Universidad
Politécnica
de Cartagena

DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA AGRARIA

*Caracterización y dispersión del material aerotransportado
en el entorno de la antigua zona de minería metálica de
Cartagena-La Unión: Impactos y riesgos*

TESIS DOCTORAL

David Sánchez Bisquert

DIRECTORES:

Gregorio García Fernández

José Ignacio Manteca Martínez

2017

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D./D^a. *Gregorio García Fernández* y D. *José Ignacio Manteca Martínez* Director y codirector de la Tesis doctoral "*Caracterización y dispersión del material aerotransportado en el entorno de la antigua zona de minería metálica de Cartagena-La Unión: Impactos y riesgos*"

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D/D^a *David Sánchez Bisquert*, dentro del programa de doctorado *Medio ambiente y minería sostenible*, dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☒ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☐ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 13 de Marzo de 2017

EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS

Fdo.: *Gregorio García Fernández*

EL/LA CODIRECTOR/A DE LA TESIS

Fdo.: *José Ignacio Manteca Martínez*

COMISIÓN DE DOCTORADO

**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D/D^a. *Ángel Faz Cano*, Presidente/a de la Comisión Académica del Programa *Medio ambiente y minería sostenible*.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, "*Caracterización y dispersión del material aerotransportado en el entorno de la antigua zona de minería metálica de Cartagena-La Unión: Impactos y riesgos*", ha sido realizada, dentro del mencionado programa de doctorado, por D/D^a. *David Sánchez Bisquert*,

bajo la dirección y supervisión del Dr/ Dra. *Gregorio García Fernández* y Dr. *José Ignacio Manteca Martínez*.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 28/2/17, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por la Comisión de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

XCiencias

☐ Ciencias Sociales y Jurídicas

☐ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 1 Mayo de 2017

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

[Redacted Signature]

Fdo: *Ángel Faz Cano*

PROGRAMA DE DOCTORADO
Medio Ambiente y
Minería Sostenible

COMISIÓN DE DOCTORADO

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Fundación Séneca en el marco del proyecto (12038/PI/09) "Biomonitorización ambiental de una zona minera del SE español: estudio integral de los bioindicadores que ayuden a determinar el riesgo real de contaminación por metales pesados de la cadena trófica y la población".

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha dado lugar a la siguiente publicación científica:

Sánchez Bisquert, D., Peñas Castejón, J. M. P., & García Fernández, G. (2017). The impact of atmospheric dust deposition and trace elements levels on the villages surrounding the former mining areas in a semi-arid environment (SE Spain). *Atmospheric Environment*, 152, 256-269.

Deseo mostrar mi agradecimiento:

a mis directores el Dr. Gregorio García Fernández y el Dr. José Ignacio Manteca Martínez por la confianza que han depositado en mí, sus consejos y su dirección que han hecho posible este trabajo;

a mis compañeros de grupo de investigación, la Dra. Guadalupe Rosique López, la Dra. Ana Muñoz Vera, D. José Manuel Gómez Ros, Dña. Carmen Inmaculada Aledo López, y, especialmente, a D. José Matías Peñas Castejón como impulsor inicial de este proyecto y apoyo constante durante su ejecución;

a D. Juan José Pardo Rodríguez y D. Víctor Maturana Mulero. alumnos de la UPCT que han desarrollado sus trabajos de fin de carrera en diversas fases de la investigación, y a M^{lle} Mirela Marlene Mbuguino Akendengue, alumna de la Universidad de Lorraine, que realizó su trabajo fin de diploma universitario en el marco del presente proyecto, por su contribución fundamental;

al personal del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena, Dña. Ana Vanessa Caparrós Ríos, la Dra. María José Roca Hernández, D. Vicente Muñoz Martínez, Dña. Ana Belén Rodríguez Caparrós, Dña. Magdalena Vázquez Méndez, D. Juan Antonio Aldaladejo López y el Dr. Luis Alberto Alcolea Rubio por su trabajo, dedicación y guía en todo lo concerniente a la metodología analítica, por su asesoramiento y por la eficiente fabricación de las trampas de sedimentos;

al Dr. Mathieu Kessler y al Dr. Fernando Antonio López Hernández por sus consejos en el tratamiento estadístico de los datos;

al Dr. Mirosław Kobieski por su ayuda desinteresada en cuestiones de edafología;

al personal de los centros donde se instalaron los colectores de deposición atmosférica - Centro de Educación Infantil y Primaria "San Ginés de la Jara" de El Llano del Beal, Instituto de Educación Secundaria "Pedro Peñalver" de El Algar, Centro de Educación Infantil y Primaria "Félix Rodríguez de la Fuente" de Los Nietos, Local Social de Los Urrutias, colegio privado "Leonardo Da Vinci" de Los Belones, Centro de Educación Infantil y Primaria "Santiago Apóstol" de Portmán, Instituto de Educación Secundaria "María Segarra Salcedo" de La Unión y Local Social de Alumbres - por su paciencia y su imprescindible colaboración;

a Dña. Marisa Rubio Solé, jefa del negociado de postgrado y doctorado de la UPCT por su gran ayuda en todas las gestiones administrativas;

al personal de Encuadernaciones e Imprenta Serrano por las facilidades y dedicación en la edición final e impresión del documento;

a la Universidad Miguel Hernández y su Escuela Politécnica Superior de Orihuela por los años de formación universitaria y los cursos de postgrado;

a la Dra. M^a Pilar Bernal Calderón y el Dr. Rafael Clemente Carrillo por su dirección durante el trabajo de suficiencia investigadora previo a esta tesis;

a la Universidad Politécnica de Cartagena, su Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica por acogerme estos últimos años de formación y especialmente al Dr. Juan Molero Ramis, D. Erasmo Isidro López Becerra, el Dr. David Martínez Granados, el Dr. Adolfo Falagán Prieto, la Dra. Eva Armero Ibáñez, el Dr. Ángel Faz Cano, el Dr. Raúl Zornoza Belmonte, el Dr. José Alberto Acosta Avilés, el Dr. Héctor Miguel Conesa Alcaraz, el Dr. José Álvarez Rogel, la Dra M^a Nazaret González Alcaraz, la Dra. Isabel María Párraga Aguado, la Dra. M^a del Carmen Tercero Gómez, D. Antonio Peñalver Alcalá y la Ing.^a Duli Martínez Oró.

por último, quería manifestar mi mayor agradecimiento a mi familia, en especial a mi madre Pilar y a mi tía Remedios, por su apoyo durante la realización de este proyecto y todos los anteriores de mi vida.

RESUMEN

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral han sido el de determinar la presencia o ausencia de material procedente de los suelos y residuos minero-metalúrgicos no confinados presentes en el antiguo distrito minero de Cartagena-La Unión, en el polvo atmosférico depositado y aerotransportado en la comarca del Mar Menor-Campo de Cartagena, así como su posible influencia sobre la salud ambiental de la zona. Para alcanzar ese objetivo se han muestreado tres tipos de muestras diferentes en las que se pueden encontrar estos materiales: deposición atmosférica, sedimentos de transporte eólico horizontal a baja altura y suelos superficiales. Para ello se establecieron diez estaciones de muestreo para los tres tipos de muestras. En cada estación se tomaron nueve muestreos trimestrales de deposición, cinco muestreos trimestrales de sedimentos de transporte eólico horizontal a baja altura y se hicieron dos muestreos de suelos superficiales. El periodo de muestreo para las muestras de deposición abarcó desde junio de 2011 hasta mayo de 2013, mientras que este periodo para el transporte horizontal abarcó desde marzo de 2012 hasta mayo de 2013.

En cada una de las muestras se analizaron los siguientes parámetros con las siguientes técnicas: tamaño de partícula (anализador láser Mastersizer), composición mineralógica (DRX), composición química de la fracción soluble en agua (Cromatografía iónica e ICP-masas) y composición química de la fracción insoluble en agua (FRX e ICP-masas con digestión ácida). Se aplicaron idénticas metodologías en los tres tipos de muestras para su posterior comparación. Se procedió a un análisis estadístico comparativo entre los parámetros de los distintos tipos de muestras.

El nivel promedio anual de deposición total registrado fue de $42,0 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, mayor que en la mayoría de las áreas semiáridas. Los flujos anuales totales de deposición de Zn total superaron ampliamente los valores de otras áreas y los establecidos por la legislación nacional. Por el contrario, Mn, Cd y Pb mostraron valores similares o menores, y, en parte, mucho más bajos que los descritos en otras áreas mineras del Mediterráneo. La deposición atmosférica ha enriquecido los suelos de la zona en Zn, pero no en Fe, Mn, As, Cd y Pb. Se analizaron para cada uno de los tres tipos de muestras las relaciones existentes entre los parámetros medidos y entre estos parámetros con otros como la distancia a los residuos minero-metalúrgicos. Se dedujo que Cd, As y Sb insolubles manifiestan en los tres tipos una mayor concentración en las estaciones más próximas a los residuos minero-metalúrgicos, lo que indicaría que su dispersión se produce desde estos materiales. Otra conclusión de este estudio fue que las muestras de transporte horizontal presentaron un comportamiento marcado por la formación de costras

salinas, de tal forma que durante los periodos secos se recogieron mayores cantidades de todos los elementos en su fase soluble y, a la inversa, en los periodos húmedos presentaron mayores concentraciones de los elementos en fase insoluble. En este sentido, se ha constado que los elementos traza propios de los residuos minero-metalúrgicos han resultado movilizados desde el corazón de esta zona hacia zona periféricas mediante transporte eólico horizontal a baja altura, proceso que ha sido especialmente importante en las localidades situadas al norte, pero sobre todo oeste de la zona minera, además de en las localidades, claro está, ubicadas en el propio corazón de la Sierra Minera.

ABSTRACT

The general objective of this Doctoral Thesis has been to determine the presence or absence of material from non-confined mining and metallurgical residues present in the former mining district of Cartagena-La Unión, in the deposited and airborne atmospheric dust in the Mar Menor-Campo de Cartagena county, as well as its possible influence on the environmental health of the area. In order to reach this objective, three different types of samples have been sampled in which these materials can be found: atmospheric deposition, wind transport sediments and surface soils. Ten sampling stations were established for the three sample types. At each station, nine quarterly samples of deposition were taken, five quarterly samples of wind transport sediments and two samples of superficial soils were made. The sampling period for samples of deposition ranged from June 2011 to May 2013, while this period for wind transport ranged from March 2012 to May 2013.

In each of the samples the following parameters were analyzed with the following techniques: particle size (Mastersizer laser analyzer), mineralogical composition (XRD), chemical composition of the water soluble fraction (ion chromatography and ICP-masses) and chemical composition of the water insoluble fraction (FRX and ICP- masses). Identical methodologies were applied to the three sample types for further comparison. A comparative statistical analysis was carried out between the parameters of the different sample types.

The average annual recorded total deposition level was $42.0 \text{ g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, higher than in most semi-arid areas. The total annual flows of total Zn deposition far exceeded the values of other areas and those established by national legislation. In contrast, Mn, Cd and Pb showed similar or lower values, and in part much lower than those described in other mining areas of the Mediterranean. Atmospheric deposition has enriched the soils of the zone in Zn, but not in Fe, Mn, As, Cd and Pb. The relationships between the measured parameters and between these parameters were analyzed for each of the three sample types, with others such as the distance to the mining-metallurgical waste. It was deduced that insoluble Cd, As and Sb showed in all samples types a higher concentration in the stations closest to the mining-metallurgical residues, which would indicate that their dispersion occurs from these materials. Another conclusion of this study was that the horizontal transport samples showed a marked behavior by the formation of saline crusts, so that during the dry periods larger amounts of all the elements were collected in their soluble phase and, conversely, in the wet periods presented higher concentrations of the insoluble phase elements. In this sense, it has been established that the trace elements characteristic of the mining-metallurgical waste have been mobilized from the heart of this area to

peripheral zones by means of wind transport at low altitude, a process that has been especially important in the localities located to the north and west of the mining area, as well as in the localities, of course, located in the heart of the Sierra Minera area.

Capítulo 0.- Antecedentes y objetivos	2
<u>0.1.- Antecedentes</u>	2
<u>0.2.- Objetivos</u>	2
 Capítulo 1.- Impactos de la minería sobre el medio ambiente. Cuestiones preliminares	 6
<u>1.1.- La ciencia del Sistema Tierra. Las esferas</u>	6
1.1.1.- Introducción	6
1.1.2.- Geosfera	7
1.1.3.- Hidrosfera	8
1.1.4.- Atmósfera	9
1.1.5.- Biosfera	12
<u>1.2.- El ciclo del polvo. La erosión eólica</u>	13
1.2.1.- El ciclo del polvo	13
1.2.2.- La emisión de polvo	15
1.2.3.- El transporte y la selección	19
1.2.4.- La deposición atmosférica	21
<u>1.3.- Impactos de la minería metálica sobre el medio. Su relación con la erosión eólica</u>	22
1.3.1.- Introducción	22
1.3.2.- Impactos sobre la geosfera	24
<u>1.3.2.1.-Impactos sobre la geomorfología</u>	24
<u>1.3.2.2.-Formación de costras salinas</u>	25
1.3.3.- Impactos sobre la hidrosfera	27
<u>1.3.3.1.-Alteración de los cauces hidrológicos y de las masas de agua subterráneas</u>	27
<u>1.3.3.2.-Drenaje ácido de minas</u>	28
<u>1.3.3.3.-Emisión de sedimentos contaminantes por Erosión Hídrica</u>	32
1.3.4.- Impactos sobre la atmósfera y el clima	34

1.3.5.- Impactos sobre la biosfera y la salud ambiental: las partículas en suspensión	35
<u>1.4.- Bibliografía</u>	43
Capítulo 2.- Descripción de la zona de estudio.	58
<u>2.1.- Situación geográfica</u>	58
<u>2.2.- Medio físico y social</u>	60
2.2.1.- Climatología	60
<u>2.2.1.1.- Consideraciones generales</u>	60
<u>2.2.1.2.- Precipitaciones</u>	62
<u>2.2.1.3.- Temperaturas</u>	62
<u>2.2.1.4.- Vientos</u>	64
<u>2.2.1.5.- Evapotranspiración</u>	66
<u>2.2.1.6.- Patrones atmosféricos y su relación con el material particulado atmosférico</u>	66
<u>2.2.1.7.- Emisiones y niveles de material particulado atmosférico</u>	68
2.2.2.- Geología y mineralogía	71
<u>2.2.2.1.- Marco geológico</u>	71
<u>2.2.2.2.- Análisis geomorfológico</u>	71
<u>2.2.2.3.- Unidades litoestructurales</u>	72
<u>2.2.2.4.- Tectónica</u>	79
<u>2.2.2.5.- Los yacimientos minerales</u>	80
2.2.3.- Hidrología	82
<u>2.2.3.1.- Hidrología superficial</u>	82
<u>2.2.3.2.- Hidrología subterránea</u>	83
2.2.4.- Edafología	85
2.2.5.- Vegetación natural y actividades agrícolas	91
<u>2.2.5.1.- Vegetación natural</u>	91
<u>2.2.5.2.- Cultivos</u>	97
<u>2.2.5.3.- Figuras de protección del entorno cultural y natural</u>	99

2.2.6.- Demografía.	101
2.2.7.- La minería en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión	102
<u>2.2.7.1.- Historia de la minería en Cartagena-La Unión</u>	102
<u>2.2.7.2.- Situación tras el abandono de la actividad minera</u>	108
<u>2.3.- Bibliografía</u>	111

Capítulo 3.- Material y métodos 124

<u>3.1.- Puntos de muestreo</u>	124
3.1.1.- Introducción	124
3.1.2.- Llano del Beal	125
3.1.3.- El Algar	126
3.1.4.- Los Nietos	127
3.1.5.- Los Urrutias	128
3.1.6.- Los Belones	129
3.1.7.- Portmán	130
3.1.8.- La Unión	131
3.1.9.- Alumbres	132
3.1.10.- Roche	133
3.1.11.- Santiago de la Ribera	134
<u>3.2.- Datos meteorológicos</u>	135
3.2.1.- Precipitación, temperatura y viento	135
3.2.2.- Balance hídrico	139
3.2.3.- Episodios naturales de polvo atmosférico	141
<u>3.3.- Muestreo</u>	142
3.3.1.- Muestreo de deposición atmosférica	142
<u>3.3.1.1.- Codificación de las muestras de deposición atmosférica</u>	142
<u>3.3.1.2.- Recolección de las muestras de deposición atmosférica</u>	143
<u>3.3.1.3.- Descripción del aparato colector</u>	144
3.3.2.- Muestreo del transporte horizontal	146

<u>3.3.2.1.- Codificación de las muestras de transporte horizontal</u>	146
<u>3.3.2.2.- Recolección de las muestras de transporte horizontal</u>	146
<u>3.3.2.3.- Descripción de la trampa de sedimentos</u>	147
3.3.3.- Muestreo de suelo superficial	150
<u>3.3.3.1.- Codificación de las muestras de suelo superficial</u>	150
<u>3.3.3.2.- Recolección de las muestras de suelo superficial</u>	150
<u>3.4.- Procesado de muestras</u>	151
<u>3.5.- Metodologías analíticas</u>	154
3.5.1.- Granulometría	154
3.5.2.- Residuo soluble total (RST)	156
3.5.3.- pH de la solución del suelo y del sobrenadante	157
3.5.4.- CE de la solución del suelo y del sobrenadante	157
3.5.5.- Cromatografía iónica	158
3.5.6.- ICP de masas	159
3.5.7.- Digestión ácida e ICP MS	161
3.5.8.- Termogravimetría (TG-MS)	163
3.5.9.- Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDRXF)	165
3.5.10.- Difracción de Rayos X (DRX)	167
<u>3.6.- Cálculos de conversión de los resultados experimentales</u>	168
<u>3.7.- Análisis estadísticos</u>	171
<u>3.8.- Análisis espacial</u>	172
<u>3.9.- Bibliografía</u>	173
 Capítulo 4.- Resultados y discusión	 180
<u>4.1.- Caracterización de los distintos tipos de muestras y comparación entre ellos</u>	180
4.1.1.- Introducción	180

4.1.2.- Flujos de deposición y de transporte horizontal	180
4.1.3- Tamaño de partícula	182
<u>4.1.3.1.- Clasificaciones consideradas</u>	182
<u>4.1.3.2.- Resultados y discusión</u>	183
4.1.4.- Mineralogía	187
<u>4.1.4.1.- División en categorías minerales</u>	187
<u>4.1.4.2.- Resultados y discusión</u>	188
4.1.5.- Composición química de la fracción soluble	190
4.1.6.- Composición química de la fracción insoluble	193
<u>4.1.6.1.- Digestiones ácidas</u>	193
<u>4.1.6.2.- TG y WDXRF</u>	196
4.1.7. Composición química de la fracción pseudo-total	199
4.1.8. Composición química de la fracción total	206
4.1.9.- Composición química de la fracción residual	211
4.1.10. 4.1.7. Conclusiones acerca de las comparaciones entre las muestras de distintos tipos	213
<u>4.2.- Análisis de las muestras de suelos superficiales</u>	215
4.2.1.- Granulometría de las muestras de suelos superficiales	215
<u>4.2.1.1.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de suelos superficiales</u>	215
4.2.2.- Mineralogía de las muestras de suelos superficiales	216
<u>4.2.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales</u>	216
<u>4.2.2.2.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales</u>	217
<u>4.2.2.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales</u>	218
4.2.3.- Composición química de las muestras de suelos superficiales. Fracción soluble	219

<u>4.2.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de suelos superficiales.</u>	
<u>Fracción soluble</u>	219
<u>4.2.3.2.- Efectos de los parámetros espaciales sobre la composición química de las muestras de suelos superficiales.</u>	
<u>Fracción soluble</u>	221
4.2.4.- Composición química de las muestras de suelos superficiales. Fracción insoluble. Digestiones ácidas	223
<u>4.2.4.1- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de suelos superficiales.</u>	
<u>Fracción insoluble. Digestiones ácidas</u>	223
<u>4.2.4.2.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y las especies químicas de las muestras de suelos superficiales. Fracción insoluble. Digestiones ácidas</u>	224
<u>4.2.4.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies químicas insolubles de suelos superficiales. Digestiones ácidas</u>	226
4.3.- Análisis de las muestras de transporte horizontal	228
4.3.1.- Granulometría de las muestras de transporte horizontal	228
<u>4.3.1.1.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de transporte horizontal</u>	228
4.3.2.- Mineralogía de las muestras de transporte horizontal	229
<u>4.3.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas de las muestras de transporte horizontal</u>	229
<u>4.3.2.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies mineralógicas de las muestras de transporte horizontal</u>	230
<u>4.3.2.3.- Correlaciones entre los contenidos de las fracciones granulométricas y de las especies mineralógicas de transporte horizontal</u>	231

4.3.3.- Composición química de las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble	232
<i>4.3.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble</i>	232
<i>4.3.3.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble</i>	234
4.3.4.- Composición química de las muestras de transporte horizontal. Fracción insoluble. Digestiones ácidas	236
<i>4.3.4.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de transporte horizontal. Fracción insoluble. Digestiones ácidas</i>	236
<i>4.3.4.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de transporte horizontal. Fracción insoluble. Digestiones ácidas</i>	238
<i>4.3.4.3.- Correlaciones entre los contenidos de las fracciones granulométricas y de las especies químicas insolubles de transporte horizontal. Digestiones ácidas</i>	239
4.4.- Análisis de las muestras de deposición atmosférica	241
4.4.1.- Granulometría de las muestras de deposición atmosférica	241
<i>4.4.1.1.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de deposición atmosférica</i>	241
4.4.2.- Mineralogía de las muestras de deposición atmosférica	242
<i>4.4.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas en las muestras de deposición atmosférica</i>	242
<i>4.4.2.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies mineralógicas de las muestras de deposición atmosférica</i>	243

<u>4.4.2.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies mineralógicas de deposición atmosférica</u>	244
4.4.3.- Composición química de las muestras de deposición atmosférica. Fracción soluble	245
<u>4.4.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de deposición atmosférica. Fracción soluble</u>	245
<u>4.4.3.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de deposición atmosférica. Fracción soluble</u>	248
4.4.4.- Composición química de las muestras de deposición atmosférica. Fracción insoluble. Digestiones ácidas	250
<u>4.4.4.1- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras deposición atmosférica. Fracción insoluble. Digestiones ácidas</u>	250
<u>4.4.4.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de deposición atmosférica. Fracción insoluble. Digestiones ácidas</u>	252
<u>4.4.4.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies químicas insolubles de deposición atmosférica. Digestiones ácidas</u>	254
<u>4.5.- Representación gráfica de las concentraciones de los elementos más representativos durante el periodo junio 2012- mayo2013</u>	256
4.5.1.- Introducción	256
4.5.2.- Elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg, Al y Fe)	257
4.5.3.- Elementos traza (Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb)	263
4.5.4.- Conclusiones	269
<u>4.6.- La deposición atmosférica total y las de elementos traza estudiadas como flujo anual</u>	270
4.6.1.- Valores anuales de deposición total y de deposición de elementos traza	270

<u>4.6.1.1.- Valores anuales de deposición total</u>	270
<u>4.6.1.2.- Valores anuales de deposición de elementos traza</u>	273
4.6.2.- Comparación del efecto acumulativo	275
<u>4.6.2.1.- Comparación con otros estudios</u>	275
<u>4.6.2.2.- Comparación con los niveles legales españoles</u>	277
4.6.3.- Distribución espacial de los niveles anuales de deposición	278
<u>4.6.3.1.- Valores anuales de deposición total</u>	278
<u>4.6.3.2.- Valores anuales de deposición de elementos traza</u>	287
<u>4.7.- Bibliografía</u>	290
 Capítulo 5.- Conclusiones	 296

CAPÍTULO 0: ANTECEDENTES Y **OBJETIVOS**

0.- Antecedentes y objetivos

0.1.- Antecedentes

Las Sierra Minera de Cartagena -La Unión ha sido sometida durante los últimos 2000 años a una importante actividad minera y metalúrgica basada en la extracción y fundición de plomo, plata y zinc. El abandono de esta actividad ha dejado amplias zonas de residuos no confinados. Las características de estos materiales, la ausencia de estructura y la alta concentración de sales y de elementos traza tóxicos, impiden el desarrollo de una cubierta vegetal y hacen a estos residuos especialmente sensibles a la erosión eólica y, por tanto, a la dispersión de los elementos tóxicos que contienen.

La erosión eólica del suelo implica cinco procesos: la emisión, el transporte, la abrasión, la selección y la deposición de las partículas. El transporte puede realizarse de tres formas: reptación, saltación o suspensión. Diversos autores han constatado cómo las partículas procedentes de los residuos mineros son, a menudo, transportadas grandes distancias antes de recaer en forma de deposición húmeda y seca. Otros estudios han utilizado captadores de sedimentos para coleccionar el material aerotransportado horizontalmente a baja altura en zonas áridas. Sin embargo, pocos estudios han caracterizado química y mineralógicamente el material sometido a transporte eólico horizontal a baja altura y en ningún caso se han estudiado conjuntamente esos resultados con los correspondientes a la deposición atmosférica en una zona minera.

0.2.- Objetivos

Los objetivos generales de la presente Tesis Doctoral han sido:

1. Caracterización físico-química de los materiales aerotransportados y de los suelos superficiales de la zona minera de Cartagena- La Unión y su entorno, prestando especial atención a los niveles de elementos traza de origen minero-metalúrgico.
2. Establecer relaciones entre los materiales:
 - Procedentes de la deposición atmosférica;
 - Transportados horizontalmente a menos de 1,0 m de altura,
 - Presentes en la capa superficial de los suelos,

3. En última instancia, se ha pretendido determinar la presencia o ausencia de material procedente de los suelos y residuos minero-metalúrgicos no confinados en el polvo atmosférico depositado y aerotransportado en las diferentes localidades de la zona minera y su entorno, así como su posible influencia sobre la salud ambiental de la zona.

CAPÍTULO 1: IMPACTOS DE LA MINERÍA SOBRE EL MEDIO AMBIENTE. CUESTIONES PRELIMINARES.

1.- Impactos de la minería sobre el medio ambiente.

Cuestiones preliminares.

1.1.- La ciencia del Sistema Tierra. Las esferas

1.1.1.- Introducción

Para comprender el comportamiento de las sustancias químicas y de la materia en general en nuestro planeta, resulta útil analizar éste como una serie de compartimentos conectados (Thibodeaux & Mackay, 2010). Estos compartimentos se agrupan formando sistemas, también denominados esferas.

Dentro de la Tierra se pueden definir tres sistemas no vivos (materia sólida, agua y aire) y uno vivo que incluye a todos los organismos, también el ser humano (Duursma & Carroll, 2012). Son denominados geosfera, hidrosfera, atmósfera y biosfera, respectivamente. Aunque esta clasificación es la más aceptada, otros autores han elaborado otras clasificaciones de las esferas. Por ejemplo, Lawton (2001) distingue entre atmósfera, océanos, aguas dulces, rocas, suelos y biosfera. Algunos autores como Skinner *et al.* (2011) consideran otra esfera, la antroposfera, definida como la parte de la Tierra que ha sido construida o modificada por los humanos para usarla en sus actividades.

La Tierra es en la práctica un sistema dinámico cerrado en cuanto a la materia, pero abierto en cuanto a la energía (Jacobson *et al.*, 2000). Por ello, los intercambios de materia entre las esferas y sus compartimentos adquieren la forma de ciclo cerrado. Han sido profundamente estudiados ciclos como el del agua, evidentemente ligada a la hidrosfera, y los del C y N, en los que la biosfera actúa de forma capital. Los procesos objeto de la presente tesis se encuadrarían dentro del llamado ciclo del polvo, un concepto de reciente creación introducido por Kohfeld y Tegen (2007).

A continuación, se describen brevemente las cuatro esferas consideradas.

1.1.2.- Geosfera

La geosfera se define como la parte sólida de la tierra. Las capas que la componen desde el interior al exterior son: núcleo interno, núcleo externo, manto inferior, manto superior y corteza. Resulta evidente que las capas más superficiales son las más relacionadas con las otras esferas (hidrosfera, atmósfera y biosfera). Por ello, a veces, en la ciencia del Sistema Tierra, en lugar de a la geosfera se hace referencia a la litosfera. Ésta comprende la corteza terrestre y la parte superior del manto terrestre, por encima de la llamada astenosfera. La litosfera está fragmentada en las conocidas placas tectónicas.

La composición de las distintas capas de la geosfera presenta una gran discontinuidad entre el núcleo externo y el manto interno. Mientras que el Fe y Ni son los elementos más abundantes de las dos capas del núcleo, en el manto y corteza predominan los óxidos. En el manto los más abundantes en orden decreciente son: SiO₂, MgO, FeO, Al₂O₃, CaO, Na₂O. La corteza terrestre presenta un valor mucho más reducido de MgO que el manto primigenio, 5,3% frente a 37,8% (Hoffmann, 1988). Esto determina que la ordenación de los compuestos más frecuentes en la corteza terrestre en orden decreciente sea ésta: SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O (Hoffmann, 1988; Rudnick & Fountain, 1995). Los modelos más sencillos de corteza continental suponen dos capas conocidas como granítica y basáltica o corteza superior e inferior, cubiertas por una capa sedimentaria. La corteza superior es más rica que la inferior en Li, Be, B, Na, Si y K; por el contrario, la corteza inferior presenta valores más elevados de Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (Taylor & McLennan, 1985).

Tanto la composición natural elemental de las rocas ígneas y sedimentarias como la de la litosfera en su conjunto, e incluso otros valores de gran interés como la composición gaseosa de la atmósfera o la de las sales de los océanos, fueron estimados hace un siglo por Frank Wigglesworth Clarke (Clarke, 1920). Los valores determinados se conocen como “los valores de Clarke”. La obra constituye una referencia obligada en la historia del estudio de la geoquímica.

