadas al aire, eran introducidas en bolsas de plástico perfectamente etiquetadas para ser congeladas y, más tarde, liofilizadas.

Las muestras de **rizosfera** obtenidas fueron extendidas en bandejas y se expusieron al aire libre para que se secaran. Seguidamente, fueron tamizadas con distintos tamices en función del tamaño de partícula requerido por el método analítico que fuera a serle aplicado.

Tal y como se muestra en la Figura 3.18, los **lixiviados** fueron recogidos en unos depósitos específicamente diseñados y situados en uno de los extremos de cada subunidad de ensayo y para cada uno de los cinco tipos de suelo. A partir de éstos, se obtenía una alícuota en un recipiente cerrado herméticamente, que era conservado en frío hasta su análisis.



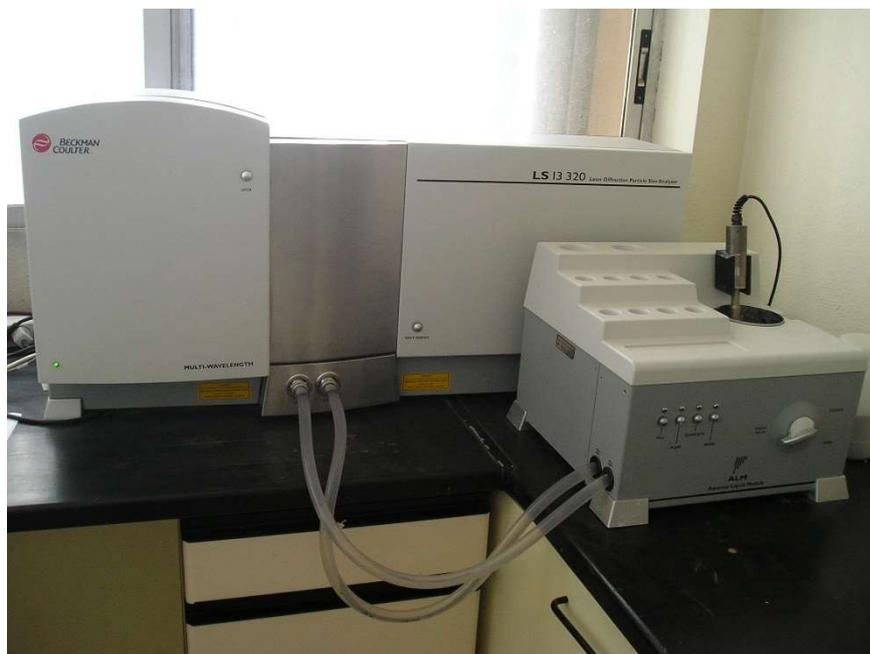
*Figura 3.18.- Detalle de la recogida de lixiviados.*

### **3.2.- METODOLOGÍA DE LABORATORIO.**

Para los análisis realizados en laboratorio se aplicó la metodología e instrumentación que se describe a continuación:

#### **3.2.1.- Análisis granulométrico.**

La determinación de la textura granulométrica fue realizada con el equipo LS 13320 que se muestra en la Figura 3.19. El funcionamiento de este modelo LS 13 320 de Beckman Coulter se basa en los principios de dispersión de la luz, proporcionando un rango de tamaño de partícula de 0.04 a 2000  $\mu\text{m}$ .



*Figura 3.19.- LS 13320 Beckman Coulter (“analyzer de tamaño de partículas”).*

El material fue debidamente homogeneizado al llevar a cabo la dispersión de la muestra, usando un diluyente no reactivo como es el caso del calgón.

Los porcentajes de tamaño de partículas obtenidos fueron desde las fracciones más gruesas de arena (50-100, 100-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 micras, limo grueso (20-50 micras  $\phi$ ); limo fino (2-20 micras  $\phi$ ); arcilla ( $\phi < 2$  micras).

### **3.2.2.- Materia orgánica, pH, C.E, CaCO<sub>3</sub>.**

Los suelos estudiados fueron secados y tamizados con el objeto de segregar las gravas de fracción fina (< 2 mm). Para llevar a cabo la caracterización de los suelos, lo más completa posible, se realizaron las siguientes determinaciones analíticas en la fracción tierra fina:

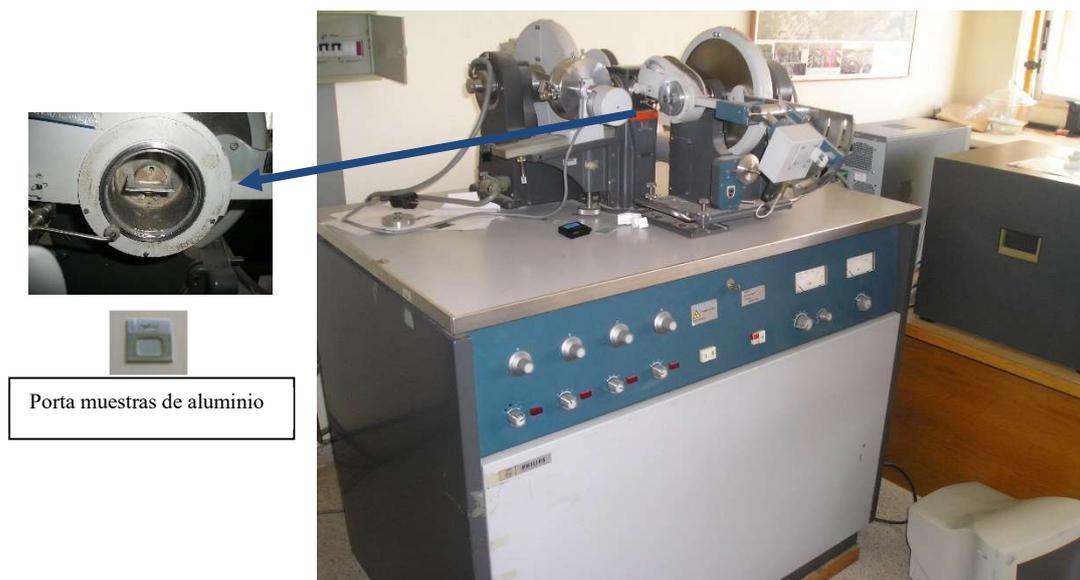
- ❖ Materia orgánica. Se siguió el método de Anne (1945), modificado por Duchafour (1970) para calcular el contenido en carbono orgánico. El contenido de materia orgánica se calculó multiplicando el valor obtenido de carbono orgánico por el factor 1.72 y el resultado se expresó en porcentaje (%). El método se adaptó a la Norma NF X 31-109 de 1969.
- ❖ Valores de pH y Eh según Método de Peech (1965), realizando la medida en suspensión 1:1 de suelo en agua y KCl 1M.
- ❖ La conductividad eléctrica (CE) (mS cm<sup>-1</sup>), se midió en la suspensión 1:1 de suelo en agua.
- ❖ El carbonato cálcico total o equivalente se ha determinado siguiendo el método volumétrico del calcímetro de Bernard, que fue calibrado previamente frente a CO<sub>3</sub>Na<sup>2</sup> RA. Esto se realizó partiendo del peso adecuado de tierra fina, según su contenido en carbonatos. Los resultados se refieren a g kg<sup>-1</sup> de suelo.

### **3.2.3.- Análisis mineralógico.**

La composición mineralógica de los suelos se determinó en las muestras molidas y sin tratar de la fracción fina (< de 2 mm) mediante la Difracción de Rayos X (DRX).

Se empleó un espectrómetro Philips Difractómetro de RX Philips PW3040 (Figura 3.20) con rendija de ventana 1°, contador proporcional y filtro de níquel. Se realizó de forma semicuantitativa trabajando en reflexión Cu- K $\alpha$ , a una velocidad de 2°/min y ventana automática.

El programa utilizado para la interpretación de los diagramas fue X Powder v.2018 PRO (Martín Ramos, D., 2004) vinculado a la base de datos cristalográfica PDF-2 (ICDD®), comparando los picos del diagrama con los del mineral de interés en la base de datos del programa. La determinación cuantitativa de minerales usando este procedimiento, tiene un límite de sensibilidad de un 5% del peso total de una muestra, por lo que los resultados son usados como semicuantitativos.



*Figura 3.20.- Equipo de Difracción de Rayos X.*

### **3.2.4.- Determinación de Elementos Potencialmente Tóxicos.**

#### **3.2.4.1.- Determinación de fracción movilizable de Elementos Potencialmente Tóxicos.**

Para llevar a cabo la evaluación de la movilidad de los metales pesados y elementos traza del suelo, se realizaron varias extracciones simples en las alícuotas de suelo que simulaban diferentes situaciones medioambientales.

##### **✚ Movilidad Natural: Lluvia. Extraíbles con agua (1:5) solubles.**

Produce el lavado de las fases más solubles y prácticamente no va a producir alteración de la mineralógica. Se determinó el contenido de EPTs en los extractos obtenidos al filtrar la suspensión de relación suelo: agua (1:5). La concentración de

elemento traza soluble en este medio es representativa de la fracción soluble y más fácilmente movilizable del elemento traza en el suelo.

#### **Movilidad en plantas: Extraíbles con DTPA.**

Se siguió el método desarrollado por Lindsay y Norvell (1978) para determinar la fracción asimilable por las plantas. Se empleó una disolución extractante 0.05 N en DTPA; 0.01 N en  $\text{CaCl}_2$  y 0.1 M en trietanolamina, que es empleada como reguladora a  $\text{pH}=7.3$ . Se pesaron 5 gramos de muestra, se añadieron 10 ml de la disolución extractante y se agitó durante dos horas en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos, se separó el líquido del residuo y se guardó el sobrenadante en un recipiente de plástico para su posterior determinación de elementos.

#### **Movilidad potencial: Extraíbles con HCl.**

Con la utilización de este reactivo se produce un ataque fuerte de las fases carbonatadas. Se pesó 1 gramo de muestra, se añadieron 25 o 50 ml (dependiendo del contenido en carbonatos presentes en la muestra) de la disolución extractante (HCl 0.5M) y se agitó durante 30 minutos en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos, se separó el líquido del residuo y se guardó el sobrenadante en un recipiente de plástico para su posterior determinación de elementos.

#### **Movilidad potencial: medio oxidante.**

Esta extracción es la tercera etapa de la extracción secuencial desarrollada por el BCR (Community Bureau of Reference) para la especiación de elementos traza en suelos y sedimentos (Sutherland & Tack, 2002). A 1 g de muestra se le añadieron 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH}$  2-3) y se mantuvo a temperatura ambiente durante una hora, tras la cual la digestión continuó en un baño a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que el volumen quedó reducido a unos pocos mililitros. Se volvieron a añadir 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH}$  2-3) y se repitió el procedimiento anterior. Posteriormente se adicionaron 50 ml de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1 M ( $\text{pH}$  2) y se agitó durante 16 h a  $22 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos, se separó el líquido del residuo y se guardó el sobrenadante en un recipiente de plástico para su posterior determinación de elementos.

#### **Movilidad potencial: medio complejante-reductor**

Este método, desarrollado por Mehra & Jackson (1960), permite extraer los óxidos de hierro libres y, por tanto, los elementos asociados a ellos. Sílice y alúmina son también extraídos y pueden, por tanto, ser determinados. Se pesó aproximadamente 1 g de muestra y se adicionaron 40 ml de citrato-ditionito 0.3M (agente quelatante para las formas ferrosa y férrica del hierro) y 5 ml de NaHCO<sub>3</sub> 1N (que actúa como tampón). Se calentó la suspensión a 80 °C en un baño de agua y se añadió 1 g de ditionito sódico (agente reductor); se agitó la suspensión constantemente durante un minuto y de vez en cuando durante un total de 15 minutos. Posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos, se separó el líquido del residuo y se guardó el sobrenadante en un recipiente de plástico para su posterior determinación de elementos.

#### **3.2.4.2.- Determinación de concentración total de Elementos Potencialmente Tóxicos.**

El contenido total de EPTs fue determinado en diferentes partes de los vegetales cultivados (hoja, raíz, tallo), así como rizosferas y suelos (< 2mm).

Para la determinación del contenido total de elementos de las muestras de suelos/sedimentos se llevó a cabo primeramente la digestión de las muestras, usando un microondas a alta presión y sin temperatura (Milestone ETHOS PLUS). Se pesaron 100 mg de muestra, molida previamente en molino de bolas, se introdujeron en tubos de teflón y se adicionaron 5 ml de ácido fluorhídrico concentrado, 2 ml de ácido nítrico concentrado y 5 ml de H<sub>2</sub>O milliQ. Los tubos de teflón se introdujeron en el microondas y se procesaron mediante digestión durante un periodo de 19 minutos. Una vez procesada la muestra se llevó a un volumen de 50 ml y se guardaron en refrigeración hasta su análisis.

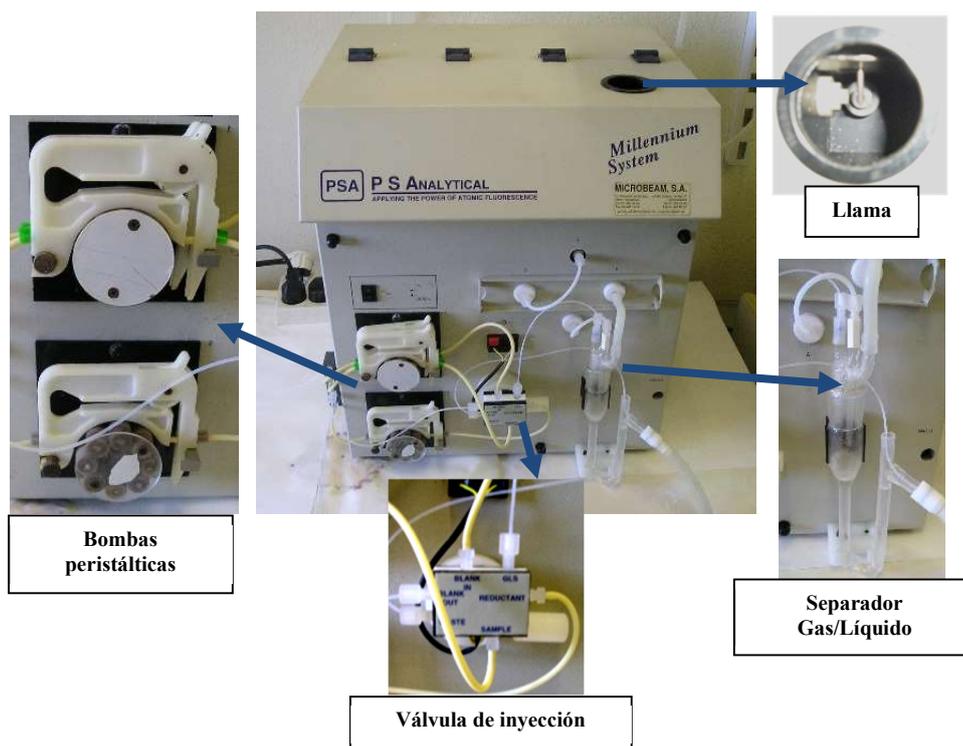
Las muestras vegetales, tras ser recolectadas, se lavaron con agua ultrapura y se separaron las raíces de la fracción aérea para ser liofilizadas. Los contenidos totales de elementos en el material vegetal fueron determinados mediante una digestión previa de las muestras en microondas Milestone ETHOS PLUS a alta presión. Una vez liofilizado el material, 200 mg de tejido vegetal se introdujeron en tubos de teflón y se añadieron 3 ml de agua ultrapura, 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado y 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Los tubos de teflón se colocaron en microondas y se procesaron mediante digestión igual que la

descrita para las muestras de suelo. Tras la digestión, las muestras se llevaron a 50 ml y se almacenaron hasta su estudio.

Para analizar el contenido total de EPTs se siguieron los protocolos QA/QC (Quevauviller, 2002), empleando distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325 y SRM 1515 Apple leaves.

### **Instrumentación utilizada para la determinación de Elementos Potencialmente Tóxicos:**

- **ARSÉNICO:** La evaluación se realizó usando fluorescencia atómica, con un equipo no dispersivo PSA Millenium Excalibur que se muestra en Figura 3.21.



*Figura 3.21.- PSA Millenium Excalibur.*

- **HIERRO, ZINC, PLOMO, COBRE, CADMIO.** Para la determinación de estos elementos se trabajó con un CONTRA AA700 espectrómetro de absorción atómica alta resolución- fuente continua para la tecnología de llama y en tubo de grafito (Figura 3.22). Se basa en la absorción de una radiación primaria a través de los átomos en estado base. Dispone de una lámpara de xenón de arco corto como emisor continuo. La corrección de fondo automática y simultánea con integración de píxel de corrección permite corregir inmediatamente la desviación de la lámpara y todos los efectos de banda ancha en los espectros.



*Figura 3.22.- Contra AA700: Espectrómetro de absorción atómica en llama.*

### **3.3.- EVALUACIÓN DE LA BIOCONCENTRACIÓN Y TRANSFERENCIA DE LOS EPT<sub>s</sub> EN LAS PLANTAS.**

Para estudiar la transferencia de EPTs a las raíces de las plantas cultivadas y también la posible traslocación a sus partes aéreas se utilizaron los factores de bioconcentración (FBC) y el de transferencia (TF) respectivamente. El FBC representa la capacidad que tiene una planta para concentrar un elemento en su raíz, en relación a la concentración que presenta el suelo sobre el que se desarrolla (=concentración ETP raíz /concentración de EPT en suelo).

El FT permite determinar la capacidad que presenta una especie vegetal de transferir los elementos desde su raíz a las partes verdes o comestibles (=concentración ETP hoja /concentración de EPT en raíz).

### **3.4.- CÁLCULO DEL LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.**

El Límite de Cuantificación se determinó para cada medida a partir del límite de detección conforme se detalla a continuación:

$$L_c = \frac{L_d * V}{m}$$

Donde  $L_c$  es el límite de cuantificación;  $L_d$  el límite de detección de la medida;  $V$  volumen en litros de disolución y  $m$  el peso en gramos de muestra que se realiza en la extracción o digestión de la muestra. Los valores determinados fueron: As:  $L_c = 0.005$  mg/kg; Cd:  $L_c = 0.05$  mg/kg; Pb:  $L_c = 0.01$  mg/kg

### **3.5.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO.**

En este trabajo se usó IBM SPSS Statistics V-20, como programa informático, para llevar a cabo el análisis estadístico y el descriptivo de los datos (valores mínimos, máximos, medianas, medias, desviaciones típicas).

Se realizó un estudio de reducción de factores aplicando el método de análisis de componentes principales que considera la varianza total y estima aquellos factores que contienen proporciones bajas de la varianza única y, en algunos casos, la varianza de error. En los estudios como el realizado en este trabajo, donde el principal propósito se centra en la predicción o evaluación del mínimo número de factores necesarios para justificar la porción máxima de varianza representada en la serie de variables original, esta metodología se considera muy idónea. Para obtener un patrón de factores más sencillo y en principio más significativo, se llevó a cabo una rotación de factores para redistribuir la varianza de los primeros factores a los últimos. El método de rotación utilizado fue Normalización Varimax con Kaiser. Esta selección permite interpretar las correlaciones variables-factor, de forma más sencilla, que estarán más claramente asociados cuanto más se acerque a +1 (asociación positiva variable-factor) o a -1 (asociación negativa variable-factor) (Martínez López, S., 2010).

También se obtuvieron los ANOVA correspondientes a los diferentes cultivos ensayados para ver el grado de significación del tipo de suelo empleado en la experiencia

y el nivel de significación de las diferentes variables consideradas (contenidos en ETPs en rizosfera y planta).

Además, se realizaron diferentes ensayos de regresión lineal para algunas variables seleccionadas con el objeto de establecer algunas modelizaciones y detectar posibles sinergias o antagonismos entre las variables estudiadas.

Por último, también se utilizó el programa Minitab® 17.1.0 para la realización de gráficas y obtención de valores estadísticos.

### **3.6.- ANÁLISIS DE RIESGOS CUANTITATIVO.**

Según el “*REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados*”, **“un suelo será declarado como contaminado cuando se determinen riesgos inaceptables para la protección de la salud humana o, en su caso, de los ecosistemas, debido a la presencia en este de alguna de las sustancias contaminantes recogidas en los anexos V y VI o de cualquier otro contaminante químico”**.

Por lo tanto, según determina la legislación actual, incluida la “Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular”, para dar respuesta a la problemática que representa un emplazamiento con suelo potencialmente contaminado, es necesario realizar un cálculo/estimación del riesgo que supone para la salud y/o los ecosistemas el emplazamiento objeto de estudio. Ello supone realizar una exhaustiva caracterización y evaluación del riesgo para el escenario actual y futuro que se pretenda realizar en la zona objeto de estudio. Asimismo, implica, por una parte, utilizar procedimientos de evaluación apropiados e identificados por organizaciones como la OCDE (“Organización para la cooperación y el desarrollo económicos”), EPA (“Agencia de Protección Ambiental”), etc... y por otra, que se ajusten a la situación ambiental en la que surge el problema.

Una evaluación de análisis de riesgos proporciona, a partir de la estimación cuantitativa o cualitativa de los riesgos que la presencia de un suelo contaminado comporta a los objetos protegidos, la información y útiles necesarios para la evaluación de la probabilidad de los efectos identificados, en base a criterios tanto sociales (niveles de protección admitidos o exigidos) como económicos y tecnológicos. Dicho proceso de evaluación ha de servir de base para la toma de decisiones sobre la aceptabilidad del Riesgo y las medidas a adoptar (IHOBE, 2008).

El Análisis de Riesgos contemplado en este trabajo se ha realizado de acuerdo a lo establecido en el anexo VIII del Real Decreto 9/2005 y utilizando los parámetros contenidos según los escenarios propuestos a estudiar.

Además de los contenidos mínimos contemplados en el Real Decreto 9/2005, se han incluido los recogidos en el Anexo V de la INSTRUCCIÓN TÉCNICA EN

MATERIA DE PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DEL SUELO. I.T.DGMA-SPYEA-SC.

La Valoración de riesgos se ha realizado para todos los contaminantes que suponen un riesgo potencial para los receptores, y para diferentes escenarios según el uso posible de los suelos. En dicha valoración, se emplearon valores de los parámetros de entrada altamente conservadores, representativos del caso más desfavorable, de modo que se considera que los resultados garantizan la protección de la salud de los potenciales receptores considerados.

En este trabajo se llevó a cabo una evaluación toxicológica (se identificaron los posibles escenarios, se identificaron los posibles receptores, así como las posibles vías de exposición), una evaluación de la exposición (cálculo de la dosis de exposición por ingesta oral, cálculo de la concentración de exposición por inhalación, cálculo de la dosis de exposición por contacto dérmico), caracterización del Riesgo/Peligro (caracterización del riesgo para los contaminantes cancerígenos, caracterización del peligro para los contaminantes no cancerígenos).

La relación dosis-respuesta muestra la correspondencia entre la cantidad de tóxico y la magnitud del efecto, siendo determinada en la etapa de evaluación toxicológica. En este trabajo también se realizaron estudios de toxicidad para las tres vías de exposición posibles: oral, inhalación y cutánea.

Para determinar la relación dosis-respuesta se realiza una valoración cuantitativa de los ensayos de toxicidad, siendo diferente si se trata de sustancia cancerígenas o no cancerígenas:

- ✓ Contaminantes no cancerígenos: “en estos casos se considera que existe un valor umbral de exposición por debajo del cual no existe probabilidad de riesgo para la salud humana. Este nivel de exposición se calcula para cada ruta de exposición y el límite se estima para un día, siendo el resultado expresado promediado para una vida para obtener la dosis crónica. A este valor se le denomina "dosis de referencia" (RfD)”.
- ✓ Contaminantes cancerígenos: “se asume que cualquier nivel de exposición lleva consigo una probabilidad de desarrollar un cáncer. La valoración se realiza a través del “factor de pendiente” (SF) o "factor de potencia de

cáncer", que advierte del incremento en la probabilidad de desarrollar un cáncer, a lo largo de una vida, por exposición crónica a una dosis unitaria del contaminante. La probabilidad de sufrir cáncer se obtiene multiplicando SF por la dosis diaria de exposición crónica”.

“Los valores toxicológicos RfD y SF para la ingesta oral, la inhalación y contacto dérmico de los Elementos Potencialmente Tóxicos”, se presentan en la Tabla 3.1. Estos datos han sido extraídos de diversas bases de datos tal y como se referencia en la tabla.

Tabla 3.1.- Tabla resumen de la información toxicológica de EPTs.

Elemento Químico	Datos de toxicidad no cancerígena						Datos de toxicidad cancerígena				
	RfD Oral (mg/kg.día)		RfD IUR Inhalación (mg/m <sup>3</sup> )		RfD Dérmica (mg/kg.día)		SF Oral (mg/kg.día)		SF Inhalación (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>		SF Dérmica (mg/kg.día)
<b>Pb</b>	0,00357	OMS-RIVM	0,012	(*)	0,0035	(*)	0,0085	Cal EPA	0,000012	Cal Epa	0,0085
<b>Zn</b>	0,3	EPA	1,05	(*)	0,06	(*)	-	-	-	-	-
<b>Cd</b>	0,001	EPA	0,00001	ATSDR	0,001		0,06		0,0018	EPA	-
<b>Cu</b>	0,04	HEAST	0,14	(*)	0,04	(*)	-	-	-	-	-
<b>As</b>	0,0003	EPA	0,001	RIVM	0,0003	(*)	1,5	EPA	0,0043	EPA	1,5

(\*) Las constantes no cancerígenas, ante la ausencia de datos oficiales, se establecen por extrapolación ruta-ruta de acuerdo al procedimiento EPA.  
 Guía suelos contaminados 2017 Junta de Andalucía.  
 RIVM (Holanda). Ministerio de medio ambiente de Holanda.  
 (USA). Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Superfund.  
 (USA). Health Effects Assessment Summary Tables.  
 Agencia para el control de las sustancias químicas de Estados Unidos.  
 (California). Agencia de protección del medio ambiente del Estado de California  
 IRIS. Integrated Risk Information System

Para la evaluación de la exposición se emplearán valores de los parámetros de entrada altamente conservadores, representativos del caso más desfavorable, de modo que se considera que los resultados garantizan la protección de la salud de los potenciales receptores considerados, (sobrestimando el riesgo tal y como pone de manifiesto la publicación realizada por Martínez Sánchez et al., 2013).

### **Caracterización del Riesgo/ Peligro**

En esta etapa se caracteriza el riesgo o peligro. Esta cuantificación será la base para la toma de decisiones en el proyecto de descontaminación y adecuación de los suelos de la parcela estudiados en esta investigación

En la etapa final se integran los hallazgos de las dos etapas anteriores (“información toxicológica de los contaminantes presentes y valoración estimada de la dosis de exposición para cada una de las vías”), para determinar, de manera cuantitativa el riesgo que supone la situación evaluada.

Es necesario tener en cuenta, que para esta caracterización del riesgo se han utilizado las variables más conservadoras, de forma que el riesgo caracterizado es el mayor riesgo existente, de tal manera que incluso se haya podido sobreestimar el valor final.

### **Caracterización del riesgo para los contaminantes cancerígenos.**

En esta etapa se caracteriza el Riesgo, definido como “la probabilidad incremental de desarrollar un cáncer a lo largo de una vida”. Para el cálculo de la caracterización del riesgo por contaminantes cancerígenos se utiliza la ecuación del Riesgo que se muestra a continuación:

$$\text{Riesgo} = \text{CDI} \times \text{SF}$$

“CDI: dosis diaria de exposición crónica (mg/kg.día) y SF: factor de potencia cancerígena o factor de pendiente (mg/kg.día)”. (Tabla 3.1.- Resumen de la información toxicológica de los elementos potencialmente tóxicos).

En función del Riesgo:

- **Riesgo > 10<sup>-5</sup>**, se considera que existe un riesgo para la salud **inaceptable** y habrá que tomar medidas paliativas.
- **Riesgo < 10<sup>-5</sup>**, el riesgo es **aceptable**.

En la actualidad solamente está clasificado como elemento cancerígeno el arsénico. El plomo y el cadmio se consideran posibles cancerígenos, en este trabajo se han considerado para el cálculo de la dosis de absorción por inhalación e ingesta del suelo, por tener establecido el factor de pendiente (SF), así como Pb para el cálculo de la dosis de absorción por contacto dérmico.

### **Caracterización del peligro para los contaminantes no cancerígenos.**

En esta etapa se caracteriza el Peligro por contaminantes no cancerígenos. El índice de peligro (HI) relaciona la dosis de exposición, con la dosis de referencia para la ruta de exposición y el período de exposición correspondiente. La caracterización del peligro se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$HI = \frac{CDI}{RfD}$$

“CDI: dosis diaria de exposición (mg/kg.día) y RfD: Dosis de Referencia (mg/kg.día). (Tabla 3.1.- Resumen de la información toxicológica de EPTs)”.

En función del Peligro:

- **HI > 1**, se considera que existe un riesgo para la salud **inaceptable** y habrá que tomar medidas paliativas.
- **HI < 1**, el riesgo es **aceptable**.

En este trabajo se realiza la evaluación del riesgo para la salud humana que representan los tecnosoles fabricados y estudiados en este trabajo. Por otro lado, también se evalúa el riesgo que representaría el consumo de las especies vegetales cultivadas en estos suelos tanto en el ser humano como en una especie de mamífero como es el jabalí (*Sus scrofa*), aplicando la metodología que se detalla a continuación en este capítulo.

#### **3.6.1. Análisis de Riesgos Cuantitativo para la Salud Pública. Tecnosoles.**

Para este trabajo de investigación se han establecido siete posibles escenarios, para el uso de los suelos estudiados. Son escenarios con los usos posibles que pueden darse en las zonas estudiadas afectadas por actividades mineras pasadas. De esta forma, se estudia el riesgo y peligro que supondrían estos usos y también, poder así evaluar la eficacia de los tecnosoles fabricados en este trabajo. Los siete posibles escenarios se han estudiado para la exposición que suponen las tres principales vías de exposición:

### Cálculo de la dosis de Exposición por Ingesta Oral.

La ruta de exposición a contaminantes ambientales, mediante la ingestión de partículas de suelo o polvo se considera transcendental para estos estudios. Esta vía de exposición, se considera de mayor probabilidad de ocurrencia dado que está ligada la ingestión accidental de suelo, por lo que se estima así la principal vía de exposición en los estudios de análisis de riesgos de suelos potencialmente contaminados. Para su cálculo se utilizó la siguiente ecuación y los escenarios que se describen a continuación:

$$CDI_{Ing} \frac{mg}{kg \cdot día} = \frac{Cs \times IR \times EF \times ED \times CF \times FI}{BW \times AT}$$

➤ **ESCENARIO 1. Uso industrial del suelo (2 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 2 años), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo 0,088 años [1mes]), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 2. Uso industrial del suelo (25 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo 25 años), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 3. Uso residencial del suelo (10 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 10 años), CF: Factor de conversión

( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 4. Uso residencial del suelo (30 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 30 años), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 5. Uso residencial del suelo (50 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 50 años), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 6. Uso agrícola del suelo (47 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (100 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso agrícola del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso agrícola del suelo 47 años), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 7. Uso residencial del suelo (6 años). Niños**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de suelo (200 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 6 años), CF: Factor de conversión ( $1.10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 30 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

### Cálculo de la concentración de Exposición por Inhalación.

El riesgo asociado con la inhalación de partículas de suelo, es una vía que no suele contemplarse en la mayoría de las evaluaciones de riesgos, debido a que se considera que su contribución al riesgo acumulativo es muy bajo o insignificante. En los suelos con uso industrial la ingestión accidental de suelo suele ser la vía de exposición predominante. En esta etapa se determinan las concentraciones de exposición por inhalación de partículas del suelo, para cada contaminante. Para el cálculo de la exposición por Inhalación de partículas del suelo, se utilizó la siguiente ecuación y parámetros que se muestra a continuación, así como los siete escenarios:

$$EC_{Inh} \frac{mg}{m^3} = \frac{Cs \times IF \times ET \times EF \times ED}{PEF \times BW \times AT}$$

$$IF = 0.5 (1 + \exp(-0.008da)) + 10^{-5} U^{-2.75} \exp(0.055da)$$

“Donde (U) es la velocidad media del viento 4.69 m/s y (da) es el diámetro de tamaño de partícula. Todas las partículas de diámetro <100µm (PST; partículas inhalables), pueden alcanzar la región extratorácica, las <10µm (PM10, partículas torácicas) tienen un tamaño suficiente para penetrar en la región traqueobronquial pero sólo aquellas de diámetro < 2.5 µm (PM2.5, partículas alveolares) pueden alcanzar la cavidad alveolar y, por tanto, provocar mayores afecciones”.

En este trabajo, la ecuación fue limitada para partículas menores de 100 µm.

#### ➤ ESCENARIO 1. Uso industrial del suelo (2 años). Adultos

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso industrial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo 2 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 2. Uso industrial del suelo (25 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso industrial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo 25 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 3. Uso residencial del suelo (10 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso residencial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 10 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 4. Uso residencial del suelo (30 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso residencial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 30 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 5. Uso residencial del suelo (50 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso residencial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 50 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 6. Uso agrícola del suelo (47 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso residencial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso agrícola del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso agrícola del suelo 47 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 7. Uso residencial del suelo (6 años). Niños**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg), IF: Fracción Inhalable (adimensional) 0.72, ET: Tiempo de exposición (uso residencial de suelo 8h/día), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 365 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo 6 años), PEF: Factor de Emisión de Partículas (1.4E+09), BW: Peso corporal (Adulto 30 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

**Cálculo de la dosis de Absorción por Contacto Dérmico.**

Otra ruta potencial de exposición humana a contaminantes ambientales es la absorción dérmica de contaminantes presentes en el agua o en el suelo.

Aunque los riesgos relacionados con la exposición cutánea a suelos contaminados no están bien caracterizados, deben estimarse para determinar las medidas correctivas necesarias.

En esta etapa se determinan las concentraciones de absorción por contacto dérmico del suelo, de cada contaminante. Para el cálculo absorción por contacto dérmico del suelo, se utilizó la siguiente ecuación, parámetros y escenarios que se muestran a continuación:

$$DAD_{Derm} \frac{mg}{mg \cdot dia} = \frac{Cs \times SA \times AFSuelo \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT}$$

➤ **ESCENARIO 1. Uso industrial del suelo (2 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto ( $5700 \text{ cm}^2$ ), AF: 0.07; ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo, 2 años), CF: Factor de Conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 2. Uso industrial del suelo (25 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto ( $5700 \text{ cm}^2$ ), AF: 0.07; ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso industrial del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso industrial del suelo, 25 años), CF: Factor de Conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 3. Uso residencial del suelo (10 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto ( $5700 \text{ cm}^2$ ), AF: 0.07, ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 350 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo, 10 años), CF: Factor de Conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 4. Uso residencial del suelo (30 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto ( $5700 \text{ cm}^2$ ), AF: 0.07, ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 350 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo, 30 años), CF: Factor de Conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 5. Uso residencial del suelo (50 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto (5700 cm<sup>2</sup>), AF: 0.07, ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 350 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo, 50 años), CF: Factor de Conversión ( $1.10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 6. Uso agrícola del suelo (47 años). Adultos**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto (5700 cm<sup>2</sup>), AF: 0.07, ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso agrícola del suelo 250 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo, 47 años), CF: Factor de Conversión ( $1.10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

➤ **ESCENARIO 7. Uso residencial del suelo (6 años). Niños**

“Donde Cs: Concentración del suelo (mg/kg),  $SA_{\text{Suelo}}$ : Área superficial de piel disponible para el contacto (5700 cm<sup>2</sup>), AF: 0.07, ABS: Factor de absorción dérmica (0,03 cont. Inorgánicos), EF: Frecuencia de Exposición (uso residencial del suelo 350 días/año), ED: Duración de la exposición (uso residencial del suelo, 6 años), CF: Factor de Conversión ( $1.10^{-6}$ ), BW: Peso corporal (Adulto 30 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

### **3.6.2. Análisis de Riesgos Cuantitativo por ingesta de plantas cultivadas.**

#### **3.6.2.1 Análisis de Riesgos Cuantitativo por ingesta de plantas cultivadas para la salud pública.**

En este capítulo se evaluó el riesgo que representa la ingesta de plantas cultivadas en los tecnosoles estudiados, concretamente se evaluó el consumo de salicornia, lechuga,

brócoli, puerro, cebolla y acelga. Para este cálculo se ha utilizado el ser humano (adulto), y suponiendo únicamente el consumo de la parte aérea de la planta.

Para su cálculo se utilizó la siguiente ecuación y parámetros que se describen a continuación:

$$CDI_{mg} \frac{mg}{kg \cdot día} = \frac{Cs \times IR \times EF \times ED \times CF \times FI}{BW \times AT}$$

### **Ingesta de plantas por adultos.**

“Donde Cs: Concentración de contaminante en la parte aérea de la planta (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de planta (10000 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (300 días año), ED: Duración de la exposición (10 años), CF: Factor de conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (Adulto 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=25550 días. No cancerígenos= 365.ED días)”.

### **3.6.2.2 Análisis de Riesgos Cuantitativo por ingesta de plantas cultivadas para la fauna silvestre.**

Las actividades que representa la minería pueden generar impactos que se manifiestan en todos los comportamientos del ecosistema (suelo, atmósfera, aguas subterráneas y superficiales) por lo que puede verse afectada la flora, el hombre y también la fauna circundante. Por lo tanto, los lugares que se consideran emplazamientos contaminados deben ser estudiados y evaluar el riesgo que suponen para el ecosistema, estudiando tanto la transferencia que puede existir a las plantas, así como a la fauna circundante, siguiendo los criterios y normas que establecen agencias como la desarrollada en Europa y en el Norte de Estados Unidos (EPA, 1989).

Las plantas que crecen de forma natural en suelos afectados por EPTs, son especies que deben ser evaluadas para determinar el potencial de fitoestabilización / fitorrecuperación en suelos afectados por actividades mineras (Abreu et al., 2012; Pérez López et al., 2014; Santos et al., 2019), pero a su vez también es necesario determinar el potencial de riesgo que representan estas especies para la fauna circundante. La biodisponibilidad que presentan los EPTs en estos suelos contaminados es un factor clave

muy importante a considerar y depende de muchos factores del suelo (Madeira et al., 2012; Galán et al., 2019).

Es muy importante determinar el riesgo potencial que representan el contenido en EPTs en las plantas, en esta zona minera abandonada, dado que en ella habitan mamíferos como el jabalí (*Sus scrofa L.*), y estas plantas forman parte de su dieta habitual. Este mamífero presenta unas características de alimentación (omnívoro oportunista) (Neila et al., 2017). Esta especie animal es considerada de gran impacto para la biodiversidad de los ecosistemas dado que se alimenta de todo tipo de material orgánico vegetal (Bongi et al., 2017). Especialmente, ingiere gran cantidad de partes aéreas de las especies vegetales (Herrero et al., 2005).

En este capítulo se evaluó el riesgo que representa la ingesta de plantas cultivadas en los tecnosoles estudiados, para la fauna circundante. Concretamente se evaluó el consumo de salicornia, lechuga, brócoli, puerro, cebolla y acelga. Para este cálculo se ha utilizado el jabalí, y se determinó el riesgo tanto para el consumo de la parte área como de las raíces de las plantas.

Para su cálculo se utilizó la siguiente ecuación y parámetros que se describen a continuación:

$$CDI_{Ing} \frac{mg}{kg \cdot día} = \frac{Cs \times IR \times EF \times ED \times CF \times FI}{BW \times AT}$$

#### **Ingesta de plantas por jabalí.**

“Donde Cs: Concentración de contaminante en la parte aérea de la planta y en las raíces (mg/kg), IR: Tasa de Ingestión de planta (20000 mg/día), EF: Frecuencia de Exposición (300 días año), ED: Duración de la exposición (10 años), CF: Factor de conversión ( $1 \cdot 10^{-6}$ ), FI: Factor de Ingesta (1), BW: Peso corporal (mamífero peso medio 70 kg), AT: Tiempo promedio (Cancerígenos=3650 días (vida media jabalí=10 años). No cancerígenos= 365.ED días)”.



# Capítulo 4

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el Capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los suelos y plantas estudiados en este experimento.

### 4.1.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE SUELOS.

#### 4.1.1.- Textura granulométrica de los suelos.

Se realizó un estudio de la granulometría de los suelos y tecnosoles estudiados. En la Figura 4.1 se muestra el triángulo de texturas granulométricas de las muestras estudiadas (FAO). Los materiales enmendantes procedentes de los residuos de la construcción y demolición presentan textura franco limosa y el filler es arcillo limoso. La fracción granulométrica 2-20  $\mu\text{m}$  es la predominante en la mayor de las muestras, clasificándose como textura franco limosa. Para el caso de los aditivos tenemos, los RCD's con textura franco limosa y el filler es arcillo limoso.

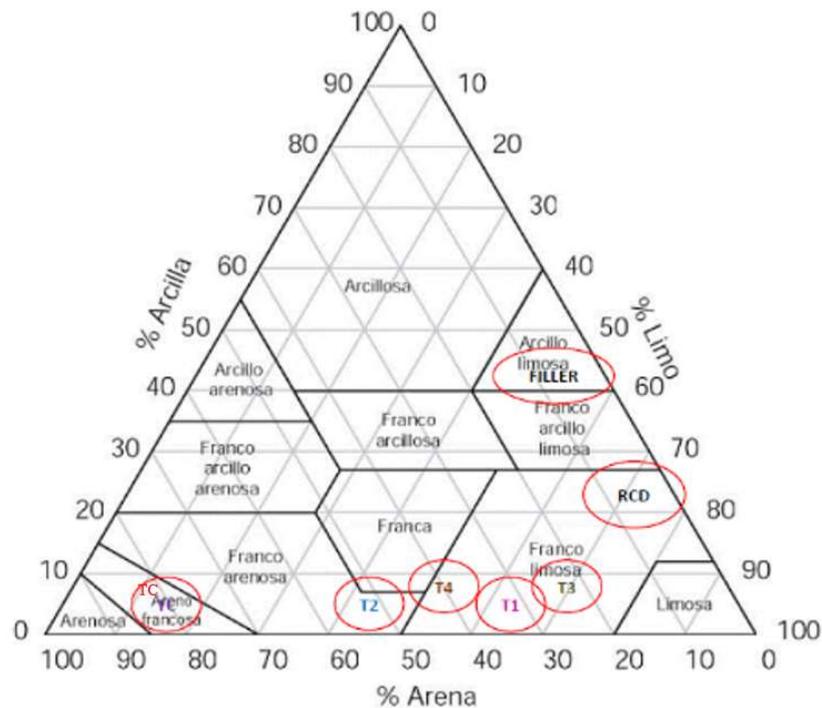


Figura 4.1.- Representación de la estructura granulométrica de los suelos estudiados (Triángulo estructural de la FAO).

#### **4.1.2.- Características generales y contenido en Elementos Potencialmente Tóxicos.**

Los resultados de la caracterización de los suelos y tecnosoles ensayados se muestran en la Tabla 4.1. En cuanto al contenido en materia orgánica en el TC no se detecta, siendo el suelo vegetal el que presenta mayor contenido con 1.4%. Los tecnosoles T2 presentan un contenido similar de 1.38%, seguido del T3 con 1.1% y T4 es el que presentan el menor % con un 0.6. Los resultados obtenidos tras la evaluación del contenido en  $\text{CaCO}_3$  muestran un contenido cero para TC, mientras el resto de tecnosoles muestran valores similares siendo el T1 el que presenta mayor contenido con un 45% y T2 el de menor contenido con un 25%. El parámetro de conductividad eléctrica (C.E) determina un contenido alto en sales de  $22.9 \text{ mS cm}^{-1}$  para el suelo contaminado TC, mientras la tierra vegetal y los dos tecnosoles que presentan materiales enmendantes (T3 y T4) presentan valores similares en torno a  $5 \text{ mS cm}^{-1}$ . El tecnosol T2 presenta mayor contenido en sales siendo de  $7.8 \text{ mS cm}^{-1}$ . En cuanto al valor de pH los tecnosoles T1, T2, T3 y T4 presentan un pH básico similar en torno a 7.8, siendo el T4 de 8.5, debido a la presencia de filler calizo como material enmendante. El TC presenta el valor más bajo, siendo un pH ácido de 4.6.

