Transporte de metales en los sedimentos de la Rambla de la Carrasquilla y su posible afección al Mar Menor

Grupo de Investigación

Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas

Universidad Politécnica de Cartagena

Cartagena, septiembre de 2019

INDICE

1. Introducción..... 1

2. Objetivos 1

3. Material y métodos..... 2

3.1. Diseño de muestreo y toma de muestras 2

3.2. Análisis de laboratorio 3

3.3. Tratamiento de datos 4

4. Resultados y discusión 4

4.1. Propiedades fisicoquímicas y concentración de metales en los residuos mineros 4

4.2. Propiedades fisicoquímicas de los suelos de las ramblas y los suelos rizosféricos..... 11

4.3 Comportamiento de los metales totales en los suelos de la rambla y el suelo rizosférico 19

4.4 Comportamiento de los metales bioasimilables y solubles en los suelos de la rambla y en los suelos rizosféricos 33

4.5. Acumulación de metales en las principales especies de plantas 41

5. Conclusiones 48

6. Recomendaciones 49

7. Bibliografía 51

1. Introducción

La toxicidad de los metales pesados es uno de los principales problemas para el medio ambiente, esto es debido a que son persistentes y no biodegradables en la naturaleza, de igual modo tienden a bioacumularse en la fauna y flora expuesta a ellos causando problemas de toxicidad (Mani et al., 2016; Iqbal, et al., 2016). Estos metales y metaloides (Sr, Cd, As, Cu, Ag, Zn, Cr, Pb, Co, Ni, U, Th, Hg, Tl y Sb) suelen estar presentes en áreas mineras pudiendo contaminar los suelos y el agua de estas zonas (US EPA, 2000; Wong et al., 2003).

Estudios previos han demostrado que la revegetación es un requisito previo para la restauración ecológica y la recuperación de zonas mineras (Liu et al., 2014). Diversas investigaciones han mostrado que la fertilidad del suelo y la diversidad bacteriana mejora significativamente después de la restauración de la vegetación en residuos mineros (Chen et al., 2016; Li et al., 2015). La revegetación favorece la rehabilitación del ecosistema degradado, mejora la estructura y fertilidad del suelo, promueve la recuperación de comunidades microbianas y animales en las áreas afectadas y, en última instancia, facilita la recuperación y rehabilitación de la estructura y función de todo el ecosistema (Zhao et al., 2015).

La remediación de grandes volúmenes de suelos contaminados utilizando tecnologías fisicoquímicas convencionales es muy costosa y en algunas ocasiones inviable técnicamente (Golubev et al., 2011). Sin embargo, mediante el uso de plantas autóctonas, que exhiben tolerancia innata a esta contaminación mediante diferentes mecanismos, se impide la transferencia de estos contaminantes al suelo y agua (Chamba et al., 2016). Además, el uso de especies autóctonas no perturba el ecosistema y favorece la colonización espontánea de las zonas a restaurar (Rascio y Navari-Izzo, 2011).

2. Objetivos

El objetivo principal de esta propuesta es la evaluación del contenido en metales de los sedimentos presentes en la rambla de la Carrasquilla y su posible transporte hasta el Mar Menor.

Como objetivos específicos se plantean:

- Diseño de muestreo y toma de muestras de residuo minero, suelo y plantas tanto en los depósitos mineros que configuran la cabecera de la rambla como en todo su cauce hasta el Mar Menor.
- Caracterización geoquímica de los residuos, suelos y plantas muestreadas.
- Distribución espacial de las propiedades geoquímicas analizadas en el cauce de la rambla.
- Cálculo de los factores de bioacumulación y translocación de la vegetación para conocer el comportamiento de la vegetación para su futuro uso en la fitorremediación.

3. Material y métodos

3.1. Diseño de muestreo y toma de muestras

La zona de estudio incluye toda la rambla de la Carrasquilla donde se tomaron tanto muestras de residuos mineros, como de suelos y plantas.

Residuos mineros

En la cabecera de la Rambla del de la Carrasquilla se encuentra un depósito de residuos mineros de grandes dimensiones (Fig. 1), donde se diseñó una malla de muestreo donde se tomaron 5 muestras.

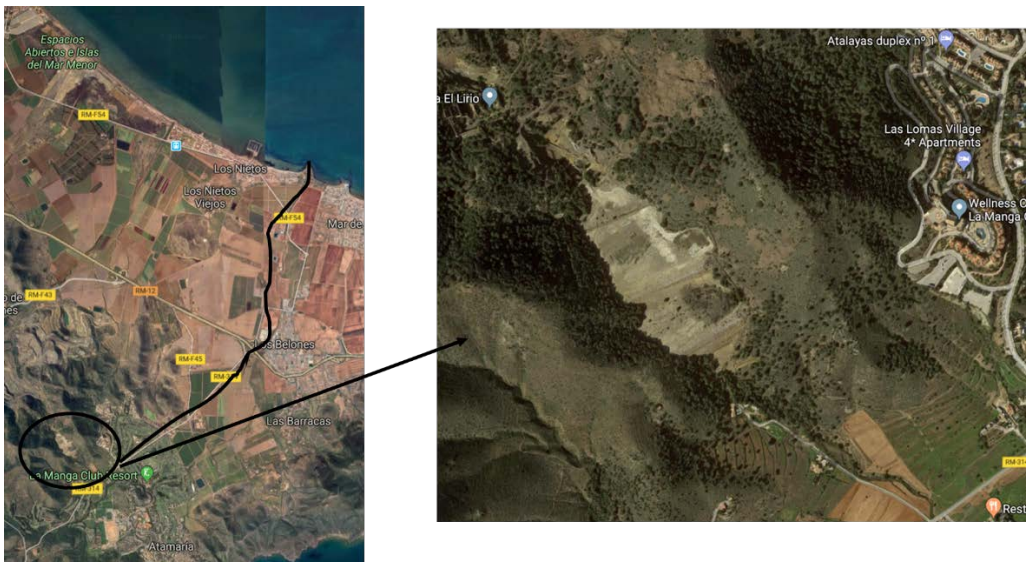


Figura 1. Rambla de la Carrasquilla y depósito de residuos mineros

Suelos de la rambla, planta y suelo rizosférico

Siguiendo el curso de la rambla desde la cabecera hasta la desembocadura en el Mar Menor se ha tomado 1 muestra compuesta por tres submuestras de suelo cada 250 metros (Fig. 2), lo que supone un total de 20 puntos de muestreo. Sin embargo, debido a que la rambla de la Carrasquilla es atravesada por los campos de golf del complejo “La Manga Club” no se ha podido tomar muestra de suelo en los puntos 7 y 8. Asociado a cada uno de los puntos de muestreo, se tomaron muestras de planta y del suelo rizosférico asociada a cada planta. Por el mismo motivo que con el suelo de la rambla, no se pudieron tomar muestras de planta y suelo rizosférico en los puntos 7 y 8. Tampoco se tomaron muestras de este tipo en los puntos 3 y 4 por la falta de vegetación en el cauce.

En los mismos puntos de muestreo de suelo, se seleccionaron las especies de plantas mayoritarias y se muestrearon 3 ejemplares de cada una para crear una muestra compuesta, incluyendo tanto parte aérea como subterránea, así como suelo rizosférico. Las plantas se dividieron en raíz y parte aérea para su análisis independiente.



Figura 2. Puntos de muestreo de suelo a lo largo del cauce de rambla de la Carrasquilla

3.2. Análisis de laboratorio

Para las muestras de residuos, suelos y suelo rizosférico se analizaron:

- pH
- Conductividad eléctrica
- Aniones (cloruros, sulfatos) y cationes (Ca, Mg, Na)
- Carbono inorgánico
- Carbono orgánico
- Nitrógeno total
- Análisis granulométrico
- Metales totales (Pb, Cu, Zn, Cd, As, Mn, Fe, Cr y Ni)
- Metales biodisponibles (Pb, Cu, Zn, Cd, As, Mn, Fe, Cr y Ni)
- Metales solubles (Pb, Cu, Zn, Cd, As, Mn, Fe, Cr y Ni)

Para las muestras de planta, tanto en la parte radicular (raíz) como aérea (tallo y hojas) se analizaron:

- Metales (Pb, Cu, Zn, Cd, As, Mn, Fe, Cr y Ni)

3.3. Tratamiento de datos

Se ha determinado el factor de bioacumulación (BAF) y el factor de translocación (TF) para cada una de las especies estudiadas, donde se ha identificado la más adecuada para las tareas de rehabilitación de los depósitos mineros y de la rambla.

Se han realizado mapas de distribución espacial de las propiedades geoquímicas analizadas para identificar aquellas zonas más afectadas y donde sería prioritario actuar en las acciones de rehabilitación de la rambla. Para ello se ha utilizado el software QGis, utilizando como método de interpolación la inversa de la distancia al vecino más próximo (IDW). Además, se comparará la concentración de los metales con sus niveles de fondo y niveles genéricos de referencia (zona 3a, grupo 3) (Martínez y Pérez-Sirvent, 2007).

4. Resultados y discusión

4.1. Propiedades fisicoquímicas y concentración de metales en los residuos mineros

Los residuos mineros muestreados en los depósitos mineros de la cuenca vertiente a la rambla de la Carrasquilla presentan pH alcalino y elevada salinidad, producto de las sales metálicas asociadas a este tipo de residuos.

En cuanto a la granulometría, los materiales que conforman los residuos presentan mayor abundancia de partículas gruesas (50-2000 µm), con una textura similar a la de los suelos arenosos.

El contenido medio en carbono orgánico (2,07%) en los residuos mineros es similar al contenido de carbono promedio de los suelos de la Sierra Minera. Sin embargo, el contenido en carbono inorgánico es bajo, al igual que el contenido en nitrógeno (Fig.4). Estas características no permiten el establecimiento a largo plazo de vegetación en los depósitos, a pesar de la neutralidad de sus materiales.

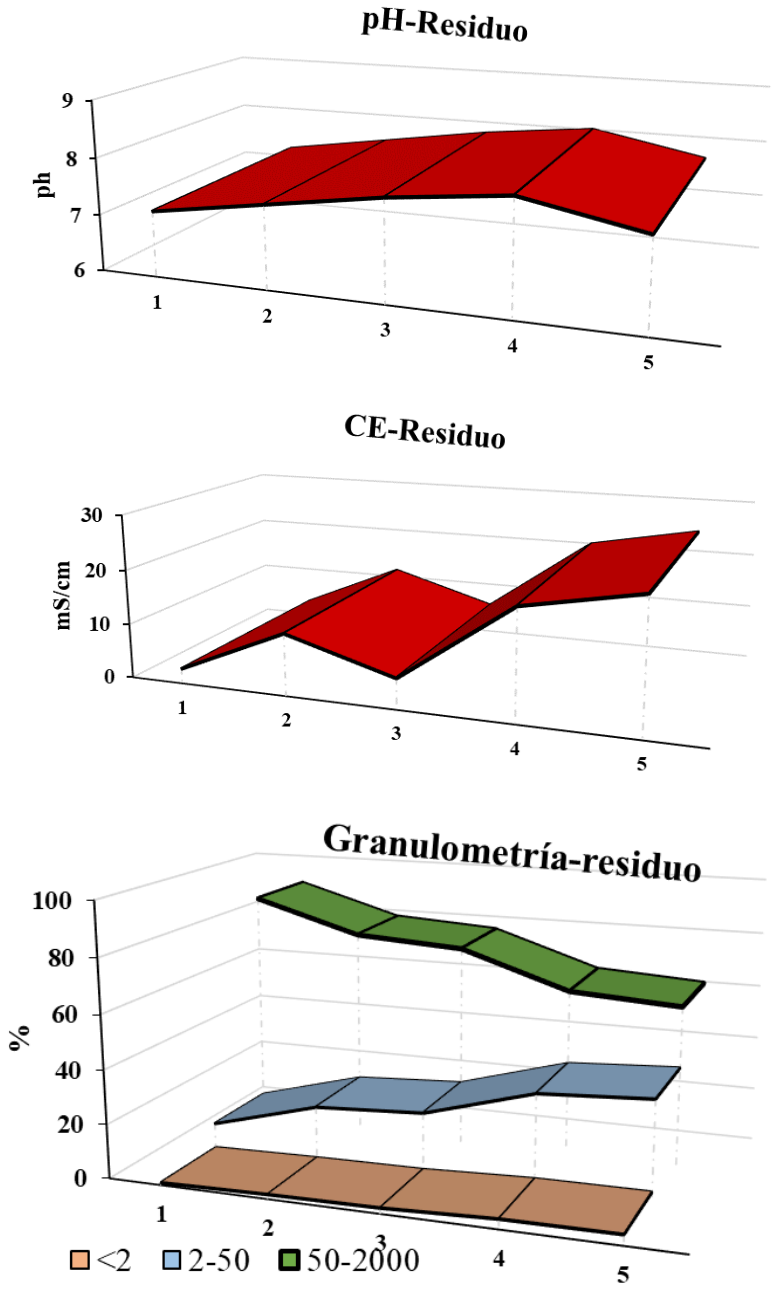


Figura 3. pH, CE y granulometría de los residuos mineros

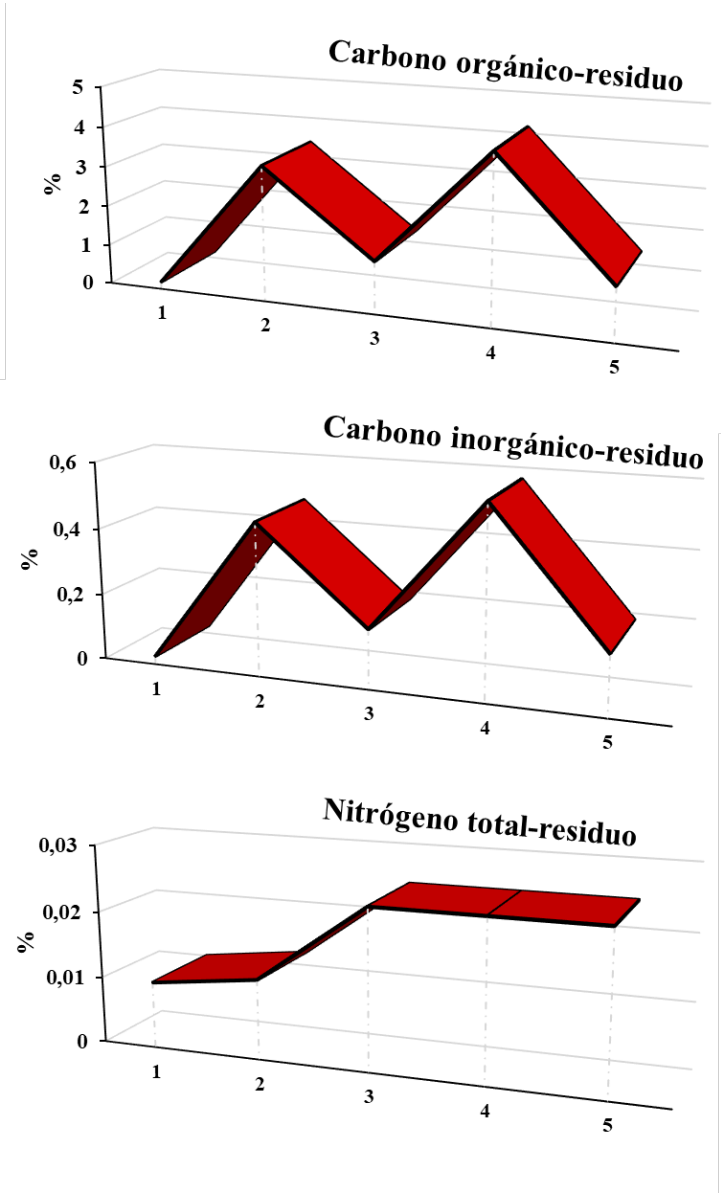


Figura 4. Porcentaje de carbono y nitrógeno en los residuos mineros

En cuanto a los aniones presentes en los residuos mineros (Fig.5) el anión predominante es el sulfato, producto de la alteración química del propio residuo debido a los procesos de oxidación de los sulfuros contenidos en los mismos, principalmente sulfuros de plomo, zinc y hierro. Además, se observa una elevada concentración de calcio y magnesio procedentes probablemente de los suelos/rocas de la zona, que se mezclaron o formaban parte de las menas usadas en los procesos de extracción del mineral.

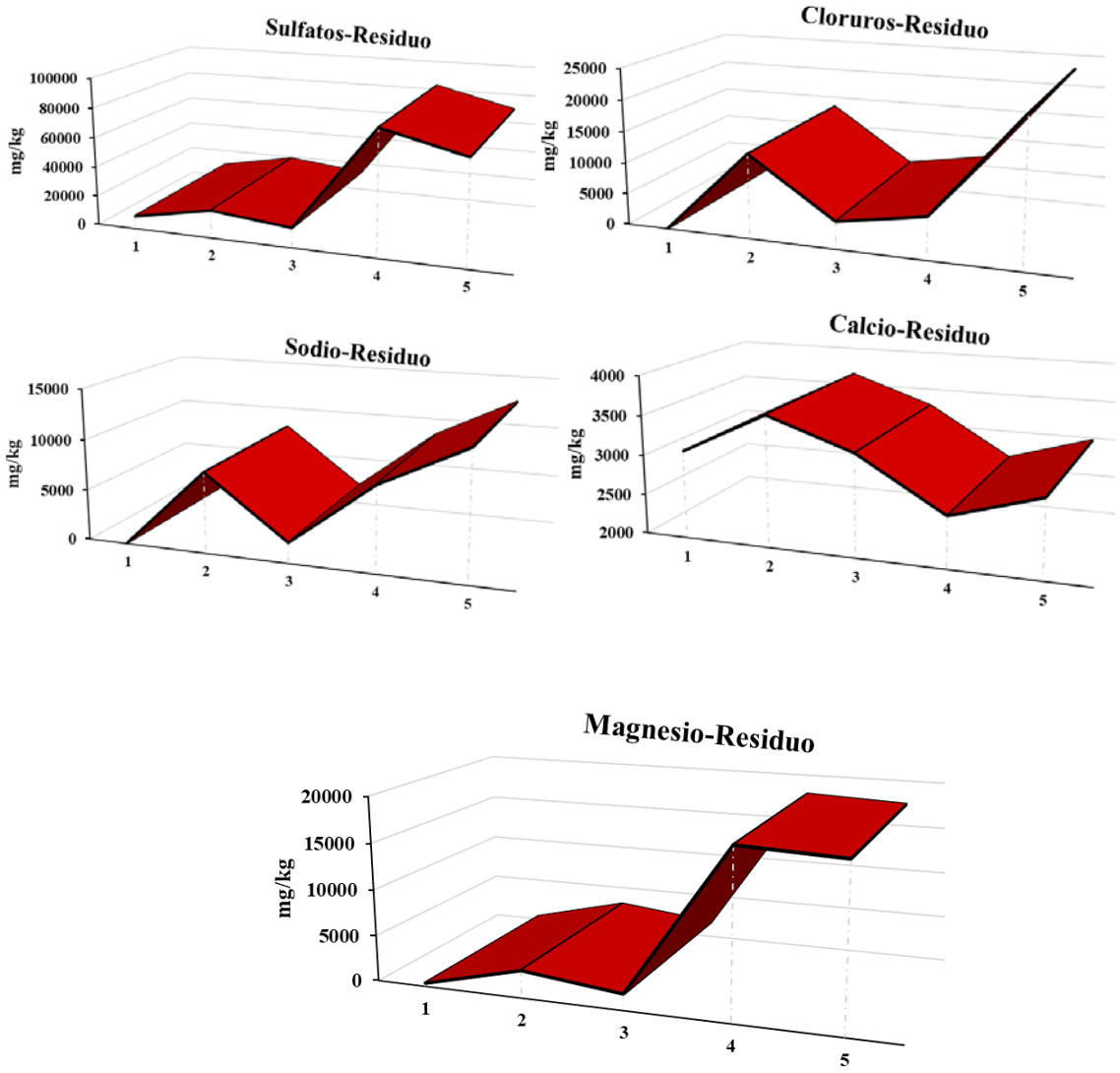


Figura 5. Contenido en aniones y cationes solubles en los residuos mineros

El contenido en metales en los residuos mineros es muy heterogéneo debido a la propia naturaleza de los mismos, los cuales se generaban a partir de distintos tipos de menas y, dependiendo de factores económicos, se extraían distintos metales lo que implicaba concentraciones variables de metales no aprovechables. De forma general, la concentración de los metales de los residuos mineros es muy elevada, superando el NGR para Cu, As, Cd, Pb y Zn. La concentración de los metales en estas muestras decrece en el orden: Fe>> Zn>Mn>Pb>As>Cu>Cd>Ni>Cr (Fig.6).