Algunos autores consideran el suelo, o pedosfera, como una esfera independiente de la geosfera (Jacobson *et al.*, 2000). Esto se debe a que, en la dinámica de flujos de materia en el Sistema Tierra, los suelos adquieren gran importancia ya que existen donde convergen las cuatro esferas (hidrosfera, litosfera, atmósfera y biosfera). Tanto es así, que un suelo verdadero es una mezcla de aire, agua, materia mineral y materia orgánica (McKone *et al.*, 2010). La fracción sólida constituye un 45-49% del volumen del suelo. Dentro de esta fase sólida, la

fracción mineral representa entre el 90 y el 99%. El suelo está formado por capas horizontales a las que se denomina horizontes; su superposición constituye el perfil del suelo. Los horizontes constituyen las unidades para el estudio y para la clasificación de los suelos.

1.1.3.- Hidrosfera

La hidrosfera incluye la totalidad del agua que se encuentra sobre la superficie de la tierra sólida y en el interior de la corteza. Incluye, por tanto, diversos compartimentos o reservorios: océanos, criosfera (glaciares y banquisas), aguas continentales superficiales (ríos y lagos), aguas subterráneas y agua del suelo. El volumen de agua total estimado en la tierra es de $1,338 \times 10^9 \text{ km}^3$ (Korzoun, 1978). De este volumen, alrededor del 97% corresponde al agua de los océanos.

Para estudiar el ciclo del agua es de gran utilidad conocer el tiempo de residencia, es decir, el tiempo promedio que una molécula de agua permanece en un compartimento antes de ser transferido a otro. En la Tabla 1.1 se presentan los valores de volumen de agua y tiempo de residencia de cada compartimento de la hidrosfera.

Compartimento	Volumen (km^3)	Tiempo de residencia
Océanos	$1,338 \times 10^9$	2.640 años
Criosfera	$24,1 \times 10^6$	8.900 años
Aguas subterráneas/permafrost	$23,7 \times 10^6$	515 años
Lagos/ríos	189.990	4,3 años
Humedad del suelo	16.500	52 días
Atmósfera	12.900	8,2 días
Biomasa	1.120	5,6 días

Tabla 1.1. Volumen de agua (Korzoun, 1978) y tiempo de residencia en los distintos compartimentos de la hidrosfera (Jacobson *et al.*, 2000).

Oki & Kanae (2006) realizaron un estudio completo del ciclo del agua estableciendo valores anuales de flujo entre los distintos compartimentos (Figura 1.1). Así, por ejemplo, estipularon que la precipitación anual sobre los océanos es de $391 \text{ km}^3/\text{año}$ y sobre los continentes de $111 \text{ km}^3/\text{año}$, la evaporación de los océanos es de $436,5 \text{ km}^3/\text{año}$ y la terrestre de $65,5 \text{ km}^3/\text{año}$.

Figura 1.1. Ciclo global del agua y flujo anual. Extraído de Oki & Kanae (2006).

1.1.4.- Atmósfera

Se define la atmósfera como la envoltura esencialmente gaseosa que envuelve la Tierra, ligada a su superficie debido a la acción de la fuerza gravitatoria terrestre y que la acompaña en su movimiento de rotación casi en su totalidad. La atmósfera terrestre cumple una serie de funciones para la vida: es reguladora de la temperatura del planeta, suministra el oxígeno y protege de las radiaciones solares. Los principales componentes gaseosos del aire son el nitrógeno y el oxígeno (Tabla 1.2). Entre los componentes secundarios destacan el argón, el dióxido de carbono, el neón, el helio, el metano, el kriptón, el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno (Tabla 1.2).

Además de los reflejados en la Tabla 1.2., existen otros componentes gaseosos minoritarios que aparecen en concentraciones menores, muy variables debido en muchos casos a su origen antrópico. Es el caso del óxido nítrico (N_2O), monóxido de carbono (CO), xenón (Xe), ozono (O_3), amoníaco (NH_3), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido nítrico (NO), dióxido de azufre (SO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Estos componentes a menudo actúan como contaminantes.

COMPONENTES	Concentración
Componentes principales	(% en volumen)
Nitrógeno (N ₂)	78,084
Oxígeno (O ₂)	20,946
Componentes menores	(ppm en volumen)
Argón (Ar)	9340
Dióxido de carbono (CO ₂)	400
Neón (Ne)	18,18
Helio (He)	5,24
Metano (CH ₄)	1,7
Kriptón (Kr)	1,14
Hidrógeno (H ₂)	0,55
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	0,00000002

Tabla 1.2. La composición por volumen del aire seco. Las cifras no suman exactamente 100 % debido al redondeo y a la incertidumbre. El agua es altamente variable, típicamente alrededor del 1%. Adaptado de NASA (2015)

La presión atmosférica varía de forma continua con la altura, conforme aumenta la altitud, la presión decrece. Sin embargo, las variaciones de temperatura permiten distinguir una serie de capas bien diferenciadas, denominadas en sentido ascendente: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera, exosfera y magnetosfera. Los fenómenos que serán objeto de estudio en la presente tesis ocurren en la troposfera.

La troposfera es la capa inferior de la atmósfera, en la que se producen la mayoría de los fenómenos meteorológicos y de contaminación atmosférica. Contiene el 75% de la masa molecular o gaseosa total de la atmósfera y prácticamente todo el vapor de agua y los aerosoles. Alcanza una altitud comprendida entre los 17 km (en los polos) y los 8 km (en el ecuador). Su temperatura desciende con el aumento de altura a través de toda la capa a una proporción media de 6,5 °C / km hasta el límite de la capa, denominado tropopausa, donde se detiene dicho descenso térmico.

Junto a los componentes gaseosos ya descritos, en la atmósfera se presentan partículas sólidas y líquidas en suspensión. Las partículas atmosféricas en suspensión presentan diámetros que varían desde nanómetros (nm) hasta decenas de micras (µm). Su concentración, composición y tamaño varían en gran medida tanto temporal como espacialmente.

En ciencias atmosféricas se identifican cuatro rangos de tamaños de partícula o “modas”, relacionados con el mecanismo de formación de las partículas: nucleación (<0,02 µm),

Aitken ($0,02-0,1 \mu\text{m}$), acumulación ($0,1-1 \mu\text{m}$) y moda gruesa ($>1 \mu\text{m}$) (USEPA, 1996). La figura 1.2. presenta la distribución troposférica del número de partículas en función del diámetro.

Figura 1.2. Distribución del número de partículas en la troposfera en función del diámetro. Extraído de Viana Rodríguez (2003), modificado de USEPA (1996).

No obstante, estas proporciones varían, aumentando el número de partículas finas con la altitud (Figura 1.3).

Figura 1.3. Variación en la altura de la concentración de aerosoles: Aitken ($10^{-3} - 10^{-1} \text{ mm}$); grandes ($0,1-1 \text{ mm}$) y gigantes ($1 - 100 \text{ mm}$). n es el número de partículas por cm^3 . Adaptado de Valley (1965)

1.1.5.- Biosfera

El término biosfera es utilizado para designar dos conceptos diferentes: por un lado, denomina la parte de la Tierra poblada por los organismos y, por otra parte, al conjunto de los organismos y sus relaciones. Este segundo significado es que se usará en esta memoria.

Los seres vivos no sólo colonizan la práctica totalidad de la superficie terrestre y las aguas superficiales y oceánicas (incluyendo las profundidades abisales), sino que incluso han sido hallados bajo el hielo antártico o en el interior de las rocas, los llamados endolitos.

Según su nutrición, los organismos se diferencian en autótrofos y heterótrofos. Los primeros son capaces de sintetizar compuestos orgánicos complejos a partir de materia inorgánica; los segundos lo hacen a partir de compuestos orgánicos procedentes de otros organismos. Los autótrofos se dividen en dos grandes categorías según cuál sea la fuente de energía que utilizan: fotótrofos (la luz) y quimioautótrofos (reacción con compuestos químicos).

Un concepto fundamental en el estudio de las relaciones entre la biosfera y las otras esferas de la Tierra es el de producción primaria. Ésta se define como la producción de materia orgánica a partir de fuentes de carbón inorgánico, principalmente CO_2 atmosférico incorporado a través de la fotosíntesis. Field *et al.* (1998) calcularon un valor total anual de la producción primaria de la biosfera de 104,9 Pg de C ($1\text{Pg} < 10^{15}\text{ g}$) (Figura 1.4). De este valor total, un poco más de la mitad (53,8%) correspondería a los ecosistemas terrestres.

Figura 1.4. Producción primaria de la biosfera (en g de C/ m^2 y año), en función de la longitud y la latitud. SP= Polo Sur, EQ= Ecuador y NP= Polo Norte. Extraído de Field *et al.* (1998)

1.2.- El ciclo del polvo. La erosión eólica

1.2.1.- El ciclo del polvo

El concepto de ciclo del polvo es muy reciente y fue acuñado por Kohfeld y Tegen (2007). Examinaron el papel del polvo en el Sistema Tierra desde el punto de vista del registro de polvo en distintos periodos geológicos. El ciclo del polvo engloba la emisión, el transporte, la transformación, la deposición y la estabilización. Cada año, alrededor de 2.000 Mt de polvo son emitidas desde la geosfera a la atmósfera, de las cuales 1.500 Mt son depositadas sobre tierra firme y 500 Mt sobre los océanos (Shao *et al.*, 2011). Estos valores se han calculado como estimaciones a través de datos de satélite y estaciones de monitoreo, pero las incertidumbres de estos modelos siguen siendo elevadas (Uno *et al.*, 2006; Textor *et al.*, 2007). En la figura 1.5 se presenta un esquema del ciclo del polvo y los procesos en los cuales éste tiene un papel clave.

Figura 1.5. Diagrama explicativo del ciclo del polvo, indicando los procesos asociados. Adaptado de Shao *et al.* (2011).

Según Seinfeld y Pandis (2012), el polvo atmosférico se define como suspensión de partículas sólidas de diámetro mayor de 1 μm y producidas por desintegración mecánica. El polvo es arrastrado de la superficie del suelo, una vez en el aire forma parte de las partículas atmosféricas siendo transportado primero por turbulencia y convección y luego por circulaciones globales en un rango de distancias que puede alcanzar miles de kilómetros. Las partículas de polvo también reaccionan y se mezclan con contaminantes atmosféricos antropogénicos, que interceptan y reflejan la radiación atmosférica y crean núcleos de condensación de nubes, actuando sobre el clima. Finalmente, se devuelven a la superficie mediante deposición seca y / o húmeda (Shao *et al.*, 2011). Las escalas temporal y espacial a las que ocurren estos procesos son muy variables, desde segundos y metros en el caso del transporte por saltación a meses y miles de kilómetros para la circulación global.

A nivel global, el desierto del Sahara es la región que actúa como principal fuente de emisión de polvo. Knippertz *et al.* (2009) realizaron un análisis sinóptico de la región sahariana y establecieron que las tierras bajas entre Túnez y el centro de Argelia actuaban como principal foco. El área objeto de la presente tesis se encuentra a tan sólo 200 km de las costas argelinas y se ve afectada por fenómenos de intrusión de polvo sahariano. Según D'Almeida (1986), el 10% de las emisiones de polvo sahariano se desplazan hacia el norte. Las direcciones dominantes son la sur y la oeste hacia el golfo de Guinea y el Atlántico Norte, respectivamente. Las emisiones de polvo del Sahara en forma de episodios puntuales pueden alcanzar Europa (Figura 1.6) e incluso Norteamérica (Masson *et al.*, 2010; Avila y Peñuelas, 1999; Goudie y Middleton, 2001; Negral *et al.*, 2012, Prospero *et al.*, 2014).

La erosión eólica es un proceso básico en el ciclo del polvo. Se define como el proceso por el cual la acción del viento produce un cambio del material superficial del suelo, debidamente seleccionado en función de su tamaño, desde unas zonas a otras.

Los suelos de las regiones áridas y semiáridas son más susceptibles de sufrir erosión eólica a causa de sus características -generalmente poco desarrollados, de textura gruesa, poco estructurados y con escasa cubierta vegetal (Li *et al.*, 2007)- y de las condiciones climáticas de estas regiones -precipitaciones concentradas en períodos cortos, vientos de grandes intensidades con períodos secos y de altas temperaturas-. Todas estas condiciones se dan en la zona de estudio, por lo que resulta preocupante la existencia cerca a las poblaciones de residuos mineros, especialmente balsas abandonadas con altos contenidos en pirita y elementos traza

tóxicos, que son a su vez especialmente susceptibles a estos procesos de erosión (Brotons *et al.*, 2010)

Figura 1.6. Aspecto de la ciudad de Cartagena durante un episodio de intrusión de polvo de origen africano, día 18 de octubre de 2012.

Diversos autores han constatado cómo las partículas procedentes de los residuos mineros son, a menudo, transportadas sobre grandes distancias antes de recaer en forma de deposición húmeda y seca (Burt *et al.*, 2003; Tembo *et al.*, 2006, Nakayama *et al.*, 2011; Sánchez de la Campa *et al.*, 2011a; Castillo *et al.*, 2013).

La erosión eólica del suelo implica cinco procesos: la emisión, el transporte, la abrasión, la selección y la deposición de las partículas.

1.2.2.- La emisión de polvo

La deflación es la movilización o arrastre aerodinámico de las partículas sueltas del suelo. Conjuntamente a esta acción, el viento produce la abrasión o desgaste de la superficie del suelo y la desintegración de los agregados del suelo por el bombardeo de saltación. Los

factores que condicionan la resistencia de los suelos a la deflación son: la sequedad de la superficie, la rugosidad, el tamaño de las partículas (textura) y el estado de agregación de éstas (Hillel, 2004). La forma como actúa cada uno de estos factores obedece a leyes físicas.

Según la teoría del perfil vertical logarítmico de velocidades del viento en la capa atmosférica superficial, la velocidad del viento en las primeras decenas de metros de la atmósfera se ve directamente influenciada por la fricción superficial. Esta teoría es válida para condiciones adiabáticas o de estabilidad atmosférica neutra. Así, el cambio de velocidad con la altura sigue una relación logarítmica-lineal en la capa de contacto con el suelo, caracterizada por la ecuación de Prandtl-Von Karman:

$$U_z = \frac{u_*}{k \ln\left(\frac{z}{z_0}\right)}$$

En donde:

- u_z (m/s) es la velocidad a una altura z (m),
- z_0 (m) es la altura de la rugosidad aerodinámica de la superficie,
- u^* (m/s) es la velocidad de fricción
- k es la constante de Von Karman ($\approx 0,4$)

Los valores de z_0 varían según las características del terreno. Diversos autores han establecido valores para este parámetro (Stull, 1988; Blumberg & Greeley, 1993; Lancaster et al., 1991; Gillette *et al.*, 1980; Sanderson & McKenna-Neuman, 2009). Los valores menores indican las zonas más fácilmente erosionables. Por ejemplo, en la clasificación de Stull (1988), z_0 toma valores entre 0,00002 para marismas y 1,0-100,0 para regiones montañosas (Tabla 1.3).

Para que la deflación suceda es necesario que la velocidad de fricción exceda una velocidad de fricción umbral (u_t^*). Ésta se define, por tanto, como la velocidad mínima para movilizar una partícula de tamaño, forma y densidad dados. Diversos autores (Bagnold, 1941; Marticorena y Bergametti, 1995; Alfaro *et al.*, 1998) han propuesto una relación entre u_t^* y el diámetro de la partícula transportada (D_p). No obstante, los mismos autores han señalado que intervienen otros factores como son la energía turbulenta del viento, y las fuerzas de cohesión entre las partículas. Así, la fuerza del viento movilizará una partícula si vence, no sólo el peso de la propia partícula, sino las fuerzas de cohesión que la ligan a la superficie. La importancia

relativa de las fuerzas de cohesión frente a la gravedad es mayor en las partículas menores de 80 μm . Desgraciadamente, todavía no se conocen con exactitud estas fuerzas de cohesión (McKenna-Neuman, 2010).

Tipo de terreno	z_0 (m)
Regiones montañosas	1,0-100,0
Centros urbanos	1,00000
Bosque denso	0,90000
Cobertura moderada de arbolado o matorral	0,25000
Arbolado disperso	0,05500
Praderas altas/ Cultivos	0,05000
Praderas no cortadas	0,20000
Praderas cortadas	0,00600
Llanura desértica	0,00055
Marisma	0,00002

Tabla 1.3. Valores de z_0 según el tipo de terreno, Stull (1988).

Según Alfaro (1997) las partículas de diámetro entre 20 y 80 μm , son las que requieren menor velocidad para ser transportadas (Figura 1.6). Este intervalo es similar a los establecidos por otros autores (Bagnold, 1941; Iversen & White, 1982). En una zona agrícola, Van Pelt y Zobeck (2007) analizaron la especiación química de trampas de sedimentos y la de tres fracciones de tamaño de partícula en los suelos superficiales cercanos (0-53 μm , 53-74 μm y 74-105 μm), concluyeron que la fracción entre 53 y 74 μm era un sustituto razonablemente bueno de la fracción de polvo fugitivo. Shao *et al.* (1993) afirman que esto se debe a que en las partículas menores de 20 μm dominan las fuerzas de cohesión atribuidas a cargas electrostáticas y a películas de humedad.

Figura 1.7. Relación entre la velocidad del viento (u^*_t) y el tamaño de las partículas consideradas esféricas (D_p). Extraído de Flores Aqueveque *et al.* (2009), a partir de Alfaro (1997).

Las costras superficiales generan fuerzas de cohesión entre las partículas. Su presencia es característica tanto de gran parte de los suelos naturales de la comarca objeto de estudio, donde se forma costra caliza o caliche, como de los residuos mineros, en los que se generan eflorescencias salinas. La formación de éstas últimas será objeto de un apartado posterior. La influencia de las costras superficiales de los suelos en la erosión eólica ha sido estudiada por Goossens (2004). El autor midió con un Torvane® la resistencia al cortante de la costra superficial de los suelos, concluyendo que ésta afecta a los flujos de sedimentos horizontal y vertical. Ambos flujos disminuyen a medida que la corteza de la superficie se vuelve más fuerte, el descenso ocurre de forma exponencial, tanto para F_h como para F_v .

En ambientes áridos, las sales solubles pueden formar costras químicas cristalizadas o cementadas. Nickling (1984), en experimentos con túnel de viento, mostró que u^*_t estaba exponencialmente relacionado con la concentración de sal. Así, la presencia de estas costras disminuiría la erodibilidad del suelo. Sin embargo, Langston y Neuman (2005) describen que la repetición de los impactos sobre la superficie de las costras permite que impactos de baja energía terminen movilizandolas, relacionando este hecho con la posible formación de pequeñas grietas en superficie. Por su parte, Meza-Figueroa *et al.* (2009) estudiaron el impacto de la erosión eólica sobre la contaminación de suelos de las zonas en una zona minera de clima semiárido, reconociendo la presencia de eflorescencias salinas como un factor de riesgo por su erodibilidad y, especialmente, por su elevado contenido en elementos traza metálicos.

1.2.3.- El transporte y la selección

El recorrido de cada partícula, o agregado, depende de su tamaño, de su forma, de su densidad y de la intensidad del viento. Estos factores condicionan el equilibrio de fuerzas que actúan sobre cada partícula (McKenna-Neuman, 2010). De este modo, se definen tres tipos de transporte, generalmente relacionados con el tamaño de las partículas, (Bagnold, 1941): reptación o rodadura, saltación y suspensión (Figura 1.8).

Figura 1.8.- Representación esquemática de los tipos de transporte eólico de partículas.

- Por rodadura y reptación: Es el transporte de partículas que se realiza sin que se produzca un despegue de las mismas de la superficie del suelo. Afecta a partículas de un diámetro entre 0,5 mm, y 2,0 mm (Pye, 1987; Hillel, 2004). Otros autores acotan el rango entre 0,5 mm y 1,0 mm (Espinace *et al.*, 2006). Entre un 5 y un 25% de las partículas se transportan por rodadura (Buschiazzo y Aimar, 2003).

- Por saltación: es el tipo inicial de transporte de las partículas tras haber sido movilizadas desde la superficie del suelo. Solamente aquellas partículas que posean parte de su masa expuesta al movimiento turbulento del aire serán movilizadas por el viento (Buschiazzo y Aimar, 2003). Comprende entre el 55 y el 72% del total de transporte (Fryrear, 1989). Bagnold (1941) estableció que las partículas afectadas principalmente por este tipo de transporte son las de diámetros comprendidos entre 100 y 500 μm ; sin embargo, estudios más recientes amplían

este rango de diámetro a 70 y 500 μm (Pye, 1987). Durante la saltación, las partículas se elevan, siendo la altura máxima de la capa de saltación aproximadamente 1 m (Flores Aqueveque, 2010). Al llegar a la altura a la que las fuerzas aerodinámicas ascendentes no son suficientes para superar el peso, las partículas vuelven a la superficie con un ángulo de aproximadamente 8° (Fryrear, 1989). Durante este contacto entre el aire y la superficie del terreno, las partículas oponen resistencia al viento. Todo el flujo horizontal de partículas (F_h) sucede en la denominada capa de saltación, cerca de la superficie. La distancia avanzada por las partículas mediante este mecanismo varía entre 12 y 15 veces la altura alcanzada durante el mismo (Cooke *et al.*, 2006)

- Por suspensión: es el transporte por flotación en el aire de partículas más finas transportadas grandes distancias por remolinos turbulentos (Flores Aqueveque, 2010). Según Bagnold (1941), las partículas afectadas por este tipo de transporte son las de diámetro menor de 100 μm . Aunque la clasificación de los distintos tipos de transporte eólico según los diámetros de partículas establecidos por este autor ha sido ampliamente usada durante décadas, otros estudios más recientes fijan el límite superior en 60 μm o 70 μm (Pye, 1987; Flores Aqueveque, 2010). El transporte de las partículas movilizadas por suspensión puede alcanzar algunos kilómetros de altura y varios centenares de kilómetros de distancia hasta que por el proceso de deposición atmosférica se depositan sobre los suelos. Si la turbulencia del viento es suficientemente elevada, las partículas transportadas de esta forma pueden llegar a formar las tormentas de polvo. En general, de un 3 a un 40% de las partículas son transportadas en suspensión (Buschiazzi y Aymar, 2003). Estas partículas forman un flujo vertical (F_v) y otro horizontal (F_h). Diversos autores han considerado que el flujo vertical (F_v) es función del flujo horizontal (F_h), y por lo tanto depende de las mismas variables (Bagnold, 1941; Marticorena y Bergametti, 1995).

La relación entre ambas componentes, F_v y F_h , se manifiesta en que la liberación desde el suelo de partículas en suspensión requiere del bombardeo de partículas de mayor tamaño (60-2.000 μm), conocido como *sandblasting* (Alfaro *et al.*, 2004). Este proceso destruye los agregados de partículas finas (<20 μm) mantenidas en contacto por cohesión. El bombardeo de partículas induce la abrasión de los cristales. Además, la presencia de revestimientos de arcilla sobre las arenas puede proporcionar una fuente adicional de material fino (Bullard *et al.*, 2004) que puede sufrir transporte por suspensión.

1.2.4.- La deposición atmosférica

La deposición atmosférica se define como “el proceso por el cual sustancias químicas, tales como partículas contaminantes son transferidas de la atmósfera a la superficie de la tierra.” (USDA, 2015). Implica, por tanto, la transferencia de masa a través de la interfaz de dos esferas, la atmósfera y la geosfera, concretamente entre la troposfera y la pedosfera. Si la deposición de produce en ausencia de precipitaciones, se denomina deposición seca. Por el contrario, la deposición húmeda es el tipo de deposición atmosférica en la cual las sustancias químicas y las partículas atmosféricas son incorporadas en pequeñas gotas y transferidas a la superficie terrestre en forma de lluvia, niebla o nieve. (USDA, 2015). Las partículas atmosféricas pueden sufrir deposición húmeda, tanto si se han constituido como núcleos de condensación de las gotas, como si han sido disueltas en las gotas, o como si se encuentran en suspensión en la misma.

Las partículas de baja densidad son mezcladas en la atmósfera con los gases y no caen bajo la influencia de la gravedad. Por el contrario, en el caso de las partículas grandes y densas de aerosol, predomina la deposición seca bajo la influencia de la gravedad (MacLeod *et al.*, 2010; Seinfeld & Pandis, 2012). La deposición seca tiene menor importancia a escala global, pero es muy relevante con respecto a la calidad del aire local y los efectos en la salud, inhalación y deposición en el tracto respiratorio humano (Monks *et al.*, 2009).

Dependiendo de las propiedades de los aerosoles y las condiciones meteorológicas, los tiempos característicos de residencia de partículas de aerosol en la atmósfera varían desde horas a semanas (Pöschl, 2005).

La deposición atmosférica es una de las causas de la denominada contaminación difusa, “*non point source pollution*” (USEPA, 2015). Algunos contaminantes como los elementos traza metálicos y los contaminantes químicos con baja presión de vapor están fuertemente asociados a los aerosoles atmosféricos (MacLeod *et al.*, 2010).

Alfaro *et al.* (2011), desarrollaron un modelo para el cálculo del transporte y deposición de partículas en el desierto costero de Atacama en Chile. Según sus resultados, la deposición de las partículas menores de 20 μm no es muy sensible a la velocidad del viento; por el contrario, la proporción de partículas de tamaño medio y grande, crece notablemente con el incremento de esta velocidad del viento (u^*). Estos resultados se observan en la figura 1.9.

Figura 1.9. Predicción por el modelo desarrollado por Alfaro *et al.* para el desierto costero de Atacama del tamaño de partícula del flujo de deposición según el incremento de u^* . Extraído de Alfaro *et al.*, 2011.

1.3.- Impactos de la minería metálica sobre el medio. Su relación con la erosión eólica

1.3.1.- Introducción

Al encontrarse la zona de estudio en el entorno de un importante distrito minero abandonado, se ha juzgado oportuno describir los impactos que las actividades mineras generan sobre el entorno resulta útil revisar cómo el IGME ha sistematizado la evaluación de los riesgos derivados de las instalaciones mineras abandonadas (Alberruche *et al.*, 2014), identificando y codificando los riesgos:

- Generación de efluentes contaminantes con afección a aguas superficiales (C1).
- Generación de efluentes contaminantes con afección a los recursos hídricos subterráneos (C2).
- Movilización de material particulado por acción del viento (C3).
- Emisión de sedimentos contaminantes por erosión hídrica (C4).
- Contacto directo originado por el acceso ocasional o por el desarrollo de actividades (CD).

- Fallo o rotura del talud de escombreras de desmonte, estériles o minerales de baja ley (FESC).
- Fallo o rotura del talud de pilas de residuos de lixiviación (FLIX).
- Fallo o rotura del dique de contención o el talud exterior de presas de lodos (FPRE).

Para la clasificación y codificación de los escenarios de riesgo, el método desarrollado por Alberruche *et al.* (2014) combina los ocho riesgos descritos con tres tipos de receptores: población (PO), medio natural (NA) y medio socioeconómico (SE). Resulta de especial interés para el presente estudio la afección del material particulado por acción del viento sobre la población, que en la codificación creada recibe el nombre de C3PO.

De un modo más general, los impactos de la minería sobre el entorno se pueden clasificar siguiendo diversas categorías (Oyarzun *et al.*, 2011):

- directos o indirectos
- a corto o largo plazo
- reversibles o irreversibles
- causantes de efectos locales o de efectos externos
- evitables o inevitables
- producidos en la fase de construcción, en la de explotación o en la de abandono
- causantes de efectos sobre cada una de las esferas del Sistema Tierra, etc...

En los siguientes apartados, se describirán los impactos según esta última clasificación.

1.3.2.- Impactos sobre la geosfera

1.3.2.1.-Impactos sobre la geomorfología

Dentro de estos impactos, son destacables los que afectan a los procesos de formación de los suelos. La minería transforma profundamente los suelos donde se desarrolla e, indirectamente, también los de las zonas cercanas. Desde un punto de vista económico, el primer impacto derivado de la actividad minera es el cambio del uso del suelo. La minería a cielo abierto cambia profundamente la morfología del terreno, movilizándolo en enormes cantidades de suelo (Figura 1.10). Por ejemplo, en la zona de estudio la máxima elevación orográfica de la Sierra Minera, el cerro de Sancti Spiritu (434 m), fue destruida por esta actividad.

Figura 1.10. Vista general de la corta San José y de la bahía de Portman.

Durante su actividad, se generan diversos tipos de residuos en las áreas de minería metálica y metalurgia tales como los lodos de flotación o balsas de relave, estériles de corta, terreras de gravimetría, estériles de mina, óxidos y escorias de fundición. Los primeros son los que representan un mayor riesgo ambiental, suelen contener altas concentraciones de elementos traza y una granulometría muy fina y, esto último, los hace sensibles a los distintos tipos de erosión, y por tanto a facilitar la dispersión de los contaminantes al entorno. Se presentan formando estructuras características en forma de pirámide truncada en las que se

aprecian la superposición de capas horizontales que con el paso del tiempo cementan (Figura 1.11).

Figura 1.11. Figura de una balsa de relave en las proximidades de El Descargador, La Unión.

Otro impacto de este tipo de minería es el riesgo de rotura de los depósitos de residuos, de escombreras y de los diques de contención de las presas de lodos. En 1972, toneladas de materiales de varias balsas de relaves de la mina Brunita, junto a La Unión, fueron arrastradas por una riada obstruyendo el tráfico ferroviario y por carretera, causando también una víctima. Por su parte, la minería subterránea ocasiona directamente una alteración muy inferior sobre la morfología, pero presenta el riesgo de colapso del terreno (Oyarzun *et al.*, 2011).