Los resultados obtenidos tras el análisis realizado del contenido en EPTs (Tabla 4.1) muestra que el Tecnosol TC presentó concentraciones muy altas de EPTs, como cabría esperar dado que es un suelo procedente de una mezcla de diferentes materiales mineros. En la misma línea pero en sentido contrario se encuentra el suelo T1, que se corresponde con un suelo agrícola y que en este trabajo se utilizó como suelo control, presenta las concentraciones de contaminantes más bajas. Con respecto al resto de tecnosoles, T2 presenta concentraciones de elementos muy superiores a los tecnosoles con enmendantes, T3 y T4, lo que pone de manifiesto la eficacia del tratamiento experimentado en este trabajo. El Zn es el elemento que presenta mayor concentración, seguido de Pb, As, Cu y Cd, por lo que se relaciona con las zonas de mineralización de galena y esfalerita de la Sierra (Pb y Zn).

Tabla 4.1.- Características generales y contenido en EPTs de los suelos.

Suelo/Tecnosol	Resumen estadístico	Materia orgánica (%)	CaCO <sub>3</sub> (g/kg)	pH	C.E. (mS/cm)	Elementos Potencialmente Tóxicos (mg/kg)						
						Zn	Pb	Cu	Cd	As	Mn	Fe (g/kg)
<b>Suelo contaminado (TC)</b>	Rango	-	-	4.5-4.8	22.7-23.3	12156-13004	2577-2988	100-135	35-46	401-486	8292-8855	14-16
	Media	-	-	4.6	22.9	12782	2745	122	40	439	8570	15
	Desv. Esta	-	-	0.1	0.3	99	80	5	2	21	230	0.1
<b>Suelo vegetal T1</b>	Rango	1.2-1.6	430-460	7.9-8.0	5.1-5.4	95-115	<Lc	16-18	0.1-0.2	4-6	279-290	14-18
	Media	1.4	450	7.8	5.2	101	-	17	0.1	5	285	15
	Desv. Esta	0.17	1.1	0.03	0.1	13	-	0.1	0.1	0.6	4	1
<b>Tecnosol T2</b>	Rango	1.3-1.4	222-278	7.7-7.9	7.7-7.9	5489-6122	1520-1787	86-98	16-26	98-125	3629-3871	10-11
	Media	1.4	254	7.8	7.8	5894	1640	93	22	119	3770	11
	Desv. Esta	0.04	23.1	0.08	0.1	79	97	5	1	12	104	0.1
<b>Tecnosol T3</b>	Rango	1.1-1.2	296-366	7.9-7.9	4.9-4.9	4122-4588	956-1238	47-59	10-15	69-81	1779-1791	6-7
	Media	1.1	342	7.9	4.9	4393	1170	52	12	75	1785	6
	Desv. Esta	0.04	33	0.02	0.01	56	89	3	2	4	4	0.1
<b>Tecnosol T4</b>	Rango	0.5-0.4	352-421	8.5-8.5	5.1-5.2	3996-4113	900-1129	45-67	10-16	68-89	1555-1586	4-6
	Media	0.6	392	8.5	5.1	4073	990	57	13	80	1570	5
	Desv. Esta	0.05	18	0.11	0.1	89	77	9	2	5	13	0.1

Pb: Lc = 0.01 mg/kg

### **4.1.3.- Composición mineralógica.**

La composición mineralógica de los suelos ensayados se muestra de forma gráfica en la Figura 4.2 Se puede observar diferencias muy significativas entre la composición de los suelos mineros y los suelos enmendados.

El TC, que es el suelo resultante de la mezcla de diferentes materiales mineros, presentó una composición similar al suelo T2, formado en gran parte también de la mezcla de materiales mineros. Se caracterizan por presentar minerales que fueron sometidos a procesos de alteración supergénica como filosilicatos 1,4 y 1,0 nm (clinocloro y mica), otros como siderita, jarosita (puede tener su origen en el proceso de oxidación de las piritas y otros sulfuros, que en parte se ha podido realizar en superficie en condiciones supergénicas). El TC también presenta oxihidróxidos como akaganeita. La hematites es una fase en parte heredada y en parte neoformada en los procesos de alteración que han podido desarrollarse.

Se puede observar que la illita (filosilicato 1,0 nm) es el mineral más representativo en todos los suelos ensayados. Su abundancia se debe a que es el resultado de la alteración o meteorización de moscovita y feldespato en ambiente de meteorización hídrica.

En cuanto a abundancia, los materiales carbonatados (dolomita y calcita) están muy presentes en todos los tecnosoles, especialmente en el T4 donde representan casi el 60% de su composición (al ser tratado con aditivos como filler calizo). El T1, que representa el material vegetal del Campo de Cartagena, también presenta un alto contenido en fases carbonatadas, dado que los suelos de esta zona presentan gran contenido de materiales carbonatados. Los suelos también tienen contenido en sales, representadas principalmente por yeso y albita.

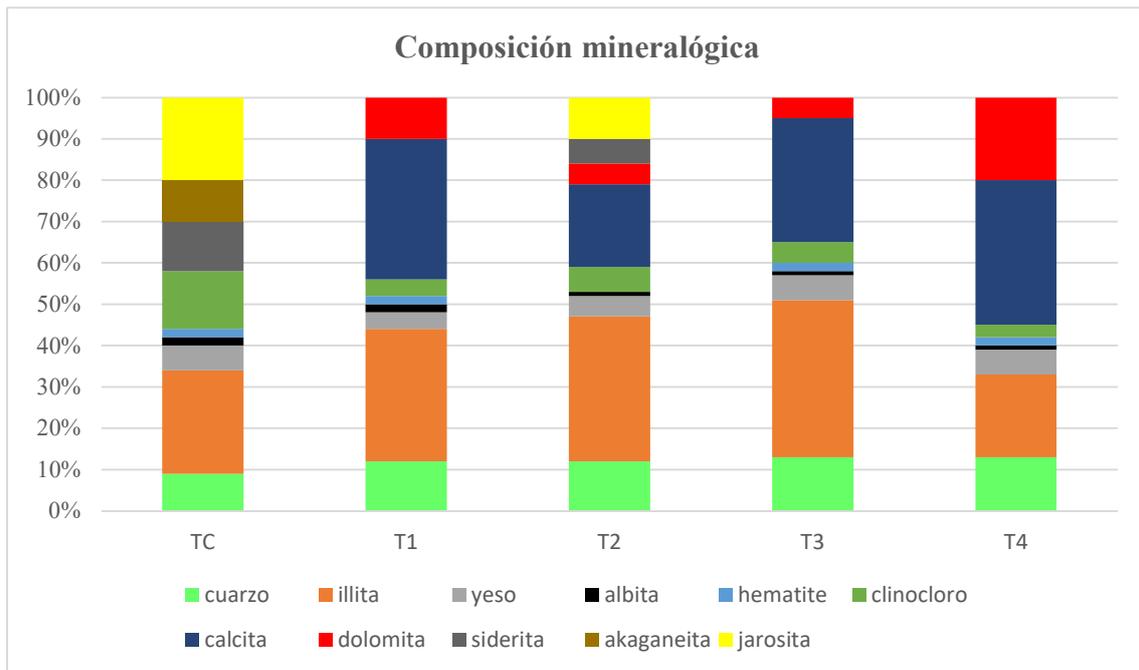


Figura 4.2.- Composición mineralógica de las muestras estudiadas.

#### 4.1.4.- Movilidad de los EPTs.

La toxicidad y movilidad de los elementos potencialmente tóxicos en los suelos está relacionada con las fases mineralógicas (cristalinas, amorfas, solubles e insolubles) a las que están asociados (Han et al., 2001) y con las condiciones del medio como son el pH, potencial redox, existencia de sustancias complejantes, etc. (Adriano, D.C., 1986; Davis et al., 1993; Link et al., 1994; Alloway, 1995a; Ruby et al., 1999; Naidu et al., 2001; Kim et al., 2002). El estudio de la movilidad relativa de los EPTs en los suelos es de gran importancia con respecto a la disponibilidad que puedan presentar tanto para las plantas como para los seres vivos y a los problemas que se puedan ocasionar como consecuencia de la lixiviación de los mismos a través del perfil del suelo hacia las aguas subterráneas o su arrastre en superficie (Hering, 1995; Alloway, 1997; Sauquillo et al., 2003).

En este trabajo se llevaron a cabo 5 simulaciones, con el fin de predecir el comportamiento de los tecnosoles, bajo diferentes condiciones ambientales a las que pueden verse sometidos los suelos ensayados (Martínez López, S., 2010; Martínez Sánchez et al., 2011). Los diferentes estudios de movilización que se realizaron para

estudiar las condiciones naturales fueron con agua (medio soluble) y con ácido nítrico (medio ácido).

Para estudiar la movilidad potencial ante cambios de uso o condiciones medioambientales distintas a las actuales se aplicaron tres procedimientos: extracción de Mhera-Jackson (medio complejante reductor), oxidante (medio oxidable) y la fracción asimilable para las plantas (DPTA). La presente metodología de estudio es muy importante para evitar posibles riesgos negativos para los ecosistemas y la salud de los seres humanos (Martínez Sánchez et al., 2011).

En las Figuras 4.3-4.7 se muestra el % de EPTs movilizables con cada extracción y en cada uno de los suelos evaluados.

En general, se puede observar que el tecnosol procedente de la mezcla de suelos de mina es el que proporciona los niveles más altos de movilización de EPTs y los tecnosoles que presentan materiales enmendantes presentan diferente movilidad dependiendo de cada elemento.

Con la extracción en medio soluble, que simula las condiciones de la lluvia, se produce el lavado de las fases más solubles y prácticamente no produce alteración mineralógica. Se puede observar que prácticamente no movilizó EPTs ni nutrientes en ninguno de los suelos estudiados.

La extracción en medio complejante reductor, donde permite o propicia la liberación de los elementos asociados a los óxidos de hierro libres, fue el medio más movilizador. El As es el elemento traza que, en general, presentó menos movilidad, no obstante, en este medio de condiciones reductoras presentó un % de movilidad importante. La alta movilidad que se produce en dichas condiciones reductoras se debe principalmente a que el Fe se encuentra no cristalino, y esa baja cristalinidad facilita la movilización de dichas fases minerales. En estas condiciones, el comportamiento del As asociado al Fe sigue un patrón similar (Martínez López et al., 2019). Este comportamiento pone de manifiesto, que en estas condiciones el As, puede estar disponible para la absorción por las plantas y el consecuente riesgo para la salud pública.

La movilización estudiada con las simulaciones en medio ácido y medio oxidante muestran un % de movilidad mucho menor en T3 y T4 con respecto a TC y T2 lo que pone de manifiesto que la aplicación de enmendantes con  $\text{CaCO}_3$  en los suelos, da lugar

a un aumento de pH y también mejora la capacidad reguladora del suelo posiblemente debido a la formación de quelatos entre el Ca y los EPTs.

Para determinar la fracción asimilable por las plantas se empleó la extracción con DTPA. Los resultados muestran que los nutrientes esenciales para las plantas como son Zn y Cu presentan un % de movilidad alto y similar en los suelos contaminados sin tratar (TC y T2) como en los enmendados (T3 y T4).

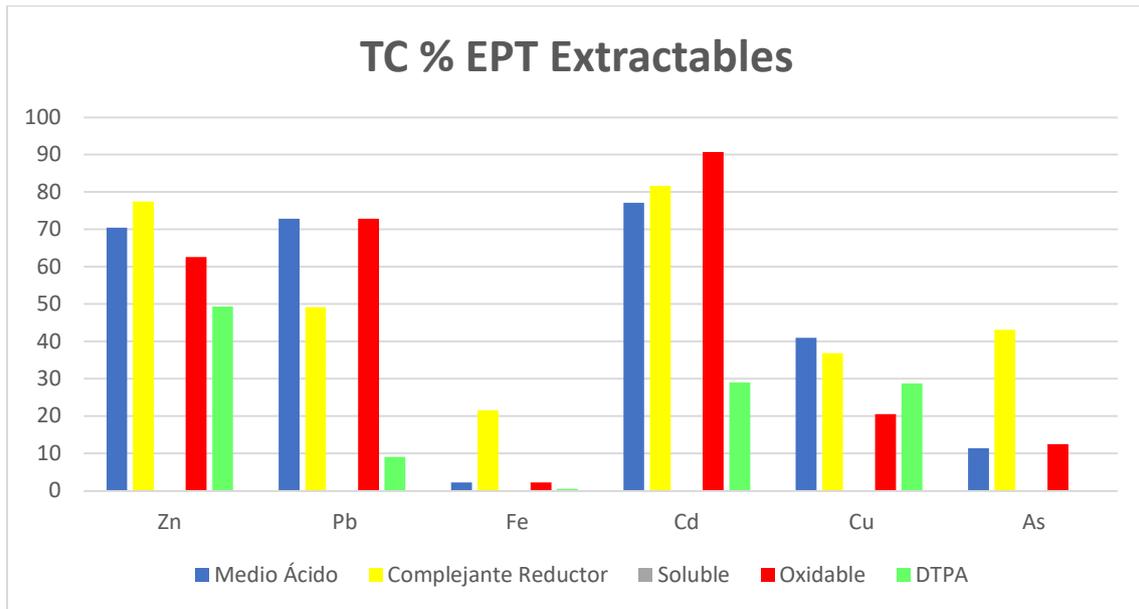


Figura 4.3.- EPTs movilizados en TC (%).

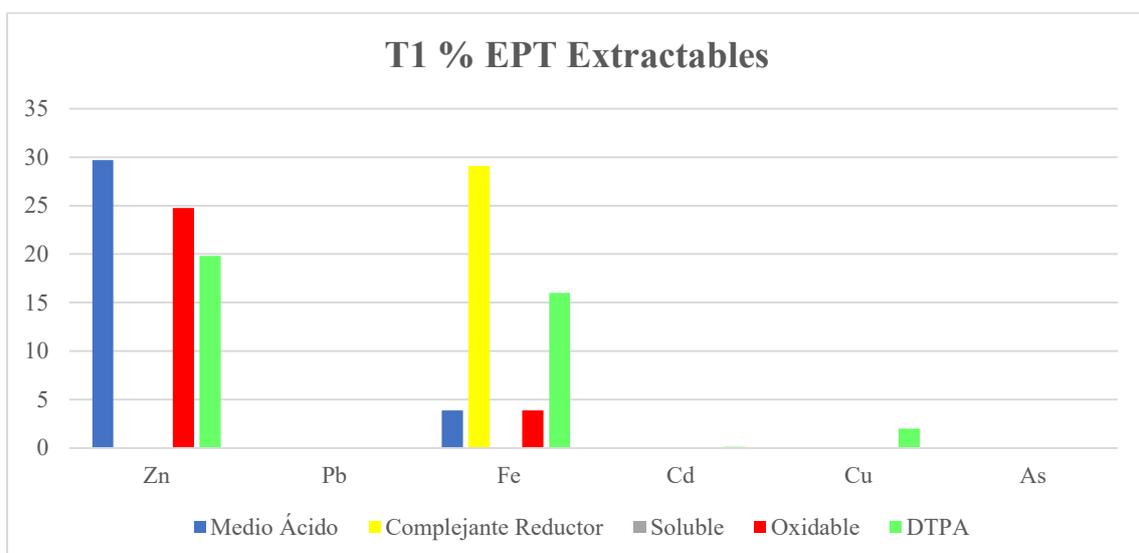


Figura 4.4.- EPTs movilizados en T1 (%).

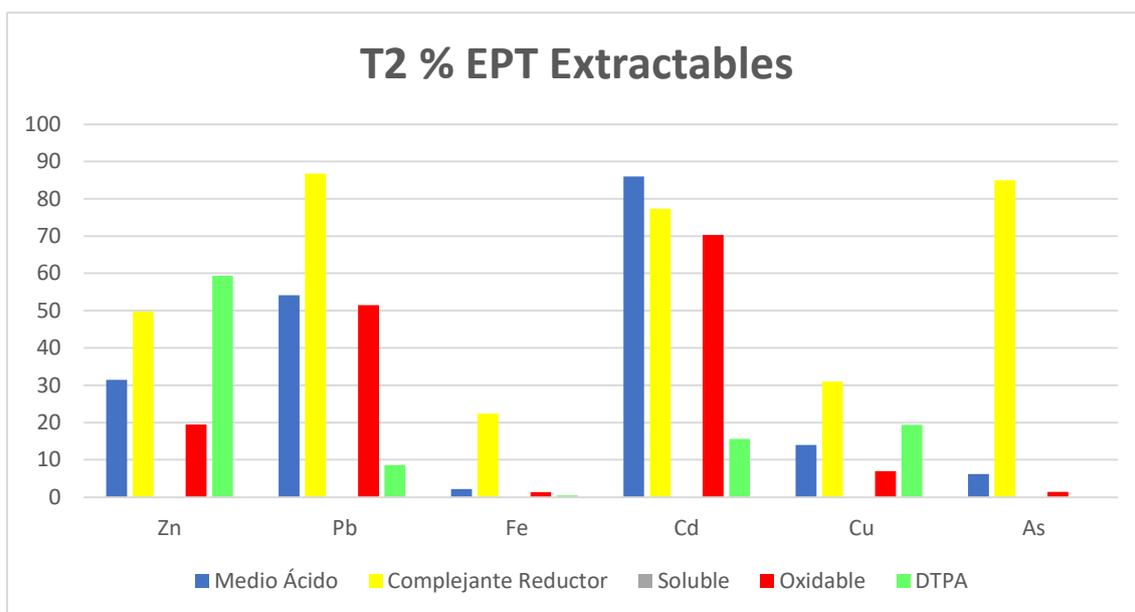


Figura 4.5.- EPTs movilizados en T2 (%).

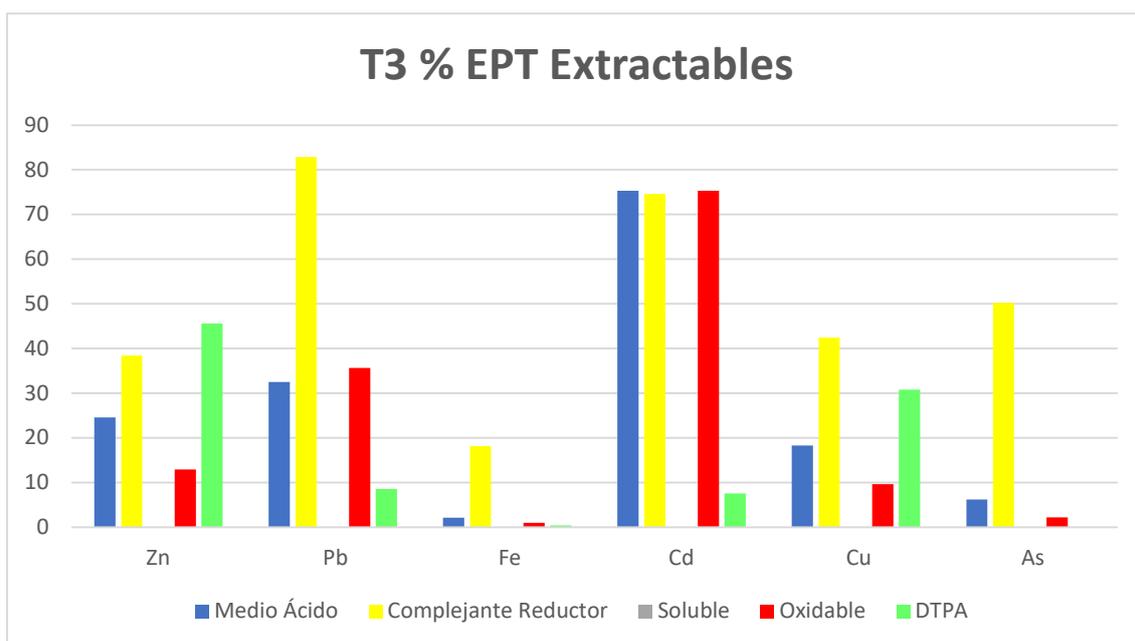


Figura 4.6.- EPTs movilizados en T3 (%).

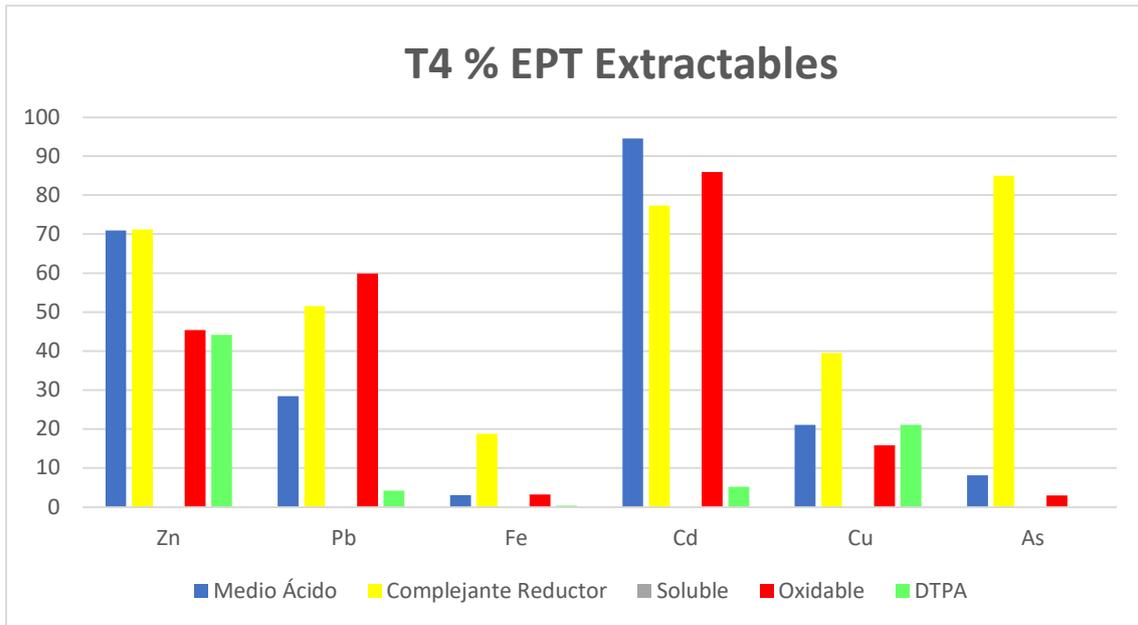


Figura 4.7.- EPTs movilizados en T4 (%).

#### 4.2.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS RIZOSFERAS.

En este trabajo se llevó a cabo la determinación del contenido en EPTs de las rizosferas, que se corresponden con la parte de suelo que queda adherida a la raíz. En las tablas 4.2 a 4.6 se muestran los resultados de EPTs determinados en las diferentes rizosferas que sustentan el crecimiento de las especies vegetales y plantas de cultivo estudiadas. Las rizosferas de TC solo se evaluaron para los cultivos de lechuga y cebolla que fueron los únicos vegetales capaces de desarrollarse en el suelo contaminado.

##### ▪ SALICORNIA

En la Tabla 4.2. se muestran los resultados de la caracterización de EPTs de las rizosferas de salicornia. Las rizosferas de los suelos T2 presentan las concentraciones medias más elevadas determinadas para Zn, Cu y As con valores de 6788 mg/kg, 90 mg/kg y 60 mg/kg respectivamente. El Pb presenta una concentración media de 500 mg/kg en suelos T3, siendo el valor medio más alto determinado, y en la misma línea se sitúa el Cd, pero con una concentración media de 2 mg/kg. Para el Fe se determinó una concentración media de 125.781 mg/kg en suelos T4, correspondiéndose con el valor más alto.

Tabla 4.2.- Contenido de EPTs en rizosfera de salicornia (mg/kg).

		RIZOSFERA			
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4
Zn	Rango	88-312	4912-7742	1211-2002	487-2331
	Media	223	6788	1245	600
	Desv.Est.	37	802	105	162
Pb	Rango	23-66	173-451	233-671	1-3
	Media	45	300	500	2
	Desv.Est.	12	122	156	1
Cu	Rango	41-101	45-139	15-32	59-84
	Media	80	90	23	77
	Desv.Est.	8	18	3	9
Cd	Rango	0,1-2	0,2-2,1	0,1-2,6	0,4-2,3
	Media	1	0,9	1	1
	Desv.Est.	1	1	2	1
As	Rango	1-4	30-101	32-44	26-54
	Media	2	60	42	32
	Desv.Est.	1	29	26	15
Fe	Rango	9655-14760	57221-89031	54419-89551	79121-178442
	Media	10065	78554	79888	125781
	Desv.Est.	1277	2431	2998	11298

▪ **LECHUGA BABY**

La Tabla 4.3 recoge los resultados de la caracterización de EPTs de las rizosferas de lechuga baby. Las muestras analizadas en los suelos TC presentan concentraciones muy elevadas de EPTs, destacando las concentraciones medias de 500 mg/kg de As, así como de Pb con 1.482,5 mg/kg. Las concentraciones medias más altas, para todos los EPTs estudiados en T1-T2-T3 y T4 se determinaron en los suelos T2. Determinados contaminantes como Zn, Cu y As presentan valores similares a los determinados en los tecnosoles.

Tabla 4.3.- Contenido de EPTs en rizosfera de lechuga baby (mg/kg).

<b>RIZOSFERA</b>						
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>TC</b>
<b>Zn</b>	Rango	69-118	4930-7635	3695-4677	3186-4795	9091-14222
	Media	86,1	6067,3	4136,9	4001,7	11606,6
	Desv.Est.	16,9	912,2	458,0	539,0	2102,9
<b>Pb</b>	Rango	<Lc	147-454	104-148	72-145	195-2787
	Media	<Lc	234,9	129,9	103,3	1482,5
	Desv.Est.	<Lc	111,0	15,1	23,4	1458,8
<b>Cu</b>	Rango	13-18	85-106	51-75	42-74	75-124
	Media	15,8	93,2	60,6	61,0	98,6
	Desv.Est.	1,7	6,9	9,2	9,8	27,4
<b>Cd</b>	Rango	0,1-0,3	0,3-10,4	0,1-8,0	0,1-6,1	0,2-2,8
	Media	0,2	4,7	4,7	3,7	1,5
	Desv.Est.	0,1	3,6	2,3	2,2	1,5
<b>As</b>	Rango	4-9	108-295	63-194	30-163	430-605
	Media	6,0	163,8	111,2	94,8	500,0
	Desv.Est.	3,2	70,1	44,3	49,4	80,0
<b>Fe</b>	Rango	11925-16252	64851-113795	57375-68046	42017-79750	54863-150751
	Media	13798,7	91286,4	65375,4	53028,1	100696,8
	Desv.Est.	1669,3	18881,0	3393,2	10705,7	52718,0

Pb: Lc = 0.01 mg/kg

▪ **BRÓCOLI**

Los resultados de la caracterización de las rizosferas de los cultivos de brócoli se muestran en la Tabla 4.4. Las concentraciones medias más altas, para todos los EPTs estudiados en T1-T2-T3 y T4 se determinaron, a excepción del Zn, en los suelos T2. Los resultados muestran, a excepción del As y Zn, valores por debajo de los determinados en los tecnosoles.

Tabla 4.4.- Contenido de EPTs en rizosfera de brócoli (mg/kg).

<b>RIZOSFERA</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	84-87	1175-2696	2832-6721	2819-4854
	Media	85	2013	5215	4350
	Desv.Est.	1,37	1804,2	392,6	422,8
<b>Pb</b>	Rango	<Lc	175-506	145-194	84-114
	Media	<Lc	326	168	99
	Desv.Est.	<Lc	188,8	25,2	12,4
<b>Cu</b>	Rango	19-20	83-89	71-77	62-71
	Media	19,5	87	73	68
	Desv.Est.	0,5	3,3	2,6	5,4
<b>Cd</b>	Rango	0,2-0,2	3,9-5,7	4,3-4,7	3,7-4,9
	Media	0,19	5	4,5	4,3
	Desv.Est.	0,02	0,8	0,2	0,5
<b>As</b>	Rango	1-7	123-227	86-133	60-181
	Media	4	160	110	124
	Desv.Est.	2,4	47,2	24,4	50,1
<b>Fe</b>	Rango	11875-18729	73807-110753	57253-67721	47743-57578
	Media	14302	91275	61733	53503
	Desv.Est.	3027,6	20113,1	4423,5	4640,5

Pb: Lc = 0.01 mg/kg

▪ **PUERRO**

Los resultados de la caracterización de las rizosferas de los cultivos de puerro quedan recogidos en la Tabla 4.5. Las concentraciones medias más altas, para todos los EPTs estudiados en T1-T2-T3 y T4 se determinaron, a excepción del Cu, en los suelos T2. Los resultados muestran, a excepción del Pb, valores similares a los determinados en los tecnosoles.

Tabla 4.5.- Contenido de EPTs en rizosfera de puerro (mg/kg).

<b>RIZOSFERA</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	70-147	4615-5749	3186-5227	4503-5191
	Media	109	5038	4363	4957
	Desv.Est.	40,3	512	971,9	312,6
<b>Pb</b>	Rango	13516	132-292	82-156	81-89
	Media	17	68	41	42
	Desv.Est.	57	2614,8	2356,5	2612,2
<b>Cu</b>	Rango	12-19	72-88	67-87	73-79
	Media	15	81	77	76
	Desv.Est.	3,3	8,1	11,3	2,2
<b>Cd</b>	Rango	0,1-0,3	4,1-4,8	3,3-4,6	4,2-5,0
	Media	0,2	4	4	5
	Desv.Est.	0,1	0,3	0,6	0,4
<b>As</b>	Rango	4-8	56-133	101-125	99-119
	Media	6	109	111	111
	Desv.Est.	2	36,2	11,9	8,7
<b>Fe</b>	Rango	11985-14259	60341-69779	49632-61021	46156-49804
	Media	13501	62879	55420	47755
	Desv.Est.	1034,1	4608	6277,2	1511,9

▪ **CEBOLLA**

Los resultados de la caracterización de las rizosferas de los cultivos de cebolla se muestran en la Tabla 4.6. Las concentraciones medias más altas, para todos los EPTs estudiados en T1-T2-T3 y T4 se determinaron, a excepción del As, en los suelos T2. Los resultados muestran, a excepción del Pb, y Fe valores similares a los determinados en los tecnosoles.

Tabla 4.6.- Contenido de EPTs en rizosfera de cebolla (mg/kg).

EPT	Estadística	RIZOSFERA			
		T1	T2	T3	T4
Zn	Rango	69-2679	5002-5337	2249-4386	4063-4314
	Media	1351	5170	3368	4188
	Desv.Est.	1481,0	236	1134,0	9
Pb	Rango	1-23	244-342	65-94	71-74
	Media	11	293	81	72
	Desv.Est.	12	69,0	12,0	178
Cu	Rango	26-80	79-80	44-64	59-65
	Media	52	80	53	62
	Desv.Est.	23	0	10	4
Cd	Rango	1-4	5-5	3-4	4-5
	Media	2	5	4	4
	Desv.Est.	2	0	0	1
As	Rango	4-31	92-133	85-152	131-144
	Media	12	113	119	137
	Desv.Est.	13	29	37	9
Fe	Rango	8743-12631	62718-62902	43353-54773	40627-41544
	Media	10359	62810	48412	41085
	Desv.Est.	1928,0	130	5189,0	649

▪ **ACELGA**

Los resultados de la caracterización de las rizosferas de los cultivos de acelga se muestran en la Tabla 4.7. Las concentraciones medias determinadas en los suelos TC presentan concentraciones muy elevadas de EPTs, destacando las concentraciones medias de 450 mg/kg de As, así como de Pb con 3.409 mg/kg y 216 mg/kg de Cd. Las concentraciones medias más altas, para todos los EPTs estudiados en T1-T2-T3 y T4 se determinaron en los suelos T2, a excepción del Cd que presentó una concentración de 171 mg/kg en los suelos T3.

Tabla 4.7.- Contenido de EPTs en rizosfera de cebolla (mg/kg).

<b>RIZOSFERA</b>						
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>	<b>TC</b>
<b>Zn</b>	Rango	111-218	4416-9950	3787-6740	3614-8223	14314-19425
	Media	153	7200	5525	6300	16724
	Desv.Est.	50	2266	1257	2012	2258
<b>Pb</b>	Rango	<Lc	155-403	95-217	94-147	3162-3593
	Media	<Lc	280	165	111	3409
	Desv.Est.	<Lc	118	55	25	198
<b>Cu</b>	Rango	43-54	50-71	50-60	37-64	110-152
	Media	47	59	51	52	129
	Desv.Est.	5	11	9	11	18
<b>Cd</b>	Rango	1-6	105-208	77-173	86-306	51-299
	Media	4	154	120	171	216
	Desv.Est.	2	48	48	95	112
<b>As</b>	Rango	8-16	172-281	123-190	42-160	416-499
	Media	11	218	163	93	450
	Desv.Est.	3	49	31	54	39
<b>Fe</b>	Rango	11088-12206	68940-70316	46089-49775	42906-43812	148583-160841
	Media	11625	69672	49367	43259	156463
	Desv.Est.	474	580	2805	391	5443

Pb: Lc = 0.01 mg/kg

### **4.3.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE PLANTAS.**

La alta concentración de EPTs determinada en los suelos, conlleva a suponer que las plantas sufrirían efectos fitotóxicos que afectan al desarrollo de las mismas. No obstante, los resultados obtenidos muestran que en las plantas ensayadas no existe ese efecto tóxico, a excepción de las que fueron cultivadas en el Tecnosol TC, donde solamente un 20% sobrevivieron y además los rendimientos de cultivo fueron bastante bajos. En las Tablas 4.8-4.13 se muestran los resultados de absorción de EPTs determinados en las diferentes especies vegetales comestibles estudiadas, así como en plantas de cultivo que son aptas para la fauna circundante de la zona de estudio.

Recientemente la Comisión Europea ha aprobado el Reglamento (UE) 2023/915 de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) N° 1881/2006.

El Reglamento establece límites máximos de contaminantes como el plomo y el cadmio en los alimentos vegetales. En plomo establece límites máximos (en peso fresco) para raíces y tubérculos, bulbos de 0.10 mg/kg, para hortalizas de género Brassica y de hoja 0.30 mg/kg. Para el cadmio establece límites máximos (en peso fresco) para raíces y tubérculos de 0.10 mg/kg, en bulbos de 0.30 mg/kg y para hortalizas de género Brassica y de hoja 0.10 mg/kg. Según los valores establecidos en esta normativa, una vez realizados los pertinentes cálculos para la comparativa en cuanto a materia seca a fresca es de destacar que los cultivos que crecen en el TC superan estos límites establecidos para plomo y cadmio. Además, según los resultados obtenidos que se muestran en las Tablas 4.8-4.13, los cultivos como lechuga baby hoja cultivada en suelo T3 y brócoli fruto cultivada en suelo T4, superan los límites establecidos para plomo.

#### ▪ **SALICORNIA**

En la Tabla 4.8 se muestran los valores obtenidos de absorción de EPTs en raíz y tallo de salicornia. Los resultados determinados muestran que es una especie que absorbe contaminantes en sus raíces, pero no su parte aérea. Esta especie es de gran interés porque crece de forma natural en los suelos mineros abandonados de Cartagena-La Unión y sirve de alimentación a la fauna circundante como es el jabalí.

Tabla 4.8.- Contenido de EPTs en salicornia (mg/kg, peso seco).

RAÍZ					
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4
Zn	Rango	122-153	3087-3095	948-1021	487-510
	Media	137,5	3091	984,5	498,5
	Desv.Est.	15	341	233	67
Pb	Rango	13-21	204-243	433-490	<ld
	Media	17	223,5	461,5	<ld
	Desv.Est.	3	2	4	<ld
Cu	Rango	76-79	79-86	18-23	45-51
	Media	77	82,5	19	48
	Desv.Est.	6	4	4	2
Cd	Rango	<Lc	0,003-0,005	0,002-0,0005	0,001-0,001
	Media	<Lc	0,004	0,002	0,001
	Desv.Est.	<Lc	0,01	0,01	0,01
As	Rango	1-2	45-65	21-25	11-15
	Media	0,5	55	23,2	13
	Desv.Est.	0,4	11	5	1
Fe	Rango	2311-7993	40996-67083	54111-78341	89054-154771
	Media	5675	56012	65010	100976
	Desv.Est.	2895	20211	23441	29884
TALLO					
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4
Zn	Rango	15-75	29-49	38-65	30-51
	Media	45	39	51,5	40,5
	Desv.Est.	11	5	3	7
Pb	Rango	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Media	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Desv.Est.	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
Cu	Rango	4-6	3-5	2-3	3-3
	Media	4,5	3,5	2	3
	Desv.Est.	1	1	1	1
Cd	Rango	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Media	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Desv.Est.	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
As	Rango	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Media	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
	Desv.Est.	<Lc	<Lc	<Lc	<Lc
Fe	Rango	55-93	90-152	189-257	89-129
	Media	70	121	212	101
	Desv.Est.	22	27	37	46

Pb: Lc = 0.01 mg/kg  
 As: Lc = 0.005 mg/kg  
 Cd: Lc = 0.05 mg/kg

▪ **LECHUGA BABY**

Los resultados obtenidos para la especie vegetal comestible lechuga baby se muestran en la Tabla 4.9. Es una especie que se ha desarrollado en el suelo TC, presentando valores medios muy altos en raíz de EPTs, especialmente Zn, Pb y Cd. La parte comestible de la hoja presenta concentraciones altas de Pb y Zn en las plantas cultivadas en T3.

Tabla 4.9.- Contenido de EPTs en lechuga baby (mg/kg, peso seco).

RAÍZ						
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4	TC
<b>Zn</b>	Rango	70-117	198-1500	139-974	169-2507	432-1849
	Media	86,1	578,1	392,2	754,6	1071,7
	Desv.Est.	20,5	542,3	391,1	993,7	713,6
<b>Pb</b>	Rango	9-21	24-457	36-401	115-2510	240-996
	Media	20,5	239,7	190,7	652,1	536,6
	Desv.Est.	15,3	175,2	164,7	1043,3	337,5
<b>Cu</b>	Rango	9-14	9-23	7-16	17-34	16-39
	Media	11,2	16,1	10,6	22,6	25,3
	Desv.Est.	2,5	6,7	4,7	9,5	12,1
<b>Cd</b>	Rango	1,5-1,2	1,2-54,1	0,5-26,3	0,5-14,1	44,5-145,4
	Media	1,9	14,4	7,0	5,7	95,7
	Desv.Est.	0,5	22,8	12,8	6	57,2
<b>As</b>	Rango	1,3-3	4-39,2	4-18,8	4-95	8-30,3
	Media	3,5	17,6	9,2	25,3	17,5
	Desv.Est.	0,6	2904,6	6,6	39,3	9,3
<b>Fe</b>	Rango	2493-8829	4849-16419	1561-5621	1838-45526	3031-10883
	Media	4985,8	10655,1	3622,1	16765,0	6898,3
	Desv.Est.	3377,3	5785,3	2365,0	24913,8	3927,3
HOJA						
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4	TC
<b>Zn</b>	Rango	47-104	152-244	104-414	159-339	334-446
	Media	65,4	191,4	271,2	223,2	409,9
	Desv.Est.	31,1	28,5	111,5	77,5	52,0
<b>Pb</b>	Rango	0-9	0,5-92	9-206	12-133	10-126
	Media	2,7	24,2	78,2	27,9	74,7
	Desv.Est.	3,1	26,7	81,7	35,3	52,2
<b>Cu</b>	Rango	0-4	1-7	0-4	1-6	7-12
	Media	1,2	1,9	1,6	1,9	10,3
	Desv.Est.	1,4	2,0	1,2	1,8	2,4
<b>Cd</b>	Rango	0,1-26,8	0,8-27,1	0,6-20,8	0,7-10,1	172,4-217,9
	Media	2,1	4,2	4,2	2,9	168,3
	Desv.Est.	6,9	7,8	5,4	2,8	45,3
<b>As</b>	Rango	0-0,3	0-3	0,4-3	0,3-3	1,4-3,7
	Media	0,1	1,0	1,5	0,7	2,8
	Desv.Est.	0,2	1,1	1,0	0,8	1,0
<b>Fe</b>	Rango	118-419	63-2133	122-1270	122-1296	343-432
	Media	170,2	591,3	667,5	291,1	385,0
	Desv.Est.	92,3	566,9	456,6	329,9	48,7

▪ **BRÓCOLI**

El brócoli es una especie vegetal comestible del género Brassica que no crece en el suelo TC. Presenta valores de concentración media de EPTs altos en la raíz, siendo las plantas cultivadas en T4 los que presentan mayor concentración de Zn y las de T3 de Pb. Los valores determinados en el fruto son mucho más bajos, siendo el Zn el elemento de mayor concentración en las plantas cultivadas en T2 (Tabla 4.10).

Tabla 4.10.- Contenido de EPTs en brócoli (mg/kg, peso seco).

<b>RAÍZ</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	56-66	561-949	619-649	708-943
	Media	61	755	634	825
	Desv.Est.	7,3	274,3	20,9	165,9
<b>Pb</b>	Rango	3-8	18-260	184-311	1-362
	Media	5	139	247	181
	Desv.Est.	4	171,7	89,8	255,3
<b>Cu</b>	Rango	7-16	12-21	5-19	2-15
	Media	12	16	12	8
	Desv.Est.	6,4	5,9	9,3	9,3
<b>Cd</b>	Rango	<Lc	0,0006-0,0008	0,0005-0,0009	0,0006-0,0007
	Media	<Lc	0,0007	0,0007	0,0006
	Desv.Est.	<Lc	0,00009	0,0003	0,00002
<b>As</b>	Rango	0,9-1,4	1-16	1-17	1-15
	Media	1,1	9	9	8
	Desv.Est.	0,4	10,9	11,3	9,4
<b>Fe</b>	Rango	4866-16842	38771-52119	28991-39821	20712-31882
	Media	10025	45012	33714	25699
	Desv.Est.	5671	6721	6921	5991
<b>FRUTO</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	15-43	507-834	173-306	122-295
	Media	29	670	239	208
	Desv.Est.	19,9	231,4	94,1	122,6
<b>Pb</b>	Rango	<Lc	<Lc	4-6	15-16
	Media	<Lc	<Lc	5	15
	Desv.Est.	<Lc	<Lc	1,6	0,2
<b>Cu</b>	Rango	1,1-2,2	3-6	1-2	2-6
	Media	2	4	1	4
	Desv.Est.	0,8	2,2	0,2	2,3
<b>Cd</b>	Rango	<Lc	0,001-0,007	0,001-0,001	<Lc
	Media	<Lc	0,004	0,001	<Lc
	Desv.Est.	<Lc	0,01	0,01	<Lc
<b>As</b>	Rango	0-1	3-5	1-1	1-2
	Media	1	4	1	1
	Desv.Est.	0,2	2,1	0,3	1,2
<b>Fe</b>	Rango	85-96	155-159	110-116	168-174
	Media	92	157	113	171
	Desv.Est.	4,1	1,5	3,1	2,1

Pb: Lc = 0.01 mg/kg

Cd: Lc = 0.05 mg/kg

▪ **PUERRO**

El puerro es una especie vegetal comestible que no crece en el suelo TC. De las tres partes de la planta estudiadas, la raíz es la que presenta mayor concentración de EPTs, especialmente Zn, Cu y Cd en las plantas cultivadas en T4 y Pb en las cultivadas en T2. El bulbo presenta concentraciones medias más bajas de EPTs que la parte aérea. (Tabla 4.11).

Tabla 4.11.- Contenido de EPTs en puerro (mg/kg, peso seco).

