



Transferencia de elementos traza suelo-planta en suelos con influencia salina

Autor: Pedro Alcoba Gómez

Institución: Universidad de Murcia*

Otros autores: Eva González Ciudad*; Salvadora Martínez López*; Lucía B. Martínez Martínez*; Víctor Pérez Espinosa*; María José Martínez Sánchez*; Carmen Pérez Sirvent*.

Resumen

Las actividades mineras se han convertido en un grave problema para el medio ambiente, en especial para las zonas salinas y cercanas al mar, en donde se desarrolla una gran biodiversidad.

Este trabajo pretende estudiar la transferencia de elementos traza (Zn, Fe, Mn, Pb, Cu, Cd y As) suelo-planta en zonas contaminadas por residuos mineros de elevada salinidad y próximas a los suelos rehabilitados por las actuaciones del proyecto Piloto de Regeneración de la Bahía de Portmán (PPP).

Se tomaron 8 muestras de suelo y planta en una zona limítrofe con la parte restaurada por el PPP. Se realizó un estudio de la composición mineralógica de las muestras de suelo, mediante Difracción de RX y las determinaciones analíticas generales (pH, CE, granulometría). Se determinaron los contenidos de elementos traza en el suelo, y en las raíces y partes aéreas de las plantas, utilizando Espectrometría de Absorción Atómica en llama y en horno de grafito (Zn, Fe, Mn, Pb, Cd y Cu), y mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (As).

Los resultados de la composición mineralógica nos muestran que la composición cualitativa de los diferentes suelos es similar, a excepción del suelo más alejado del proyecto de restauración, el cual no ha sido afectado por sus actividades.

A partir de los resultados de los contenidos de metales traza en suelo y planta, se calculó el Factor de Bioconcentración, definido por la relación concentración elemento traza en la raíz respecto al suelo, que nos muestra la capacidad que tienen las raíces de las plantas en asimilar el metal del suelo, y el Factor de Transferencia, ratio entre la concentración de elementos traza en la parte aérea y los presentes en la raíz, que nos indica si el transporte entre la raíz y la parte aérea está favorecido.

Los resultados permiten observar diferentes comportamientos de las plantas frente a elevadas concentraciones de elementos traza, que dependen del tipo de planta y del elemento traza analizado.

Palabras claves: Fitoextracción, residuos mineros, elementos traza, *Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis*, *Arthronemum macrostachyum*.

Introducción

En los últimos años, las actividades antrópicas como la minería de metales y las fundiciones han sido reconocidas como una de las más importantes fuentes de contaminación para el medio ambiente (Navarro et al, 2008), y junto a las zonas mineras abandonadas, presentan un fuerte riesgo ambiental debido a las altas concentraciones de elementos traza que contienen los desechos de la minería, y que terminan pasando a los suelos y a los cursos de agua cercanos.

El grado de contaminación que puede llegar a generar es variable, debido a que es dependiente de las características geoquímicas y mineralógicas que presentan los materiales. Los suelos contaminados con elementos traza generalmente carecen de cubierta vegetal debido a su pH ácido, a su bajo contenido en nutrientes, a los efectos tóxicos de los contaminantes o debido a la perturbación física que padecen (Wahsha et al., 2012)

Al no poseer generalmente una cubierta vegetal bien desarrollada, esta contaminación es propagada mediante la erosión, tanto eólica como hídrica, del propio suelo y de los residuos mineros que suelen ser montones inestables, que están a la intemperie sin ningún tipo de control.

A lo largo de esta zona minera, la alteración de las rocas, de los minerales y de los residuos mineros inestables produce la oxidación de los sulfuros de tipo PGB (Pirita, Esfalerita o Blenda, Calcopirita y Galena), promoviendo la liberación de SO_4^{2-} y una amplia variedad de metales (Fe, Cu, Zn, Al, Cd, Pb, etc.) a las aguas y ramblas favoreciendo un drenaje ácido de mina, cuyo pH oscila entre 2,5 y 4,5. (González – Fernández, et al., 2011a,b)

A parte de los anteriores riesgos también se genera un alto impacto ambiental y paisajístico, debido a los movimientos de tierra, y sobre todo a los colores llamativos que deja en el paisaje este tipo de actividades.



Figura1: La Crisoleja. Ejemplo de impacto paisajístico.

Los efectos negativos que producen los metales en los seres vivos son debidos a la alta persistencia que poseen, junto a su toxicidad. (González – Fernández, et al., 2010).

No obstante cada especie vegetal puede crecer y reproducirse de manera óptima en un rango de concentración de metales en el suelo determinado, sin embargo, si las concentraciones superan el umbral de tolerancia de dicha especie, comienzan a producirse efectos de toxicidad, los que conllevan alteraciones fisiológicas en el crecimiento y reproducción de las plantas, o incluso la muerte. (González M.,S. 1997)

No todos los metales son igualmente reactivos, tóxicos, o disponibles para la biota (González – Fernández, et al., 2010), dado que la movilidad y la disponibilidad de los elementos traza se relacionaron con parámetros químicos, mineralógicos y biológicos de los suelos, no a su contenido total. (Santos, E. S. et al., 2012) nos muestra que los elementos en el suelo se distribuyen en fase acuosa, o asociados a fases sólidas mediante adsorción, co-precipitación o complejación; es decir, pueden estar disponibles para los organismos (fracción biodisponible), en la solución del suelo, o asociado con coloides.

Dentro de los elementos traza podemos distinguir dos grupos, atendiendo a función en los organismos vivos (Navarro-Aviño et al. 2007):

-Oligoelementos o micronutrientes, son los requeridos en bajas concentraciones por las plantas y los animales y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pero que a concentraciones superiores a cierto valor umbral se vuelven tóxicos. En este grupo de nutrientes tenemos al Fe, Cu, Mo, Mn y Zn.

-Elementos traza sin función biológica conocida, que consisten en los elementos cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos conduce a alteraciones en las funciones de los órganos. Son altamente tóxicos y bioacumulables. En este grupo encontramos al Cd, Hg, Pb, Ti, Sb, Bi y As.