1.3.2.2.-Formación de costras salinas

En las zonas semiáridas, el agua en el suelo tiene una dinámica bidireccional. Así, mientras que en los periodos lluviosos predominan los fenómenos de infiltración y disolución que provocan un movimiento descendente, en épocas secas se produce el fenómeno inverso. Este proceso comienza con el ascenso del agua de las capas más profundas por capilaridad y gradiente de humedad hacia la superficie en un ambiente oxidante; una vez alcanzada ésta, el

agua se va evaporando mientras que, en algunos suelos mineros, las sales en disolución precipitan formando una costra salina visible. Dold y Fontboté (2002) demostraron que en las zonas de oxidación fuertemente ácidas (pH 1,7-4,0), el transporte ascendente de los metales conduce a la formación en la superficie de los relaves de sulfatos solubles en agua. La composición de las sales solubles en el agua contenida en el suelo (bicarbonatos, carbonatos, sulfatos, cloruros...) está condicionada, como la mineralogía, por factores de la litología del suelo y su entorno y por factores climáticos (Oyarzun *et al.*, 2011). Cuanto más soluble sea una sal, más ascenderá en el perfil del suelo o del residuo (Buck *et al.*, 2006).

La acumulación de sales en los horizontes superficiales es común en los suelos y residuos afectados por el drenaje ácido de mina (Cánovas *et al.*, 2008, Hammarstrom *et al.*, 2005, Bayless & Olyphant 1993); sin embargo, no es exclusiva de los entornos mineros, ya que idénticos procesos suceden en ciertos suelos naturales como los suelos ácidos sulfatados (Acid Sulfate Soils) (Rosicky *et al.*, 2006) y los suelos aluviales salinos de zonas semiáridas (Ducloux *et al.*, 1994).

Robles Arenas (2007), realizó un análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X de las eflorescencias salinas en los distintos tipos de residuos de la zona del presente estudio según el cual los minerales más abundantes son:

- la rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para los lodos de flotación en mar y los estériles de pozo,
- la apjohnita ($\text{MnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) para los lodos depositados en tierra y para los estériles de mina y corta,
- la hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para los residuos de granulometría,
- la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para el material procedente del gossan.

No obstante, los valores obtenidos no fueron suficientemente representativos dada la heterogeneidad en el desarrollo de eflorescencias, lo que sí se demostró es que los metales que aparecen fundamentalmente son Fe, Al y Mn. Junto a éstos, otros elementos traza pueden aparecer en las eflorescencias, retenidos en la estructura de la costra salina.

Figura 1.12. Aspecto de una balsa de relave dos días después de producirse una abundante precipitación. La deposición de sales en la superficie comienza a partir de la evaporación del agua del substrato. En la figura de la derecha, se aprecia un crisol con las sales extraídas del substrato.

1.3.3.- Impactos sobre la hidrosfera

1.3.3.1.-Alteración de los cauces hidrológicos y de las masas de agua subterráneas

Además del profundo impacto que ocasionan en sí mismos, los cambios en la morfología del terreno alteran los perfiles y las líneas divisorias de los cauces, llegando a desviar algunos. De este modo, se crean barreras que pueden favorecer los fenómenos erosivos, también se crean pequeñas cuencas endorreicas donde se acumulan las aguas frecuentemente contaminadas por el drenaje ácido de las galerías y de los residuos superficiales (Tiwary, 2001; Younger *et al.*, 2002). Evidentemente, no se puede plantear una recuperación de la morfología inicial del terreno, pero sí se deberían eliminar las barreras que en algunos casos forman los residuos.

Estas alteraciones sobre el régimen hidrogeológico se dan tanto a nivel superficial como subterráneo. La extracción de los minerales tiene efectos sobre el gradiente hidráulico y los niveles de las aguas subterráneas. Por otro lado, las galerías sirven de conductos a través de los cuales circula el agua; esto es especialmente peligroso por el contacto del agua con materiales fuertemente reactivos que se presentan en las paredes de las galerías (Oyarzun *et al.*, 2011).

Según Robles Arenas (2007), en muchos casos, resulta complicado estimar la evolución del flujo de agua en las zonas mineras y sus proximidades tras el cese de la actividad, ya que la existencia de grandes huecos produce un flujo turbulento que impide la utilización de los modelos matemáticos existentes, elaborados para un flujo laminar. Sin embargo, sí se puede afirmar que la excavación de cortas y pozos favorece la recarga del acuífero.

1.3.3.2.-Drenaje ácido de mina

El proceso de drenaje ácido es considerado, generalmente, la principal causa de impactos ambientales en la minería (Johnson, 2003), resultando muy común en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión (Figura 1.13). Se trata de un proceso característico de las galerías de minas que también se observa en las escombreras o balsas de mineral.

Figura 1.13. Aguas procedentes de drenaje ácido de mina depositadas en superficie en la Mina Brunita, Sierra Minera de Cartagena-La Unión

El proceso comienza con la oxidación de la pirita (FeS_2) que genera sulfato ferroso (FeSO_4), el cual aporta iones Fe^{3+} y ácido sulfúrico (H_2SO_4); éste incorpora al sistema a su vez iones sulfato (SO_4^{2-}) e iones de hidrógeno (H^+). El sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) es clave en los

procesos de oxidación que se producen en el resto de los sulfuros, ya que la presencia de los iones Fe^{3+} en un sistema ácido, provoca la oxidación de otros sulfuros metálicos y sulfosales. El proceso se define en las siguientes reacciones (Blanchard, 1968; Lu *et al.*, 2000; Akcil & Koldas, 2006; Gupta, 2010).

Las reacciones (3), (4), (5) y (6) las experimentan respectivamente: la calcopirita (CuFeS_2), la enargita (Cu_3AsS_4), la esfalerita o blenda (ZnS y sulfuros combinados de Zn y Cd) y la galena (PbS). La peligrosidad para el ambiente de todas estas reacciones se debe no sólo al propio aumento de la acidez de las aguas, sino también a la liberación de metales y metaloides. La especiación de elementos traza determina, por un lado, su retención en la fase sólida no coloidal frente a su movilidad en la fase acuosa, y por otro su biodisponibilidad y toxicidad. Metales como Cu , Zn y Cd son solubles en soluciones sulfatadas, en cambio, el sulfato de plomo (PbSO_4) presenta un bajo producto de solubilidad (Oyarzun *et al.*, 2011).

En el caso de los minerales oxidados de cobre, su lixiviación en presencia de ácido sulfúrico como consecuencia del drenaje ácido, se expresa químicamente así:

Robles Arenas (2007) realizó investigaciones en la zona de estudio de esta memoria, concluyendo que el pH y el sulfato condicionan el transporte y retención de los metales tal y como se ha expuesto en este apartado. El porcentaje de la forma iónica de cada elemento

(Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+}) es mayor a pH básico, mientras que a pH ácido están preferentemente combinadas con el ion sulfato en forma de MSO_4^- .

Estos equilibrios químicos además de por el pH, están influenciados por el potencial Redox. Como ejemplo, en la figura 1.14 se muestra el diagrama realizado por Padilla *et al.* (2008) para el sistema de la enargita hidratada ($\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 25°C calculado según el software HSC.

Figura 1.14. Diagrama E_h -pH del sistema $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C. El equilibrio $\text{S-H}_2\text{O}$ se presenta con líneas discontinuas y el equilibrio $\text{As-H}_2\text{O}$ como líneas discontinuas cortas. Extraído de Padilla *et al.* (2008)

Según Oyarzun y Oyarzun (2011), en los entornos mineros la intensidad del proceso de oxidación-lixiviación depende de tres factores principales: la proporción entre la pirita y otros sulfuros, el tipo de roca y el clima.

1. La proporción entre la pirita y otros sulfuros.

A mayor proporción de pirita, mayor será la producción de ácido y la lixiviación de metales.

2. El tipo de roca.

Si existen minerales reactivos al ácido, el ácido reaccionará con estos (hidrólisis) y la solución se neutralizará en mayor o menor proporción, rebajándose la capacidad de lixiviación. Oyarzun *et al.* (2011) describe los procesos correspondientes a estos dos tipos de minerales:

El feldespato reacciona con el ácido mediante una hidrólisis que tiene como producto intermedio la sericita y como producto final la caolinita. El proceso consume iones hidrógeno. Si hay suficiente sulfato disponible, la lecitina podrá dar lugar a alunita.

En la zona de estudio es más frecuente la presencia de carbonatos que de feldespatos. Para los carbonatos, la reacción de consumo ácido se puede expresar de un modo simplificado:

Robles Arenas (2007), analizó muestras de las aguas subterráneas y superficiales de la Sierra Minera, observando con respecto a los minerales de la zona y el pH que las muestras con $\text{pH} < 2$ están en equilibrio con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4); a $\text{pH} = 5,5$ se reconoce equilibrio con yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), celestina (SrSO_4) y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y sobresaturación en hematita (Fe_2O_3); a $\text{pH} = 7,8$ la muestra está sobresaturada en calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), aragonito (CaCO_3), en carbonatos y oxi-hidróxidos de Fe, tales como goethita, hematita y lepidocrocita ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$) y rodocrosita (MnCO_3), y subsaturada en yeso y anhidrita (CaSO_4). La precipitación de oxi-hidroxidos e hidroxisulfatos de Fe adquiere tonos rojizos o anaranjados característicos de estas aguas. Estos precipitados capturan iones metálicos del agua, produciendo la inmovilización de los mismos, no obstante, su presencia sobre el lecho del cauce elimina las comunidades macroinvertebrados del bentos, primer eslabón de la cadena trófica de los arroyos empobreciendo radicalmente el ecosistema (Verb & Vis, 2000)

3. El clima.

Las altas temperaturas aceleran las reacciones. Las precipitaciones también juegan un papel destacado. Unas precipitaciones muy copiosas provocarían la dilución de las soluciones, reduciendo las reacciones. Por su parte, unas precipitaciones escasas no permitirán las reacciones. Sin embargo, las lluvias moderadas generan condiciones ideales para estos fenómenos, permitiendo al mismo tiempo la acidez del suelo y el transporte. El clima mediterráneo propio de la zona es, por tanto, generador de condiciones adecuadas para estas reacciones, tanto por temperaturas como por precipitaciones.

La relación entre las precipitaciones y el transporte de los metales es directa. La lixiviación de los contaminantes hacia capas más profundas se ve favorecida por las precipitaciones. En la comarca objeto de estudio, la intensidad de este transporte tendrá el mismo carácter estacional que la pluviometría (Robles Arenas, 2007).

A pesar de que, como su nombre indica, el drenaje ácido de mina es característico de ciertos residuos mineros, la oxidación de la pirita y la consecuente movilización del Fe^{2+} en el drenaje ocurren también en suelos de otros orígenes, especialmente en los denominados suelos ácidos sulfatados (Acid Sulfate Soils) en zonas tropicales costeras (Dent & Pons, 1995).

1.3.3.3.-Emisión de sedimentos contaminantes por erosión hídrica

La erosión hídrica es la forma principal de erosión en la mayoría de los paisajes naturales. Según Morgan, R. P. C. (1997), se distinguen seis formas de erosión hídrica de suelos:

- por salpicadura, provocada directamente por las gotas de lluvia;
- por flujo superficial, se presenta en una ladera cuando la lluvia supera la capacidad de infiltración del suelo;
- por flujo sub-superficial o interno, bien sea a través de poros o concentrado en conductos;
- en regueros, se produce la ruptura del flujo superficial en pequeños regueros o canales (Moss *et al.*, 1982)

- en cárcavas, cursos de agua que conducen caudales efímeros durante las precipitaciones;
- en movimientos en masa, por deslizamientos, poco frecuentes en general, pero muy peligrosos en estructuras inestables como pueden ser los depósitos de sedimentos minero-metalúrgicos.

Los diferentes procesos de erosión se relacionan entre sí mediante interacciones. Éstas ocurren cuando un proceso de erosión cambia la erodibilidad del paisaje para otro proceso de erosión, o cuando un proceso funciona como un mecanismo de entrega para otro proceso de erosión (Lobb *et al.*, 2003).

La erosión de los materiales acumulados por acción de la escorrentía superficial se ve favorecida por la compactación de los mismos, las elevadas pendientes de los taludes y por la ausencia de cubierta vegetal que provocan la pérdida de capacidad de infiltración (Oyarzun *et al.*, 2011). Estas tres condiciones se dan en multitud de suelos y residuos minero-metalúrgicos, por lo que la erosión hídrica actúa conjuntamente con la eólica en la dispersión de los contaminantes, tales como, elementos traza o sales con pH extremos, presentes en estos residuos.

Los suelos mineros, en sentido estricto, están sometidos a un transporte rápido mediante una erosión hídrica activa muy superior a la de los suelos naturales circundantes (Figura 1.6) lo que contribuye a la formación de cárcavas de diferentes magnitudes (García, 2004; García Giménez, 2014). Esta tasa de erosión se ha cuantificado para un depósito minero característico de esta zona, con unas magnitudes de pérdida de suelo de 2,14 kg/m² durante un episodio de lluvia de 60,5 mm (García, 2004). Estos materiales, conocidos como regolitos, son transportados por las aguas de lluvia y depositados en zonas más deprimidas para constituir los materiales originales de los futuros suelos. Estos fenómenos de arrastre superficial de materiales mineros dotan de una serie de características a los suelos de las zonas circundantes, que en la zona de estudio se corresponden con los de la llanura del Campo de Cartagena, en cuyos perfiles quedan impresos y se manifiestan estos aportes de materiales de origen minero. Diversos estudios han cuantificado en los cauces y cuencas sedimentarias de la zona la presencia de elementos traza metálicos y metaloides muy probablemente procedentes de los residuos mineros y relacionadas con el drenaje ácido (García-Lorenzo *et al.*, 2012; Alcolea *et al.*, 2012).

Figura 1.15. Efectos de la erosión hídrica sobre una balsa de relave en Sierra Minera de Cartagena-La Unión. También se aprecia cómo la alteración de la morfología da lugar a la formación de una cuenca endorreica.

1.3.4.- Impactos sobre la atmósfera y el clima

Los efectos sobre la atmósfera se centran en la emisión de polvo por la erosión eólica. Los mecanismos mediante los cuales se produce esta erosión ya han sido descritos anteriormente. Las partículas atmosféricas tienen diversos efectos sobre el clima y sobre los ecosistemas. En primer lugar, modifica el balance de radiación (Ackerman & Chung, 1992; Penner *et al.*, 2001; Tengen, 2003). En segundo lugar, altera las propiedades de las nubes, sirviendo de núcleos de condensación (De Mott *et al.*, 2003; Mahowald & Kiehl, 2003; Ervens, 2015). El polvo atmosférico también puede modificar la capacidad oxidativa de la atmósfera y por tanto el tiempo de vida de algunos gases de efecto invernadero (Martin *et al.*, 2003).

En el siguiente apartado se incide en los impactos sobre la biosfera y la salud ambiental del polvo atmosférico emitido desde los residuos minero-metalúrgicos.

1.3.5.- Impactos sobre la biosfera y la salud ambiental: las partículas en suspensión

Los impactos descritos hasta el momento modifican profundamente las condiciones ambientales, por lo que alteran las poblaciones de los organismos impidiendo el desarrollo de numerosas especies incapaces de adaptarse a cambios tan drásticos como la ausencia de suelo vegetal, la elevada compactación de los suelos y residuos o la acidez extrema de suelos y aguas. En numerosas ocasiones, en estos entornos sólo se desarrollan organismos denominados extremófilos. La colonización de otras especies sucede de un modo muy lento y ordenado en función de su adaptabilidad a estas condiciones. En el presente apartado nos centraremos en la afección sobre el entorno y sobre la salud humana del polvo atmosférico procedente de los residuos.

La Ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera, define la contaminación atmosférica como: “La presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”. Dentro de los contaminantes atmosféricos, además de los gaseosos (CO_2 , CO , SO_2 , NO , NO_2 , O_3 , NH_3 , H_2S y compuestos orgánicos volátiles), se presenta el material particulado atmosférico (MPA) (Querol, 2008). Éste ha demostrado ser el causante de alteraciones en el clima al modificar el balance de radiación, de reducir las producciones de los cultivos y de diversos problemas de salud. Así, en relación a la contaminación atmosférica, se usará el termino material particulado atmosférico, que incluye el polvo atmosférico.

Según Mészáros (1999), el MPA se define como, el conjunto de partículas, sólidas o líquidas, presentes en suspensión en la atmósfera, a excepción del agua pura, por causas naturales o antropogénicas. El MPA incluye metales, compuestos inorgánicos secundarios y una gran cantidad de compuestos orgánicos, algunos persistentes (Querol, 2008) (Tabla 1.4).

Los ecosistemas se ven afectados de diversos modos. Por ejemplo, Jickells *et al.* (2005) constataron la influencia que la deposición de hierro ejerce sobre la productividad biológica de los océanos. Los corales son afectados por los elementos traza, los microorganismos y los contaminantes orgánicos presentes en las partículas en suspensión (Garrison *et al.*, 2003). Estos mismos componentes crean afecciones sobre diversos organismos y ecosistemas.

Aerosoles secundarios		SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4
Sal marina		ClNa, Na, Cl, Br, I, Mg y Mg^{2+}
Trazadores geológicos o de la corteza		Elementos asociados con feldespatos, cuarzo, micas y sus productos de meteorización (principalmente arcillas minerales), es decir, Si, Al, K, Na, Ca, Fe y elementos traza asociados tales como Ba, Sr, Rb, y Li. Además, habrá silicatos accesorios (en particular, circón, titanita y epidota) y representantes de los grupos minoritarios minerales no silicato, a saber, carbonatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos y fosfatos.
Trazadores de procesos antrópicos	Industria del acero	Cr, Ni y Mo
	Metalurgia del cobre	Cu y As
	Industrias cerámicas	Ce, Zr y Pb
	Industria pesada (refinería, minas de carbón, centrales eléctricas)	Ti, V, Cr, Co, Ni, Zn, As y Sb
	Industria petroquímica	Ni y V
	Combustión de petróleo	V, Ni, Mn, Fe, Cr, As, S y SO_4^{2-}
	Combustión del carbón	Al, Sc, Se, Co, As, Ti, Th, S, Pb y Sb
	Industrias del acero y el hierro	Mn, Cr, Fe, Zn, W y Rb
	Industrias de metales no ferrosos	Zn, Cu, As, Sb, Pb y Al
	Industrias del cemento	Ca
	Incineración de residuos	K, Zn, Pb y Sb
	Combustión de biomasa	K y Br
	Fuegos artificiales	K, Pb, Ba, Sb y Sr
	Tubo de escape de vehículos	Elementos del grupo del platino, Ce, Mo y Zn
	Automóviles de gasolina	Ce, La, Pt, SO_4^{2-} y NO_3^-
	Automóviles diesel	S, SO_4^{2-} y NO_3^-
	Abrasión mecánica de neumáticos	Zn
	Abrasión mecánica de frenos	Ba, Cu y Sb

Tabla 1.4. Elementos inorgánicos constituyentes del material particulado atmosférico asociados con diferentes fuentes o procesos de emisión. Extraído de Calvo *et al.*, (2013).

En términos de calidad del aire se definen cuatro grupos fundamentales de MPA atendiendo al diámetro de las partículas, o más exactamente, al tamaño de corte de los sistemas de captación: PST, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 . Mientras que el término PST se refiere a Partículas en Suspensión Totales, PM_{10} se define como la masa de partículas que atraviesa un cabezal de tamaño selectivo para un diámetro aerodinámico de 10 μm con una eficiencia de corte del 50 % (norma EN 12341). La misma definición para cabezales de corte de 2,5 μm (norma EN 14907) y 1 μm se aplica para $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1 , respectivamente. La Ley 34/2007 define dos categorías de partículas en suspensión según su tamaño: PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$. En promedio, PM_{10} se supone que representan alrededor del 50% del total de las partículas en suspensión totales, pero esta relación depende de la fuente de este material particulado. También se espera que la relación varíe en función de la distancia a la fuente emisora, ya que PM_{10} tiende a ser transportado a distancias mucho mayores (McKenna-Neuman, 2010).

La elección del tamaño de partícula y el uso de esos intervalos de diámetro como criterio para clasificar el MPA en términos de calidad del aire obedece a que estas características determinan los problemas para la salud que provoca su respiración (Tabla 1.5). Los materiales de tipo PM₁₀ se alojan en la región torácica y los de tipo PM_{2.5} en la alveolar (USEPA, 2002). Los efectos de la exposición al material particulado atmosférico se observan tanto en episodios de contaminación crónicos como agudos (Schwela *et al.*, 2002; Pope & Dockery, 2006). No obstante, algunas partículas de polvo son aglomerados de partículas más pequeñas recubiertas por materiales inorgánicos y orgánicos.

Tamaño	Criterio médico	Criterio UNE
> PM ₁₀	Laringe, faringe, cavidades nasales (>10 µm)	Fracción inhalable (<30 µm)
PM ₁₀ - PM _{2.5}	Tráquea (10-6 µm)	Fracción extratorácica (>10 µm)
PM _{2.5} (<2.5 µm)	Bronquios (6-3 µm)	Fracción torácica (<10 µm)
PM _{2.5} (<2.5 µm)	Broquiolos (3-1 µm)	Fracción traqueobronquial (10-2.5 µm)
PM ₁ (<1 µm)	Alvéolos (<1 µm)	Fracción alveolar (<2.5 µm)

Tabla 1.5. Criterios médicos (Viana Rodríguez, 2003) y UNE (EN 12341, 1999; EN 14907) con respecto a las partículas de diámetro <10, 2.5 y 1 µm (PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁).

La clasificación del MPA según su formación distingue entre (Figura 1.16):

- Partículas primarias. Aquéllas que son emitidas como líquidos o sólidos a la atmósfera desde su centro de origen. Pueden ser naturales (emisiones volcánicas, incendios en zonas silvestres, aerosoles marinos, polvo mineral elevado por resuspensión por el viento o aerosoles biogénicos tales como bacterias, polen y esporas) o antropogénicas (actividades industriales, mineras, agrícolas y el tráfico). A menudo resulta prácticamente imposible distinguir entre fuentes naturales y antropogénicas. Por ejemplo, el suelo de una zona agrícola puede ser erosionado directamente por el viento, por las labores agrícolas o por una combinación de ambas.
- Partículas secundarias. Las resultantes a partir de procesos de nucleación, condensación o crecimiento a partir de precursores gaseosos. También ocurren

muchas reacciones en las nubes que son formadas por condensación de vapor de agua sobre partículas de aerosol preexistentes. Éstos pueden ser óxidos de nitrógeno y azufre, amonio y compuestos orgánicos de origen natural o antrópico (USEPA, 2009).

Figura 1.16. Emisiones primarias, formaciones secundarias y procesos atmosféricos de los aerosoles naturales y antrópicos. Extraído de Monks et al, 2009 pag 5298; a partir de Pöschl, 2005).

En la Tabla 1.6 se presenta las emisiones a escala global de material particulado atmosférico (Viana Rodríguez, 2003, modificado de Brasseur *et al.*, 1999). Dentro de las emisiones naturales primarias destacan las procedentes del mineral y del aerosol marino y entre las de origen antrópico, las de las combustiones de biomasa y de procesos industriales y transporte (OC+EC).

EMISIONES DE MATERIAL PARTICULADO (10^6 t/año)					
Natural			Antropogénico		
Primario	D < 25 μm	D < 1 μm	Primario	D < 25 μm	D < 1 μm
Mineral	1000-3000	265	Industria	40-130	20-65
Incendios forest.	3-150	2-75	OC+EC	60-220	60-220
Aerosol marino	1000- 10^4	20-100	Mineral	820	140
Volcanes	4- 10^4	0.4-100			
Orgánico	26-50				
Secundario			Secundario		
DMS, H ₂ S	60-110	60-110	SO ₂	120-180	120-180
SO ₂ (volcanes)	10-30	10-30	NO _x	20-50	5-10
NO _x biogénico	10-40	10-40	COVs	5-25	5-25
COV biogénico	40-200	40-200			
NH ₃ , NH ₄	80-270	80-270			
Total natural	1363-3550	397-1390	Total antropogénico	1065-1325	565-640

Tabla 1.6. Emisiones a escala global de material particulado atmosférico (Viana Rodríguez, 2003, modificado de Brasseur et al., 1999). D: diámetro de partícula.

En la zona de estudio, resulta muy común la generación de polvo por actividades agrícolas e industriales (Figura 1.17).

La Agencia Europea del Medio Ambiente ha calculado que en 2010 (European Environment Agency, 2015a) se produjeron 430.000 muertes prematuras en Europa atribuibles a las partículas finas. Afortunadamente, las estimaciones de este mismo organismo apuntan a un descenso paulatino de la contaminación por partículas en suspensión (European Environment Agency, 2015b) y consecuentemente a un descenso de los fallecimientos en los próximos años (European Environment Agency, 2015a).

Figura 1.17. Generación de polvo durante las labores agrícolas en la comarca de El Mar Menor y durante la descarga de fertilizantes en el puerto de Escombreras.

Al margen del diámetro de partícula, los efectos en la salud del material particulado atmosférico dependen de su composición química. Como se ha indicado, los elementos traza metálicos y los contaminantes químicos con baja presión de vapor están frecuentemente asociados a los aerosoles atmosféricos (MacLeod *et al.*, 2010). La Tabla 1.7 muestra los efectos sobre la salud de la inhalación de diversos elementos traza y material particulado en exposiciones agudas, subcrónicas y crónicas (Department of the Interior Bureau of Reclamation-Pacific Northwest Regional Office, 2009).

Csavina *et al.* (2011) determinaron en una región de actividad minero-metalúrgica que las mayores concentraciones de Cd, As y Pb se daban en el polvo atmosférico de fracciones comprendidas entre 0,10 y 0,55 μm , con una máxima concentración estimada para un diámetro de 0,32 μm . Los elementos traza que están regulados por la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa (European Parliament and Council, 2008) son: As, Cd, Hg, Ni y Pb. Además de para estos, la Organización Mundial de la Salud propone valores guía para Mn y V, y señala el posible impacto sobre la salud humana del Cr (World Health Organization, 2000).

Las mayores concentraciones de la mayoría de los elementos traza se dan en las fracciones de polvo más fino (Fergusson & Ryan, 1984; Al-Rajhi *et al.*, 1996; McKenna-Neuman, 2010). Esto se pueden explicar por los efectos de dilución en las fracciones gruesas producidos por los cristales de cuarzo y por los mayores contenidos de filosilicatos y de óxidos hidratados en las más partículas finas (Castillo *et al.*, 2008). En relación a esto, en suelos se ha descrito que la meteorización de los minerales primarios provoca un aumento del contenido relativo de elementos traza en las arcillas (Hardy & Cornu, 2006).

	Cáncer	No cancer**												
Elemento	Tipo de tumor*	Respiratorio	Cardio-vascular	Gastro-intestinal	Hematológico	Inmune	Músculo-esquelético	Hepático	Renal	Dérmico	Ocular	Neurológico	Reproductivo	Ambiental
Sb		A,S,C	A,S,C	C					A, C		A, C			
As	P	A	C							A		A,C	A	A,C
Ba		C	C	C			C							
Be	P	C	C					C	C					
Bi	Total			C			C			C				
Cd	P, T, B	A, C							C					
Ce		C												
Cs			C	C										
Cr	P, N	S, C												
Co	P	S, C	C							C				
Cu		A, C												
Ga								I		I				
Fe		C												
La														
Pb			C		C							C	C	C
Li		I		I					I			I		
Mn		C										S,C	C	
Hg												A,S,C	A	
Mo				I	I									
Ni	P, N	A, C				C								
Nb														
P				I	I									
Rb														
Sc														
Ag		C		C					C					
Sr						C ¹								
Tl							C					C		
Th	Total				C									
Ti		I												
U	Total								S, C					
V ²	A, B	A,S,C									A			
Y		I						I			I			
Zn		A												
PM ₁₀		A, C	A											
PM _{2.5}		A,C	A,C											

* A= Alveolar; B=Bronquial, N= Nasal, P= Pulmonar, T= traqueal, Total=elevado riesgo total; **A= Agudo (de 1 hora a 14 días de exposición), A= Subcrónico (de 14 a 364 días de exposición, o repeticiones de exposiciones de 8 horas), C= Crónico (más de un año de exposición), I= Incierto. ¹ para radioestroncio, ⁹⁰Sr. ² para Pentóxido de Vanadio.

Tabla 1.7. Efectos sobre la salud de diversos elementos traza y material particulado via inhalación en exposiciones agudas, subcrónicas y crónicas (Department of the Interior Bureau of Reclamation- Pacific Northwest Regional Office, 2009)

Dentro de los compuestos orgánicos se reconocen contaminantes antropogénicos de baja presión de vapor que son adsorbidos en las masas de aire y que una vez en la nube de polvo pueden sufrir procesos y reacciones (Falkovich *et al.*, 2004; Monks *et al.*, 2009) (Figura 1.19).

Figura 1.18. Ciclo de los componentes orgánicos volátiles, extraído de Monks *et al.*, 2009

Se han realizado diversos estudios sobre la presencia de metales pesados en el material particulado atmosférico y en el depositado en el entorno de zonas mineras abandonadas (Csavina *et al.*, 2012). Sánchez de la Campa (2011b) estudió la presencia de metales pesados en partículas respirables en la comarca de Río Tinto, una zona afectada por los residuos de origen minero. En la propia zona del presente estudio se han analizado los niveles de algunos metales pesados en las partículas sedimentables (Moreno-Grau *et al.*, 2000). Incluso, Martínez-García *et al.* (2005) analizaron los metales pesados presentes en los huesos de restos humanos de la ciudad de Cartagena pertenecientes a diferentes épocas históricas y prehistóricas, concluyendo que a partir de la utilización de los metales por el hombre se produjo un aumento en las concentraciones de plomo, cobre, zinc, cadmio y hierro acumulado en los huesos y que las rutas de entrada para todos estos metales son presumiblemente la inhalación de los aerosoles atmosféricos y la ingestión. Estudios más recientes (Manteca *et al.*, 2017) han puesto de manifiesto la existencia de registros de hace más de 4500 años de esta contaminación por elementos traza en el entorno de la zona minera de Cartagena.