<b>RAÍZ</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	72-80	466-472	140-155	892-940
	Media	76	469	148	916
	Desv.Est.	5	4	11	34
<b>Pb</b>	Rango	10-15	257-263	31-34	198-242
	Media	12	260	33	220
	Desv.Est.	3	4	2	31
<b>Cu</b>	Rango	12-15	11-13	14-17	14-17
	Media	13	12	4	16
	Desv.Est.	2	1	0,6	2
<b>Cd</b>	Rango	0,2-0,3	1,8-2,1	0,5-0,6	2,7-2,9
	Media	0,3	2	0,6	3
	Desv.Est.	0,1	0,2	0,1	0,1
<b>As</b>	Rango	14-15	40-43	21-22	40-44
	Media	15	42	22	42
	Desv.Est.	0,6	2,5	0,5	3
<b>Fe</b>	Rango	4551-17881	37812-45312	36881-48991	28881-48210
	Media	10332	40380	40210	35765
	Desv.Est.	5011	12996	13985	21997
<b>HOJA</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	43-68	78-120	91-180	71-122
	Media	56	99	136	97
	Desv.Est.	18	30	63	36
<b>Pb</b>	Rango	1-12	8-13	2-4	6-12
	Media	5	11	3	9
	Desv.Est.	11	3,5	1,4	4
<b>Cu</b>	Rango	5-6	3-4	3-4	4-4
	Media	6	4	4	4
	Desv.Est.	0,4	0	0,7	0
<b>Cd</b>	Rango	0,1-0,1	0,1-0,2	0,2-0,2	0,3-0,5
	Media	0,1	0,2	0,2	0,4
	Desv.Est.	0	0,1	0	0,1
<b>As</b>	Rango	0,3-0,9	0,4-2,1	0,3-0,5	0,4-0,9
	Media	1	1	1	1
	Desv.Est.	0,4	1,2	1,1	0,4
<b>Fe</b>	Rango	2988-39081	4055-6711	3988-5065	2891-3982
	Media	3210	5600	4211	3182
	Desv.Est.	1988	2894	2998	1782

<b>BULBO</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	36-42	71-174	81-96	70-88
	Media	39	122	89	79
	Desv.Est.	4	73	11	13
<b>Pb</b>	Rango	2-2	3-7	1-1	1-1
	Media	2	5	1	1
	Desv.Est.	0	2,9	0	0,1
<b>Cu</b>	Rango	6-14	5-13	4-8	3-8
	Media	10	10	6	6
	Desv.Est.	4,9	4,9	2,7	4
<b>Cd</b>	Rango	0,1-0,1	0,2-0,2	0,1-1	0,1-0,4
	Media	0,1	0,2	0,5	0,2
	Desv.Est.	0	0	0,6	0,3
<b>As</b>	Rango	0,3-0,3	0,0-0,2	0,2-0,7	0,2-0,7
	Media	0,1	0,1	0,3	0,3
	Desv.Est.	0	0,1	0,4	0,4
<b>Fe</b>	Rango	105-124	195-217	150-166	99-116
	Media	115	205	159	105
	Desv.Est.	8	8	5	4

▪ **CEBOLLA**

La cebolla es un comestible que no se desarrolla en los suelos TC. En la raíz presenta alta acumulación de Zn, Pb y Cu en las plantas cultivadas en el suelo T2, mientras que la parte comestible, el bulbo presenta concentraciones medias de EPTs mucho menores (Tabla 4.12).

Tabla 4.12.- Contenido de EPTs en cebolla (mg/kg, peso seco).

<b>RAÍZ</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	671-1832	2341-5661	2012-4381	2991-4331
	Media	1000	4566	3000	3521
	Desv.Est.	133	231	177	198
<b>Pb</b>	Rango	15-31	266-455	77-210	71-162
	Media	22	371	100	80
	Desv.Est.	3	29	54	32
<b>Cu</b>	Rango	37-51	60-88	29-59	40-67
	Media	44	74	45	55
	Desv.Est.	5	4	7	4
<b>Cd</b>	Rango	0,2-2,5	0,3-2,9	0,4-1,8	0,4-2,1
	Media	1	2	1	1
	Desv.Est.	1	1	1	2
<b>As</b>	Rango	2-7	3-8	2-9	4-8
	Media	3	4	5	6
	Desv.Est.	2	2	2	1
<b>Fe</b>	Rango	2654-8932	479111-56821	36721-46632	25761-37821
	Media	5677	53222	40887	29055
	Desv.Est.	3065	10321	23191	9812
<b>BULBO</b>					
<b>EPT</b>	<b>Estadística</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Zn</b>	Rango	22-49	88-161	84-174	69-142
	Media	35	115	116	109
	Desv.Est.	7	29	38	28
<b>Pb</b>	Rango	0,1-7	3-17	3-25	3-30
	Media	1	8	12	17
	Desv.Est.	2	5,0	8,0	10
<b>Cu</b>	Rango	17-27	33-65	29-43	34-69
	Media	23	44	32	51
	Desv.Est.	4	12	8	8
<b>Cd</b>	Rango	0,1-0,2	0,8-1,2	0,5-1,3	0,4-1,2
	Media	0	1	1	1
	Desv.Est.	0,0	0,2	0,3	0,3
<b>As</b>	Rango	0,1-0,3	1-3	1-3	1-3
	Media	0,2	2	1	2
	Desv.Est.	0	1	0,0	1
<b>Fe</b>	Rango	32-339	42-268	44-425	47-306
	Media	112	131	186	178
	Desv.Est.	117	82	150	100

▪ **ACELGA**

La acelga es un vegetal comestible que se desarrolla en los suelos TC y presenta una concentración media de EPTs muy alta en la raíz. En hoja los valores determinados también son elevados. Las hojas de las plantas desarrolladas en los suelos de cultivo T2 presentan las concentraciones medias más altas para los elementos Zn, Pb, As y Fe (Tabla 4.13).

Tabla 4.13.- Contenido de EPTs en acelga (mg/kg, peso seco).

RAÍZ						
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4	TC
<b>Zn</b>	Rango	85-100	314-334	317-498	269-495	1529-1645
	Media	93	324	407	382	1587
	Desv.Est.	10	14	128	160	82
<b>Pb</b>	Rango	10 -11	91-142	128-257	67-357	748-877
	Media	11	117	91	212	813
	Desv.Est.	1	36	193	205	91
<b>Cu</b>	Rango	27-52	51-70	36-56	25-44	89-188
	Media	37	51	41	31	110
	Desv.Est.	13	7	5	6	16
<b>Cd</b>	Rango	1-2	19-24	25-38	14-23	167-229
	Media	1	21	31	18	198
	Desv.Est.	1	4	9	6	44
<b>As</b>	Rango	1-2	4-6	4-10	12-24	33-40
	Media	2	5	7	7	37
	Desv.Est.	2	2	4	4	5
<b>Fe</b>	Rango	4671-10221	47891-61002	34091-47790	36007-43991	134778-176621
	Media	7891	50076	39987	40771	150113
	Desv.Est.	4002	18002	56782	5702	48991
HOJA						
EPT	Estadística	T1	T2	T3	T4	TC
<b>Zn</b>	Rango	72-106	200-306	202-212	164-177	490-1337
	Media	106	253	207	171	913
	Desv.Est.	72	75	7	9	599
<b>Pb</b>	Rango	3-4	10-12	4-6	4-9	24-145
	Media	4	11	5	7	85
	Desv.Est.	1	1	2	3	86
<b>Cu</b>	Rango	17-28	21-38	31-44	30-39	78-122
	Media	21	29	36	34	98
	Desv.Est.	8	7	5	3	9
<b>Cd</b>	Rango	1-2	18-23	20-25	11-11	82-101
	Media	2	20	22	11	91
	Desv.Est.	1	3	4	1	13
<b>As</b>	Rango	1-2	1-2	1-1	1-1	2-5
	Media	1	2	1	1	4
	Desv.Est.	1	0	0	1	2
<b>Fe</b>	Rango	3099-6782	40981-49822	27888-43910	26991-45771	120111-150933
	Media	5021	45761	38771	35771	123000
	Desv.Est.	3981	20012	10923	9044	39054

Los vegetales comestibles de lechuga y acelga son los únicos que consiguen desarrollarse en el suelo TC, presentando altas concentraciones de EPTs tanto en raíces como en hojas.

El elemento que presenta mayor acumulación en la raíz es el Fe en los vegetales cultivados en los suelos T2, siendo la raíz de cebolla con una concentración media de 53.222 mg/kg la concentración más alta determinada. En cuanto al Zn, la raíz de cebolla cultivada en el suelo T2 representa el vegetal con mayor concentración media acumulada, determinándose valores de 4566 mg/kg. Las concentraciones más altas de Pb en raíz se han determinado en lechugas cultivadas en suelos T4, con un valor medio de 652 mg/kg. En relación al Cu estudiado en las raíces de los vegetales, la mayor concentración media se ha determinado en cebollas cultivadas en suelos T2 con un valor medio de 74 mg/kg. La mayor concentración media de As, se determinó en la raíz del puerro cultivados en suelos T2, alcanzando una concentración media de 42 mg/kg. En cuanto al Cd, la mayor concentración media en raíz se determinó en las acelgas cultivadas en los suelos T3 con un valor de 31 mg/kg.

Las hojas que representan la parte comestible de los vegetales, se han determinado las mayores concentraciones de Fe, Zn y As en vegetales cultivados en suelos T2, concretamente el cultivo de acelga presenta una concentración media de Fe de 45.751 mg/kg, el cultivo de brócoli presenta una concentración media de Zn de 670 mg/kg y 4 mg/kg de As. El resto de EPTs estudiados presentan las concentraciones medias más altas en cultivos de suelos T3, de esta forma la concentración media más alta de Pb se determinó en lechugas con 78 mg/kg y en los cultivos de acelgas, donde se determinó unas concentraciones medias de 36 mg/kg y 22 mg/kg para Cu y Cd respectivamente.

En los bulbos estudiados de puerro y cebolla, el Fe es el elemento que se acumula en mayor proporción, seguido de Zn, Cu, Pb, Cd y As

Una vez evaluado el contenido en EPTs de los cultivos de las plantas que constituyen esta experimentación, también fue muy importante evaluar el crecimiento de las mismas, para lo que se determinó el peso unitario de cada cultivo. En la Tabla 4.14 se muestra un resumen del valor medio del peso unitario que se ha obtenido de cada plantación. En el suelo TC se desarrollaron únicamente los cultivos de acelga y lechuga Baby, obteniendo valores muy por debajo de los valores obtenidos en los tecnosoles y especialmente significativa en comparación con los resultados determinados para el cultivo realizado en el suelo vegetal (T1).

El mayor desarrollo de los cultivos se produce en el suelo vegetal (T1) como era de esperar. Con respecto al crecimiento que se produce de los cultivos en los tres tecnosoles fabricados se observa un crecimiento similar.

*Tabla 4.14.- Peso fresco unitario para cada uno de los cultivos.*

<b>Peso Cultivo</b>						
<b>SUELO</b>	<b>Lechuga Baby</b>	<b>Cebolla</b>	<b>Brócoli</b>	<b>Puerro</b>	<b>Acelga</b>	<b>Salicornia</b>
T1	2784	139	163	4687	1247	3874
T2	2287	72	130	4103	1287	3211
T3	2349	74	137	4378	1280	3564
T4	2399	48	172	4205	1234	3675
TC	1093	-	-	-	589	-
<b>Peso Fresco Unitario (gramos)</b>						

#### 4.4.- EVALUACIÓN DE LA BIOCONCENTRACIÓN Y TRANSFERENCIA DE LOS EPTs EN LAS PLANTAS.

##### ▪ SALICORNIA

En la Figura 4.8 se muestran los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (tallo) obtenidos tras la absorción de EPTs en salicornia. Los resultados obtenidos muestran que, en general, es una especie que absorbe contaminantes en sus raíces, bioconcentrándose y sin haber una gran transferencia de éstos hacia su parte aérea, con la excepción del caso del cadmio, donde sí que se aprecia un factor de transferencia desde la raíz al tallo muy superior al del resto de metales en los suelos T1 y T4. Esto es debido a que la rizosfera acumula gran cantidad de cadmio, no acumulándose mucho en raíz, por lo que la cantidad de este metal que llega a la raíz se transfiere, en su mayoría a la parte aérea dando lugar este factor de transferencia de 1.

Como ya se ha comentado anteriormente, esta especie es de gran interés porque crece de forma natural en los suelos mineros abandonados de Cartagena-La Unión y sirve de alimentación a la fauna circundante como es el jabalí.

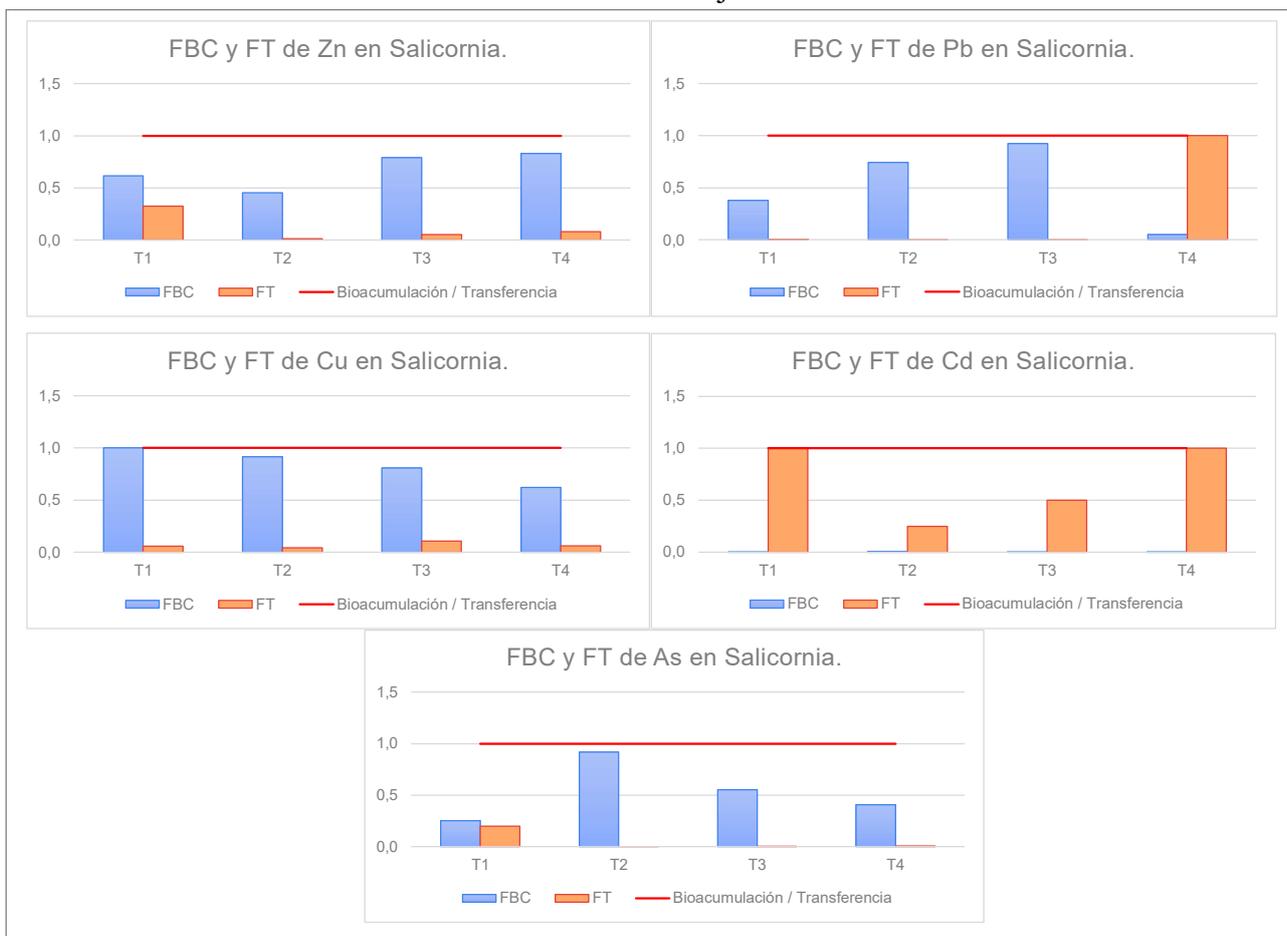


Figura 4.8.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en salicornia.

▪ **LECHUGA BABY**

La Figura 4.9 muestra los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (hoja) obtenidos por la absorción de EPTs en el cultivo de lechuga baby. Se observa que, en general, las raíces de esta planta tienden a absorber los metales del suelo y bioconcentrarlos. En el caso del Pb, existe un factor de bioconcentración de 1 en las raíces en los 3 suelos enmendados (T2, T3 y T4). Para el Cd, hay bioconcentración en las raíces en los 5 tipos de suelo, únicamente produciéndose transferencia a la parte aérea en los suelos T1 y TC. En cuanto al Zn, el único suelo que presenta bioconcentración de éste es el T1, puesto que en el resto de suelos (T2, T3, T4 y TC) tiende a transferirse más a la parte aérea de la planta sin llegar a alcanzar un factor de transferencia de 1 en ninguno de los suelos estudiados. Por último, tanto el Cu como el As presentan valores de bioconcentración y transferencia por debajo de 1 en los cinco tipos de suelo estudiados.



Figura 4.9.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en lechuga baby.

▪ **BRÓCOLI**

En la Figura 4.10 se identifican los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (fruto) obtenidos para el cultivo de brócoli. En el caso del Pb, existe una tendencia a una bioacumulación de este metal en las raíces, alcanzando un factor de bioconcentración superior a 1 en el suelo control (T1) y en dos de los suelos enmendados, en concreto, el T3 y el T4. Por el contrario, el Cd procedente de la rizosfera prácticamente no se acumula en las raíces, pasando en su mayoría hacia las partes aéreas de la planta dando un factor de transferencia mayor de 1 en los cuatro suelos donde las plantas pudieron desarrollarse (T1, T2, T3 y T4). Para el resto de metales estudiados (Zn, Cu y As), se obtienen unos factores de bioconcentración y de transferencia inferiores a 1 en todos los tipos de suelo (T1, T2, T3 y T4).



Figura 4.10.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en brócoli.

▪ **PUERRO**

La Figura 4.11 indica los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (bulbo y hojas) obtenidos en el cultivo de puerro. La gráfica del Pb muestra que este metal tiene tendencia a acumularse en las raíces, siendo el factor de bioacumulación superior a 1 en el caso de los suelos enmendados T2 y T4. Sin embargo, para el suelo de referencia T1 este metal tiende a transferirse hacia la parte aérea, pero quedándose por debajo del factor de transferencia de 1. En el caso del Cd, también hay una acumulación de éste en la raíz (con la excepción del suelo T3, donde la transferencia a las zonas aéreas es mayor), pero únicamente está por encima de 1 el factor de bioacumulación de este metal en el suelo de referencia T1. Para el Zn, el factor de transferencia es mayor que el de bioconcentración en los suelos T1, T2 y T3 y en el suelo T4 ocurre lo contrario; no superándose el valor de 1 en ninguno de ellos. En cuanto al Cu, hay mayor transferencia hacia las partes aéreas (hojas y bulbo) en los 3 suelos enmendados (T2, T3, y T4) y una acumulación de este metal en las raíces de los puerros cultivados en el suelo T1. Sin embargo, únicamente hay un factor de transferencia hacia la parte aérea igual a 1 en el caso del suelo enmendado T3. Por último, el As presente en la rizosfera tiende a pasar y acumularse en las raíces del puerro, siendo el suelo T1 el único que alcanza un factor de bioconcentración superior a 1.

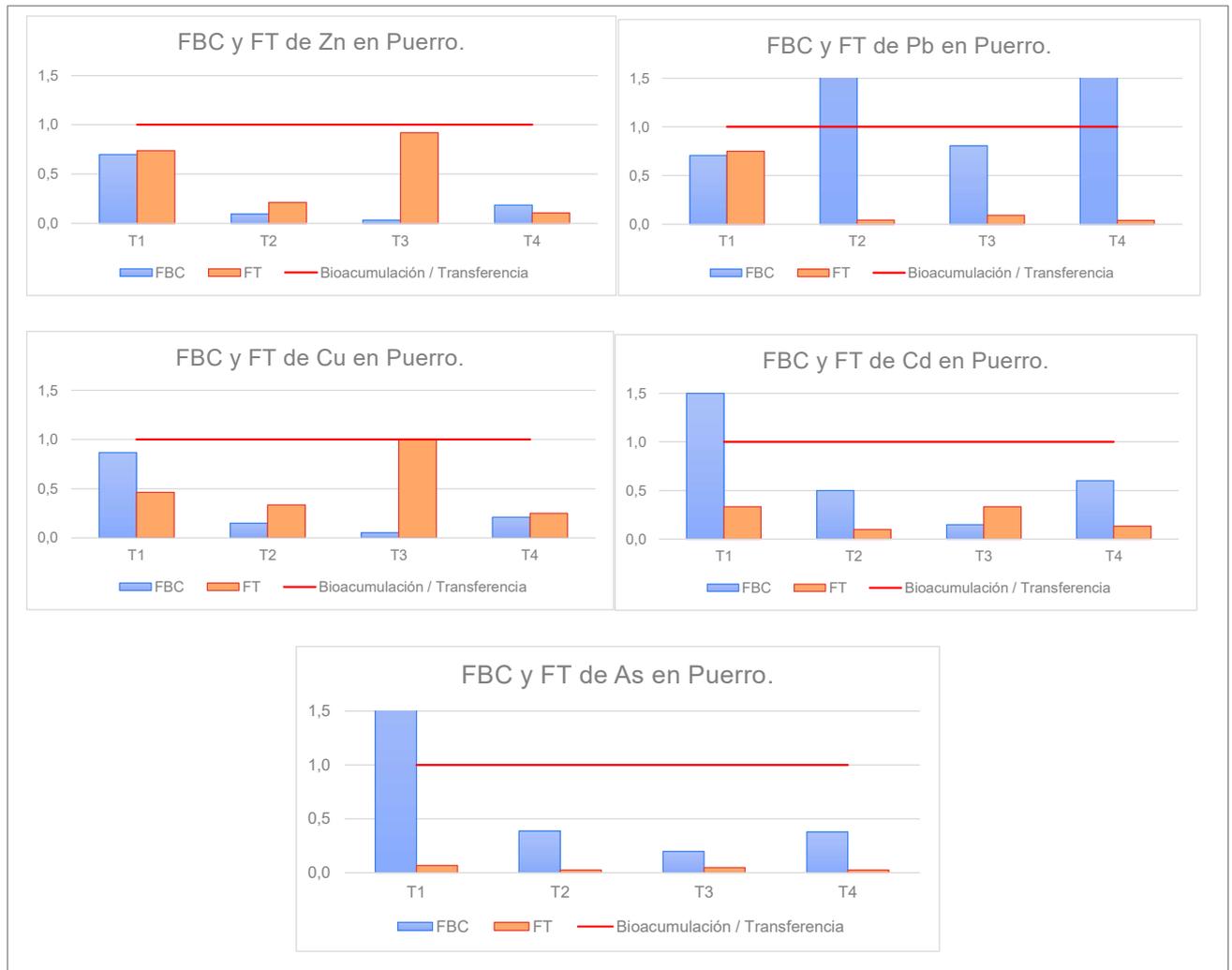


Figura 4.11.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en puerro.

▪ **CEBOLLA**

En la Figura 4.12 se muestran los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (bulbo) obtenidos en el cultivo de cebolla. En general, se observa una tendencia a la bioacumulación de Zn, Pb, y Cu; y otra de transferencia a la parte aérea de la cebolla de Cd y As. Con todo, el único metal en el que se supera el valor de 1 en estos factores estudiados es el Pb, en concreto, el factor de bioconcentración supera este valor en los 4 tipos de suelo analizados.

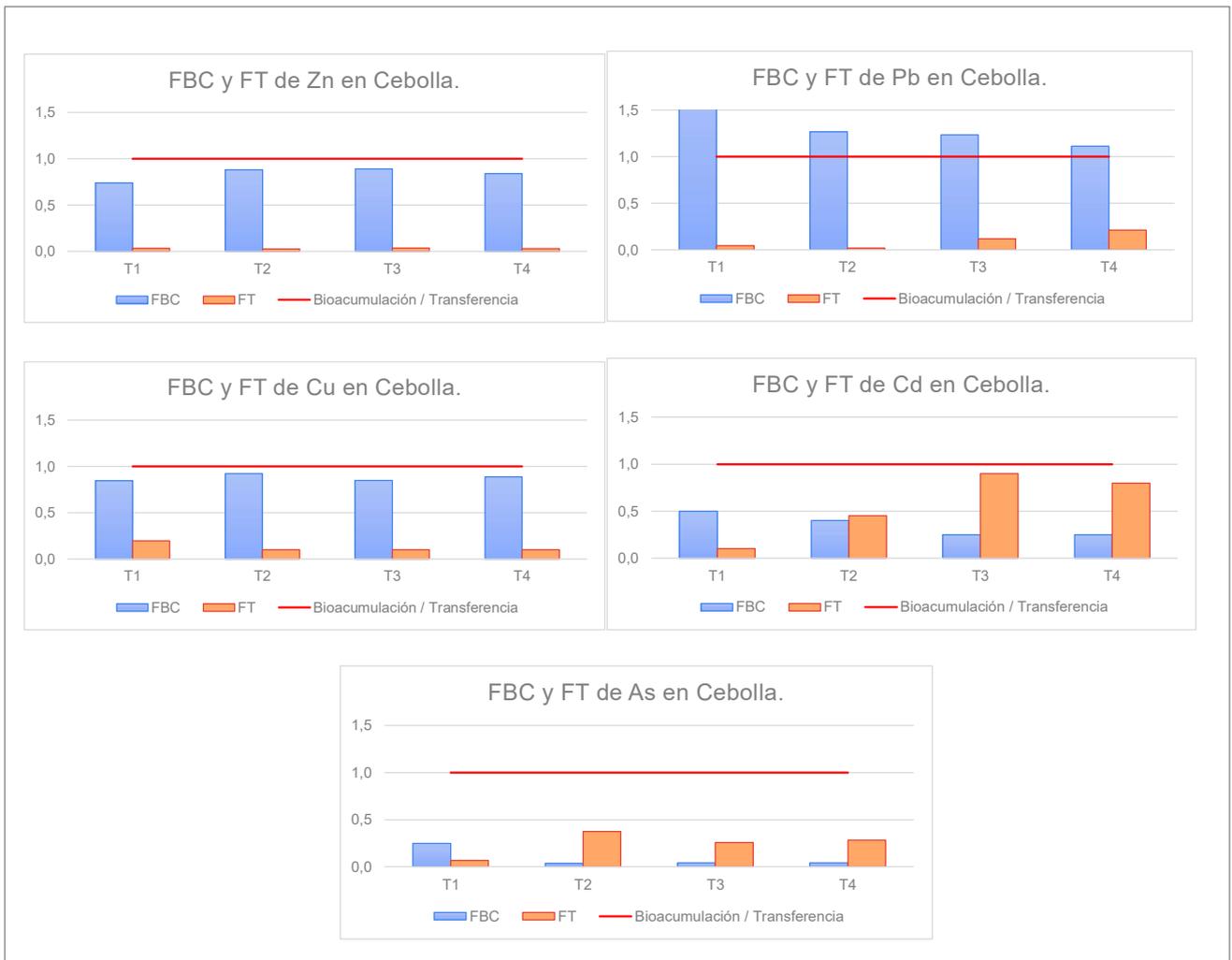


Figura 4.12.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en cebolla.

▪ **ACELGA**

En la Figura 4.13 se muestran los factores de bioconcentración (raíz) y transferencia (hoja) obtenidos en el cultivo de acelga. A nivel general, esta planta tiende a transferir los metales absorbidos por las raíces hacia las hojas en el caso del Zn, Cd (con la excepción del suelo contaminado TC) y As, mientras que el Pb se bioacumula en raíces sin que haya una transferencia significativa hacia las hojas. Los únicos valores del factor de bioconcentración superiores a 1 se dan para el Pb en los suelos T1 y T4. En cuanto a los del factor de transferencia mayor que 1, únicamente se han obtenido para Zn y Cd en el suelo T1.

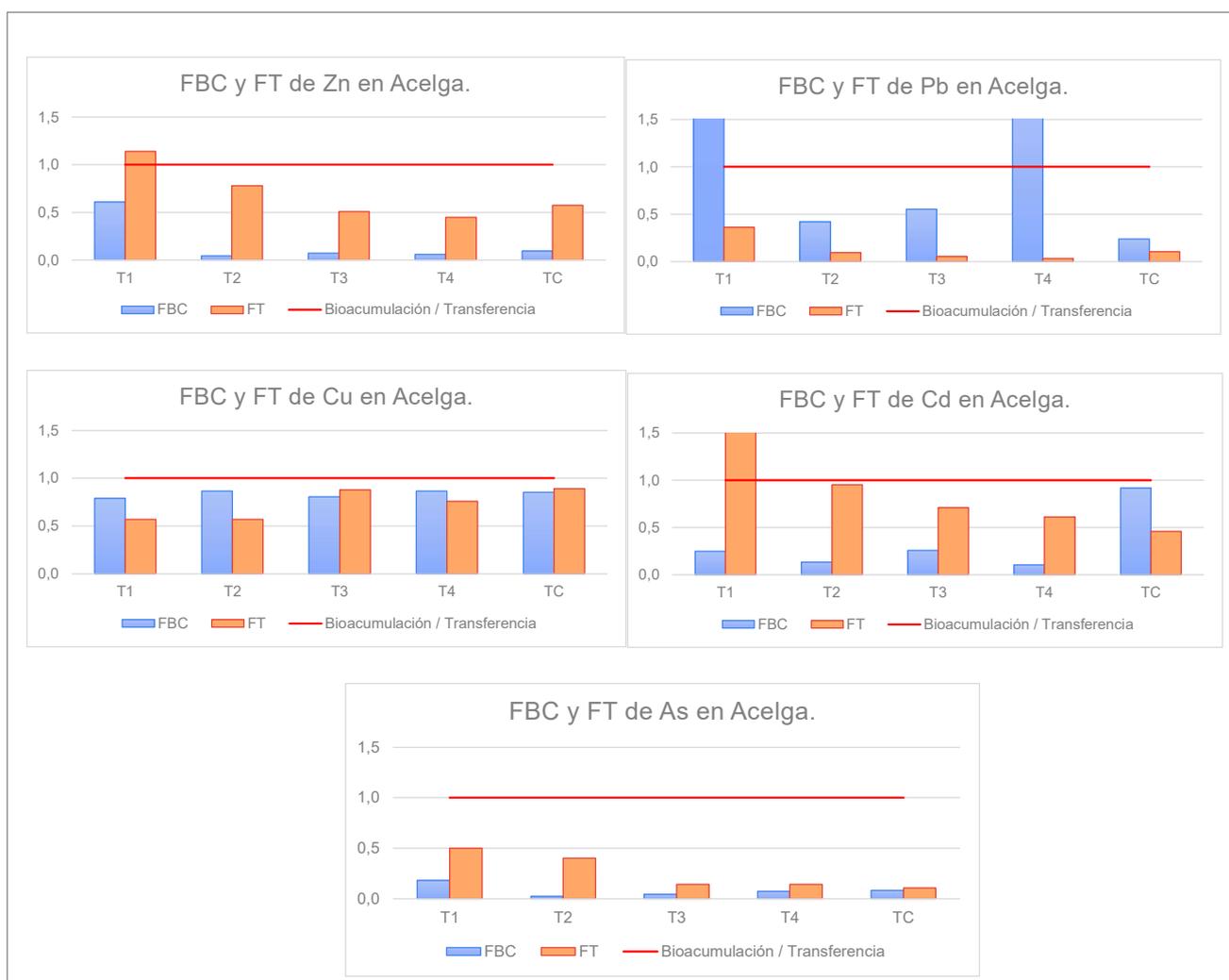


Figura 4.13.- Factores de bioconcentración (FBC) y transferencia (FT) en acelga.

**4.5.- RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LIXIVIADOS.**

Los lixiviados representan las aguas que drenan a través de los diferentes tecnosoles estudiados. En este capítulo, se estudian las variaciones de las variables estudiadas o la evolución global de los lixiviados en el tiempo durante el periodo de desarrollo de los cultivos. En las Figuras 4.14 y 4.15 se representan las variaciones del pH y contenido en sales respectivamente.

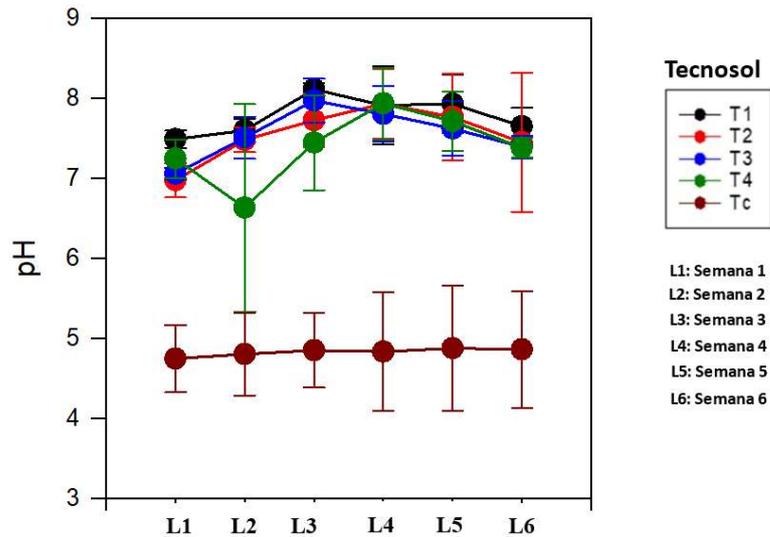


Figura 4.14.- Evolución del pH en los lixiviados obtenidos en los tecnosoles estudiados.

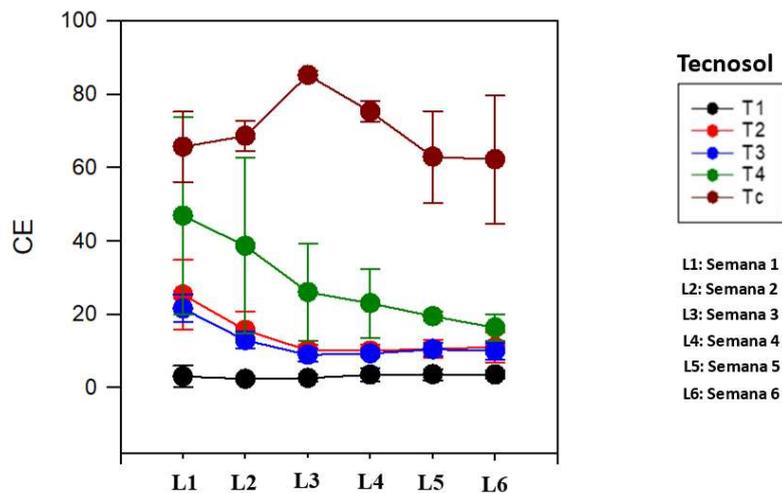


Figura 4.15.- Evolución de C.E. ( $mS\ cm^{-1}$ ) en los lixiviados obtenidos en los tecnosoles estudiados.

Los resultados obtenidos en cuanto al pH, muestran que los valores no presentan variaciones significativas y se mantienen constantes, durante las 6 semanas estudiadas, tanto para el suelo contaminado como en los tecnosoles tratados. En cuanto al contenido en sales, todos los suelos con influencia minera mostraron tendencia a disminuir durante las semanas de estudio. El suelo agrícola (T1) prácticamente no mostró variaciones en cuanto al parámetro de conductividad eléctrica.

En las Figuras 4.16 - 4.21 se muestra la evolución de las concentraciones de EPTs (As, Cd, Cu, Zn) en los lixiviados de los suelos en los diferentes cultivos estudiados. En general, las concentraciones determinadas de EPTs fueron bajas en casi todos los cultivos, incluso en elementos como el Pb se determinaron siempre valores por debajo del límite de cuantificación, por lo que no pudo ser evaluado. Estos resultados concuerdan con los valores determinados en el análisis de movilización en agua (capítulo 4.1.4.- Movilización de EPTs). No obstante, se producen variaciones asociadas principalmente al tipo de cultivo y también a los diferentes suelos, tal y como puede observarse a continuación, en las siguientes figuras.

▪ SALICORNIA

En la Figura 4.16 se muestra la evolución de los EPTs en los lixiviados del cultivo de la salicornia, para un periodo de tiempo de 7 semanas (1 a 7).

Los micronutrientes Zn y Cu, así como Cd son los elementos que presentan una mayor disminución de concentración a lo largo de las 7 semanas de cultivo, siendo en la semana 3 donde se produce la disminución más acusada. En relación al elemento traza As, excepto en el suelo T1 (suelo vegetal), se produce un aumento en la concentración posiblemente debido al crecimiento de las raíces de las plantas durante el periodo vegetativo (Jungk & Claassen., 1997; Wang et al., 2016). Los tres tecnosoles muestran un comportamiento similar con aumentos y disminuciones de concentraciones en las mismas semanas de cultivo.

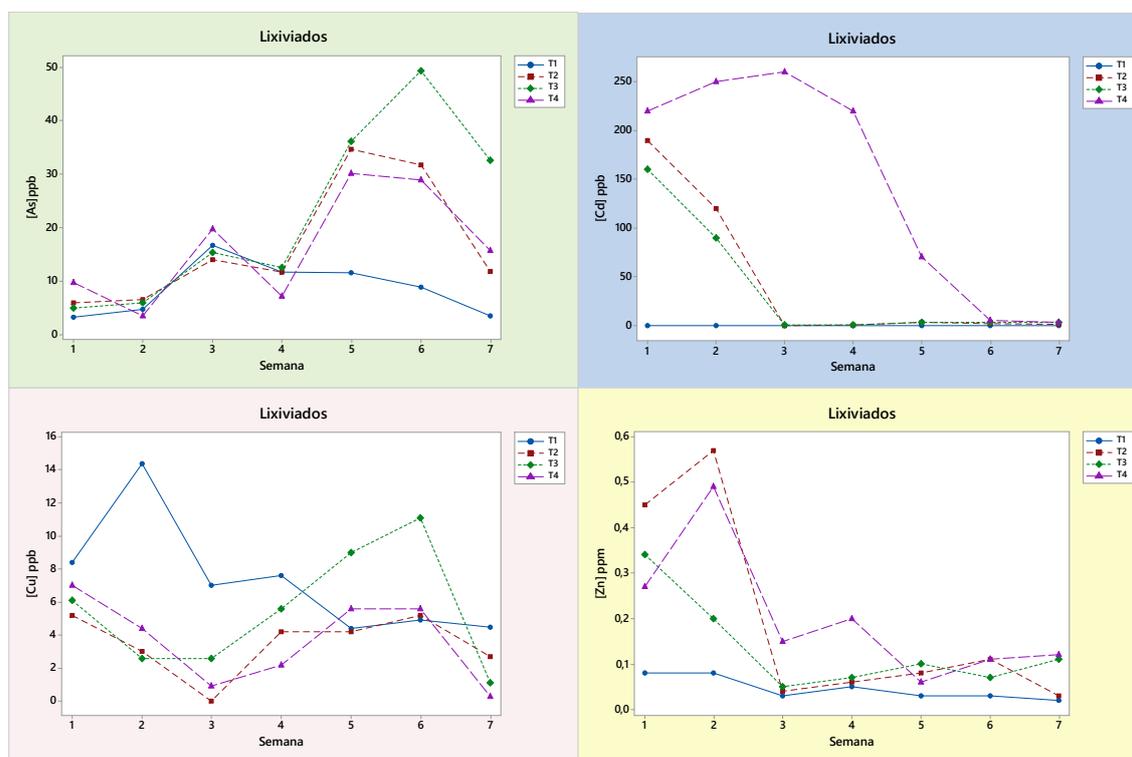


Figura 4.16.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de salicornia.

▪ **LECHUGA BABY**

La Figura 4.17 muestra la evolución de los EPTs, en los lixiviados del cultivo de lechuga baby, para un periodo de tiempo de 4 semanas (1 a 4). Los elementos Cd y Zn presentan una disminución de concentración, siendo más pronunciada en la semana 2 de cultivo y con un comportamiento similar en los cuatro suelos estudiados. En cuanto al Cu los tecnosoles T2, T3 y T4 muestran un comportamiento similar, disminuyendo la concentración a lo largo del tiempo y siendo más pronunciada en la semana 3 de cultivo. El As presenta un aumento de concentración en el tiempo, posiblemente justificado como en el caso del cultivo de la salicornia.

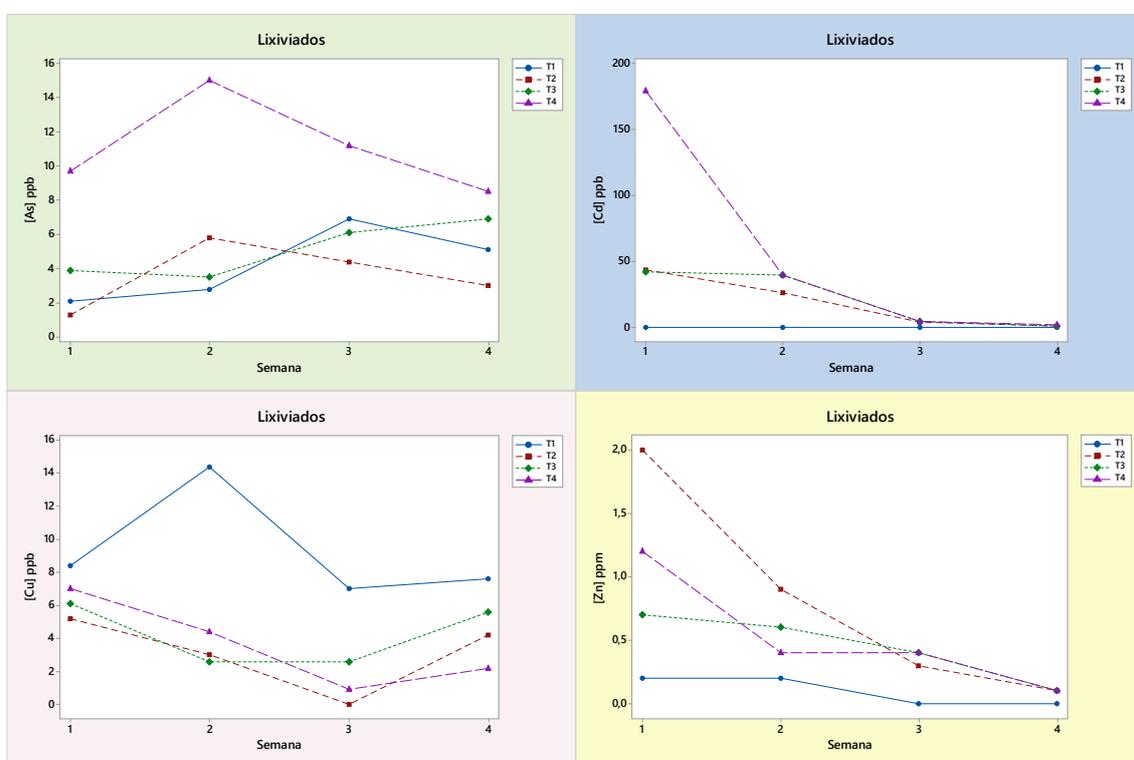


Figura 4.17.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de lechuga baby.

▪ **BRÓCOLI**

En la Figura 4.18 se muestra la evolución de los EPTs en los lixiviados del cultivo de brócoli, para un periodo de tiempo de 7 semanas (1 a 7). Se observó una tendencia general en la disminución de la concentración de ETPs a medida que avanzaba el periodo de cultivo, ya fuera debido a la inmovilización en la rizosfera o porque la fracción fácilmente movilizable fue absorbida por la planta, disminuyendo así la concentración en el agua de lixiviación. La disminución más acusada es evidente en la tercera semana para Cd, segunda semana para Cu y quinta semana para Zn. El As presenta tendencias diferentes según la semana, pero similar para los cuatro tecnosoles estudiados.

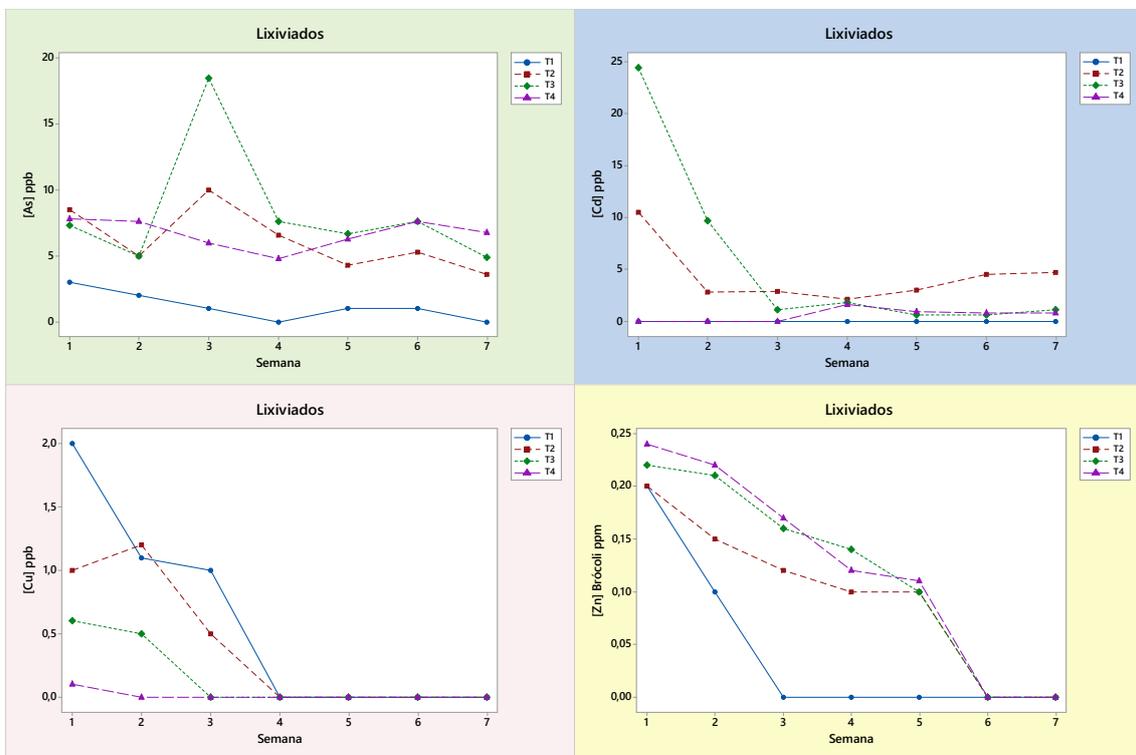


Figura 4.18.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de brócoli.