No todos los elementos son igual de tóxicos, debido a que depende de diversos criterios (Navarro-Aviño et al. 2007) como la forma del compuesto químico, dado que los seres vivos raramente pueden asimilar elementos en forma elemental. Por lo tanto las sales, complejos, quelatos y especialmente los compuestos solubles en agua y en medios ácidos presentaran mayor grado de toxicidad.

También el estado de oxidación del compuesto, debido a que las formas oxidadas suelen ser más tóxicas; la presencia de elementos antagónicos o sinérgicos que potencien o contrarresten la toxicidad; al tiempo de exposición dado que una exposición puntal no supone graves efectos negativos sobre los organismos, aunque una exposición continuada, incluso a menor concentración, puede llegar a ser letal; a la ruta y forma de absorción, debido a que no es lo mismo un aporte directo al xilema, o a los estomas, que la absorción por la raíz; o a los mecanismos de defensa del sistema biológico, debido a que ciertas plantas presentan compuestos capaces de mitigar, disminuir o incluso eliminar algunos efectos tóxicos.

La fitotoxicidad es la capacidad de una sustancia, potencialmente tóxica, de producir daño a una planta. Se distingue por los efectos visibles como la necrosis o la muerte de las hojas jóvenes, o por una reducción de su producción (Alcoba Gómez, 2013).

Los efectos fitotóxicos más importantes que los metales pesados pueden provocar consisten en la alteración de la relación agua-planta, causando marchitamiento y estrés hídrico, incremento de la permeabilidad de la membrana plasmática, inhibición de la fotosíntesis y la respiración, y efectos adversos en las actividades metabólicas enzimáticas.

El cobre y el zinc son micronutrientes esenciales requeridos en las reacciones de cloroplastos, los sistemas de enzimas, síntesis de proteínas, y hormonas de crecimiento.

(Dubravka Milić, et al., 2012)

De todos los metales traza, el mercurio es más tóxico. El metilmercurio, la forma organometálica, representa un peligro especial para los organismos estuarinos y marinos, así como humanos que consumen mariscos contaminados, porque fácilmente se bioacumula en las cadenas alimentarias acuáticas (Kennish, 2001).

Los altos niveles de elementos traza pueden representar un peligro importante para la salud humana y el medio ambiente, no sólo por sus efectos tóxicos sobre los organismos, sino debido a su potencial adicional para aumentar la exposición a lo largo de la cadena alimentaría a través de bioacumulación. Algunos de estos elementos tales como Cu, Zn, Mo, Fe y Mn son micronutrientes esenciales para los organismos vivos, pero en concentraciones elevadas, pueden ser tóxicos para las plantas superiores y otros organismos (Majid Ghaderian, et al., 2012).

Los elementos traza más tóxicos para las plantas superiores son: Cu, Cd, Co, Hg, Ni, Pb, y se tienen sospechas de Ag, Be, y Sn. (Bhargava, et al., 2012).

Hay un grupo de plantas llamadas metalófitas que son dominantes en las zonas mineralizadas, ya sea natural (por ejemplo, la serpentina en suelos ultramáficos) o antropogénicos (por ejemplo, residuos de metal de fundición y vertederos de colas) que se han desarrollado mecanismos de resistencia a las concentraciones de metales que son tóxicos para la mayoría de las plantas (Reeves y Baker, 2000).

Los organismos vegetales son buenos indicadores de fitodisponibilidad y de los contaminantes en el suelo, por lo que el estudio de la absorción de los mismos por las plantas permite establecer las rutas de exposición de los contaminantes presentes en el suelo.

La movilidad y la disponibilidad de los elementos traza se relaciona con parámetros químicos, mineralógicos y biológicos de los suelos, y no a su contenido total. En el suelo, los elementos se distribuyen en diferentes fases: fase acuosa, o asociados con las fases sólidas a través de diversos mecanismos tales como la adsorción (específica y / o no específica), la co-precipitación y complejación (Pérez-Sirvent, et al., 2012).

Mientras tanto la biodisponibilidad depende de varios factores, como el contacto entre el receptor y el suelo que contiene el contaminante, la disponibilidad potencial, y la capacidad de absorción que presenta la planta respecto al contaminante. (Dubravka Milić, et al., 2012).

El contaminante antes de estar disponible debe ser bioaccesible, ha de estar movilizado. Las plantas también pueden modificar la disponibilidad de elementos en el suelo, especialmente alrededor de la rizosfera, a través de la alteración del pH y / o la producción de exudado o por la presencia de los microorganismos del suelo. Sin embargo, una proporción sustancial de la concentración total de elementos puede estar en corto o medio plazo, en una forma no movilizada, asociados a fases sólidas, formando complejos con la materia orgánica, o co-precipitado con otros elementos en fases sólidas poco solubles (Adriano et al, 2004).

El transporte dentro de las plantas depende del metal, de los orgánulos de la planta y de su edad.

El origen de la contaminación es muy influyente en la biodisponibilidad del metal, siendo el origen antrópico los que presentan más movilidad. El tamaño de la partícula es otro factor importante que ha de ser considerado, debido a que a menor tamaño presentan mayor disponibilidad; al igual que la especie mineral o mineralizaciones asociadas, que dará

mayor o menor biodisponibilidad (Martínez Sánchez et al. 2012).

Las diferentes formas químicas en que se presentan los metales en el suelo y los procesos de transformación a los que se encuentran sometidas, influyen sobre la movilidad y disponibilidad; siendo la fracción soluble en agua la más móvil y disponible para las plantas (García-Lorenzo et al. 2014).

A través de la ingesta de alimentos y plantas, que son reservorios intermedios de los metales, estos entran en la cadena trófica y llegan al ser humano.

La mayoría de los elementos traza están incluidos en un ciclo biogeoquímico en el cual la edafosfera y la biosfera son los compartimentos del ecosistema predominantes. Estos elementos llegan al suelo mediante aerosoles, materia particulada en suspensión o por transporte simple del aire (vía aérea); o mediante fertilizantes, plaguicidas o residuos sólidos (vía terrestre); y por otra parte tenemos los que aparecen en plantas, o mediante erosión y lixiviación. El problema aparece cuando se produce un desequilibrio en estos ciclos produciendo una concentración tóxica, o deficiente.