1.4.- Bibliografía

Ackerman, S. A., & Chung, H. (1992). Radiative effects of airborne dust on regional energy budgets at the top of the atmosphere. *Journal of Applied Meteorology*, 31(2), 223-233.

Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12), 1139-1145.

Alberruche, M.A., Arranz, J.C., Rodríguez, R., Vadillo, L., Rodríguez, V., & Fernández, F.J. (2014) *Manual para la evaluación de riesgos de instalaciones de residuos de industrias extractivas cerradas o abandonadas*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente: Instituto Geológico y Minero de España. 318p Disponible en http://www.igme.es/internet/Serv_publicaciones/presentacion.htm

Alcolea, A., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Linares, R., & Rodríguez, R. (2012). Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel. *Minerals Engineering*, 26, 86-98.

Alfaro, S. C., Flores-Aqueveque, V., Foret, G., Caquineau, S., Vargas, G., & Rutllant, J. A. (2011). A simple model accounting for the uptake, transport, and deposition of wind-eroded mineral particles in the hyperarid coastal Atacama Desert of northern Chile. *Earth Surface Processes and Landforms*, 36(7), 923-932.

Alfaro, S. C., Gaudichet, A., Gomes, L., & Maillé, M. (1998). Mineral aerosol production by wind erosion: aerosol particle sizes and binding energies. *Geophysical Research Letters*, 25(7), 991-994.

Alfaro, S.C. (1997). *Simulation Experimentale et Modelisation de la production d'aerosol mineral par erosion Eolienne*. Ph.D. Thesis (Unpublished), Université Paris 12 Val-De-Marne, France: 176 p.

Alfaro, S. C., Rajot, J. L., & Nickling, W. (2004). Estimation of PM₂₀ emissions by wind erosion: main sources of uncertainties. *Geomorphology*, 59(1), 63-74.

Al-Rajhi, M.A., al-Shayeb, S.M., Seaward, M.R.D., & Edwards, H.G.M. (1996). Particle size effect for metal pollution analysis of atmospherically deposited dust. *Atmospheric Environment* 30(1), 145–153.

Avila, A., & Penuelas, J. (1999). Increasing frequency of Saharan rains over northeastern Spain and its ecological consequences. *Science of the total environment*, 228(2), 153-156.

Bagnold, R.A. (1941). *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*. London, Methuen, 265 p.

Bayless, E. R., & Olyphant, G. A. (1993). Acid-generating salts and their relationship to the chemistry of groundwater and storm runoff at an abandoned mine site in southwestern Indiana, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, 12(4), 313-328.

Blanchard, R. (1968). *Interpretation of leached outcrops*. MacKay School of Mines, University of Nevada.

Blumberg, D. G., & Greeley, R. (1993). Field studies of aerodynamic roughness length. *Journal of Arid Environments*, 25(1), 39-48.

Brasseur, G., Orlando, J. J., & Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press.

Brotons, J. M., Díaz, A. R., Sarriá, F. A., & Serrato, F. B. (2010). Wind erosion on mining waste in southeast Spain. *Land Degradation & Development*, 21(2), 196-209.

Buck, B. J., Wolff, K., Merkler, D. J., & McMillan, N. J. (2006). Salt Mineralogy of Las Vegas Wash, Nevada. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1639-1651.

Bullard, J. E., McTainsh, G. H. and Pudmenzky, C. (2004). *Aeolian abrasion and modes of fine particle production from natural red dune sands: an experimental study*. *Sedimentology*, 51: 1103–1125.

Burt, R., Wilson, M. A., Keck, T. J., Dougherty, B. D., Strom, D. E., & Lindahl, J. A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 51-67.

Buschiazzo, D.E., & Aymar SB. (2003). Erosión eólica: Procesos y Predicción. En: *Viento, Suelo y Plantas. Golberg y Kin (Eds). INTA*.

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120, 1-28

Cánovas, C. R., Hubbard, C. G., Olías, M., Nieto, J. M., Black, S., & Coleman, M. L. (2008). Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events. *Journal of Hydrology*, 350(1), 25-40.

Castillo, S., Jesús, D., de la Campa, A. M. S., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J. C., Gonzalez, I., & Romero, A. (2013). Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Río Tinto mines, Spain). *Science of the Total Environment*, 449, 363-372.

Castillo, S., Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., & Gibbons, W. (2008). Trace element variation in size-fractionated African desert dusts. *Journal of Arid Environments* 72(6):1034–1045.

Clarke, F. W. (1920). *The data of geochemistry* (No. 695). US Government Printing Office.

Cooke, R. U., Warren, A., & Goudie, A. S. (2006). *Desert geomorphology*. CRC Press.

Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A.E. & Betterton, E. A. (2011). Metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosols from mining operations. *Water, Air, & Soil Pollution*, 221(1-4), 145-157.

Csavina, J., Field, J., Taylor, M. P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E. A., & Sáez, A. E. (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, 433, 58-73.

d'Almeida, G. A. (1989). Desert aerosol: characteristics and effects on climate. En *Paleoclimatology and paleometeorology: Modern and past patterns of global atmospheric transport* (pp. 311-338). Springer Netherlands.

DeMott, P. J., Sassen, K., Poellot, M. R., Baumgardner, D., Rogers, D. C., Brooks, S. D., Prenni, A., & Kreidenweis, S. M. (2003). African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. *Geophysical Research Letters*, 30(14).

Dent, D. L., & Pons, L. J. (1995). A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma*, 67(3), 263-276.

Department of the Interior Bureau of Reclamation- Pacific Northwest Regional Office (2009) *Risk Assessment of the Inhalation of Particulate Matter from Lake Bed Sediments in the Upper Columbia River / Lake Roosevelt*. <http://www.ucr-rifs.com/assets/Docs/11-30-09UCR-Inhalation-Risk-Assessment-Report-Final.pdf> (10/01/2017)

Dold, B., & Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3), 135-163.

Ducloux, J., Guero, Y., Fallavier, P., & Valet, S. (1994). Mineralogy of salt efflorescences in paddy field soils of Kollo, southern Niger. *Geoderma*, 64(1), 57-71.

Duursma, E. K., & Carroll, J. (2012). *Environmental compartments: equilibria and assessment of processes between air, water, sediments and biota*. Springer Science & Business Media.

EN 12341 (1998) *Air Quality - Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter - Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*.

EN 14907 (2005) *Ambient Air Quality – Reference gravimetric measurement method for the determination of the PM2.5 mass fraction of suspended particulate matter in ambient air*.

Ervens, B. (2015). Modeling the processing of aerosol and trace gases in clouds and fogs. *Chemical reviews*, 115(10), 4157-4198.

Espinace, R., Palma, J., Valenzuela, P., Jaramillo, I., Miranda, A., Salinas, & R., Bialostoki, J. (2006). Evaluación del efecto eólico en tranques de relave. En *XVIII Congreso Argentino de Mecánica de Suelos e Ingeniería Geotécnica (CAMSIG)*. Universidad Nacional de San Juan, Facultades de Ingeniería y de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. San Juan, Argentina. pp (Vol. 25).

European Environment Agency. (2015a). Estimated future air pollution health impacts of fine particulate matter (PM2.5) and ozone (O3) under a current legislation scenario http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/stimated-future-air-pollution-health#tab-chart_1 (23-03-2015)

European Environment Agency. (2015b). Emissions of primary PM_{2.5} and PM₁₀ particulate matter <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emissions-of-primary-particles-and-5/assessment-3> (23-03-2015)

European Parliament and Council. (2008). *Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe*. Official Journal of the European Union. DO L152 (11/06/2008).

Falkovich, A. H., Schkolnik, G., Ganor, E., & Rudich, Y. (2004). Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D2).

Fergusson, J.E., & Ryan, D.E. (1984). The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. *Science of the Total Environment*, 34:101–116.

Field, C. B., Behrenfeld, M. J., Randerson, J. T., & Falkowski, P. (1998). Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *Science*, 281(5374), 237-240.

Flores Aqueveque, V. A. (2010) *Modelling Aeolian Transport Processes: Implications for the Paleoclimate of the Coastal Atacama Desert*. Tesis doctoral (Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Escuela de Ingeniería y Ciencias, pp 190

Flores-Aqueveque, V., Vargas, G., Rutllant, J., & Le Roux, J.P (2009). Estacionalidad de la erosión y el transporte eólico de partículas en el desierto costero de Atacama, Chile (23°S). *Andean Geology* 36 (2): 288-310. July, 2009

Fryear, D.W. (1986). A field dust sampler. *Journal of Soil and Water Conservation* 41 (2):117-120.

García-Giménez, P. (2014). *Evaluación de la erosión hídrica y de los cambios fisiográficos en la superficie de una balsa de estériles mineros*. Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Agrícola. Universidad Politécnica de Cartagena. pp 48.

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.

Garrison, V. H., Shinn, E. A., Foreman, W. T., Griffin, D. W., Holmes, C. W., Kellogg, C. A., C.A., Majewski, M.S., Richardson, L.L., Ritchie, K.B., & Smith, G. W. (2003). African and Asian dust: from desert soils to coral reefs. *BioScience*, 53(5), 469-480.

Gillette, D. A., Adams, J., Endo, A., Smith, D., & Kihl, R. (1980). Threshold velocities for input of soil particles into the air by desert soils. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 85(C10), 5621-5630.

Goossens D. (2004). Effect of soil crusting on the emission and transport of wind-eroded sediment: Field measurements on loamy sandy soil. *Geomorphology* 58: 145–160.

Goudie, A. S., & Middleton, N. J. (2001). Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews*, 56(1), 179-204.

Gupta, M.Z. (2010). *An investigation into the leaching of enargite under atmospheric conditions*. Master of Applied. Science Thesis, Robert M. Buchan Department of Mining, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada. 174 pp, https://qspace.library.queensu.ca/bitstream/1974/5665/1/Gupta_Mark_Z_201005_MASc.pdf

Hammarstrom, J. M., Seal, R. R., Meier, A. L., & Kornfeld, J. M. (2005). Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1), 407-431.

Hardy, M., & Cornu, S. (2006). Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma*, 133(3), 295-308.

Hillel, D (2004) *Introduction to Environmental Soil Physics*. Elsevier Academic Press, Amsterdam pp 494.

Hofmann, A. W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3), 297-314.

Iversen, J. D., & White, B. R. (1982). Saltation threshold on earth, mars and venus. *Sedimentology*, 29(1), 111-119.

Jacobson, M., Charlson, R. J., Rodhe, H., & Orians, G. H. (2000). *Earth System Science: from biogeochemical cycles to global changes* (Vol. 72). Academic Press.

Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J. J., Boyd, P. W., Duce, R. A., Hunter, K. A., Kawahata, H., Kubilay, N., la Roche, J., Liss, P. S., Mahowald, N., Prospero, J. M., Ridwell, A. J., Tegen, I., & Torres, R. (2005). Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308(5718), 67-71.

Johnson, D. B. (2003). Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(1), 47-66.

Knippertz, P., Ansmann, A., Althausen, D., Müller, D., Tesche, M., Bierwirth, E., Dinter, T., Müller, T., Von Hoyningen-Huene, W., Schepanski, K., Wendisch, M., Heinold, B., Kandler, K., Petzold, A., Schutz, L., & Tegen, I. (2009). Dust mobilization and transport in the northern Sahara during SAMUM 2006—a meteorological overview. *Tellus B*, 61(1), 12-31.

Kohfeld, K. E., & Tegen, I. (2007). Record of mineral aerosols and their role in the Earth system. *Treatise Geochem*, 4(13), 1-26.

Korzoun, V. I. (1978). *World Water Balance and Water Resources of the Earth*. UNESCO.

Lancaster, N., Greeley, R., & Rasmussen, K. R. (1991). Interaction between unvegetated desert surfaces and the atmospheric boundary layer: a preliminary assessment. En *Aeolian Grain Transport* (pp. 89-102). Springer Vienna.

Langston, G., & Neuman, C. M. (2005). An experimental study on the susceptibility of crusted surfaces to wind erosion: a comparison of the strength properties of biotic and salt crusts. *Geomorphology*, 72(1), 40-53.

Lawton, J. (2001). Earth system science. *Science*, 292(5524), 1965-1965.

Li, J., Okin, G. S., Alvarez, L., & Epstein, H. (2007). Quantitative effects of vegetation cover on wind erosion and soil nutrient loss in a desert grassland of southern New Mexico, USA. *Biogeochemistry*, 85(3), 317-332.

Lobb, D. A., Lindstrom, M. J., & Schumacher, T. E. (2003, March). Soil erosion processes and their interactions: implications for environmental indicators. En *Agricultural Impacts on Soil Erosion and Soil Biodiversity: Developing Indicators for Policy Analysis. Proceedings from an OECD Expert Meeting—Rome, Italy, March* (pp. 325-336).

Lu, Z.Y., Jeffrey, M.I., & Lawson, F. (2000). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56(2), 189-202

MacLeod, M., Scheringer, M., Götz, C., Hungerbühler, K., Davidson, C., & Holsen, T. (2010). Deposition from the atmosphere to water and soils with aerosol particles and precipitation. *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment*, 103.

Mahowald, N. M., & Kiehl, L. M. (2003). Mineral aerosol and cloud interactions. *Geophysical Research Letters*, 30(9).

Manteca, J.I., Ros-Sala, M., Ramallo, S. F., Navarro, F., Rodríguez-Estrella, T., Cerezo, F., Ortiz, J.E., de Torres, T., & Martínez Andreu, M. (2017) *Early metal pollution in Southwestern Europe: the former littoral lagoon of el Almarjal (Cartagena mining district, S.E. Spain). A sedimentary archive more than 8,000 years old*. Environmental Science and Pollution Research. In press.

Marticorena, B., & Bergametti, G. (1995). Modelling the atmospheric dust cycle. *Journal of Geophysical Research* 100 (8), 16415-16430.

Martin, R. V., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Chin, M., & Ginoux, P. (2003). Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D3).

Martínez-García M.J., Moreno J.M., J. Moreno-Clavel J., N. Vergara N., A. García-Sánchez A., A. Guillamón A. Porti M., & Moreno-Grau S. (2005). Heavy metals in human bones in different historical epochs. *Science of the Total Environment*, 348(1), 51–72

Masson, O., Piga, D., Gurriaran, R., & D'Amico, D. (2010). Impact of an exceptional Saharan dust outbreak in France: PM 10 and artificial radionuclides concentrations in air and in dust deposit. *Atmospheric Environment*, 44(20), 2478-2486.

McKenna-Neuman, C. L. (2010). Dust Resuspension and Chemical Mass Transport from Soil to Atmosphere. En D. Mackay (Ed.), *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment* (453-493). CRC Press.

McKone, T. E., Bartelt-Hunt, S. L., Olson, M. S., & Tillman, F. D. (2010). Mass Transfer within Surface Soils. *Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment*, 159.

Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*. Budapest: Acad. Kiado.

Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., de la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C., Anaya, R., & Palafox-Reyes, J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*, 77(1), 140-147.

Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amanni, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, D., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A.S.H., Reeves, C.E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch. & von Glasow R. (2009). Atmospheric composition change—global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268-5350.

Moreno-Grau, A. Perez-Tornell, J. Moreno, J. Bayo, J.M. Angosto, & A. Moreno-Clavel (2000). Particulate matter and heavy metals in the atmospheric aerosol from Cartagena, Spain. *Atmospheric Environment*, 34 (29–30), 5161–5167

Morgan, R. P. C. (1997). *Erosión y conservación del suelo*. Mundi prensa. Madrid, Barcelona.

Moss, A. J., Green, P., & Hutka, J. (1982). Small channels: their experimental formation, nature, and significance. *Earth Surface Processes and Landforms*, 7(5), 401-415.

Mouzo Pagán, R. (2012). *El Cementerio de La Unión, aterrado por los fangos de la mina Brunita. El Ayuntamiento solicita declaración de zona catastrófica. Efeméride de 1972*. Recuperado de <http://cronicasmineras.blogspot.com.es/2012/10/inundaciones-en-la-sierra-minera-de.html>

Nakayama, S. M., Ikenaka, Y., Hamada, K., Muzandu, K., Choongo, K., Teraoka, H., Mizuno, N., & Ishizuka, M. (2011). Metal and metalloid contamination in roadside soil and wild rats around a Pb–Zn mine in Kabwe, Zambia. *Environmental pollution*, 159(1), 175-181.

NASA. (2015). <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>. Consultado 4-3-2015.

Negral, L., Moreno-Grau, S., Querol, X., Moreno, J., Viana, M., García-Sánchez, A., Alastuey, A., & Moreno-Clavel, J. (2012). Weak pressure gradient over the Iberian Peninsula and African dust outbreaks: a new dust long-transport scenario. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 93(8), 1125-1132.

Nickling, W. G. (1984). The stabilizing role of bonding agents on the entrainment of sediment by wind. *Sedimentology*, 31(1), 111-117.

Oki, T., & Kanae, S. (2006). Global hydrological cycles and world water resources. *Science*, 313(5790), 1068-1072.

Oyarzun, R., Higuera, P., & Lillo, J. (2011). *Minería Ambiental: Una Introducción a los Impactos y su Remediación*. Ediciones GEMM - Aula2pontonet, pp 337 Disponible en http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html

Oyarzun, J., & Oyarzun, R. (2011). *Minería Sostenible: Principios y Prácticas*. Ediciones GEMM-Aula2pontonet, pp 418. Disponible en http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html

Padilla, R., Rivas, C. A., & Ruiz, M. C. (2008). Kinetics of pressure dissolution of enargite in sulfate-oxygen media. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39(3), 399-407.

Penner, J. E., Andreae, M. O., Annegarn, H., Barrie, L., Feichter, J., Hegg, D., Jayaraman, A., Leaitch, R., Murphy, D., Nganga, J. & Pitari, G. (2001). Aerosols, their direct and indirect effects. En *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 289-348). Cambridge University Press.

Pope III, C. A., & Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the air & waste management association*, 56(6), 709-742.

Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540.

Prospero, J. M., Collard, F. X., Molinié, J., & Jeannot, A. (2014). Characterizing the annual cycle of African dust transport to the Caribbean Basin and South America and its impact on the environment and air quality. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(7), 757-773.

Pye, K. (1987). *Aeolian Dust and Dust Deposits*. Academic Press, London, 334 pp

Querol, X. (2008). Calidad del aire, partículas en suspensión y metales. *Revista española de salud pública*, 82(5), 447-454.

Robles Arenas, V M (2007). *Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-la Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico*. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, pp 146

Rosicky, M. A., Slavich, P., Sullivan, L. A., & Hughes, M. (2006). Surface and sub-surface salinity in and around acid sulfate soil scalds in the coastal floodplains of New South Wales, Australia. *Soil Research*, 44(1), 17-25.

Rudnick, R. L., & Fountain, D. M. (1995). Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Reviews of geophysics*, 33(3), 267-309.

Sánchez De La Campa, A.M., De La Rosa, J.D., Fernández-Caliani, J.C. & Y González-Castanedo Y. (2011a). Impact of Abandoned Mine Waste on Atmospheric Respirable Particulate Matter in the Historic Mining District of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). *Environmental Research*, 111 (8), 1018-1023.

Sánchez de la Campa, S., De La Rosa, J., González-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Stein, A.F., Ramos, J.L., Rodríguez, S., García-Orellana, I., & Nava, S. (2011b). Levels and chemical composition of PM in a city near a large Cu-smelter in Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(5), 1276-1287.

Sanderson, R. S., & McKenna-Neuman, C. (2009, May). Quantification and Modelling of Fugitive Dust Emissions From Nickel Slag. En *AGU Spring Meeting Abstracts*.

Schwela, D., Morawska, L., & Kotzias, D. (Eds.). (2002). *Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies*. European Commission, Joint Research Centre.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.

Shao, Y., Raupach, M.R., & Findlater, P.A. (1993). The effect of saltation bombardment on the entrainment of dust by wind. *Journal of Geophysical Research* 98(D7): 12719–12726.

Shao, Y., Wyrwoll, K. H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G. H., Mizaki, M., Tanaka, T.Y., Wang, X., & Yoon, S. (2011). Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*, 2(4), 181-204.

Skinner, B. J. M., Skinner, B. B. J., & Murck, B. (2011). *The blue planet: an introduction to earth system science* (No. 504.3/. 7 SKI).

Stull, R.B. (1988). *An Introduction to Boundary layer Meteorology*. Luwe Academic Publishers: 666 pp

Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.

Tegen, I. (2003). Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system. *Quaternary Science Reviews*, 22(18), 1821-1834.

Tembo, B. D., Sichilongo, K., & Cernak, J. (2006). Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere*, 63(3), 497-501.

Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Feichter, H., Fillmore, D., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, T., Kloster, S., Koch, D., Kirkevåg, A., Kristjansson, J.E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J.F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T., & Tie, X. (2007). The effect of harmonized emissions on aerosol properties in global models—an AeroCom experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(17), 4489-4501.

Thibodeaux, L. J., Mackay, D. (Eds.). (2010). *Handbook of chemical mass transport in the environment*. CRC Press.

Tiwary, R. K. (2001). Environmental impact of coal mining on water regime and its management. *Water, Air, and Soil Pollution*, 132(1-2), 185-199.

Uno, I., Wang, Z., Chiba, M., Chun, Y. S., Gong, S. L., Hara, Y., Jung, E., Lee, S.S., Liu, M., Mikami, M., Music, S., Nickovic, S., Satake, S., Shao, Y., Song, Z., Sugimoto, N., Tanaka, T., & Westphal, D.L., (2006). Dust model intercomparison (DMIP) study over Asia: Overview. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D12).

USDA (2015) <http://agclass.nal.usda.gov/> consultado el 2/7/2015

USEPA (1996) *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. US Environmental Protection Agency Washington, DC. Vol. 1.

USEPA (2002) *Third external review draft of air quality criteria for particulate matter*. U S Environmental Protection Agency Washington, DC.

USEPA (2009). *Integrated science assessment for particulate matter*. US Environmental Protection Agency Washington, DC.

USEPA, (2015) *Polluted Runoff: Nonpoint Source Pollution*
<http://water.epa.gov/polwaste/nps/whatis.cfm> (10/01/2017)

Valley, S. L. (1965). *Handbook of geophysics and space environments* (No. AFCRL-65-0922). Air Force Cambridge Research Labs Hanscom AFB MA.

Van Pelt, R. S., & Zobeck, T. M. (2007). Chemical constituents of fugitive dust. *Environmental monitoring and assessment*, 130(1-3), 3-16.

Verb, R. G., & Vis, M. L. (2000). Comparison of benthic diatom assemblages from streams draining abandoned and reclaimed coal mines and nonimpacted sites. *Journal of the North American Benthological Society*, 19(2), 274-288.

Viana Rodríguez, M. D. M. (2003). *Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias*. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.

World Health Organization. (2000). *Air quality guidelines for Europe*. WHO Regional Publications, European Series, Copenhagen, Denmark, 91 (2000), 87–91.

Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water Hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 464 pp.

CAPÍTULO 2: DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.

Capítulo 2.- Descripción de la zona de estudio.

2.1.- Situación geográfica

La Sierra Minera de Cartagena-La Unión se encuentra en el sureste de la península ibérica, en el extremo suroriental de la Región de Murcia, entre el Cabo de Palos y la bahía de Cartagena (Imágenes 2.1 y 2.2), su superficie casi coincide con el antiguo distrito minero de igual nombre. El paisaje actual es fruto de las profundas alteraciones generadas por las actividades mineras, especialmente por la minería a cielo abierto de la segunda mitad del siglo XX. Estas actividades han modificado profundamente la topografía, los suelos y en general, el entorno de toda la Sierra Minera, tal y como se describirá en apartados posteriores. Por ejemplo, la máxima elevación de la Sierra Minera era el cerro de Sancti Spiritu (434 m), que fue destruido durante las excavaciones mineras.

La Sierra está delimitada al Sur por el Mar Mediterráneo y al Norte por la llanura del Campo de Cartagena- Mar Menor, administrativamente estos territorios pertenecen a los municipios de Cartagena y La Unión. Los asentamientos urbanos en la zona se desarrollaron durante las épocas de mayor actividad minera. Son de Este a Oeste: Cabo de Palos, Los Belones, El Estrecho, Llano del Beal, Portman, La Unión, Alumbres, Escombreras, Roche y Cartagena. Estas localidades vivieron un rápido desarrollo en el siglo XIX al amparo de la explotación de la minería metálica y la actividad metalúrgica (Estevan-Senís, 1967).

Al Norte de la Sierra Minera se encuentra la llanura de El Campo de Cartagena- Mar Menor. Esta llanura con forma de plano inclinado hacia el Este está formada principalmente por materiales del cuaternario, limita al Este con el Mar Menor y al Norte y Oeste y Sur con diferentes formaciones montañosas de los sistemas Béticos. El Mar Menor es una laguna cerrada por una restinga arenosa de 21 km de longitud denominada “La Manga”. Esta restinga está interrumpida por cuatro estrechos pasos de comunicación natural entre el Mar Menor y el Mar Mediterráneo denominados golas.

Figura 2.1.- Plano de localización de la comarca del Campo de Cartagena-Mar Menor. Elaborado a partir de Cartografía © Instituto Geográfico Nacional de España MTN1000

Figura 2.2.- Plano de la comarca del Campo de Cartagena-Mar Menor. Cartografía © Instituto Geográfico Nacional de España MTN500

Las localidades situadas en la llanura de El Campo de Cartagena-Mar Menor experimentaron un rápido desarrollo a partir del final de la década de 1970 debido a la construcción del canal del trasvase Tajo-Segura que produjo un considerable aumento en extensión de los regadíos (Martínez-Menchón y Senent-Alonso, 2007). Paralelamente, en las localidades costeras y en la Manga del Mar Menor se produjo un importante aumento del desarrollo turístico y de la superficie construida (Morales-Yago, 2013).

Los municipios que ocupan la llanura son, de Norte a Sur: San Pedro del Pinatar, San Javier, Los Alcázares, Torre Pacheco y Fuente Álamo de Murcia.

Ambas unidades, Sierra Minera y llanura del Campo de Cartagena – Mar Menor, configuran la comarca del Campo de Cartagena –Mar Menor.

2.2.- Medio físico y social

2.2.1.- Climatología

2.2.1.1.-Consideraciones generales

La posición de la región de Murcia, lejos de los centros de bajas presiones y protegida de los frentes atlánticos por los sistemas béticos, determina un clima caracterizado por una precipitación irregular y poco abundante, prácticamente nula en los meses de verano y un régimen térmico de verano caluroso e invierno suave. El clima de la región está caracterizado como mediterráneo semiárido, con veranos largos y calurosos. La temperatura media anual se sitúa alrededor de 20°C, y las temperaturas medias descienden raramente por debajo de 6°C. La posición marítima suaviza las temperaturas y las precipitaciones sobrepasan difícilmente los 300 mm al año, encontrándonos en una de las zonas más áridas del país. Los vientos de Poniente, escasos en precipitaciones, son los predominantes, siendo los de Levante los que provocan la ascensión de masas cargadas de humedad (Región de Murcia Digital, 2014a).

A continuación, en la tabla 2.1., se muestran los valores medios mensuales de las precipitaciones y la temperatura desde 1981 a 2010 (AEMET, 2012) en la estación situada en el aeródromo de San Javier (coordenadas UTM: X 693537, Y 4184489), y en la Figura 2.3, se presenta el climograma para dichos valores.

Meses	Precipitación media (mm)	Temperatura media (°C)
Enero	42,0	10,8
Febrero	27,4	11,6
Marzo	24,3	13,4
Abril	23,4	15,3
Mayo	25,2	18,4
Junio	6,6	22,2
Julio	2,2	24,8
Agosto	6,7	25,5
Septiembre	38,8	23,2
Octubre	39,0	19,4
Noviembre	47,2	14,9
Diciembre	30,3	11,9
Año	313	17,6

Tabla 2.1.- Valores medios de la temperatura y la precipitación en el aeródromo de San Javier desde 1981 a 2010 (AEMET, 2012).

Figura 2.3.- Climograma con los valores medios de la temperatura y la precipitación en el aeródromo de San Javier desde 1981 a 2010. Elaboración propia a partir de los datos de AEMET (2012).

2.2.1.2.-Precipitaciones

En relación a las precipitaciones registradas, la comarca del Campo de Cartagena- Mar Menor se incluye en el clima mediterráneo semiárido, con precipitaciones anuales inferiores a los 500 mm e índices mensuales de aridez (índice de Martonne, i_a) inferiores a 15, excepto en el mes de octubre que llega a superarse el valor 25. Al ser el índice anual un valor entre 10 y 20, la zona se clasifica como de clima semiárido de tipo mediterráneo (Martonne, 1926).

El índice de Martonne viene representado por la siguiente fórmula:

$$i_a = P/(t_m + 10)$$

En donde P = precipitación media en mm y t_m = temperatura media en °C.

La precipitación media anual en el periodo 1971-2000 para la estación del aeropuerto de San Javier fue de 339 mm, siendo la misma de 313 mm para el periodo 1981-2010, es decir sensiblemente inferior (AEMET, 2012). La irregularidad y dispersión de los valores de las precipitaciones son las características del sureste de la Península Ibérica, con un máximo en otoño y un mínimo en verano. Igualmente, en la estación meteorológica del aeródromo de San Javier y para el periodo 1981-2010 (AEMET, 2012), la precipitación máxima anual correspondió a 1989 con 717,3 mm y la menor a 1995 con 100,8 mm, manifestando la irregularidad de las precipitaciones no sólo entre las diferentes estaciones del año sino entre distintos años.