La distribución de los metales biodisponibles y solubles en los residuos mineros es muy similar para todos los metales. En general, se observan elevadas concentraciones de Cd, Zn y Pb biodisponibles (Fig.7). Si comparamos la concentración promedio de metales biodisponibles con la concentración promedio de metales totales observamos como los metales que se encuentran

más biodisponibles son Cd, Pb y Zn, representando la fracción biodisponible el 14%, 5% y 3% respectivamente. A pesar de las altas concentraciones la biodisponibilidad es baja para tanto para Cd, Pb y Zn como para el resto de metales que presentan porcentajes de biodisponibilidad próximos a cero. En el caso de la fracción soluble de los metales de los residuos, observamos que todos los metales presentan porcentajes muy próximos a cero respecto de su concentración media total, por lo que los riesgos derivados del transporte de metales disueltos en agua desde este deposito es bajo. Si bien, esto no implica que no se esté produciendo un arrastre de partículas cargadas de metales hacia zonas colindantes.

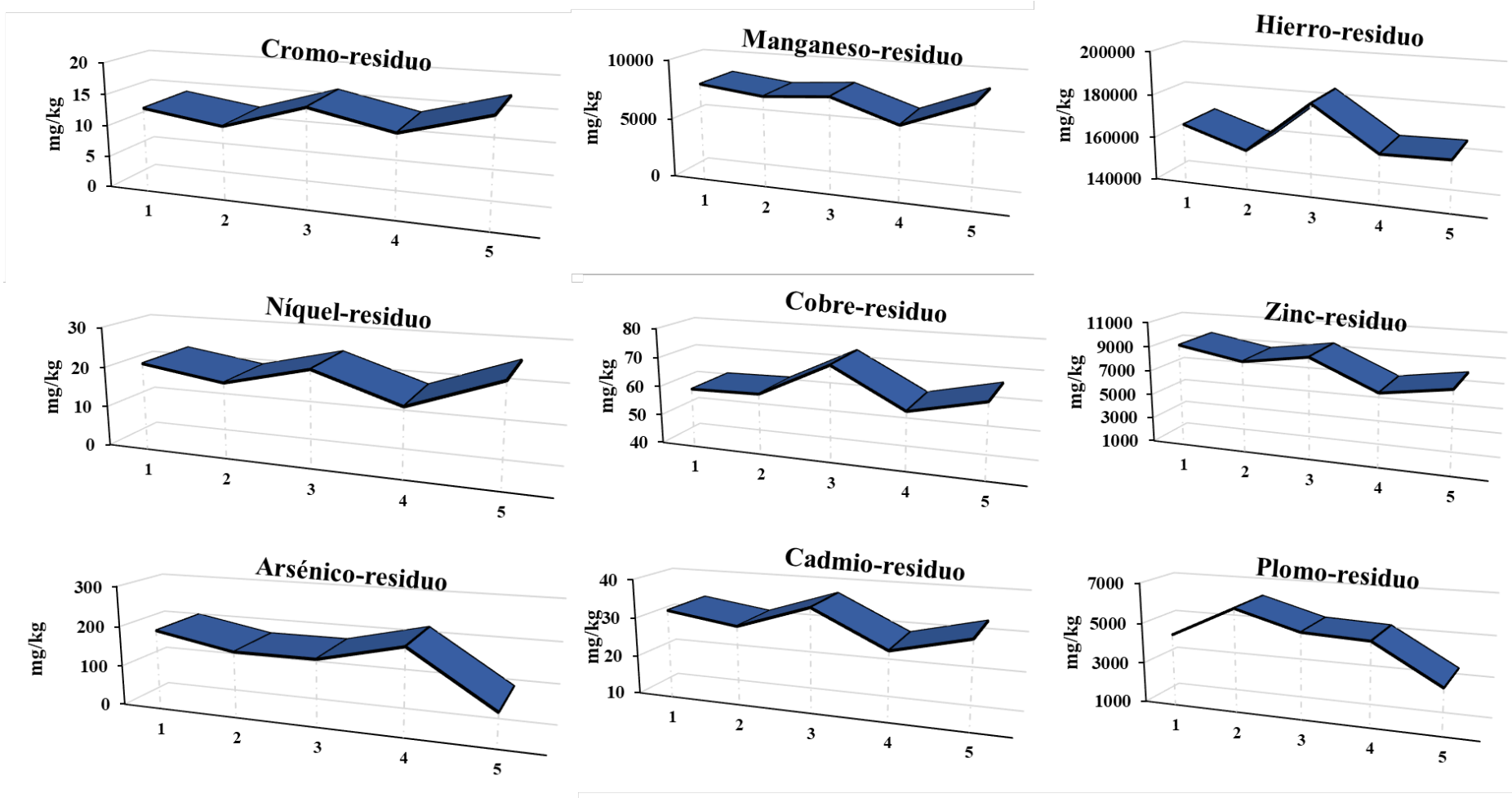


Figura 6. Contenido en metales totales en los residuos mineros

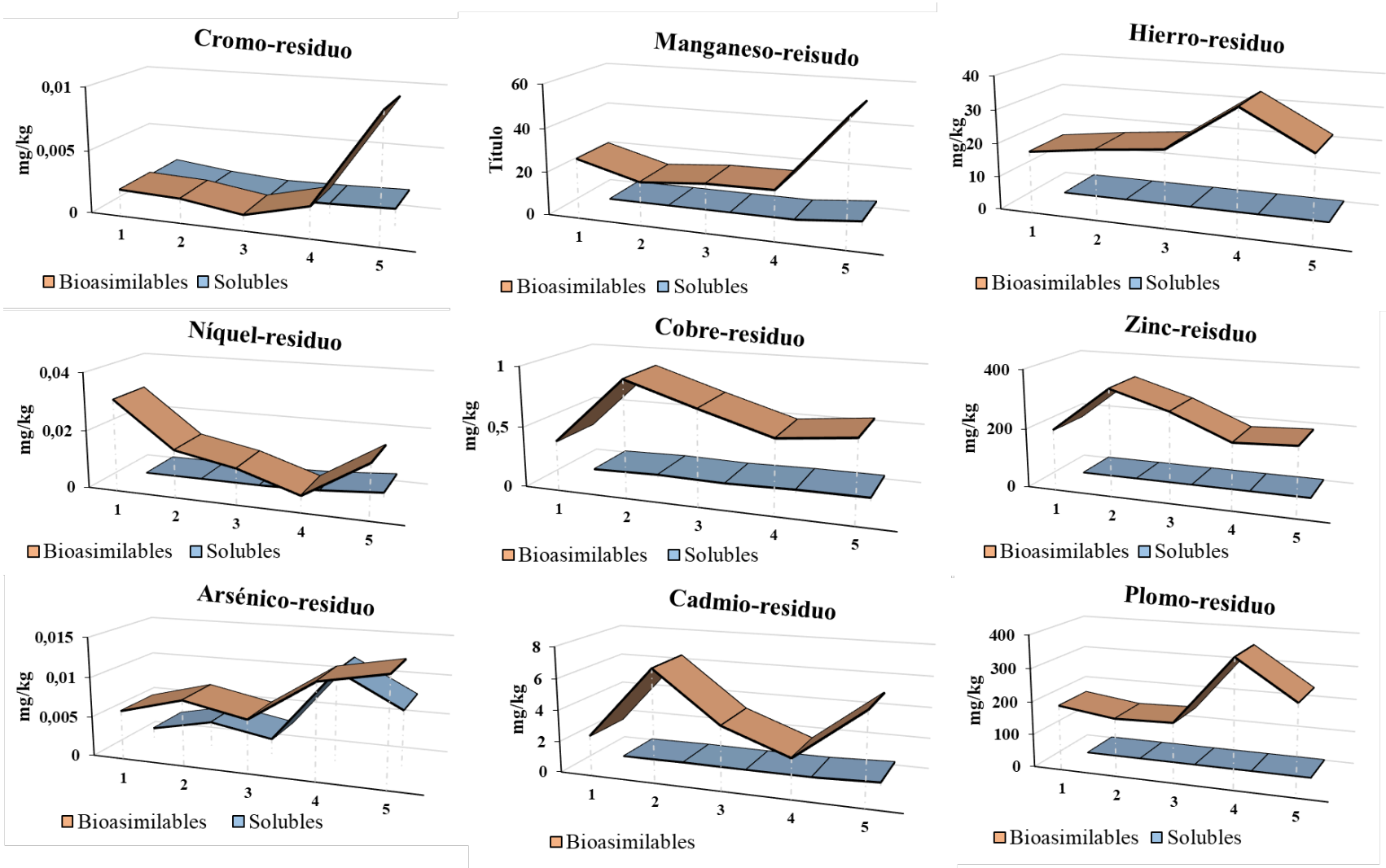


Figura 7. Contenido en metales biodisponibles y solubles en los residuos mineros

4.2. Propiedades fisicoquímicas de los suelos de las ramblas y los suelos rizosféricos

Los suelos de la rambla de La Carrasquilla presentan pH alcalino a lo largo de todo el cauce de la rambla, sin que se aprecien diferencias significativas de pH entre el suelo rizosférico y no rizosférico de la rambla (Fig.8, 9).

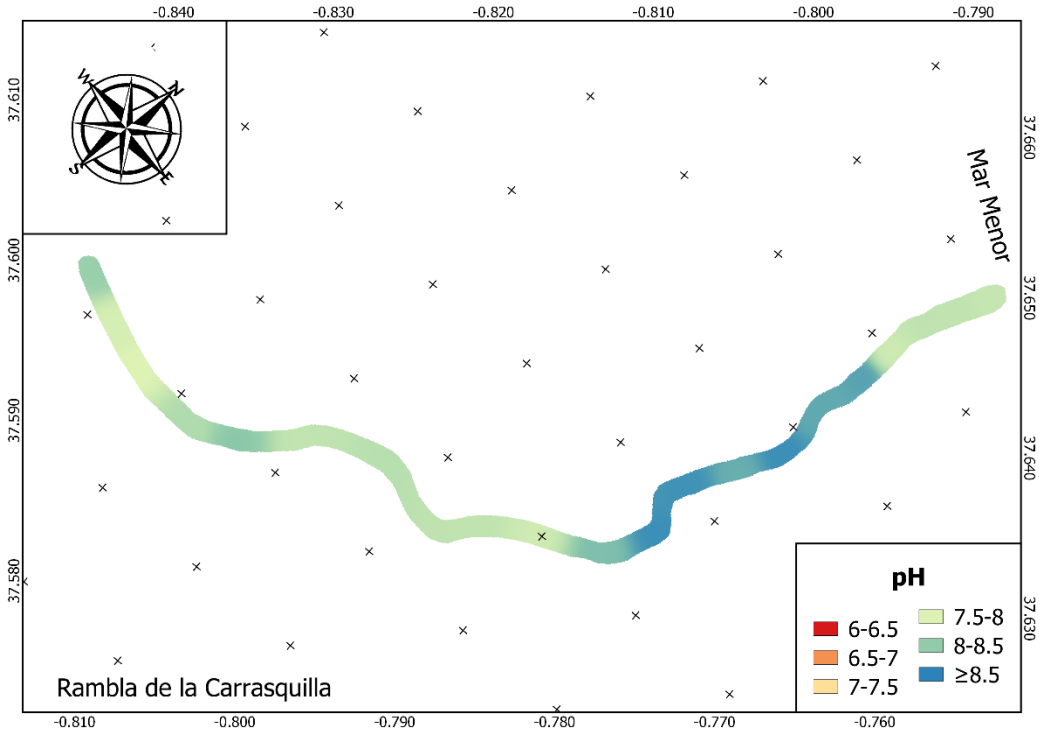


Figura 8. Distribución del pH del suelo a lo largo del cauce de la rambla

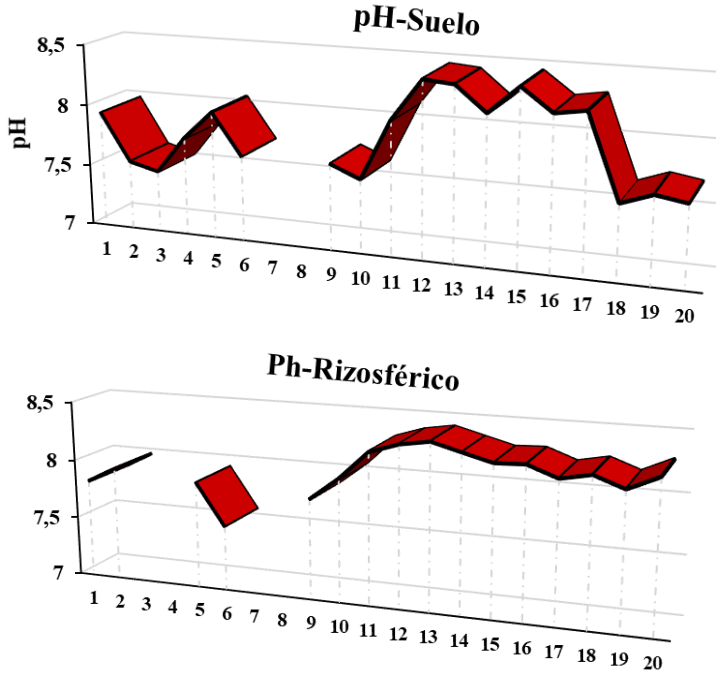


Figura 9. pH del suelo de la rambla (arriba) y del suelo rizosférico (abajo)

Respecto a la salinidad, los suelos de los primeros puntos del tramo alto de la rambla y hacia el final de la misma presentan valores muy altos de conductividad eléctrica (CE) lo que cataloga estos suelos como salinos. El resto de los suelos del tramo medio y bajo presentan una conductividad muy baja por lo que se consideran no salinos (Fig.10, 11). Estas diferencias de salinidad se deben, en el caso de los suelos de la cabecera a la influencia de las sales metálicas procedentes del depósito minero, y en el caso del tramo final de la rambla a la influencia de mar.

En cuanto al suelo rizosférico la salinidad sigue una distribución similar a lo largo del cauce, aunque existe una diferencia significativa en cuanto a los valores de conductividad siendo ésta muy inferior en el suelo rizosférico, lo que ha permitido el establecimiento de vegetación.

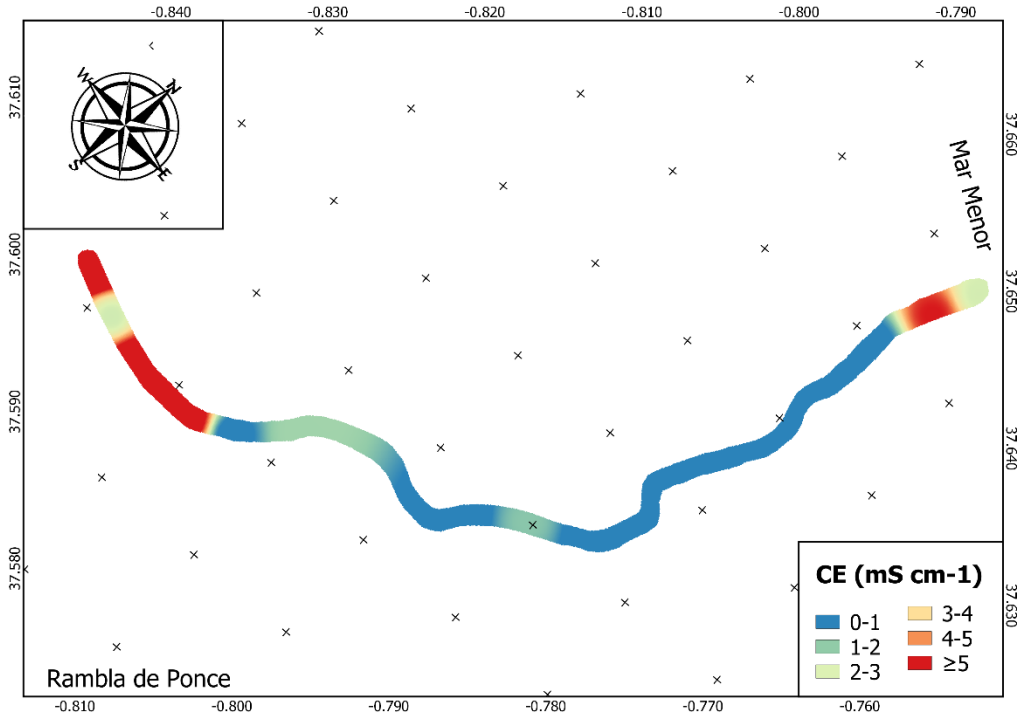


Figura 10. Distribución del pH del suelo a lo largo del cauce de la rambla

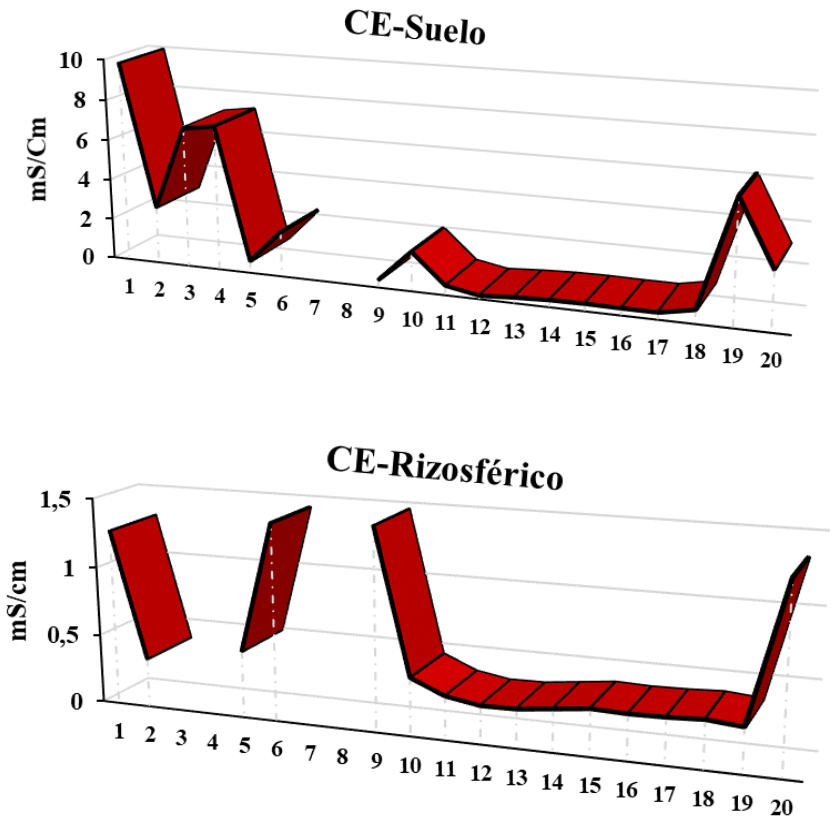


Figura 11. CE del suelo de la rambla (arriba) y del suelo rizosférico (abajo)

La granulometría de los suelos de la rambla indica un predominio de partículas de grano grueso, sobre todo en la cabecera de la rambla (Fig. 12). Esto se puede deber al arrastre de partículas mas finas en las avenidas típicas de este tipo de cauces, que son finalmente depositadas en el mar, o bien puede deberse a que no se esté produciendo un aporte de materiales finos desde la cabecera de la rambla. Es por ello también que se observa un incremento en el porcentaje de partículas de tamaño más fino hacia los tramos finales de la rambla. La granulometría del suelo rizosférico presenta una distribución muy similar a la del suelo de la rambla, no apreciándose diferencias significativas entre ambos tipos de suelo.