Los organismos vegetales poseen diversos mecanismos de tolerancia frente a las altas concentraciones de metales pesados en sus medios. Estas estrategias pueden dividirse en:

Estrategias de exclusión del metal, entre las que destacamos el impedir su asimilación, la restricción del transporte hacia la propia planta y la aparición de mecanismos externos tales como la producción de exudados por la raíces que forman quelatos con los metales, o la reducción de la concentración del metal aprovechando la caída de la hoja.

Estrategias de acumulación del metal, debido a que distintas especies poseen mecanismos que le permiten tener un exceso de elemento tóxico que queda almacenado en las hojas, en las vacuolas, o ligados en la membrana plasmática en formas insolubles (Baker y Walker, 1990; Verkleij y Schat, 1990). La tolerancia a los metales pesados en una planta es específica a determinado metal, aunque la planta puede poseer mecanismos capaces de permitir exceso de más de un elemento tóxico. Se pueden distinguir tres tipos de plantas en función de su comportamiento al incremento de concentración en el suelo (Baker, 1981) (Figura 2):

- Plantas Acumuladoras: Son aquellas en las que el metal es concentrado en el tallo y las hojas.
- Plantas Indicadoras: aquellas donde la absorción y el transporte están regulados de tal manera que las concentraciones en planta se reflejan en la forma externa de esta.
- Plantas excluyentes: son aquellas en las que las concentraciones de metal en el tallo y en la hoja son constantes en concentraciones bajas de metal en el suelo.

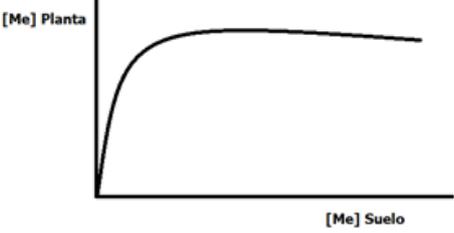
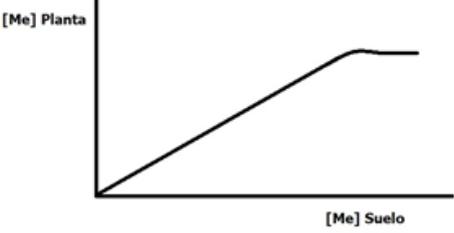
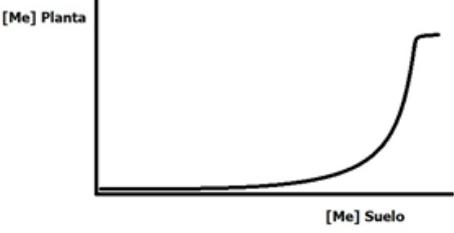
Gráfica	Ecuación
 <p data-bbox="529 591 730 613">Plantas Acumuladoras</p>	$\frac{[Metal]planta}{[Metal]suelo} > 1$
 <p data-bbox="529 911 730 934">Plantas Indicadoras</p>	$\frac{[Metal]planta}{[Metal]suelo} \approx 1$
 <p data-bbox="529 1232 730 1254">Plantas Excluyentes</p>	$\frac{[Metal]planta}{[Metal]suelo} < 1$

Figura 2: Tipos de plantas según su comportamiento al incremento de concentración en el suelo de elementos traza. Modificado de González M., S. 1997.

Dentro del grupo de las plantas acumuladoras destacan un pequeño número de plantas que reciben el nombre de **hiperacumuladoras**, las cuales no solo son capaces de crecer en suelos con altas concentraciones en metales pesados, sino que además acumulan una gran concentración de ellos en sus tejidos. (Kabata-Pendias y Pendias, 1991), (García Martínez, 2005).

La descontaminación de terrenos contaminados es aún en día uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la sociedad científica. Existen una amplia gama de técnicas que se han propuesto para remediar los suelos contaminados por elementos traza. Las tecnologías de recuperación son a menudo caras. Algunos métodos, sin embargo, pueden ser considerados una solución rentable para el tratamiento de suelos contaminados por elementos traza (Pérez-Sirvent, et al., 2012).

Otro métodos para la recuperación es mediante la fitorrecuperación, que es el conjunto de métodos para degradar, asimilar, metabolizar o detoxificar metales pesados, compuestos orgánicos, radiactivos y derivados del petróleo por medio de la utilización de plantas que tengan la capacidad fisiológica y bioquímica para absorber, retener, degradar, o transformar dichas sustancias a formas menos tóxicas (Carpena et al., 2007).

Los compuestos que exudan las raíces activan los procesos químicos y biológicos del suelo, recuperando la actividad microbiana, y además la presencia de vegetación reduce

la erosión hídrica y eólica, que podrían disminuir la migración descendente de contaminantes en las aguas subterráneas. Además, las plantas tolerantes pueden ayudar en la inmovilización física y química de los contaminantes a través de la adsorción por raíz o mediante la inducción de la retención química en el suelo. Las mejores plantas para fines de fitorremediación son plantas nativas debido a su mayor posibilidad de supervivencia, el crecimiento y la reproducción en condiciones de estrés ambiental que las plantas introducidas desde otros entornos (Pérez-Sirvent, et al., 2012), (Martínez-López et al. 2014).

La fitoextracción consiste en la reducción de la concentración de los contaminantes en el suelo mediante su extracción por plantas acumuladoras que los concentran en sus partes aéreas.

La fitorremediación es una técnica beneficiosa, ya que las plantas pueden ser utilizadas como mecanismos extractores de muy coste para depurar suelos y/o aguas contaminadas; además que existen procesos que ocurren de manera más rápida y efectiva en plantas que en microorganismos; y es una buena solución para descontaminar grandes superficies o para finalizar la descontaminación de áreas difíciles en largos plazos. Pero a su vez presenta una serie de limitaciones, siendo la principal la limitación a la profundidad de penetración de las raíces, la fitotoxicidad, tiempos del proceso muy largos y la biodisponibilidad de los compuestos o metales (Frers, C. 2008).

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la transferencia de metales pesados (Zn, Fe, Mn, Pb, Cd, Cu y As) suelo – planta en zonas contaminadas por residuos mineros de elevada salinidad y próximas a suelos rehabilitados por las actuaciones del proyecto Piloto de Regeneración de la Bahía de Portmán.