2.2.1.3- Temperaturas

En la tabla 2.2 se muestran los valores aportados por AEMET (2012) para la estación meteorológica del aeropuerto de San Javier entre los años 1981 y 2010. En ella aparecen la temperatura media mensual, la media mensual de las temperaturas máximas diarias y la media mensual de las temperaturas mínimas diarias.

Como se ha indicado, la cercanía del mar se manifiesta en unas temperaturas muy suaves, siendo la media anual para el periodo 1971-2000 de 17,1°C y para el periodo 1981-2010 de 17,6, claramente superior (AEMET, 2012). Este dato y el de precipitación podrían indicar una evolución hacia un clima más seco y cálido, de acuerdo con las teorías del cambio climático y calentamiento global, tal y como refleja Morata Gasca (2014).

Meses	Temperatura media mensual (°C)	Media mensual/anual de las temperaturas máximas diarias (°C)	Media mensual/anual de las temperaturas mínimas diarias (°C)
Enero	10,8	16,0	5,5
Febrero	11,6	16,7	6,5
Marzo	13,4	18,5	8,4
Abril	15,3	20,4	10,2
Mayo	18,4	22,9	13,8
Junio	22,2	26,4	17,9
Julio	24,8	28,9	20,7
Agosto	25,5	29,5	21,5
Septiembre	23,2	27,5	18,9
Octubre	19,4	24,0	14,7
Noviembre	14,9	19,8	10,0
Diciembre	11,9	16,9	6,8
Año	17,6	22,3	12,9

Tabla 2.2- Temperatura media mensual, la media mensual de las temperaturas máximas diarias y la media mensual de las temperaturas mínimas diarias entre los años 1981 y 2010 en la estación meteorológica del Aeropuerto de San Javier según datos de AEMET (2012).

El mes más frío en la comarca es el de enero, con una media para la estación del aeropuerto de San Javier de 10,8°C. En ese mes se da la mayor diferencia entre la media mensual de las temperaturas máximas, 16,0°C, y la media mensual de las temperaturas mínimas, 5,5°C. Por el contrario, el mes de agosto es el más cálido y el que menor oscilación manifiesta entre la media de las máximas y la media de las mínimas. La temperatura media de este mes es de 25,5°C, la media de las máximas es de 29,5°C y la media de las mínimas es de 21,5°C.

2.2.1.4- Vientos

Representan uno de los factores primordiales en el presente estudio. Los vientos pueden suavizar las temperaturas estivales y aportar una cantidad adicional de humedad. Los más importantes de la zona son:

- “Levante” viento húmedo de dirección NE-SE, su mayor frecuencia se da en verano, es el responsable de la mayoría de las precipitaciones en la región;
- “Lebeche” viento cálido de orientación S-SW, su mayor incidencia se da en primavera y verano, anuncia la llegada de una depresión;
- “Jaloque” viento cálido del SE denominado en Italia “Siroco”, es un viento que tiene su origen en el norte del continente africano por lo que puede transportar mucho polvo sahariano en suspensión, su mayor incidencia se da en primavera y verano;
- “Terral” o “Maestral”, viento seco y frío que procede del NW, se da con mayor frecuencia en otoño e invierno.

García (2004) recoge los datos de la estación meteorológica del aeropuerto de San Javier entre los años 1961 y 1990 obtenidos del INM, que se resumen en la tabla 2.3.

	Primavera	Verano	Otoño	Invierno
Dirección dominante respecto al Norte	N60E	N90E	N60E	N270E
Velocidad media	22,4	16,9	15,6	16,9

Tabla 2.3- Valores de velocidad del viento (km/h) en la estación aeródromo de San Javier, tomados de García (2004).

El mismo autor (García, 2004) confeccionó los diagramas de vientos para cada estación del año (Figura 2.4). En ellas se aprecia que la dirección dominante de los vientos en primavera es la del primer cuadrante, en verano predomina el “Levante”, en otoño hay una fuerte incidencia de los vientos del W, así como de los del primer cuadrante y en invierno los principales vientos son los del W, NW y SW.

Figura 2.4. Rosas de los vientos de las estaciones del año. Estación: aeródromo de San Javier. Periodo 1961 a 1990. Tomadas de García (2004).

Observando los datos correspondientes a las rachas máximas de viento se manifiesta que las mayores intensidades del viento se dan en invierno, otoño y primavera (Tabla 2.4).

Meses	Nº días velocidad viento	Nº días velocidad viento	Racha máxima
Enero	3,4	0,2	240/104
Febrero	3,1	0,1	100/104
Marzo	4,3	0,3	60/108
Abril	4,2	0,0	250/87
Mayo	3,0	0,0	60/84
Junio	1,8	0,0	30/108
Julio	1,2	0,0	70/80
Agosto	1,2	0,0	50/83
Septiembre	1,9	0,0	250/89
Octubre	2,6	0,0	210/104
Noviembre	2,7	0,1	70/104
Diciembre	3,7	0,1	70/113
Año	33,1	0,9	70/113

Tabla 2.4. Número de días con velocidad de viento superior a 55 km/h, superior a 91 km/h y racha máxima de viento entre los años 1971 y 2000 en la estación meteorológica del Aeropuerto de San Javier según datos de AEMET (2012).

2.2.1.5.- Evapotranspiración

Según los datos publicados por SIAM (IMIDA, 2015) la evapotranspiración ET_0 media en la estación meteorológica de Santiago de la Ribera, desde 1998 a 2013, es de 1158 mm. La escasez de precipitaciones, su carácter torrencial y las altas temperaturas, determinan una evapotranspiración considerable, con escasos periodos de acumulación hídrica. Salvo los meses de enero y diciembre, todos los valores del índice relativo de humedad, y consiguientemente, también el balance hídrico, son negativos. No obstante, la humedad relativa del aire es elevada, con valores superiores en verano, atribuibles a los vientos de levante. Según AEMET (2012), de 1981 a 2010, en la estación del aeródromo de San Javier, la humedad relativa media mensual oscila entre el 62 % en abril y el 73 % en diciembre. Esta alta humedad ambiental en época estival en la franja litoral tiene una gran importancia para el desarrollo de la vegetación, paliando la escasez de lluvias por la formación de nieblas y las criptoprecipitaciones.

Estos factores reducen la evapotranspiración y generan un relativo aporte extraordinario de agua para el suelo y las plantas, lo que convierte al núcleo norte y central de la Sierra Minera en la zona con mayor disponibilidad hídrica de todo el litoral murciano y Campo de Cartagena, con precipitaciones totales (lluvia+ criptoprecipitaciones) que pueden ser superiores a los 350 mm anuales (Ferrer Castán *et al.*, 1997), tal y como parece indicar la presencia de especies vegetales propias de zonas con mayor pluviometría.

2.2.1.6.- Patrones atmosféricos y su relación con el material particulado atmosférico

Reconocer los patrones circulatorios tipo permitirá identificar diferentes escenarios dispersivos en la zona y evaluar, con mayor precisión, los niveles de impacto locales de manera homogénea para cada escenario. El Plan de mejora de la calidad del aire de l'Alacantí occidental elaborado en 2010 por la Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda de la Generalitat Valenciana (A.A.V.V., 2010) en colaboración con distintas instituciones describe los siguientes escenarios, aplicables para todo el sureste ibérico:

1. Advección de tierra. Incluye una gran variedad de tipos diferentes, caracterizados por un gradiente intenso del Atlántico, que suele persistir durante varios días. Se caracterizan por vientos fuertes, con dirección persistente a lo largo del día, con una gran

turbulencia mecánica. Esto provoca incrementos de los niveles de material particulado grueso debido a procesos de suspensión.

2. Intrusión sahariana. Las advecciones de aire con un largo recorrido sobre el continente africano incorporan altas concentraciones de partículas extraídas del suelo. Estas partículas pueden alcanzar niveles elevados de la atmósfera a través de mecanismos de inyección convectiva, tras lo que son transportadas a grandes distancias con la circulación general. Este tipo de eventos se pueden producir bajo diferentes tipos de régimen circulatorios locales en la península ibérica. Amplias zonas se ven afectadas por un incremento del material particulado de fracciones mayores durante periodos que van desde varias horas a varios días.

3. Brisa invernal. En situaciones anticiclónicas invernales, se suelen registrar periodos más o menos duraderos de gran estabilidad atmosférica; se reduce la renovación de las masas aéreas, empeorando los niveles de calidad del aire.

4. Brisa reforzada. Durante el verano, los vientos de levante refuerzan los flujos costeros. Pudiendo llegarse a anular la componente nocturna de tierra de las brisas. En estas situaciones de componente este, se pueden originar procesos de ciclógenésis, que en ocasiones desembocan en los característicos temporales de levante, que arrastrarán la deposición de partículas.

5. Estancamiento. Las situaciones de elevada estabilidad atmosférica son poco frecuentes y duraderas en la vertiente costera mediterránea. En estos periodos, los procesos de resuspensión determinan un aumento generalizado del material particulado.

6. Brisas estivales. Los movimientos atmosféricos característicos de la costa levantina en sus capas bajas son las circulaciones de brisa. Durante el periodo estival alcanzan su mayor desarrollo gracias a la estabilidad atmosférica, que proporcionan las altas presiones atlánticas, en su desplazamiento hacia latitudes septentrionales durante el periodo estival. Las mismas circulaciones de brisa proporcionan efectivos mecanismos de limpieza atmosférica.

7. Procesos superpuestos. En la atmósfera se produce simultáneamente algunas de las situaciones descritas, sin que siempre sea fácil separar la contribución individualizada de cada una de ellas.

2.2.1.7.- Emisiones y niveles de material particulado atmosférico

El inventario de emisiones de material particulado atmosférico en la Región de Murcia para el año 2010 ha sido recogido en el Borrador del Plan de Mejora de la Calidad del Aire para la Región de Murcia 2014-2018 (Dirección General de Medio Ambiente, 2015a). Según sus datos, el principal emisor de material particulado atmosférico son los combustibles en la industria y especialmente en el transporte, y dentro de éste en el transporte por carretera (Tabla 2.5). Esto queda reflejado en la cartografía elaborada en el citado informe, donde se aprecian elevados niveles en las ciudades y en los principales ejes de comunicaciones (Imágenes 2.6, 2.7 y 2.8). Destacan los niveles medidos en las áreas metropolitanas de Murcia y Cartagena y especialmente, por lo que respecta al territorio del estudio, en la zona industrial del Valle de Escombreras.

SNAP	Sector	PM _{2.5} t/año	PM ₁₀ t/año	PST t/año
01	Combustión en la producción y transformación de energía	194,42	212,94	294,18
02	Plantas de combustión no industrial	523,43	552,00	580,57
03	Plantas de combustión industrial	197,60	269,79	397,85
04	Procesos industriales sin combustión	265,83	290,48	309,27
05	Extracción y distribución de disolventes de combustibles fósiles y energía geotérmica	0,00	0,00	0,00
06	Uso de disolventes y otros productos (pinturas...)	427,27	427,27	606,37
07	Transporte rodado por carretera	239,06	557,81	796,88
08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil	642,76	642,76	642,76
09	Tratamiento y eliminación de residuos	3,11	2,57	3,11
10	Agricultura	184,32	1.098,2	714,33
	Total:	2.677,81	4.053,82	4.345,31

Tabla 2.5- Inventario de partículas en Murcia para el año 2010. Fuente: (Dirección General de Medio Ambiente, 2015a).

Figura 2.6.- Emisión partículas PM 2,5 en la Región de Murcia. Extraído de Dirección General de Medio Ambiente, (2015a).

Figura 2.7.- Emisión partículas PM 10 en la Región de Murcia. Extraído de Dirección General de Medio Ambiente, (2015a).

Figura 2.8.- Emisión total de partículas en la Región de Murcia. Extraído de Dirección General de Medio Ambiente, (2015a).

Junto a estas fuentes locales de material particulado atmosférico, se presentan otras, como las aportaciones propias de los episodios de intrusión sahariana, relacionado con los patrones atmosféricos, tal y como se ha descrito en el apartado anterior. Los datos usados para evaluar la influencia de esos episodios de polvo sahariano son los de la Dirección General de Medio Ambiente, del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino (MARM), suministrados como fruto del "Acuerdo de Encomienda de Gestión entre el MARM y la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas para la realización de trabajos relacionados con el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado y metales en España".

En la Figura 2.9 se muestra el número mensual de estos episodios en el sureste peninsular durante los años 2010, 2011, 2012 y 2013 (Pey *et al.*, 2011; Pey *et al.*, 2012; Pey *et al.*, 2013; Pérez *et al.*, 2014). En ella se manifiesta que estos episodios son especialmente frecuentes en los meses de verano.

Figura 2.9. Número de episodios saharianos en el sureste peninsular en 2010, 2011, 2012 y 2013. Elaboración propia a partir de los datos suministrados por la Dirección General de Medio Ambiente (Pey *et al.*, 2011; Pey *et al.*, 2012; Pey *et al.*, 2013; Pérez *et al.*, 2014)

2.2.2.- Geología y mineralogía

2.2.2.1.- Marco geológico

Las Cordilleras Béticas son cadenas alpinas que se extienden al sur-sureste de la Península Ibérica, abarcando la mayor parte de Andalucía, Murcia y sur de la Comunidad Valenciana, prolongándose hacia el noreste hasta reaparecer sobre el Mar Mediterráneo en las Islas Baleares. La Sierra Minera de Cartagena-La Unión se sitúa en el extremo suroriental de las Cordilleras Béticas peninsulares. Al norte de la Sierra Minera, se extiende la llanura del Campo de Cartagena -Mar Menor, con forma de plano inclinado hacia el mar y formada en su mayor parte por materiales sedimentarios modernos (Plio-Cuaternarios), ocasionalmente interrumpidos por afloramientos volcánicos (Serra-Raventós, 2007).

En la Región de Murcia están representadas las dos grandes unidades o conjuntos en los que se han dividido las Cordilleras Béticas en función de su posición con respecto al Mediterráneo: el conjunto de litologías, situadas más lejos del Mediterráneo, se denomina zonas externas y las más cercanas al mar se denominan zonas internas o dominio de Alborán. La Sierra Minera pertenece a las segundas. Durante el Mesozoico y parte del Cenozoico, las zonas externas pertenecieron a la microplaca tectónica Ibérica y las zonas internas a la microplaca tectónica Mesomediterránea (Región de Murcia, 2014b).

2.2.2.2.- Análisis geomorfológico

Las zonas internas de las Béticas en la Región de Murcia están caracterizadas morfológicamente por la sucesión de sierras y depresiones. Éstas se orientan en dirección NE-SO siguiendo antiguos accidentes béticos y/o fallas activas. Entre las sierras y depresiones se presentan importantes desniveles topográficos, los cuales constituyen frentes montañosos de falla y/o erosivos, que son los elementos geomorfológicos más característicos de esta zona de la Región de Murcia (Silva *et al.*, 2003).

La presencia en la Sierra Minera de estos importantes desniveles posibilita la génesis de grandes cantidades de derrubios en las laderas que pueden ser removilizados durante los episodios de lluvias torrenciales. Factores como el clima, la litología, la orografía y la vegetación son favorables para que se produzca esta movilización. (Lobb *et al.*, 2003). El proceso se inicia con la removilización de los materiales por fenómenos gravitacionales hasta los cauces de las

ramblas y barrancos, desde donde posteriormente son transportados durante los episodios tormentosos. Así, los abanicos aluviales típicos del modelado por procesos torrenciales dominan en el interior del Campo de Cartagena.

La transformación antrópica generada por la explotación minera es otro de los factores clave en la morfología de la Sierra Minera, tal y como se describe en diversos apartados de esta memoria.

2.2.2.3.- Unidades litoestructurales

La Sierra Minera constituye la estribación más oriental de la Cordillera Bética peninsular, pertenece a la denominada zona Bética s.s., dominio de Alborán o dominio interno, y está constituida por una serie de cabalgamientos superpuestos originados durante la Orogenia Alpina, afectados por un metamorfismo decreciente de muro a techo. En la pila estructural en orden ascendente se encuentran: el complejo Nevado-Filábride, el complejo Alpujárride y el complejo Maláguide (Figura 2.10 e Figura 2.11). En el área de estudio no se consideraba que existiese el complejo Maláguide, hasta que García-Tortosa *et al.* (2000) lo definió. Junto a estas unidades del basamento, se estudiarán las formaciones del Mioceno y del Cuaternario descritas por Manteca y Ovejero (1992).

Figura 2.10. Cala de El Caballo, Portman. Se aprecian las dolomías propias del complejo Alpujárride situadas en estratos superiores y los mármoles claros pertenecientes al complejo Nevado- Filábride en una posición inferior.

Figura 2.11. - Estructura geológica del área de la Sierra de Cartagena-La Unión (Manteca *et al.*, 2004).

Tras la emersión de las sierras Béticas, se produjo una fase erosiva y de relleno de las cuencas intramontañosas generadas y a continuación tuvo lugar una fase de distensión y fracturación, lo cual generó dos sistemas importantes de fallas normales y de desgarre con orientación N-130 y N-70, junto con magmatismo (Manteca y Ovejero, 1992).

El magmatismo neógeno está representado por rocas subvolcánicas calco alcalinas (andesitas, riolitas, etc.) y por rocas extrusivas (basaltos alcalinos), que corresponden a dos etapas diferentes: El primer grupo se formó durante el Mioceno, y el segundo entre el Plioceno y el Cuaternario (López-Ruiz, 2013). Estas vulcanitas afloran constituyendo los cabezos típicos de esta zona e islas del Mar Menor, (alineados según el eje N-70°), y diques y domos (alineación N-130°) intersectando todos los niveles lito-estructurales, incluido el Mioceno. Estas

rocas, dacitas y andesitas, están afectadas por una fuerte alteración hidrotermal en las zonas que constituyen yacimientos minerales. Se han asignado edades de siete a once millones de años para las rocas dacitas y andesíticas (Manteca y Ovejero, 1992).

Complejo Nevado-Filábride

Aflora en la franja costera y en algunas localizaciones de la parte central de la Sierra Minera, tal y como se observa en la Figura 2.12. Está constituido exclusivamente por rocas metamórficas y presenta una estructura interna de mantos de corrimiento (Oen *et al.*, 1975; Ovejero *et al.*, 1976).

En el complejo Nevado-Filábride se distinguen dos formaciones superpuestas que de muro a techo son: Nevado-Filábride Inferior y Nevado-Filábride Superior.

Figura 2.12. Corte geológico del complejo Nevado-Filábride de la Sierra de Cartagena-La Unión. Extraído de IGME (1972a).

Complejo Nevado-Filábride Inferior

Sobre la base de los afloramientos, se estima que su espesor es mayor de 500 m. En términos mineros locales se le denomina "muro". Consta de una serie basal, constituida por micaesquistos grafitosos negros, cuarcitas grises y esquistos cuarcíticos, en la parte superior de la serie predominan estos dos últimos materiales. Los minerales mayoritarios en los micaesquistos son cuarzo, moscovita y grafito y localmente aparece una gran abundancia de granates. Su edad es Paleozoico impreciso; por su litología se le podría comparar con las facies ampelíticas del Silúrico, o con la facies Culm del Carbonífero inferior (Manteca y Ovejero, 1992). Aflora principalmente en el sector costero entre Portman y Cabo de Palos. También aflora en algunos enclaves de la parte central de la sierra.: Cuesta de las Lajas (horst de Las Lajas), zona norte del Sancti Espíritu, sur de Emilia, y al sur y este del Llano del Beal (Ponce, horst de Atamaría, El Coto y Los Blancos) (García, 2004).

Complejo Nevado-Filábride Superior

El espesor de esta unidad es muy variable y difícil de precisar debido al plegamiento, aunque se estima que es inferior a los 100 metros. Se trata de una serie litológica variada constituida por micaesquistos plateados, cuarcitas blancas, rocas verdes y mármoles. En la zona central de la sierra, sobre los mármoles aparecen esquistos claros, cloritoesquistos y sericitoesquistos. En términos mineros locales son conocidos como esquistos de "techo". Mineralógicamente esta serie se caracteriza por la abundancia de albita, que aparece en esquistos cloríticos lo que localmente permite clasificar a la roca como esquisto albitico o gneis albitico. Los mármoles son siempre mármoles calcíticos, nunca dolomíticos. Presentan generalmente impurezas y pueden contener los minerales siguientes: cuarzo, moscovita, plagioclasa, biotita, magnetita, y localmente epidota (Manteca y Ovejero, 1992).

La litología es muy compleja. Así, mientras en la franja litoral, los mármoles se apoyan sobre cuarcitas y esquistos claros, en la zona central y septentrional lo suelen hacer directamente sobre los esquistos grafitosos del Nevado-Filábride inferior (Manteca y Ovejero, 1992). Las rocas verdes comprenden, tanto cuerpos masivos de metabasitas, como esquistos cloríticos, como ya se ha indicado, a menudo con albita. La edad asignada a la serie esquistoso-cuarcítica es del Permo-Werfeniense, y Triásico para los mármoles (Ovejero *et al.*, 1976).

Complejo Alpujárride

El complejo Alpujárride es epi o nada metamórfico y en él se distinguen dos mantos de cabalgamiento superpuestos. Por tanto, nos referiremos a dos unidades que de abajo a arriba son: Unidad Alpujárride Inferior y Unidad Alpujárride Superior (Manteca y Ovejero, 1992).

Figura 2.13. Corte geológico del complejo Alpujárride de la Sierra de Cartagena-La Unión. Extraído de IGME 1972b.

Unidad Alpujárride Inferior (o unidad de San Ginés)

El espesor máximo de esta unidad es de 250 metros (García, 2004). Se localiza en la parte norte de la Sierra. Está formada por una base de rocas detríticas epi-metamórficas, filitas y

cuarcitas, de tonos grises verdosos y violeta, atribuibles al Permotrias; y una parte superior carbonatada, atribuida al Trias medio (Ovejero *et al.*, 1976). En el paquete carbonatado, y preferentemente en la base, aparecen cuerpos intrusivos de doleritas que presentan su máximo desarrollo en la zona central de la sierra. (Manteca y Ovejero, 1992). En trabajos más recientes (García-Tortosa, 2000), esta unidad se ha denominado Unidad de Cabo Tiñoso.

Unidad Alpujarride Superior (o unidad de Portman)

Está superpuesta a la anterior y compuesta por elementos análogos. En este caso, la base detrítica (Permotrias) tiene un espesor muy variable, por efecto del plegamiento, pudiendo estimarse como espesor medio 40 metros. El espesor máximo que alcanza la parte superior carbonatada (Trias medio) es de unos 200 metros. (García, 2004)

La base detrítica adopta tonos de chocolate a rojo vivo. La parte superior carbonatada no presenta en este caso doleritas, en ella predominan las dolomías. (Manteca y Ovejero, 1992). García-Tortosa (2000), denomina a esta unidad como Unidad de San Julián.

Complejo Maláguide

Estudios recientes reconocen la presencia de este complejo en la Sierra Minera, en el paraje de Los Simones, aunque su afloramiento ocupa una superficie mínima, menor al 1% del área total de la Sierra de Cartagena-La Unión, está constituido por areniscas, cuarcitas, limos y conglomerados y una parte carbonatada constituida por calizas (García-Tortosa *et al.*, 2000).

Serie Neógena

Durante el Mioceno Superior, el edificio orogénico colapsó gravitacionalmente de manera progresiva, fenómeno que fue acompañado de un importante volcanismo y de facies sedimentarias marinas que cubrieron parcialmente las unidades del basamento (López-García *et al.*, 2011). Estas facies conforman una serie detrítica compuesta principalmente por rocas pelíticas (argilitas y margas), también aparecen intercalaciones de areniscas y algunos niveles

de conglomerados y turbiditas (Manteca y Ovejero, 1992). Así, la llanura del Campo de Cartagena es una cuenca neógena restringida que constituye una depresión tectónica. Esta cuenca de 1600 km² está constituida por un fuerte relleno Neógeno margoso de más de 1000 m de espesor que presenta intercalaciones de conglomerados, de hasta 500 m en el Tortonense, calizas, de 100 m en el Messiniense y areniscas, de 30 m en el Plioceno (Arana-Castillo *et al*, 1999). A su vez, en la Sierra Minera, el posterior levantamiento de la cuenca, y la compartimentación en bloques debido a la etapa de distensión, favoreció la erosión de la mayor parte de estos depósitos, por lo que, dentro de la Sierra, sólo quedarán bien preservados en las zonas de graben (Manteca y Ovejero, 1992).

De edad miocena son también las rocas subvolcánicas calcoalcalinas (andesitas, riodacitas, riolitas, etc...), mientras que las extrusivas (basaltos) de la zona noroeste de Cartagena, son Plio-Cuaternarias.

Cuaternario

Formado por depósitos tales como coluviones, abanicos aluviales y glaciares, desarrollados al pie de relieves y llanuras, así como sedimentos fluviales en los márgenes de los principales cauces, constituidos por cantos, gravas, arenas, limos y arcillas. (Oen *et al.*, 1975).

La unidad geomorfológica más extendida en la llanura del Campo de Cartagena – Mar Menor la constituye las superficies de glaciares, entre ellos, se distingue fundamentalmente dos niveles (Figura 2.14): por encima aproximadamente de los 200 m sobre el nivel del mar, se extiende un glaciar superior de edad Plio-Pleistoceno. A su vez, en los terrenos situados por debajo de esa cota, aparece un glaciar inferior formado por materiales cuaternarios recientes (Conesa-García, 1988).

También pertenecen al cuaternario las arenas que forman el cordón litoral de la Manga, si bien, los materiales sobre los que se apoya el tercio sur de la misma corresponden con afloramientos del Neógeno (Serra-Raventós, 2007). Los mismos procesos de transporte y deposición descritos han actuado en las últimas décadas dispersando y depositando los materiales procedentes de la explotación de los recursos mineros Sierra Minera, tales como residuos de balsas mineras, gravas o escorias de fundición.

Figura 2.14. Corte geológico de unidad Cuaternario del Campo de Cartagena. Extraído de IGME 1972a.

2.2.2.4.- Tectónica

Los materiales del complejo Nevado-Filábride presentan dos fases de deformación sintectónicas: la primera originó un plegamiento isoclinal tumbado acompañado de esquistosidad de flujo, presentando una dirección comprendida entre N-70 y N-120; la segunda fase, de dirección Norte y vergencia Oeste, provocó pliegues isoclinales ocasionales y una crenulación de la esquistosidad. Ambas deformaciones serían Alpinas, no habiéndose observado estructuras pre-Alpinas (Ovejero *et al.*, 1976). Los materiales Alpujárrides presentan un plegamiento diferencial, muy intenso en los materiales detríticos (filitas) y más suave en los materiales carbonatados. Se reconocen también dos fases de deformación superpuestas: una en dirección N-100-120 y otra posterior N-20-40. Ésta última es posterior al emplazamiento principal de los mantos, implicando incluso al Mioceno (Manteca y Ovejero, 1992).

El apilamiento estructural de los mantos alpinos se desarrolló entre el Eoceno y el Mioceno medio, a continuación, se dio una fase distensiva con formación de los sistemas de fallas de dirección N-70 y N-130. Estas fallas tienen una importante reactivación tras el Mioceno medio, determinando la actual configuración de la Sierra y su disposición de horts y fosas tectónicas y la formación de la fosa tectónica del Mar Menor. Posteriormente, el magmatismo del

Neógeno aprovechó este sistema de fracturación alineando los afloramientos según las dos direcciones principales, N-70 y N-130.

2.2.2.5. Los yacimientos minerales

En la Sierra Minera aparecen mineralizaciones de tipos variados y desde un punto de vista morfológico, Oen *et al.* (1975) y Manteca y Ovejero (1992) distinguen cuatro tipos de mineralizaciones.

1. Los “mantos”.
2. Disseminaciones del Mioceno.
3. Filones.
4. Stockworks y filones en formaciones volcánicas.

Los “mantos”

Las mineralizaciones tipo manto son las que han aportado la mayor parte de los metales y metaloides extraídos en el distrito. Los mantos son en nomenclatura minera local mineralizaciones estratiformes pseudoconcordantes con las unidades Nevado-Filábride (2º manto) y Alpujárrides (1º manto). En ambos mantos se pueden encontrar dos paragénesis minerales distintas (Manteca y Ovejero, 1992):

a) el “manto piritoso”, formado por clorita – sulfuros – carbonatos – sílice. Los minerales sulfurosos son principalmente: pirita, esfalerita, marcasita y galena. Como mineral accesorio aparece una variedad de siderita con Zn y Mn y, minoritariamente, calcita. La sílice se presenta como cuarzo y los minerales de la arcilla y la clorita son frecuentes.

b) el “manto de silicatos” formado por greenalita – magnetita – sulfuros – carbonatos – sílice. Tanto en los sulfuros, como en el material carbonatado aparecen los mismos minerales que en la paragénesis anterior. La greenalita es muy abundante y va localmente acompañada de clorita, filosilicatos, talco o minnesotaita. También la magnetita es muy abundante pero no suele

presentarse oxidada a hematites. La sílice aparece como cuarzo, ópalo, sílex y venas de calcedonia, (Oen *et al.*, 1975; Manteca y Ovejero, 1992).

Diseminaciones del Mioceno

Las Diseminaciones del Mioceno se encuentran al sur del Llano del Beal (Corta Sultana) en una estructura de graben, forman cuerpos irregulares alargados en la dirección NW-SE, según la fracturación, en los conglomerados y margas del Mioceno (Manteca y Ovejero 1992), (López-García *et al.*, 2011). Los minerales principales, por orden de importancia, son la pirita, marcasita, blenda y galena; acompañados de clorita y cuarzo (Manteca y Ovejero, 1992).