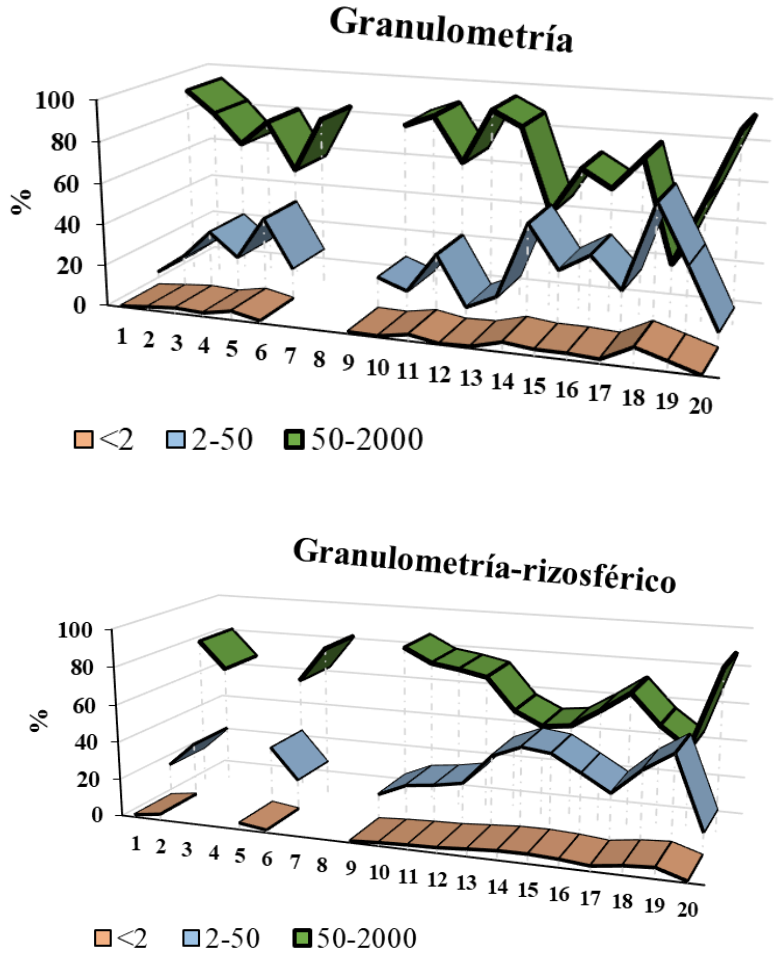


Figura 12. Granulometría del suelo de la rambla (arriba) y del suelo rizosférico (abajo)

El contenido en carbono orgánico de los suelos de la rambla es alto, sobre todo en los puntos finales de la rambla, sin embargo, el contenido en carbono inorgánico es mas bien bajo, aunque se ve incrementado su contenido hacia los puntos finales del cauce, siguiendo un patrón similar al del carbono orgánico (Fig.13). El contenido total en nitrógeno de los suelos de la rambla en general es bajo a lo largo de todo el cauce.

El contenido en carbono, tanto orgánico como inorgánico, y en nitrógeno de los suelos rizosféricos muestreados presentan un patrón de distribución y concentraciones muy similares a los de los suelos no rizosféricos (suelos de la rambla).

La mayor concentración de aniones y cationes se observa en la cabecera la rambla, siendo el sulfuro el anión predominante (Fig.14). La procedencia de estos aniones en la cabecera de la rambla parece estar ligada a los residuos mineros próximos. La concentración de aniones disminuye drásticamente a lo largo de todo el cauce medio y bajo de la rambla.

Los cationes sodio, calcio y magnesio presentan concentraciones similares en los primeros puntos de la cabecera para luego descender a lo largo de todo el cauce y volver a aumentar ligeramente en la desembocadura.

Respecto al suelo rizosférico no se observan diferencias significativas en la distribución de los aniones y cationes respecto del suelo de la rambla (no rizosférico), sin embargo, las concentraciones de estos elementos en los puntos de la cabecera si son significativamente inferiores en el suelo rizosférico; hecho relacionado con las diferencias significativa en salinidad de los suelos rizosféricos.

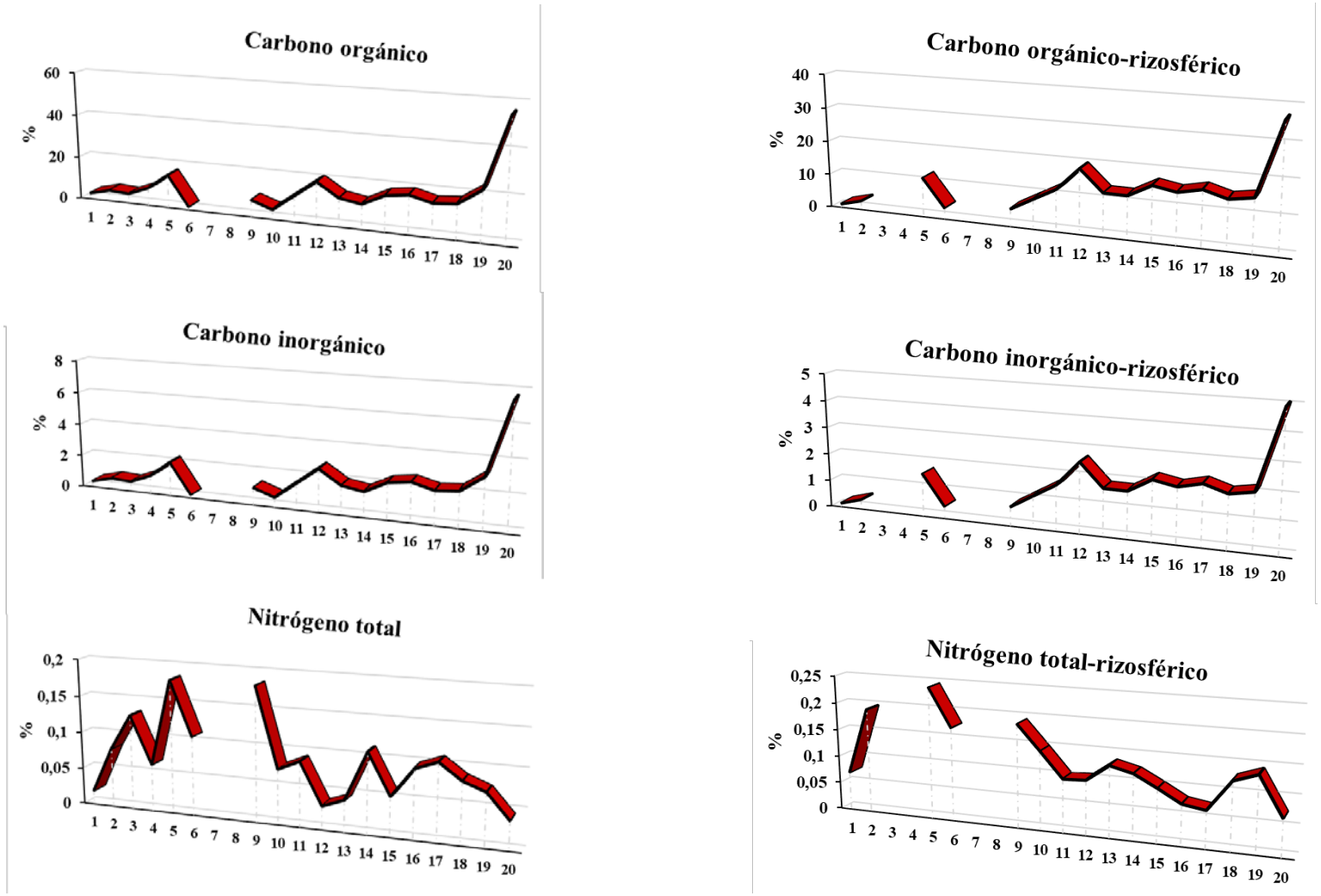
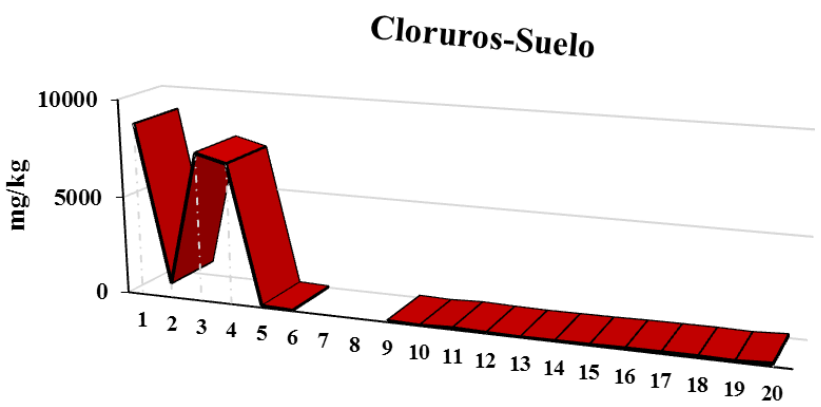
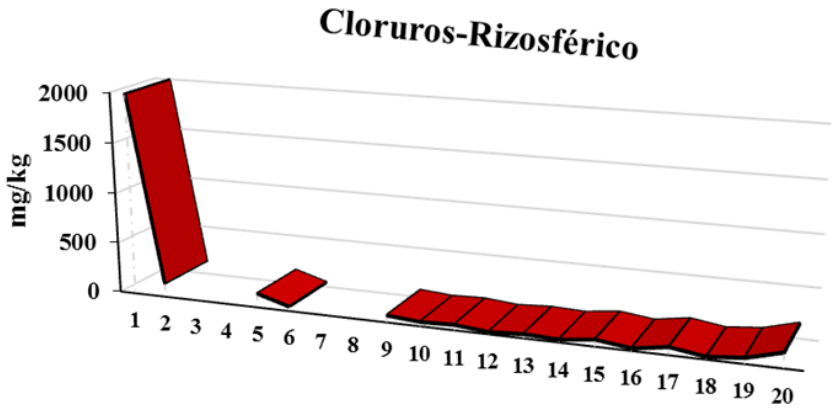
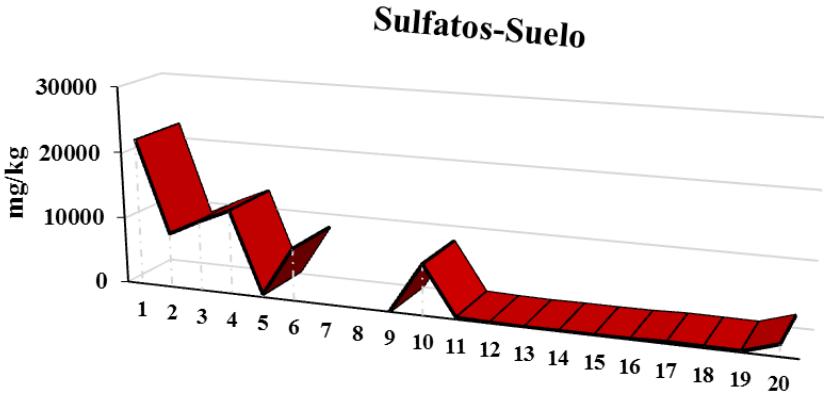
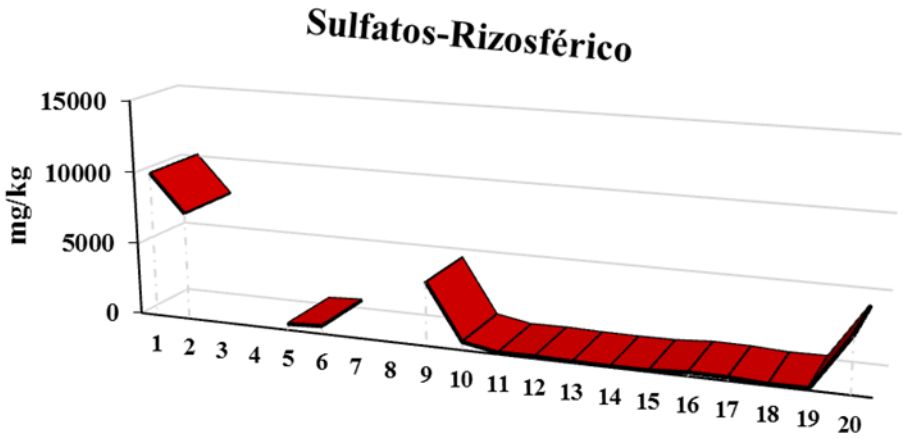


Figura 13. Porcentaje de carbono y nitrógeno del suelo de la rambla (izqda.) y del suelo rizosférico (dcha.)


Cloruros-Suelo
mg/kg
10000
5000
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20


Cloruros-Rizosférico
mg/kg
2000
1500
1000
500
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20


Sulfatos-Suelo
mg/kg
30000
20000
10000
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20


Sulfatos-Rizosférico
mg/kg
15000
10000
5000
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

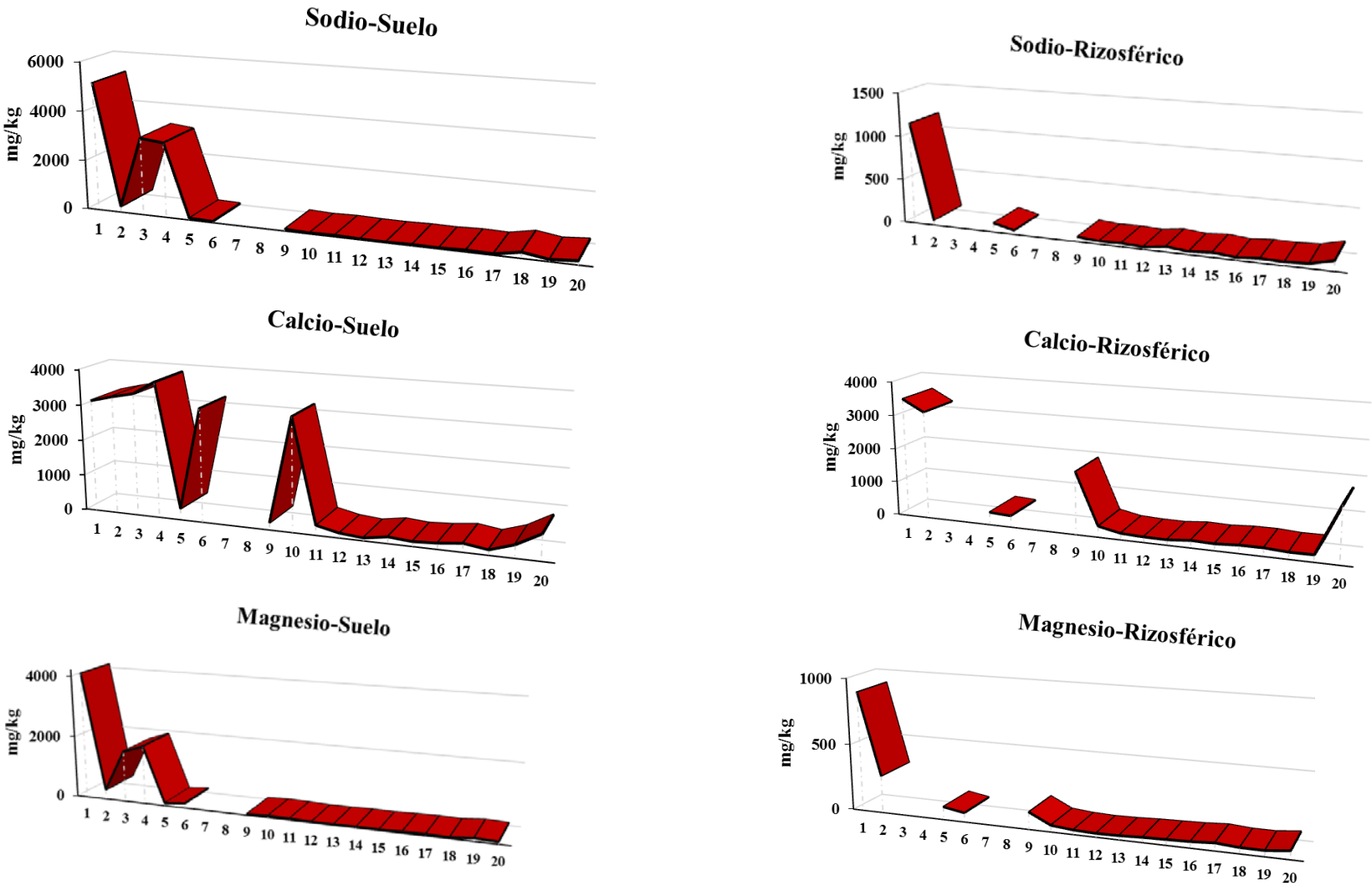


Figura 14. Contenido en aniones y cationes solubles del suelo de la rambla (izqda.) y del suelo rizosférico (dcha.)

4.3. Comportamiento de los metales totales en los suelos de la rambla y el suelo rizosférico

➢ Cromo

La concentración de cromo se sitúa por debajo del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (114 mg kg^{-1}) en todo el cauce de la rambla, notándose una mayor acumulación de Cr en los tramos medio y alto (Fig.15). Sin embargo, esta acumulación parece tener un origen natural en los propios suelos de la rambla, ya que los valores de Cr no superan el nivel de fondo para los suelos de la zona (40,4 mg kg^{-1}) (Martínez y Pérez-Sirvent, 2007).

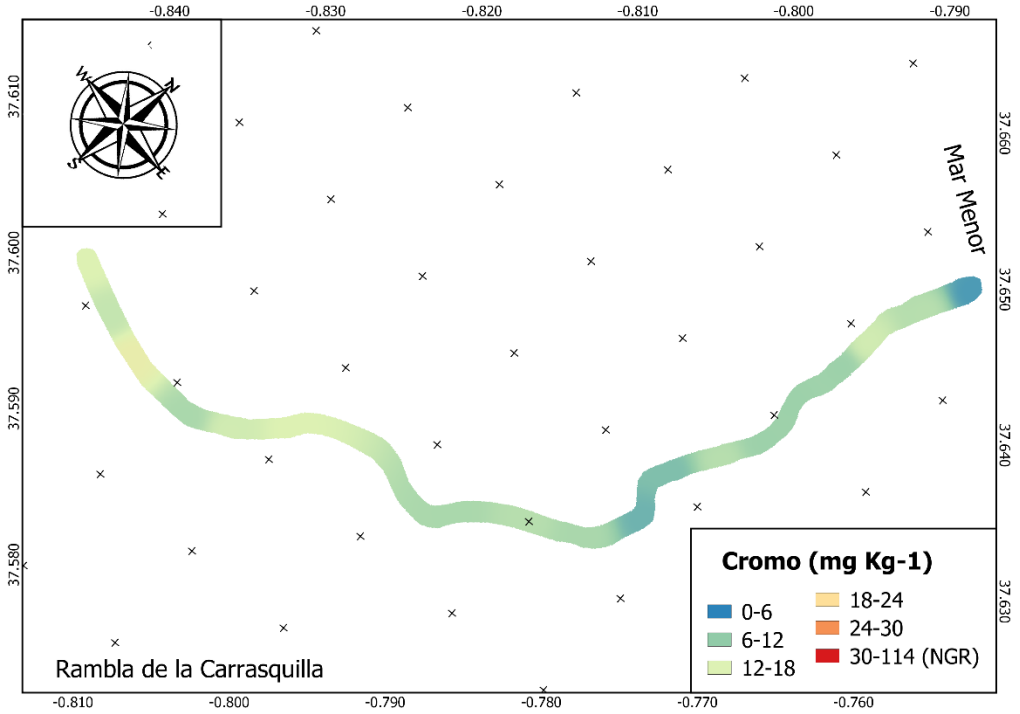


Figura 15. Distribución espacial del Cr en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Cr en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 16), ésta mantiene una tendencia y concentración similar a la del suelo de la rambla. En cualquier caso, la concentración de Cr en el suelo rizosférico es ligeramente superior en algunos puntos de la rambla, aunque no se han observado diferencias significativas entre ambos tipos de suelo. Esto indica que el Cr no está actuando como factor limitante del crecimiento de la vegetación.