Figura 3: Vista de la bahía de Portmán desde la Playa del Lastre

Materiales y métodos

La Sierra Minera de Cartagena –La Unión se encuentra situada en el sureste de la Península Ibérica, más concretamente en el sureste de la Región de Murcia; y a su vez constituye parte de la cordillera Bética. La zona de estudio es conocida por poseer uno de los mayores depósitos minerales de zinc, hierro y plomo de Europa (Gómez-Ros et al. 2013). El Fe suele encontrarse en forma de óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y silicatos; mientras que el Pb y el Zn forman parte de galena, esfalerita, carbonatos y sulfatos. El área de estudio ha sufrido una intensa explotación a través de los siglos (García-Lorenzo et al. 2012).

Aproximadamente un tercio de las reservas minerales de la Sierra Minera fueron extraídas entre los años 1957 y 1991, cuando la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya comenzó con la extracción de mineral a cielo abierto. Este mineral posteriormente era concentrado en el Lavadero Roberto, el cual era capaz de concentrar hasta 10.000 T al día utilizando técnicas de flotación con agua marina. Los materiales de desecho fueron vertidos directamente a la bahía y al mar, y en consecuencia, el total de la bahía de Portman fue anegada por residuos mineros (Martínez-Sánchez et al. 2008).

Para este trabajo se seleccionaron una serie de suelos contaminados, situados en la bahía de Portman, con vegetación adaptada, en donde encontramos almarjales y carrizo (*Sarcocornia fruticosa*, *Phragmites australis*, *Arthronemum macrostachyum*)



Figura 4: Detalle de la zona de estudio

Se tomaron 8 muestras de la rizosfera, más concretamente de los primeros 10 centímetros

de profundidad de suelo.

A su vez se han recogido 8 muestras de plantas que han crecido en 7 de las zonas de muestreo anteriores:



Figura 5: Detalle de la recolección de las muestras de rizosfera y plantas



Figura 6: Detalle de Sarcocornia fruticosa



Figura 7: Detalle de *Phragmites australis* y *Arthronemum macrostachyum*

Tabla 1: Especies vegetales encontradas en cada muestreo

Muestra	Especie
Sarc 1	<i>Sarcocornia fruticosa</i>
Sarc 2	<i>Sarcocornia fruticosa</i>
Sarc 3	<i>Sarcocornia fruticosa</i>
Sarc 4	<i>Sarcocornia fruticosa</i>
Arth 1 / Phr 1	<i>Arthronemum macrostachyum</i> y <i>Phragmites australis</i>
Phr 2	<i>Phragmites australis</i>
Arth 2	<i>Arthronemum macrostachyum</i>

Respecto a la metodología, una parte general para todas las muestras seleccionadas fue el secado al aire, tamizado a 2mm y molido fino con un molino de bolas de alúmina (aunque este último no se aplicó para el análisis granulométrico, que se utilizó la muestra correspondiente a la fracción más fina suministrada, tal cual se recogió de la Bahía)

La fracción resultante igual o inferior a 2mm fue utilizada para las determinaciones analíticas.

Por otro lado las plantas fueron congeladas, y posteriormente fueron liofilizadas para su posterior análisis (peso seco).

En la siguiente imagen podemos observar las diversas determinaciones y estudios que se han realizado a las muestras resultantes:

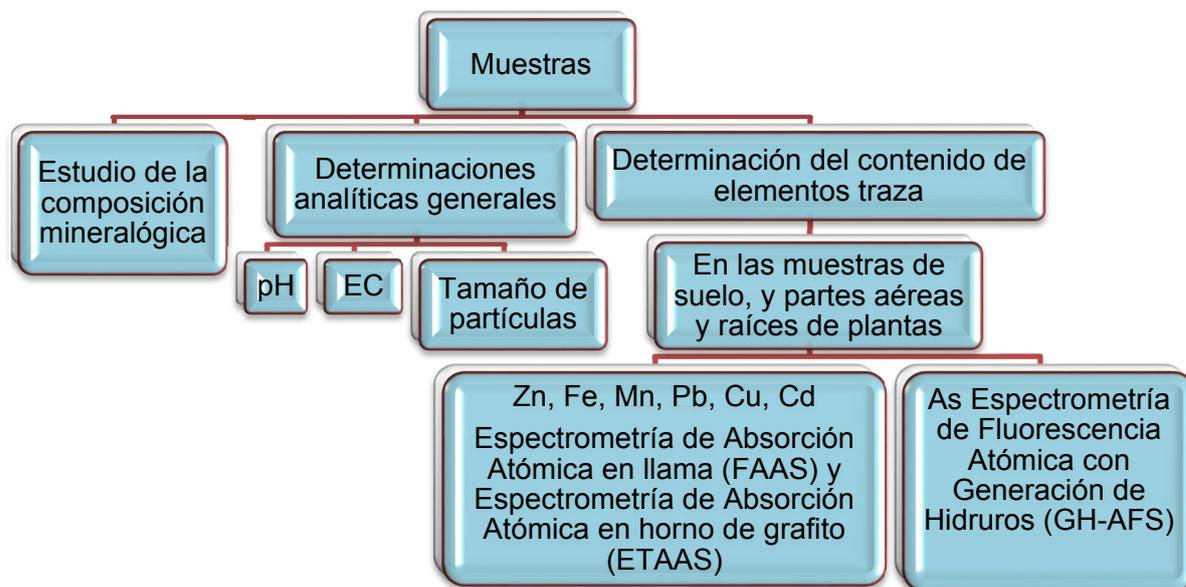


Figura 8: Metodología realizada a cada una de las muestras

El pH y la conductividad eléctrica (CE) fueron calculadas en una suspensión 1:1 (suelo:agua) en agua milliQ. El tamaño de las partículas fue determinado mediante un sistema LS 13 329 de Beckman Coulter, tras la adición 50 ml de Polifosfato o Hexametafosfato de Sodio al 10% a 5 gramos de muestra y ser dispersado durante 24 horas mediante agitación. La composición mineralógica de las muestras de suelo se ha determinado mediante Difracción de Rayos X (DRX), utilizando radiación Cu-K α con un difractómetro Philips PW3040; posteriormente se realizó un análisis mineralógico cuantitativo mediante el software X Powder plus Ver 2004.04.30 pro (Martín Ramos, 2004). Para determinar los elementos traza en el suelo, y en las raíces y partes aéreas de las plantas se procedió a una digestión en medio ácido en microondas. Posteriormente fueron medidos mediante Espectrometría de Absorción Atómica en llama y en horno de grafito para el caso del Zn, Fe, Mn, Pb, Cd y Cu, y mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros para el As (Martínez-López et al. 2014).