▪ **PUERRO**

La Figura 4.19 muestra la evolución de los EPTs en los lixiviados del cultivo de puerro para un periodo de tiempo de 4 semanas (1 a 4). En este cultivo, se observó la mayor disminución de los elementos estudiados, llegando a determinarse concentraciones por debajo del límite de cuantificación. En el As se observó la mayor disminución en la semana 3 de cultivo. Para el resto de elementos la disminución más acusada se produce en las semanas 2 y 3 de cultivo.

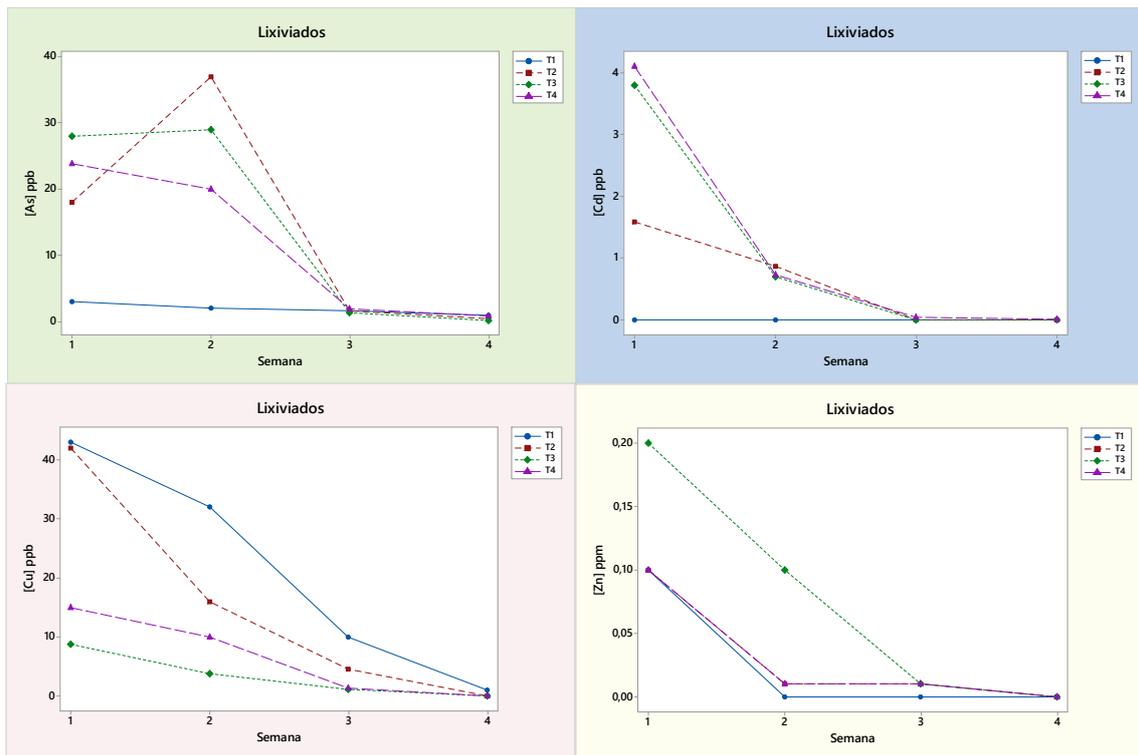


Figura 4.19.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de puerro.

▪ CEBOLLA

En la Figura 4.20 se muestra la evolución de los EPTs en los lixiviados del cultivo de cebolla, para un periodo de tiempo de 7 semanas (1 a 7). Los elementos Cd y Zn presentan una disminución de la concentración con la evolución del cultivo, siendo la disminución más pronunciada en la semana 3 para el Cd y en la semana 4 para Zn. El elemento As y el micronutriente Cu presentan un comportamiento similar, produciéndose aumentos y disminuciones acusadas de concentraciones a lo largo de la evolución del cultivo y presentado concentraciones más altas al final del periodo de cultivo.

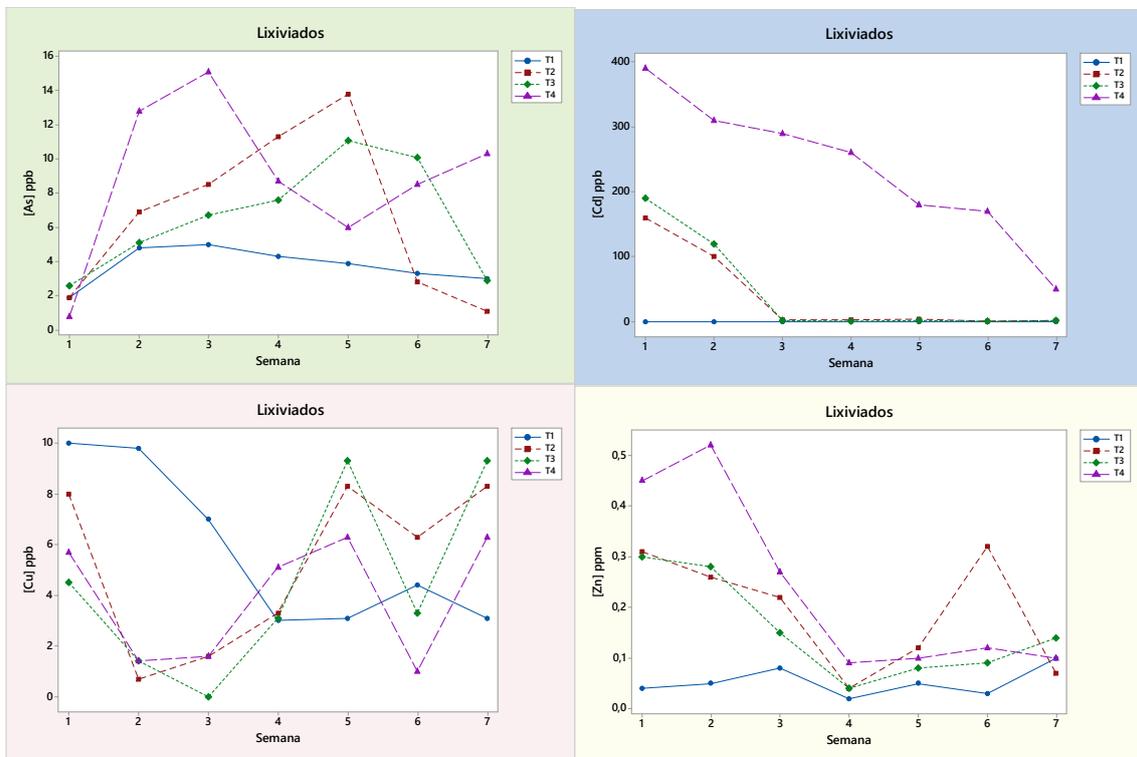


Figura 4.20.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de cebolla.

▪ **ACELGA**

La Figura 4.21 indica la evolución de los EPTs en los lixiviados del cultivo de acelga, para un período de tiempo de 4 semanas (1 a 4). Los cuatro elementos estudiados presentan una evolución descendente, siendo muy acusada en la semana 3 para As, y en las semanas 2 y 3 para Cd, Zn y Cu. La concentración movilizable de elementos disminuye bastante al final del periodo de cultivo.

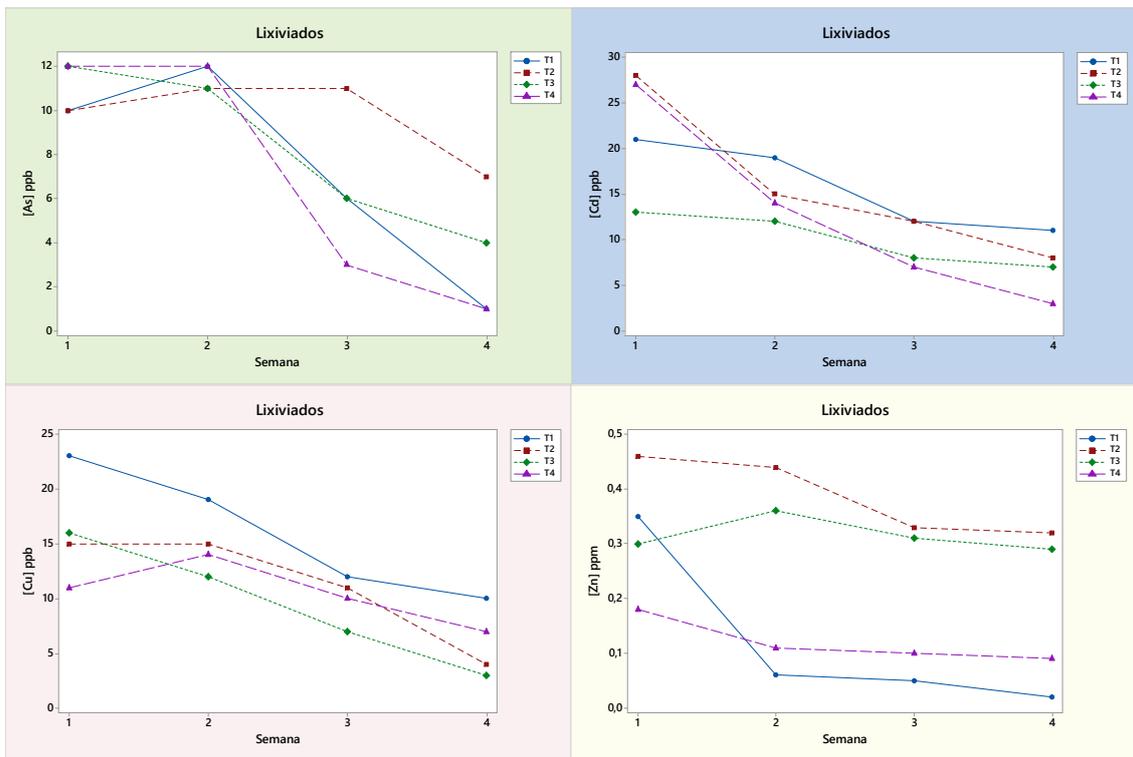


Figura 4.21.- Evolución temporal de los EPTs en los lixiviados obtenidos en el cultivo de acelga.

#### 4.6.- EVALUACIÓN DE ANÁLISIS DE RIESGOS PARA LA SALUD.

En la evaluación de análisis de riesgos para la salud, es necesario remarcar que se ha sobreestimado el riesgo. La estimación del valor utilizado en IR, como tasa de ingesta diaria se ha basado en las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud, que especifica en las guías de su Comité de Seguridad Alimentaria Mundial (CFS Voluntary Guidelines on Food Systems and Nutrition), 5 porciones de fruta y verdura al día, considerando cada porción como 80 g de vegetal. De los 400g recomendados diariamente, teniendo en cuenta que no se utilizan frutas, sino hortalizas en este trabajo y que el porcentaje medio de estos vegetales en materia seca se puede estimar como un 4,5%, se consideró que el número utilizado (10000 mg) cumple con exceso con el IR para el cálculo del riesgo. Es decir, que esta situación se calculó con un amplio margen y por exceso. Por otro lado, también es importante señalar que los suelos TC y T2, realmente no son suelos de cultivo para consumo humano. En cambio, T3 y T4 sí que son suelos para cultivo de hortalizas destinadas al consumo humano.

##### 4.6.1.- Riesgo.

- **PLOMO**

En la Figura 4.22 se muestran los valores del riesgo por presencia de plomo en la parte comestible de los distintos cultivos que fueron estudiados. Los resultados indican que el cultivo de lechuga no representa un riesgo para la salud humana, aunque en el suelo TC el valor de riesgo calculado es muy próximo a 0,00001, que es el límite de aceptabilidad de riesgo. Para el resto de los suelos (T1, T2, T3 y T4) y de cultivos realizados en ellos, se obtiene un valor de riesgo inferior a 0,00001, lo que supone un riesgo aceptable.

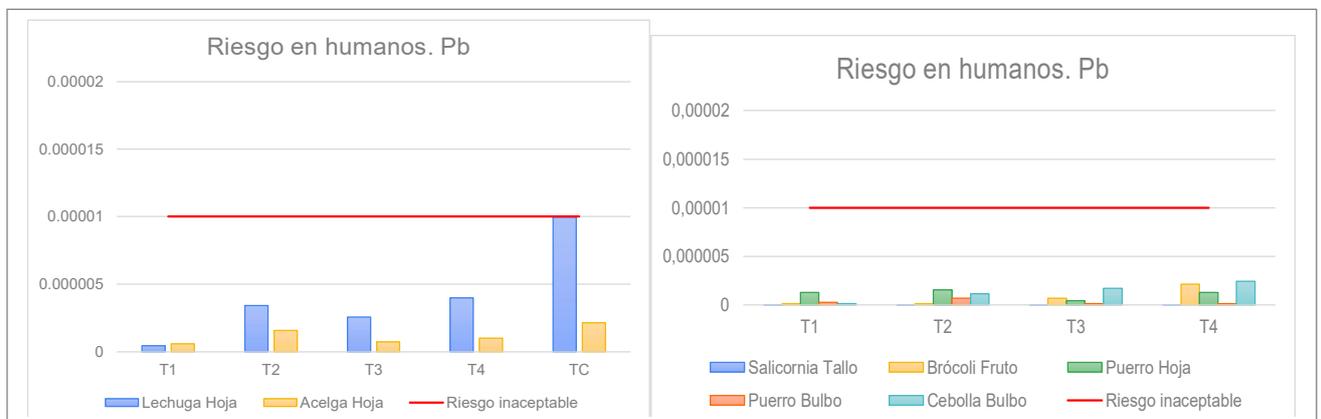


Figura 4.22.- Evaluación del riesgo en humanos por presencia de plomo.

▪ **CADMIO**

La Figura 4.23 indica los valores del riesgo por presencia de cadmio en la parte comestible de los distintos cultivos que fueron estudiados. Los resultados obtenidos señalan que el riesgo para la salud humana por presencia de Cd es aceptable para todos los cultivos realizados en todos los suelos objeto de estudio (T1, T2, T3, T4 y TC)

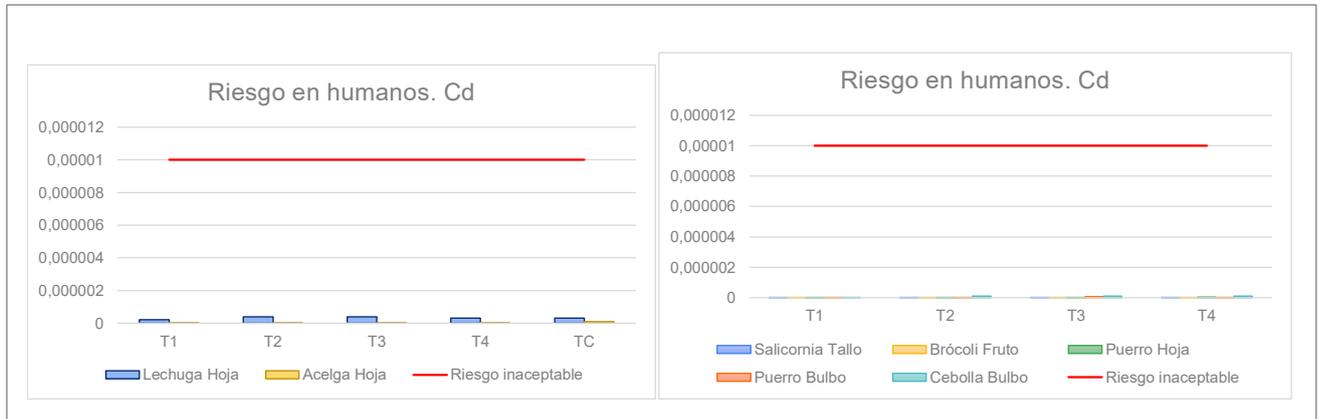


Figura 4.23.- Evaluación del riesgo en humanos por presencia de cadmio.

▪ **ARSÉNICO**

En la Figura 4.24 se muestran los valores del riesgo por presencia de arsénico en la parte comestible de los distintos cultivos que fueron estudiados. Los resultados indican que el riesgo en humanos por la presencia de As es inaceptable en los cultivos de acelga y lechuga en el suelo TC así como en los de puerro (hoja) y brócoli en el suelo T2.

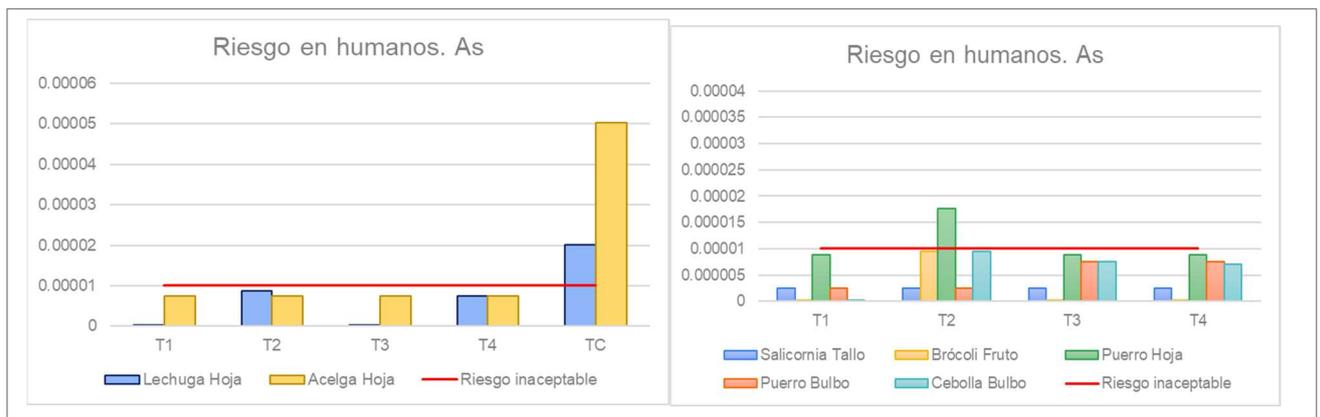


Figura 4.24.- Evaluación del riesgo en humanos por presencia de arsénico.

**4.6.2.- Peligro.**

▪ **SALICORNIA**

En la Tabla 4.15 se indican los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en salicornia. Los resultados obtenidos muestran que el cultivo de esta especie no representa ningún peligro para los humanos en ninguno de los metales y suelos estudiados, al situarse su valor de peligro por debajo de 1 en todos los casos.

Tabla 4.15.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en salicornia.

Salicornia Tallo										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	2,11E-03	7,05E-03	4,70E-06	1,32E-03	2,35E-04	5,87E-03	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-06	1,57E-02
T2	1,83E-03	6,11E-03	4,70E-06	1,32E-03	1,88E-04	4,70E-03	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-06	1,57E-02
T3	2,42E-03	8,06E-03	4,70E-06	1,32E-03	9,39E-05	2,35E-03	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-06	1,57E-02
T4	1,90E-03	6,34E-03	4,70E-06	1,32E-03	1,41E-04	3,52E-03	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-06	1,57E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **LECHUGA**

En la Tabla 4.16 se muestran los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en lechuga baby. Los resultados señalan que el cultivo de esta especie no representa ningún peligro para los humanos en ninguno de los metales y suelos estudiados.

Tabla 4.16.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en lechuga hoja.

Lechuga Hoja										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,05E-03	1,02E-02	1,41E-04	3,95E-02	1,17E-03	1,17E-03	9,39E-05	9,39E-02	4,70E-07	1,57E-03
T2	8,97E-03	2,99E-02	1,13E-03	3,16E-01	2,35E-03	2,35E-03	1,88E-04	1,88E-01	2,58E-05	8,61E-02
T3	1,27E-02	4,24E-02	8,45E-04	2,37E-01	2,35E-03	2,35E-03	1,88E-04	1,88E-01	4,70E-07	1,57E-03
T4	1,05E-02	3,49E-02	1,32E-03	3,68E-01	2,35E-03	2,35E-03	1,41E-04	1,41E-01	1,69E-05	5,64E-02
TC	1,93E-02	6,42E-02	3,52E-03	9,87E-01	1,17E-02	1,17E-02	1,41E-04	1,41E-01	4,70E-05	1,57E-01

▪ **BRÓCOLI**

La Tabla 4.17 muestra los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en brócoli. Los resultados indican que esta especie no representa ningún peligro para los humanos en ninguno de los metales y suelos objeto de estudio.

Tabla 4.17.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en brócoli.

Brócoli Fruto										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,36E-03	4,54E-03	4,70E-05	1,32E-02	9,39E-05	2,35E-03	4,70E-08	4,70E-05	4,70E-07	1,57E-03
T2	3,15E-02	1,05E-01	4,70E-05	1,32E-02	1,88E-04	4,70E-03	1,88E-07	1,88E-04	3,90E-05	1,30E-01
T3	1,12E-02	3,74E-02	2,35E-04	6,58E-02	4,70E-05	1,17E-03	4,70E-08	4,70E-05	4,70E-07	1,57E-03
T4	9,77E-03	3,26E-02	7,05E-04	1,97E-01	1,88E-04	4,70E-03	4,70E-08	4,70E-05	4,70E-07	1,57E-03
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **PUERRO**

En la Tabla 4.18 se muestran los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en puerro. Los resultados obtenidos evidencian que esta especie no representa un peligro para los humanos por la existencia de EPTs en ninguna de las partes comestibles del puerro (bulbo y hojas) en ninguno de los suelos objeto de estudio, al no obtenerse ningún valor de peligro igual a 1 o superior.

Tabla 4.18.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en puerro.

PUERRO										
Hoja										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	2,63E-03	8,77E-03	4,23E-04	1,18E-01	2,82E-04	7,05E-03	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-05	1,57E-01
T2	4,65E-03	1,55E-02	5,17E-04	1,45E-01	1,88E-04	4,70E-03	9,39E-06	9,39E-03	4,70E-05	1,57E-01
T3	6,39E-03	2,13E-02	1,41E-04	3,95E-02	1,88E-04	4,70E-03	9,39E-06	9,39E-03	4,70E-05	1,57E-01
T4	4,56E-03	1,52E-02	4,23E-04	1,18E-01	1,88E-04	4,70E-03	1,88E-05	1,88E-02	4,70E-05	1,57E-01
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bulbo										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,83E-03	6,11E-03	9,39E-05	2,63E-02	4,70E-04	1,17E-02	4,70E-06	4,70E-03	4,70E-06	1,57E-02
T2	5,73E-03	1,91E-02	2,35E-04	6,58E-02	4,70E-04	1,17E-02	9,39E-06	9,39E-03	4,70E-06	1,57E-02
T3	4,18E-03	1,39E-02	4,70E-05	1,32E-02	2,82E-04	7,05E-03	2,35E-05	2,35E-02	1,41E-05	4,70E-02
T4	3,71E-03	1,24E-02	4,70E-05	1,32E-02	2,82E-04	7,05E-03	9,39E-06	9,39E-03	1,41E-05	4,70E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **CEBOLLA**

La Tabla 4.19 indica los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en cebolla. Los resultados muestran que esta especie no representa ningún peligro para los humanos por la existencia EPTs en ninguno de los suelos estudiados.

Tabla 4.19.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en cebolla.

Cebolla Bulbo										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,64E-03	5,48E-03	4,70E-05	1,32E-02	4,70E-04	1,17E-02	4,70E-08	4,70E-05	4,70E-07	1,57E-03
T2	5,40E-03	1,80E-02	3,76E-04	1,05E-01	4,70E-04	1,17E-02	4,70E-05	4,70E-02	5,17E-05	1,72E-01
T3	5,45E-03	1,82E-02	5,64E-04	1,58E-01	2,82E-04	7,05E-03	4,70E-05	4,70E-02	1,41E-05	4,70E-02
T4	5,12E-03	1,71E-02	7,98E-04	2,24E-01	2,82E-04	7,05E-03	4,70E-05	4,70E-02	1,32E-05	4,38E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **ACELGA**

En la Tabla 4.20 se exponen los valores de peligro en humanos por presencia de ETPs en acelga (hoja). Los resultados obtenidos señalan que el cultivo de esta especie no representa peligro alguno para los humanos por la existencia EPTs en ninguno de los suelos objeto de estudio.

Tabla 4.20.- Evaluación del peligro en humanos por presencia de EPTs en acelga.

Acelga Hoja										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	4,98E-03	1,66E-02	1,88E-04	5,26E-02	9,39E-05	2,35E-03	4,70E-08	4,70E-05	1,41E-05	4,70E-02
T2	1,19E-02	3,96E-02	5,17E-04	1,45E-01	9,39E-04	2,35E-02	1,32E-06	1,32E-03	4,23E-05	1,41E-01
T3	9,72E-03	3,24E-02	2,35E-04	6,58E-02	1,03E-03	2,58E-02	6,11E-07	6,11E-04	1,41E-05	4,70E-02
T4	8,03E-03	2,68E-02	3,29E-04	9,21E-02	5,17E-04	1,29E-02	9,39E-08	9,39E-05	1,41E-05	4,70E-02
TC	4,29E-02	1,43E-01	7,05E-04	1,97E-01	2,40E-03	5,99E-02	4,70E-05	4,70E-02	9,39E-05	3,13E-01

## 4.7.- EVALUACIÓN DE ANÁLISIS DE RIESGOS PARA LA FAUNA.

### 4.7.1.- Riesgo.

#### ▪ SALICORNIA

En la Figura 4.25 se muestran los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de salicornia para los distintos suelos estudiados. Los resultados indican que, para el As el riesgo para el jabalí es inaceptable en el caso de comer la raíz de la planta en los 4 tipos de suelo (T1, T2, T3 y T4) por alcanzar un valor de 1 o superior. Para el Pb, el riesgo es inaceptable sólo si se come la raíz de la planta en los suelos enmendados (T2, T3 y T4). Por último, en el caso del Cd, no hay ningún riesgo ni por el consumo de la raíz ni del tallo de la planta en ninguno de los suelos estudiados.

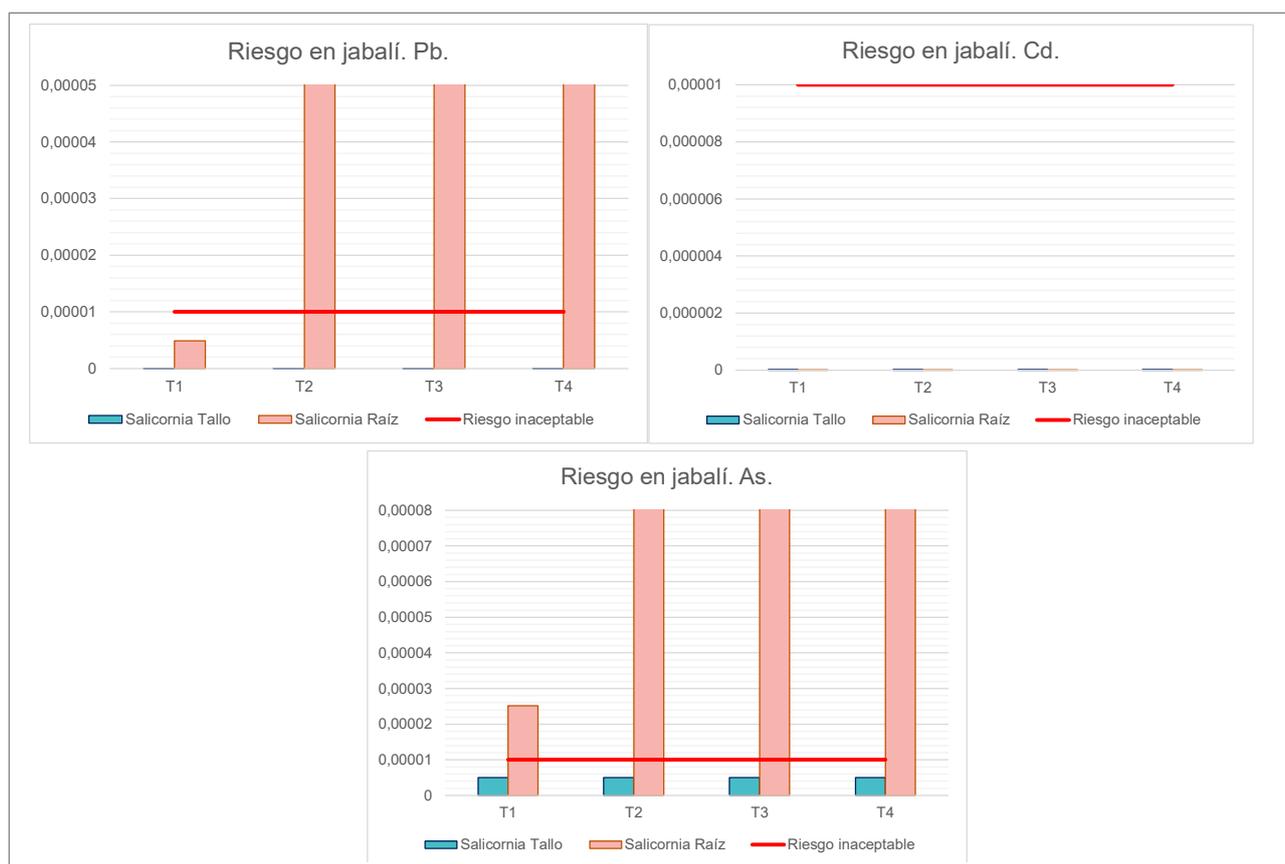


Figura 4.25.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en salicornia.

▪ **BRÓCOLI**

La Figura 4.26 indica los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de brócoli para los distintos suelos estudiados. Los resultados obtenidos señalan que, para el As, el riesgo para el jabalí es inaceptable en el caso de comer la raíz de la planta en los tres tipos de suelo enmendados (T2, T3 y T4). El consumo de planta para el T2 estaría cercano al límite que se considera como inaceptable. Para el Pb, sólo hay riesgo inaceptable si consumiera la raíz de cualquiera de los tres suelos enmendados (T2, T3 y T4). Finalmente, para el caso del Cd, no hay ningún riesgo para el jabalí por el consumo de la raíz o el fruto del brócoli en ninguno de los suelos.

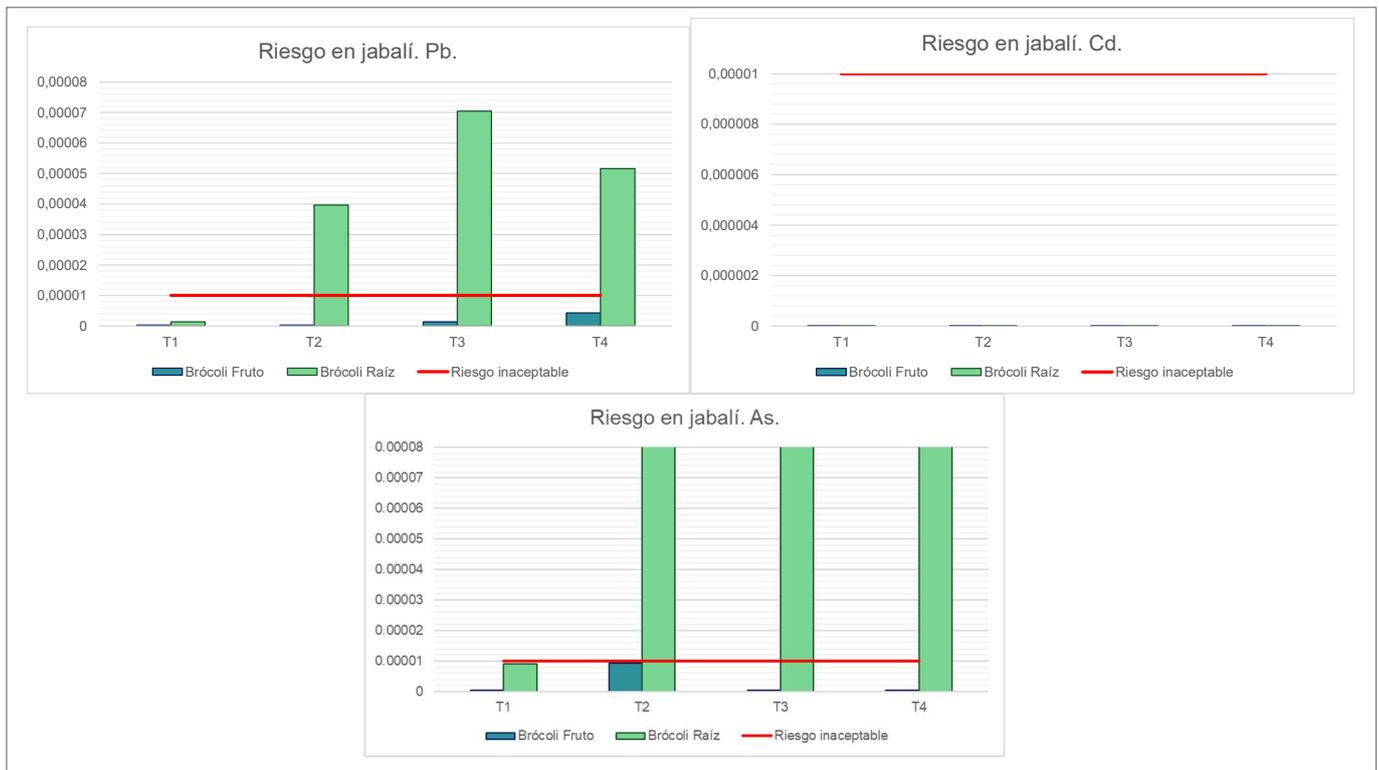


Figura 4.26.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en brócoli.

▪ **PUERRO**

En la Figura 4.27 se muestran los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de puerro para los distintos suelos estudiados. Los resultados indican que el Pb y el As son metales con un riesgo inaceptable para el jabalí en el caso de que consuma la raíz de puerro cultivado en los suelos T2 y T4. Para el Cd no hay riesgo para el jabalí por ingesta de cualquier parte de esta planta cultivada (hoja, bulbo y raíz) en cualquiera de los suelos objeto de estudio.



Figura 4.27.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en puerro.

▪ **CEBOLLA**

La Figura 4.28 muestra los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de cebolla para los distintos suelos estudiados. Los resultados obtenidos muestran que no hay riesgo inaceptable para el jabalí por el consumo de esta especie cultivada en los tres tipos de suelo enmendados (T2, T3 y T4), si bien en T2 el valor calculado está en el límite.

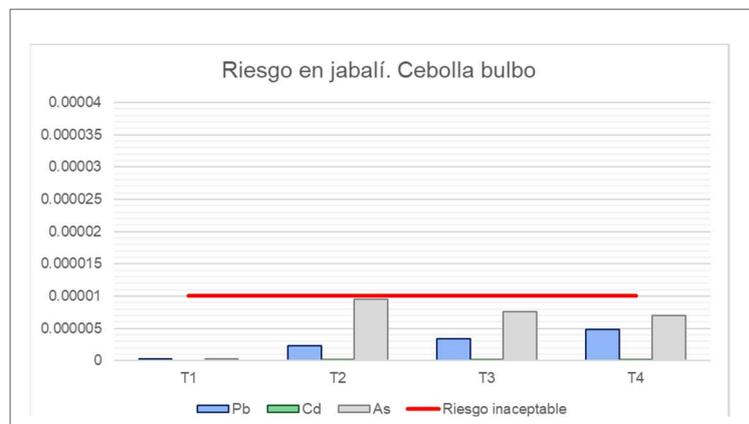


Figura 4.28.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en cebolla.

▪ **LECHUGA**

En la Figura 4.29 se muestran los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de lechuga baby para los distintos suelos estudiados. Los resultados obtenidos indican que, para el As existe un riesgo inaceptable para el jabalí en el caso de comer la raíz de la planta de cualquiera de los suelos estudiados (T2, T3, T4 y TC), con excepción del suelo T1, y también por el consumo de la hoja en el suelo TC. En cuanto al Pb, supone un riesgo inaceptable por el consumo de las raíces de los suelos T2, T3, T4 y TC. Por último, la presencia de Cd en cualquiera de los suelos no representa ningún riesgo para el jabalí.

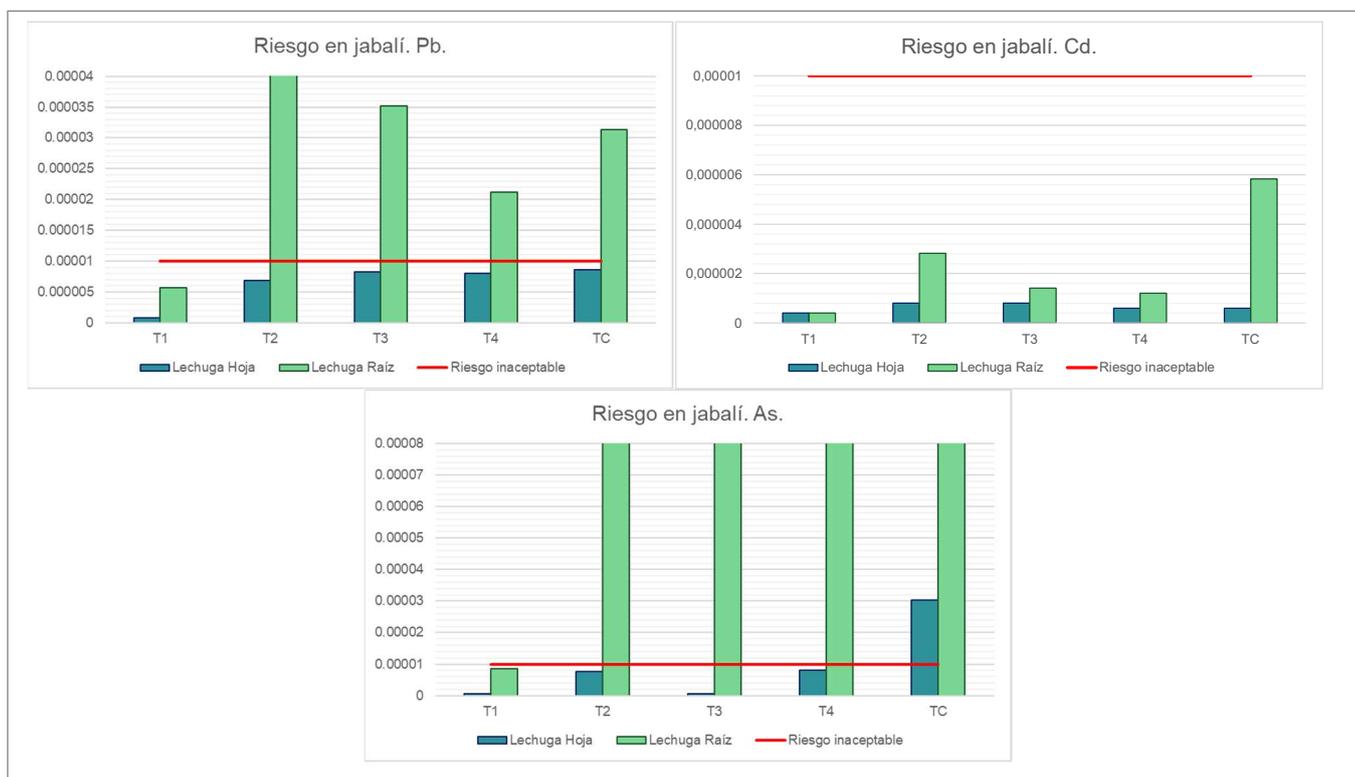


Figura 4.29.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en lechuga baby.

▪ **ACELGA**

La Figura 4.30 muestra los valores del riesgo por presencia de EPTs en el cultivo de acelga para los distintos suelos estudiados. Los resultados señalan que, existe un riesgo inaceptable en los tipos de suelo T2, T3, T4 y TC, por el consumo de la raíz debido a la presencia de As y Pb. En el caso del Cd, el riesgo inaceptable por consumo de raíz únicamente está en el suelo TC.



Figura 4.30.- Evaluación del riesgo en jabalí por presencia de EPTs en acelga.

4.7.2.- Peligro.

▪ SALICORNIA

En la Tabla 4.21 se refleja los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en salicornia. Los resultados indican que esta especie no representa ningún peligro para el jabalí en ninguno de los metales y suelos estudiados por el consumo del tallo de esta planta. Sin embargo, el consumo de la raíz de salicornia supone un peligro para el jabalí por la presencia de As y Pb en los tres tipos de suelo enmendado (T2, T3 y T4)

Tabla 4.21.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en salicornia.

SALICORNIA										
Tallo										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	4,23E-03	1,41E-02	9,39E-06	2,63E-03	4,70E-04	1,17E-02	9,39E-06	9,39E-03	9,39E-06	3,13E-02
T2	3,66E-03	1,22E-02	9,39E-06	2,63E-03	3,76E-04	9,39E-03	9,39E-06	9,39E-03	9,39E-06	3,13E-02
T3	4,84E-03	1,61E-02	9,39E-06	2,63E-03	1,88E-04	4,70E-03	9,39E-06	9,39E-03	9,39E-06	3,13E-02
T4	3,80E-03	1,27E-02	9,39E-06	2,63E-03	2,82E-04	7,05E-03	9,39E-06	9,39E-03	9,39E-06	3,13E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Raíz										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	1,30E-02	4,32E-02	1,60E-03	4,47E-01	7,23E-03	1,81E-01	9,39E-08	9,39E-05	4,70E-05	1,57E-01
T2	2,90E-01	9,68E-01	2,10E-02	<b>5,89E+00</b>	7,75E-03	1,94E-01	3,76E-07	3,76E-04	5,17E-03	<b>1,72E+01</b>
T3	9,25E-02	3,08E-01	4,34E-02	<b>1,22E+01</b>	1,75E-03	4,37E-02	1,88E-07	1,88E-04	2,16E-03	<b>7,20E+00</b>
T4	4,69E-02	1,56E-01	2,82E-02	<b>7,89E+00</b>	4,51E-03	1,13E-01	9,39E-08	9,39E-05	1,22E-03	<b>4,07E+00</b>
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **LECHUGA**

La Tabla 4.22 indica los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en lechuga baby. Los resultados obtenidos muestran que esta especie supone un peligro para el jabalí en el caso del consumo de las hojas de la planta por la presencia de Pb en los suelos T3 y TC. Para el consumo de raíz de la lechuga, es la presencia de As en los cinco tipos de suelo (T1, T2, T3, T4 y TC), de Cd en los suelos T2 y TC; y de Pb en los suelos T2, T3, T4 y TC, lo que representa un peligro para el jabalí.

Tabla 4.22.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en lechuga baby.