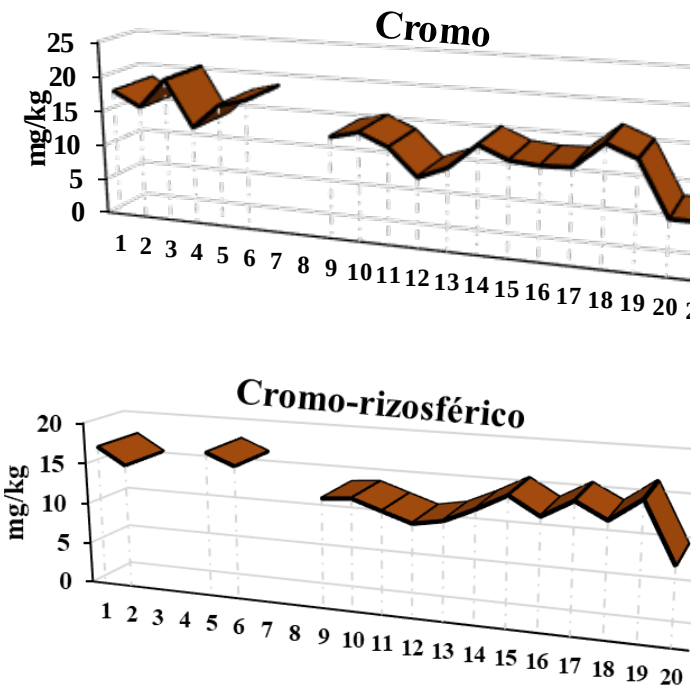


Figura 16. Concentración de Cr en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Manganeso**

La concentración de manganeso oscila ente 8723 mg kg^{-1} en la cabecera de la rambla hasta los 900-1300 mg kg^{-1} en los tramos finales. No existe nivel de fondo ni de referencia para el Mn en los suelos de la Región de Murcia, si bien por su distribución a lo largo del cauce (Fig.17) parece que su origen en cabecera es diferente al del resto del cauce. El origen del Mn en cabecera puede deberse a una mayor acumulación de menas metálicas procedentes de los depósitos de la cabecera, ya que las concentraciones de este elemento en los residuos mineros y el suelo muestreados son similares. El Mn suele ir ligado los óxidos de hierro en la naturaleza, de ahí que su distribución en el cauce sea similar a la de este elemento. Es probable que los suelos a partir de los que se originaron las menas metálicas tuvieran una alta concentración en óxidos de hierro y manganeso y que por acción erosiva se hayan visto trasladados a la rambla en episodios de lluvia torrencial.

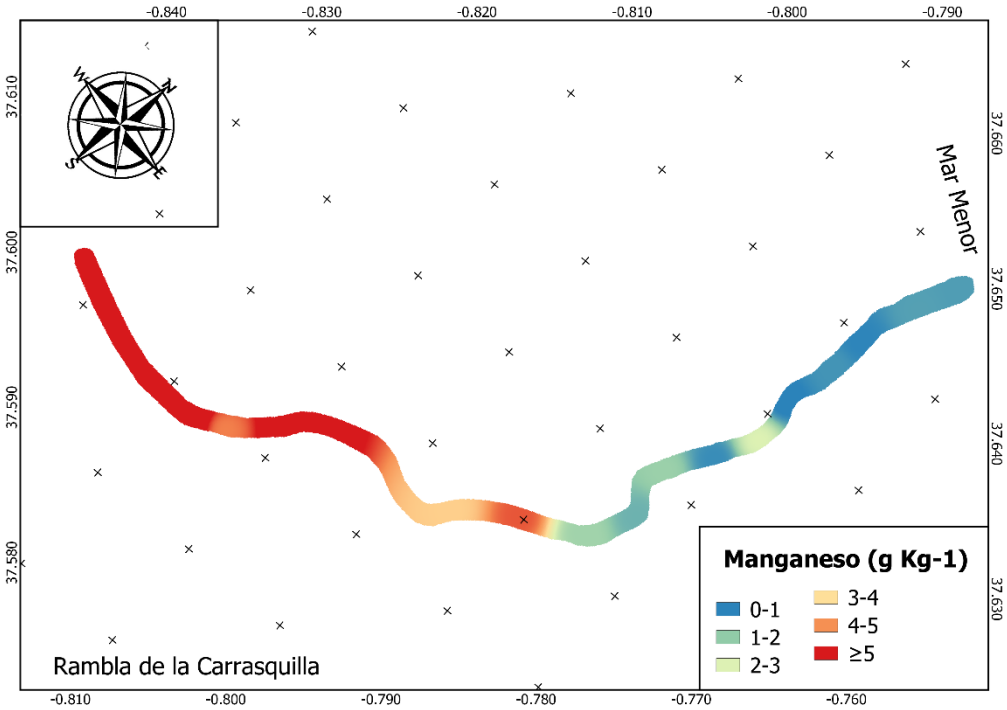
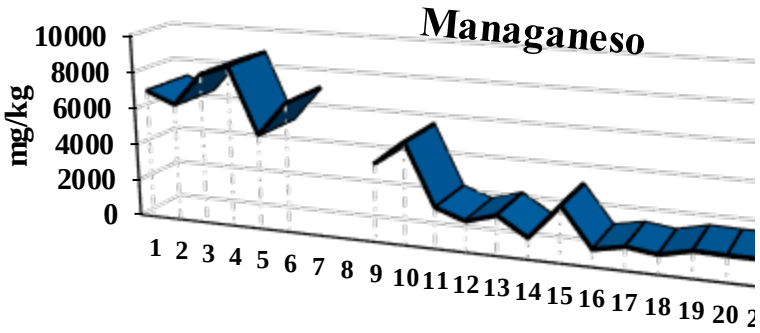


Figura 17. Distribución espacial del Mn en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Mn en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 18), ésta mantiene una distribución similar a la del suelo de la rambla, aunque la concentración en el suelo rizosférico en los tramos medio y bajo es menor. Aun así, no se han establecido diferencias significativas entre ambos tipos de suelo, lo que indica que el Mn no está actuando como factor limitante del crecimiento de la vegetación.



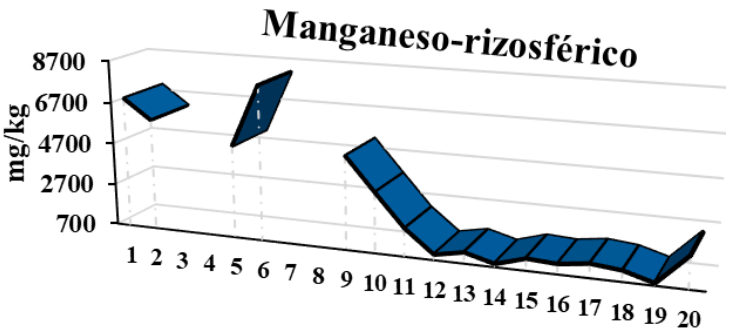


Figura 18. Concentración de Mn en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

➢ **Hierro**

La concentración de hierro oscila ente los 142600 mg kg^{-1} en la cabecera, hasta los 11000-13600 mg kg^{-1} del tramo final. Las zonas de mayor concentración de hierro son los primeros tramos de la cabecera, seguidos de los primeros puntos del tamo medio (Fig.19). No existe nivel de fondo ni de referencia para el Fe en los suelos de la Región de Murcia, aunque es sabido que los suelos de esta vertiente de las Sierras de Cartagena son per se ricos en hierro.

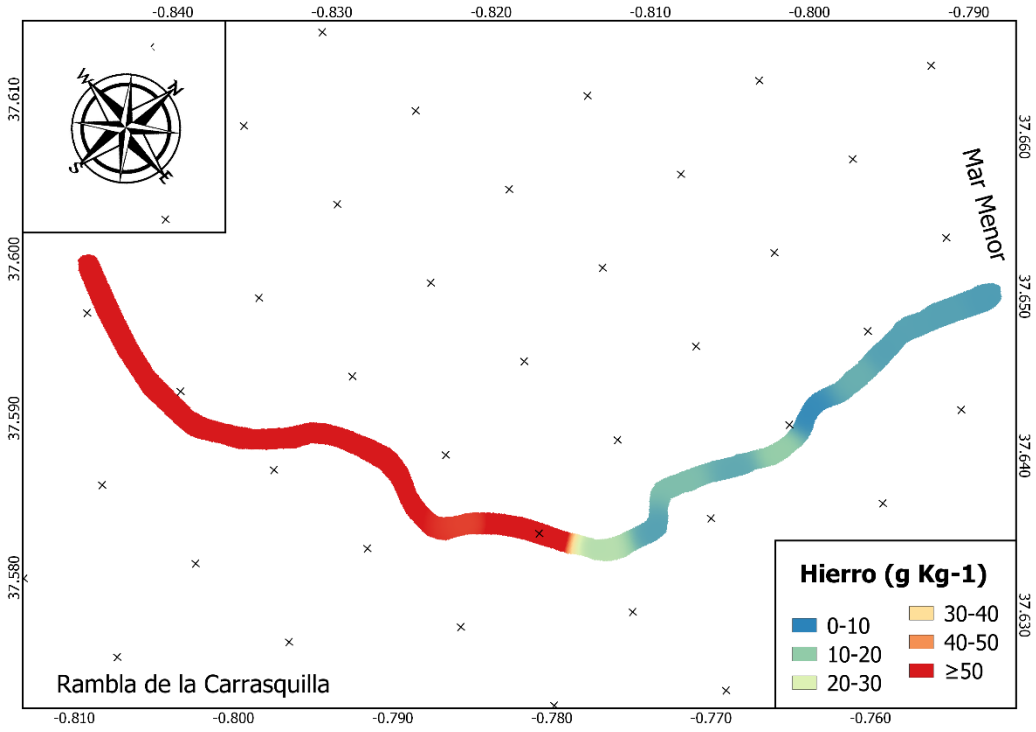


Figura 19. Distribución espacial del Fe en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Fe en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 20), ésta presenta una distribución similar a la mostrada por el suelo de la rambla (no rizosférico), por lo que no se han observado diferencias significativas entre ambos tipos de suelo, lo que indica que el Fe no está actuando como factor limitante del crecimiento de la vegetación.

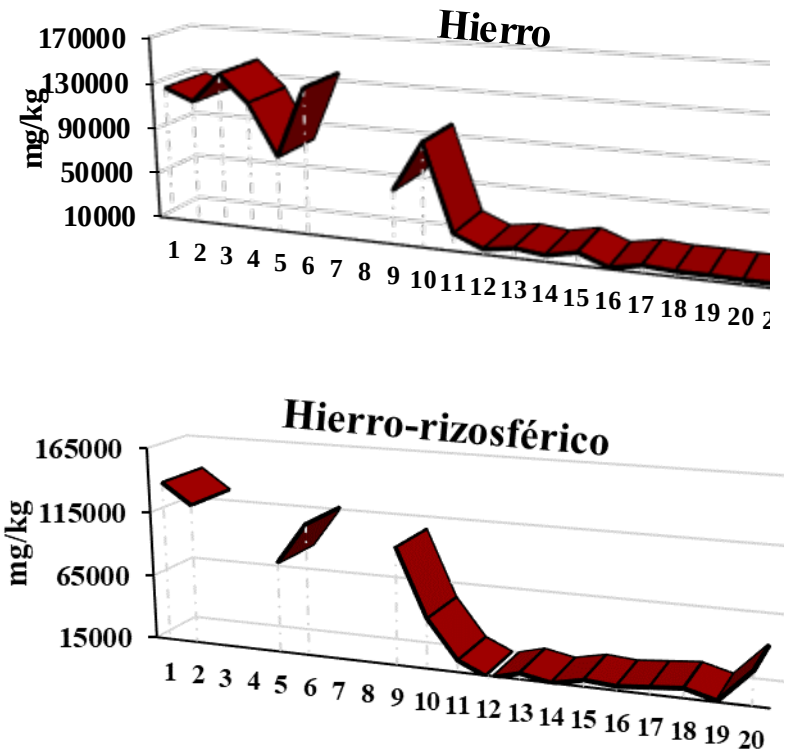


Figura 20. Concentración de Fe en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Níquel**

La concentración de níquel se sitúa por debajo del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (57 mg kg^{-1}) en todo el cauce de la rambla, notándose una mayor acumulación de Ni en los tramos medio y alto de la rambla (Fig.21). Sin embargo, esta acumulación en cabecera parece tener un origen natural en los propios suelos de la rambla, ya que los valores de Ni se sitúan próximos al nivel de fondo para los suelos naturales de la zona (20,8 mg kg^{-1}) (Martínez y Pérez-Sirvent, 2007).

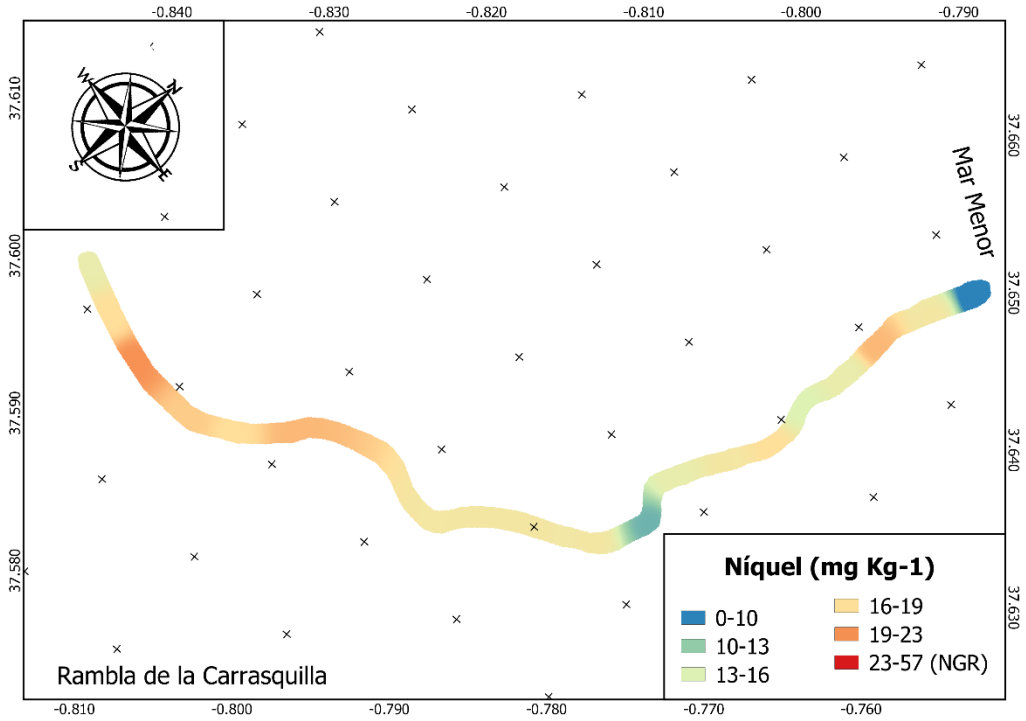


Figura 21. Distribución espacial del Ni en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Ni en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 22), mantiene una tendencia y concentración similar a la del suelo de la rambla, no observándose diferencias significativas entre ambos tipos de suelo. Esto indica que el Ni no está actuando como factor limitante del crecimiento de la vegetación.

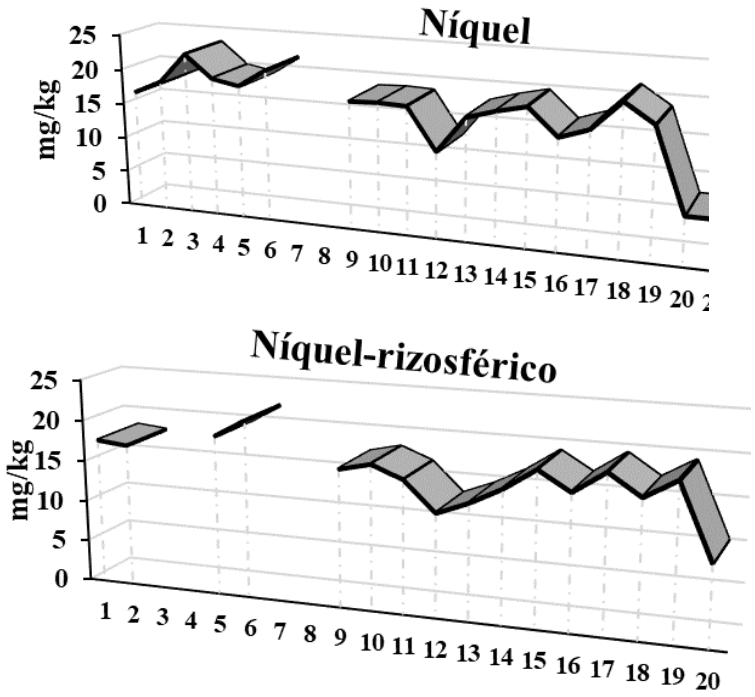


Figura 22. Concentración de Ni en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Cobre**

La concentración de cobre se sitúa por encima del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (30 mg kg^{-1}) en la cabecera y los primeros puntos del tramo medio del cauce de la rambla, observándose la mayor acumulación de Cu en la cabecera (Fig.23). En el resto del tramo medio y en el tramo bajo, la concentración de Cu se sitúa por debajo del NGR. Esto indica una potencial contaminación de los suelos de la parte alta de rambla, cuyo origen puede deberse al aporte de los residuos de los depósitos de cabecera, que presentan a su vez concentraciones de Cu similares a la de estos suelos. Esta contaminación parece disiparse hacia la mitad del tramo medio.

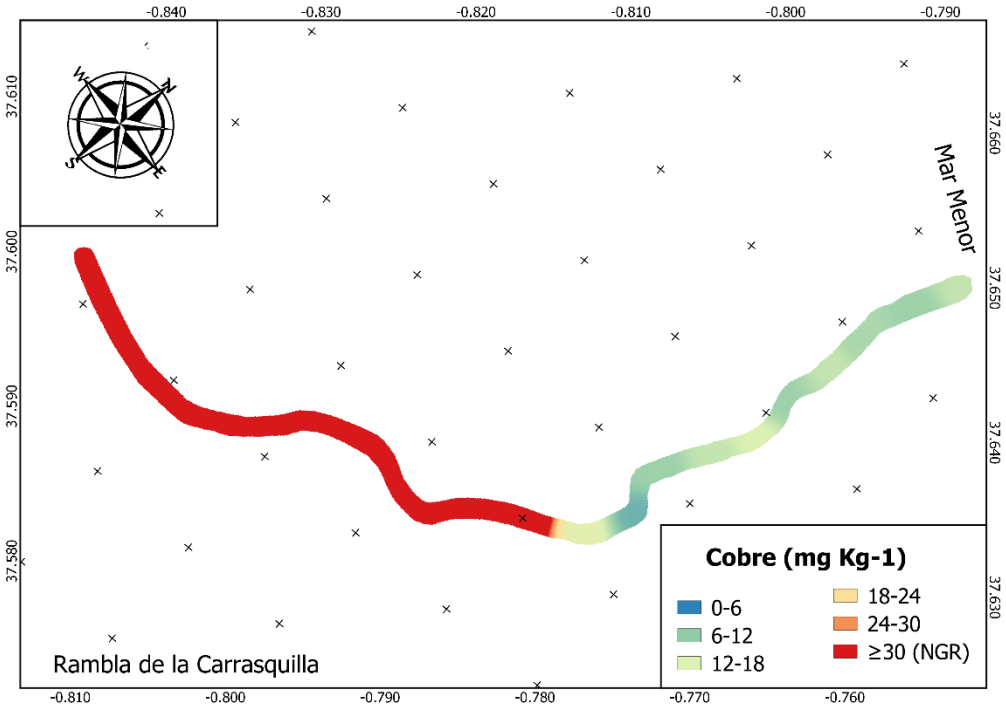


Figura 23. Distribución espacial del Cu en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Cu en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 24), ésta mantiene una distribución similar a la del suelo de la rambla (no rizosférico), por lo que no se han observado diferencias significativas entre ambos tipos de suelo. Esto indica que el Cu no está actuando como factor limitante del crecimiento de la vegetación.