Existen a su vez distintos métodos para estimar la tolerancia a los metales del suelo en las plantas. Los parámetros utilizados deben de tener en cuenta las relaciones que empleen respuestas físicas al tratamiento con metales y parámetros químicos que reflejen el efecto provocado por los metales pesados. Destacamos:

Factor de bioconcentración, se define como la relación de las concentraciones de metal en las raíces, y en el suelo (Bu-Olayan and Thomas, 2009). Se calcula de la siguiente manera (Ecuación 1):

$$FBC = \frac{[Metal] \text{ raíz}}{[Metal] \text{ suelo}}$$

Ecuación 1: Factor de bioconcentración

Nos muestra el paso de los metales pesados de la raíz a la planta. Si es mayor que 1 significa que existen mecanismos que concentran el elemento en las hojas.

Factor de transferencia, el cual indica el tipo de respuesta de la planta al metal y donde se

acumulan los metales, si el transporte del metal de la raíz a la hoja está favorecido o no (Abreu et. al., 2011). Se calcula mediante la siguiente fórmula (Ecuación 2):

$$FT = \frac{[Metal] \text{ hoja}}{[Metal] \text{ raíz}}$$

Ecuación 2: Factor de transferencia

Si esta relación es inferior a 1 significa que existe una restricción del transporte de la raíz a las hojas, y el metal queda inmovilizado en el tejido de la raíz. Se utiliza como medida de la restricción del transporte para comparar el comportamiento de diferentes especies en su respuesta a los metales pesados.

Tanto el FBC como el FT deben de ser considerados al evaluar si una planta en particular es hiperacumuladora. Las plantas con ambos mayores que uno son aptas para la fitoextracción; y por otro lado las que posean un factor de bioconcentración mayor que uno, pero un factor de transferencia menor poseen potencial para la fitoestabilización. (Mohammad Wahsha, et al., 2012).

Resultados y discusión

A continuación se comentarán los resultados más destacados del proyecto:

Determinaciones analíticas generales (pH, CE, tamaño de partículas)

Tabla 2: Resultados de las determinaciones analíticas generales

Muestra	pH	CE (ms/cm)	Arena (%)	Arcilla (%)	Limo (%)
Sarc 1	7,24	104	5,2	17,1	77,7
Sarc 2	7,36	82	-	55,3	44,7
Sarc 3	7,58	92,4	12,2	7,7	80,1
Sarc 4	7,68	61	11,9	7	81,1
Arth 1 / Phr 1	7,9	44	16,3	6,3	77,4
Phr 2	7,64	48,8	5,9	7,3	86,8
Arth 2	7,8	58	8	7,1	84,9
SinV 1	2,02	53,2	8,9	27,9	63,2

Los valores de pH de las distintas muestras analizadas presentan valores cercanos a la neutralidad, con la excepción de SinV 1 que presenta un pH extremadamente ácido, posiblemente debido a encontrarse sin cobertura vegetal.

Respecto a la conductividad todas las muestras analizadas presentan salinidad, especialmente Sarc 1, Sarc 2 y Sarc 3, siendo la primera de éstas la más salina. El valor inferior viene dado por la muestra Arth 1 / Phr 1.

Referido al tamaño de partículas, la mayoría de las muestras a excepción de la Sarc 2 presentan unos contenidos muy altos de limo, siendo los contenidos de arena y arcilla bajos. La Sarc 2 presenta arcilla y limo cercano a concentración 1:1.

Estudio de la composición mineralógica

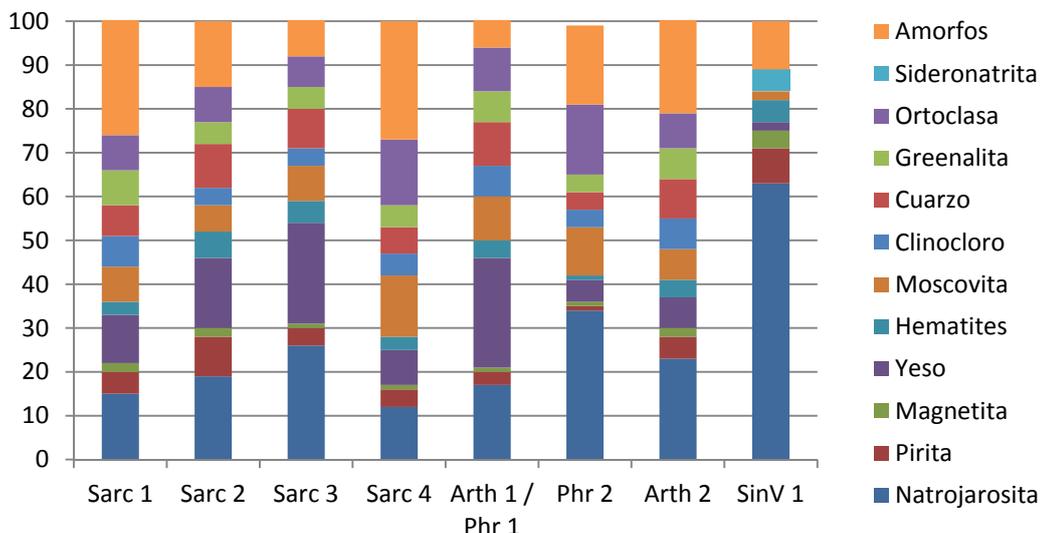


Figura 6: Resultados de la composición mineralógica de las muestras de suelo

La composición mineralógica de estas muestras está representada por filosilicatos a 14 Å (Clinocloro), a 10 Å (Moscovita) y a 7 Å (Greenalita), Feldespatos, Ortosa, Óxidos de hierro, Cuarzo, Magnetita y Hematites, Sulfuros, Pirita y Sulfatos (Natrojarosita, Sideronatríta y Yeso).

Los amorfos están abundantemente representados en todas las muestras.

Todas las muestras a excepción de la SinV 1, presentan una composición mineralógica similar, si bien varían en sus proporciones.