Stockworks y filones en aparatos dómicos

Se encuentran en las zonas de La Parreta, Cabezo Rajao y La Crisoleja. Son mineralizaciones de estructura compleja, que conforman morfologías tipo stockwork con filones principales y menores ramificados, que se interceptan. La más destacada es la de “La Raja” del Cabezo Rajao, que presenta una intensa alteración hidrotermal, siendo su mineralización la clásica del tipo Pb-Zn (López-García *et al.*, 2011). En la Crisoleja el stockwork está relacionado con un domo subvolcánico; con una paragénesis que incluye una minería especial rica en estaño y otros óxidos como plomo, plata y hierro (Arribas *et al.*, 1984).

Zonas de oxidación

Las distintas mineralizaciones emplazadas próximas a la superficie han sufrido un proceso de oxidación que ha dado lugar a la formación de monteras (gossans) (López-García *et al.*, 1988). En los gossan aparece la asociación óxidos-hidróxidos-sulfatos-carbonato-sílice, (Oen *et al.*, 1975). Los óxidos son goethita, hematites y magnetita, y óxidos de manganeso. Los sulfatos, tales como barita, anglesita, jarosita, alunita, anhidrita y yeso, pueden ser localmente abundantes, al igual que carbonatos como calcita, siderita, cerusita y smithsonita. La sílice aparece como cuarzo, sílex, calcedonia y ópalo, apareciendo también algunos minerales de la arcilla (vemiculita, metahalloisita y dickita) (Manteca y Ovejero, 1992; Robles-Arenas, 2007).

2.2.3.- Hidrología

2.2.3.1.- Hidrología superficial

En el área de estudio no existe ningún curso de agua natural permanente. La red hidrográfica superficial en la Sierra Minera está constituida por diez ramblas, de las cuales cinco desembocan en el Mar Mediterráneo y las otras cinco en el Mar Menor. La cuenca de mayor superficie de cuantas nacen en la Sierra Minera es la de la Rambla del Miedo con 36,87 km² que vierte al Mar Menor (García, 2004).

En el Campo de Cartagena se localizan cuencas que tienen sus orígenes en otras sierras próximas, de sur a norte: La Rambla de Miranda, La Rambla de El Albuñón y la Rambla de la Maraña. La rambla de El Albuñón es el único gran colector actual de la cubeta de El Campo de Cartagena, presenta un cauce de 29,91 km de longitud y una cuenca de 773 km². Recoge las aguas de la Sierra de Carrascoy a través de la rambla de la Murta y las de las sierras costeras occidentales mediante la rambla subsidiaria de Fuente Álamo. Según el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura del Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2015/2021, la Rambla de El Albuñón está calificada como río efímero, mediterráneo muy mineralizado (Confederación Hidrográfica del Segura, 2015).

Según el citado el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura del Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2015/2021, en el área de estudio se localizan dos masas de aguas costeras para la extracción de productos naturales; se trata de las correspondientes a la antigua bahía de Portmán. Resulta llamativa la inclusión de esta masa en esta categoría, cuando aún no se ha ejecutado ningún proyecto en este sentido, y que, por el contrario, las salinas de San Pedro del Pinatar, las salinas de Marchamalo y las salinas de Cabo Negrete-La Manceba no merezcan esta clasificación, que sí merecieron en el anterior Plan de Cuenca (Confederación Hidrográfica del Segura, 2014; Confederación Hidrográfica del Segura, 2015). La primera instalación salinera mencionada se encuentra en el extremo norte del Mar Menor, la segunda en el extremo sur del mismo y la última en el Mar Mediterráneo junto a la Sierra Minera.

2.2.3.2.- Hidrología subterránea

Según la delimitación de las masas de aguas subterráneas propuesta por el Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura del Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2009/2015, en la zona de estudio aparecen dos unidades (Figura 2.15): la primera enclavada en la llanura del Campo de Cartagena –Mar Menor con código 070.052 y denominada Campo de Cartagena y la segunda circunscrita a la Sierra Minera a la que se denomina Sierra de Cartagena de código 070.063 (Confederación Hidrográfica del Segura, 2015).

Figura 2.15. Mapa de las masas de agua subterráneas. Extraído de Confederación Hidrográfica del Segura, 2015.

Unidad Campo de Cartagena

La unidad Campo de Cartagena ocupa una superficie de 1238,71 km². Dentro de esta masa se distinguen cuatro acuíferos relacionados hidráulicamente entre sí, de modo variable: El acuífero Cuaternario, el Plioceno, el Andaluciense y el Tortoniense. Todos ellos se encuentran sobre margas que actúan como base impermeable (Confederación Hidrográfica del Segura, 2014).

La zona no saturada está formada por los materiales propios de cada periodo: gravas, arenas, caliches, arcillas y limos del Cuaternario, areniscas del Plioceno, calizas y calcarenitas del Andaluciense y conglomerados y areniscas del Tortoniense.

El límite meridional se localiza en las proximidades de la población de Cartagena. Al N, la unidad abarca las sierras de los Villares, de Columbares, Altaona y de Escalona. Al E limita con el mar Mediterráneo y al O con la Sierra de Carrascoy. Este acuífero limita en su vertiente NO con diversos materiales (micasquistos, filitas, cuarcitas y yesos del Pérmico-Triásico medio) que afloran en la Sierra de Carrascoy-Cresta de Gallo. En su extremo NE, el límite con Cabo Roig se traza por la falla del Río Seco. Su vertiente E limita con el Mar Mediterráneo y la S con los afloramientos de micasquistos, filitas, cuarcitas y yesos del Pérmico-Triásico medio de la Sierra de Cartagena. Finalmente, su límite con la masa de agua subterránea denominada “Los Victoria”, viene definida por las fallas de Albujón-Lobosillo y Fuente Álamo (Confederación Hidrográfica del Segura, 2014).

Se subdivide en dos acuíferos denominados La Naveta y Campo de Cartagena. El primero se encuentra en el límite norte de la unidad, ocupando una superficie de 45 km² en las Sierras de Altaona y Columbares, por lo que está fuera de la zona de nuestro estudio. El segundo es el de mayor importancia de toda la comarca, con un área de 1267,7 km². La recarga principalmente procede de la infiltración directa del agua de lluvia. Además, se alimenta de las infiltraciones de los retornos de riego del Campo de Cartagena que en su mayor parte proceden del trasvase Tajo-Segura. La descarga natural es hacia el Mar Menor y hacia el Mediterráneo (Confederación Hidrográfica del Segura, 2015).

Unidad Sierra de Cartagena

La unidad Sierra de Cartagena ocupa una superficie de 66,13 Km² (Confederación Hidrográfica del Segura, 2015). La masa está formada por numerosos acuíferos de pequeño tamaño constituidos por calizas, dolomías y mármoles del Triásico, con potencias medias de 200 m. Los límites laterales están compuestos por materiales impermeables formados por filitas y cuarcitas del Pérmico. La zona no saturada está formada por calizas, dolomías y mármoles del Triásico. Los límites laterales están compuestos por materiales impermeables (filitas,

micaesquistos y cuarcitas de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujárride, y arcillosos miopliocenos del Campo de Cartagena).

Esta unidad comprende los afloramientos de materiales triásicos permeables de la Sierra de Cartagena, desde cabo de Palos al Este hasta la localidad de La Azohía, al Oeste, por tanto, la parte occidental del mismo se encuentra fuera de la zona de nuestro estudio. Al Sur limita con el mar Mediterráneo. Al Norte limita con la masa de agua del Campo de Cartagena. La recarga se realiza por la infiltración de las precipitaciones y la descarga natural es hacia el Mar Mediterráneo (Confederación Hidrográfica del Segura, 2015). Según Robles (2007), en un año hidrológico con un valor de precipitación media, la recarga puede variar entre 8 y 48 mm, es decir, entre 0,8 y 4,8 m³/ha. Robles (2007) concluyó que según las piezometrías realizadas con datos de años anteriores, la superficie piezométrica tiende a mantenerse sin grandes variaciones a lo largo del tiempo, por tanto, deberá existir un “equilibrio” entre las entradas y las salidas.

Según Confederación Hidrográfica del Segura (2015) se subdivide en ocho acuíferos: La Unión- Portmán, Gorguel, Escombreras, San Juan, Galeras, Algameca, Maco y Tiñoso. Sólo los cuatro primeros se encuentran en la Sierra Minera, los otros cuatro se hayan al oeste de la bahía de Cartagena. El acuífero de La Unión- Portmán, según la cartografía digital de la CHS tiene una superficie de 21,3 km², el de Gorguel 4,5 km², el de Escombreras 13,3 km² y el de San Juan de 2,5 km².

2.2.4.- Edafología

Los suelos de la zona de estudio (Figura 2.16) se ven influenciados por el clima semiárido de la zona, con precipitaciones escasas y torrenciales, con un alto poder erosivo que eliminan la capa superficial debido a la ausencia de vegetación y, en consecuencia, permiten un escaso desarrollo de los horizontes más superficiales de los suelos (García, 2004). Otra característica que condiciona el desarrollo de los suelos en la zona de estudio son los altos niveles de CaCO₃. En este apartado, como en los anteriores, conviene distinguir entre la Sierra Minera y la llanura de El Campo de Cartagena- Mar Menor.

Los suelos mineros están gravemente alterados por la acción humana. Siguiendo la clasificación de la FAO (IUSS Working Group WRB, 2014) aceptada internacionalmente, Hernández *et al.* (2004) clasificaron los suelos presentes en la Sierra de Cartagena-La Unión

[illegible]

Diversos autores han estudiado los suelos del Campo de Cartagena (Ortiz, 1975; Alías *et al.*, 1977; Arnaldos, 2001). Sus características principales son un pH superior a 7,0, el

epipedón ócrico superficial y la presencia de horizontes subsuperficiales cálcicos o petro cálcicos (IUSS Working Group WRB, 2014). El laboreo agrícola los ha modificado, en la actualidad responden a un perfil de tipo Ap-Ck o Ap-Ckm (Hernández *et al.*, 2004). La mayor parte de las zonas agrícolas están ocupadas por Calcisoles (IUSS Working Group WRB, 2014). Estos suelos se pueden presentar como Calcisoles háplicos cuando aparece un horizonte cálcico o como Calcisoles pétreos, cuando aparece un horizonte petrocálcico. Estos últimos suelen tener horizontes cálcicos sobre la corteza calcárea. Por otro lado, en algunas zonas aparece un horizonte Lúvico, lo que califica los suelos como Calcisoles lúvicos (Hernández *et al.*, 2004). Un hecho destacado es que el aumento de la superficie de riego ha provocado un proceso de salinización antrópica en los suelos agrícolas del Campo de Cartagena (Arnaldos, 2001).

Un tipo de suelo minoritario son los Phaeozems háplicos que aparecen dispersos en los afloramientos volcánicos (Delgado-Iniesta *et al.*, 2000). En afloramientos dispersos, se ha detectado la presencia de Leptosoles (Hernández *et al.*, 2004). Cerca de la costa aparecen los Arenosoles en zonas arenosas y dunas, y los *Solonchaks* en saladares pantanosos (Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007). En áreas de deposición fluvial aparecen Fluvisoles (García, 2005).

Los Calcisoles háplicos, formados por materiales del cuaternario de naturaleza cálcica y situados típicamente en la parte baja de las laderas y en la llanura costera, son ampliamente utilizados por la agricultura. La aparición de costras calizas superficiales o subsuperficiales, horizonte petrocálcico, da lugar a los Calcisoles pétricos y limita el rendimiento agrícola de estos suelos (García, 2005). En zonas de cultivo, las labores agrícolas suelen romper este horizonte petrocálcico.

Los Cambisoles se han desarrollado sobre materiales de alteración procedentes de depósitos de carácter eólico, aluvial o coluvial. El perfil encontrado es de tipo ABC. El horizonte B, u horizonte “cámbico”, se caracteriza por una débil a moderada alteración del material original y por la ausencia de cantidades apreciables de arcilla, materia orgánica y compuestos de hierro y aluminio. Sus principales limitaciones para el uso agrícola están asociadas a la topografía, bajo espesor, pedregosidad o bajo contenido en bases.

El tercer tipo de suelos más extendido en la Sierra Minera es el de los Regosoles, desarrollados sobre materiales poco consolidados, alterados, de textura fina y que presentan una escasa evolución, sea por una reciente formación sobre aportes recientes no aluviales, sea por localizarse en zonas con fuertes procesos erosivos que provocan un continuo rejuvenecimiento

de los suelos. No son suelos con aprovechamiento agrícola y suelen estar ocupados por vegetación natural en vaguadas y laderas. Los Regosoles pueden evolucionar a Cambisoles en zonas de máxima deposición donde se posibilitaría la formación del horizonte B cámbico.

Los Leptosoles son suelos muy poco desarrollados que no presentan horizonte B y cuyo horizonte A es muy poco profundo, por tanto, no son suelos agrícolamente aprovechables y en la zona de estudio se corresponden a las zonas más rocosas de la Sierra Minera. Por su parte, los Arenosoles están definidos como suelos de naturaleza arenosa y su presencia se circunscribe a las zonas costeras. Otros suelos propios de áreas singulares son los Solonchaks propios de los saladares.

Junto a estos suelos, en la zona minera se presentan los llamados “tecnosoles” (Rossiter, 2007), es decir depósitos de origen artificial y muy jóvenes (menos de cien años de edad), que en esta zona están formados por residuos mineros, que sin embargo pueden haber desarrollado importantes comunidades de plantas silvestres en su superficie (Oyarzun *et al.*, 2009). En esta categoría puedan entrar, por ejemplo, algunas balsas consolidadas e incorporadas al paisaje local. A su vez, la erosión de estos depósitos (estériles de corta y lodos de flotación) produce acumulaciones de material que al carecer de estructura se clasificarán como regolitos (Oyarzun *et al.*, 2011).

Se puede distinguir dos tipos de depósitos de residuos de origen minero: unos de características ácidas con valores de pH en torno a 2-3 debidos básicamente a la presencia de altas cantidades de pirita que por oxidación dan lugar a drenajes ácidos, y otros neutros con valores de pH en torno a 6-7 (García, 2004).

Estos depósitos mineros se caracterizan por una escasa aireación debido a la compactación que presentan y a la aparición de horizontes subsuperficiales con mayor densidad que el horizonte superior. Estos horizontes están cementados en ausencia de agua, pero resultan frágiles cuando están húmedos, son conocidos según la taxonomía de la USDA (United States Department of Agriculture, 2006) como *fragipans*. Su nivel de materia orgánica es muy bajo y resultan altamente impermeables al agua, manifiestan una estructura laminar, y una serie de grietas blanquecinas formando formas poligonales en superficie. Sus características hacen muy difícil la presencia vegetal en ellos, apareciendo sólo algunas especies colonizadoras.

Pellegrini *et al.* (2016) describieron los procesos edafogenéticos en los residuos mineros de la zona. Junto a la formación de costras salinas de fases minerales supergénicas, se evidencia la formación de grietas con formas poligonales. Éstas se desarrollan por dos motivos: disección de los sedimentos y la presencia de esmectita en la fracción arcillosa. Una cantidad elevada de sales favorece la dispersión de la arcilla y, por tanto, la formación de las grietas. Éstas son más permeables que el suelo endurecido y en ellas se produce un lavado de elementos finos y, consecuentemente, la posible dispersión de elementos traza a través de la erosión hídrica y eólica. Por ello, la hidrología es otro factor que influye en el proceso, provocando diferentes formas de las grietas, dimensiones y distribución. Tras la formación de las grietas, se puede producir un relleno de las mismas con materiales periféricos con menor contenido en elementos traza y mayor tamaño de partícula.

Erosión eólica.

Dentro de los procesos formadores del suelo, se va a proceder a caracterizar localmente el de la erosión eólica, objeto de la presente tesis. La administración española ha cartografiado diferentes regiones, en función de su potencial riesgo de erosión de suelos a través de el Inventario Nacional de Erosión de Suelos 2002-2012 (Ministerio de Medio Ambiente, 2002). Según este estudio, la mayor parte de los terrenos de la Sierra Minera presentarían un riesgo de erosión eólica muy bajo, excepto algunos pequeños sectores que presentan un riesgo medio. Esta conclusión basada en un modelo teórico contrasta con los datos medidos *in situ* por diversos autores (Moreno-Brotons *et al.* 2010; García Giménez, 2014) que vienen a confirmar la existencia de unas altas tasas de erosión eólica en la zona.

En el Inventario Nacional de Erosión de Suelos 2002-2012, (Ministerio de Medio Ambiente, 2002) la llanura de El Mar Menor muestra en su práctica totalidad un riesgo de erosión eólica bajo (Figura 2.17).

Para la elaboración de este inventario, se tuvo en cuenta la metodología expuesta por Quirantes-Puertas (1991), basada en la ecuación de erosión eólica (Wind Erosion Equation, WEQ) desarrollada por Woodruff y Siddoway (1965). Esta metodología no permite cuantificar la

erosión eólica, pero sí cualificarla y diferenciar áreas o paisajes erosivos diferentes (Ministerio de Medio Ambiente, 2002).

Figura 2.17. Riesgo potencial de erosión eólica. Inventario Nacional de Suelos (2002-2012) Murcia (Magrama, 2014).

Este estudio se centró en las denominadas “áreas de deflación” que son aquellas que presentan una pendiente inferior al 10% y una superficie mínima de 2500 has y que por ello han sido identificadas como áreas susceptibles de sufrir erosión eólica. La presencia de fuertes desniveles en la Sierra Minera impidió que fuera considerada como área de deflación. Para conocer la clasificación final de las “áreas de deflación” en función del riesgo potencial de erosión eólica, se estudiaron los factores viento, vegetación y suelo.

Para el índice de viento, se establecen seis categorías, con valores entre 1 y 6, de menos a mayor intensidad del viento. La zona de estudio presenta un índice 3, correspondiente a 29-37 días al año de viento superior a 5m/s. El factor vegetación viene determinado por la cubierta vegetal, abarcando desde un índice de protección 0,7 para arbolado denso a un índice 0,2 para terreno improductivo.

Para el suelo se evalúan los contenidos en las diferentes fracciones estructurales, lo que define la llamada “erosionabilidad estructural” y los contenidos en caliza activa y materia

orgánica que determinan la “erosionabilidad analítica”. A mayores contenidos de arcilla y limo, aumenta el riesgo de erosión, por el contrario, a mayor contenido de gravas, el riesgo de erosión se ve disminuido. Para la caliza activa se utiliza un índice con 6 posibles valores. Por encima del 50 % de caliza activa se alcanza el índice que indica el máximo riesgo de erosionabilidad en función de este parámetro, los valores inferiores a 1% marcan el menor índice. El contenido de materia orgánica ha sido ponderado de un modo opuesto al de caliza activa, a mayor proporción de materia orgánica, menor índice de erosionabilidad.

En todo caso, esta metodología no parece apropiada para el cálculo de la erodibilidad de los residuos mineros dadas sus especiales características estructurales (formación de grietas poligonales y costra salina). Brotons *et al.*, (2010) instalaron trampas de sedimentos en balsas mineras de la zona de estudio. La trampa recolectaba sedimentos a 21, 43 y 63 cm de altura sobre el terreno. Estos autores obtuvieron valores de erosión eólica muy elevados, de alrededor de 100 g de media por trampa de sedimentos y mes. Las mayores tasas de erosión eólica fueron ligadas a factores como la textura de los residuos, la forma y exposición al viento de las propias balsas y la duración de los periodos de déficit hídrico de los suelos.

2.2.5.- Vegetación natural y actividades agrícolas

2.2.5.1.- Vegetación natural

El desarrollo de la vegetación se ve fuertemente influenciado por algunos factores descritos anteriormente como la climatología y el suelo. En cada lugar sólo se instalarán las plantas adaptadas a las condiciones ecológicas. Junto a estos factores ambientales, aparece otro destacado, la competencia entre las especies vegetales. Para que una especie vegetal se desarrolle en un lugar, primero debe llegar al mismo y luego encontrar un nicho ecológico libre o mal ocupado.

Un ejemplo de esto último lo tenemos en una especie característica y emblemática de la Sierra Minera, la sabina mora o araar, *Tetraclinis articulata* Vahl. Este árbol tiene su principal área de distribución en las montañas del norte de África donde se desarrolla en ambientes húmedos en alcornocales y encinares; sin embargo, en la Sierra de Cartagena-La Unión ocupa laderas secas y pedregosas, según Nicolás *et al.* (2004) ello se debe a la competencia con el *Pinus halepensis* Mill que en la Sierra Minera ocupa las umbrías.

Para el conocimiento de la vegetación en la zona de estudio resulta de gran utilidad la consulta del Manual de Interpretación de los Hábitats Naturales y Seminaturales de la Región de Murcia (Alcaraz *et al.*, 2008) éste fue realizado por la administración regional para reconocer y diferenciar aquellos hábitats (tipos de vegetación) declarados de interés comunitario por la Directiva de Hábitats (Directiva 92/43/CEE), así como otros de valor en el ámbito de la biodiversidad. Estos trabajos complementan la Cartografía de Hábitats de Interés Comunitario en España a escala 1/50.000, que tiene carácter oficial y está basada en Rivas-Martínez *et al.* (1994).

La altitud condiciona fuertemente el clima y éste, como se ha indicado, es muy determinante para el desarrollo vegetal. Por ello, los diferentes hábitats se presentan agrupados en pisos de vegetación según la altitud. En la zona de estudio, se diferencian dos pisos de vegetación:

- Litoral o Inframediterráneo. Se extiende junto a la costa de la Sierra Minera. Son zonas libres de heladas y con muy escasas precipitaciones en las que predominan los terrenos rocosos con una influencia marina muy elevada, en forma de humedad ambiental y salinidad. La vegetación resultante es generalmente bastante abierta con ausencia total de estrato arbóreo. Destacan entre las especies más típicas de este piso: *Periploca angustifolia* Labill, *Launaea arborescens* (Batt.) Murb., *Enneapogon persicus* Boiss, *Lycium afrum* L., *Anthemis chrysantha* J. Gay. y *Teucrium lanigerum* Lag. Además de los cornicales y los tomillares, los espartales están muy extendidos en estas zonas.
- Sublitoral o Termomediterráneo. Ocupa el resto de la Sierra Minera, la llanura del Campo de Cartagena y toda la costa del Mar Menor y la Manga. Son zonas en las que ya puede darse alguna helada. En ellas ya aparecen especies arbóreas, especialmente *Pinus halepensis* Mill., cuya presencia es indicadora de este piso porque en las zonas litorales forman masas sólo en las umbrías, que corresponden ya al piso sublitoral. No obstante, las especies características siguen siendo de porte arbustivo, destacando *Chamaerops humilis* L., *Rosmarinus officinalis* L., *Osyris lanceolata* Hochst. & Steud., *Asparagus albus* L. y *Withania frutescens* L. Pauquy. que aparecen acompañadas de herbáceas como *Aristida coerulescens* Desf., *Eragrostis papposa* (Roem. & Schult.) Steud. y *Heteropogon contortus* (L.) Beauv. ex Roem. & Schult.

Localmente pueden darse especies muy singulares, como sucede en la Sierra de Cartagena con *Tetraclinis articulata* Vahl. Sin embargo, los tomillares, muy diversificados, y los espartizales son los elementos característicos del paisaje vegetal de estas áreas cuando no están cultivadas.

Paralelamente a los pisos de vegetación, el territorio se divide en provincias fitogeográficas. El área de estudio se encuentra en la provincia Murciano-Almeriense, a caballo entre dos sectores del mismo: El sector Almeriense y el sector Alicante-Murciano.

- Sector Almeriense. En él se encuadra la Sierra Minera y la mayor parte de la Manga del Mar Menor que conforman el Superdistrito Sierra de Cartagena, dentro del subsector Almeriense-Oriental. Según esto último, la vegetación de la Sierra de Cartagena sería similar a la que se localiza en los municipios de Mazarrón, Águilas, Lorca y Puerto – Lumbreras.
- Sector Alicante-Murciano. A él pertenece la llanura del Campo de Cartagena y la parte norte de la Manga del Mar Menor, en concreto forma el Superdistrito Campo de Cartagena encuadrado en el Subsector Murciano-Meridional. Esto último relaciona los ecosistemas del Campo de Cartagena con los de la Vega Media de El Segura y las Sierras que la encierran, aunque por proximidad, también son frecuentes las formaciones propias de la Sierra de Cartagena.

Como puede observarse, la diferenciación que se ha constatado entre la Sierra Minera y la llanura del Campo de Cartagena en apartados anteriores, en cuanto a la orientación geográfica o el suelo, se ve reflejada en la vegetación.

Conjugando el piso de vegetación, el subsector fitogeográfico, la geomorfología y el substrato, Alcaraz *et al.* (2008) permite conocer las asociaciones de los sistemas de hábitats principales (Tablas 2.6 y 2.7).

En el paisaje actual, junto a estas formaciones naturales aparecen, como ya se ha indicado, pinadas de repoblación (*Pinus halepensis*) en el piso termomediterráneo, en las últimas décadas también se ha llevado a cabo repoblaciones con araar (*Tetraclinis articulata*).

Estructura	Asociación
Ladera	
Matorral alto	<i>Mayteno-periplocetum angustifloiae</i>
Pastizales altos	<i>Lapiedro-Stipetum tenacissimae</i> , <i>Dactylido-Lygeetum sparti</i>
Matorral nitrófilo	<i>Artemisio-Launaeetum arborescentis</i>
Tomillar subhalófilo	<i>Salsolo-Limonietum carthaginensis</i>
Tomillar calcícola	<i>Saturejo-Thymetum hyemalis</i>
Anuales	<i>Erygio-Plantaginetum ovatae</i>
Fondo de valle	
Taraya de fondo de valle	<i>Agrostio-Tamaricetum canariensis</i>
Juncal de fondo de valle	<i>Elymo-Juncetum maritimi</i>
Matorrales de fondo de valle	<i>Atriplicetum glauco-halimi</i> , <i>Cistancho-Suaedetum verae</i>
Cresta	
Tomillares de fisuras en crestas	<i>Consentinio-Teucrietum freynii</i>
Tomillares de extraplomos	<i>Lafuenteo-Centaureetum saxicolae</i>
Tomillar de pavimentos	<i>Fumano-Hypericetum ericoidis</i>
Helechales de fisuras anchas	<i>Lapiedro-Cosentinietum bivalentis</i>
Pastizales (cerrillares)	<i>Aristido-Hyparrhenietum pubescentis</i>
Herbazales crasicaules	<i>Sedetum micrantho-sediformis</i>

Tabla 2.6. Asociaciones del piso inframediterráneo de la Sierra de Cartagena con sus códigos. Elaboración propia a partir de Alcaraz *et al.* (2008).

La actividad minera ha afectado profundamente a los suelos de la zona y por tanto a la vegetación. Así, sobre las balsas abandonadas sólo aparecen escasos pies de algunas especies colonizadoras como *Salsola kali* L., *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter, *Sonchus tenerrimus* L. var. *tenerrimus*, *Piptatherum miliaceum* (L.) Cosson, *Pinus halepensis* Miller, *Tamarix boveana* Bunge y *Zygophyllum fabago* (L.) (Párraga-Aguado *et al.*, 2012). Esta circunstancia es de especial interés para el transporte eólico de estos materiales ya que la vegetación actúa como barrera del mismo (Alonso-Bilbao *et al.*, 2007). Párraga-Aguado *et al.* (2012) describieron cómo el desarrollo de la vegetación sobre las grietas es muy superior al de los materiales consolidados de las balsas mineras. Esto fue ligado a que las grietas mostraban menor concentración salina, quizás por haber sido rellenadas con materiales de las laderas arrastrados por la erosión. La presencia vegetal sobre estos residuos se manifiesta habitualmente formando grupos aislados en lo que Párraga-Aguado *et al.* (2012) denominaron islas de fertilidad. En el proceso de colonización

Navarro-Cano (J.A. Navarro-Cano, com.pers., 17 de noviembre de 2016) reconoció cómo algunas especies actúan como plantas nodriza facilitando la presencia de otras especies

	Murciano Meridional	Serrano Cartagenero
Estructura	Asociación	
Ladera		
Matorral alto	Chamaeropo-Rhamnetum lycioidis	
Matorral retamoide	Rhamno-Genistetum muricae ,	Rhamno-Genistetum muricae (var. Calicotome s. intermedia)
Pastizales perennes altos	Lapiedro-Stipetum tenacissimae, Dactylido-Lygeetum sparti	
Lastonar	Teucrio-Brachypodietum ramosi	
Tomillar calcícola	Saturejo-Cistetum albidí	Saturejo-Thymetum hyemalis
Tomillar gipsícola	Teucrio-Thymetum pallescentis	-
Tomillar subhalófilo	Anabasio-Salsoletum genistoidis	Salsolo-Limonietum carthaginensis
Anuales	Erygio-Plantaginetum ovatae, Campanulo-Bellidetum microcephalae	
Matorrales nitrófilos	Atriplici-Salsoletum genistoidis, Haloxyló-Atriplicetum glaucae, Salsolo-Pegagnetum harmalae, Thymelaeo-Artemisietum barrelieri	
Fondo de valle		
Tarayal de fondo de valle	Agrostio-Tamaricetum canariensis	
Matorrales de fondo de valle	Cistancho-Suaedetum verae, Atriplicetum glauco-halimi, Salsolo oppositifoliae-Suaedetum verae	
Albardinales de fondo de valle	Limonio caesio-Lygeetum sparti	
Pastizales ralos de fondo de valle	Trifolio-Cynodontetum dactyli, Polypogono-Centaurietum spicati, Parapholido-Frankenietum, Polypogono-Hordeetum marini	
Cresta		
Matorral alto crestas	Chamaeropo-Rhamnetum lycioidis, Rhamno-Genistetum muricae	Arisaro-Tetraclinidetum articulatae, Chamaeropo-Juniperetum phoeniceae
Tomillares de fisuras en crestas	Rhamno-Teucrietum rivasií	Consentinio-Teucrietum freynii
Tomillares de extraplomos	Lafuenteo-Centaureetum saxicolae, Resedo-Sarcocapnetum saetabensis	
Tomillar de pavimentos	Fumano-Hypericetum ericoidis	
Helechales de fisuras anchas	Lapiedro-Cosentinietum bivalentis, Polypodietum serrati	
Pastizales (cerrillares)	Aristido-Hyparrhenietum pubescentis, Sedetum micrantho-sediformis	

Tabla 2.7. Asociaciones del piso termomediterráneo en los sectores fitogeográficos de la Sierra de Cartagena y Murciano Meridional con sus códigos: Elaboración propia a partir de Alcaraz et al. (2008).