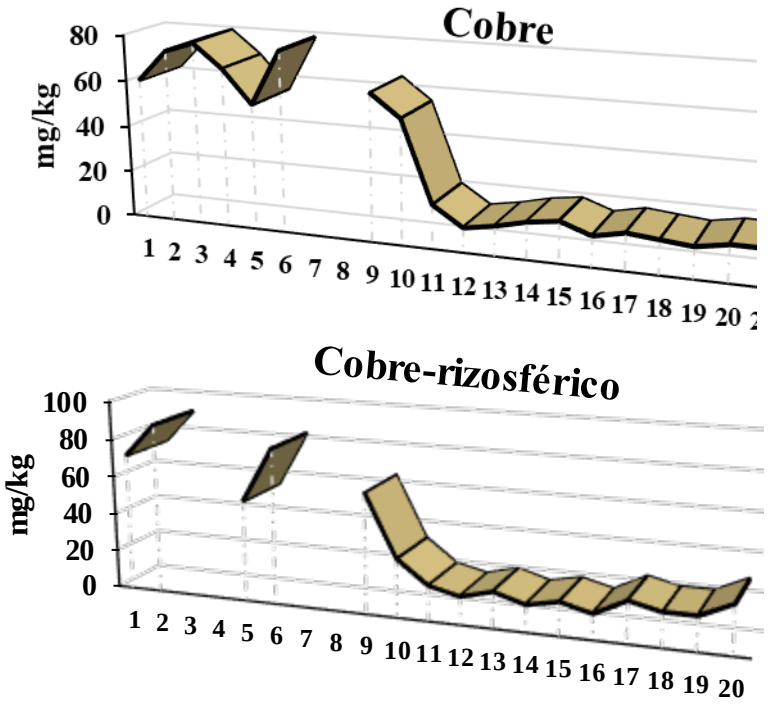


Figura 24. Concentración de Cu en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

➢ Zinc

La concentración de zinc se sitúa por encima del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (90 mg kg^{-1}) en todo el cauce de la rambla, observándose la mayor acumulación de Zn en el tramo alto y en algunos puntos de los tramos medio (Fig.25), lo que indica una potencial contaminación de los suelos de la rambla. La mayor acumulación de Zn en la cabecera parece deberse al aporte de residuos mineros desde los depósitos de cabecera. El Zn en los tramos medio y bajo puede deberse por una parte al arrastre de materiales desde la parte alta del curso de la rambla durante episodios de fuertes avenidas, que van sedimentando al perder velocidad el flujo de agua; y por otra, al aporte potencial desde los campos de cultivo derivado del uso de fertilizantes y pesticidas.

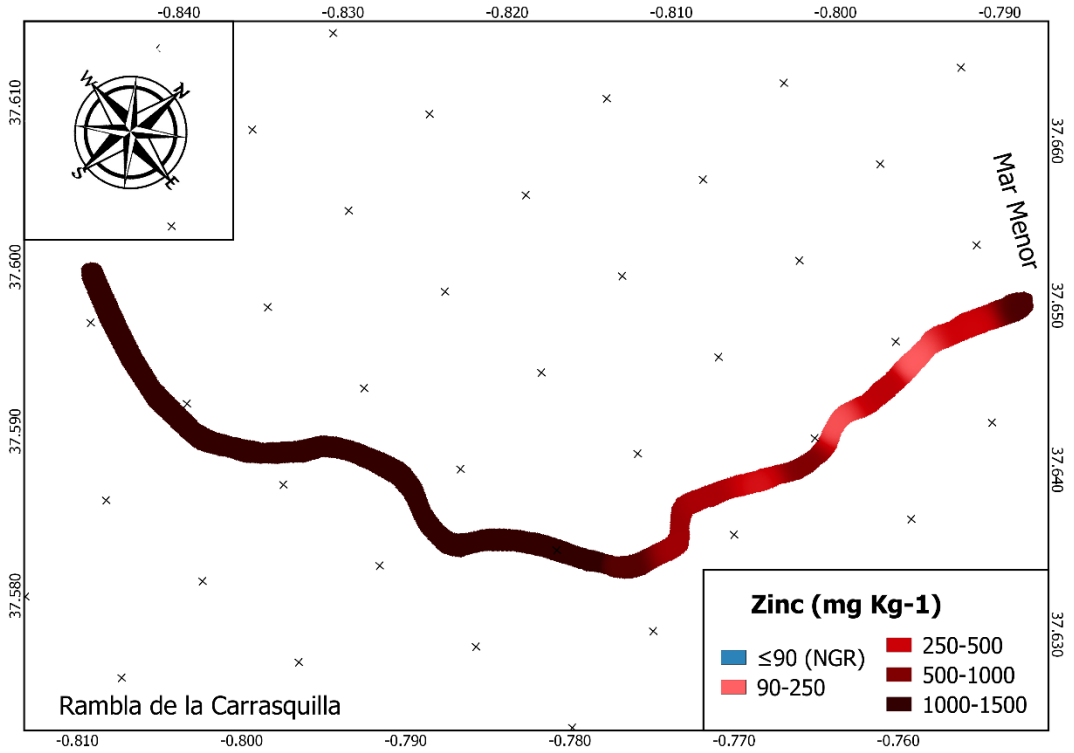


Figura 25. Distribución espacial del Zn en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Zn en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 26), no se aprecian diferencias significativas respecto de la concentración en el suelo no rizosférico. Esto indicaría que en la mayoría de los suelos de la rambla la presencia de Zn no resultaría un factor limitante para el establecimiento de la vegetación

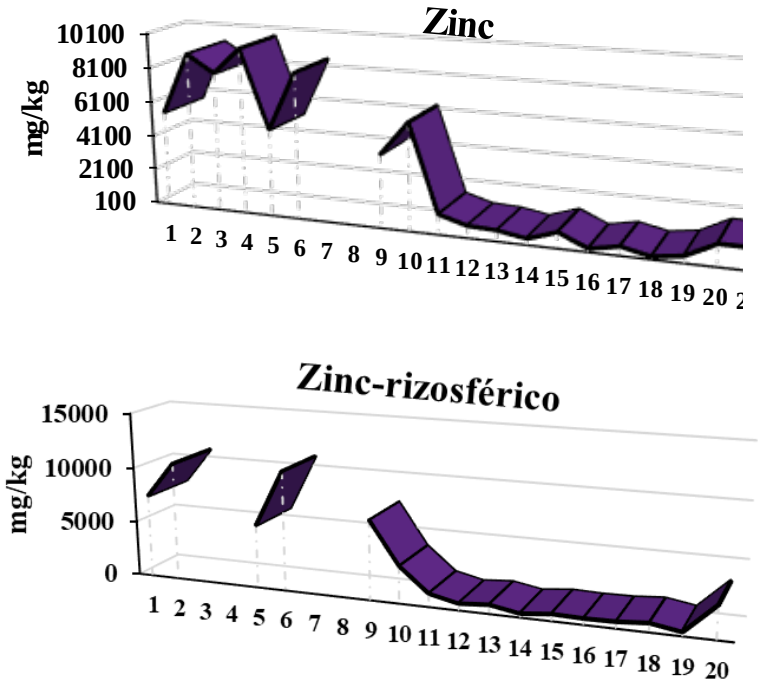


Figura 26. Concentración de Zn en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Arsénico**

La concentración de arsénico se sitúa muy por encima del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (16 mg kg^{-1}) en el tramo alto, en la primera mitad del tramo medio y en la desembocadura de la rambla (Fig.27). Esto indica una potencial contaminación de los suelos de la rambla. Este comportamiento parece relacionado con la acidez de los suelos del cauce, ya que en el caso del As su movilidad disminuye a pHs ácidos. De este modo el As, que parece provenir de los residuos mineros de los depósitos de la cabecera de la rambla, queda retenido en los suelos del tramo alto y medio de la rambla, de carácter más acido, y se ve movilizado en el tramo final de la rambla donde los suelos presentan pHs más alcalinos.

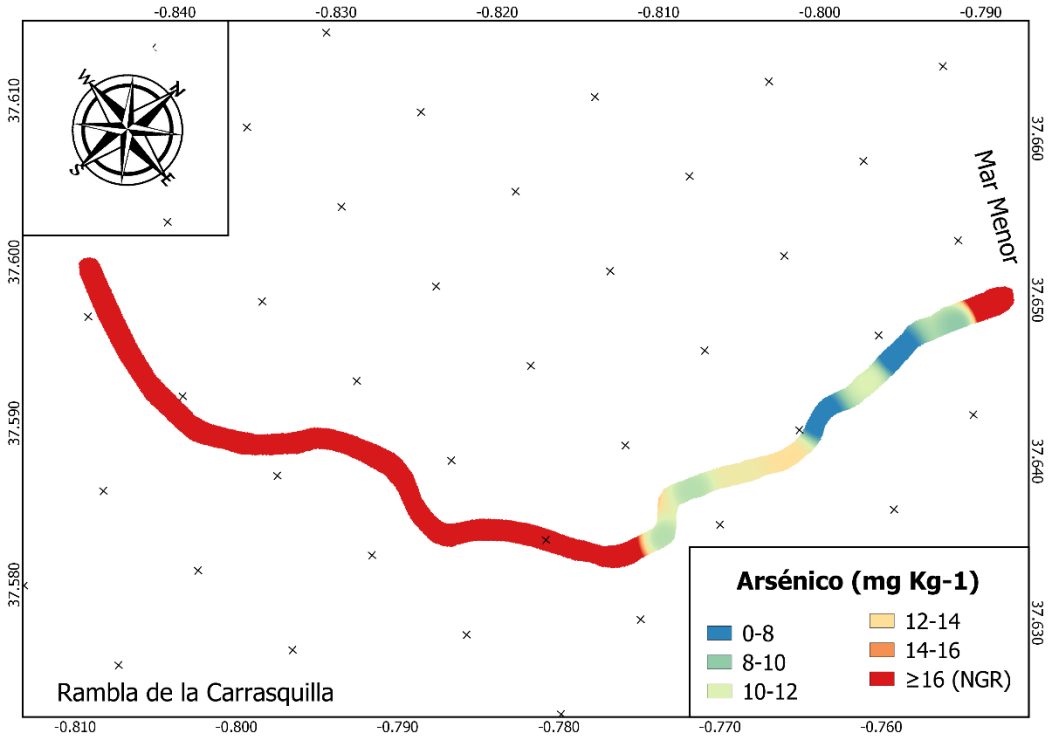


Figura 27. Distribución espacial del Zn en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de As en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 28), se observa una tendencia similar a la del suelo de la rambla (no rizosférico).

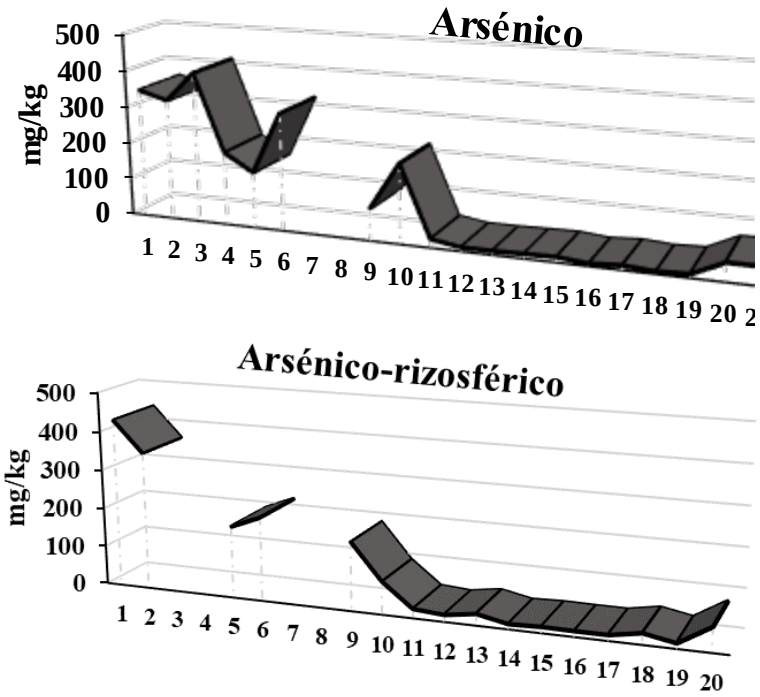


Figura 28. Concentración de As en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

➢ Cadmio

La concentración de cadmio se sitúa muy por encima del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (0,5 mg kg^{-1}) en todo el cauce de la rambla, observándose la mayor acumulación de Cd en el tramo alto y mitad del tramo medio (Fig. 29), lo que indica una potencial contaminación de los suelos de la rambla. El Cd suele ir asociado a los sulfuros de Zn en la naturaleza, por lo que la distribución observada para ambos metales es muy similar, indicando que muy posiblemente ambos compartan el mismo origen.

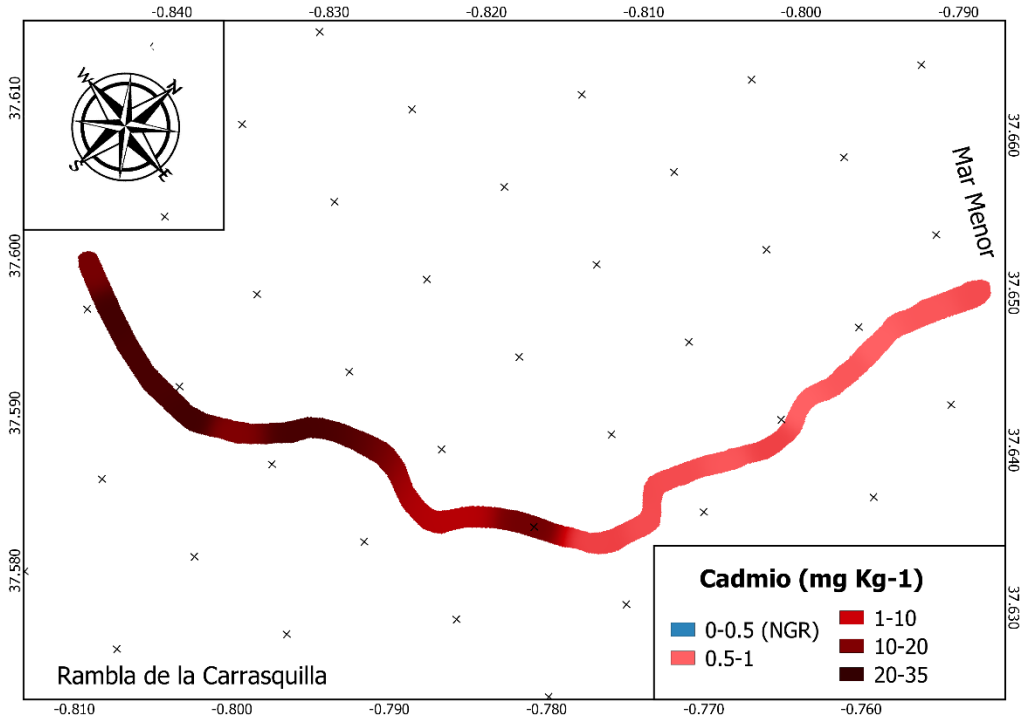


Figura 29. Distribución espacial del Cd en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Cd en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 30), no se aprecian ligeras diferencias de concentración respecto del suelo no rizosférico en el todo el cauce de la rambla, por lo que el que el Cd no estaría actuando como factor limitante para el establecimiento de la vegetación.

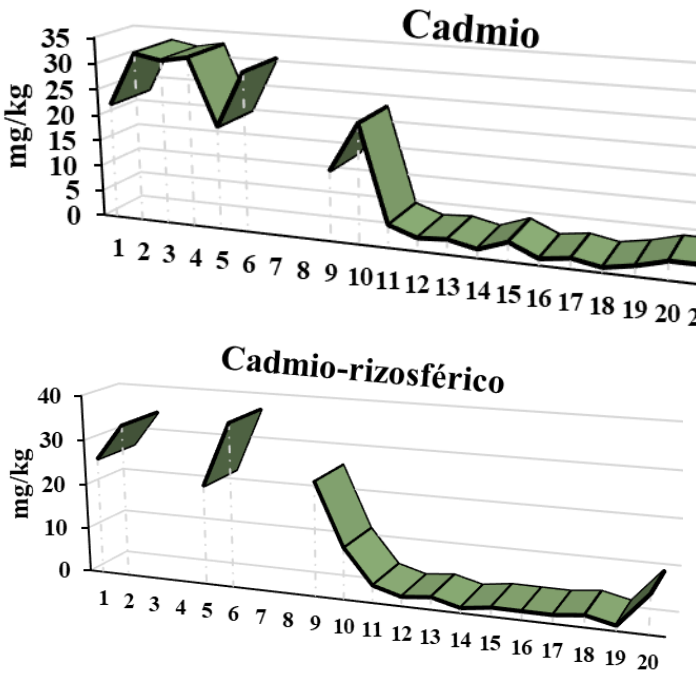


Figura 30. Concentración de Cd en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Plomo**

La concentración de plomo se sitúa muy por encima del nivel genérico de referencia (NGR) para este metal (57 mg kg^{-1}) en todo el cauce de la rambla, observándose la mayor acumulación de Pb en el tramo alto y en algunos puntos de los tramos medio y bajo (Fig. 31), lo que indica una potencial contaminación de los suelos de la rambla. En el tramo de la cabecera de la rambla, el origen del metal estaría potencialmente asociado a la actividad minera, sin embargo, en los tramos medio y bajo su origen es mas incierto.

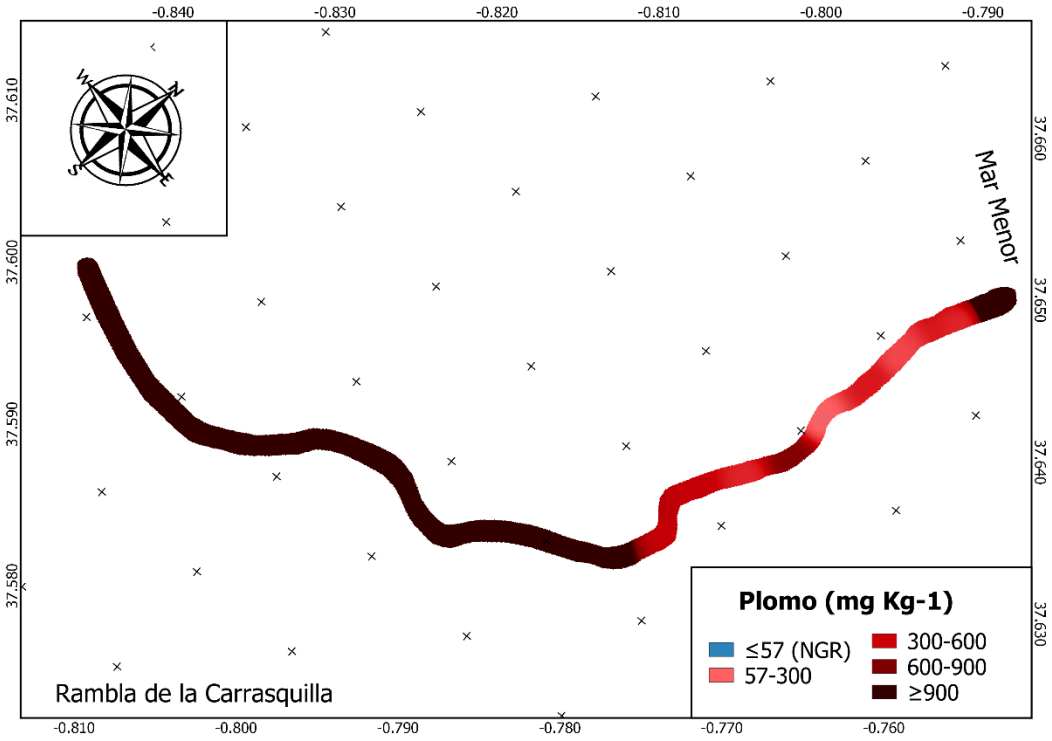


Figura 31. Distribución espacial del Pb en el suelo de la rambla

En cuanto a la concentración de Pb en el suelo rizosférico de la rambla (Fig. 32), se observa una distribución similar a lo largo del cauce por lo que no se han podido establecer diferencias significativas respecto de la concentración en el suelo no rizosférico.