LECHUGA										
Hoja										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	6,11E-03	2,04E-02	2,82E-04	7,89E-02	9,39E-05	2,35E-03	1,88E-04	1,88E-01	9,39E-07	3,13E-03
T2	1,79E-02	5,98E-02	2,25E-03	6,31E-01	1,88E-04	4,70E-03	3,76E-04	3,76E-01	5,17E-05	1,72E-01
T3	2,55E-02	8,49E-02	7,33E-03	<b>2,05E+00</b>	1,88E-04	4,70E-03	3,76E-04	3,76E-01	9,39E-07	3,13E-03
T4	2,09E-02	6,98E-02	2,63E-03	7,37E-01	1,88E-04	4,70E-03	2,82E-04	2,82E-01	3,38E-05	1,13E-01
TC	3,85E-02	1,28E-01	7,05E-03	<b>1,97E+00</b>	9,39E-04	2,35E-02	2,82E-04	2,82E-01	9,39E-05	3,13E-01
Raíz										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	8,08E-03	2,69E-02	1,88E-03	5,26E-01	1,03E-03	2,58E-02	1,88E-04	1,88E-01	3,76E-04	<b>1,25E+00</b>
T2	5,43E-02	1,81E-01	2,25E-02	<b>6,31E+00</b>	1,50E-03	3,76E-02	1,32E-03	<b>1,32E+00</b>	1,69E-03	<b>5,64E+00</b>
T3	3,68E-02	1,23E-01	1,79E-02	<b>5,03E+00</b>	1,03E-03	2,58E-02	6,58E-04	6,58E-01	8,45E-04	<b>2,82E+00</b>
T4	7,09E-02	2,36E-01	6,12E-02	<b>1,72E+01</b>	2,16E-03	5,40E-02	5,64E-04	5,64E-01	2,35E-03	<b>7,83E+00</b>
TC	1,01E-01	3,36E-01	5,04E-02	<b>1,41E+01</b>	2,35E-03	5,87E-02	2,72E-03	<b>2,72E+00</b>	1,69E-03	<b>5,64E+00</b>

▪ **BRÓCOLI**

En la Tabla 4.23 se muestran los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en brócoli. Los resultados obtenidos identifican esta especie como un peligro para el jabalí únicamente por el consumo de la raíz, al presentar unos valores de peligro superiores a 1 por presencia de As y Pb en los 3 suelos enmendados (T2, T3 y T4).

Tabla 4.23.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en brócoli.

<b>BRÓCOLI</b>										
<b>Fruto</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	2,72E-03	9,08E-03	9,39E-05	2,63E-02	3,76E-04	9,39E-03	9,39E-08	9,39E-05	9,39E-07	3,13E-03
T2	6,29E-02	2,10E-01	9,39E-05	2,63E-02	9,39E-05	2,35E-03	3,76E-07	3,76E-04	7,80E-05	2,60E-01
T3	2,25E-02	7,48E-02	4,70E-04	1,32E-01	3,76E-04	9,39E-03	9,39E-08	9,39E-05	9,39E-07	3,13E-03
T4	1,95E-02	6,51E-02	1,41E-03	3,95E-01	1,88E-04	4,70E-03	9,39E-08	9,39E-05	9,39E-07	3,13E-03
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Raíz</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	5,73E-03	1,91E-02	4,70E-04	1,32E-01	1,13E-03	2,82E-02	6,58E-08	6,58E-05	9,39E-05	3,13E-01
T2	7,09E-02	2,36E-01	1,31E-02	<b>3,66E+00</b>	1,50E-03	3,76E-02	6,58E-08	6,58E-05	8,45E-04	<b>2,82E+00</b>
T3	5,96E-02	1,99E-01	2,32E-02	<b>6,50E+00</b>	1,13E-03	2,82E-02	6,58E-08	6,58E-05	8,45E-04	<b>2,82E+00</b>
T4	7,75E-02	2,58E-01	1,70E-02	<b>4,76E+00</b>	7,51E-04	1,88E-02	6,58E-08	6,58E-05	7,51E-04	<b>2,50E+00</b>
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **PUERRO**

La Tabla 4.24 muestra los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en puerro. Los resultados indican que sólo el consumo de la raíz de esta especie es peligroso por la presencia de As en todos los suelos donde se desarrolló la planta (T2, T3 y T4) y de Pb los suelos (T2 y T4).

Tabla 4.24.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en puerro.

<b>PUERRO</b>										
<b>Hoja</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	5.26E-03	1.75E-02	8.45E-04	2.37E-01	5.64E-04	1.41E-02	9.39E-06	9.39E-03	9.39E-06	3.13E-02
T2	9.30E-03	3.10E-02	1.03E-03	2.89E-01	3.76E-04	9.39E-03	1.88E-05	1.88E-02	9.39E-06	3.13E-02
T3	1.28E-02	4.26E-02	2.82E-04	7.89E-02	3.76E-04	9.39E-03	4.70E-05	4.70E-02	2.82E-05	9.39E-02
T4	9.11E-03	3.04E-02	8.45E-04	2.37E-01	3.76E-04	9.39E-03	1.88E-05	1.88E-02	2.82E-05	9.39E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Bulbo</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	3.66E-03	1.22E-02	1.88E-04	5.26E-02	9.39E-04	2.35E-02	9.39E-06	9.39E-03	9.39E-06	3.13E-02
T2	1.15E-02	3.82E-02	4.70E-04	1.32E-01	9.39E-04	2.35E-02	1.88E-05	1.88E-02	9.39E-06	3.13E-02
T3	8.36E-03	2.79E-02	9.39E-05	2.63E-02	5.64E-04	1.41E-02	4.70E-05	4.70E-02	2.82E-05	9.39E-02
T4	7.42E-03	2.47E-02	9.39E-05	2.63E-02	5.64E-04	1.41E-02	1.88E-05	1.88E-02	2.82E-05	9.39E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Raíz</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	7.14E-03	2.38E-02	1.13E-03	3.16E-01	1.22E-03	3.05E-02	2.82E-05	2.82E-02	1.41E-03	3.13E-01
T2	4.41E-02	1.47E-01	2.44E-02	<b>6.84E+00</b>	1.13E-03	2.82E-02	1.88E-04	1.88E-01	3.95E-03	<b>1.32E+01</b>
T3	1.39E-02	4.63E-02	3.10E-03	8.68E-01	3.76E-04	9.39E-03	5.64E-05	5.64E-02	2.07E-03	<b>6.89E+00</b>
T4	8.60E-02	2.87E-01	2.07E-02	<b>5.79E+00</b>	1.50E-03	3.76E-02	2.82E-04	2.82E-01	3.95E-03	<b>1.32E+01</b>
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **CEBOLLA**

En la Tabla 4.25 están representados los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en cebolla. Los resultados obtenidos muestran que el consumo de esta especie cultivada en cualquiera de los suelos estudiados no es un peligro para el jabalí.

Tabla 4.25.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en cebolla.

Cebolla Bulbo										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,29E-03	1,10E-02	9,39E-05	2,63E-02	9,39E-04	2,35E-02	0,00E+00	0,00E+00	9,39E-07	3,13E-03
T2	1,08E-02	3,60E-02	7,51E-04	2,10E-01	9,39E-04	2,35E-02	9,39E-05	9,39E-02	1,03E-04	3,44E-01
T3	1,09E-02	3,63E-02	1,13E-03	3,16E-01	5,64E-04	1,41E-02	9,39E-05	9,39E-02	2,82E-05	9,39E-02
T4	1,02E-02	3,41E-02	1,60E-03	4,47E-01	5,64E-04	1,41E-02	9,39E-05	9,39E-02	2,63E-05	8,77E-02
TC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

▪ **ACELGA**

La Tabla 4.26 expresa los valores de peligro en jabalí por presencia de ETPs en acelga. Los resultados indican que la única parte de la acelga que representa un peligro para el jabalí es la raíz, por la existencia de As, Cd y Pb en los suelos T2, T3, T4 y TC.

Tabla 4.26.- Evaluación del peligro en jabalí por presencia de EPTs en acelga.

ACELGA										
Hoja										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	9,96E-03	3,32E-02	3,76E-04	1,05E-01	1,88E-04	4,70E-03	9,39E-08	9,39E-05	2,82E-05	9,39E-02
T2	2,38E-02	7,92E-02	1,03E-03	2,89E-01	1,88E-03	4,70E-02	2,63E-06	2,63E-03	8,45E-05	2,82E-01
T3	1,94E-02	6,48E-02	4,70E-04	1,32E-01	2,07E-03	5,17E-02	1,22E-06	1,22E-03	2,82E-05	9,39E-02
T4	1,61E-02	5,35E-02	6,58E-04	1,84E-01	1,03E-03	2,58E-02	1,88E-07	1,88E-04	2,82E-05	9,39E-02
TC	8,58E-02	2,86E-01	1,41E-03	3,95E-01	4,79E-03	1,20E-01	9,39E-05	9,39E-02	1,88E-04	6,26E-01
Raíz										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	8,74E-03	2,91E-02	1,03E-03	2,89E-01	3,48E-03	8,69E-02	9,39E-05	9,39E-02	1,88E-04	6,26E-01
T2	3,04E-02	1,01E-01	1,10E-02	<b>3,08E+00</b>	4,79E-03	1,20E-01	1,69E-03	<b>1,69E+00</b>	4,70E-04	<b>1,57E+00</b>
T3	3,82E-02	1,27E-01	8,55E-03	<b>2,39E+00</b>	3,85E-03	9,63E-02	1,32E-03	<b>1,32E+00</b>	6,58E-04	<b>2,19E+00</b>
T4	3,59E-02	1,20E-01	1,99E-02	<b>5,58E+00</b>	4,79E-03	1,20E-01	1,50E-03	<b>1,50E+00</b>	6,58E-04	<b>2,19E+00</b>
TC	1,49E-01	4,97E-01	7,64E-02	<b>2,14E+01</b>	1,03E-02	2,58E-01	5,54E-03	<b>5,54E+00</b>	3,48E-03	<b>1,16E+01</b>

## 4.8.- ANÁLISIS DE RIESGOS TECNOSOLES.

### 4.8.1.- Ingesta.

En las Figuras 4.31 y 4.32 quedan representados los valores de riesgo por ingesta en adultos y niños, respectivamente. Se observa que, para los adultos, en el caso del As el riesgo es inaceptable para los escenarios 2, 3, 4, 5 y 6, en los suelos T2, T3, T4 y TC; el escenario 1 únicamente representa un riesgo por ingesta inaceptable en el suelo contaminado TC; y, finalmente, en el suelo T1 no existe riesgo por ingesta de As en ninguno de los 6 escenarios planteados. En el caso del Pb, en el suelo TC el riesgo por ingesta es inaceptable en los escenarios 4, 5 y 6; y en los suelos T2 y T3 en el escenario 5. Por último, no existe riesgo por ingesta para el Cd.

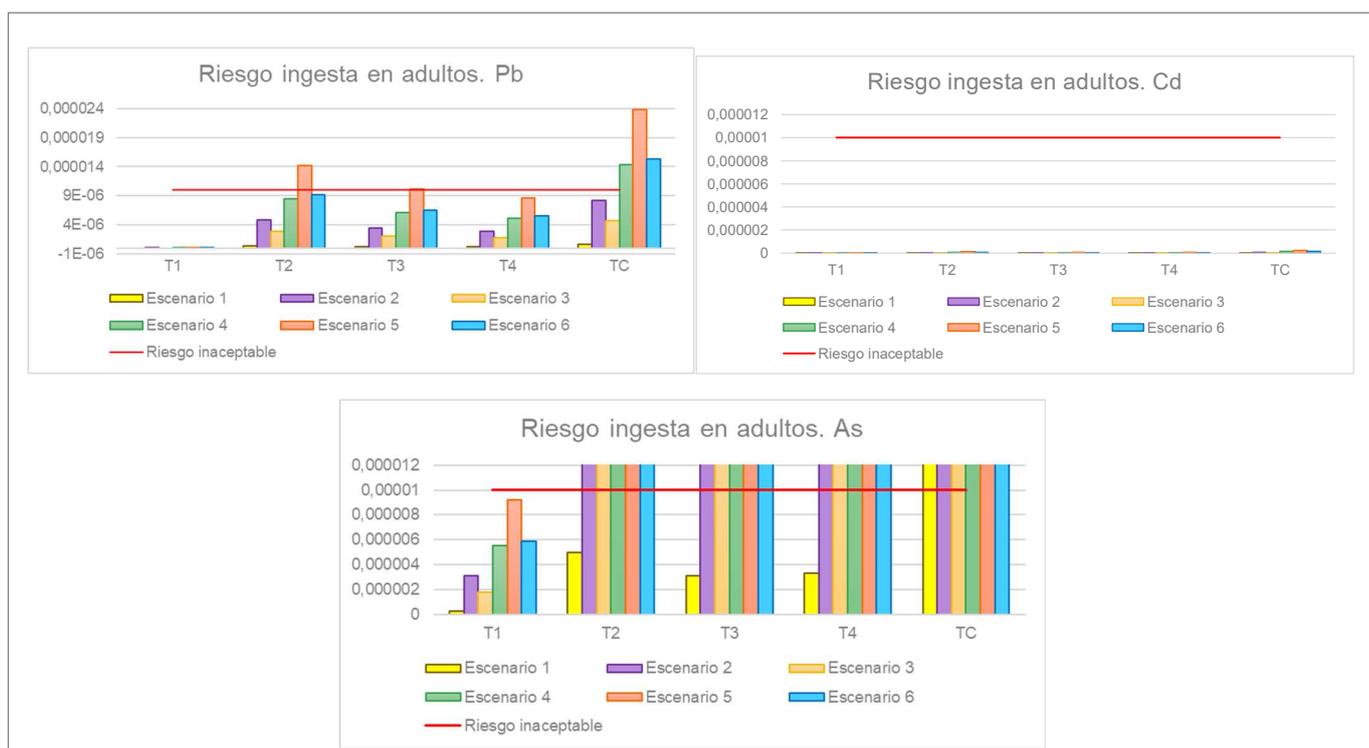


Figura 4.31.- Evaluación del riesgo por ingesta de EPTs en adultos en distintos escenarios.

Con relación al riesgo por ingesta de EPTs en niños (escenario 7), la Figura 4.32 indica que en el suelo TC hay un riesgo inaceptable por ingesta de Pb y As. En cambio, los suelos enmendados T2, T3 y T4 únicamente presentan un riesgo inaceptable por la ingesta de As. El suelo control T1 no supone ningún riesgo por ingesta en este escenario.



*Figura 4.32.- Evaluación del riesgo por ingesta de EPTs en niños. Escenario 7.*

En la Tabla 4.27 se relacionan los suelos con los EPTs presentes en ellos y el peligro que existe. Se muestra que para los escenarios 1 y 3 no hay ningún peligro por ingesta. El escenario 2, sólo el As en el suelo TC supone un peligro inaceptable. Para los escenarios 4, 6 y 7, es la presencia de Pb y As en el suelo TC el que provoca un peligro mayor a 0,00001. El escenario 5, es peligroso por As y Pb en TC y por Pb en T2.

Hay que remarcar que en todos los supuestos se han empleado concentraciones totales de ETPs presentes en estos materiales por lo que los valores dados están sobreestimados. En el caso de emplear concentraciones bioaccesibles de ETPs, los resultados serían diferentes, el riesgo vendría disminuido en un porcentaje que variaría según el elemento considerado. Se puede considerar que el plomo tiene un porcentaje de bioaccesibilidad que varía entre 15 y el 50% en estos suelos (Perez Sirvent et al., 2021) y que el As alcanza como máximo el 10% (Martínez Sánchez et al., 2013) por lo que los valores que se obtendrían serían inferiores y en muchos casos, sin riesgo.

Tabla 4.27.- Evaluación del peligro por ingesta de EPTs en adultos y niños en distintos escenarios.

ADULTOS (INGESTA)										
<b>Escenario 1: Uso industrial 2 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	7,91E-06	2,64E-05	7,83E-10	2,19E-07	1,33E-06	3,33E-05	1,10E-08	1,10E-05	4,70E-07	1,57E-03
T2	4,61E-04	1,54E-03	1,28E-04	3,60E-02	7,28E-06	1,82E-04	1,72E-06	1,72E-03	9,32E-06	3,11E-02
T3	3,44E-04	1,15E-03	9,16E-05	2,57E-02	4,07E-06	1,02E-04	9,39E-07	9,39E-04	5,87E-06	1,96E-02
T4	3,19E-04	1,06E-03	7,75E-05	2,17E-02	4,46E-06	1,12E-04	1,02E-06	1,02E-03	6,26E-06	2,09E-02
TC	1,01E-06	3,37E-06	2,15E-04	6,02E-02	9,55E-06	2,39E-04	3,13E-06	3,13E-03	3,44E-05	1,15E-01
<b>Escenario 2: Uso industrial 25 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	9,88E-05	3,29E-04	9,78E-09	2,74E-06	1,66E-05	4,16E-04	1,37E-07	1,37E-04	5,87E-06	1,96E-02
T2	5,77E-03	1,92E-02	1,60E-03	4,49E-01	9,10E-05	2,27E-03	2,15E-05	2,15E-02	1,16E-04	3,88E-01
T3	4,30E-03	1,43E-02	1,14E-03	3,21E-01	5,09E-05	1,27E-03	1,17E-05	1,17E-02	7,34E-05	2,45E-01
T4	3,99E-03	1,33E-02	9,69E-04	2,71E-01	5,58E-05	1,39E-03	1,27E-05	1,27E-02	7,83E-05	2,61E-01
TC	1,26E-05	4,21E-05	2,69E-03	7,52E-01	1,19E-04	2,98E-03	3,91E-05	3,91E-02	4,30E-04	<b>1,43E+00</b>
<b>Escenario 3: Uso residencial 10 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	5,77E-05	1,92E-04	5,71E-09	1,60E-06	9,71E-06	2,43E-04	8,00E-08	8,00E-05	3,43E-06	1,14E-02
T2	3,37E-03	1,12E-02	9,37E-04	2,63E-01	5,31E-05	1,33E-03	1,26E-05	1,26E-02	6,80E-05	2,27E-01
T3	2,51E-03	8,37E-03	6,69E-04	1,87E-01	2,97E-05	7,43E-04	6,86E-06	6,86E-03	4,29E-05	1,43E-01
T4	2,33E-03	7,76E-03	5,66E-04	1,58E-01	3,26E-05	8,14E-04	7,43E-06	7,43E-03	4,57E-05	1,52E-01
TC	7,37E-06	2,46E-05	1,57E-03	4,39E-01	6,97E-05	1,74E-03	2,29E-05	2,29E-02	2,51E-04	8,36E-01
<b>Escenario 4: Uso residencial 30 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	1,73E-04	5,77E-04	1,71E-08	4,80E-06	2,91E-05	7,29E-04	2,40E-07	2,40E-04	1,03E-05	3,43E-02
T2	1,01E-02	3,37E-02	2,81E-03	7,88E-01	1,59E-04	3,99E-03	3,77E-05	3,77E-02	2,04E-04	6,80E-01
T3	7,53E-03	2,51E-02	2,01E-03	5,62E-01	8,91E-05	2,23E-03	2,06E-05	2,06E-02	1,29E-04	4,29E-01
T4	6,98E-03	2,33E-02	1,70E-03	4,75E-01	9,77E-05	2,44E-03	2,23E-05	2,23E-02	1,37E-04	4,57E-01
TC	2,21E-05	7,37E-05	4,71E-03	<b>1,32E+00</b>	2,09E-04	5,23E-03	6,86E-05	6,86E-02	7,53E-04	<b>2,51E+00</b>
<b>Escenario 5: Uso residencial 50 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	2,89E-04	9,62E-04	2,86E-08	8,00E-06	-	-	4,00E-07	4,00E-04	1,71E-05	5,71E-02
T2	1,68E-02	5,61E-02	4,69E-03	<b>1,31E+00</b>	-	-	6,29E-05	6,29E-02	3,40E-04	1,13E+00
T3	1,26E-02	4,18E-02	3,34E-03	9,36E-01	-	-	3,43E-05	3,43E-02	2,14E-04	7,14E-01
T4	1,16E-02	3,88E-02	2,83E-03	7,92E-01	-	-	3,71E-05	3,71E-02	2,29E-04	7,62E-01
TC	3,69E-05	1,23E-04	7,84E-03	<b>2,20E+00</b>	-	-	1,14E-04	1,14E-01	1,25E-03	<b>4,18E+00</b>
<b>Escenario 6: Uso agrícola 47 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	1,86E-04	6,19E-04	1,84E-08	5,15E-06	3,13E-05	7,82E-04	2,58E-07	2,58E-04	1,10E-05	3,68E-02
T2	1,08E-02	3,61E-02	3,02E-03	8,45E-01	1,71E-04	4,28E-03	4,05E-05	4,05E-02	2,19E-04	7,30E-01
T3	8,08E-03	2,69E-02	2,15E-03	6,03E-01	9,57E-05	2,39E-03	2,21E-05	2,21E-02	1,38E-04	4,60E-01
T4	7,49E-03	2,50E-02	1,82E-03	5,10E-01	1,05E-04	2,62E-03	2,39E-05	2,39E-02	1,47E-04	4,91E-01
TC	2,37E-05	7,91E-05	5,05E-03	<b>1,41E+00</b>	2,24E-04	5,61E-03	7,36E-05	7,36E-02	8,08E-04	<b>2,69E+00</b>
NIÑOS (INGESTA)										
<b>Escenario 7: Uso residencial 6 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro	CDI	Peligro
T1	1,62E-04	5,39E-04	1,60E-08	4,48E-06	2,72E-05	6,80E-04	-	-	9,60E-06	3,20E-02
T2	9,43E-03	3,14E-02	2,62E-03	7,35E-01	1,49E-04	3,72E-03	3,52E-05	3,52E-02	1,90E-04	6,35E-01
T3	7,03E-03	2,34E-02	1,87E-03	5,24E-01	8,32E-05	2,08E-03	1,92E-05	1,92E-02	1,20E-04	4,00E-01
T4	6,52E-03	2,17E-02	1,58E-03	4,44E-01	9,12E-05	2,28E-03	2,08E-05	2,08E-02	1,28E-04	4,27E-01
TC	2,06E-05	6,88E-05	4,39E-03	<b>1,23E+00</b>	1,95E-04	4,88E-03	6,40E-05	6,40E-02	7,02E-04	<b>2,34E+00</b>

4.8.2.- Inhalación.

En las Figuras 4.33 y 4.34 quedan representados los valores de riesgo por inhalación en adultos y niños, respectivamente. Se muestra que, en ninguno de los escenarios, existe un riesgo inaceptable por inhalación en ninguno de los suelos y para ninguno de los EPTs.

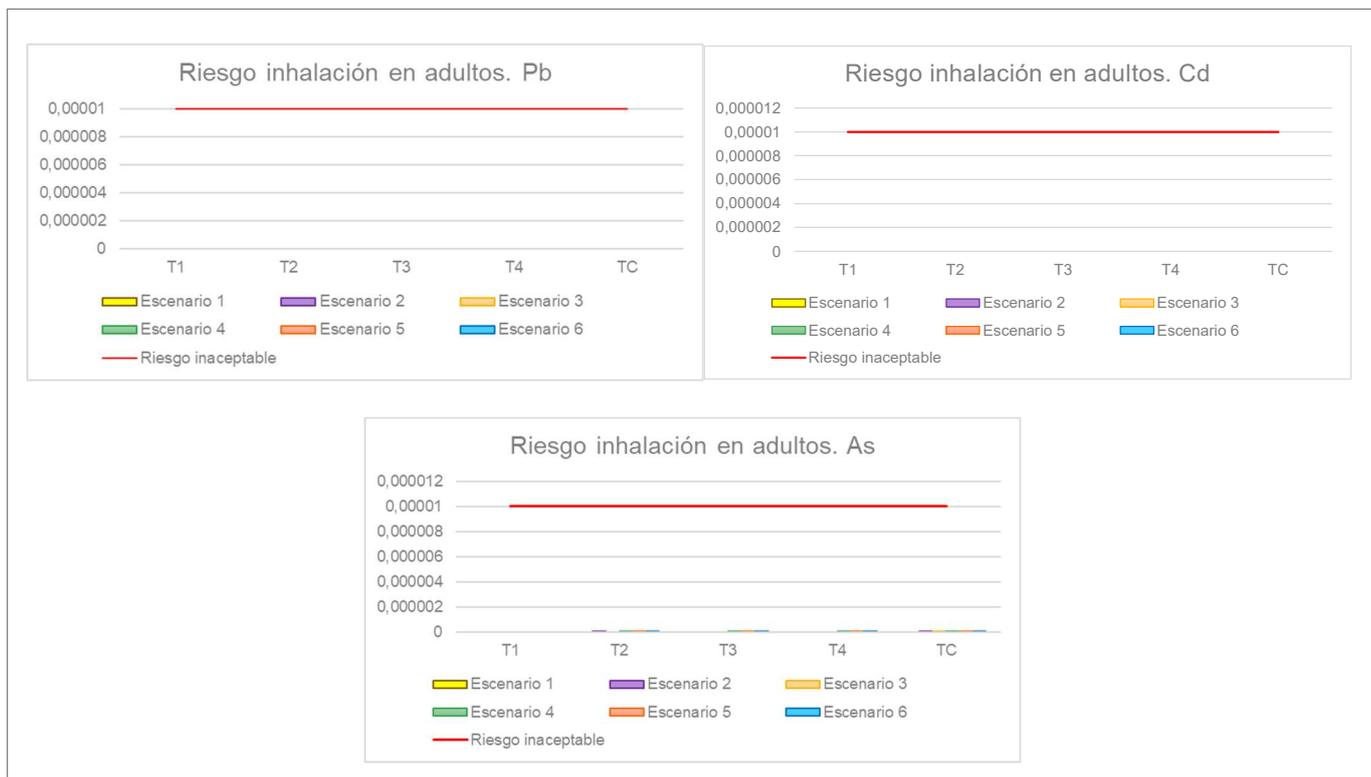


Figura 4.33.- Evaluación del riesgo por inhalación de EPTs en adultos en distintos escenarios



Figura 4.34.- Evaluación del riesgo por inhalación de EPTs en niños. Escenario 7

En la Tabla 4.28 se relacionan los suelos con los EPTs presentes en ellos y el peligro que existe. Los resultados indican que, en ninguno de los escenarios, existe peligro por inhalación de los EPTs, para ninguno de los suelos estudiados.

Tabla 4.28.- Evaluación del peligro por inhalación de EPTs en adultos y niños en distintos escenarios.

ADULTOS (INHALACIÓN)										
<b>Escenario 1: Uso industrial 2 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,25E-10	3,10E-10	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,91E-10	0,00E+00	4,51E-08	0,00E+00	1,93E-08
T2	1,90E-08	1,81E-08	5,28E-09	4,40E-07	3,00E-10	2,14E-09	0,00E+00	7,09E-06	3,83E-10	3,83E-07
T3	1,41E-08	1,35E-08	3,77E-09	3,14E-07	1,67E-10	1,20E-09	0,00E+00	3,86E-06	2,42E-10	2,42E-07
T4	1,31E-08	1,25E-08	3,19E-09	2,66E-07	1,84E-10	1,31E-09	0,00E+00	4,19E-06	2,58E-10	2,58E-07
TC	0,00E+00	0,00E+00	8,84E-09	7,37E-07	3,93E-10	2,81E-09	1,29E-10	1,29E-05	1,41E-09	1,41E-06
<b>Escenario 2: Uso industrial 25 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	4,07E-09	3,87E-09	0,00E+00	0,00E+00	6,84E-10	4,89E-09	0,00E+00	5,64E-07	2,42E-10	2,42E-07
T2	2,37E-07	2,26E-07	6,60E-08	5,50E-06	3,74E-09	2,67E-08	8,86E-10	8,86E-05	4,79E-09	4,79E-06
T3	1,77E-07	1,68E-07	4,71E-08	3,93E-06	2,09E-09	1,50E-08	4,83E-10	4,83E-05	3,02E-09	3,02E-06
T4	1,64E-07	1,56E-07	3,99E-08	3,32E-06	2,29E-09	1,64E-08	5,23E-10	5,23E-05	3,22E-09	3,22E-06
TC	5,00E-10	5,00E-10	1,11E-07	9,21E-06	4,91E-09	3,51E-08	1,61E-09	1,61E-04	1,77E-08	1,77E-05
<b>Escenario 3: Uso residencial 10 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	2,37E-09	2,26E-09	0,00E+00	0,00E+00	4,00E-10	2,85E-09	0,00E+00	3,29E-07	1,41E-10	1,41E-07
T2	1,39E-07	1,32E-07	3,86E-08	3,21E-06	2,19E-09	1,56E-08	5,17E-10	5,17E-05	2,80E-09	2,80E-06
T3	1,03E-07	9,84E-08	2,75E-08	2,29E-06	1,22E-09	8,73E-09	2,82E-10	2,82E-05	1,76E-09	1,76E-06
T4	9,58E-08	9,12E-08	2,33E-08	1,94E-06	1,34E-09	9,57E-09	3,06E-10	3,06E-05	1,88E-09	1,88E-06
TC	3,00E-10	3,00E-10	6,45E-08	5,38E-06	2,87E-09	2,05E-08	9,40E-10	9,40E-05	1,03E-08	1,03E-05
<b>Escenario 4: Uso residencial 30 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	7,12E-09	6,78E-09	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-09	8,56E-09	0,00E+00	9,87E-07	4,23E-10	4,23E-07
T2	4,16E-07	3,96E-07	1,16E-07	9,64E-06	6,56E-09	4,69E-08	1,55E-09	1,55E-04	8,39E-09	8,39E-06
T3	3,10E-07	2,95E-07	8,25E-08	6,88E-06	3,67E-09	2,62E-08	8,46E-10	8,46E-05	5,29E-09	5,29E-06
T4	2,87E-07	2,74E-07	6,98E-08	5,82E-06	4,02E-09	2,87E-08	9,17E-10	9,17E-05	5,64E-09	5,64E-06
TC	9,00E-10	9,00E-10	1,94E-07	1,61E-05	8,60E-09	6,15E-08	2,82E-09	2,82E-04	3,10E-08	3,10E-05
<b>Escenario 5: Uso residencial 50 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,19E-08	1,13E-08	0,00E+00	0,00E+00	2,00E-09	1,43E-08	0,00E+00	1,65E-06	7,05E-10	7,05E-07
T2	6,93E-07	6,60E-07	1,93E-07	1,61E-05	1,09E-08	7,81E-08	2,59E-09	2,59E-04	1,40E-08	1,40E-05
T3	5,16E-07	4,92E-07	1,38E-07	1,15E-05	6,11E-09	4,37E-08	1,41E-09	1,41E-04	8,82E-09	8,82E-06
T4	4,79E-07	4,56E-07	1,16E-07	9,70E-06	6,70E-09	4,79E-08	1,53E-09	1,53E-04	9,40E-09	9,40E-06
TC	1,50E-09	1,40E-09	3,23E-07	2,69E-05	1,43E-08	1,02E-07	4,70E-09	4,70E-04	5,16E-08	5,16E-05
<b>Escenario 6: Uso agrícola 47 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,12E-08	1,06E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,88E-09	1,34E-08	0,00E+00	1,55E-06	6,63E-10	6,63E-07
T2	6,51E-07	6,20E-07	1,81E-07	1,51E-05	1,03E-08	7,34E-08	2,43E-09	2,43E-04	1,31E-08	1,31E-05
T3	4,85E-07	4,62E-07	1,29E-07	1,08E-05	5,75E-09	4,10E-08	1,33E-09	1,33E-04	8,29E-09	8,29E-06
T4	4,50E-07	4,29E-07	1,09E-07	9,12E-06	6,30E-09	4,50E-08	1,44E-09	1,44E-04	8,84E-09	8,84E-06
TC	1,40E-09	1,40E-09	3,03E-07	2,53E-05	1,35E-08	9,63E-08	4,42E-09	4,42E-04	4,85E-08	4,85E-05
NIÑOS (INHALACIÓN)										
<b>Escenario 7: Uso residencial 6 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,32E-09	3,17E-09	0,00E+00	0,00E+00	5,60E-10	4,00E-09	0,00E+00	4,61E-07	1,97E-10	1,97E-07
T2	1,94E-07	1,85E-07	5,40E-08	4,50E-06	3,06E-09	2,19E-08	7,24E-10	7,24E-05	3,92E-09	3,92E-06
T3	1,45E-07	1,38E-07	3,85E-08	3,21E-06	1,71E-09	1,22E-08	3,95E-10	3,95E-05	2,47E-09	2,47E-06
T4	1,34E-07	1,28E-07	3,26E-08	2,72E-06	1,88E-09	1,34E-08	4,28E-10	4,28E-05	2,63E-09	2,63E-06
TC	4,00E-10	4,00E-10	9,03E-08	7,53E-06	4,02E-09	2,87E-08	1,32E-09	1,32E-04	1,44E-08	1,44E-05

4.8.3.- Dérmico.

En las Figuras 4.35 y 4.36 quedan representados los valores de riesgo dérmico en adultos y niños, respectivamente. Se observa que, para los adultos, el Pb presente en los suelos estudiados no supone un riesgo dérmico en adultos. Sin embargo, en el caso del As el riesgo es inaceptable para los escenarios 2, 3, 4, 5 y 6, en el suelo TC; los escenarios 5 y 6 en los suelos T3 y T4; y, finalmente, los escenarios 4, 5 y 6 en el suelo T2.

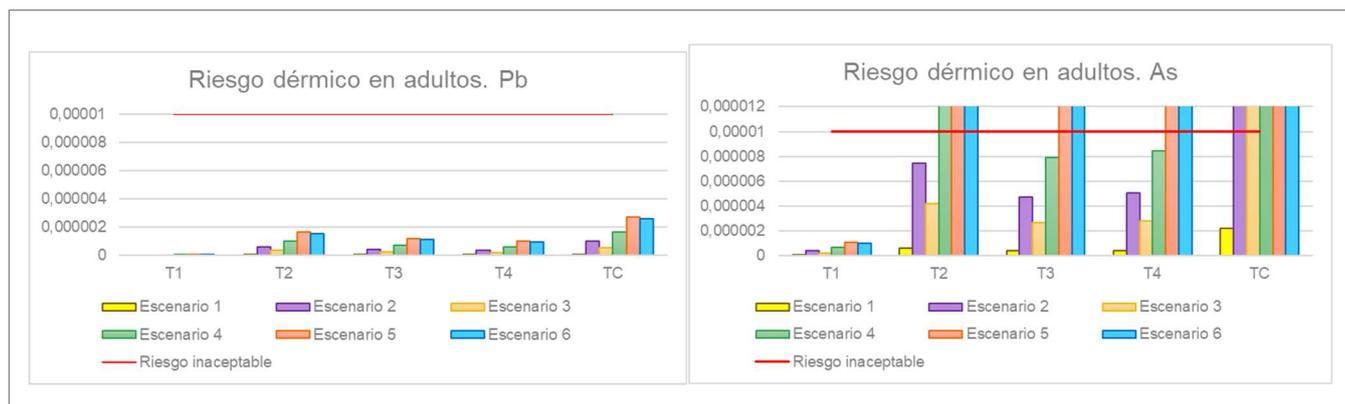


Figura 4.35.- Evaluación del riesgo dérmico de EPTs en adultos en distintos escenarios

Con relación al riesgo dérmico de EPTs en niños (escenario 7), la Figura 4.36 indica que únicamente en el suelo TC hay un riesgo dérmico inaceptable por presencia de As.



Figura 4.36.- Evaluación del riesgo por inhalación de EPTs en niños. Escenario 7

En la Tabla 4.29, se relacionan los suelos con los EPTs presentes en ellos y el peligro dérmico que existe para cada uno de los escenarios planteados. Los resultados indican que, en ninguno de los escenarios, existe peligro dérmico de los EPTs, para ninguno de los suelos estudiados.

Tabla 4.29.- Evaluación del peligro dérmico de EPTs en adultos y niños en distintos escenarios.

ADULTOS (DÉRMICO)										
<b>Escenario 1: Uso industrial 2 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	9,46E-07	1,58E-05	0,00E+00	2,68E-08	1,59E-07	3,98E-06	1,31E-09	1,31E-06	5,62E-08	5,62E-05
T2	5,52E-05	9,20E-04	1,54E-05	4,39E-03	8,71E-07	2,18E-05	2,06E-07	2,06E-04	1,12E-06	1,12E-03
T3	4,12E-05	6,86E-04	1,10E-05	3,13E-03	4,87E-07	1,22E-05	1,12E-07	1,12E-04	7,03E-07	7,03E-04
T4	3,82E-05	6,36E-04	9,28E-06	2,65E-03	5,34E-07	1,34E-05	1,22E-07	1,22E-04	7,50E-07	7,50E-04
TC	1,21E-07	2,01E-06	2,57E-05	7,35E-03	1,14E-06	2,86E-05	3,75E-07	3,75E-04	4,11E-06	4,11E-03
<b>Escenario 2: Uso industrial 25 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,18E-05	1,97E-04	1,17E-09	3,35E-07	1,99E-06	4,98E-05	1,64E-08	1,64E-05	7,03E-07	2,34E-03
T2	6,90E-04	1,15E-02	1,92E-04	5,49E-02	1,09E-05	2,72E-04	2,58E-06	2,58E-03	1,39E-05	4,65E-02
T3	5,15E-04	8,58E-03	1,37E-04	3,92E-02	6,09E-06	1,52E-04	1,41E-06	1,41E-03	8,78E-06	2,93E-02
T4	4,77E-04	7,95E-03	1,16E-04	3,31E-02	6,68E-06	1,67E-04	1,52E-06	1,52E-03	9,37E-06	3,12E-02
TC	1,51E-06	2,52E-05	3,22E-04	9,19E-02	1,43E-05	3,57E-04	4,68E-06	4,68E-03	5,14E-05	1,71E-01
<b>Escenario 3: Uso residencial 10 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,87E-04	1,10E-04	6,56E-10	1,87E-07	1,12E-06	2,79E-05	9,18E-09	9,18E-06	3,94E-07	1,31E-03
T2	2,88E-04	6,44E-03	1,08E-04	3,07E-02	6,10E-06	1,52E-04	1,44E-06	1,44E-03	7,81E-06	2,60E-02
T3	2,67E-04	4,80E-03	7,67E-05	2,19E-02	3,41E-06	8,53E-05	7,87E-07	7,87E-04	4,92E-06	1,64E-02
T4	8,46E-07	4,45E-03	6,49E-05	1,86E-02	3,74E-06	9,35E-05	8,53E-07	8,53E-04	5,25E-06	1,75E-02
TC	-	1,41E-05	1,80E-04	5,14E-02	8,00E-06	2,00E-04	2,62E-06	2,62E-03	2,88E-05	9,60E-02
<b>Escenario 4: Uso residencial 30 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	1,99E-05	3,31E-04	1,97E-09	5,62E-07	3,35E-06	8,36E-05	2,75E-08	2,75E-05	1,18E-06	3,94E-03
T2	1,16E-03	1,93E-02	3,23E-04	9,22E-02	1,83E-05	4,57E-04	4,33E-06	4,33E-03	2,34E-05	7,81E-02
T3	8,64E-04	1,44E-02	2,30E-04	6,58E-02	1,02E-05	2,56E-04	2,36E-06	2,36E-03	1,48E-05	4,92E-02
T4	8,01E-04	1,34E-02	1,95E-04	5,57E-02	1,12E-05	2,80E-04	2,56E-06	2,56E-03	1,57E-05	5,25E-02
TC	2,54E-06	4,23E-05	5,40E-04	1,54E-01	2,40E-05	6,00E-04	7,87E-06	7,87E-03	8,64E-05	2,88E-01
<b>Escenario 5: Uso residencial 50 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,31E-05	5,52E-04	3,28E-09	9,37E-07	5,58E-06	1,39E-04	4,59E-08	4,59E-05	1,97E-06	6,56E-03
T2	1,93E-03	3,22E-02	5,38E-04	1,54E-01	3,05E-05	7,62E-04	7,21E-06	7,21E-03	3,90E-05	1,30E-01
T3	1,44E-03	2,40E-02	3,84E-04	1,10E-01	1,71E-05	4,26E-04	3,94E-06	3,94E-03	2,46E-05	8,20E-02
T4	1,34E-03	2,23E-02	3,25E-04	9,28E-02	1,87E-05	4,67E-04	4,26E-06	4,26E-03	2,62E-05	8,75E-02
TC	4,23E-06	7,05E-05	9,00E-04	2,57E-01	4,00E-05	1,00E-03	1,31E-05	1,31E-02	1,44E-04	4,80E-01
<b>Escenario 6: Uso agrícola 47 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	3,11E-05	5,19E-04	3,08E-09	8,81E-07	5,24E-06	7,17E-04	4,32E-08	4,32E-05	1,85E-06	6,17E-03
T2	1,82E-03	3,03E-02	5,06E-04	1,44E-01	2,87E-05	4,01E-04	6,78E-06	6,78E-03	3,67E-05	1,22E-01
T3	1,35E-03	2,26E-02	3,61E-04	1,03E-01	1,60E-05	4,39E-04	3,70E-06	3,70E-03	2,31E-05	7,71E-02
T4	1,26E-03	2,09E-02	3,05E-04	8,72E-02	1,76E-05	9,40E-04	4,01E-06	4,01E-03	2,47E-05	8,22E-02
TC	3,98E-06	6,63E-05	8,46E-04	2,42E-01	3,76E-05	-	1,23E-05	1,23E-02	1,35E-04	4,51E-01
NIÑOS (DÉRMICO)										
<b>Escenario 7: Uso residencial 6 años</b>										
Tipo de suelo	Zn		Pb		Cu		Cd		As	
	CDI	Peligro								
T1	9,27E-06	1,55E-04	9,18E-10	2,62E-07	1,56E-06	3,90E-05	1,29E-08	1,29E-05	5,51E-07	1,84E-03
T2	5,41E-04	9,02E-03	1,51E-04	4,30E-02	8,54E-06	2,13E-04	2,02E-06	2,02E-03	1,09E-05	3,64E-02
T3	4,03E-04	6,72E-03	1,07E-04	3,07E-02	4,77E-06	1,19E-04	1,10E-06	1,10E-03	6,89E-06	2,30E-02
T4	3,74E-04	6,23E-03	9,09E-05	2,60E-02	5,23E-06	1,31E-04	1,19E-06	1,19E-03	7,35E-06	2,45E-02
TC	1,18E-06	1,97E-05	2,52E-04	7,20E-02	1,12E-05	2,80E-04	3,67E-06	3,67E-03	4,03E-05	1,34E-01

#### **4.9.- ANÁLISIS ESTADÍSTICO: ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP), ANOVA Y REGRESIÓN LINEAL.**

Para poder entender de una forma global cómo se comportan las diferentes muestras de este estudio, se han utilizado herramientas estadísticas para obtener diferentes modelos de comportamiento. Se han seleccionado por un lado el contraste de medias, ANOVA, para conocer el nivel de significación presente en las diferentes variables estudiadas frente a las condiciones de cultivo y a las repercusiones que puede haber sufrido la planta. Por otro lado, se ha aplicado un análisis de componentes principales para reducir el número de variables que explican el comportamiento de la planta, agrupándose en cada factor según su dependencia o antagonismo.

▪ LECHUGA

✓ ANOVA de un factor

En la Tabla 4.30 se muestran los resultados en el ANOVA de un factor para lechuga, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Se observa que, para un valor de significación menor de 0.05, todas las variables son significativas excepto los contenidos en Zn, Pb y Mn en planta y As en raíz.

Tabla 4.30.- ANOVA de un factor para lechuga.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	308225655,302	4	77056413,826	79,146	,000
	Intra-grupos	17524858,350	18	973603,242		
	Total	325750513,652	22			
Pb	Inter-grupos	6250675,817	4	1562668,954	4,355	,012
	Intra-grupos	6459027,400	18	358834,856		
	Total	12709703,217	22			
Fe	Inter-grupos	20976896022,276	4	5244224005,569	8,866	,000
	Intra-grupos	10647309011,550	18	591517167,308		
	Total	31624205033,826	22			
Cu	Inter-grupos	20809,526	4	5202,382	27,917	,000
	Intra-grupos	3354,300	18	186,350		
	Total	24163,826	22			
Cd	Inter-grupos	14,978	4	3,744	4,812	,008
	Intra-grupos	14,007	18	,778		
	Total	28,985	22			
As	Inter-grupos	613325,380	4	153331,345	37,815	,000
	Intra-grupos	72986,450	18	4054,803		
	Total	686311,830	22			
Mn	Inter-grupos	56064337,087	4	14016084,272	1406,877	,000
	Intra-grupos	179325,892	18	9962,550		
	Total	56243662,978	22			

	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F	Sig.	
ZnP	Inter-grupos	242552,696	4	60638,174	37,071	,000
	Intra-grupos	29442,978	18	1635,721		
	Total	271995,675	22			
PbP	Inter-grupos	11484,185	4	2871,046	1,858	,162
	Intra-grupos	27810,405	18	1545,023		
	Total	39294,591	22			
FeP	Inter-grupos	1302944,852	4	325736,213	,674	,619
	Intra-grupos	8702769,313	18	483487,184		
	Total	10005714,165	22			
CuP	Inter-grupos	34,183	4	8,546	6,313	,002
	Intra-grupos	24,366	18	1,354		
	Total	58,549	22			
CdP	Inter-grupos	86514,074	4	21628,519	50,530	,000
	Intra-grupos	7704,672	18	428,037		
	Total	94218,746	22			
AsP	Inter-grupos	15,318	4	3,829	4,885	,008
	Intra-grupos	14,111	18	,784		
	Total	29,429	22			
MnP	Inter-grupos	37466,834	4	9366,709	1977,065	,000
	Intra-grupos	85,278	18	4,738		
	Total	37552,113	22			
ZnR	Inter-grupos	2518735,592	4	629683,898	1,593	,219
	Intra-grupos	7116817,577	18	395378,754		
	Total	9635553,169	22			
PbR	Inter-grupos	639096,201	4	159774,050	4,882	,008
	Intra-grupos	589094,830	18	32727,491		
	Total	1228191,031	22			
FeR	Inter-grupos	4671980192,909	4	1167995048,227	8,060	,001
	Intra-grupos	2608384149,593	18	144910230,533		
	Total	7280364342,502	22			
CuR	Inter-grupos	1139,083	4	284,771	6,038	,003
	Intra-grupos	848,875	18	47,160		
	Total	1987,958	22			
CdR	Inter-grupos	48,117	4	12,029	25,416	,000
	Intra-grupos	8,519	18	,473		
	Total	56,636	22			
AsR	Inter-grupos	1548,659	4	387,165	,941	,463
	Intra-grupos	7403,352	18	411,297		
	Total	8952,012	22			

✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 65.08%.