La mineralogía de los materiales originales de las zonas internas de la bahía están representada en la muestra SinV 1, que no ha sufrido ninguna modificación. Presenta una elevada concentración en Natrojarosita (63%) y sulfatos solubles como sideronatríta y yeso. Los minerales silicatados, ortosa, greenalita, cuarzo, moscovita y clinocloro son los minerales heredados del material de cantera que ha pasado a formar parte de los lodos procesados y vertidos en su día por el Lavadero Roberto. Son minerales que están presentes en los otros suelos ya que tienen todos un mismo origen.

Las otras muestras corresponden a suelos que han sufrido modificaciones, con adiciones de filin calizo, que provoca una neutralización del pH, un incremento de yeso, y la desaparición de sales solubles como la sideronatríta. Los minerales de Fe presentes, como hematites, magnetita y pirita (y en ocasiones, siderita) son de origen, unos son heredados del material original y parte de la mena metálica de la explotación minera (pirita y magnetita) y otros, siderita, hematites y otros óxidos e hidróxidos amorfos presentes son parte del proceso de alteración supergénica de los sulfuros de Fe.

Tabla 3: Contenidos totales de metales pesados en suelo

	[Zn] ppm	[Fe] %	[Mn] ppm	[Pb] ppm	[Cd] ppm	[Cu] ppm	[As] ppm
Sarc 1	13017	19,08	9247	614	9,1	104	374
Sarc 2	11724	16,3	6495	303	18,9	107	269
Sarc 3	12006	17,06	11397	469	19,6	48	193
Sarc 4	11851	13,39	8596	419	12,1	116	259
Arth 1	9890	12,71	7545	363	19,6	122	266
Arth 2	10685	11,07	6180	423	14,6	111	233
Phr 1	9890	12,71	7545	363	19,6	122	266
Phr 2	6641	14,65	3810	138	3,3	43,4	347
SinV 1	853	33,95	277	7520	3,3	12,7	1966

Las proporciones de Zn se encuentran comprendidas entre 853 ppm y 13017 ppm, siendo el valor medio 9584 ppm. Las proporciones de Fe se encuentran comprendidas entre el 11 % y el 34 %, siendo el valor medio de 17 %. El contenido de Mn de los suelos analizados varía entre 277 ppm y 11397 ppm, siendo el valor medio de 6694 ppm. Los suelos analizados presentan unas concentraciones de Pb comprendidas entre 138 ppm y 7520 ppm, siendo el valor medio de 1281 ppm. Las proporciones de Cd se encuentran comprendidas entre 3 ppm y 20 ppm, siendo el valor medio de 12 ppm. El contenido de Cu varía entre 13 ppm y 122 ppm, siendo el valor medio de 83 ppm. Los suelos analizados presentan unas concentraciones de As comprendidas entre 193 ppm y 1966 ppm, siendo el valor medio de 488,19 ppm.

En general, para estos elementos, estos suelos presentan valores por debajo del valor medio a excepción de Cu, coincidiendo los valores máximos en SinV 1

Tabla 4: Contenidos totales de metales pesados en parte aérea de planta

	[Zn] ppm	[Fe] %	[Mn] ppm	[Pb] ppm	[Cd] ppm	[Cu] ppm	[As] ppm
Sarc 1	201	0,12	347	68	2,3	4,4	1,3
Sarc 2	301	0,23	263	97	5,9	5,6	1,5
Sarc 3	387	0,28	617	205	2,6	9,9	2,3
Sarc 4	530	0,76	1000	433	2,8	8,6	25
Arth 1	356	0,33	364	151	2,4	3,9	37
Arth 2	239	0,12	131	67	2,1	4,6	4,2
Phr 1	668	0,21	242	34	1,1	7	32,1
Phr 2	449	0,38	387	61	0,6	3,3	11,4

Las muestras Sarc 1, Sarc 2, Sarc 3 y Sarc 4 corresponden a *Sarcocornia fruticosa*, siendo las de Arth 1 y Arth 2 de *Arthronemum macrostachyum*, y por último las de Phr 1 y Phr 2 de *Phragmites australis*. La muestra de suelo correspondiente a SinV 1, no tiene vegetación, lo que es consecuente con el bajo pH y la elevada concentración de metales que crean un ambiente fitotóxico que impide el desarrollo de las plantas (García-Lorenzo et al. 2014).

Las proporciones de Zn en las partes aéreas se encuentran comprendidas entre 201 ppm y 668 ppm, siendo el valor medio 391 ppm. Las proporciones de Fe se encuentran comprendidas entre 0,12 % y 0,76 %, siendo el valor medio de 3026 ppm. El contenido de Mn de las plantas analizadas varía entre 1000 ppm y 131 ppm, siendo el valor medio de

419 ppm. Las plantas analizadas presentan unas concentraciones de Pb comprendidas entre 34 ppm y 433 ppm, siendo el valor medio de 136 ppm. Las proporciones de Cd se encuentran comprendidas entre 0,6 ppm y 5,8 ppm, siendo el valor medio de 2,5 ppm. El contenido de Cu de las plantas analizadas varía entre 3 ppm y 10 ppm, siendo el valor medio de 6 ppm. Las plantas analizadas presentan unas concentraciones de As comprendidas entre 1 ppm y 37 ppm, siendo el valor medio de 14 ppm.

En general, para estos elementos, estos suelos presentan valores por debajo del valor medio a excepción de Cu y Cd.