Diversos proyectos han tratado la posibilidad de restaurar la cubierta vegetal en la Sierra Minera. Entre estos, destacan los basados en tratamientos de los suelos y residuos mineros con diversas enmiendas como los realizados por el equipo de investigación PhytoRec - Tecnologías Ambientales, del grupo Sostenibilidad del Sistema Suelo-Planta del CEBAS-CSIC (Bernal *et al.*, 2009; Albuquerque *et al.*, 2011; Moreno-Jiménez *et al.*, 2013; Pardo *et al.*, 2014) y los realizados por el Grupo de Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Agua de la Universidad Politécnica de Cartagena (Kabas *et al.*, 2012; Zorzona *et al.*, 2012, 2013; Kabas *et al.*, 2014).

No obstante, investigaciones recientes (Gómez-Ros *et al.*, 2013) han puesto de manifiesto la poca efectividad de ejercer este tipo de acciones sin haber procedido a una “inmovilización” previa de los elementos traza contenidos en estos residuos mineros y que causa y origen de los riesgos asociados a esta contaminación (G. García Fernández, com. pers., 17 de noviembre de 2016). Por este motivo, el grupo de investigación “Ingeniería de la tierra y de los recursos geomineros” de la UPCT, ha patentado recientemente como solución la instalación de un tipo de barrera capilar, que permite cumplir tres principios básicos para este tipo de áreas mineras: alta eficiencia, económicamente viable y ecológicamente aceptable (García & Gómez-Ros, 2016). La alta eficiencia se deriva de su gran capacidad para reducir, de una forma prácticamente total, cualquier tipo de intercambio líquido entre la superficie de la barrera y los residuos subyacentes, con lo cual asegura una inmovilización de los contaminantes tanto para su dispersión superficial (erosión hídrica, eólica y atmosférica) como subterránea (lixiviación a los acuíferos). Su viabilidad económica se deriva de su reducido coste en comparación con las “restauraciones” o “sellados” utilizados hasta ahora, algo derivado, básicamente de su menor espesor y, por tanto, menor cantidad de material requerido para esta labor. Por último, su aceptación desde un punto de vista ecológico se deriva de dos propiedades. La primera es que su fabricación se hace con materiales residuales de construcción y demolición, lo que permite por un lado la reutilización de estos materiales para una segunda actividad a la vez que reduce el número de estos residuos vertidos a vertedero. La segunda ventaja ecológica es que permite la integración paisajística de los depósitos mineros restaurados con esta tecnología al estar esta barrera capilar cubierta por una última capa que constituye un tecnosol sobre el que se puede actuar con las técnicas de restauración estudiadas por distintos autores para favorecer la instalación de comunidades vegetales autóctonas (Bernal *et al.*, 2009; Albuquerque *et al.*, 2011; Kabas *et al.*, 2012, 2014; Párraga-Aguado *et al.*, 2012; Zorzona *et al.*, 2012, 2013; Moreno-Jiménez *et al.*, 2013; Pardo *et al.*, 2014).

2.2.5.2.- Cultivos

Como en otros apartados, en éste es necesario distinguir entre la zona de la Sierra Minera y la de la llanura del Mar Menor-Campo de Cartagena. A los factores ya conocidos de clima y edafología, hay que añadir otro todavía más determinante para establecer esta diferenciación, la disponibilidad de agua para el riego.

En la Sierra Minera, la ausencia de agua para riego constituye un factor limitante que provoca la existencia únicamente de cultivos marginales. La calidad de los suelos condiciona que muchas de las explotaciones existentes se encuentren en pequeños valles, vaguadas o laderas, evitándose las localizaciones con horizontes superficiales menos profundos. Estos cultivos a pesar de tener una rentabilidad económica muy limitada, son de gran interés ambiental para el control de los factores potenciales de desertificación (Martos-Miralles, 2001).

En contraste con los secanos de la Sierra, la mayor parte de la llanura del Campo de Cartagena, está dedicada a los cultivos de regadío. Hasta que a finales de la década de 1970 concluyeron los trabajos del trasvase Tajo-Segura, la superficie de regadío era muy limitada y dependía de la explotación de las aguas subterráneas de la zona. En la actualidad, la gestión de las aguas del trasvase corresponde a la Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena. Los recursos que gestiona esta Comunidad de Regantes son los procedentes del trasvase Tajo-Segura (122 Hm³), cuenca del Segura (4,2 Hm³), EDARs (13,2 Hm³) y la desaladora del Mojón (2,2 Hm³) (Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena, 2014).

Gracias a los datos del censo de la Comunidad de Regantes Campo Cartagena (Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena, 2014) se conoce que las parcelas con superficie inferior a 0,5 Has, representan el 38 % del total de parcelas en la Zona Regable Oriental, el 36 % en la Zona Regable Occidental y el 31 % de la Zona Regable Cota-120, mientras que las superiores a 20 Has suponen sólo el 0,3 %, el 0,3 % y el 0,9 % respectivamente. La estructura de explotación se muestra, por tanto, muy heterogénea.

La consulta de los datos anuales relativos a las superficies de cultivo para la comarca de El Campo de Cartagena y Mar Menor (Consejería de Agricultura y Agua-CARM, 2014) se presenta en las tablas 2.8 y 2.9.

Aprovechamientos	Superficie (has)	Porcentaje sobre el total comarcal
Superficie no agraria ni forestal	26.423	22,7%
Total prados y pastizales	13.647	11,7%
Superficie forestal	2.959	2,5%
Total tierras de cultivo	73.279	63,0%
Total comarcal	116.308	100,0%

Tabla 2.8. Aprovechamientos de la superficie total comarcal del campo de Cartagena en 2013 (Consejería de Agricultura y Agua-CARM, 2014)

Aprovechamientos	Superficie (has)	Porcentaje sobre el total de tierra de cultivo
Barbechos y otras tierras no ocupada	37.987	51,8%
Herbáceos de secano	869	1,2%
Leñosos de secano	6.010	8,2%
Herbáceos de regadío	18.483	25,2%
Leñosos de regadío	9.930	13,6%
Total tierras de cultivo	73.279	100,0%

Tabla 2.9. Aprovechamientos de las tierras de cultivo en el campo de Cartagena en 2013 (Consejería de Agricultura y Agua. CARM, 2014)

Por cultivos, atendiendo a las mismas estadísticas, se observa lo siguiente:

- Dentro de los herbáceos de secano, los dos más importantes son el trigo y la cebada con 357 y 356 has respectivamente. El resto están muy poco representados.
- Para los herbáceos de regadío, las mayores superficies corresponden a las hortalizas. De mayor a menor superficie tenemos los siguientes herbáceos de regadío: alcachofa (3407 has), melón (2986 has), brócoli (1859 has), pimiento (1085 has), patata temprana (952 has), trigo (518 has), coliflor (497 has) y apio (479 has).
- En los leñosos de secano los más extendidos son: almendro (4955 has), algarrobo (716 has) y olivar para aceite (311 has).
- Los cítricos son los leñosos más cultivados en regadío, acompañados de cultivos que se dan también en secano. De mayor a menor superficie los más importantes son: limonero (3069 has), naranjo (3017 has), mandarino (1781 has), almendro (876 has) y olivar para aceite (572 has).

2.2.5.3.-Figuras de protección del entorno cultural y natural

Mediante el Decreto del 30 de abril de 2009, el Consejo de Gobierno de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia declaró Bien de Interés Cultural, con categoría de sitio histórico, la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. Con ello se pretendió conservar el patrimonio arquitectónico y paisajístico que la zona atesora después de la explotación minera. Además, en esta sierra se han definido varias zonas de interés especial, protegidas por la legislación a nivel autonómico y nacional.

Por otro lado, en la zona están catalogados 9 Lugares de Interés Geológico (LIG):

- LIG 47 Cabezo Gordo
- LIG 48 Rambla de los Jurados (Corvera)
- LIG 49 El Carmolí
- LIG 50 San Ginés de la Jara
- LIG 51 Mar Menor y La Manga
- LIG 52 Calblanque
- LIG 53 La Aljorra
- LIG 54 Sierra de Cartagena-La Unión
- LIG 55 Punta Escombreras
- LIG 56 Cabezo Mingote (Los Nietos Viejos).

La máxima figura de protección existente en la zona es la de Parque Regional, que se aplica a Calblanque, Monte de las Cenizas y Peña del Águila, que además está catalogado como Lugar de Importancia Comunitaria (LIC) (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014). Además, dentro de la Red Natura 2000 también se encuadran otros LIC, a la espera de ser clasificados como Zonas de Especial Conservación (ZEC) distinguiéndose entre los terrestres y los relativos al medio marino. Los LIC terrestres son (Figura 2.8):

- Calblanque, Monte de las Cenizas y Peña del Águila (2958 has)
- Sierra de la Fausilla (869 has)
- Salinas y Arenales de San Pedro del Pinatar (829 has)
- Espacios abiertos e islas del Mar Menor (1073 has)
- Cabezo Gordo (229 has)

- Islas e islotes del litoral Mediterráneo (parcialmente en la zona de estudio).
- También se ha declarado un LIC de medio marino que se encuentra en parte en la comarca denominado Franja litoral sumergida de la Región de Murcia.

Otra figura de protección de la Red Natura 2000 es la de Zonas de Especial Protección para la Avifauna (ZEPA), regidas por la Directiva 2009/147/CE relativa a la conservación de las aves silvestres (Figura 2.18). En la zona hay declaradas cinco cuyas superficies se solapan a veces con las de los LIC:

- Salinas y Arenales de San Pedro del Pinatar con 829 has
- Isla Grosa con 16,8 has
- Islas Hormigas 153 has
- Mar Menor 14524 has.
- Sierra de la Fausilla (869 has)

Figura 2.18. Mapa de los LIC y ZEPA en la zona. Elaboración propia a partir de Dirección General de Medio Ambiente (CARM, 2014; CARTOMUR, 2014).

2.2.6.- Demografía

Según los datos del padrón continuo del Instituto Nacional de Estadística, explotación a 1 de enero de 2013 (publicados el 17 enero 2014), (Instituto Nacional de Estadística, 2014) la población total de los siete municipios que integran la comarca natural del Campo de Cartagena-Mar Menor es de más de 360 000 habitantes (Tabla 2.10).

Municipio	Población (2014)	Superficie (km ²)	Densidad de población (hab/km ²)
Cartagena	217.641	558,1	390
Fuente Álamo	16.679	273,0	61
La Unión	19.263	24,6	783
Los Alcázares	16.568	19,8	836
San Javier	32.786	74,2	442
San Pedro del Pinatar	24.102	22,3	1.080
Torre-Pacheco	33.575	189,4	177
Total comarcal	360.614	1.161	310
Región de Murcia	1 472.049	11.313,0	130
España	47 129.783	504.645,0	93

Tabla 2.10. Población, superficie y densidad de población por municipio, total comarcal, total regional y total nacional. Realización propia a partir de Instituto Nacional de Estadística, (2014)

En la tabla 2.10 se puede comprobar, igualmente, que la densidad de población comarcal es de 310 habitantes por km², más del doble que la media de la Región de Murcia y más del triple que la media nacional. Se trata, por tanto, de una comarca muy densamente poblada en la que sólo el municipio de Fuente Álamo se encuentra por debajo de las medias nacional y autonómica. En el lado opuesto destaca la densidad de población de los municipios de menor extensión: La Unión, San Pedro del Pinatar y Los Alcázares.

2.2.7.- La minería en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión

2.2.7.1.- Historia de la minería en Cartagena-La Unión

La historia minera de la Sierra de Cartagena-La Unión se extiende a lo largo de casi 3000 años, las escombreras, embalses de residuos y demás emplazamientos de riesgo ambiental son un registro de las actividades de las diferentes épocas (Navarro-Hervás, 2004; Martínez-Sánchez *et al.*, 2008).

Se distinguen tres periodos de la explotación de la zona:

- la minería en la antigüedad
- la minería del siglo XIX y primera mitad del XX
- la minería de la segunda mitad del siglo XX.

Minería en la antigüedad.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las actividades extractivas se remontan muchos siglos atrás. Se han encontrado vestigios de explotaciones pertenecientes a íberos, fenicios, cartagineses y romanos, quienes extrajeron principalmente Ag, Fe, Pb y Zn (Oen *et al.*, 1975, Orejas y Antolinos, 2001). Hay indicios de la explotación del filón cobrizo Consuelo, en la parte oeste de la Sierra Minera, desde la Edad de bronce (Claude Domergue, 1990).

Con respecto a la galena y la producción de plata, según Domergue (1990), ciertos indicios arqueológicos podrían indicar su explotación en la zona a partir del siglo IV o incluso del siglo V antes de nuestra era. Dando como primera datación segura para la explotación minera en la sierra la del siglo IV/III en extracciones de Pb, Ag y Cu en el entorno de Cala Reona.

Los metales explotados durante la antigüedad en la Sierra Minera fueron principalmente Pb y Ag, a los que se añadía en menor cantidad Fe, Cu y Sn, siendo el principal mineral explotado la galena argentífera. Según Domergue (1990), se han documentado un total de 14 minas en el área de estudio, destacando la presencia de 7 en la zona de Cala Reona y 4 en el Cabezo Rajao (próximo al actual emplazamiento del pueblo de La Unión). Junto a estas minas, se solían construir fundiciones de metal.

Algunas de las técnicas empleadas durante la época romana eran muy rudimentarias, tales como la explotación por zanja abierta sobre los afloramientos superficiales. Sin embargo, también construyeron pozos verticales que atravesaban roca estéril antes de cortar las mineralizaciones profundas. En el Cabezo Rajao, se han encontrado vestigios de ambos tipos de minería, llegando el pozo vertical a una profundidad de 180 m.

En época del emperador Augusto, el geógrafo griego Estrabón, realizó una descripción de las tierras de la península Ibérica. Para describir las minas de Cartagena, citó a Polibio, quien visitó la zona a mitad del siglo II antes de Cristo *«Esto es lo que Polibio dijo acerca de los minerales. Polibio, por su parte, al recordar las minas de plata de Nueva Carquedón, dice que son grandísimas y que distan de la ciudad unos veinte estadios, abarcando una circunferencia de cuatrocientos estadios, en donde se mantenían cuarenta mil trabajadores fijos que reportaban en aquel entonces al pueblo romano veinticinco mil dracmas diarias. Pasaré por alto los restantes pasos del proceso de explotación, porque es largo de referir, pero cuenta él que la pepita de plata arrastrada por los ríos es triturada y cribada en tamices a contracorriente; se trituran de nuevo los residuos, una vez filtrados en el correr de las aguas se vuelven a triturar, y al fundirse el quinto residuo, ya separado el plomo, se obtiene la plata en estado puro. Las minas de plata existen también en la actualidad, pero no pertenecen al Estado ni las de allí ni las de otros lugares, sino que su propiedad ha pasado a manos particulares. Las de oro en cambio son patrimonio del Estado en su mayor parte.»*. Aclarar, que la medida del estadio en la época de Polibio equivalía a 177,6 m, por tanto, la distancia a la ciudad sería de unos 3550 m y el perímetro de alrededor de 71 km.

Los trabajadores, en su mayoría esclavos, habitaban en poblados situados junto a las minas y fundiciones. Lamentablemente, apenas se encuentran restos, debido con toda probabilidad a que los trabajos de minería a cielo abierto alteraron profundamente el paisaje en los últimos 200 años. De entre los restos que se conocen destacan los de San Ramón y Mariana. La importancia de la minería en la Sierra de Cartagena- La Unión para el Imperio Romano era tal, que no parece probable que existiese en ese momento histórico otra zona minera con una población tan elevada como la que describe Polibio en la Sierra Minera, recordemos 40.000 trabajadores (Domergue, 1990).

Durante la ocupación romana se generó un preciso conocimiento de los principales yacimientos y de los niveles en los que se encontraban las mayores leyes. Prueba de ello es que

los principales asentamientos de la época estuvieron directamente relacionados con explotaciones mineras, o con pequeños hornos de tratamientos de menas. También demostraron un empleo de la metalurgia muy eficaz, como se puede ver en el estudio de varias escorias de fundición del paraje de Las Herrerías (Arana y Pérez-Sirvent, 1981).

En la actualidad, y desde el año 2007, la Universidad de Toulouse en colaboración con la Universidad de Murcia, realiza campañas arqueológicas anuales en los alrededores del Cabezo “Cerro del Pino” en Portmán, (Rico *et al.*, 2015). Este Cabezo tiene la particularidad de no haber sido alterado por la minería a cielo abierto de la segunda mitad del siglo XX. Entre los hallazgos del emplazamiento, destaca un lavadero de mineral (Figura 2.19).

Figura 2.19. Lavadero romano de mineral del Cabezo “Cerro del Pino” con la población de Portmán al fondo.

Por otro lado, recientes estudios han constatado la presencia de elevadas concentraciones de plomo en ciertos estratos de los materiales del cuaternario que colmataron la antigua laguna costera del Mar de Mandarache junto a la ciudad de Cartagena. Estos estratos se corresponden con la presencia romana y se podrían estar relacionados con los vertidos de

dichas fundiciones metálicas y constituirían un caso de contaminación antrópica en la antigüedad (Manteca *et al.*, 2017).

Minería en el siglo XIX y primera mitad del XX.

Tras esta primera etapa de explotación, hay que llegar hasta finales de la Edad Media, y más concretamente hasta el año 1387 para encontrar una autorización para la búsqueda de minerales y la excavación de minas (Navarro Hervás, 2004).

No obstante, la actividad minera en la zona fue prácticamente inexistente hasta el siglo XIX, cuando el desarrollo europeo de la revolución industrial multiplicó la demanda de metales. La promulgación de la Ley de Minas de 1825 permitió la explotación privada mediante concesiones de la Corona española en pequeñas parcelas. El establecimiento de este modelo de micro-explotaciones no implicó que la producción fuera reducida, aunque junto a otros factores, sí ha privado a los investigadores de unas estadísticas fiables de las producciones de aquella época. El mayor impulso en la Sierra Minera de Cartagena-la Unión se dio en las décadas de 1840 y de 1850. Paralelamente, se produjo la inmigración de mano de obra especializada proveniente principalmente de la almeriense Sierra de Gádor (López-Morell *et al.*, 2007).

El sistema de explotación se basaba en la construcción de un pozo vertical que servía como entrada y salida tanto del personal como de los materiales. Sobre éste estaba situado el castillete que sustentaba el elevador movido desde una sala de máquinas localizada junto a la boca del pozo. Los materiales inertes eran abandonados formando numerosas escombreras extendidas por toda la sierra minera. Gran parte de estas instalaciones se conserva en la actualidad, pasando a formar parte del patrimonio de la comarca. Destacando las instalaciones sitas en el Cabezo Rajao, (Figura 2.20). El impacto ambiental de este tipo de explotaciones ha sido muy inferior al producido por las explotaciones posteriores (García, 2004).

Figura 2.20. Antigua explotación minera del Cabezó Rajao.

El gobierno promulgó, en un principio, medidas proteccionistas que prohibían la exportación de mineral que contuviera menos de una onza de plata por quintal de plomo. Esto favoreció la instalación de numerosas metalurgias, por ejemplo, en 1843 se construyeron seis. La mayor parte de la galena utilizada en un primer momento fue traída de los centros productores de Almería (Sierra Almagrera) y posteriormente fue extraída de la Sierra Minera, mediante minería subterránea siguiendo las vetas abiertas por los romanos. Desgraciadamente, el mineral venía acompañado de Zn y Fe y contenía poca Ag. Por ello, se comenzó a explotar las escorias de fundición de la época romana y los carbonatos. En ocasiones, se mezclaban materiales de los tres tipos en los hornos para compensar sus propiedades (Estebán-Senís, 1966).

Este crecimiento económico y demográfico favoreció un importante desarrollo de infraestructuras como redes viarias, ferrocarril y el acondicionamiento de los fondeaderos de Cartagena, Escombreras y Portmán (Navarro Hervás, 2004).

En la década de 1860 el sector entró en crisis por una caída de precios del plomo. A partir de ese momento, las crisis se suceden y gana importancia la extracción de mineral de Fe. A partir de 1900 se agotan los minerales de Fe. No obstante, desde su implantación, en la

primera mitad del siglo XIX, la industria metalúrgica continuó su actividad ininterrumpidamente gracias a las importaciones de otras cuencas. En 1919 se hallaban paradas las cuatro quintas partes de las minas (Estebán-Senís, 1966).

Minería en la segunda mitad del siglo XX.

Tras la evolución tecnológica de la industria metalúrgica y la concentración de las explotaciones, volvió el auge económico con la nueva re-explotación de las antiguas minas. En 1957, la “Sociedad Minero Metalúrgica de Peñarroya España, S.A.”, con sede en París, obtuvo el monopolio de la explotación hasta 1988. Se obtuvieron minerales de Pb, Ag, Zn y otros contenidos, que supusieron una aportación a la producción nacional del 40% de Pb, el 60% de Ag, el 12% de Zn y 130000 t/año de piritas (Dirección General del Medio Natural-CARM, 1998). Durante los diferentes períodos de explotación de estas minas, se produjeron más de 3,5 millones de toneladas de concentrados, Galena, Blenda y Piritas (García, 2004).

No obstante, a mediados de los años 80 del pasado siglo, se constatan importantes pérdidas en la labor de explotación minera de la zona, en concreto 610 millones de pesetas en 1985, 738 millones en 1986 y 756 millones en 1987 (Martínez-Soto *et al.*, 2016). Por este motivo, la dirección de Peñarroya-España informa a fines de enero de 1988 a sus trabajadores de su intención de vender la mina o buscar un socio para poder continuar con garantías la producción. Esto condujo a que en la primavera de 1988 se creara la empresa Metaleurop, por fusión entre la SMM Peñarroya y la empresa alemana metalúrgica Preussag (Martínez-Soto *et al.*, 2016). Esta fusión salvó a la matriz de Peñarroya de la quiebra, si bien las intenciones del grupo alemán eran las de centrarse exclusivamente en su red de fundiciones de Pb y Zn, abandonando la cada vez más problemática explotación minera.

Esto condujo a que en ese mismo año 1988, la empresa minera matriz se desligase totalmente de la actividad minera, al traspasar la propiedad, así como la problemática asociada, a una empresa de Cartagena creada por aquel entonces con el nombre de Portmán Golf. Esta nueva empresa, tenía otros intereses que trascendían la mera explotación minera. Todo este abandono progresivo de la explotación minera, condujo a que en 1990 se terminase con los vertidos al mar que se llevaban a cabo a través de la bahía de Portmán. De este modo, tras diversas vicisitudes, las concesiones mineras, ya en poder de Portmán Golf, cesaron totalmente

sus actividades a finales de 1991, centrándose en ese momento esta nueva empresa en la consecución de un problemático proyecto urbanístico que hasta el momento no ha conseguido materializar (Martínez-Soto *et al.*, 2016).

2.2.7.2.- Situación tras el abandono de la actividad minera

Tras el abandono de la actividad minera, la legislación vigente en aquel momento no exigía la restauración de la zona, lo que ha dado lugar a un paisaje característico muy alterado en el que destaca la acumulación de residuos de diverso tipo que García (2004) identifica y cuantifica:

- Estéril de corta. Ocupan 4.21 km², su volumen es de 136 Mm³.
- Lodos de balsas de flotación. 2.18 km², 23 Mm³.
- Lodos de flotación depositados en el mar. 0.83 km², 25 Mm³.
- Terreras de gravimetría. 0.65 km², 3.73 Mm³.
- Estéril de mina. 0.48 km², 3.01 Mm³.
- Óxidos (gossan). 0.26 km², 6.93 Mm³.
- Rechazo de granulometría. 0.06 km², 0.59 Mm³.
- Escoria de fundición. 0.13 km², 0.66 Mm³.

García (2004) describió la composición química y mineralógica de cada uno de estos tipos de residuos, o estériles, siendo algunos muy heterogéneos. En el mapa de la Figura 2.22 se localizan los distintos tipos de residuos mineros, así como las cortas y los residuos sólidos urbanos. En el mismo se aprecia que los estériles fueron depositados en tierra firme, o bien vertidos directamente al mar.

Figura 2.21. Cortas en la Sierra Minera con el Mar Menor de fondo.

Figura 2.22. Localización de los residuos mineros en la Sierra Minera. Elaboración propia a partir de García (2004) y Cartografía © del Instituto Geográfico Nacional MTN 200.

En relación a los residuos depositados en tierra firme, en la zona se encuentran ubicadas 89 balsas de lodos derivadas del proceso minero-metalúrgico de concentración, en las cuales se almacenan unos 23 millones de m³ y otras 358 escombreras de materiales estériles,

en las que hay depositados del orden de 151 millones de m³. Aún en la actualidad, no se ha encontrado una solución global para tal volumen de materiales. Únicamente, se están aprovechando pequeños volúmenes de rocas de las escombreras situadas en las proximidades de las cortas en obras públicas. En ningún caso, se han aplicado medidas correctoras o métodos de tratamiento o regeneración ambiental (García, 2004), lo que ha llegado a producir procesos de contaminación en áreas alejadas de la zona minera (García y Muñoz, 2015).

Con respecto a los residuos vertidos al mar, se ha producido un aporte continuado tanto al Mar Mediterráneo como a la laguna del Mar Menor, principalmente a través de las ramblas. Además, destaca por su volumen y por su efecto paisajístico y ambiental el vertido realizado desde el lavadero Roberto a la bahía de Portman (Martínez-Soto *et al.*, 2016). El volumen total vertido se ha cuantificado en 25 millones de m³ estériles entre los años 1957 y 1990 (García, 2004) lo que ocasionó la colmatación de la bahía, desplazando la línea de costa de la bahía unos 630 metros. En total, se llegaron a verter a la bahía más de 50MTm de residuos provenientes del tratamiento del mineral en las explotaciones mineras adyacentes a este enclave. Ante el serio problema ambiental que estos residuos ocasionan en el entorno terrestre y marino de la bahía de Portman, así como ante la creciente demanda social para su restauración, a finales de la primera década del siglo XXI se iniciaron los trámites necesarios que condujesen a una posible solución de este problema. Así, tras diversos procesos administrativos y legales, en el año 2014, estos “residuos” depositados en la bahía cambiaron de consideración, de tal forma que se declararon como recursos mineros en mayo de 2014. A fecha de hoy, y desde el 10 de febrero de 2016, fecha en la que resolvió adjudicar el contrato de regeneración, se está a la espera de que la empresa MARCO-CIOMAR, a la que se adjudicó finalmente el concurso para la regeneración de la bahía de Portman, inicie sus actividades para reducir el fuerte impacto ambiental de estos residuos mineros depositados en la bahía de Portman.

2.3.- Bibliografía

A.A.V.V. (2010) Plan de mejora de la calidad del aire de l'Alacantí occidental. *Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC Instituto de Tecnología Cerámica Universidad de Alicante Universidad Miguel Hernández de Elche*. 208 pp.

AEMET (2012). Valores climatológicos normales y estadísticos de estaciones principales (1981-2010) Agencia Estatal de Meteorología. Recurso en línea (PDF) URL del editor <http://www.aemet.es/es/conocermas/publicaciones>

Alburquerque, J.A., de la Fuente, C., & Bernal, M.P. (2011). Improvement of soil quality after "alperujo" compost application to two contaminated soils characterised by differing heavy metal solubility. *Journal of Environmental Management*, 92, 733-741.

Alcaraz, F.; Barreña, J.A.; Clemente, M.; González, A.J.; López-Bernal, J.; Rivera, D.; Ríos, S. (2008). Manual de interpretación de los Hábitats Naturales y Seminaturales de la Región de Murcia. Hábitats y Sistemas de Hábitats. Tomo 1. Murcia. *Comunidad Autónoma de la Región de Murcia*, pp 179

Alías, L.J., Ortiz, R. y Albadalejo, J. (1977). Aridisoles del Campo de Cartagena (Murcia)-IV. *Anales de Edafología y Agrobiología*. XXXVI, nº: 9-10. pp: 1047-1060

Alonso-Bilbao, I. Sánchez-Pérez, I., Rodríguez, I. Pejenaute-Alemán, I., Hernández-Calvento, L., Menéndez-González, I., Hernández-Cordero, A., & Pérez-Chacón, E. (2007). Aeolian dynamic changes due to the obstacle generated by *Traganum moquinii*. In: Abstracts de Congreso. Conference on Management and Restoration of Coastal Dunes ICCD 2007, Santander, 11-18

Arana-Castillo, R., & Pérez-Sirvent, C. (1981). Estudio mineralógico de unas escorias romanas del horno de Herrerías (Mazarrón, Murcia). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 5, 15-27.

Arana-Castillo, R.; Rodríguez-Estrella, T.; Mancheño-Jiménez, M. A.; Guillén-Mondéjar, F.; Ortiz-Silla, R.; Fernández-Tapia, M. T. y del-Ramo-Jiménez, A. (1999). El Patrimonio Geológico de la Región de Murcia. *Ed. Fundación Séneca. Consejería de Educación y Cultura de la Región de Murcia*, 399.

Arnaldos, R. (2001). Estudio de la salinidad de los suelos del Sector Centrorienta del Campo de Cartagena (Murcia). *Tesis de Licenciatura. Universidad de Murcia*.

Arribas, A., Moro, M. C., Ovejero, G., & Santiago, L. (1984). El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de La Crisoleja, Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). In *I Congreso Español de Geología* (Vol. 2, pp. 403-414).