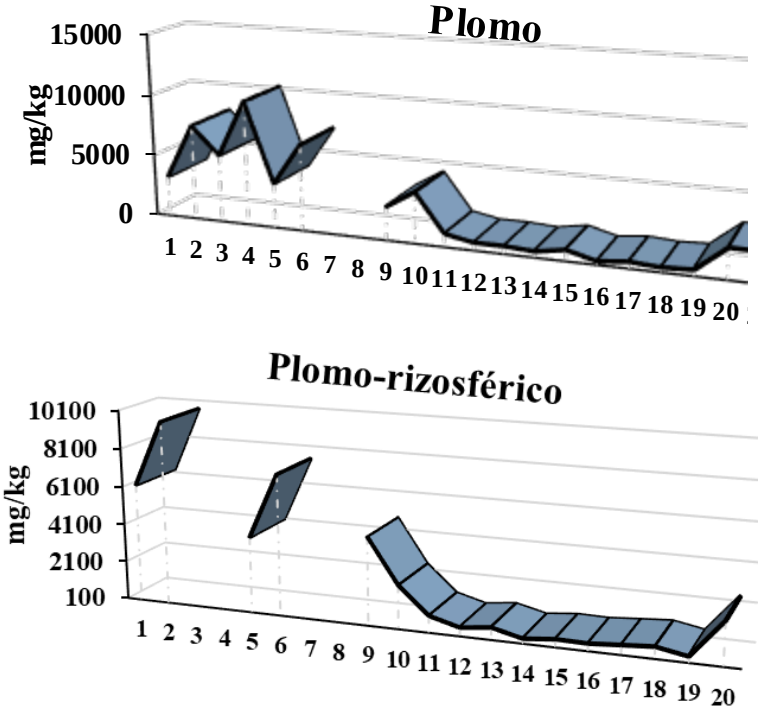


Figura 32. Concentración de Pb en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

4.4. Comportamiento de los metales bioasimilables y solubles en los suelos de la rambla y en los suelos rizosféricos

- **Cromo**

El porcentaje promedio de Cr biodisponible en los suelos de la rambla es 0,02% del Cr total presente en la rambla, lo que indica muy baja disponibilidad para ser absorbido por las plantas, tal y como muestra también la gráfica de concentración en el caso del suelo rizosférico (Fig.33). La fracción de Cr soluble en los suelos de la rambla es aún menor, presentando concentraciones muy próximas a cero, lo que indica que la probabilidad de que el Cr se disperse a otras zonas disuelto en las aguas de la rambla es despreciable.

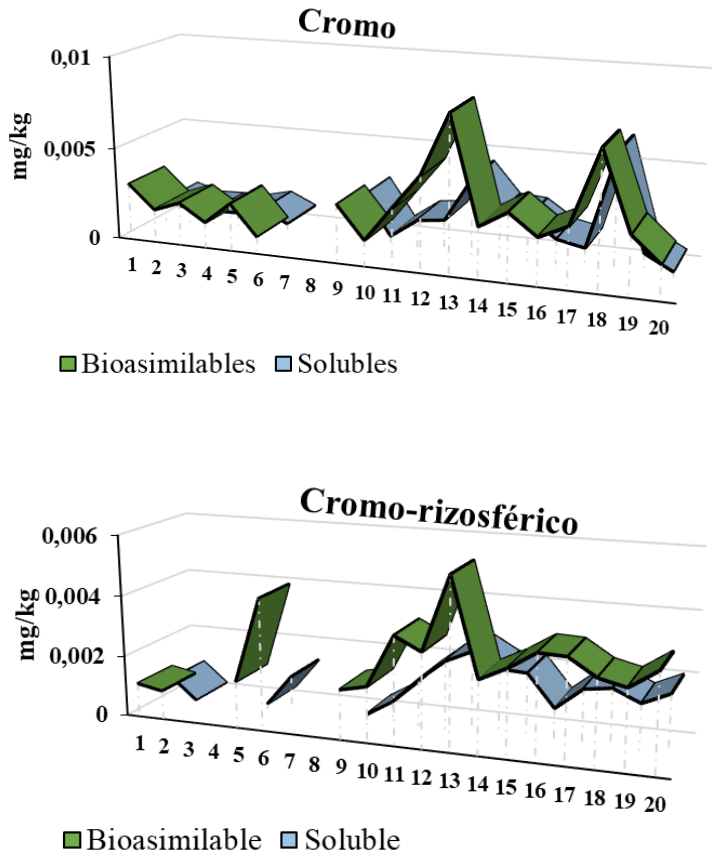


Figura 33. Concentración de Cr biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Manganeso**

La concentración de manganeso en su forma bioasimilable presenta una distribución heterogénea a la largo de la rambla, con valores que oscilan entre los 20 y 40 mg kg^{-1}, con algún pico de concentración que alcanzan los 60 mg kg^{-1} (Fig.34). Sin embargo, la cantidad de Mn que se encuentra en su forma bioasimilable es muy pequeña respecto de la cantidad total de Mn presente en el suelo de la rambla (0,8%). La fracción de Mn soluble en los suelos de la rambla presenta una distribución de concentraciones más homogénea que los bioasimilables, con concentraciones muy próximas a cero, lo que indica que el transporte de Mn disuelto en agua es altamente improbable.

El comportamiento del Mn en el suelo rizosférico presenta una distribución similar a la del suelo no rizosférico (suelo rambla), pero con valores ligeramente superiores a los del suelo no rizosférico en el tramo final. Sin embargo, este hecho no es suficiente para establecer diferencias significativas entre ambos tipos de suelo. La solubilidad del Mn en el suelo rizosférico es prácticamente nula al igual que ocurre en los suelos de la rambla (no rizosférico).

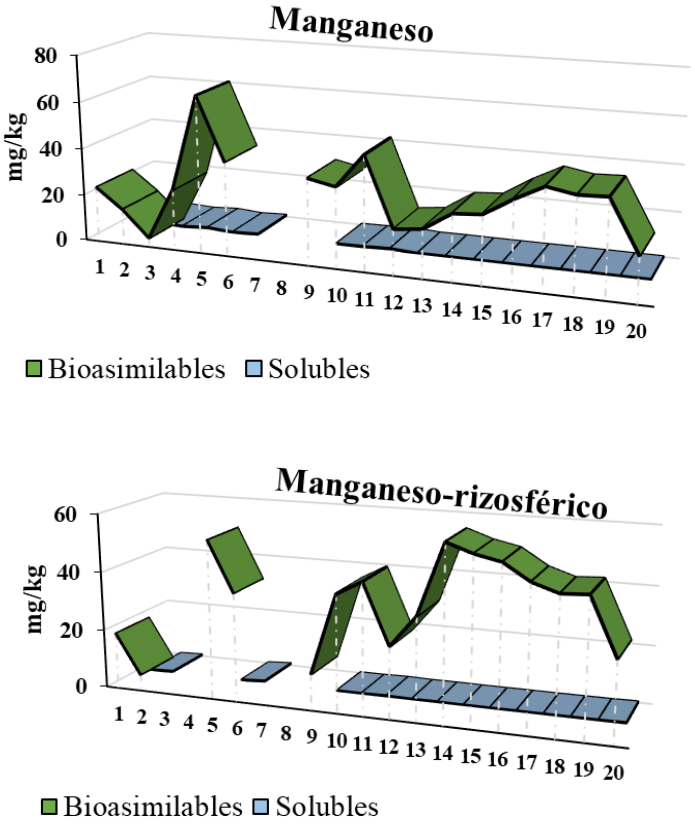


Figura 34. Concentración de Mn biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Hierro**

La concentración de hierro en su forma bioasimilable presenta una distribución un tanto heterogénea, con valores que oscilan entre los 10 y los 30 mg kg^{-1} en el primer tramo de la rambla, para descender hasta valores próximos a los 5 mg kg^{-1} en los ramos medio y bajo (Fig.35). La disponibilidad de Fe respecto de la concentración total de este elemento es muy baja (0,02 %) al igual que su solubilidad. La distribución y concentración de Fe en los suelos rizosféricos es muy similar a la de los suelos de la rambla (no rizosféricos).

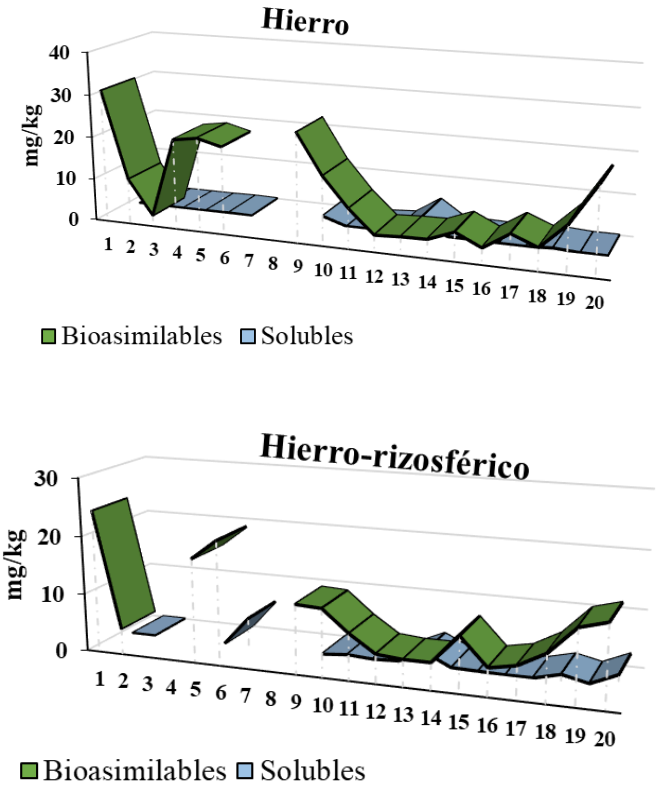


Figura 35. Concentración de Fe biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Niquel**

La concentración de níquel en su forma bioasimilable presenta una distribución homogénea a la largo de la rambla, con variaciones de concentración muy someras, y una biodisponibilidad y solubilidad prácticamente nulas (Fig.36). En cuanto al comportamiento del Ni en el suelo rizosférico, no se aprecian diferencias significativas respecto del suelo no rizosférico.

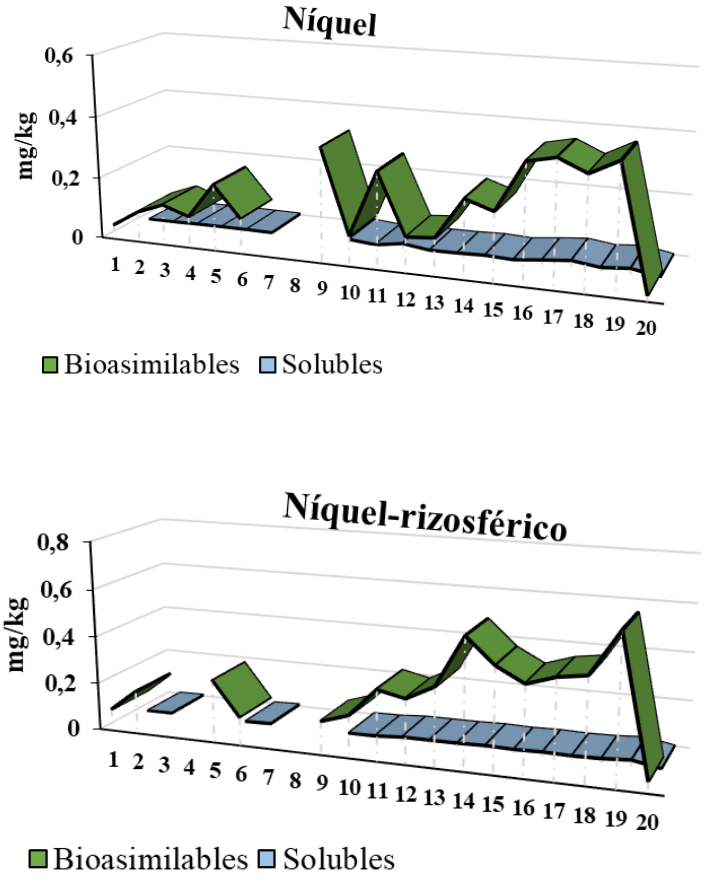


Figura 36. Concentración de Ni biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Cobre**

La concentración de cobre bioasimilable es muy homogénea, con valores próximos a 1 mg kg^{-1} a lo largo del cauce, a excepción del punto 9 en el que se produce un incremento en la concentración de Cu. De forma general la biodisponibilidad media del Cu en los suelos de la rambla es del 5,3% respecto del Cu total (Fig.37). La disponibilidad de Cu en el suelo rizosférico presenta un comportamiento similar al del suelo no rizosférico al igual que ocurre con el Cu soluble. La solubilidad del Cu tanto en el suelo rizosférico como en el no rizosférico es prácticamente nula por lo que el riesgo de movilización de Cu desde los suelos de la rambla es relativamente bajo.

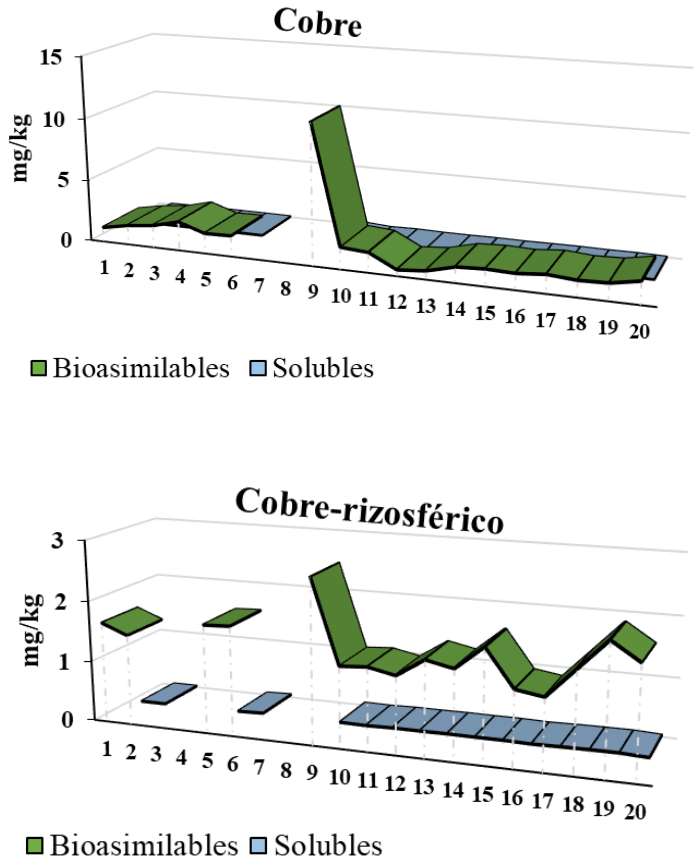


Figura 37. Concentración de Cu biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Zinc**

La distribución del Zn biodisponible y soluble a lo largo de la rambla es similar en el en suelo rizosférico y en el no rizosférico (Fig.38). La concentración media de Zn bioasimilable es elevada (177 mg kg^{-1} en el suelo no rizosférico y 166 mg kg^{-1} en el rizosférico), sin embargo, estas concentraciones solo representan cerca del 5% del total de Zn presente en la rambla.

La solubilidad del Zn en ambos tipos de suelo próxima a cero en todos los tramos del cauce por lo que el riesgo de transporte de Zn disuelto en agua es muy bajo.

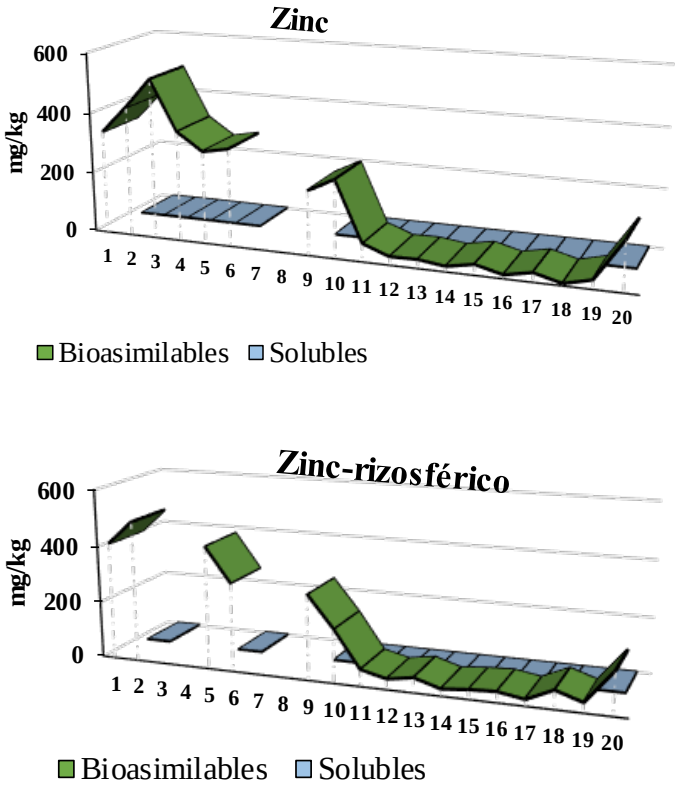


Figura 38. Concentración de Zn biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Arsénico**

El arsénico bioasimilable y soluble presenta una concentración bastante homogénea a lo largo de la rambla (Fig.39), con concentraciones próximas a cero en los suelos de la misma. Si comparamos la concentración de As en las fracciones bioasimilable y solubles del suelo de la rambla con la concentración total de As, obtenemos valores muy próximos a cero en ambos casos, por lo que el riesgo derivado del transporte de este metaloide disuelto en agua y su biodisponibilidad son bajos, a pesar de la elevada concentración total presente en la rambla. Sin embargo, sí existe un riesgo potencial de liberación de este elemento ante cambios en las condiciones de pH y/o de oxidación de los suelos de la rambla.

En cuanto al comportamiento del As en los suelos rizosféricos, no se observan diferencias significativas con los suelos de la rambla (no rizosféricos).