En la Tabla 4.31. los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs en la rizosfera con signo positivo y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Cu, Cd y Mn en planta y Fe, Cu, Cd y Mn en raíz también se incluyen en este factor.

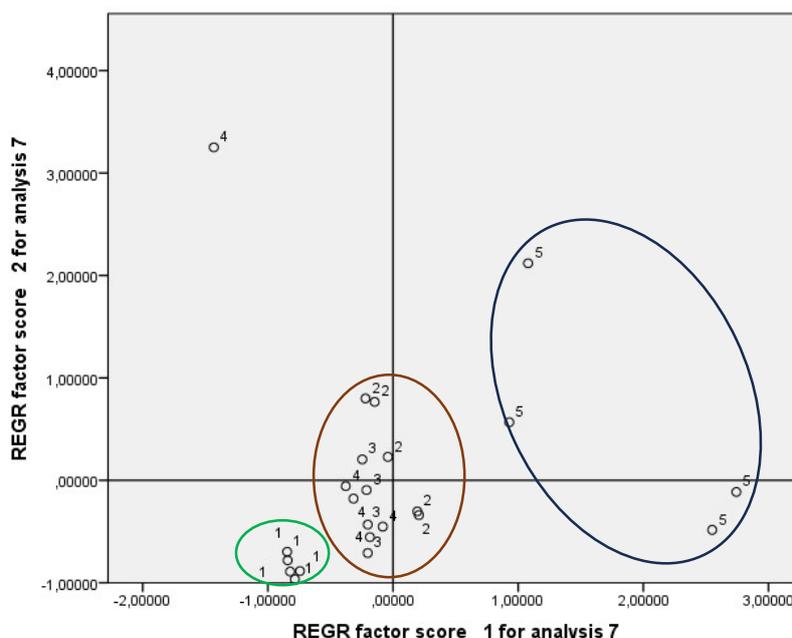
El factor 2 con Pb y As en planta y Zn, Pb y As en raíz se muestran como variables más independientes de la acción del contenido en carbonato.

Tabla 4.31.- Matriz de componentes principales rotada para lechuga.

	Matriz de componentes rotados <sup>a</sup>	
	Componente	
	1	2
Zn	,865	,358
Pb	,870	-,036
Fe	,772	,151
Cu	,724	,378
Cd	,486	,249
As	,822	,367
Mn	,216	,137
ZnP	,875	,371
PbP	,296	,712
FeP	-,300	,049
CuP	,710	,237
CdP	,825	,258
AsP	,532	,566
MnP	,757	,214
ZnR	,074	,924
PbR	,436	,673
FeR	,865	,148
CuR	,621	,545
CdR	,737	,637
AsR	-,127	,900
MnR	,669	,185
carbonate	-,878	-,344

La Figura 4.37 muestra la distribución de los tres grupos: muestras con suelo muy mineralizado (5 o TC), muestras con suelo bajo en ETPs o suelo de control (1 o T1) y el resto de muestras que corresponden a suelos que han tenido algún tipo de tratamiento (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4).

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 5 es el suelo sin estabilizar.



*Figura 4.37.- Distribución de los 3 grupos de suelos para lechuga: verde (suelo control: T1); rojo (suelos enmendados: T2, T3 y T4) y azul (suelo contaminado: TC).*

A nivel general, se observa que en el grupo 5 (TC) tanto el factor 1 como el 2 tienen valores positivos, debido a que estos suelos no tienen carbonatos y sí una alta concentración de ETPs. Por tanto, la movilidad de metales de la rizosfera a la planta es muy alta.

En el otro extremo, se sitúa el grupo de suelos 1 (T1), donde hay un valor negativo en los 2 factores, debido al alto porcentaje de carbonatos y a la baja concentración de ETPs que presenta, la movilidad de los metales de la rizosfera a la planta es prácticamente nula.

Por último, se observa que, para el grupo de suelos enmendados, la gran mayoría presenta un valor negativo para ambos factores. En concreto, este grupo de suelos se encuentra en la zona intermedia de los cuadrantes, lo que

nos reafirma en la tesis de que los suelos enmendados funcionan como una solución factible para la restauración de suelos contaminados.

▪ **BRÓCOLI**

✓ **ANOVA de un factor**

La Tabla 4.32 muestra el ANOVA de un factor para brócoli, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Los resultados indican que para un valor de significación menor de 0.05, todas las variables son significativas excepto los contenidos en Cu en raíz.

Tabla 4.32.- ANOVA de un factor para brócoli.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	132014813,200	4	33003703,300	49,493	,000
	Intra-grupos	10002575,750	15	666838,383		
	Total	142017388,950	19			
Pb	Inter-grupos	5605346,800	4	1401336,700	192,912	,000
	Intra-grupos	108962,000	15	7264,133		
	Total	5714308,800	19			
Fe	Inter-grupos	11787804992,500	4	2946951248,125	10,372	,000
	Intra-grupos	4261813743,250	15	284120916,217		
	Total	16049618735,750	19			
Cu	Inter-grupos	16124,000	4	4031,000	248,062	,000
	Intra-grupos	243,750	15	16,250		
	Total	16367,750	19			
Cd	Inter-grupos	91,922	4	22,981	431,221	,000
	Intra-grupos	,799	15	,053		
	Total	92,721	19			
As	Inter-grupos	877147,500	4	219286,875	162,674	,000
	Intra-grupos	20220,250	15	1348,017		
	Total	897367,750	19			
Mn	Inter-grupos	53139530,000	4	13284882,500	119,660	,000
	Intra-grupos	1665325,000	15	111021,667		
	Total	54804855,000	19			
ZnP	Inter-grupos	74030,000	4	18507,500	72,088	,000
	Intra-grupos	3851,000	15	256,733		
	Total	77881,000	19			

*Capítulo 4. Resultados y discusión*

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
PbP	Inter-grupos	2180,712	4	545,178	28,810	,000
	Intra-grupos	283,850	15	18,923		
	Total	2464,562	19			
FeP	Inter-grupos	9159,200	4	2289,800	8,665	,001
	Intra-grupos	3964,000	15	264,267		
	Total	13123,200	19			
CuP	Inter-grupos	1481,200	4	370,300	73,327	,000
	Intra-grupos	75,750	15	5,050		
	Total	1556,950	19			
CdP	Inter-grupos	,707	4	,177	90,255	,000
	Intra-grupos	,029	15	,002		
	Total	,736	19			
AsP	Inter-grupos	219,200	4	54,800	48,353	,000
	Intra-grupos	17,000	15	1,133		
	Total	236,200	19			
MnP	Inter-grupos	833,200	4	208,300	347,167	,000
	Intra-grupos	9,000	15	,600		
	Total	842,200	19			
ZnR	Inter-grupos	2725328,800	4	681332,200	49,427	,000
	Intra-grupos	206769,000	15	13784,600		
	Total	2932097,800	19			
PbR	Inter-grupos	176753,200	4	44188,300	7,498	,002
	Intra-grupos	88398,000	15	5893,200		
	Total	265151,200	19			
FeR	Inter-grupos	5320966559,923	4	1330241639,981	4,840	,010
	Intra-grupos	4122446652,828	15	274829776,855		
	Total	9443413212,751	19			
CuR	Inter-grupos	139,168	4	34,792	1,043	,418
	Intra-grupos	500,160	15	33,344		
	Total	639,328	19			
CdR	Inter-grupos	1,490	4	,373	26,928	,000
	Intra-grupos	,208	15	,014		
	Total	1,698	19			
AsR	Inter-grupos	73173,200	4	18293,300	4,113	,019
	Intra-grupos	66711,000	15	4447,400		
	Total	139884,200	19			

✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 75.7%.

En la Tabla 4.33 los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs menos Fe en la rizosfera con signo positivo y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Pb y Cd en planta y Zn, Fe, As y Mn en raíz también se incluyen en este factor.

El factor 2 con Fe, Cu con signo negativo y As en planta y Pb y Cd en raíz se muestran como variables más independientes de la acción del contenido en carbonato.

Tabla 4.33.- Matriz de componentes principales rotada para brócoli.

**Matriz de componentes rotados<sup>a</sup>**

	Componente	
	1	2
Zn	,672	,694
Pb	,980	,065
Fe	,170	,686
Cu	,705	,676
Cd	,960	-,022
As	,970	,130
Mn	,910	,359
ZnP	,749	,551
PbP	,938	-,158
FeP	,074	-,719
CuP	-,160	-,942
CdP	,828	,456
AsP	-,038	,358
MnP	,020	,886
ZnR	,708	,631
PbR	,262	,838
FeR	,756	,051
CuR	,129	,180
CdR	,517	,808
AsR	,708	,207
MnR	,824	,224
carbonate	-,959	-,221

En la Figura 4.38 aparece la distribución de las muestras en tres grupos, separándose las muestras control (1 o T1) de las correspondientes a los suelos enmendados (3 o T3 y 4 o T4) y de los suelos 2 o T2. En este caso, no hay muestras correspondientes al suelo TC.

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 2, 3 y 4 son los suelos enmendados.

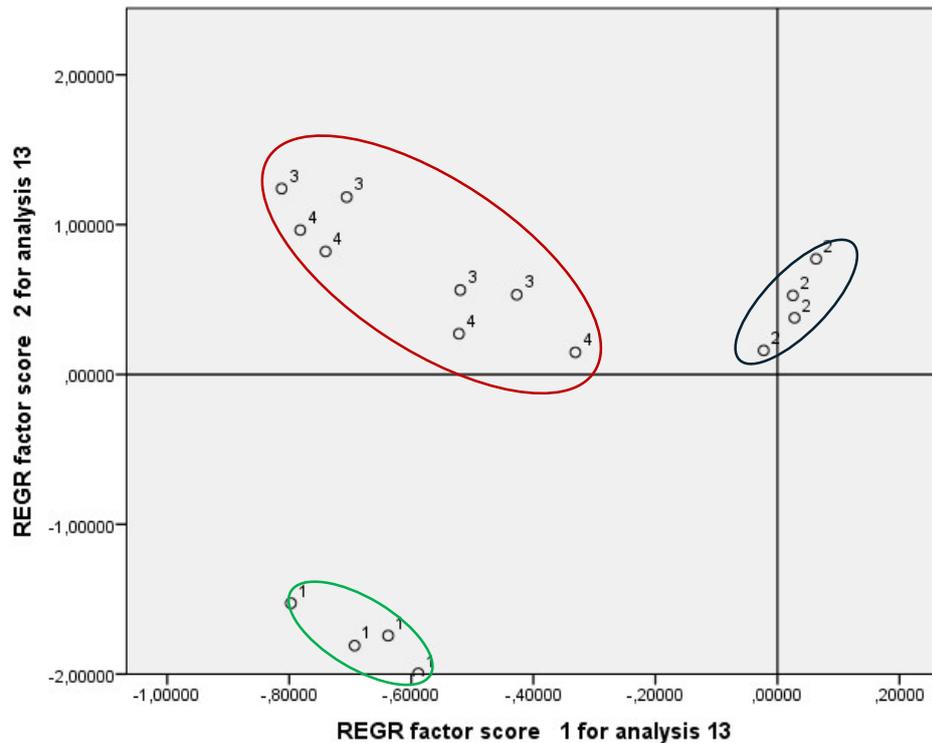


Figura 4.38.- Distribución de los 3 grupos de suelos para brócoli: verde (suelo control: T1), rojo (suelos enmendados T3 y T4) y azul (suelo enmendado T2).

En general observamos que, para el grupo 1 (T1) los 2 factores tienen un valor negativo, debido a que el alto contenido en carbonatos junto con la baja concentración de ETPs que presenta este suelo hace que la movilidad de metales de la rizosfera a la planta de brócoli sea prácticamente nula.

Para el grupo de suelos enmendados T3 y T4, existe un valor negativo para el factor 1 y un valor positivo para el factor 2, debido a que el contenido en carbonatos influye en la reducción de la movilidad de los metales en general desde el suelo a la planta. Para el grupo de muestras del suelo T2, éste se encuentra en la zona intermedia de los cuadrantes. En este caso, al

carecer de datos para el cultivo de brócoli en el suelo TC por no haberse desarrollado en el mismo, no podemos comparar los resultados de los suelos enmendados con los que habría dado en el cultivo del suelo contaminado TC directamente. No obstante, el que no se hayan podido desarrollar los cultivos de brócoli en TC ya es indicativo de que el uso de enmendantes en suelos contaminados es una solución factible para la restauración de los mismos.

▪ SALICORNIA

✓ ANOVA de un factor

En la Tabla 4.34 se muestra el ANOVA de un factor para salicornia, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Para un valor de significación menor de 0.05, solo las variables Fe y As en rizosfera, Cd y Pb en planta y los contenidos en As en raíz, cumplen.

Tabla 4.34.- ANOVA de un factor para salicornia.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	102886063,340	3	34295354,447	1,770	,231
	Intra-grupos	155034877,632	8	19379359,704		
	Total	257920940,971	11			
Pb	Inter-grupos	3591199,590	3	1197066,530	,517	,682
	Intra-grupos	18505733,285	8	2313216,661		
	Total	22096932,875	11			
Fe	Inter-grupos	9975588856,245	3	3325196285,415	7,787	,009
	Intra-grupos	3415942226,048	8	426992778,256		
	Total	13391531082,293	11			
Cu	Inter-grupos	1009,187	3	336,396	,520	,680
	Intra-grupos	5173,468	8	646,683		
	Total	6182,655	11			
Cd	Inter-grupos	9,366	3	3,122	,659	,600
	Intra-grupos	37,887	8	4,736		
	Total	47,253	11			
As	Inter-grupos	45780,316	3	15260,105	7,984	,009
	Intra-grupos	15291,316	8	1911,414		
	Total	61071,632	11			
ZnP	Inter-grupos	1520,459	3	506,820	,981	,449
	Intra-grupos	4132,752	8	516,594		
	Total	5653,211	11			
PbP	Inter-grupos	62,884	3	20,961	,649	,605
	Intra-grupos	258,196	8	32,275		
	Total	321,080	11			
CuP	Inter-grupos	524,667	3	174,889	2,765	,111
	Intra-grupos	506,000	8	63,250		
	Total	1030,667	11			

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CdP	Inter-grupos	,004	3	,001	7,080	,012
	Intra-grupos	,002	8	,000		
	Total	,006	11			
AsP	Inter-grupos	,480	3	,160	,724	,566
	Intra-grupos	1,769	8	,221		
	Total	2,249	11			
ZnR	Inter-grupos	3624496,274	3	1208165,425	2,332	,150
	Intra-grupos	4144416,438	8	518052,055		
	Total	7768912,712	11			
PbR	Inter-grupos	171402,168	3	57134,056	3,986	,052
	Intra-grupos	114657,597	8	14332,200		
	Total	286059,764	11			
CuR	Inter-grupos	842,242	3	280,747	,579	,645
	Intra-grupos	3882,272	8	485,284		
	Total	4724,514	11			
CdR	Inter-grupos	215,926	3	71,975	,844	,507
	Intra-grupos	682,307	8	85,288		
	Total	898,233	11			
AsR	Inter-grupos	4261,816	3	1420,605	40,585	,000
	Intra-grupos	280,027	8	35,003		
	Total	4541,843	11			

#### ✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 68.1%.

En la Tabla 4.35. los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs (Zn, Pb, Fe, Cu, Cd y As) en la rizosfera con signo positivo y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Pb, Cu, Cd y As en raíz también se incluyen en este factor.

El factor 2 agrupa a ETPs en planta, Zn, Pb y As con signo positivo y Cu con signo negativo.

Tabla 4.35.- Matriz de componentes principales rotada para salicornia.

**Matriz de componentes rotados<sup>a</sup>**

	Componente	
	1	2
Zn	,618	,578
Pb	,908	,299
Fe	,856	,461
Cu	,848	,477
Cd	,786	,163
As	,764	,535
ZnP	,230	,772
PbP	-,045	,845
CuP	-,084	-,577
CdP	,062	,245
AsP	,055	,801
ZnR	,845	-,079
PbR	,657	,403
CuR	,620	-,369
CdR	,752	-,306
AsR	,836	,152
carbonate	-,910	-,260

En la Figura 4.39 aparece la distribución de las muestras en dos grupos, separándose las muestras control (1 o T1) de las correspondientes a los suelos enmendados (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4). En este caso, no hay muestras correspondientes al suelo TC.

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado. 1 es el suelo control y 2, 3 y 4 son los suelos enmendados.

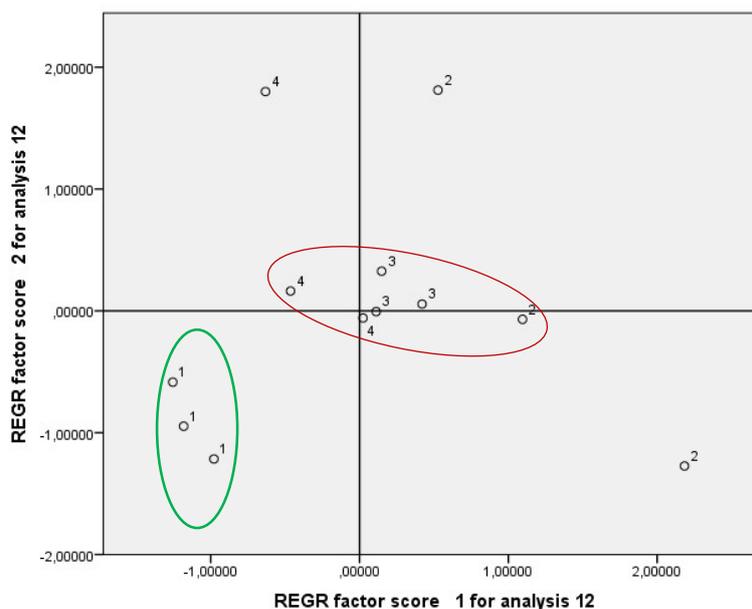


Figura 4.39.- Distribución de los 2 grupos de suelos para salicornia: verde (suelo control: T1 y; rojo (suelos enmendados: T2, T3 y T4).

En general observamos que, para el grupo 1 (T1) los 2 factores tienen un valor negativo, debido a que el alto contenido en carbonatos junto con la baja concentración de ETPs que presenta este suelo hace que la movilidad de metales de la rizosfera a la planta de salicornia sea prácticamente nula.

Para el grupo de suelos enmendados, la gran mayoría presenta un valor intermedio para ambos factores, debido a que el contenido en carbonatos influye en la reducción de la movilidad de los EPTs en general desde el suelo a la planta. En este caso, al carecer de datos para el cultivo de salicornia en el suelo TC por no haberse desarrollado en el mismo, no podemos comparar los resultados de los suelos enmendados con los que habría dado en el cultivo del suelo contaminado TC directamente. No obstante, el no haberse podido desarrollar en TC el cultivo de salicornia ya es un indicador de que el uso de enmendantes en suelos contaminados es una solución factible para la restauración de estos.

▪ CEBOLLA

✓ ANOVA de un factor

La Tabla 4.36 muestra el ANOVA de un factor para cebolla, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Para un valor de significación menor de 0.05, todas las variables son significativas excepto los contenidos en Cu y Cd en planta y Cu y As en raíz.

Tabla 4.36.- ANOVA de un factor para cebolla.

ANOVA de un factor						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	59328488,600	4	14832122,150	13,458	,000
	Intra-grupos	11020783,000	10	1102078,300		
	Total	70349271,600	14			
Pb	Inter-grupos	3695912,267	4	923978,067	543,431	,000
	Intra-grupos	17002,667	10	1700,267		
	Total	3712914,933	14			
Fe	Inter-grupos	6377772925,483	4	1594443231,371	56,766	,000
	Intra-grupos	280881894,917	10	28088189,492		
	Total	6658654820,400	14			
Cu	Inter-grupos	8835,233	4	2208,808	11,074	,001
	Intra-grupos	1994,500	10	199,450		
	Total	10829,733	14			
Cd	Inter-grupos	90,120	4	22,530	388,448	,000
	Intra-grupos	,580	10	,058		
	Total	90,700	14			
As	Inter-grupos	684678,317	4	171169,579	191,349	,000
	Intra-grupos	8945,417	10	894,542		
	Total	693623,733	14			
Mn	Inter-grupos	49262285,317	4	12315571,329	28,597	,000
	Intra-grupos	4306546,417	10	430654,642		
	Total	53568831,733	14			
ZnP	Inter-grupos	44847,233	4	11211,808	7,731	,004
	Intra-grupos	14503,167	10	1450,317		
	Total	59350,400	14			
PbP	Inter-grupos	1193,739	4	298,435	48,894	,000
	Intra-grupos	61,037	10	6,104		
	Total	1254,776	14			

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
FeP	Inter-grupos	32807,767	4	8201,942	56,912	,000
	Intra-grupos	1441,167	10	144,117		
	Total	34248,933	14			
CuP	Inter-grupos	310,917	4	77,729	3,104	,067
	Intra-grupos	250,417	10	25,042		
	Total	561,333	14			
CdP	Inter-grupos	,087	4	,022	,873	,513
	Intra-grupos	,250	10	,025		
	Total	,337	14			
AsP	Inter-grupos	18,547	4	4,637	11,618	,001
	Intra-grupos	3,991	10	,399		
	Total	22,537	14			
MnP	Inter-grupos	3591,600	4	897,900	3,594	,046
	Intra-grupos	2498,000	10	249,800		
	Total	6089,600	14			
ZnR	Inter-grupos	2255476,767	4	563869,192	51,017	,000
	Intra-grupos	110526,167	10	11052,617		
	Total	2366002,933	14			
PbR	Inter-grupos	156774,517	4	39193,629	7,432	,005
	Intra-grupos	52736,417	10	5273,642		
	Total	209510,933	14			
FeR	Inter-grupos	8906470365,253	4	2226617591,313	220,875	,000
	Intra-grupos	100808949,829	10	10080894,983		
	Total	9007279315,082	14			
CuR	Inter-grupos	100,983	4	25,246	,706	,606
	Intra-grupos	357,417	10	35,742		
	Total	458,400	14			
CdR	Inter-grupos	1,438	4	,359	18,752	,000
	Intra-grupos	,192	10	,019		
	Total	1,629	14			
AsR	Inter-grupos	20274,683	4	5068,671	1,094	,411
	Intra-grupos	46352,250	10	4635,225		
	Total	66626,933	14			

✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 75.1%.

En la Tabla 4.37. los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs menos Zn y Fe en la rizosfera con signo positivo y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Pb y Cd en planta y Zn, Fe, As y Mn en raíz también se incluyen en este factor.

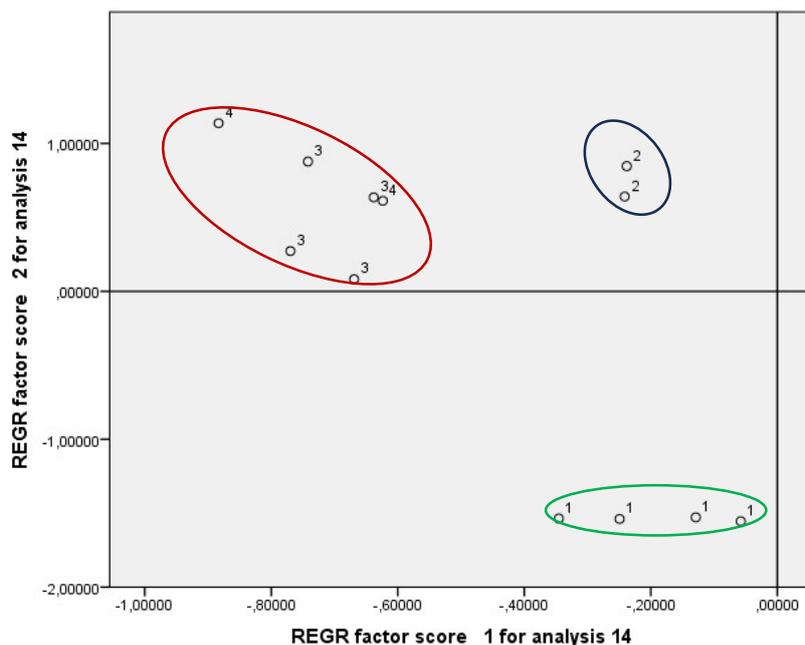
El factor 2 con Zn y As en planta y Zn, Pb y As en raíz se muestran como variables más independientes de la acción del contenido en carbonato.

Tabla 4.37.- Matriz de componentes principales rotada para cebolla.

Matriz de componentes rotados <sup>a</sup>		
	Componente	
	1	2
Zn	,654	,680
Pb	,957	,273
Fe	,370	,873
Cu	,844	,353
Cd	,966	,201
As	,883	,414
Mn	,906	,365
ZnP	,541	,745
PbP	,557	,650
FeP	-,479	,744
CuP	,140	-,716
CdP	,581	-,113
AsP	,238	,783
MnP	-,645	,279
ZnR	,532	,813
PbR	,059	,874
FeR	,897	,362
CuR	,114	,313
CdR	,341	,873
AsR	,200	,449
MnR	,757	,464
carbonate	-,860	-,467

En la Figura 4.40 aparece la distribución de las muestras en dos grupos, separándose las muestras control (1 o T1) de las correspondientes a los suelos enmendados (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4). En este caso, no hay muestras correspondientes al suelo TC.

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 2, 3 y 4 son los suelos enmendados.



*Figura 4.40.- Distribución de los 3 grupos de suelos para cebolla: verde (suelo control: T1), rojo (suelos enmendados T3 y T4) y azul (suelo enmendado T2).*

En general observamos que, para el grupo 1 (T1) los 2 factores tienen un valor negativo, debido a que el alto contenido en carbonatos junto con la baja concentración de ETPs que presenta este suelo hace que la movilidad de metales de la rizosfera a la planta de cebolla sea prácticamente nula.

Para el grupo de suelos enmendados T3 y T4 y el del T2, existe un valor negativo para el factor 1 y un valor positivo para el factor 2, debido a que el contenido en carbonatos influye en la reducción de la movilidad de los metales en general desde el suelo a la planta. En este caso, al carecer de datos para el cultivo de cebolla en el suelo TC por no haberse desarrollado en el mismo, no podemos comparar los resultados de los suelos enmendados

con los que habría dado en el cultivo del suelo contaminado TC directamente. No obstante, el que no se hayan podido desarrollar los cultivos de cebolla en TC ya es indicativo de que el uso de enmendantes en suelos contaminados es una solución factible para la restauración de los mismos.

▪ ACELGA

✓ ANOVA de un factor

La Tabla 4.38 muestra el ANOVA de un factor para acelga, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Para un valor de significación menor de 0.05, todas las variables son significativas excepto los contenidos en Cu y As en planta y As en raíz.

Las variables Fe en planta, Fe en raíz, Cu en raíz y Mn en rizosfera, planta y raíz no han sido evaluadas.

Tabla 4.38.- ANOVA de un factor para acelga.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	234666263,515	4	58666565,879	34,456	,001
	Intra-grupos	8513164,078	5	1702632,816		
	Total	243179427,592	9			
Pb	Inter-grupos	16955351,183	4	4238837,796	279,617	,000
	Intra-grupos	75797,160	5	15159,432		
	Total	17031148,342	9			
Fe	Inter-grupos	22557563886,009	4	5639390971,502	448,058	,000
	Intra-grupos	62931431,067	5	12586286,213		
	Total	22620495317,075	9			
Cu	Inter-grupos	13823,444	4	3455,861	26,668	,001
	Intra-grupos	647,948	5	129,590		
	Total	14471,392	9			
Cd	Inter-grupos	83911,400	4	20977,850	55,926	,000
	Intra-grupos	1875,500	5	375,100		
	Total	85786,900	9			
As	Inter-grupos	251080,883	4	62770,221	32,840	,001
	Intra-grupos	9557,000	5	1911,400		
	Total	260637,883	9			
ZnP	Inter-grupos	2461967,622	4	615491,906	172,607	,000
	Intra-grupos	17829,307	5	3565,861		
	Total	2479796,930	9			
PbP	Inter-grupos	1309,153	4	327,288	6,841	,029
	Intra-grupos	239,211	5	47,842		
	Total	1548,364	9			

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CuP	Inter-grupos	30,312	4	7,578	3,963	,082
	Intra-grupos	9,560	5	1,912		
	Total	39,872	9			
CdP	Inter-grupos	11522,996	4	2880,749	45,268	,000
	Intra-grupos	318,185	5	63,637		
	Total	11841,181	9			
AsP	Inter-grupos	10,812	4	2,703	3,085	,124
	Intra-grupos	4,381	5	,876		
	Total	15,193	9			
ZnR	Inter-grupos	2767349,100	4	691837,275	70,601	,000
	Intra-grupos	48996,028	5	9799,206		
	Total	2816345,129	9			
PbR	Inter-grupos	789073,821	4	197268,455	16,455	,004
	Intra-grupos	59940,130	5	11988,026		
	Total	849013,951	9			
CdR	Inter-grupos	53050,456	4	13262,614	31,349	,001
	Intra-grupos	2115,320	5	423,064		
	Total	55165,776	9			
AsR	Inter-grupos	1597,673	4	399,418	33,412	,001
	Intra-grupos	59,773	5	11,955		
	Total	1657,446	9			

#### ✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 95%.

En la Tabla 4.39 los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs en la rizosfera con signo positivo y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Cu y Cd en planta. Zn, Pb, Cd y As en raíz también se incluyen en este factor.

El factor 2 agrupa Pb y As en planta.

Tabla 4.39.- Matriz de componentes principales rotada para acelga.

**Matriz de componentes rotados<sup>a</sup>**

	Componente	
	1	2
carbonate	-,763	-,574
Zn	,895	,413
Pb	,803	,552
Fe	,804	,567
Cu	,892	,337
Cd	,888	,401
As	,837	,516
ZnP	,752	,645
PbP	,534	,834
CuP	,788	,414
CdP	,848	,463
AsP	,308	,946
ZnR	,874	,472
PbR	,907	,370
CdR	,883	,421
AsR	,890	,423

La Figura 4.41 muestra la distribución de los 3 grupos: muestras con suelo muy mineralizado (5 o TC), muestras con suelo bajo en ETPs o suelo de control (1 o T1) y el resto de muestras que corresponden a suelos que han tenido algún tipo de tratamiento (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4).

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 5 es el suelo sin estabilizar.

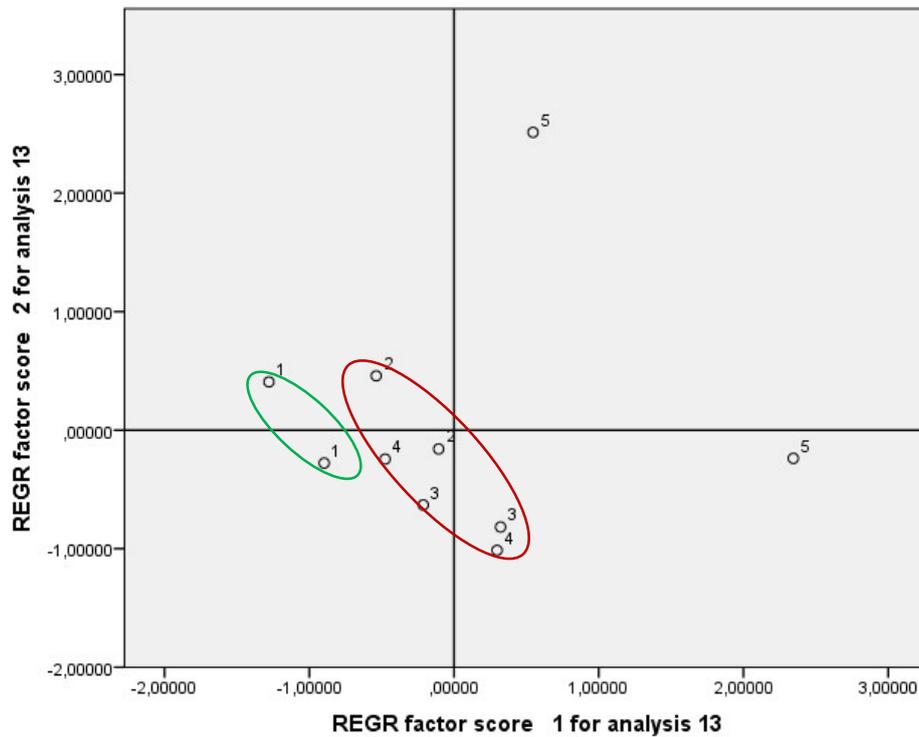


Figura 4.41.- Distribución de los 3 grupos de suelos para acelga: verde (suelo control: T1); rojo (suelos enmendados: T2, T3 y T4) 5 (suelo contaminado: TC).

De manera general, se observa que para el grupo 1 (T1) el factor 1 tiene un valor negativo y el factor 2 se sitúa en la zona intermedia, debido a que el alto contenido en carbonatos junto con la baja concentración de ETPs que presenta este suelo hace que la movilidad de metales de la rizosfera a la planta de acelga sea muy baja.

El grupo de suelos enmendados presenta un valor intermedio para ambos factores, debido a que el contenido en carbonatos influye en la reducción de la movilidad de los metales en general desde el suelo a la planta.

En el caso del grupo 5 del suelo TC, sólo la mitad de las plantas cultivadas de acelga lograron desarrollarse, lo que hace que las muestras de este grupo en la Figura 4.40 sean menos y se encuentren muy dispersas. No obstante, aún con esta limitación de datos podemos observar la eficacia del uso de enmendantes, a la hora de ser considerado como una posible solución para la restauración de suelos contaminados.

▪ **PUERRO**

✓ **ANOVA de un factor**

La Tabla 4.40 muestra el ANOVA de un factor para puerro, eligiendo tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

Para un valor de significación menor de 0.05, todas las variables correspondientes a la rizosfera son significativas así como el contenido en As en planta y los contenidos en Pb y As en raíz.

Las variables Fe en planta, Fe en raíz y Mn en rizosfera, planta y raíz no han sido evaluadas

Tabla 4.40.- ANOVA de un factor para puerro.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	89032897,004	3	29677632,335	114,762	,000
	Intra-grupos	3103218,334	12	258601,528		
	Total	92136115,338	15			
Pb	Inter-grupos	32392837,618	3	10797612,539	.	.
	Intra-grupos	,000	12	,000		
	Total	32392837,618	15			
Fe	Inter-grupos	19439887727,912	3	6479962575,971	87,922	,000
	Intra-grupos	884410463,452	12	73700871,954		
	Total	20324298191,364	15			
Cu	Inter-grupos	6468,081	3	2156,027	75,649	,000
	Intra-grupos	342,003	12	28,500		
	Total	6810,085	15			
Cd	Inter-grupos	100,602	3	33,534	17,972	,000
	Intra-grupos	22,391	12	1,866		
	Total	122,993	15			
As	Inter-grupos	132730,086	3	44243,362	41,910	,000
	Intra-grupos	12668,146	12	1055,679		
	Total	145398,232	15			
ZnP	Inter-grupos	10984,907	3	3661,636	2,848	,082
	Intra-grupos	15429,273	12	1285,773		
	Total	26414,180	15			
PbP	Inter-grupos	77,469	3	25,823	,956	,445
	Intra-grupos	324,068	12	27,006		
	Total	401,537	15			

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CuP	Inter-grupos	23,432	3	7,811	1,121	,379
	Intra-grupos	83,583	12	6,965		
	Total	107,014	15			
CdP	Inter-grupos	,346	3	,115	2,099	,154
	Intra-grupos	,660	12	,055		
	Total	1,006	15			
AsP	Inter-grupos	,243	3	,081	,185	,905
	Intra-grupos	5,261	12	,438		
	Total	5,504	15			
ZnR	Inter-grupos	1066090,234	3	355363,411	2,939	,076
	Intra-grupos	1450892,740	12	120907,728		
	Total	2516982,974	15			
PbR	Inter-grupos	280861,851	3	93620,617	10,865	,001
	Intra-grupos	103397,392	12	8616,449		
	Total	384259,243	15			
CuR	Inter-grupos	505,086	3	168,362	1,693	,221
	Intra-grupos	1193,297	12	99,441		
	Total	1698,383	15			
CdR	Inter-grupos	15,922	3	5,307	2,608	,100
	Intra-grupos	24,419	12	2,035		
	Total	40,342	15			
AsR	Inter-grupos	2882,884	3	960,961	4,944	,018
	Intra-grupos	2332,348	12	194,362		
	Total	5215,232	15			

#### ✓ ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 65%.

En la Tabla 4.41 los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

El factor 1 agrupa a los contenidos de ETPs en la rizosfera a excepción del Cu y el contenido en carbonatos con signo opuesto. Zn, Cu y Cd en planta y Zn y As en raíz también se incluyen en este factor.

El factor 2 agrupa Cu en rizosfera, Pb y As en planta y Pb y Cd en raíz.

Tabla 4.41.- Matriz de componentes principales rotada para puerro.

**Matriz de componentes rotados<sup>a</sup>**

	Componente	
	1	2
carbonate	-,686	-,574
Zn	,966	-,115
Pb	,960	,139
Fe	,917	,280
Cu	-,309	,530
Cd	,969	-,098
As	,946	,041
ZnP	,740	-,021
PbP	-,139	,524
CuP	-,537	-,104
CdP	,343	-,104
AsP	-,033	,585
ZnR	,566	,362
PbR	,494	,707
CdR	,454	,644
AsR	,629	,619

En la Figura 4.42 aparece la distribución de las muestras en dos grupos, separándose las muestras control (1 o T1) de las correspondientes a los suelos enmendados (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4). En este caso, no hay muestras correspondientes al suelo TC.

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 2, 3 y 4 son los suelos enmendados.

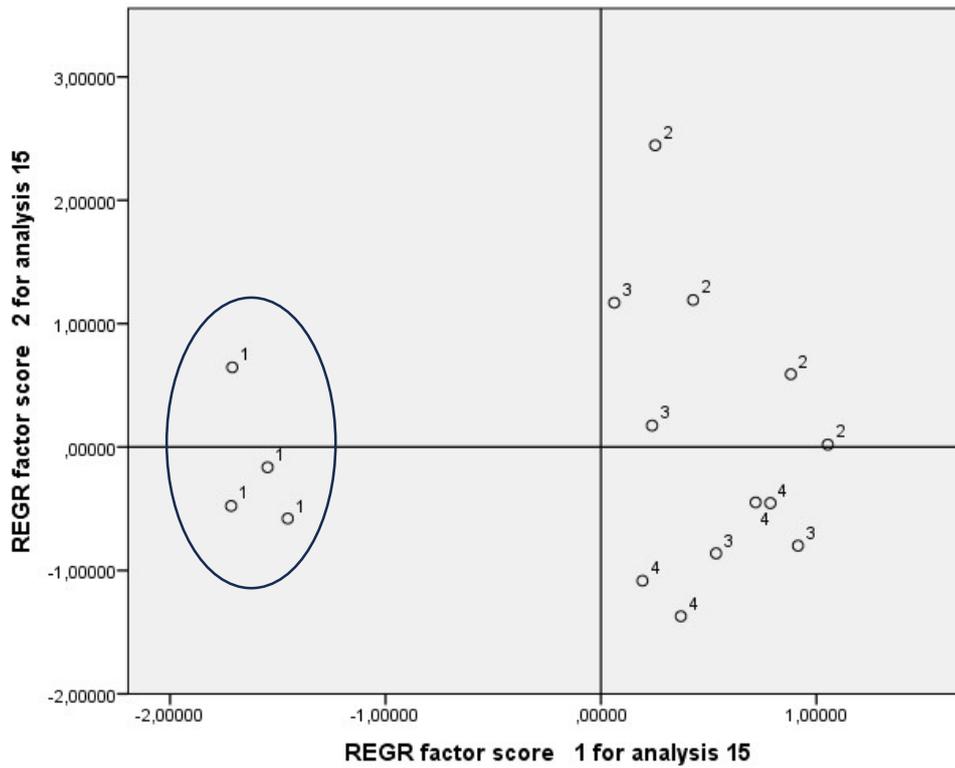


Figura 4.42.- Distribución de los 2 grupos de suelos para cebolla: verde (suelo control: T1) y suelos enmendados (T2, T3 y T4).

La Figura 4.42 muestra la distribución de las muestras en función de las puntuaciones factoriales, y señala la separación de las muestras control con respecto al resto.

▪ **CULTIVOS GLOBAL**

✓ **ANOVA de un factor**

La Tabla 4.42 muestra los resultados del ANOVA de un factor para el conjunto de cultivos, utilizando el tipo de suelo o contenido en carbonatos como variable independiente.

En rizosfera solo el Cd no es significativo, en la planta, Cu, Fe y Mn no son significativas y el Cu en la raíz, el resto son todas significativas.

Tabla 4.42.- ANOVA de un factor para el conjunto de cultivos.

		ANOVA de un factor				
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Zn	Inter-grupos	884591144,632	4	221147786,158	27,620	,000
	Intra-grupos	728612163,287	91	8006727,069		
	Total	1613203307,920	95			
Pb	Inter-grupos	25040749,515	4	6260187,379	5,424	,001
	Intra-grupos	105038564,959	91	1154269,945		
	Total	130079314,474	95			
Fe	Inter-grupos	76720966724,326	4	19180241681,081	34,877	,000
	Intra-grupos	50043943641,755	91	549933446,613		
	Total	126764910366,081	95			
Cu	Inter-grupos	53386,700	4	13346,675	31,083	,000
	Intra-grupos	39074,501	91	429,390		
	Total	92461,201	95			
Cd	Inter-grupos	19075,187	4	4768,797	2,341	,061
	Intra-grupos	185384,893	91	2037,197		
	Total	204460,080	95			
As	Inter-grupos	2552174,572	4	638043,643	225,375	,000
	Intra-grupos	257623,819	91	2831,031		
	Total	2809798,391	95			
ZnP	Inter-grupos	1427472,257	4	356868,064	12,862	,000
	Intra-grupos	2524914,118	91	27746,309		
	Total	3952386,375	95			
PbP	Inter-grupos	13869,488	4	3467,372	6,019	,000
	Intra-grupos	52425,839	91	576,108		
	Total	66295,327	95			

Capítulo 4. Resultados y discusión

		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
CuP	Inter-grupos	1024,838	4	256,210	2,111	,086
	Intra-grupos	11043,320	91	121,355		
	Total	12068,158	95			
CdP	Inter-grupos	45708,100	4	11427,025	12,677	,000
	Intra-grupos	82025,995	91	901,385		
	Total	127734,095	95			
AsP	Inter-grupos	92,236	4	23,059	7,465	,000
	Intra-grupos	281,106	91	3,089		
	Total	373,342	95			
ZnR	Inter-grupos	11967703,900	4	2991925,975	16,023	,000
	Intra-grupos	16991945,940	91	186724,681		
	Total	28959649,840	95			
PbR	Inter-grupos	1524062,382	4	381015,596	19,023	,000
	Intra-grupos	1822658,991	91	20029,220		
	Total	3346721,373	95			
CuR	Inter-grupos	760,789	4	190,197	1,495	,211
	Intra-grupos	10302,467	81	127,191		
	Total	11063,256	85			
CdR	Inter-grupos	9878,625	4	2469,656	3,164	,018
	Intra-grupos	71038,137	91	780,639		
	Total	80916,762	95			
AsR	Inter-grupos	68954,497	4	17238,624	6,054	,000
	Intra-grupos	259109,877	91	2847,361		
	Total	328064,374	95			
Mn	Inter-grupos	96192404,436	4	24048101,109	18,286	,000
	Intra-grupos	69700694,839	53	1315107,450		
	Total	165893099,275	57			
FeP	Inter-grupos	7376020106646413	4	18440050266616	,978	,427
	Intra-grupos	000000,000	54	03200000,000		
	Total	1018518515585264	58	18861453992319		
MnP	Inter-grupos	8376,579	4	2094,145	2,158	,086
	Intra-grupos	51441,875	53	970,601		
	Total	59818,454	57			
FeR	Inter-grupos	17716636295,207	4	4429159073,802	26,644	,000
	Intra-grupos	8810524906,330	53	166236318,987		
	Total	26527161201,537	57			
MnR	Inter-grupos	598066,116	4	149516,529	23,493	,000
	Intra-grupos	337303,354	53	6364,214		
	Total	935369,471	57			

✓ **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES**

La varianza acumulada para los dos componentes o factores seleccionados es del 63%.