Tabla 5: Contenidos totales de metales pesados en raíz de planta

	[Zn] ppm	[Fe] %	[Mn] ppm	[Pb] ppm	[Cd] ppm	[Cu] ppm	[As] ppm
Sarc 1	303	0,43	211	128	1,8	7,8	6,5
Sarc 2	340	0,35	175	162	2,5	5,9	5
Sarc 3	651	0,63	491	351	5,2	13	18,3
Sarc 4	651	0,63	491	351	5,2	13	18,3
Arth 1	1923	4,08	2213	1576	3,1	17,4	102
Arth 2	198	0,43	175	6,5	0,3	5,9	1
Phr 1	198	0,99	320	6,5	0,3	9,4	70
Phr 2	198	1,44	450	6,5	0,3	9,4	65

Las proporciones de Zn en las raíces de las plantas se encuentran comprendidas entre 198 ppm y 1923 ppm, siendo el valor medio 558 ppm. Las proporciones de Fe se encuentran comprendidas entre 3523 ppm y 40828 ppm, siendo el valor medio de 11250 ppm. El contenido de Mn de las plantas analizadas varía entre 2213 ppm y 175 ppm, siendo el valor medio de 566 ppm. Las plantas analizadas presentan unas concentraciones de Pb comprendidas entre 6,51 ppm y 1576 ppm, siendo el valor medio de 324 ppm. Las proporciones de Cd se encuentran comprendidas entre 0,3 ppm y 5,2 ppm, siendo el valor medio de 2,4 ppm. El contenido de Cu de las plantas analizadas varía entre 5,9 ppm y 17,4 ppm, siendo el valor medio de 10 ppm. Las plantas analizadas presentan unas concentraciones de As comprendidas entre 1 ppm y 102 ppm, siendo el valor medio de 36 ppm.

En general, para estos elementos, estos suelos presentan valores por debajo del valor medio a excepción de Cu y Cd.

Factor de Bioconcentración

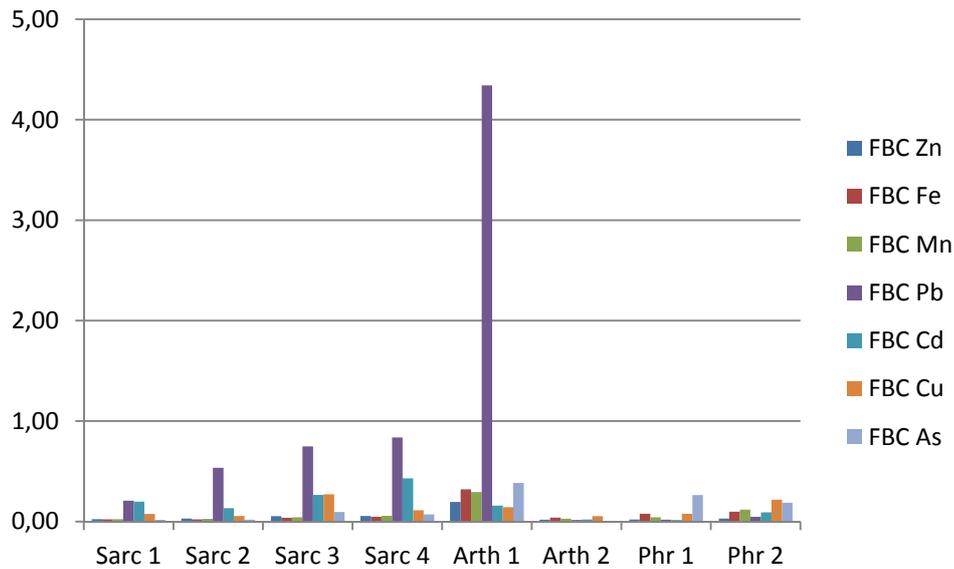


Figura 7: Resultados obtenidos para el FBC en las muestras vegetales

Según la bibliografía consultada (Mohammad Wahsha, et al., 2012) únicamente la muestra de *Arthronemum macrostachyum* recolectada en Arth 1 podría ser utilizada para la fitoestabilización de Pb dado que su factor de bioconcentración (FBC) es superior a 1.

Factor de Transferencia

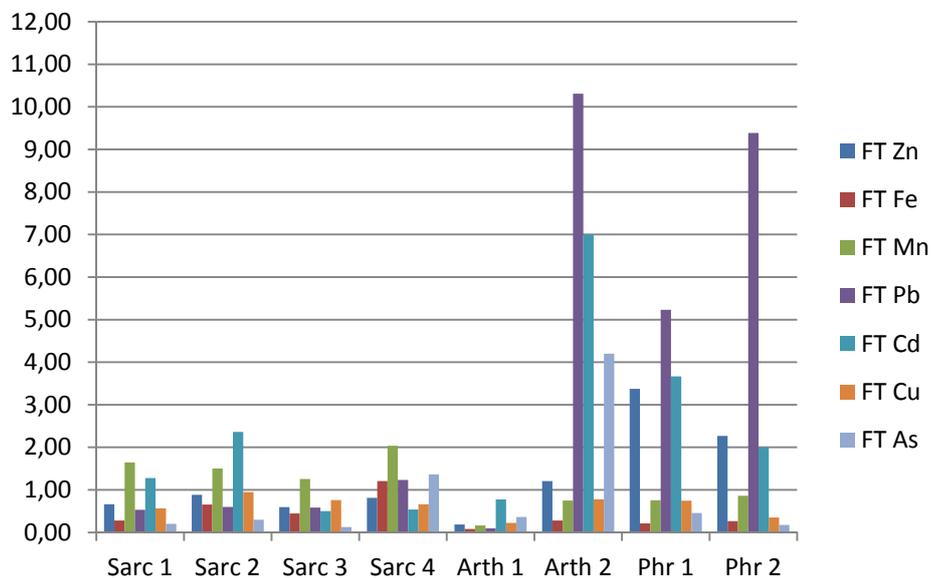


Figura 8: Resultados obtenidos para el FT en las muestras vegetales

Para el caso del factor de transferencia, encontramos muestras cuyo FT es superior a 1, lo que les permite almacenar los contaminantes en sus partes aéreas:

Para el Zn tenemos las muestras de *Arthronemum macrostachyum* (Arth 2) y *Phragmites australis* (Phr 1 y 2) y en el caso del Fe tenemos la muestra de *Sarcocornia fruticosa* de Sarc 4. Encontramos un FT superior a la unidad en Mn, muestras de *Sarcocornia fruticosa* de las Sarc 1, 2, 3 y 4, y para el Pb en las muestras de *Arthronemum macrostachyum* (Arth

2), *Phragmites australis* (Phr 1 y 2), y *Sarcocornia fruticosa* (Sarc 4). Para el Cd tenemos las muestras de *Arthronemum macrostachyum* (Arth 2), *Phragmites australis* (Phr 1 y 2), y *Sarcocornia fruticosa* (Sarc 1 y 2). Sin embargo para el Cu no se encontraron plantas que presentasen un FT mayor que 1. Finalmente para el As tenemos presentan un FT mayor que 1 las muestras de *Arthronemum macrostachyum* (Arth 2), y *Sarcocornia fruticosa* (Sarc 4).