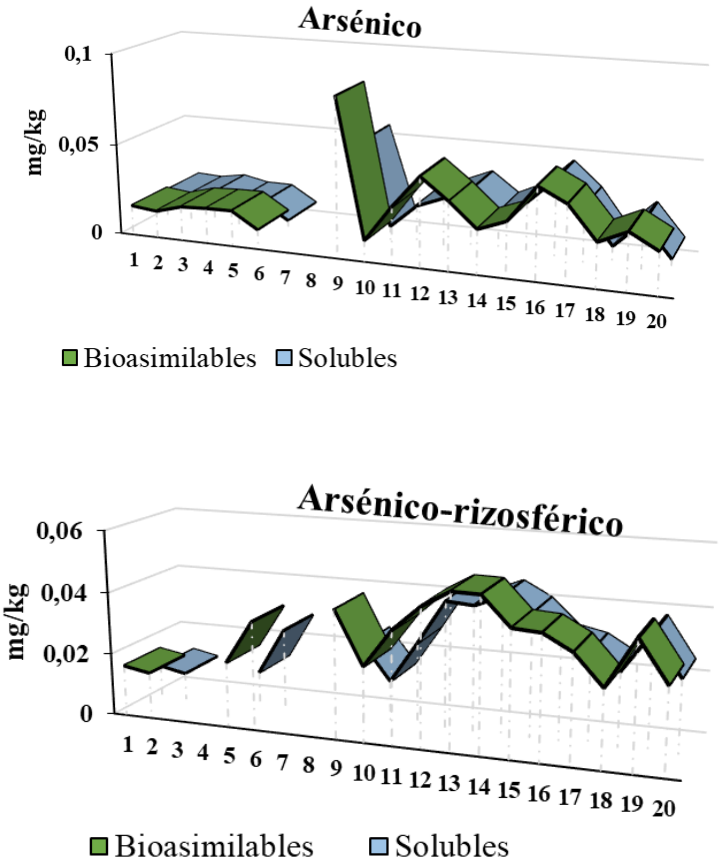


Figura 39. Concentración de As biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Cadmio**

El comportamiento del cadmio en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico es heterogéneo, observándose una mayor concentración de Cd biodisponible en la cabecera de la rambla, para después disminuir en los tramos medio y bajo (Fig.40). Sin embargo, a pesar de la baja concentración, la fracción biodisponible de Cd representa el 14,6 % del total de Cd presente en los suelos de la rambla, siendo el elemento más disponible de todos los analizados. Sin embargo, aunque también presenta la mayor concentración en la fase soluble de todos los elementos analizados, ésta solo representa el 0,1% del total de Cd del suelo de la rambla, por lo que su solubilidad en agua es limitada.

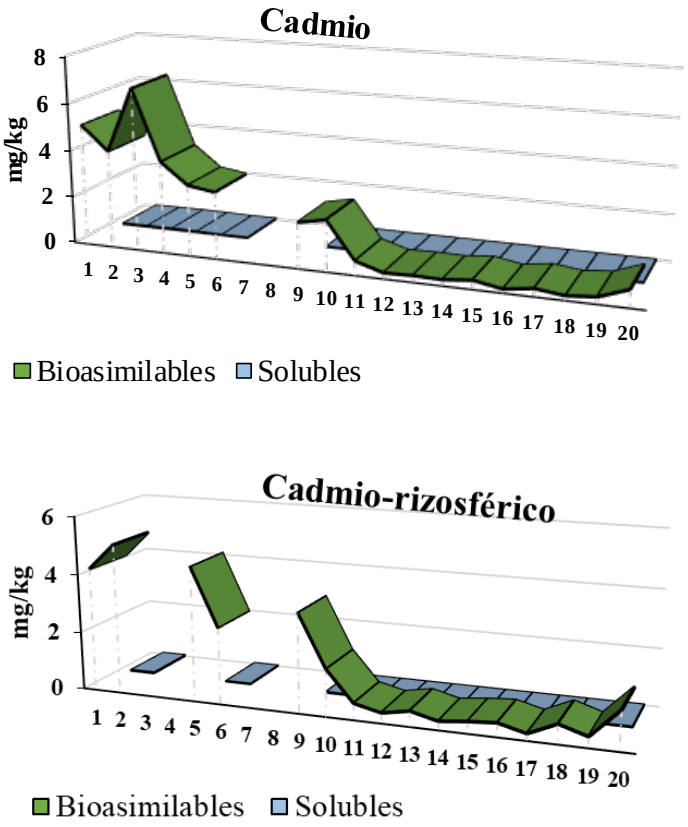


Figura 40. Concentración de Cd biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

- **Plomo**

El plomo biodisponible presenta concentraciones elevadas en los primeros puntos del tramo alto de la rambla, con valores que alcanzan los 435 mg kg^{-1}, para a continuación disminuir en los tramos medio y bajo hasta valores de entre 40 y 60 mg kg^{-1} (Fig.41). La fracción media biodisponible de Pb representa el 5% del total de Pb presente en los suelos de la rambla y en el suelo rizosférico, mientras que su solubilidad en ambos suelos es prácticamente nula. Esto supone una disponibilidad moderada-baja de Pb para ser absorbida por las plantas y seres vivos en su ingesta, pero un bajo riesgo por movilidad del Pb disuelto en las aguas de escorrentía de la rambla.

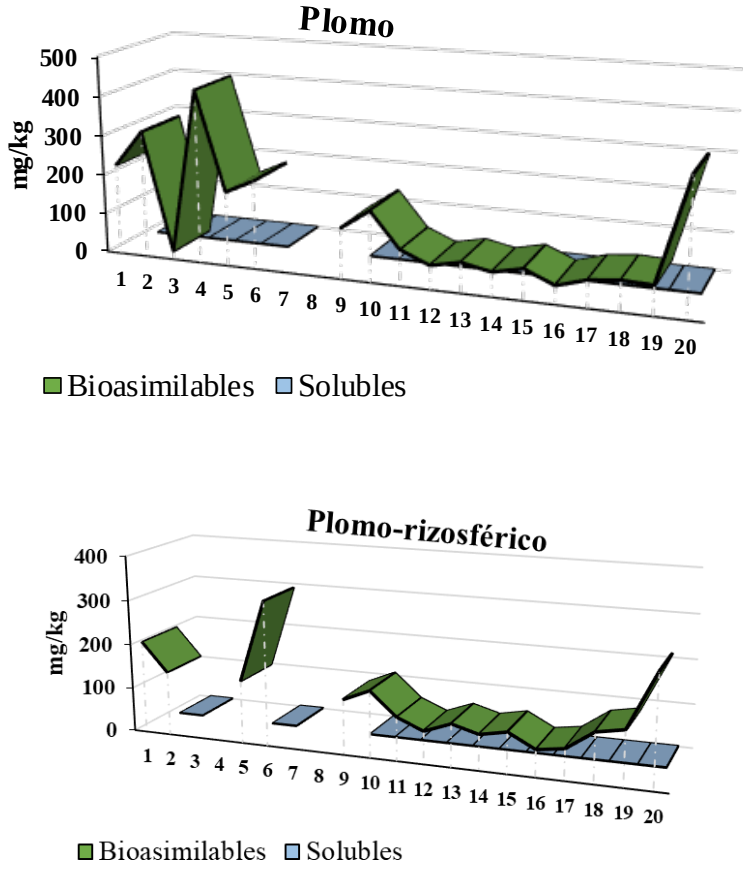


Figura 41. Concentración de Pb biodisponible y soluble en el suelo de la rambla y en el suelo rizosférico

4.5. Acumulación de metales en las principales especies de plantas

En este apartado se describe la concentración de metales hallada en la raíz y parte aérea de los ejemplares de *Piptatherum miliaceum*, *Dittrichia viscosa* y *Foeniculum vulgare* (hinojo) como especies más representativas de la flora de la rambla de la Carrasquilla.

Las concentraciones más elevadas de metales se observan en la raíz de Piptatherum, sobre todo en los puntos de mayor concentración de metal en el suelo, y Foeniculum, si bien para Foeniculum la concentración en la parte aérea no presenta tanta diferencia con la raíz como ocurre con Piptatherum. En Dittrichia se observa una concentración de Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd y Pb mayor en las hojas que en las raíces (Fig. 41, 42,43). Los metales que mayor concentración presentan en las tres especies son Fe, Zn, Pb, Mn y en menor medida As y Cd, lo que indica que son plantas con potencial para el fitomanejo, al acumular concentraciones elevadas de metales de origen marcadamente antrópico como son Zn, Pb, As y Cd.

En cuanto a la distribución de estas especies a lo largo del cauce, no se observa una tendencia clara, aunque parece que donde se ha encontrado mayor abundancia de

Dittrichia había menos Piptatherum y viceversa. Este comportamiento podría deberse a una competencia entre ambas especies o al azar, por lo que este comportamiento debería ser objeto de un estudio más en detalle. Por otra parte, la distribución de Foeniculum parece centrarse en los tramos medio y bajo de la rambla.

En cuanto a la acumulación de metales el Factor de Bioacumulación (BAF) únicamente muestra a Piptatherum como hiperacumuladora de Cr (factor >1). Para los demás metales ninguna de las tres especies estudiadas actuaría como hiperacumuladora,no apreciándose diferencias significativas en la acumulación de metales entre raíz y parte aérea (Fig. 44). Sin embargo, si estudiamos la transferencia de los metales desde la raíz de la planta hasta la parte aérea (Fig. 45), que es la que puede servir de sustento para la fauna de la zona, se observa que se estaría produciendo una transferencia Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd y Pb desde la raíz a la parte aérea del Piptatherum, y de todos los metales (Cr, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb) a la parte aérea de Foeniculum y Dittrichia. Este comportamiento podría ser indicador de que estas plantas ya no pueden retener más metales en las raíces y están empezando a transferirlos a sus demás tejidos.