En la Tabla 4.43. los coeficientes representan las correlaciones entre las distintas variables (contenido en carbonatos y en los diferentes ETPs) y los componentes.

La distribución de las variables entre los dos factores muestra pocas diferencias con respecto a los otros análisis de componentes principales realizados a los diferentes tipos de plantas individualmente. Destaca el contenido en carbonatos siempre asignado al factor 1, con signo negativo agrupado junto a las variables de la rizosfera (excepto Zn) y los contenidos en ETPs en planta junto al contenido en As en raíz. El Cu en planta figura con signo negativo. El factor 2 agrupa al resto de los contenidos en ETPs en raíz

Esta agrupación de las variables estudiadas considerando el total de las plantas del ensayo, justifica la distribución de las muestras en función de las puntuaciones obtenidas que se puede observar en la Tabla y la Figura 4.43.

*Tabla 4.43.- Matriz de componentes principales rotada para el conjunto de cultivos.*

**Matriz de componentes rotados<sup>a</sup>**

	Componente	
	1	2
carbonate	-,474	-,781
Zn	,582	,410
Pb	,448	,257
Fe	,595	,389
Cu	,304	,753
Cd	,865	-,153
As	,410	,772
ZnP	,899	,202
PbP	,192	,483
CuP	-,007	-,313
CdP	,541	,307
AsP	,064	,510
ZnR	,352	,616
PbR	,651	,473
CdR	,915	-,105
AsR	-,169	,686

La Figura 4.43 muestra la distribución de los 3 grupos: muestras con suelo muy mineralizado (5 o TC), muestras con suelo bajo en ETPs o suelo de control (1 o T1) y el resto de muestras que corresponden a suelos que han tenido algún tipo de tratamiento (2 o T2, 3 o T3 y 4 o T4).

Las muestras están etiquetadas con el tipo de suelo en que se han cultivado: 1 es el suelo control y 5 es el suelo sin estabilizar.

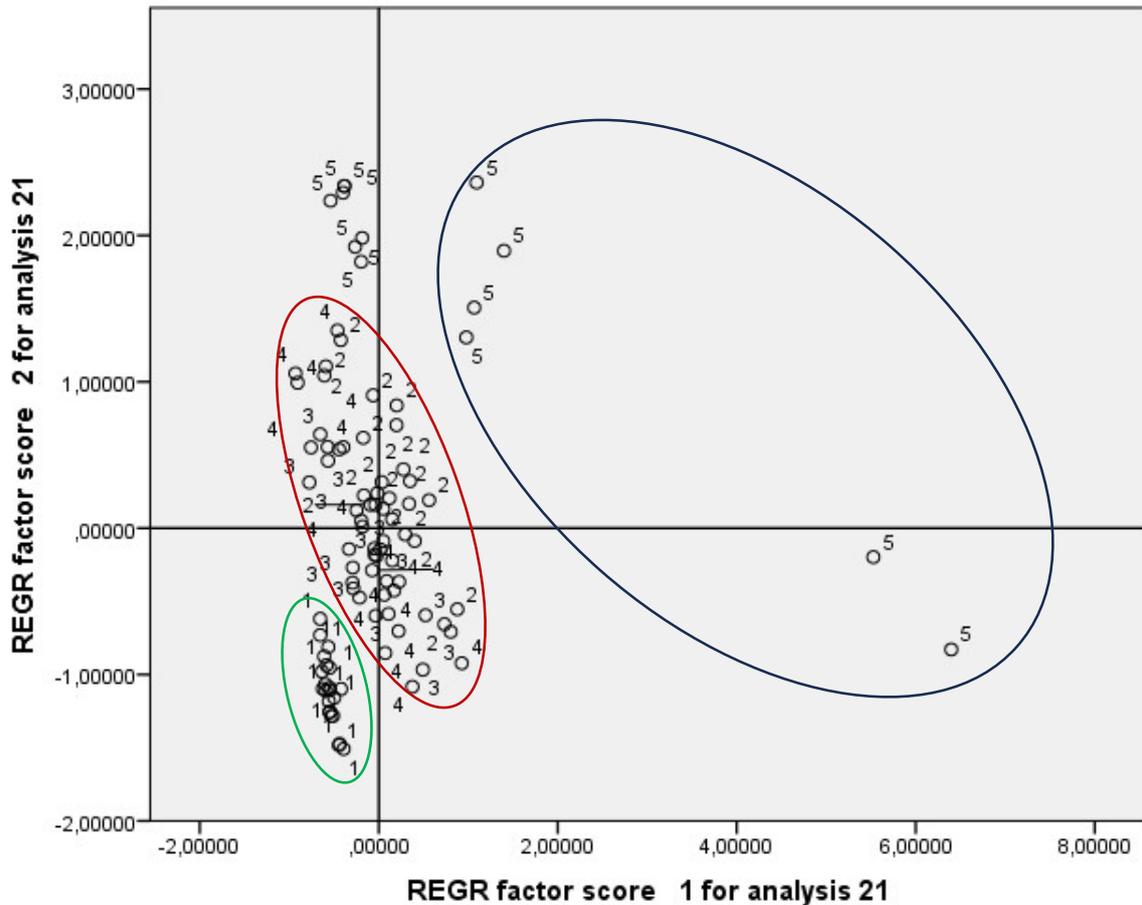


Figura 4.43.- Distribución de los 3 grupos de suelos para el conjunto de cultivos: verde (suelo control: T1); rojo (suelos enmendados: T2, T3 y T4) 5 (suelo contaminado: TC).

La Figura muestra la distribución de las muestras en función de las puntuaciones factoriales, señalando la separación extrema de las muestras control del grupo 1 (T1) con respecto a las del grupo 5 (TC) y la situación intermedia del grupo de suelos enmendados (T2, T3 y T4). Esto permite comprobar una vez más y de forma global cómo la influencia del tipo de suelo y del contenido en carbonatos, determinan el comportamiento de los

ETPs en la planta, y que la concentración de estos en la rizosfera puede ser relacionada con la que existe en raíz y en la parte aérea, y que, a su vez, estas están determinadas por el tipo de especie vegetal que se considere.

Estos hechos reafirman que los suelos enmendados funcionan como una solución factible para la restauración de suelos contaminados y que en el diseño de los planes de restauración hay que tener en cuenta diferentes aspectos; el tipo de cultivo, la necesidad de aislar las capas del tecnosuelo con otra capa de suelo con contenidos bajos, una capa intermedia con carácter drenante, etc. De esta forma, se evitarán los posibles riesgos para la salud de las personas y para el ecosistema.

En cuanto a los cultivos más idóneos son casi todos, solo lechuga, acelga, brócoli y hojas de puerro podrían ser un problema para la fauna.

## **REGRESIÓN LINEAL**

Se han obtenido diferentes modelos de regresiones lineales utilizando como variables dependientes aquellas variables que han intervenido en el cálculo del riesgo, es decir, los contenidos de As, Pb y Cd en planta aérea y en raíz en los diferentes cultivos estudiados. Entre el resto de las variables independientes, se han seleccionado aquellas que han obtenido un nivel de significación bajo junto a un coeficiente de regresión aceptable.

La variable tipo de planta siempre ha dado un nivel de significación elevado, como es lógico, ya que cada especie vegetal tiene un comportamiento característico para la absorción y transferencia de los ETPs, pero se ha obviado en estos modelos por ser una variable nominal. El tipo de suelo está representado en el contenido en carbonatos y es una variable muy representativa para algunos de los modelos encontrados.

La Tabla 4.44 muestra el análisis de ANOVA de las variables seleccionadas y establece su nivel de significación frente al tipo de planta. El hecho de que el contenido de plomo en raíz no sea significativo con respecto a la variable independiente puede explicarse por la interrelación que existe entre el contenido en raíz y en contenido en la rizosfera, ya que pueden producirse contaminaciones que hagan que este valor sea superior a lo esperado.

El resto de las variables dan un valor de significación inferior al 0.05 lo que indican una relación muy importante con el tipo de planta.

*Tabla 4.44.- Análisis ANOVA de un factor.*

ANOVA de un factor						
		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
PbP	Inter-grupos	21010,418	5	4202,084	8,351	,000
	Intra-grupos	45284,909	90	503,166		
	Total	66295,327	95			
AsP	Inter-grupos	62,230	5	12,446	3,600	,005
	Intra-grupos	311,112	90	3,457		
	Total	373,342	95			
AsR	Inter-grupos	101186,708	5	20237,342	8,028	,000
	Intra-grupos	226877,666	90	2520,863		
	Total	328064,374	95			
CdR	Inter-grupos	24752,448	5	4950,490	7,933	,000
	Intra-grupos	56164,314	90	624,048		
	Total	80916,762	95			
PbR	Inter-grupos	124535,250	5	24907,050	,696	,628
	Intra-grupos	3222186,123	90	35802,068		
	Total	3346721,373	95			
CdP	Inter-grupos	21672,083	5	4334,417	3,678	,004
	Intra-grupos	106062,013	90	1178,467		
	Total	127734,095	95			

No se ha realizado este análisis para los cultivos individuales porque el número de casos era pequeño para dar resultados representativos, obteniendo unos modelos generales para el conjunto de plantas.

▪ **CADMIO**

Las Tablas 4.45 y 4.46 muestran un alto coeficiente de regresión y unos niveles de significación muy aceptables con otros componentes de la rizosfera, raíz y planta.

El modelo para Cd raíz muestra los coeficientes consigno positivo Zn, Pb, Zn y Cu, y con signo positivo, el resto, perteneciendo a contenidos en rizosfera y raíz.

Para el Cd en la parte aérea o comestible de la planta, se muestran sinergias entre el Cd y Zn, Mn y Pb, siendo esta última de signo negativo. El contenido en carbonatos actúa de forma negativa en la transferencia del Cd a la planta.

Tabla 4.45.- Análisis de regresión lineal (Cd en raíz).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,904 <sup>a</sup>	.817	.787	.52001

a. Variables predictoras: (Constante), MnR, CuR, ZnR, Cd, AsR, Cu, Pb, Zn

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	59.239	8	7.405	27.384	,000 <sup>b</sup>
	Residual	13.250	49	.270		
	Total	72.489	57			

a. Variable dependiente: CdR

b. Variables predictoras: (Constante), MnR, CuR, ZnR, Cd, AsR, Cu, Pb, Zn

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	-.018	.262		-.069	.946
	Cu	-.018	.005	-.472	-3.347	.002
	Cd	-.053	.058	-.090	-.913	.366
	Zn	.000	.000	.853	5.546	.000
	Pb	.000	.000	.181	1.446	.155
	ZnR	.001	.000	.368	3.519	.001
	CuR	.038	.015	.263	2.509	.015
	AsR	-.003	.002	-.188	-1.778	.082
	MnR	-.001	.001	-.107	-1.124	.267

Tabla 4.46.- Análisis de regresión lineal (Cd en planta).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,919 <sup>a</sup>	.844	.822	18.59603

a. Variables predictoras: (Constante), CdR, Cd, PbR, PbP, MnP, ZnP, carbonate

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	93347.938	7	13335.420	38.563	,000 <sup>b</sup>
	Residual	17290.623	50	345.812		
	Total	110638.562	57			

a. Variable dependiente: CdP

b. Variables predictoras: (Constante), CdR, Cd, PbR, PbP, MnP, ZnP, carbonate

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo		Coefficients no estandarizados		Coefficients tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	-7.832	21.025		-.373	.711
	ZnP	.026	.066	.056	.401	.690
	MnP	.490	.123	.360	3.981	.000
	PbR	-.027	.021	-.107	-1.288	.204
	PbP	-.209	.131	-.150	-1.591	.118
	carbonate	-.386	.423	-.139	-.914	.365
	Cd	-2.322	2.777	-.102	-8.36	.407
	CdR	26.321	6.379	.674	4.126	.000

a. Variable dependiente: CdP

▪ **ARSÉNICO**

✓ **Arsénico en cultivos global.**

También en el caso del As en raíz y en planta se obtienen elevados coeficientes de correlación que implican buenos ajustes para el modelo.

A nivel de la raíz (Tabla 4.47), se constata una sinergia con el contenido en Fe en raíz positiva y negativa para el Cu en raíz. Los contenidos de la rizosfera Cu, Cd y As aportan significativamente al modelo, siendo negativa la del Cu.

Tabla 4.47.- Análisis de regresión lineal (As en raíz).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,705 <sup>a</sup>	,497	,449	52,65337

a. Variables predictoras: (Constante), FeR, CuR, Cu, Cd, As

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	142429,747	5	28485,949	10,275	,000 <sup>b</sup>
	Residual	144163,603	52	2772,377		
	Total	286593,351	57			

a. Variable dependiente: AsR

b. Variables predictoras: (Constante), FeR, CuR, Cu, Cd, As

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	49,677	20,217		2,457	0,017
	Cd	-6,15	6,319	-0,168	-0,973	0,335
	Cu	0,859	0,357	0,366	2,41	0,02
	As	0,116	0,08	0,327	1,45	0,153
	CuR	-5,22	0,986	-0,574	-5,292	0
	FeR	0,001	0,001	0,206	1,182	0,243

a. Variable dependiente: AsR

b. Variables predictoras: (Constante), Pb, PbP, AsR, Cu

Tabla 4.48.- Análisis de regresión lineal (As en planta).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,485 <sup>a</sup>	0,235	0,202	1,77124

a. Variables predictoras: (Constante), Pb, PbP, AsR, Cu

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	87,849	4	21,962	7,000	,000 <sup>b</sup>
	Residual	285,493	91	3,137		
	Total	373,342	95			

a. Variable dependiente: AsP

b. Variables predictoras: (Constante), Pb, PbP, AsR, Cu

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo		Coefficients no estandarizados		Coefficients tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	,045	,388		,116	,908
	AsR	,007	,003	,209	2,039	,044
	Cu	,019	,007	,293	2,54	,013
	PbP	,012	,008	,155	1,524	,131
	Pb	,000	,000	-,103	-1,081	,283

a. Variable dependiente: AsP

La Tabla 4.48 muestra que la variable As planta está condicionada por los contenidos en rizosfera de Cu y Pb. As en raíz y presenta una sinergia con el Pb en la planta.

✓ **Arsénico en planta lechuga.**

El modelo obtenido para As en planta de lechuga (Tabla 4.49) coincide con el modelo obtenido para el total de plantas estudiadas, con buena significación y correlación

Tabla 4.49.- Análisis de regresión lineal (As en planta lechuga).

Resumen del modelo				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
	plant = 1 (Seleccionado)			
1	,938 <sup>a</sup>	,880	,854	,44222

a. Variables predictoras: (Constante), Pb, AsR, PbP, Cu

ANOVA <sup>a,b</sup>						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	25,909	4	6,477	33,122	,000 <sup>c</sup>
	Residual	3,520	18	,196		
	Total	29,429	22			

a. Variable dependiente: AsP

b. Seleccionando sólo los casos para los que planta = 1

c. Variables predictoras: (Constante), Pb, AsR, PbP, Cu

Coeficientes <sup>a,b</sup>						
Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	-,067	,226		-,298	,769
	AsR	-,014	,006	-,245	-2,412	,027
	Cu	,014	,004	,408	3,486	,003
	PbP	,023	,003	,843	8,001	,000
	Pb	,000	,000	-,090	-,813	,427

a. Variable dependiente: AsP

b. Seleccionando sólo los casos para los que plant = 1

El modelo obtenido para As en planta para la lechuga coincide con el modelo obtenido para el total de plantas estudiadas, con buena significación y correlación.

✓ **Arsénico en planta brócoli.**

Para el brócoli (Tabla 4.50), el modelo difiere, conservando AsR y Cu suelo e incorporando al Fe y Mn en planta y al contenido de Zn en la raíz.

Tabla 4.50.- Análisis de regresión lineal (As en planta brócoli).

Resumen del modelo				
Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
	plant = 2 (Seleccionado)			
1	,881 <sup>a</sup>	,776	,695	1,94565

a. Variables predictoras: (Constante), ZnR, FeP, AsR, MnP, Cu

ANOVA <sup>a,b</sup>						
Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	183,202	5	36,640	9,679	,000 <sup>c</sup>
	Residual	52,998	14	3,786		
	Total	236,200	19			

a. Variable dependiente: AsP

b. Seleccionando sólo los casos para los que plant = 2

c. Variables predictoras: (Constante), ZnR, FeP, AsR, MnP, Cu

Coeficientes <sup>a,b</sup>				
Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
B	Error típ.	Beta		
-6,284	2,854		-2,202	,045
-,006	,007	-,140	-,770	,454
-,105	,038	-,874	-2,767	,015
,070	,021	,519	3,255	,006
,421	,101	,796	4,171	,001
,009	,003	,985	2,774	,015

a. Variable dependiente: AsP

b. Seleccionando sólo los casos para los que plant = 2

Para el brocoli, el modelo difiere, conservando AsR y Cu suelo e incorporando al Fe y Mn en planta y al contenido de Zn en la raíz.

▪ **PLOMO**

✓ **Plomo en cultivos global.**

El plomo presenta unas buenas correlaciones en los modelos propuestos, tanto para la raíz como para la parte comestible.

Presenta sinergias significativas con los contenidos de Cd, Mn y Cu en raíz. Los contenidos en Fe, Cu y As del suelo actúan positiva y negativamente Pb y Cd (Tabla 4.51). El plomo en planta no presenta ninguna sinergia con elementos contenidos en las plantas, si tiene significación los niveles de Cd en rizosfera y raíz, Cu y Fe en raíz actuando positivamente y con signo negativo, As y Pb (Tabla 4.52).

Tabla 4.51.- Análisis de regresión lineal (Pb en raíz).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,888 <sup>a</sup>	0,789	,755	86,19244

a. Variables predictoras: (Constante), CuR, Cd, Fe, MnR, CdR, Pb, Cu, As

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1 Regresión	1360921,000	8	170115,125	22,898	,000 <sup>b</sup>
Residual	364027,670	49	7429,136		
Total	1724948,669	57			

a. Variable dependiente: PbR

b. Variables predictoras: (Constante), CuR, Cd, Fe, MnR, CdR, Pb, Cu, As

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo	Coefficients no estandarizados		Coefficients tipificados	t	Sig.
	B	Error típ.	Beta		
(Constante)	-60,271	39,549		-1,524	,134
Pb	-,221	,033	-,792	-6,665	,000
Fe	,001	,001	,112	,987	,328
Cu	,696	,762	,121	,913	,366
1 Cd	-29,753	11,156	-,330	-2,667	,010
As	,850	,149	,979	5,689	,000
CdR	49,545	18,113	,321	2,735	,009
MnR	,125	,138	,092	,905	,370
CuR	5,846	2,237	,262	2,613	,012

a. Variable dependiente: PbR

Tabla 4.52.- Análisis de regresión lineal (Pb en planta).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,860 <sup>a</sup>	,740	,709	17,01295

a. Variables predictoras: (Constante), FeR, CuR, Cd, CdR, Pb, As

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	41979,608	6	6996,601	24,173	,000 <sup>b</sup>
	Residual	14761,468	51	289,441		
	Total	56741,077	57			

a. Variable dependiente: PbP

b. Variables predictoras: (Constante), FeR, CuR, Cd, CdR, Pb, As

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
		B	Error típ.	Beta		
1	(Constante)	-8,654	5,574		-1,552	,127
	Pb	-,017	,007	-,327	-2,384	,021
	Cd	14,082	2,182	,862	6,453	,000
	As	-,143	,029	-,910	-4,982	,000
	CdR	24,088	3,467	,861	6,947	,000
	CuR	,699	,442	,173	1,583	,120
	FeR	,000	,000	,320	2,205	,032

a. Variable dependiente: PbP

✓ **Plomo en planta lechuga.**

El modelo obtenido para la lechuga (Tabla 4.53) varía con respecto al general en que no interviene el contenido en Cu de la raíz. El modelo tiene un coeficiente de correlación elevado y los niveles de significación muy aceptables. Con signo negativo Pb y As en rizosfera y positivos el resto

Tabla 4.53.- Análisis de regresión lineal (Pb en planta lechuga).

**Resumen del modelo**

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	,898 <sup>a</sup>	,806	,749	21,16432

a. Variables predictoras: (Constante), CdR, Cd, Pb, As, FeR

**ANOVA<sup>a</sup>**

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1 Regresión	31679,810	5	6335,962	14,145	,000 <sup>b</sup>
Residual	7614,780	17	447,928		
Total	39294,591	22			

a. Variable dependiente: PbP

**Coefficientes<sup>a</sup>**

Modelo	Coeficientes no estandarizados		Coeficientes tipificados	t	Sig.
	B	Error típ.	Beta		
(Constante)	3,106	8,329		,373	,714
Pb	-,039	,012	-,709	-3,155	,006
Cd	11,619	4,353	,316	2,669	,016
FeR	,002	,001	,798	3,096	,007
As	-,264	,054	-1,105	-4,915	,000
CdR	34,799	6,321	1,321	5,506	,000

a. Variable dependiente: PbP





# Capítulo 5

CONCLUSIONES



## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.**

Los resultados obtenidos en este trabajo aportan una contribución importante para las estrategias de gestión suelos contaminados por la actividad minera.

Los tecnosoles ensayados para actividades agrícolas y estudio de transferencia de ETPs en el sistema planta – suelo, muestran una buena respuesta para ofrecer plantas cultivadas comestibles sin riesgo para la salud de las personas y de los animales dentro de unas condiciones específicas. Las partes aéreas cultivadas en suelos enmendados no presentan ningún riesgo y los valores de ETPs obtenidos son inferiores a los recomendados, sin embargo surgen algunas incertidumbres que obligan a estudiar cada caso en particular.

Los estudios de movilización de EPTs mostraron que el T2 (suelo procedente de la mezcla de suelos de mina) presentó los niveles más altos, mientras que los suelos tratados con diferentes enmendantes, presentaron movilidades inferiores con valores diferentes dependiendo del elemento estudiado.

El estudio de evolución de los lixiviados, durante las semanas de cultivo, determinó que los valores obtenidos fueron bajos. Estos resultados coinciden con los valores obtenidos en el análisis de movilización en agua.

Aunque las concentraciones de EPTs determinadas en los suelos experimentales fueron altas, las plantas no mostraron efectos fitotóxicos que impidieran su desarrollo, a excepción de las que fueron cultivadas en el suelo TC, donde solamente un 20% sobrevivieron y además los rendimientos de cultivo fueron bastante bajos, siendo los cultivos de lechuga y acelga los únicos vegetales capaces de desarrollarse en este suelo.

Los resultados obtenidos, tras la evaluación del contenido de EPTs en plantas, en general determinaron valores similares a los establecidos en el Reglamento (UE) 2023/915, a excepción de las especies que se desarrollaron en TC. Se observaron comportamientos muy diferentes de absorción y traslocación según la especie vegetal cultivada y también hay diferencias significativas entre las plantas cultivadas en los distintos suelos. Se puede considerar que tanto el tipo de planta como el tipo de suelo son determinantes para explicar las variaciones obtenidas en la experiencia de forma significativa.

Los cultivos de lechuga y acelga mostraron los Factores de Bioconcentración más altos, siendo el cultivo de acelga la que presentó, en general, el mayor nivel de transferencia de contaminantes de la raíz hacia la hoja.

El análisis de riesgos mostró que no existe peligro para la salud humana a través de la ingesta de los cultivos obtenidos en estas experiencias en suelos enmendados con materiales calizos (T3 y T4) y suelo control (T1), Para el T2, suelo enmendado parcialmente sin aportes específicos de materiales carbonatados, presenta riesgo para consumo de hoja de puerro debido al contenido de As. Los cultivos de lechuga y acelga que se desarrollaron en suelo contaminado (TC) presentan riesgo para la salud por As. Los modelos obtenidos para el total de plantas cultivadas muestran que existen sinergias y antagonismos entre las diferentes variables consideradas y que los niveles de significación son muy buenos coincidiendo con unos coeficientes de correlación muy elevados.

Los riesgos calculados para la ingesta en el jabalí presentan mayor riesgo y peligro especialmente por el consumo de las raíces de las hortalizas, siendo el As y el Pb los elementos que representan problemas.

El análisis de riesgos realizado en 7 posibles escenarios de usos del suelo, para evaluar la eficacia de los tecnosoles, mostró excelentes resultados, no existiendo riesgo ni peligro por ingesta para todos los EPTs estudiados, excepto para el As, utilizando valores totales. El contenido de As muestra un riesgo inaceptable para los escenarios estudiados 2,3,4,5, 6 y 7 en los suelos T2, T3, T4 y por supuesto TC. Esto indica que los tecnosoles utilizados para estas experiencias no son válidos para eliminar el riesgo por contaminación de As en estas condiciones, siendo efectivos para evitar la transferencia del EPT a la planta y al hombre pero el suelo sigue teniendo unos niveles de As inaceptables para la ingesta. La evaluación realizada para las vías de entrada de contaminantes al ser humano por inhalación y dérmica no mostraron riesgo ni peligro para la salud. En el caso de tener en cuenta valores de bioaccesibilidad para el As, el riesgo calculado sería mucho menor, incluso podría llegar a valores aceptables en todos los tecnosoles enmendados.

La evaluación de los enmendantes, residuos de la construcción y demolición y filler calizo, mostraron una eficacia similar como enmendantes para la restauración de suelos, no presentando diferencias significativas entre ellos, ya que disminuyen la transferencia

de los ETPs a la planta, disminuyendo el riesgo tanto para las personas como para la fauna, considerándose muy idóneos para la atenuación natural de la contaminación.

La influencia del tipo de suelo es muy importante para la elección de los cultivos a desarrollar sobre el mismo, ya que estos responden de acuerdo con esta, y están afectados por el contenido en carbonatos tanto como por las concentraciones de ETPs presentes. Es necesario en todo caso realizar una monitorización de los cultivos y de los lixiviados en el caso de una recuperación de suelos contaminados con residuos de mina.

Como conclusión final y comprobada a lo largo de toda la memoria presentada, la investigación realizada en esta Tesis Doctoral está directamente relacionada con varios Objetivos de Desarrollo Sostenible contemplados en la Agenda 2030 para el desarrollo Sostenible, adoptada por la Asamblea General de la ONU, concretamente en los siguientes aspectos:

- Las aplicaciones de los resultados obtenidos contribuyen a reestablecer las zonas degradadas, por actividades mineras pasadas localizadas en todo el planeta.
- La recuperación de los suelos potencialmente contaminados contribuye a la lucha contra la desertificación y pérdida de biodiversidad.
- Además, la reutilización de los residuos de la construcción y de la industria para la fabricación de tecnosoles, está dentro de los principios recogidos en la economía circular, llevando a cabo la reutilización de materiales que son clasificados como residuos y evitando además el consumo de otro tipo de materiales nuevos.
- Por otro lado, la rehabilitación y mejora de la estructura de los suelos representa uno de los mayores sumideros de carbono, lo que se corresponde con una medida muy importante para la mitigación y reducción de los efectos adversos del Cambio Climático.





# Capítulo 6

REFERENCIAS



**CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.**

- Abreu, M. M., Magalhães, M.C.F., 2009. Phytostabilization of soils in mining areas. Case studies from Portugal. In: Aachen, L., Eichmann, P. (Eds.), *Soil Remediation*. Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 297-344.
- Abreu, M. M., Batista, M.J., Magalhães, M.C.F., Matos, J.X., 2010. Acid mine drainage in the Portuguese Iberian pyrite Belt. In: Robinson, Brock C. (Ed.), *Mine Drainage and Related Problems*. Nova Science Publishers, Inc., New York, pp. 71-118.
- Abreu, M.M., Santos, E.S., Ferreira, M., Magalhães, M.C.F., 2012. *Cistus salviifolius* a promising species for mine wastes remediation. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 86-93.
- Adamo, P., Iavazzo, P., Albanese, S., Agrelli, D., De Vivo, B., Lima, A., 2014. Bioavailability and soil-to-plant transfer factors as indicators of potentially toxic element contamination in agricultural soils. *Science of the Total Environment* 500–501, 11-22.
- Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia ur Rehman, M., Irshad, M.K., Bharwana, S.A., 2015. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int* 22, 8148–8162.
- Adriano, D. C., 1986. *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer-Verlag. New York. 553 pp.
- Adriano, D. C., 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Edition, Springer- Verlag, New York, 866 pp.
- Agudo Juan, I., 2015. *Transferencia de elementos traza potencialmente tóxicos en cultivos desarrollados en suelos con influencia minera*. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Ahmed, T., Noman, M., Qi, Y., Xu, S., Yao, Y., Masood, H.A., Manzoor, N., Rizwan, M., Li, B., Qi, X., 2023. Dynamic crosstalk between silicon nanomaterials and potentially toxic trace elements in plant-soil systems. Review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 264,115422.

- Ai, H., Wu, D., Li, C., Hou, M., 2022. Advances in molecular mechanisms underlying cadmium uptake and translocation in rice. *Front. Plant Sci.* 13, 1003953.
- Al-Kahtany, K., 2024. Ecological risk assessment of heavy metals contamination in agricultural soil from Al Majma'ah, central Saudi Arabia. *Journal of King Saud University - Science* 36, 102993.
- Álvarez Rogel, J., Jiménez Cárceles, F.J., Egea Nicolás, C., María-Cervantes, A., González Alcaraz, M.Z., Párraga Aguado, I., Conesa Alcaraz, H.M., 2009. Papel de los humedales costeros del mar Menor en la depuración de aguas eutrofizadas el caso de la Marina del Carmolí. *El Mar Menor: estado actual del conocimiento científico*, 2009, ISBN 978-84-936326-8-7, págs. 321-358.
- Alloway, B. J., 1995. The origins of heavy metals in soils. En: *Heavy Metals in Soils*. Ed. Alloway B. J. Blackie Academic and Professional Publ. New York. 368 pp.
- Alloway, B.J., 1997. The mobilization of trace elements in soils. En: *Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. Ed. INRA, Paris, 525 pp.
- Angon, P.B., Islam, Md. S., Shreejana, K.C., Das, A., Anjum, N., Poudel, A., Suchi, S.A., 2024. Sources, Effects and 1 Present Perspectives of Heavy Metals Contamination: Soil, Plants and Human Food Chain. *HELIYON*. Vol 10, Issue 7, 28257.
- Ameh, T., Sayes, C.M., 2019. The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 71, 103220.
- Ashraf, I., Ahmad, F., Sharif, A., Altaf, A.R., Teng, H., 2021. Heavy Metals Assessment in Water, Soil, Vegetables and Their Associated Health Risks via Consumption of Vegetables, District Kasur, Pakistan, 3. *Springer Nature Applied Sciences*, p. 552.
- Alcolea, A., Fernández-López, C., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Zarroca, M., Rodríguez, R., 2015. An assessment of the influence of sulfidic mine wastes on rainwater quality in a semiarid climate (SE Spain). *Atmospheric Environment*, 107, 85-94.
- Alcolea Rubio, L. A., 2015. Geoavailability of Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb in the Sierra de Cartagena- La Unión (SE Sapin). Tesis Doctoral.

- Alsafran, M., Usman, K., Ahmed, B., Rizwan, M., Saleem, M. H., Al Jabri, H., 2022. Understanding the phytoremediation mechanisms of potentially toxic elements: A proteomic overview of recent advances. *Front. Plant Sci.* 13.
- Baños Páez, P., 2012. Recorrido histórico sobre la degradación de la Bahía de Portmán. Documentos de Trabajo de Sociología Aplicada, 1. Disponible en: <http://revistas.um.es/dtsa/article/view/152751>.
- Bebbington, A., Hinojosa, L., Bebbington, D.H., Burneo, M.L., Warnars, X., 2008. Contention and ambiguity: mining and the possibilities of development. *Develop. Change* 39, 887-914.
- Benedicto Albadalejo, J., Marín-Guirao, L., Guerrero Pérez, J., 2009. El Mar Menor. Estado actual del conocimiento científico. Capítulo: XI; Contaminación por metales y compuestos órgano-estánicos en el Mar Menor. Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua. 1ª Edición. 540pp.
- Blanche, C., Doelsch, E., Keller, C., Cazevieille, P., Tella, M., Chaurand, P., Panfili, F., Hazemann, J.-L., Meunier, J.D., 2014. Evidence of sulfur-bound reduced copper in bamboo exposed to high silicon and copper concentrations. *Environ. Pollut.* 187C, 22-30.
- Bongi, P., Tomaselli, M., Petraglia, A., Tintori, D., Carbognani, M., 2017. Wild boar impact on forest regeneration in the northern Apennines (Italy). *Forest Ecology and Management* 391, 230-238.
- Cadahia, 1989. *Hemiberlesia pitysophila* Takagi (Homóptera: Diaspididae) plaga letal de *Pinus massoniana* Lamb, en China. *Bol. San. Veg. Plagas*, 15(4): 343-363.
- Cala, V., Rodríguez-Sanchidrián, J., Guerra, A., 1985. Contaminación por metales pesados en suelos de la Vega de Aranjuez. (I). Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Cr. *Anales de Edafología y Agrobiología* 44, 1595-1608.
- Camps, M., Madinabeitia, Z., Anza, M., Macias García, F., Virgel, S., Macias, F. 2008. Extractability and leachability of heavy metals in Technosols prepared from mixtures of unconsolidated wastes. *Waste Management*, 28, 2653–2666
- Carmona Garcés, D., 2012. Recuperación de suelos acidificados y contaminados por minería metálica. Ensayos en columnas. Tomo I. Tesis Doctoral.
- Cervantes, A. M., 2009. Aproximación a los riesgos derivados de la presencia de residuos mineros en saladares del entorno del mar menor: dinámica de metales pesados y arsénico y su acumulación en plantas y moluscos. Tesis Doctoral.

- Cesar, A., Marín, A., Marín-Guirao, L., Vita, R., LLoret, J., Del Valls, T.A., 2009. Integrative ecotoxicological assessment of sediment in Portmán Bay (southeast Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72: 1832-1841.
- CFS Voluntary Guidelines on Food Systems and Nutrition, <https://www.who.int/teams/nutrition-and-food-safety/cfs-voluntary-guidelines-on-food-systems-and-nutrition>
- Chen, X.W., Wu, L., Luo, N., Mo, C.H., Wong, M.H., Li, H., 2019. Arbuscular mycorrhizal fungi and the associated bacterial community influence the uptake of cadmium in rice. *Geoderma* 337, 749-757.
- Cheng, H. X., Li, M., Zhao, C.D., Yang, K., Li, K., Peng, M., Yang, Z.F., Liu, F., Liu, Y.G., Bai, R.J., Cui, Y.J., Huang, Z.F., Li, L.H., Liao, Q.L., Luo, J.L., Jia, S.J., Pang, X.G., Yang, J., Yin, G.S., 2015. Concentrations of toxic metals and ecological risk assessment for sediments of major freshwater lakes in China. *Journal Geochemical Exploration* 157, 15-26.
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., Górecki, H., 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment*, 337, 175-182.
- Chorover, J., Chadwick, O., April, R., Anderson, S., Amundson, R., 2006. *Frontiers in Exploration of the Critical Zone: Report of a workshop sponsored by the National Science Foundation (NSF), October 24-26, 2005, Newark, DE, 30p.*
- Clark, W.C., 2000. *Assessing Vulnerability to Global Environmental Risks.* Belfer Center for Science and International Affairs. Cambridge, Massachusetts: Harvard University.
- Cohen, C. K., Fox, T.C., Garvin, D.F., Kochian, L.V., 1998. The role of iron-deficiency stress responses in stimulating heavy-metal transport in plants. *Plant Physiol.* 116, 1063–1072.
- Collin, S., Baskar, A., Geevarghese, D.M., Vellala Syed Ali, M.N., Bahubali, P., Choudhary, R., Lvov, V., Ibrahin Tovar, G., Senatov, F., Sivasankar Koppala, Swamiappan, S., 2022. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects in plants: A review. *Journal of Hazardous Materials Letters* 3, 100064.
- Colombini, G., Auclerc, A., Watteau, F., 2023. Technogenic parent materials drive Technosols humus system formation on an industrial brownfield. *Catena* 233, 107469.

- Conesa, H.M., Faz, A., Arnaldos, R., 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena-La Union mining district (SE Spain). *Sci Total Environ* 366(1), 1-11.
- Conesa, H.M., Robinson, B.H., Schulin, R., Nowack, B., 2008. Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry* 23(5), 1232-1240.
- Cosio, C., DeSantis, L., Frey, B., Diallo, S., Keller, C., 2005. Distribution of cadmium in leaves of *Thlaspi caerulescens*. *J. Exp. Bot.* 56, 765–775.
- Davis, A., Drexler, J. V., Ruby, M. y Nicholson, A., 1993. Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 27: 1415-1425.
- Deng, W., Wang, F., Liu, W., 2023. Identification of factors controlling heavy metals/metalloid distribution in agricultural soils using multi-source data. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 253, 114689.
- Doabi, S.A., Karami, M., Afyunia, M., Yeganeh, M., 2018. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 163, 153–164.
- Egea Bruno, P.M., 1978. Esplendor y miseria de la minería cartagenera (1850-1855). *Papeles del Departamento de Geografía*, N° 8, 1978-1979. p. 207-228
- Elia, V., Gnoni, M.G., Tornese, F., 2017. Measuring circular economy strategies through index methods: a critical analysis. *J. Clean. Prod.* 142, 2741-2751.
- EPA., 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume 1: Human Health Evaluation Manual (Part A, Baseline Risk Assessment). EPA/540/1-89/002. office of Emergency and Remedial Response, Washington, D. C.
- Escudero, A., Sánchez Picón, A., 2017. El plomo español a comienzos del siglo xx: un análisis de competitividad a partir de los informes del Crédit Lyonnais\*. *Revista de Historia Industrial* N.º 69. Año XXVI. MonoFigura 4.
- Espigares, T., Moreno-de Las Heras, M., Nicolau, J.M., 2011. Performance of vegetation in reclaimed slopes affected by soil erosion. *Restor. Ecol.* 19, 35–44.
- Estevan Senis, M.T., 1966. La explotación minera de la Sierra de Cartagena (1840-1919). Aspectos económicos y sociales. En “Hispania”, núm 101. 1966.

- Estrategia «De la Granja a la Mesa» Por un sistema alimentario justo, saludable y ecológico European Green Deal - von der Leyen Commission. European Union 2020.
- Estrategia Española de Ciencia, Tecnología e Innovación (2021-2027). <https://www.ciencia.gob.es/Estrategias-y-Planes/Estrategias/Estrategia-Espanola-de-Ciencia-Tecnologia-e-Innovacion-2021-2027.html;jsessionid=B8416181ADC8DADB3C881DDB71DFFC25.2>
- Estrategia Española de Economía circular “España 2030” (EEEC). [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/espanacircular2030\\_def1\\_tcm30-509532\\_mod\\_tcm30-509532.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/espanacircular2030_def1_tcm30-509532_mod_tcm30-509532.pdf)
- Estrategia forestal de la UE. <https://eur-lex.europa.eu/legal>
- Estrategia sobre la biodiversidad para 2030. <https://spain.representation.ec.europa.eu/>
- European Environment Agent, 2023. URL <https://www.eea.europa>.
- Faizan, M., Alam, P., Hussain, A., Karabulut, F., Tonny, S.H., Cheng, S.H., Yusuf, M., Faheem Adil, M.F., Sehar, S., Alomrani, S.O., Albalawi, T., Shamsul Hayat, S., 2024. Phytochelatins: Key regulator against heavy metal toxicity in plants *Plant Stress* 11, 100355
- FAO, UNEP, 2021. *Global Assessment of Soil Pollution: Report*. Rome, Italy
- Favas, P.J.C., Martino, L.E., Prasad, M.N.V., 2018. *Abandoned Mine Land Reclamation- Challenges and Opportunities (Holistic Approach)*. Chapter 1-Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, , 3–31.
- Fidalgo, F., Azenha, M., Silva, A.F., de Sousa, A., Santiago, A., Ferraz, P., Teixeira, J., 2013. Copper-induced stress in *Solanum nigrum* L. and antioxidant defense system responses. *Food Energy Secur.* 2, 70–80.
- Feng, Y., Wang, J., Bai, Z., Reading, L., 2019. Effects of surface coal mining and land reclamation on soil properties: a review. *Earth Sci. Rev.* 191, 12–25.
- Fernández-Caliani, J.C., Fernández-Landero, S., Giráldez, M.I., Hidalgo, P.J., Morales, E., 2024. Unveiling a Technosol-based remediation approach for enhancing plant growth in an iron-rich acidic mine soil from the Rio Tinto Mars analog site. *Science of the Total Environment*, 922, 171217.

- Fields, S., 2003. The Earth's open wounds: Abandoned and orphaned mines. *Environ. Health Perspect*, 111, A154-A161.
- Fu, T.G., Han, L.P., Gao, H., Liang, H.Z., Li, X.R., Liu, J.T., 2018. Pedodiversity and its controlling factors in mountain regions—a case study of Taihang Mountain, China. *Geoderma* 310, 230–237 .
- Galán Huertos E. (Ed), 2003. *Mineralogía Aplicada*. EDITORIAL SÍNTESIS, S. A. Madrid. ISBN: 84-9756-114-7 432pp.
- Galán, E., Romero-Baena, A.J., Aparicio, P., Gonzalez, P., 2019. A methodological approach for the evaluation of soil pollution by potentially toxic trace elements. *Journal of Geochemical Exploration* 203, 96–107.
- Gao, J., Han, H., Gao, C., Wang, Y., Dong, B., Xu, Z., 2023. Organic amendments for in situ immobilization of heavy metals in soil: A review. *Chemosphere* 335, 139088.
- García, L., Welchen, E., Gonzalez, D.H., 2014. Mitochondria and copper homeostasis in plants. *Mitochondrion* 19, 269-274.
- García García, C., 2004. Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra minera de Cartagena-La Unión (Murcia-España). Tesis Doctoral.
- García Lorenzo, M.L., 2009. Evolución de la contaminación por vía hídrica de elementos traza en áreas con influencia de actividades minero-metalúrgicas. Aplicación a la Sierra Minera de Cartagena- La Unión (Murcia). Tesis Doctoral.
- García Lorenzo, M.L., Martínez Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., 2014. Application of a plant bioassay for the evaluation of ecotoxicological risks of heavy metals in sediments affected by mining activities. *J Soils Sediments* (2014) 14:1753–1765
- García-Lorenzo, M.L., Marimón, J., Navarro-Hervas, M.C., Perez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J., 2016. Impact of acid mine drainages on surficial waters of an abandoned mining site. *Environ Sci Pollut Res Int* 23(7), 6014-6023.
- González Fernández, O., 2011. Impacto Ambiental de las áreas de minería metálica. Aplicación de metodologías analíticas no destructivas de análisis geoquímico. Tesis Doctoral.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142, 530-539
- Gebeyehu, H.R., Bayissa, L.D., 2020. Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. *PLoS One* 15 (1), 0227883.