Este último grupo de plantas presenta la problemática de que son capaces de poner en juego metales pesados dentro de las cadenas tróficas al ser ingeridas sus partes aéreas por los animales que conforman sus niveles inferiores.

Conclusiones

A partir de los estudios de campo y resultados de laboratorio podemos deducir las siguientes conclusiones:

La composición mineralógica y granulometrías de la zona de estudio presenta una gran variabilidad. Todo ello sucede por la mezcla entre el residuo existente en la bahía y los aportes solubles o particulados de CaCO_3 y sedimentos contaminados por arrastre superficial en los episodios de lluvia.

Los valores de pH son cercanos a la neutralidad, debido a un posible efecto de atenuación natural y a la atenuación indirecta; excepto los que no han visto influenciados por estos procesos.

La planta *Arthronemum macrostachyum*, podría ser utilizada para fitoestabilización de Pb, en suelos con altos contenidos en sulfatos.

Arthronemum macrostachyum es la especie vegetal que más Zn, Fe, Mn, Pb, Cd y As puede extraer del suelo. *Sarcocornia fruticosa* sería la que más Cu podría extraer.

Arthronemum macrostachyum posee una mayor capacidad para transferir Fe, Mn, Pb, Cd, Cu y As del suelo que *Phragmites australis*; y esta última tiene mayor capacidad para transferir el Zn, en un mismo suelo.

Bibliografía

- Abreu, M.M., et al., 2012. *Cistus salviifolius* a promising species for mine wastes remediation, J. Geochem. Explor. 113, 86-93.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004, Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, Geoderma 122:121-142.
- Alcoba Gómez, P. 2013. Transferencia de metales pesados suelo-plantas en suelos con influencia salina. Proyecto fin de carrera, Universidad de Murcia.
- Baker AJM, Walker PL (1990) Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. in Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects. ed Shaw AJ (CRC Press, Boca Raton, FL), pp 155-177
- Baker, A.J.M. 1981. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. J. Plant Nutr. 3(1-4):643-654.
- Bhargava, A., Carmona, F. F., Bhargava, M., Srivastava, S. 2012. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals. Journal of Environmental Management 105: 103-120.

- Bu-Olayan, A.H., Thomas, B.V., 2009. Translocation and bioaccumulation of trace metals in desert plants of Kuwait Governorates. *Research Journal of Environmental Sciences* 3 (5), 581–587.
- Carpena, R. O., Pilar Bernal, M. 2007. Claves de la fitorremediación: fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas* 16 (2): 1-3.
- Dubravka Milić, Jadranka Luković, Jordana Ninkov, Tijana Zeremski-Škorić, Lana Zorić, Jovica Vasin, Stanko Milić. 2012. Heavy metal content in halophytic plants from inland and maritime saline areas. *Central European Journal of Biology* 7(2): 307-317.
- Frers, C. 2008. El uso de plantas acuáticas para el tratamiento de aguas residuales. *Observatorio Medioambiental* vol. 11: 301-305.
- García Martínez, I. 2005. Estudio de asimilabilidad de Zn, Cd y Cu en suelos contaminados por residuos mineros. Proyecto fin de carrera, Universidad de Murcia.
- 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* 14:1753–1765.
- García-Lorenzo, M. L., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M. J., Molina-Ruiz, J. 2012. Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Journal of Geochemical Exploration* 113: 23–35.
- Gómez-Ros JM, García G, Peñas JM (2013) Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. *Ecol Eng* 57:393–402
- González M., S. 1997. Respuesta vegetal al estrés metálico. *Agricultura técnica, Chile* 57: 42-49.
- Gonzalez-Fernandez, O., Jurado-Roldan, A. M., Queralt, I. 2011a. Geochemical and Mineralogical Features of Overbank and Stream Sediments of the Beal Wadi (Cartagena-La Union Mining District, SE Spain): Relation to Former Lead–Zinc Mining Activities and Its Environmental Risk. *Water Air Soil Pollut* 215: 55–65.
- Gonzalez-Fernandez, O., Queralt, I., Manteca, J. L., Garcia, G., Carvalho, M.L. 2011b. Distribution of metals in soils and plants around mineralized zones at Cartagena-La Unión mining district (SE, Spain). *Environ Earth Sci* 63: 1227–1237.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 1991. Trace Elements in Soils and Plants, 2ed. CRC Press
- Kennish, M. J. 2012. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation* 29 (1): 78–107.
- Majid Ghaderian, S., Ghotbi Ravandi, A. A. 2012. Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on Sarcheshmeh copper mining area, Iran. *Journal of Geochemical Exploration* 123: 25–32.
- Martínez-López, S., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., Bech, J., Gómez Martínez, M. C., García-Fernandez, A. J. 2014. Screening of wild plants for use in the phytoremediation of mining-influenced soils containing arsenic in semiarid environments. *J Soils Sediments* 14:794–809.
- Martínez-Sánchez, M. J., García-Lorenzo M. L., Pérez-Sirvent, C., Bech, J. 2012. Trace element accumulation in plants from an aridic area affected by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration* 123: 8–12.
- Martínez-Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García-Lorenzo, M. L., Bech, J. 2008. Assessment of the mobility of metals in a mining-impacted coastal area (Spain, Western Mediterranean). *Journal of Geochemical Exploration* 96: 171–182.
- Navarro-Aviñó, J.P.; Aguilar Alonso, I.; López-Moya, J. R. 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Ecosistemas* 16 (2): 10-25.
- 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.

- Reeves y Baker, 2000. Metal-accumulating plants. In I. Raskin and B. D. Ensley [eds.], *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*, 193–229. John Wiley & Sons, New York, New York, USA.
- Verkleij JAC, Schat H (1990) Mechanisms of metal tolerance in higher plants. *Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects*. ed Shaw AJ (CRC Press, Boca Raton, FL), pp 179–193.
- Wahsha, M., Bini, C., Argese, E., Minello, F., Fontana, S., Wahsheh, H. 2012. Heavy metals accumulation in willows growing on Spolic Technosols from the abandoned Imperina Valley mine in Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 123: 19–24.