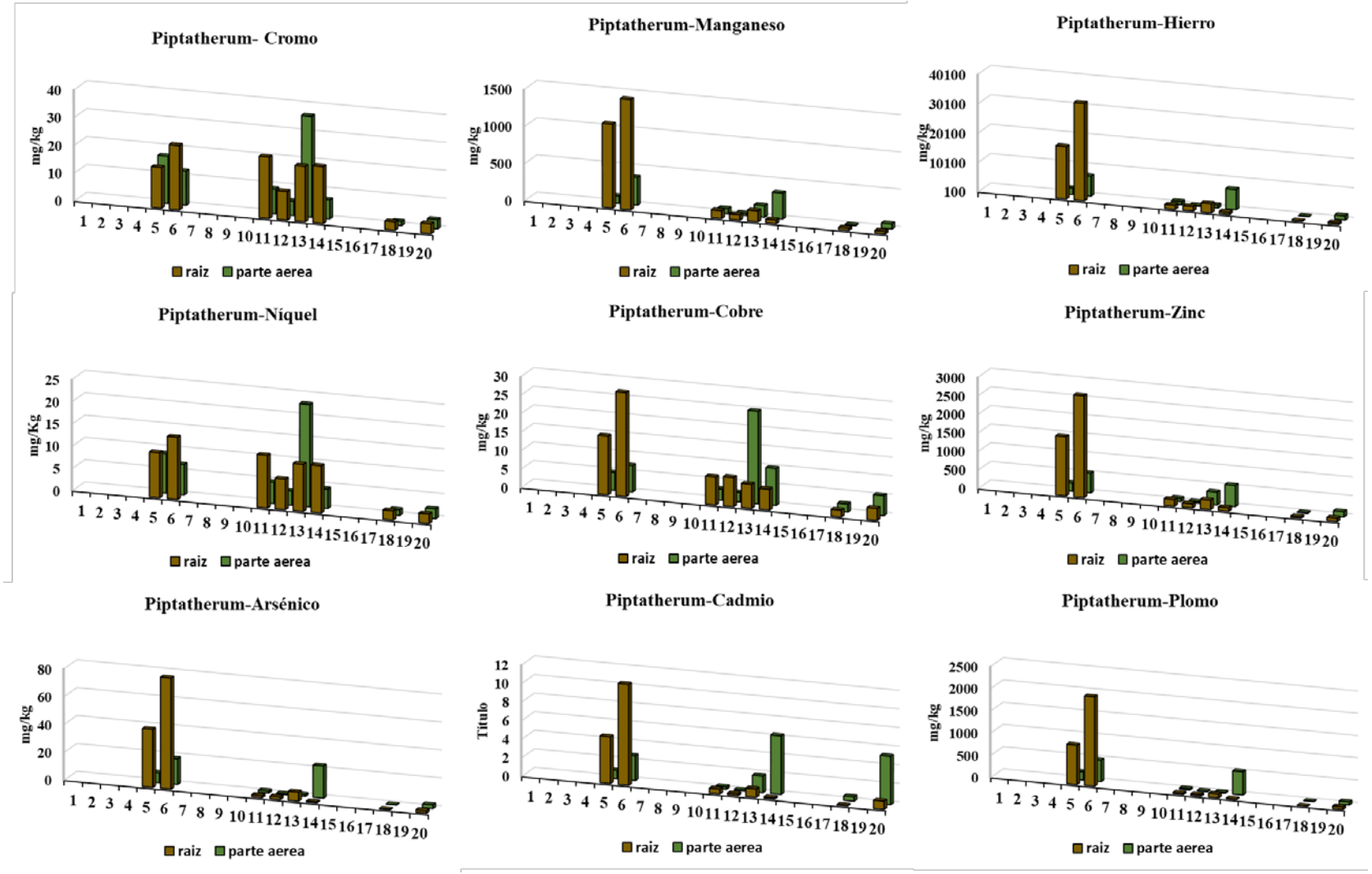


Figura 41. Concentración de metales en *Piptatherum miliaceum*

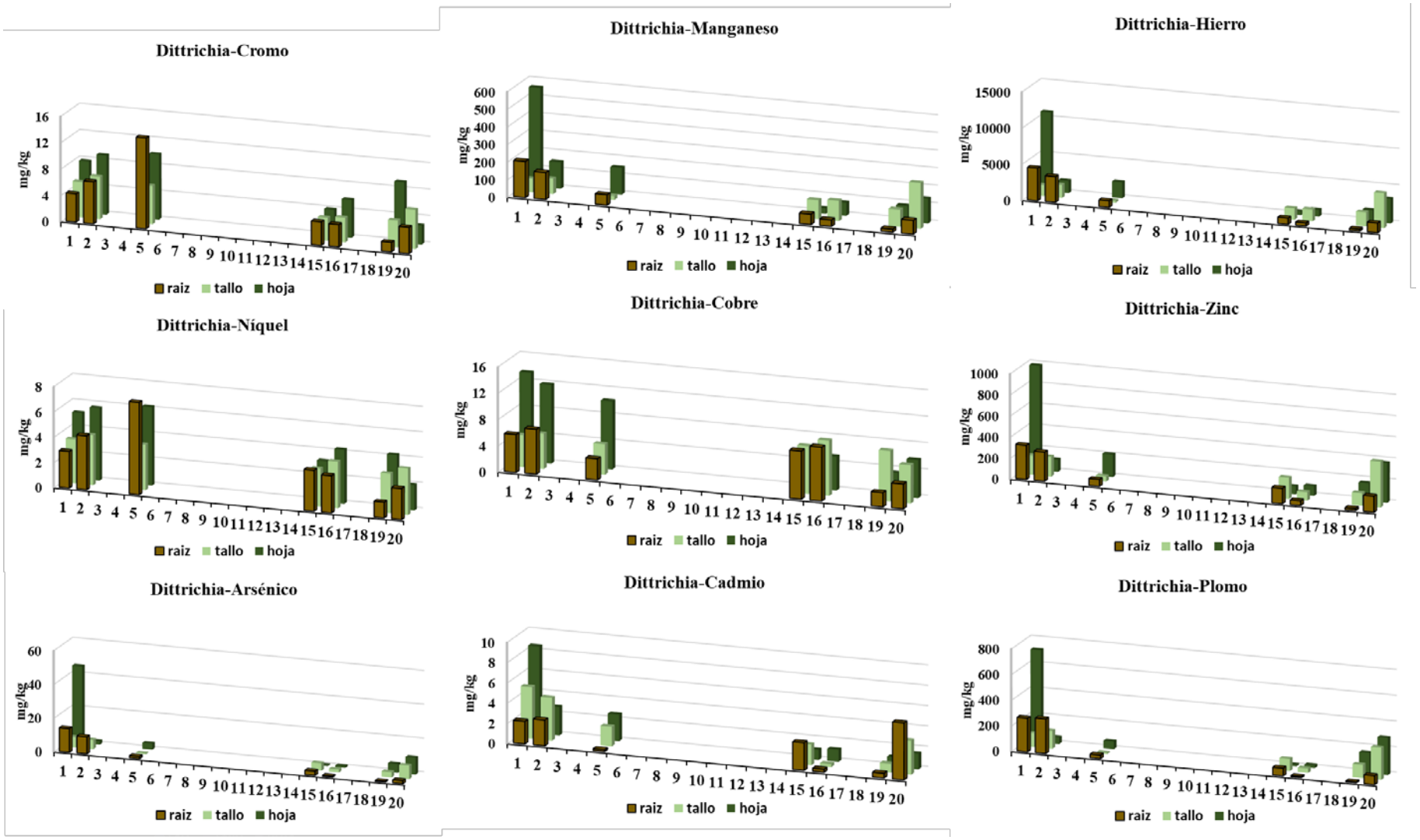


Figura 42. Concentración de metales en *Dittrichia viscosa*

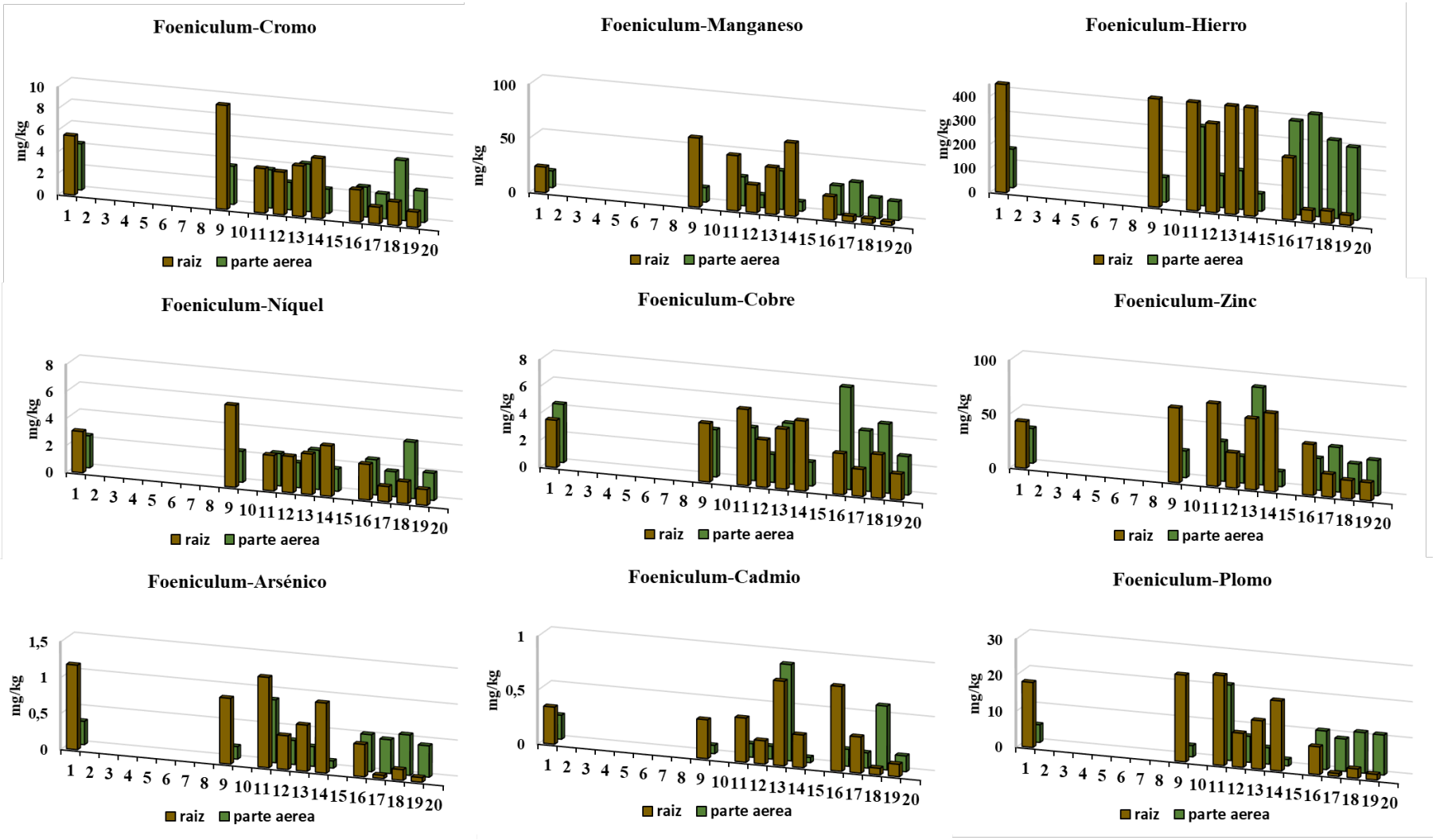


Figura 43. Concentración de metales en *Foeniculum vulgare*

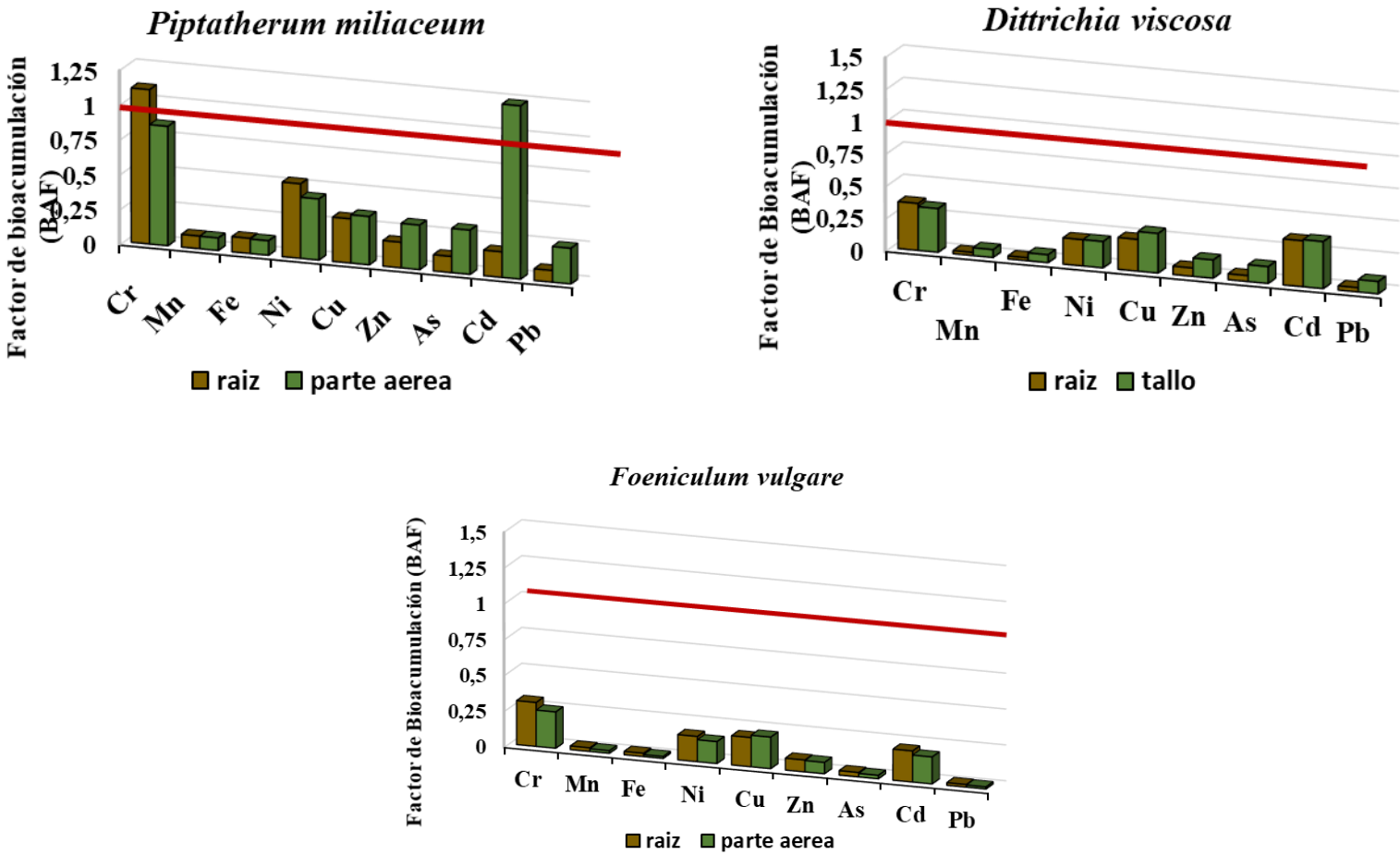


Figura 44. Factor de Bioacumulación en *Piptatherum miliaceum, Dittrichia viscosa y Foeniculum vulgare*

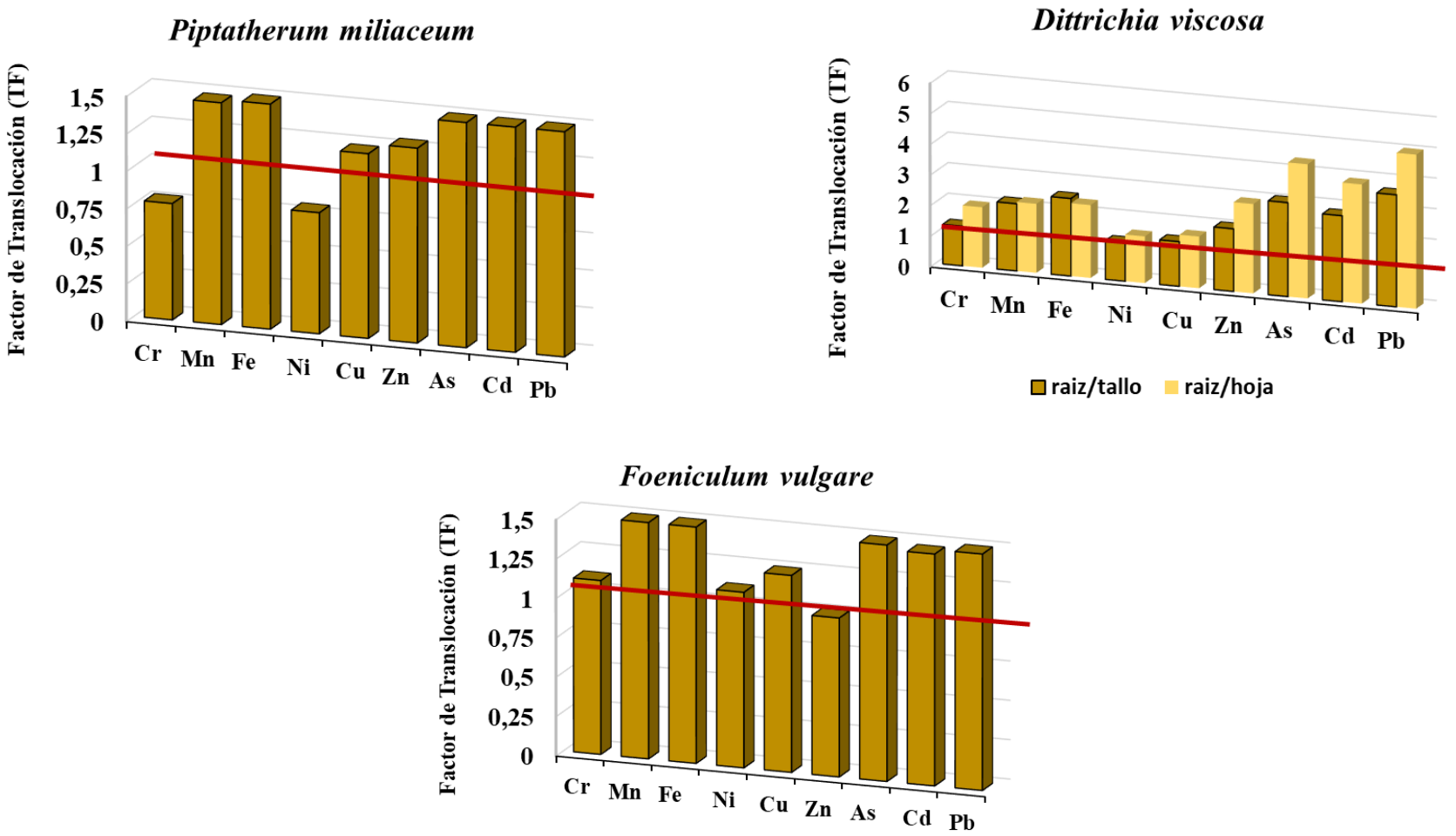


Figura 45. Factor de translocación en *Piptatherum miliaceum, Dittrichia viscosa y Foeniculum vulgare*

5. Conclusiones

- Se observa una mayor tendencia a la acumulación de Pb, Zn, Cd, As y en menor medida de Cu en el tramo alto de la rambla, aunque la concentración de estos metales en el resto del cauce también es importante. Así mismo, se observa un descenso en la concentración de metales coincidente con la localización del campo de golf de La Manga Club, que parece estar actuando de amortiguador de los materiales erosionados desde la zona minera.

- En todos los puntos de la rambla se superan los niveles genéricos de referencia (NGR) para Zn, As, Cd y Pb establecidos para los suelos naturales de Cartagena (zona 3a, grupo 4) fijados por Martínez y Pérez (2007), y en todos los puntos del tramo alto y en algunos de los tramos medio y bajo para Cu.

- La solubilidad en agua de los metales presentes en el cauce de la rambla es muy baja por lo que el riesgo de movilización de metales disueltos en el agua durante periodos de avenidas es bajo, lo que no quiere decir que la propia acción erosiva del agua no arrastre partículas en suspensión con alto contenido en metales durante las avenidas.

- En los suelos rizosféricos Zn, Cd, Cu, Pb y As superan los NGR para los suelos de la zona, sin embargo, no superan dichos umbrales para Cr y Ni. Al igual que en los suelos no rizosféricos, se observa una tendencia a una mayor acumulación de Zn, Pb, Cd y As en la cabecera de la rambla.

- La presencia de estos metales a pesar de sus altas concentraciones, no parece tener un efecto potencial en el establecimiento de la vegetación, debido en gran parte a la baja biodisponibilidad de la mayoría de ellos, aunque este hecho también dependerá de la tolerancia de cada especie a la toxicidad de los diferentes metales.

- Las concentraciones de metales observadas en el tramo alto de la rambla son elevadas, con un probable origen en los depósitos mineros, ya que las concentraciones de los suelos de la rambla son similares a las halladas para el depósito minero. Sin embargo, en los tramos medio y bajo de la rambla las concentraciones se sitúan en un rango entre las concentraciones de los residuos mineros y las concentraciones de los suelos naturales de la Sierra Minera, que presentan per se altas concentraciones de metales. Por lo tanto, los suelos del tramo medio y bajo del cauce parecen tener por una parte un origen geogénico y por otra parte sufrir aportes de los depósitos de la zona de cabecera. Sin embargo, con la información disponible actualmente no es posible establecer un origen fidedigno de estos metales. Para ello, sería necesario realizar un análisis geoquímico de muestras del suelo del cauce tomadas a diferentes profundidades.

- *Piptatherum miliaceum* es mejor candidata para hacer una reforestación que *Foeniculum vulgare y Dittrichia viscosa*, ya que de las tres Piptatherum es la que menos metales transloca a los tejidos aéreos. Sin embargo, el comportamiento de las tres especies en esta rambla no es común, lo que indica la necesidad de hacer un estudio mas en profundidad a la hora de utilizar estas especies en una reforestación.

6. Recomendaciones

Dada la elevada concentración de Cu, Zn, As, Cd y Pb y la moderada biodisponibilidad Cd que presentan los suelos de la rambla se recomienda:

- Restaurar la cabecera de las ramblas, impidiendo la erosión superficial de los depósitos mineros por el agua de lluvia que podría estar produciendo arrastre de partículas hasta la rambla.

- Con el fin de restaurar su función original, se recomienda mejorar las obras de corrección hidrológica mediante la limpieza del dique situado en el tramo alto de la rambla, que en la actualidad se encuentra colmatado. Debido a la proximidad del dique al depósito minero, y con el objeto de evitar futuros problemas de colmatación, se recomienda realizar una estabilización de los taludes del depósito, evitando así su erosión y el aporte de materiales hacia el dique.

- Con el fin de minimizar la erosión del cauce de la rambla se propone cubrir el lecho del cauce en los tramos medio y bajo con especies fitoestabilizadoras, como *Piptatherum miliaceum, Stipa tenacissima o Lygeum spartum,* ya presentes en la rambla. Otras especies que han mostrado buenos resultados en suelos con elevadas concentraciones de metales son *Hyparrenia hirta* (Martínez-Martínez et al., 2019; Proyecto Soil Take Care; Conesa et al., 2009), *Helichrysum decumbens* (Conesa et al., 2011), *Zygophylum fabago y Limonium sp.* (Conesa et al., 2007). De esta manera, al incrementar la cubierta vegetal del lecho se consigue una mayor sujeción de sus materiales por parte de las raíces de las plantas, que además al tratarse de especies fitoestabilizadoras proporcionan una doble acción, reteniendo metales en la rizosfera. Al tratarse de especies de la familia de las gramíneas carecen de parte leñosa, por lo que en episodios de avenidas la parte aérea se tumba por la acción del agua de modo que el volumen original del le cauce no se ve disminuido, evitando la subida de la lámina de agua más allá de la propia del evento lluvioso. Sin embargo, esta actuación presenta el inconveniente de que, ante los episodios de fuertes avenidas, la acción de las plantas se prevé no será suficiente para frenar la erosión de los materiales ya acumulados en el lecho y facilitará la acumulación de nuevos aportes que, en el caso de que no se realice una restauración de la cabecera de las ramblas podría ocasionar la acumulación de más residuos en la rambla y en consecuencia alcanzar el Mar Menor.

Para la restauración de los taludes y márgenes se puede incrementar la diversidad de especies utilizando algunas típicas de la zona que resistan elevadas concentraciones de metales como son *Chamaerops humilis, Olea europaea, Rhamnus lycioides, Pistacia lentiscus, Atriplex halimus, Rossamrinus officinalis, Foeniculum vulgare, Genista umbellata, Paronychia suffruticosa, Tetraclinis articulata, Dittrichia viscosa*, entre otras, dejando aquellas de mayor porte para los márgenes de la rambla. Sin embargo, se aconseja hacer una selección en función de la disponibilidad de metales que haya en los márgenes y taludes del cauce, ya que en suelos con elevada biodisponibilidad de metales parecen transferir parte de esos metales a sus hojas y frutos, que en algunos casos son fuente de alimento para fauna terrestre y aves. En cuanto al uso de *Tetraclinis articulata*, no hay evidencia clara de que acumule metal en la parte aérea ni de su capacidad estabilizadora de metales en el suelo, aunque autores como Gomez-Ros et al., (2013) lo desaconsejan. También se desaconseja el uso *de Dittrichia viscosa*, *Lavandula sp.* y *Atriplex halimus* por la elevada translocación de metales a los tejidos de la parte aérea (Acosta et al., 2018; Martínez-Martínez et al., 2019; proyecto Soil Take Care), aunque en el caso de Dittrichia podría ser interesante observar la palatabilidad por parte de la fauna.

En cualquier caso, de tomarse la decisión de reforestar parte o la totalidad de los cauces de las ramblas y sobre todo las zonas afectadas por la minería de la cuenca vertiente, habría que hacer un estudio exhaustivo para cada una de las zonas con el objeto de seleccionar el número y tipo de especies que más interesen.

- En aquellas zonas donde los residuos mineros impidan el crecimiento de la vegetación propuesta se recomienda eliminar dichos residuos.

- Una vez implementadas las medidas anteriores se recomienda hacer un seguimiento de dichas actuaciones en el tiempo para comprobar su correcta implantación y funcionamiento. De igual modo, se recomienda realizar un estudio de la concentración de metales de las aguas de avenida en episodios torrenciales. Con esto se logrará conocer la concentración de metales y de sólidos en suspensión que se aportan al Mar Menor en cada uno de los episodios. También se recomienda valorar la realización de un estudio de los sedimentos marinos del Mar Menor en la desembocadura de la rambla para valorar el estado en el que se encuentran y sus posibles repercusiones en el estado de la laguna.

7. Bibliografía

Acosta, J.A., Abbaspour, A., Martínez, G.R., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Gabarrón, M., Faz, A. 2018. Phytoremediation of mine tailings with Atriplex halimus and organic/inorganic amendments: A five-year field case study. Chemosphere 204 (2018) 71-78

Chamba, I., Gazquez, M.J., Selvaraj, T., Calva, J., Toledo, J.J., Armijos, C., 2016. Selection of a suitable plant for phytoremediation in mining artisanal zones. Int. J. Phytoremediat. 18, 853–860.

Chen, X., Liu, Y.Z., Li, J.Q., Ge, G.,Wu, L., Li, Y.X., 2016. Response of a rare earth tailing soil bacterial community structure to vegetation restoration. Acta Ecol. Sin. 36 (13), 3943e3950 (in Chinese with English abstract).

Conesa, H. M., & Faz, Á. 2011. Metal Uptake by Spontaneous Vegetation in Acidic Mine Tailings from a Semiarid Area in South Spain: Implications for Revegetation and Land Management. Water, Air, & Soil Pollution, 215(1–4), 221–227. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0471-4

Conesa, H. M., Moradi, A. B., Robinson, B. H., Jiménez-Cárceles, F. J., & Schulin, R. 2009. Effects of Increasing Dosages of Acid Mining Wastes in Metal Uptake by Lygeum spartum and Soil Metal Extractability. Water, Air, and Soil Pollution, 202(1–4), 379–383. https://doi.org/10.1007/s11270-009-9984-0

Conesa, H. M., Schulin, R., & Nowack, B. 2007. A Laboratory Study on Revegetation and Metal Uptake in Native Plant Species from Neutral Mine Tailings. Water, Air, and Soil Pollution, 183(1–4), 201–212. https://doi.org/10.1007/s11270-007-9369-1

Golubev, I.A., 2011. Handbook of Phytoremediation. Nova Science Publishers, Inc., New York.

Gomez-Ros, J.M., Garcia, G., Peñas, J.M. 2013. Assessment of restoration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Unión. Ecological Engineering, 57, 393-402.

Iqbal, M., 2016. Vicia faba bioassay for environmental toxicity monitoring: a review.Chemosphere 144, 785–802.

Li, J.J., Zhou, X.M., Yan, J.X., Li, H.J., He, J.Z., 2015. Effects of regenerating vegetation on soil enzyme activity and microbial structure in reclaimed soils on a surface coal mine site. Appl. Soil Ecol. 87, 56e62.

Liu, Y., Li, F., Jin, G., 2014. Spatial patterns and associations of four species in an old growth temperate forest. J. Plant Interact. 9, 745e753.

Mani, D., Kumar, C., Patel, N.K., 2016. Integrated micro-biochemical approach for phytoremediation of cadmium and lead contaminated soils using Gladiolus grandiflorus L cut flower. Ecotoxicol. Environ. Saf. 124, 435–446.

Martínez, M.J., Pérez-Sirvent, C., 2007. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Region de Murcia. DGPOA Ed.

Martínez-Martínez S, Zornoza R, Gabarrón M, et al. Is aided phytostabilization a suitable technique for the remediation of tailings? Eur J Soil Sci. 2019; 1–14. https://doi.org/10. 1111/ejss.12727

Proyecto Soil Take Care. http://soiltakecare.eu/

Rascio, N., Navari-Izzo, F., 2011. Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? and what makes them so interesting. Plant Sci. 180, 169–181. Rehder, D., 2003. Biological and medicinal aspects of vanadium. Inorg. Chem. Commun. 6, 604–617.

US EPA, 2000. Introduction to phytoremediation. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, EPA/600/R-99/107.

Wong, M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. Chemosphere 50, 775–780.

Zhao, W., Zhang, Y., Zhu, Q., Qin, W., Peng, S., Li, P., Zhao, Y., Ma, H., Wang, Y., 2015. Effects of microtopography on spatial point pattern of forest stands on the semi-arid Loess Plateau, China. J. Arid Land 7, 370e380.