- Ghazaryan, K., Movsesyan, H., Ghazaryan, N., Watts, B.A., 2019. Copper phytoremediation potential of wild plant species growing in the mine polluted areas of Armenia. *Environ. Pollut.* 249, 491-501.
- Ghuge, S.A., Nikalje, G.C., Kadam, U.S., Suprasanna, P., Hong, J.C., 2023. Comprehensive mechanisms of heavy metal toxicity in plants, detoxification, and remediation. *Journal of Hazardous Materials* 450, 131039.
- Ghouri, F., Shahid, M.J., Zhong, M., Azam Zia, M.A., Alomrani, S.O., Liu, J., Sun, L., Ali, S., Liu, X., Shahid, M.Q., 2024. Alleviated lead toxicity in rice plant by co-augmented action of genome doubling and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on gene expression, cytological and physiological changes. *Science of the Total Environment*, 911, 168709.
- González Fernández, O., 2011. Impacto Ambiental de las áreas de minería metálica. Aplicación de metodologías analíticas no destructivas de análisis geoquímico. Tesis Doctoral.
- Guía suelos contaminados 2017 Junta de Andalucía. <https://www.juntadeandalucia.es/servicios/sede/tramites/procedimientos/detalle/11306.html>
- Guo, Q., Yang, Y., Su, N., Li, J., Wang, X., 2019. Impact assessment of climate change and human activities on runoff variation in coal mining watershed, NW China. *Water Res.* 46, 871-882.
- Guerrero, G. A., 1990. El suelo, los abonos y la fertilización de los cultivos. Edit. Mundi-Prensa. Madrid, España. 205 p.
- Gustin, M.S., Hou, D.Y., Tack, F.M.G., 2021. The term "heavy metal(s)": history, current debate, and future use. *Science of The Total Environmental* 789.
- Hafeez, F., Spor, A., Breuil, M.C., Schwartz, C., Martin-Laurent, F., Philippot, L., 2012. Distribution of bacteria and nitrogen-cycling microbial communities along constructed Technosol depth-profiles. *Journal of Hazardous Materials*, 231-232, 88-97.
- Hamzah Saleem, M., Usman, K., Rizwan, M., Hareb Al Jabri, H., Alsafran, M., 2022. Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agricultura. *Frontiers Plant Science*. 13:1033092.

- Hao, X., Bai, L., Liu, X., Zhu, P., Liu, H., Xiao, Y., Jiang, H., 2021. Cadmium speciation distribution responses to soil properties and soil microbes of plow layer and plow pan soils in cadmium-contaminated paddy fields. *Front. Microbiol.* 12, 774301
- Hernández Pérez, C., 2017. Trazabilidad de elementos potencialmente peligrosos en humedales con influencia minera. Tesis Doctoral.
- Han, F. X., Kingery, W. L., Selim, H. M., 2001. Accumulation, Redistribution, Transport and Bioavailability of Heavy Metals in Waste-Amended Soils. En: Trace elements in soil. Bioavailability, Flux and Transfer. Eds. Iskandar, I. K. y Kirkham, M. B. CRC Press. 287 pp.
- Hering, J. G., 1995. Implications of complexation, sorption and dissolution kinetics for metal transport in soils. En: Metal Speciation and Contamination of Soil. Eds.
- Hernández Pérez, C., 2017. Trazabilidad de elementos potencialmente peligrosos en humedales con influencia minera. Tesis Doctoral Universidad de Murcia.
- Herrero, J., Irizar, I., Laskurain, N.A., García-Serrano, A., García-González, R., 2005. Fruits and roots: wild boar foods during the cold season in the southwestern Pyrenees. *Ital. J. Zool.* 72, 49-52.
- Hu, B., Shao, S., Ni, H., Fu, Z., Hu, L., Zhou, Y., Min, X., She, S., Chen, S., Huang, M., Zhou, L., Li, Y., Zhou Shi, Z., 2020. Current status, spatial features, health risks, and potential driving factors of soil heavy metal pollution in China at province level, *Environ. Pollut.* 266 (Pt 3), 114961.
- Huang, L., Zhang, P., Hu, Y., Zhao, Y., 2015. Vegetation succession and soil infiltration characteristics under different aged refuse dumps at the Heidaigou opencast coal mine. *Global Ecol. Conserv.* 4, 255-263.
- Huang, J.L., Li, Z.Y., Mao, J.Y., Chen, Z.M., Liu, H.L., Liang, G.Y., Zhang, D.B., Wen, P.J., Mo, Z.Y., Jiang, Y.M., 2024. Contamination and health risks brought by arsenic, lead and cadmium in a water-soil-plant system nearby a non-ferrous metal mining area. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 270, 115873.
- Huang, S., Shao, G., Wang, L., Wang, L., Tang, L., 2018. Distribution and health risk assessment of trace metals in soils in the golden triangle of Southern Fujian Province, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16 (1), 97 .
- Hussain, A., Arshad, M., Ahmad Zahir, Z., Asghar, M., 2015. "Prospects of Zinc Solubilizing Bacteria for Enhancing Growth of Maize" *Pak. Journal agri. Sci.* vol. 52(4) 915-922.

- Iavazzo, P., Adamo, P., Boni, M., Hillier, S., Zampella, M., 2012. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. *Journal of Geochemical Exploration* 113, 56-67.
- IHOBE, S. A. 1998a. Manual Práctico. Investigación de la contaminación del suelo. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- Instrucción Técnica en materia de prevención y control de la contaminación del suelo (I.T.DGMA-SPYEA-SC), [www.carm.es/web/](http://www.carm.es/web/)
- INE Nomenclátor, 2023. [www.ine.es](http://www.ine.es)
- Imbaná, R., Almeida Valente, F.D., Siqueira, R.G., Moquedace, C.M., Rodrigues de Assis, I., 2024. Assessing the quality of constructed technosols enabled holistic monitoring of ecological restoration. *Journal of Environmental Management* 353, 120237.
- IRIS. Integrated Risk Information System (<https://www.epa.gov/iris>).
- IUSS Working Group WRB, 2006. World Reference Base for Soil Resources, World Soil Resources Reports No. 1032nd edition. FAO, Rome 92-5-105511.
- Iyama, W.A., Okpara, K., Techato, K., 2022. Assessment of heavy metals in agricultural soils and plant (*vernonia amygdalina delile*) in port harcourt metropolis, Nigeria. *Agriculture* 12, 27.
- Jiménez-Martínez, J., García-Aróstegui, J.L., Hunink, J.E., Contreras, S., Baudron, P., Candela, L., 2016. The role of groundwater in highly human-modified hydrosystems: a review of impacts and mitigation options in the Campo de Cartagena -Mar Menor coastal plain (SE Spain). *Environmental Reviews* 24(4), 377-392.
- Jungk, A., Claassen, N., 1997. Ion diffusion in the soil-root system. *Advances in Agronomy*, 61, 53-110.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants. 2<sup>nd</sup> edn. Boca Raton, CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., 1995. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: *Heavy Metals Problems and Solutions*, W. Salomons, U. Förstner, P. Mader (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 3-18
- Kabata-Pendias, A., 2007. Trace elements from soil to Human. *Environmental Sciences*. 381-389.

- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2011. Trace Elements in Soils and Plants. CRC. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Kabas, S., 2013. Integration of landscape reclamation, planning and design in a post-mining district. Cartagena La Unión, SE SPAIN. Tesis Doctoral.
- Karlin, K.D., Tyeklár, Z., 2012. Bioinorganic Chemistry of Copper. Springer Science & Business Media.
- Karimi, A., Naghizadeh, A., Biglari, H., Peirovi, R., Ghasemi, A., Zarei, A., 2020. Assessment of human health risks and pollution index for heavy metals in farmlands irrigated by effluents of stabilization ponds, Environ. Sci. Pollut. Control Ser. 27 (10), 10317-10327.
- Khademi, H., Abbaspour, A., Martínez-Martínez, S., Gabarron, M., Shahrokh, V., Faz, A., Acosta, J.A., 2018. Provenance and environmental risk of windblown materials from mine tailing ponds, Murcia, Spain. Environ Pollut., 241, 432-440.
- Kim, M.J., Ahn, K.H., Jung, Y., 2002. Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea. Chemosphere 49: 307-312.
- Kirchherr, J., Reike, D., Hekkert, M., 2017. Conceptualizing the circular economy: an analysis of 114 definitions. Resour. Conserv. Recycl. 127, 221-232.
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K.K., Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S., Bach, Q.V., Kamyab, H., Khan, S.A., Yadav, S., Malav, L.C., 2019. Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: role of sustainable remediation approaches - A review. Environ. Res. 179, 108792
- Kumar, V., Pandita, S., Sidhu, G.P.S., Sharma, A., Khanna, K., Kaur, P., Bali, A.S., Setia, R., 2021. Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. Chemosphere 262, 127810
- Kumari, P., Rastogi, A., Shukla, A., Srivastava, S., Yadav, S., 2018. Prospects of genetic engineering utilizing potential genes for regulating arsenic accumulation in plants. Chemosphere 211, 397-406.
- Li, J., Wei, X., Yu, P., Deng, X., Xu, W., Ma, M., Zhang, H., 2016. Expression of cadR enhances its specific activity for Cd detoxification and accumulation in Arabidopsis. Plant Cell Physiol. 57, 1720–1731.
- Li, Q., Dai, J., Zhang, H., Wan, Z., Xu, J., 2023. Potentially toxic elements in lake sediments in China: Spatial distribution, ecological risks, and influencing factors. Science of The Total Environment, 868, 161596.

- Li, R., Wang, J., Zhou Y., Zhang, W., Feng, D., Su, X., 2023. Heavy metal contamination in Shanghai agricultural soil. *Heliyon* 9, 22824.
- Li, Y., Li, X., Kang, X., Zhang, J., Sun, M., Yu, J., Wang, H., Pan, H., Yang, Q., Lou, Y., Zhuge, Y., 2023. Effects of a novel Cd passivation approach on soil Cd availability, plant uptake, and microbial activity in weakly alkaline soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 253, 114631.
- Liao, W., Zhu, Z., Feng, C., Yan, Z., Hong, Y., Liu, D., Jin, X., 2023. Toxicity mechanisms and bioavailability of copper to fish based on an adverse outcome pathway analysis. *Journal of environmental sciences* 127, 495–507.
- Libro del centenario 1881-1983. Peñarroya España 1983. Madrid. Peñarroya. 767 pp.
- Liao, X., Li, Y., Miranda-Avilés, R., Zha, X., Hernández Anguiano, J.H., Moncada Sánchez, C.D., Puy-Alquiza, M.J., Piña González, V., Rueda Garzon, L.F., 2022. In situ remediation and ex situ treatment practices of arsenic-contaminated soil: An overview on recent advances. *Journal of Hazardous Materials Advances* 8, 100157
- Lin, C.W., Liu, J.S., Shu-Hui Liu, S.H., 2023. Promoting electricity generated from sediment-based microbial fuel cells and remediation of copper-containing sediments using plant radial oxygen loss and root exudates. *Process Safety and Environmental Protection* 180, 827-836.
- Lindsay, W. L., Norvell, W. A., 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Am. J.* 42: 421-428.
- Link, T. E., Ruby, M., Davis, A., Nicholson, A., 1994. Soil Lead Mineralogy by Microprobe: An Interlaboratory Comparison. *Env. Sci. Technol.* 28: 985-988.
- Liu, H., Zhou, Y., Qin, S., Kumar Awasth, S., Liu, T., Liu, H., Zhang, Z., Kumar Awasthi, M., 2021. Distribution of heavy metal resistant bacterial community succession in cow manure biochar amended sheep manure compost. *Bioresour. Technol.* 335, 125282
- Leitenmaier, B., Küpper, H., 2011. Cadmium uptake and sequestration kinetics in individual leaf cell protoplasts of the Cd/Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Cell Environ.* 34, 208–219.
- Lottermoser, B.G., 2010. *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. Springer, Berlin Heidelberg.

- López-Morell, M.A., 2003. Peñarroya: un modelo expansivo de corporación minero-industrial, 1881-1936. *Revista de Historia Industrial*. N.º 23.
- López-Morell, M.A., Pérez de Perceval Verde, M.A., 2016. Empresas y empresarios en la minería murciana contemporánea. *MVRGETANA*. ISSN: 0213-0939. Número 134, Año LXVII. Pág. 51-77.
- Loyde de la Cruz, L. A., González Méndez, B., Cruz Avalos, A. M., Loredó Portales, R., 2022. Suelos agrícolas y metales pesados, una relación tóxica que se puede remediar. *EPISTEMUS*, 16 (33).
- Lucic M., Mikac, N., Vdovic, N., Bacic N., Dinis, P., Milacic, R., 2023. Distinguishing between natural and anthropogenic sources of potentially toxic elements in sedimentary materials along the Sava River (Slovenia, Croatia). *Applied Geochemistry* 151, 105619.
- Ma, C., Zhang, Q., Guo, Z., Guo, X., Song, W., Ma, H., Zhou, Z., Zhuo, R., Zhang, H., 2024. Copper-dependent control of uptake, translocation and accumulation of cadmium in hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Science of the Total Environment* 921, 171024.
- Madeira, A.C., Varennes, A., Abreu, M.M., Esteves, C., Magalhães, M.C.F., 2012. Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil. *Journal of Geochemical Exploration* 123, 114-121.
- Mai, X., Tang, J., Tang, J., Zhu, X., Yang, Z., Liu, X., Zhuang, X., Feng, G., Lin Tang, L., 2024. Research progress on the environmental risk assessment and remediation technologies of heavy metal pollution in agricultural soil. *Journal of environmental sciences* 149, 1-20.
- Manteca Martínez, J.L., Ovejero Zapino, G., 1992. Los yacimientos de Zn, Pb, Ag - Fe del distrito minero de La Unión - Cartagena, Bética oriental. En: *Recursos Minerales de España* (J García Guinea & J Martínez Frías, Coords), CSIC, Madrid, pp. 1085-1102.
- Marín-Guirao, L., 2005. Assessment of sediment metal contamination in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain): Metal distribution, toxicity, bioaccumulation and benthic community structure. *Ciencias Marinas* 31(2), 413-428.
- Marín-Guirao, L., Lloret, J., Marín, A., García, G., García Fernández, A.J., 2007. Pulse-discharges of mining wastes into a coastal lagoon: Water chemistry and toxicity. *Chemistry and Ecology* 23(3), 217-231.

- Marín-Guirao, L., Lloret, J., Marín, A., 2008. Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentration in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Sci Total Environ* 393(1), 118-130.
- Marmioli, M., Antonioli, G., Maestri, E., Marmioli, N., 2005. Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. *Environ. Pollut.* 134: 217–227.
- Martín Ramos, D., 2018. Qualitative, quantitative and microtextural powder X-ray diffraction analysis. Retrieved February, 2020. <http://www.xpowder.com/>
- Martínez Leal, J., 1984-85. Auge y crisis de la industria minerometalúrgica en Cartagena y La Unión. *Anales de la Universidad de Alicante. Historia Contemporánea.* 1984-1985, 3-4: 253-280. ISSN: 0212-5080. 10.14198/AnContemp.3-4.10.
- Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Benedicto, J., Valdés, J., Campillo, J.A., León, V.M., Vethaak; A.D., 2012. Health status of red mullets from polluted areas of 280 the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Marine Environmental Research* 77: 50-59.
- Martínez López, S., 2010. El Arsénico en suelos con influencia minera en ambientes semiáridos. Tesis Doctoral.
- Martínez Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., 2013. Diagnóstico y recuperación de la contaminación del suelo en Portmán- Sierra Minera. En: I. Banos González y P. Baños Páez (Eds.), Portmán: De el Portus Magnus del Mediterráneo Occidental a la Bahía Aterrada (pp 313-340). Murcia: Editum.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., Bech, J., del Carmen Gómez Martínez, M., García-Fernández, A.J., 2014. Screening of wild plants for use in the phytoremediation of mining-influenced soils containing arsenic in semiarid environments. *Journal of Soils and Sediments* 14(4), 794-809.
- Martínez López, S., 2015. Técnicas de estudio en la transferencia de Arsénico del suelo a la población y al ecosistema. *Innovación en la gestión e Investigación Ambiental.* Ed. Salvadora Martínez López. ISBN:978-84-16296-15-6.
- Martínez López, S., Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., 2019. Estudio del estado del arte de las investigaciones, estudios, publicaciones y líneas de investigación iniciadas de las diferentes administraciones, universidades y otros organismos científicos sobre las explotaciones mineras de la sierra minera de cartagena-la union y sus efectos en el mar menor. Dirección general de medio ambiente y mar

- menor de la consejería de empleo, universidades y medio ambiente de la región de murcia de la región de murcia.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., 2021. Do Old Mining Areas Represent an Environmental Problem and Health Risk? A Critical Discussion through a Particular Case. *Minerals*, 11, 594.
- Martínez-Sánchez, M.J., Perez Sirvent, C., 1998. Parque minero y ambiental Cabezo Rajao. Dirección General del Medio Natural. Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua. MU-1699-1998.
- Martínez Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., 2007. Niveles de fondo y Niveles Genéricos de Referencia de Metales Pesados en la Región de Murcia. Murcia: Comunidad Autónoma Región de Murcia y Universidad de Murcia. 341 pp.
- Martínez Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., 2008. La delimitación de las zonas con influencia minera. Informe Técnico. Fundación Cluster.
- Martínez-Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., 2009. Análisis del estado de la contaminación del suelo en el Sistema Campo de Cartagena- Mar Menor. Instituto Euromediterráneo del Agua. El Mar menor. Estado actual del conocimiento científico. ISBN: 978-84-936326-8-7.
- Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., García-Lorenzo, M.L., Martínez-Martínez, L.B., Pérez-Sirvent, C., 2011. Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities. *Geoderma* 160(3-4), 535-541.
- Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L.B., Pérez Sirvent, C., 2013. Importance of the oral arsenic bioaccessibility factor for characterising the risk associated with soil ingestion in a mining-influenced zone. *Journal of Environmental management*. 116, pp. 10 – 17.
- Martínez-Sánchez, M.J., Pérez-Sirvent, C., García-Lorenzo, M.L., González, E., Pérez-Espinosa, V., Martínez-López, S., Hernández, C., Molina, J., Martínez, L.B., 2014. Critical Zone Remediation by Using Environmental Geoengineering Projects. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 392-398.
- Martínez Sánchez, M.J., Pérez Sirvent, C., Martínez Martínez, L.B., Martínez López, S., García Lorenzo, M.L., Hernández Pérez, C., Molina Ruiz, J., Tudela Serrano, M.L., 2017. Contaminación de suelos por metales. Los riesgos ambientales en la Región de Murcia. ISBN: 978-84-17157-45-6.

- Martínez Raya, A., 1996. Evaluación y manejo de suelos, Salinos y sódicos. Junta de Andalucía
- Mapa Geológico de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. Escala 1.200.000. Editado por el Instituto Tecnológico GeoMinero de España.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clay Min. Bull. 7: 317-327
- Minasny, B., Mcbratney, A.B., Hartemink, A.E., 2010. Global pedodiversity, taxonomic distance, and the world reference base. Geoderma 155 (3), 132-139.
- Mmaduakor, E.C., Umeh, C.T., Morah, J.E., Omokpariola, D.O., Ekwuofu, A.A., Onwuegbuokwu, S.S., 2022. Pollution status, health risk assessment of potentially toxic elements in soil and their uptake by *Gongronema latifolium* in peri-urban of Ora-Eri, south-eastern Nigeria. Heliyon 8, 10362.
- Mohammadi, A., Mansour, S.N., Najafi, M.L., Toolabi, A., Abdollahnejad, A., Faraji, M., Miri, M., 2022. Probabilistic risk assessment of soil contamination related to agricultural and industrial activities. Environ. Res. 203, 111837.
- Morel, F.M., 2008. The co-evolution of phytoplankton and trace element cycles in the oceans. Geobiology 6, 318-324.
- Moreno González, R., 2015. Fuentes y Distribución de Microcontaminantes orgánicos regulados y emergentes en la laguna costera del Mar Menor. Tesis Doctoral.
- Moreno-de las Heras, M., Merino-Martín, L., Nicolau, J.M., 2009. Effect of vegetation cover on the hydrology of reclaimed mining soils under Mediterranean-Continental climate. CATENA 77, 39–47.
- Mudd, G.M., 2010. The environmental sustainability of mining in Australia: key megatrends and looming constraints. Resour. Policy 35, 98–115.
- Muñoz-Vera, A., García, G., García-Sánchez, A., 2015. Metal bioaccumulation pattern by *Cotylorhiza tuberculata* (Cnidaria, Scyphozoa) in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain). Environ Sci Pollut Res Int 22(23), 19157-19169.
- Muñoz Vera, A., 2016. Impacto de los residuos de la minería metálica sobre el ecosistema Marino del Mar Menor. RESUMEN Tesis Doctoral.
- Muñoz-Vera, A., García, C., 2016. Influencia de los residuos mineros de la Sierra Minera de Cartagena La Unión en la evolución de los sedimentos de la Laguna costera Mar Menor.

- Mussali-Galante, P., Santoyo-Martínez, M., Castrejón-Godínez, M.L., Breton-Deval, L., Rodríguez-Solis, A., Valencia-Cuevas, L., Tovar-Sánchez, E., 2023. The bioaccumulation potential of heavy metals by *Gliricidia sepium* (Fabaceae) in mine tailings. *Environ. Sci. Pollut. Res* 1-18.
- Mwamba, T.M., Ali, S., Ali, B., Lwalaba, J.L., Liu, H., Farooq, M.A., Shou, J., Zhou, W., 2016. Interactive effects of cadmium and copper on metal accumulation, oxidative stress, and mineral composition in *Brassica napus*. *Int J Environ Sci Te* 13, 2163–2174.
- Naidu, R., Krishnamurti, G. S. R., Wenzel, W., Megharaj, M., Bolan, N. S., 2001. Heavy Metal Interactions in Soils and Implications for Soil Microbial Biodiversity. En: *Metals in the Environment. Analysis and Biodiversity*. Ed. Prasad, M. N. V. Marcel Dekker, Inc. 487 pp.
- Navarro- Hervás, M.C., 2004. Movilidad y Biodisponibilidad de Metales Pesados en el emplazamiento minero Cabezo Rajao (Murcia). Tesis Doctoral.
- Navarro- Hervás, M.C., Perez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Marimon, J., 2006. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere* 63(3), 484-489.
- Navarro-Hervás, M. C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Molina, J., 2012. Weathering processes in waste materials from a mining area in a semiarid zone. *Applied Geochemistry* 27(10), 1991-2000.
- Nazir, F., Hussain, A., Fariduddin, Q., 2019. Hydrogen peroxide modulate photosynthesis and antioxidant systems in tomato (*Solanum lycopersicum L.*) plants under copper stress. *Chemosphere* 230, 544-558.
- Neila, C., Hernández-Moreno, L.E, Fidalgo, A., López-Beceiro, F., Soler, M. Pérez-López, M., 2017. Does gender influence the levels of heavy metals in liver of wild boar? *Ecotoxicology and Environmental Safety* 140, 24–29.
- Nieder, R., Benbi, D.K., Reichl, F.X., 2018. Role of Potentially Toxic Elements in Soils en *Soil Components and Human Health*, 1st ed. Dordrecht: Springer Science & Business Media, pp. 375-450.
- Ningombam, L., Hazarika, B.N., Yumkhaibametal, T., Heisnam, P., Singh, Y.D., 2024. Heavy metal priming plant stress tolerance deciphering thorough physiological, biochemical, molecular and omics mechanism. *South African Journal of Botany* 168, 16-25.

- Nuez Viñals, F., Gil Ortega R., Costa García J., 1996. El cultivo de pimientos, chiles y ajíes. Ed. Mundi Prensa. Madrid, Spain. 607 pp.
- Objetivos de la Estrategia de Desarrollo Sostenible 2030 (ODS), <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Ogunkunle, C.O., Bornmann, B., Wagner, R., Fatoba, P.O., Frahm, R., Lützenkirchen-Hecht, D., 2019. Copper uptake, tissue partitioning and biotransformation evidence by XANES in cowpea (*Vigna unguiculata* L) grown in soil amended with nano-sized copper particles. *Environ. Nanotechnol. Monitor. Manag.* 12, 100231.
- Oyarzun, R., Manteca Martínez, J.I., López García, J.A., Carmona, C., 2013. An account of the events that led to full bay infilling with sulfide tailings at Portmán (Spain), and the search for “black swans” in a potential land reclamation scenario. *Science of the Total Environment* 454–455: 245–249.
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B., Sharma, A., 2004. Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany* 52, 199-223.
- Pellegrini, S., García, G., Peñas-Castejón, J.M., Vignozzi, N., Costantini, E.A.C., 2016. Pedogenesis in mine tails affects macroporosity, hydrological properties, and pollutant flow. *Catena* 136, 3-16.
- Pérez Espinosa, V., 2014. Inmovilización de Elementos Potencialmente Tóxicos en Zonas Mineras Abandonadas mediante la Construcción de Tecnosoles y Barreras Reactivas Permeables. Tesis Doctoral.
- Pérez-López, R., Márquez-García, B., Abreu, M.M., Nieto, J.M., Córdoba, F., 2014. *Erica andevalensis* and *Erica australis* growing in the same extreme environments: Phytostabilization potential of mining areas. *Geoderma* 230-231, 194-203
- Pérez de Perceval Verde, M.A., Sánchez Picón, A., 2001. El plomo en la minería española del XIX. Evolución del sector y panorama empresarial. Programa de Historia Económica. FUNDACIÓN EMPRESA PÚBLICA.
- Pérez de Perceval Verde, M.A., Martínez Soto, A.P., 2015. La sierra de Cartagena-La Unión (Murcia), un caso abierto de agresión y de conflicto medioambiental. pp.331-371 SN - 978-989-99534-0-6.

- Pérez Ruzafa, A., 2005. The ecology of the Mar Menor coastal lagoon: A fast changing ecosystem under human pressure. Ecosystem processes and modeling for sustainable use and development. CRC Press Boca Raton.
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., 2009. Rehabilitación de escombreras y depósito de estériles. Rehabilitación turística y para el ocio. Rehabilitación de espacios mineros. Experiencia española. Editor Rafael Fernández Rubio. 218-230.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., Hernández-Córdoba, M., 2011. Antimony distribution in soils and plants near an abandoned mining site. *Microchemical Journal* 97(1), 52-56.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Martínez-López, S., Bech, J., Bolan, N., 2012. Distribution and bioaccumulation of arsenic and antimony in *Dittrichia viscosa* growing in mining-affected semiarid soils in southeast Spain. *Journal of Geochemical Exploration* 123, 128-135.
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., Martínez López, S., 2013. Mineralógica de los Suelos, Indicador para la delimitación de las Zonas de Influencia Minera. *Composición Macla* 17, p. 87-88.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., García-Lorenzo, M.L., Hernández-Córdoba, M., Molina, J., Martínez, S., González, E., Pérez-Espinosa, V., 2014. A Preliminary Zonation to Support the Remediation and the Risk Assessment of an Area Contaminated by Potentially Toxic Elements in Murcia Region (SE, Spain). *Procedia Earth and Planetary Science* 10, 388-391.
- Pérez-Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., 2015. Gestión ecoeficiente en descontaminación de suelos, incertidumbres asociadas. *Innovación en la gestión e Investigación Ambiental*. Ed. Salvadora Martínez López. ISBN:978-84-16296-15-6.
- Pérez Sirvent, C., Hernández Pérez, C., Martínez Sánchez, M.J., García Lorenzo, M.L., Bech, J., 2016. Geochemical characterisation of surface waters, topsoils and efflorescences in a historic metal-mining area in Spain. *J Soils Sediments* (2016) 16:1238–1252.
- Perez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J., Martínez López, S., Martínez Martínez, L.B., Hernández Perez, C., García Lorenzo, M.L., 2021. Estrategias para la recuperación ambiental de Zonas Mineras Abandonadas. Caso de estudio Sierra Minera de Cartagena-La Unión. *Liber Amicorum*. ISBN 978-84-939699-4-3. pp. 307 – 334.

- Plan de acción de contaminación cero para el agua, el aire y el suelo. Resolución del Parlamento Europeo (Resolución 2021/2548(RSP)) sobre la protección del suelo. (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:52021IP0143>).
- Plan de Acción de Economía Circular (I) (2021-2023), [https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/plan\\_accion\\_eco\\_circular\\_def\\_nipo\\_tcm30-529618.pdf](https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/economia-circular/plan_accion_eco_circular_def_nipo_tcm30-529618.pdf)
- Plan Estatal de Investigación Científica, Técnica y de Innovación (PEICTI). <https://www.ciencia.gob.es/Estrategias-y-Planes/Planes-y-programas/PEICTI.html>
- PRASAM, 2018. PLAN DE RECUPERACIÓN AMBIENTAL DE SUELOS AFECTADOS POR LA MINERÍA- PRASAM 2018-2028.
- Printz, B., Lutts, S., Hausman, J.F., Sergeant, K., 2016. Copper trafficking in plants and its implication on cell wall dynamics. *Front. Plant Sci.* 7, 601.
- Puig, S., Thiele, D., 2002. Molecular mechanisms of copper uptake and distribution. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 6 (2), 171–180 .
- Punia, A., 2021. Role of temperature, wind, and precipitation in heavy metal contamination at copper mines: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res Int* 28, 4056–4072.
- Qin, G., Niu, Z., Yu, J., Li, A., Ma, J., Xiang, P., 2021. Soil heavy metal pollution and food safety in China: effects, sources and removing technology, *Chemosphere* 267, 129205.
- Quevauviller, Ph. 2002. Quality control in speciation studies for environmental monitoring. En: *Chemical speciation in the environment*. Eds. Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 451 pp.
- Rahman, Z., Singh, V.P., 2019. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb) on the total environment: an overview. *Environ Monit Assess* 191, 419.
- Rahman, S.U., Qin, A., Zain, M., Mushtaq, Z., Mehmood, F., Riaz, L., Naveed, S., Ansari, M.J., Saeed, M., Ahmad, I., Shehzad, M., 2024. Pb uptake, accumulation, and translocation in plants: Plant physiological, biochemical, and molecular response: A review. *Heliyon* 10, 277724.

- Robles Arenas, V.M., 2007. Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico. Tesis doctoral.
- Romero Baena, A. J., González Díez, I., Galán Huertos, E., 2005: Meeting-Abstract: Las Eflorescencias Derivadas del Drenaje Ácido de Minas Como Acumuladoras de Elementos Tóxicos. El Caso de Peña del Hierro (So de España). En: Macla. 2005. Núm. 3. Pag. 177-178
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W. 1999. Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. Environ. Sci. Technol. 33 (21): 3697-3705.
- Rudani, K., Patel, V., Prajapati, K., 2018. The importance of zinc in plant growth- a review. International Research Journal of Natural and Applied Sciences. ISSN: (2349-4077). Volume 5, Issue 2.
- Ruiz, F., Rumpel, C., Beatriz Silva, M., Barbosa de Camargo, P., Ferreira, T. O., 2023. Soil organic matter stabilization during early stages of Technosol development from Ca, Mg and pyrite-rich parent material. Catena 232, 107435.
- Sánchez Bisquet, D., 2017. Caracterización y dispersión del material aerotransportado en el entorno de la antigua zona de minería metálica de Cartagena-La Unión: Impactos y riesgos. Tesis Doctoral.
- Sánchez i Bassols, M., 2008. Estudi de la mobilitat i biodisponibilitat de pol·lucents en la zona minera del Campo de Cartagena. Tesis Doctoral.
- Santos, E. S., Abreu, M.M., Nabais, C., Magalhães, M.C.F., 2012. Trace element distribution in soils developed on gossan mine wastes and *Cistus ladanifer* L. tolerance and bioaccumulation. Journal of Geochemical Exploration 123, 45-51.
- Santos, E.S., Abreu, M.M., Macías, F., 2019. Rehabilitation of mining areas through integrated biotechnological approach: Technosols derived from organic/inorganic wastes and autochthonous plant development. Chemosphere 224, 765-775.
- Sauquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. Trends in Analytical Chemistry. 22: 152-159.
- Schmidt, S.B., Eisenhut, M., Schneider, A., 2020. Chloroplast transition metal regulation for efficient photosynthesis. Trends Plant Sci. 25, 817–828.

- Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., Shahid, M., 2020. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. Review. Chemosphere 259, 127436
- Shaheen, S.M., Abdelrazek, A.S., Mahmoud, E., Moghann, S., Radi, M., Ahmad, H., Nagwan, E.H., Wang, J., Rinkelebe, J., 2019. Potentially toxic elements in salt marsh sediments and common reed (*phragmites australis*) of burullus coastal lagoon at north Nile delta Egypt: a survey and risk assessment. Sci. Total Environ. 649, 1237–1249.
- Shahid, M., Pourrut, B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., Pinelli, E., 2014. Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 232, 1–44 .
- Shinde, V.T., Tiwari, K.N., Singh, M., Uniyal, B., 2017. Impact of abandoned opencast mines on hydrological processes of the Oridih Watershed in Jharia Coalfield, India. Environ. Process. 4, 697-710.
- Simonovicová, A., Ferienc, P., Vojtková, H., Pangallo, D., Hanajík, P., Kraková, L., Feketeová, Z., Cernanský, S., Okenicová, L., Zemberyová, M., Bujdos, M., Pauditsová, E., 2017. Alkaline Technosol contaminated by former mining activity and its culturable autochthonous microbiota. Chemosphere 171, 89-96.
- Simonneau, J., 1973. Mar Menor: evolution sedimentologique et geochimique recent en remplissage. Tesis Doctoral.
- Sodango, T.H., Li, X., Sha, J., Bao, Z., 2018. Review of the spatial distribution, source and extent of heavy metal pollution of soil in China: impacts and mitigation approaches. J. Health Pollut. 8 (17), 53–70 .
- Soon, Y.K., Abboud, S., 1990. Trace elements in agricultural soils of Northwestern Alberta. Canadian Journal of Soil Science 70, 277-288.
- Spletozer, A.G., Fernandes Filho, E.I. Martini, A., Bramorski, J., Tonello, K.C., Teixeira Dias, H.C., 2024. Surface runoff in six years of rehabilitation of two areas after bauxite mining in Southeastern Brazil. Ecological Engineering 202, 107231
- Sunitha kumari, K., Padma devi, S. N., Vasandha, S., 2016. “Zinc solubilizing bacterial isolates, from the agricultural field of Coimbatore Tamil Nadu, India” Current sci. vol. 110(2).

- Sutherland, R. A., Tack, F. M. G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 454: 249-257.
- Stanton, C., Sanders, D., Krämer, U., Podar, D., 2022. Zinc in plants: Integrating homeostasis and biofortification. Review Article. *Mol. Plant*. 15, 65-85.
- Sousa Mendes, W., Dematte, J.A.M., Resende, M.E., Chimelo Ruiz, L.F., Mello, D.C., Fim Rosas, J.T., Quinonez ~ Silvero, N.E., Ferracciú Alleoni, L.R., Colzato, M., Rosin, N.A., Rabelo Campos, L., 2022. A remote sensing framework to map potential toxic elements in agricultural soils in the humid tropics. *Environmental Pollution* 292, 118397.
- Sovacool, B.K., Ali, S.H., Bazilian, M., Radley, B., Nemery, B., Okatz, J., Mulvaney, D., 2020. Sustainable minerals and metals for a low-carbon future. *Science* 367 (6473), 30–33.
- Tabelin, C.B., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E.M., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2018. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: a review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Sci. Total Environ*. 645, 1522–1553.
- Terzano, R., Rascio, I., Allegretta, I., Porfido, C., Spagnuolo, M., Khanghahi, M.Y., Crecchio, C., Sakellariadou, F., Gattullo, C.E., 2021. Fire effects on the distribution and bioavailability of potentially toxic elements (PTEs) in agricultural soils. *Chemosphere* 281, 130752.
- Tepanosyan, G., Pipoyan, D., Beglaryan, M., Sahakyan, L., 2022. Compositional features of Pb in agricultural soils and geochemical associations conditioning Pb contents in plants, *Chemosphere* 306, 135492.
- Tian, K., Li, M., Hu, W., Fan, Y., Huang, B., Yongcun Zhao, Y., 2022. Environmental capacity of heavy metals in intensive agricultural soils: Insights from geochemical baselines and source apportionment. *Science of the Total Environment* 819, 153078
- Tomczyk, P., Wdowczyk, A., Wiatkowska, B., Szymanska- Pulikowska, A., 2023. Assessment of heavy metal contamination of agricultural soils in Poland using contamination indicators. *Ecological Indicators* 156, 111161.

- Tovar Frutos, P.J., 2008. Metodología de diagnóstico fiso-químico e isotópico de agua superficiales y sus fuentes contaminantes. Tesis Doctoral.
- Unger, C., Lechner, A.M., Glenn, C., Edraki, M., Mulligan, D.R., 2002. Mapping and prioritising rehabilitation of abandoned mines in Australia. In Proceedings of the Life-of-mine Conference/Brisbane, QLD, Brisbane.
- Ullah, A., Ren, W.L., Tian, P., Yu, X. Z., 2024. Biochar as a green strategy in alleviating Cd mobility in soil and uptake in plants: A step towards Cd-free food. *International Biodeterioration & Biodegradation* 190, 105787.
- United Nations Environment Programme (UNEP), 2000. “Increasing Vulnerability to Environmental Changes.” Draft report. Sioux Falls, SD: UNEP/GRID.
- USEPA, 2000. Risk based Concentration Table. United States Environmental Protection Agency, Philadelphia, PA; Washington DC.
- Veiga del Baño, J.M., Martínez-López, S., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Andreo-Martínez, P., 2023. Optimisation of the chemical immobilisation by limestone filler of heavy metals and metalloids in contaminated soils via response surface methodology (RSM). *Minerals Engineering*, 201, 108211.
- Venkateswarlu, K., Nirola, R., Kuppusamy, S., Thavamani, P., Naidu, R., Megharaj, M., 2016. Abandoned metalliferous mines: Ecological impacts and potential approaches for reclamation. *Rev. Environ. Sci. Bio. Technol.*, 15, 327–354.
- Verbruggen, N., Hermans, C., Schat, H., 2009. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Curr. Opin. Plant Biol.* 12, 364-372.
- Vilar, J.B., Egea Bruno, P.M., Fernández, J.C., 1991. La minería murciana contemporánea (1930-1985), Madrid, Instituto Tecnológico GeoMinero de España, pág. 207.
- Wang, X.Q., Lu, X., Yi, X.Y., Li, Z.Q., Zhou, Y.M., Duan, G.L., Lei, M., 2021. Changes in soil available cadmium and bacterial communities after fallowing depend on contamination levels. *J. Soils Sediment.* 21, 1408–1419.
- Wang, Y., Thorup-Kristensen, K., Jensen, L. S., Magid, J., 2016. Vigorous root growth is a better indicator of early nutrient uptake than root hair traits in spring wheat grown under low fertility. *Frontiers in Plant Science*, 7, 865.
- Wang, R.X., Wang, Z.H., Sun, Y.D., Wang, L.L., Li, M., Liu, Y.T., Zhang, H.M., Jing, P.W., Shi, Q.F., Yu, Y.H., 2024. Molecular mechanism of plant response to copper stress: A review *Environmental and Experimental Botany* 218,105590.

- Wilkinson, B., 2005. Humans as geologic agents: A deep-time perspective, *Geology*, 33 (3):161-164.28
- Werner, T.T., Bebbington, A., Gregory, G., 2019. Assessing impacts of mining: Recent contributions from GIS and remote Sensing. Review article. *The Extractive Industries and Society* 6, 993–1012.
- Wu, Y.F., Li, X., Yu, L., Wang, T.Q., Wang, J.N., Liu, T.T., 2022. Review of soil heavy metal pollution in China: spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives. *Resources, conservation and Recycling* 181, 106261.
- Yang, H., Yang, W., Zhang, J., Connor, T., Liu, J., 2018. Revealing pathways from payments for ecosystem services to socioeconomic outcomes. *Sci. Adv.* 4 (3), 6652.
- Yang, X., E., Long, X. X., Ni, W.Z., Ye, Z.Q., He, Z.L., Stoffella, P.J., Calvert, D.V., 2002. Assessing copper threshold for phytotoxic and potential dietary toxicity in selected vegetable crops. *Journal of Environmental Science and Health B37*, 625-635.
- Xu, S., Chen, A., Wang, Y., Han, Y., Liu, M., 2023. Effects of blast furnace slag on the immobilization, plant uptake and translocation of Cd in a contaminated paddy soil. *Environment International* 179, 108162.
- Yruela, I., 2009. Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Funct. Plant Biol.* 36, 409-430.
- Zeng, H., Wu, H., Yan, F., Yi, K., and Zhu, Y., 2021. Molecular regulation of zinc deficiency responses in plants. *J. Plant Physiol.* 261, 153419.
- Zhang, H., Xu, W., Guo, J., He, Z., Ma, M., 2005. Coordinated responses of phytochelatins and metallothioneins to heavy metals in garlic seedlings. *Plant Sci.* 169, 1059–1065.
- Zhang, J., Ruidong, Y., Chen, R., Yishu, P., Xuefeng, W., Gao, L., 2018. Accumulation of heavy metals in the leaves and potential health risk assessment: a case study from puan country, guizhou province, China. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 15, 133.
- Zhang, D., Li, C., 2019. Genotypic differences and glutathione metabolism response in wheat exposed to copper. *Environ. Exp. Bot.* 157, 250-259.

- Zhang, J., Zhang, J., Zhang, W., 2023. Quantitative evaluation of ecological and environmental impacts caused by future mining. Review. Ore Geology Reviews 162, 105672.
- Zhu, Y.X., Zhuang, Y., Sun, X.H., Du, S.T., 2023. Interactions between cadmium and nutrients and their implications for safe crop production in Cd-contaminated soils. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol
- Zlobin, I.E., Kartashov, A.V., Shpakovski, G.V., 2017. Different roles of glutathione in copper and zinc chelation in Brassica napus roots. Plant Physiol. Biochem. 118, 333-341.
- Zornoza, R., Faz, A., Carmona, D.M., Acosta, J.A., Martínez-Martínez, S., de Vreng, A., 2013. Carbon mineralization, microbial activity and metal dynamics in tailing ponds amended with pig slurry and marble waste. Chemosphere 90(10), 2606-2613.

### ***Legislación***

- Decisión (UE) 2022/591 del Parlamento Europeo y del Consejo de 6 de abril de 2022 relativa al Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2030. «DOUE» núm. 114, de 12 de abril de 2022, páginas 22 a 36 (15 págs.)
- Directiva general de Residuos (75/442/EEC y 91/156/CEE). Disposición derogada. «DOCE» núm. 78, de 26 de marzo de 1991, páginas 32 a 37 (6 págs.). DOUE-L-1991-80313.
- Directiva del Consejo, de 27 de junio de 1985, relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente. «DOCE» núm. 175, de 5 de julio de 1985, páginas 40 a 48 (9 págs.). DOUE-L-1985-80553
- Directiva de Residuos peligrosos (91/689/CEE). Disposición derogada. «DOCE» núm. 377, de 31 de diciembre de 1991, páginas 20 a 27 (8 págs.). DOUE-L-1991-82079
- Directiva CE de Prevención y Control de la contaminación (1996). Disposición derogada. «DOCE» núm. 257, de 10 de octubre de 1996, páginas 26 a 40 (15 págs.). DOUE-L-1996-81690

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. «DOCE» núm. 327, de 22 de diciembre de 2000, páginas 1 a 73 (73 págs.). DOUE-L-2000-82524

Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (Directiva 2004/35/CE). «DOUE» núm. 143, de 30 de abril de 2004, páginas 56 a 75 (20 págs.). DOUE-L-2004-81009

Directiva para la protección de las Aguas Subterráneas frente a la Contaminación (2006/118/CE).<https://eur-lex.europa.eu/legal->

Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2006 (DOUE, 2006), que establece una serie de medidas que pretenden prevenir o minimizar los efectos y riesgos negativos sobre el medio ambiente y la salud derivados de la gestión de los residuos de la industria extractiva.

Propuesta de Directiva para la protección del suelo (2006/0086 (COD)).

/\* COM/2006/0232 final - COD 2006/0086 \*/

Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. «DOUE» núm. 24, de 29 de enero de 2008, páginas 8 a 29 (22 págs.). DOUE-L-2008-80074

Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida) (Texto pertinente a efectos del EEE).

Directiva 2012/18/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 4 de julio de 2012 relativa al control de los riesgos inherentes a los accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas y por la que se modifica y ulteriormente deroga la Directiva 96/82/CE.

Directiva (UE) 2018/851 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos. «DOUE» núm. 150, de 14 de junio de 2018, páginas 109 a 140 (32 págs.). DOUE-L-2018-80998

Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos. Disposición Derogada. «BOE» núm. 96, de 22 de abril de 1998, páginas 13372 a 13384 (13 págs.)

- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Disposición Derogada  
«BOE» núm. 181, de 29/07/2011
- Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular.  
«BOE» núm. 85, de 09/04/2022
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE 15, 18/01/2005.
- Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industria extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. «BOE» núm. 143, de 13/06/2009.
- Reglamento (UE) 2023/915 de 25 de abril de 2023 relativo a los límites máximos de determinados contaminantes en los alimentos y por el que se deroga el Reglamento (CE) nº 1881/2006. «DOUE» núm. 119, de 5 de mayo de 2023, páginas 103 a 157 (55 págs.)