Bernal, M. P., de la Fuente, C., Alburquerque, J.A., Martínez-Alcalá, I., Pardo, T., & Clemente, R. (2009). Opciones de recuperación de suelos del entorno del Mar Menor afectados por la actividad minera. *Editorial: Instituto Euromediterráneo Del Agua*, 399-449.

Brotons, J. M., Díaz, A. R., Sarría, F. A., & Serrato, F. B. (2010). Wind erosion on mining waste in southeast Spain. *Land Degradation & Development*, 21(2), 196-209.

CARM (2014), [consulta 05-09-2014]. Disponible en: ftp://meristemum.carm.es/descargas/area_sometidas_a_regulacion/Rednatura2000/LIC_SHP.zip consultado 12/08/2014.

CARTOMUR (2014), Ortofoto 2009, [consulta 5-09-2014]. Disponible en: http://cartomur.imida.es/SgdWms/SgdWms_cartomur.dll/WMS?.

Claude Domergue, (1990) Les Mines de la péninsule Ibérique dans l'Antiquité romaine Rome: École Française de Rome. *Publications de l'École française de Rome*, 127 ,696.

Comunidad de Regantes del Campo de Cartagena (2014), [consulta 5-10-2014]. Disponible en: www.crc.es.

Conesa, H. M., & Jiménez-Cárceles, F. J. (2007). The Mar Menor lagoon (SE Spain): a singular natural ecosystem threatened by human activities. *Marine pollution bulletin*, 54(7), 839-849.

Conesa-García, C. (1988) Los Glacis del Campo de Cartagena. *Papeles de Geografía*, (14), 35-49.

Confederación Hidrográfica del Segura (2014). Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2009/2015. Anejo 12 Caracterización de las masas de agua de la DHS. *Confederación Hidrográfica del Segura*. 73 pp.

Confederación Hidrográfica del Segura (2015). Plan Hidrológico de la Cuenca del Segura 2015/2021. Anejo 12 Caracterización de las masas de agua de la DHS. *Confederación Hidrográfica del Segura*. 83 pp.

Consejería de Agricultura y Agua-CARM, (2014) [consulta 9-10-2014]. Disponible en: <https://caamext.carm.es/esamweb/faces/vista/resulInforme.jsp>.

Delgado-Iniesta, M.J., Ortiz-Silla, R. & Fernández-Tapia, M.T. (2000). Caracterización y génesis de Phaeozems desarrollados a partir de rocas volcánicas en ambiente mediterráneo semiárido. *Edafología*, 8, 1-8.

Dirección General de Medio Ambiente. Subdirección General de Calidad Ambiental. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. Borrador del Plan de Mejora de la Calidad del Aire para la Región de Murcia 2014-2018. (2015a) Revisión 12. Disponible on line en [http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=35411&IDTIPO=11&RASTRO=c2517\\$m49156_49378](http://www.carm.es/web/pagina?IDCONTENIDO=35411&IDTIPO=11&RASTRO=c2517$m49156_49378) consultado el 7/07/15.

Dirección General de Medio Ambiente. Subdirección General de Calidad Ambiental. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia. La calidad del aire en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia 2013. (2015b) Disponible en <http://sinclair.carm.es/calidadaire/documentacion/documentacion.aspx> consultado el 07/07/2015.

Dirección General del Medio Natural-CARM (1998). Parque Minero y ambiental Cabezo Rajao, una propuesta para su recuperación. *Dirección General del Medio Natural, Región de Murcia*, 32 pp.

Estebán-Senís, M. T. (1966). La Explotación Minera de la Sierra de Cartagena (1840-1919) *Cuaderno de Geología Saitabi XVII*, 211-234.

Estevan-Senís, M. T. (1967). Explotación minera de la sierra de Cartagena (1840-1919). *Saitabi: revista de la Facultat de Geografia i Història (Universitat de València)* (17). 0210-9980.

Estrabón. (1992). Geografía, Libros III-IV, Meana, M.J & Piñero, F. (trad. prol. y notas) *Editorial Gredos*, 215.

Estrabón. (2001). Geografía, Libros V-VII, Vela Tejada, J & Gracia Artal, J (trad. y notas) *Editorial Gredos*, 430.

Ferrer Castán, D.; Esteve Selma, M. A. & Torres Martínez, A. (1997). El Clima de la Sierra de Cartagena (SE. de España): variaciones espacio-temporales a diferentes escalas. *Servicio de Publicaciones - Universidad de Murcia. Anales de Biología*, 22 (*Biología vegetal*, 11) 1999: 137-152.

García C (2004) Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España). *Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena*, 423.

García G., & Gómez Ros J.M. (2016). *Procedimiento de instalación, en un suelo o depósito de residuos, con elementos o compuestos contaminantes, de una barrera física multicapa para interrumpir flujos hídricos verticales*. Patente con N° de solicitud: P201531013 y N° PUBLICACIÓN: ES2552672. Titularidad de la Universidad Politécnica de Cartagena. Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM), Madrid.

García Giménez, P. (2014). Evaluación de la erosión hídrica y de los cambios fisiográficos en la superficie de una balsa de estériles mineros. *Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Agrícola. Universidad Politécnica de Cartagena*. pp 48.

García, G. (2005). Descripción general de los suelos de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, Murcia. *Área de Edafología y Química Agrícola, Universidad Politécnica de Cartagena*. *Inédito*.

García, G., & Muñoz-Vera, A. (2015). Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. *Marine pollution bulletin*, 100(1), 249-263.

García-Tortosa, F. J. G., López-Garrido, A. C., & de Galdeano, C. S. (2000). Présence du complexe tectonique Malaguide à l'est de Carthagène (zone interne Bétique, Espagne). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 330(2), 139-146.

Gómez Ros .J M., García. G., & Peñas Castejón. J.M. (2013). Assessment of restauration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Union. *Ecological Engineering*, 57: 393-402.

Hernández J, García G, Conesa H, Faz Cano (2004). Polluted soils by mining and industrial activities in the “Campo de Cartagena” county (Murcia) *En: Faz A, Ortíz R, Garcia G (eds) Fourth International Conference on Land Degradation. Excursion Guidebook: pp 67-83.*

I.T.G.E. (1999). *Atlas del Medio Natural de la Región de Murcia*. Instituto Tecnológico, Geominero de España.

IGME (1972a) Mapa Geológico de España Escala 1:50.000 Hoja 955. Instituto Geológico y Minero de España.

IGME (1972b) Mapa Geológico de España a Escala 1:50.000. Hoja 977. Instituto Geológico y Minero de España.

IMIDA (2014). [consulta 5-04-2014]. Disponible en: <http://siam.imida.es/apex/f?p=101:46:3449694416343758>.

IMIDA (2015) <http://siam.imida.es/apex/f?p=101:7:1334634535298706::NO::> (23-03-15)

Instituto Nacional de Estadística, (2014) [consultado el 05/09/2014] disponible en: www.ine.es

IUSS Working Group WRB. 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome.

Kabas, S., Faz, A., Acosta, J. A., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Carmona, D. M., & Bech, J. (2012). Effect of marble waste and pig slurry on the growth of native vegetation and heavy metal mobility in a mine tailing pond. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 69-76.

Kabas, S., Faz, A., Acosta, J. A., Arocena, J. M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., & Carmona, D. M. (2014). Marble wastes and pig slurry improve the environmental and plant-relevant properties of mine tailings. *Environmental geochemistry and health*, 36(1), 41-54.

Lobb, D. A., Lindstrom, M. J., & Schumacher, T. E. (2003). Soil erosion processes and their interactions: implications for environmental indicators. In *Agricultural Impacts on Soil Erosion and Soil Biodiversity: Developing Indicators for Policy Analysis. Proceedings from an OECD Expert Meeting—Rome, Italy, March* (pp. 325-336).

López-García, J. A., Oyarzun, R., & Lunar Hernández, R. (1988). Silver and lead mineralogy in gossan type deposits of Sierra de Cartagena, southeast Spain. *Transactions-Institution of Mining and Metallurgy. Section B. Applied earth science*, 97, B82-B88.

López-García, J. A., Oyarzun, R., Andrés, S. L., & Martínez, J. I. M. (2011). Scientific, educational, and environmental considerations regarding mine sites and geoheritage: a perspective from SE Spain. *Geoheritage*, 3(4), 267-275.

López-Morell, M. A., de Perceval-Verde, M. Á. P., & Sánchez-Rodríguez, A. (Eds.). (2007). Minería y desarrollo económico en España, Vol. 7 de economía: Historia económica. *IGME*, 304.

Lopez-Ruiz (2013) La Provincia Volcánica del SE de España. Modelo Petrogenético y Contexto Geodinámico. *Macla nº 17. junio '13. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15-16.

MAGRAMA. (2014). *Servidor cartográfico. Datos en línea*. <http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/servidor-cartografico-wms/> consultado el 18/09/2014.

Manteca Martínez, J.I., Rodríguez Martínez-Conde, J.A., Puga, E. y Díaz de Federico, A (2004) Deducción de la existencia de un relieve Nevado-Filábride durante el Mioceno Medio-Superior, actualmente bajo el mar, al sur de las tierras costeras alpujárrides de El Roldán y La Muela (Oeste de Cartagena, Cordillera Bética Oriental). *Revista Sociedad Geológica de España Volumen: 17,1-2. pp. 27-37*.

Manteca, J.I. y Ovejero, G. (1992). Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética Oriental. *Edit. C.S.I.C, Col. Textos Universitarios, Vol. 5, Recursos Minerales de España*, 1085-1102.

Manteca, J.I., Ros-Sala, M., Ramallo, S. F., Navarro, F., Rodríguez-Estrella, T., Cerezo, F., Ortiz, J.E., de Torres, T., Martínez Andreu, M. (2017) Early metal pollution in Southwestern Europe: the former littoral lagoon of el Almarjal (Cartagena mining district, S.E. Spain). A sedimentary archive more than 8,000 years old. *Environmental Science and Pollution Research*. *In press*.

Martínez-Menchón M. & Senent-Alonso M. (2007). El agua en el campo de Cartagena. *Revista Murciana de Antropología*, 14, 47-61.

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(2), 171-182.

Martonne, E. de (1926). Aréisme et indice d'aridité. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 182, 1395–1398.

Martos-Miralles, P. (coordinador). (2001) Medio Ambiente y empleo en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión. *Fundación Sierra Minera*. 256 pp.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2014) [consulta 04-09-2014]. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/servicios/banco-datos-naturaleza/servidor-cartografico-wms-/default.aspx>.

Ministerio de Medio Ambiente (2002). Inventario Nacional de Suelos 2002-2012. Región de Murcia. Murcia 2002. *Dirección General de Conservación de la Naturaleza. Ministerio de Medio Ambiente. Cartografía, trabajo de campo, proceso de datos, redacción y fotos: Tagsatec*, 199.

Morales-Yago F.J. (2013). El impacto de la actividad turística sobre el paisaje de La Manga del Mar Menor (Murcia). *Estudios Geográficos*, Vol. LXXIV, 275, 523-556.

Morata Gasca, A. 2014. Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre España a partir de los resultados del IPCC-AR4. Agencia Estatal de Meteorología, 2014 Recurso en línea (202 p.: il. col., gráf., PDF). Disponible en http://www.aemet.es/es/conocermas/publicaciones/detalles/Guia_IPCC.

Moreno-Brotons J., Romero-Díaz A., Alonso-Sarría F., Belmonte-Serrato F. (2009). Wind Erosion on Mining Waste in Southeast Spain. *Land Degradation & Development* 21: pp 196–209.

Moreno-Jiménez, E., Clemente, R., Mestrot, A., & Meharg, A.A. (2013). Arsenic and selenium mobilisation from organic matter treated mine spoil with and without inorganic fertilization. *Environmental Pollution*, 173, 238-244.

Navarro-Hervás, M.C. (2004). Movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en el emplazamiento minero Cabezo Rajao (Murcia). *Tesis Doctoral. Universidad de Murcia*, 318.

Nicolás, M.J., Esteve, M.A., Palazón J.A., López-Hernández J.J. (2004). Modelo sobre las preferencias de hábitat a escala local de *Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters en una población del límite septentrional de su área de distribución. *An Biol*, 26, pp. 157–167.

Oen, I. S., Fernández, J. C., & Manteca, J. I. (1975). The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Economic Geology*, 70(7), 1259-1278.

Orejas, A., & Antolinos, J. A. (2001). Les mines de la Sierra de Cartagena. *Atlas Historique des zones minières d'Europe. OPOCE, Luxemburgo, Comisión Europea, Vol. 19700*, 1-14.

Ortiz, R. (1975). Mineralogía y génesis de los suelos del Campo de Cartagena. *Tesis Doctoral. Granada*.

Ovejero, G., Jacquin, J. P., & Servajean, G. (1976). Les minéralisations et leur contexte géologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-Est de l'Espagne). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 7(3), 619-633.

Oyarzun, R., Cubas, P., Higuera, P., Lillo, J., & Llanos, W. (2009). Environmental assessment of the arsenic-rich, Rodalquilar gold–(copper–lead–zinc) mining district, SE Spain: data from soils and vegetation. *Environmental geology*, 58(4), 761-777.

Oyarzun, R., Higuera, P. & Lillo, J. (2011). Minería Ambiental: Una Introducción a los Impactos y su Remediación. Ediciones GEMM - Aula2pontonet, p 337 disponible en http://www.aulados.net/GEMM/Libros_Manuales/index_libros.html.

Pardo, T., Clemente, R., Epelde, L., Garbisu, C., & Bernal, M. P. (2014). Evaluation of the phytostabilisation efficiency in a trace elements contaminated soil using soil health indicators. *Journal of hazardous materials*, 268, 68-76.

Parraga-Aguado, I., Gonzalez-Alcaraz, M. N., Alvarez-Rogel, J., Jimenez-Carceles, F. J., & Conesa, H. M. (2013). The importance of edaphic niches and pioneer plant species succession for the phytomanagement of mine tailings. *Environmental pollution*, 176, 134-143.

Pellegrini, S., García, G., Peñas-Castejon, J. M., Vignozzi, N., & Costantini, E. A. (2016). Pedogenesis in mine tails affects macroporosity, hydrological properties, and pollutant flow. *Catena*, 136, 3-16.

Pérez, N., Querol, X., Orío, A., Reina, A., & Pallarés, M. (Coord) (2014) *Episodios naturales de partículas 2013*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 198 pp

Pey, J., Querol, X., González Ortiz, A., Jiménez, S., & Pallarés, M. (Coord) (2011) *Episodios naturales de partículas 2010*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 192 pp.

Pey, J., Querol, X., Jiménez, S., Moral, A., Pallarés, M., & González Ortiz, A. (Coord) (2012) *Episodios naturales de partículas 2011*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 216 pp.

Pey, J., Querol, X., Jiménez, S., Moral, A., Pallarés, M., & González Ortiz, A. (Coord) (2013) *Episodios naturales de partículas 2012*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 216 pp.

Quirantes-Puertas, J. (1991). Métodos para el estudio de la erosión eólica. Cuadernos Técnicos de la SEG nº 1, *Geoforma Ediciones, Logroño*, 26.

Región de Murcia Digital (2014a) [consulta 5-08-2014]. Disponible en: http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365&r=ReP-28618-DETALLE_REPORTAJESABUELO.

Región de Murcia Digital, (2014b) [consulta 5-08-2014]. Disponible en: http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,108&r=ReP-16236-DETALLE_REPORTAJES

Rico, C., Fabre, J. M., & Antolinos Marín, J. A. (2015). Chroniques d'archéologie 2009-2014. La Sierra de Carthagène. Les mines et la métallurgie du plomb-argent à l'époque romaine. Casadevelazquez [en línea]. Disponible: https://www.casadevelazquez.org/fileadmin/fichiers/publicaciones/Cahiers_archeologie/Carthage_ne_09-15.pdf [consultado 22/12/2016].

Rivas-Martínez, S.; Asensi, A.; Costa, M.; Fernández-González, F.; Llorens, L.; Masalles, R.; Molero Mesa, J.; Penas, A. y Pérez de Paz, P.L. (1994). El proyecto de cartografía e inventarios de los tipos de hábitats de la Directiva 92/43/CEE en España. *Colloques phytosociologiques*, 22: pp 611-662.

Robles-Arenas, V.M. (2007). Caracterización hidrogeológica de la Sierra de Cartagena-La Unión (SE de la Península Ibérica). Impacto de la minería abandonada sobre el medio hídrico. *Doctoral Thesis. Barcelona (Spain), Universitat Politècnica de Catalunya.*, 146.

Rossiter, D. G. (2007). Classification of urban and industrial soils in the world reference base for soil resources (5 pp). *Journal of Soils and Sediments*, 7(2), 96-100.

Serra-Raventós, J. (2007). Mar Menor (Spain), Eurosion Case Study. [consulta 30.07.14] disponible en <http://copranet.projects.eucc-d.de/plugins/copranetlayout/>.

Silva, P. G., Goy, J. L., Zazo, C., & Bardaji, T. (2003). Fault-generated mountain fronts in southeast Spain: geomorphologic assessment of tectonic and seismic activity. *Geomorphology*, 50(1), 203-225.

Soto, Á. P. M., Baños, P. P., & Verde, M. A. (2016). *La sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España), um caso aberto de agressão y conflicto medioambiental*. CETEM/MCTIC.

United States Department of Agriculture (2006). *Keys to Soil Taxonomy, Tenth Edition*, United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 341 pp.

Woodruff, N. P., & Siddoway, F. H. (1965). A wind erosion equation. *Soil Science Society of America Journal*, 29(5), 602-608.

Zornoza, R., Faz, Á., Carmona, D. M., Acosta, J. A., Martínez-Martínez, S., & de Vreng, A. (2013). Carbon mineralization, microbial activity and metal dynamics in tailing ponds amended with pig slurry and marble waste. *Chemosphere*, 90(10), 2606-2613.

Zornoza, R., Faz, A., Carmona, D. M., Martínez-Martínez, S., & Acosta, J. A. (2012). Plant cover and soil biochemical properties in a mine tailing pond five years after application of marble wastes and organic amendments. *Pedosphere*, 22(1), 22-32.

CAPÍTULO 3: MATERIAL Y MÉTODOS

3.- Material y métodos

3.1.- Puntos de muestreo

3.1.- Introducción

Las muestras se han recogido en diez localidades de la comarca del Campo de Cartagena y Mar Menor: nueve ubicadas en el entorno de la zona minera de Cartagena-La Unión más una zona de control. En cada una de estas poblaciones se ha instalado un colector de deposición atmosférica y tres trampas de transporte eólico horizontal. Mientras que los colectores de deposición se situaron en el interior de las poblaciones, las trampas de transporte horizontal estaban juntas, en las proximidades de aquéllas, eligiendo siempre emplazamientos lo más abiertos y libres de obstáculos posible y enfocadas hacia la zona minera. Las muestras de suelo se tomaron en el mismo lugar donde se instalaron las trampas de transporte horizontal. Las localidades elegidas han sido las siguientes (Figura 3.1): 2 ubicadas en la zona minera (Llano del Beal y La Unión), 1 ubicada al sur de la zona minera (Portman), 2 al norte de la zona minera (El Algar y Los Urrutias), 1 al noreste de la zona minera (Los Nietos), 1 al este de la zona minera (Los Belones), 2 al oeste (Alumbres y Roche) y la estación control (Santiago de la Ribera).

Figura 3.1.- Situación geográfica de los puntos de muestreo con respecto a los residuos mineros. Elaboración propia a partir de García (2004) y cartografía del Instituto Geográfico Nacional MTN 200.

3.1.2.- Llano del Beal

El Llano del Beal es la localidad más grande del distrito de El Beal. Se sitúa en el municipio de Cartagena, al Este de la cabeza de municipio. Ésta es la localización más próxima a los residuos mineros de cuantas componen el presente estudio. De hecho, la población se encuentra rodeada de depósitos de residuos. Sobre algunos de estos residuos se han realizado obras de integración paisajística utilizando tierra vegetal y plantando diversas especies vegetales. No obstante, estas actuaciones no han impedido que continúe la movilización de los elementos traza tóxicos presentes en los residuos (Gómez Ros *et al.*, 2013).

Mientras que el colector de deposición se encuentra situado en el interior del casco urbano, concretamente en la azotea del Centro de Educación Infantil y Primaria “San Ginés de la Jara”, la trampa Leatherman de sedimentos de transporte eólico horizontal está ubicada en el exterior del pueblo, al sur de éste en una zona revegetada junto a balsas de residuos mineros abandonadas a 531 m del colector (Figura 3.2).

Figura 3.2. Ubicación de los colectores: Llano del Beal. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.3.- El Algar

El Algar es otra pedanía del municipio de Cartagena, rodeada de cultivos intensivos, a sólo 3 km al noroeste de El Llano del Beal, por tanto, muy próxima a los residuos mineros.

El colector de deposición se encuentra al este del núcleo urbano, en el interior del Instituto de Educación Secundaria “Pedro Peñalver”. La trampa de sedimentos está ubicada al sureste del núcleo en un entorno agrícola a 1.296 m del colector de deposición (Figura 3.3).

Figura 3.3. Ubicación de los colectores: El Algar. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.4.- Los Nietos

Los Nietos es un pueblo perteneciente a la diputación del Rincón de San Ginés, término municipal de Cartagena. Situado en la orilla sudoeste del Mar Menor, en la comarca natural del Campo de Cartagena, la localidad de Los Nietos se encuentra entre la Rambla de la Carrasquilla, que separa a Los Nietos de Islas Menores, y que desemboca en un delta pequeño (Punta de la Rambla) en la zona denominada La Lengua de la Vaca, y la zona llamada El Arenal, que se encuentra junto al saladar de Lo Poyo, entre las desembocaduras del Barranco de Ponce y la Rambla de El Beal. Los tres cauces señalados tienen su origen en la Sierra Minera y transportan materiales de origen minero con alto contenido en metales pesados (Álvarez-Rogel et al., 2004; Conesa y Jiménez-Cárceles, 2007; García y Muñoz-Vera, 2015).

El colector de deposición se ha instalado en el Centro de Educación Infantil y Primaria “Félix Rodríguez de la Fuente” y la trampa de transporte eólico horizontal en una parcela agrícola abandonada (Figura 3.4). La distancia entre ambos instrumentos fue de 385 m.

Figura 3.4. Ubicación de los colectores: Los Nietos. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.5.- Los Urrutias

La localidad de Los Urrutias se localiza también en la orilla del Mar Menor, 5 km al NO de Los Nietos. Como esa población, Los Urrutias también pertenece al municipio de Cartagena, estando integrado en la diputación de El Algar. De las poblaciones estudiadas, ésta es la más alejada de la zona minera, a excepción de la localidad control localizada en Santiago de la Ribera.

En Los Urrutias, el colector de deposición se instaló en el Local Social de la localidad, a 80 m de la orilla del mar, mientras que la trampa de transporte eólico horizontal se localizó en un erial al norte de la población, a 1.347 m de aquél (Figura 3.5).

Figura 3.5. Ubicación de los colectores: Los Urrutias. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.6.- Los Belones

Los Belones es una población agrícola perteneciente a la diputación del Rincón de San Ginés del municipio de Cartagena situada en las proximidades del Mar Menor.

El colector de deposición se situó en la azotea del Colegio Privado "Leonardo Da Vinci", en la zona oeste del casco urbano, y la trampa de transporte eólico a 742 m de éste, junto a una parcela de cultivos herbáceos al sur de la población (Figura 3.6).

Figura 3.6. Ubicación de los colectores: Los Belones. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.7.- Portman

Portman es una localidad costera perteneciente al municipio de La Unión, a los pies de la Sierra minera de Cartagena-La Unión, junto a una bahía bañada por el Mar Mediterráneo. Es la única localización del estudio situada al sur de la Sierra Minera. Su situación, como puerto natural cercano a las minas de Cartagena y La Unión, lo convirtió en un enclave estratégico en época romana. Con el nuevo auge minero a mitad del siglo XIX comenzó una nueva etapa de explotación intensiva. Como se ha descrito en la introducción al tratar los impactos de la minería, la bahía recibió 25 millones de m³ de estériles procedentes del llamado lavadero Roberto entre los años 1957 y 1990.

En esta población, el colector ha sido instalado en el Centro de Educación Infantil y Primaria “Santiago Apóstol”, sito en el extremo norte de la misma, mientras que la trampa de sedimentos está en un herbazal al oeste del pueblo a 389 m del colector (Figura 3.7).

Figura 3.7. Ubicación de los colectores: Portman. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.8.- La Unión

La Unión es un municipio perteneciente a la comarca del Campo de Cartagena. Fue el centro de la actividad minero-metalúrgica en la Sierra Minera y es el principal núcleo de población de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión.

El colector de deposición se ha dispuesto en el casco urbano, en el Instituto de Educación Secundaria “María Segarra Salcedo”, y la trampa de transporte eólico a 1.260 m de éste, en el entorno de antiguas explotaciones mineras, al este de la población (Figura 3.8).

Figura 3.8. Ubicación de los colectores: La Unión. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.9.- Alumbres

Alumbres es una localidad del municipio de Cartagena. Se encuentra a 6 kilómetros al este del núcleo urbano de Cartagena, muy próxima al Valle de Escombreras en el que están ubicadas, entre otras instalaciones, diversas industrias químicas, una refinería con una capacidad de destilación de 220.000 barriles/día, el mayor parque de almacenamiento de hidrocarburos de España, una cantera de áridos, una planta de gas natural, una planta de generación eléctrica de ciclo combinado, multitud de almacenes de cereales y una dársena portuaria que da servicio a todas estas actividades.

En esta población el colector ha sido instalado en el Local Social de Alumbres, dentro del casco urbano. Por su parte, la trampa de sedimentos está a 353 m del colector, al Este del pueblo en una zona de matorral y pinos de repoblación sobre suelo rocoso (Figura 3.9).

Figura 3.9. Ubicación de los colectores: Alumbres. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.10.- Roche

Roche se sitúa a apenas 4 km de La Unión y a unos 5 de Cartagena, dividido tradicionalmente en dos segmentos, Roche Alto y Roche Bajo y en una zona llana rodeada por extensos cultivos de hortalizas.

El lugar elegido para la instalación del colector de deposición ha sido el Centro de Educación Infantil y Primaria “Ginés Cabezos Gomariz”. La trampa de transporte eólico horizontal se situó en una zona de pastizal en ladera a 363 m del colector de la localidad (Figura 3.10).

Figura 3.10. Ubicación de los colectores: Roche. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.1.11.- Santiago de la Ribera

Santiago de la Ribera, o La Ribera, es la localización más alejada de la zona minera de cuantas componen este estudio, siendo utilizada como estación de control para el presente estudio. Se trata de la pedanía más poblada del municipio de San Javier, situada en el litoral del Mar Menor. A las afueras del casco urbano se encuentra la Academia General del Aire (AGA) junto con el Aeropuerto de Murcia-San Javier (MJV).

La instalación del colector se realizó en la terraza superior de una vivienda privada. La trampa de sedimentos se colocó en una zona de cultivos herbáceos próxima a la carretera y al aeropuerto, al Sur de Santiago de la Ribera a 2.835 m del colector (Figura 3.11).

Figura 3.11. Ubicación de los colectores: Santiago de la Ribera. Elaboración propia a partir de la ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia (CARM, 2009).

3.2.- Datos meteorológicos

3.2.1.- Precipitación, temperatura y viento

Dado que el presente estudio se ha realizado entre marzo de 2011 y mayo de 2013, se ha consultado la información relativa a estos meses, recurriendo a los informes del Sistema de Información Agraria de Murcia (SIAM) perteneciente al Instituto Murciano de Investigación y Desarrollo Agrario y Alimentario (IMIDA, 2014).

Dentro de la red de estaciones de este organismo, dos se encuentran en la zona de estudio (Tabla 3.1):

- Roche, La Unión, coordenadas UTM: X: 683620 Y: 4166587; altitud 63 m.s.n.m.;
- Santiago de la Ribera, San Javier, coordenadas UTM: X: 691976 Y: 4184939; altitud 7 m.s.n.m.

Marca	Modelo	Nº Serie	Descripción	Localidad
Young	05103-5	MARM-SIAR	Anemoveleta	Roche
Skye	SKS 1110	MARM-SIAR	Radiómetro	Roche
Campbel	ARG100	MARM-SIAR	Pluviómetro	Roche
Campbell	CR10X	MARM-SIAR	Datalogger	Roche
Young	05103-5	94787	Anemoveleta	Santiago de la Ribera
Kipp & zonen	CMP6	091086	Radiómetro	Santiago de la Ribera
Thies-clima	5.4031.30.006	0292003	Pluviómetro	Santiago de la Ribera
Campbell	CR1000	E4439	Datalogger	Santiago de la Ribera

Tabla 3.1- Características de los sensores instalados en las estaciones meteorológicas de Roche y Santiago de la Ribera (IMIDA, 2014).

	Roche			Santiago de la Ribera		
Mes	Precipitación máxima diaria (mm)	Precipitación mensual (mm)	Temperatura media (° C)	Precipitación máxima diaria (mm)	Precipitación mensual (mm)	Temperatura media (° C)
mar-11	18,4	40,4	12,63	32,1	77,4	13,58
abr-11	7,0	19,0	16,34	7,4	23,9	17,51
may-11	18,4	19,2	19,21	13,9	16,2	20,39
jun-11	15,0	15,0	22,49	5,7	5,8	23,67
jul-11	0,0	0,0	25,44	0,1	0,1	26,70
ago-11	0,2	0,2	26,12	0,0	0,0	27,29
sep-11	10,8	20,2	23,63	4,3	9	24,51
oct-11	8,2	14,4	19,78	5,2	7,5	20,23
nov-11	16,4	57,8	15,42	78,6	121,4	15,99
dic-11	13,2	23,8	11,67	3,9	8,9	11,74
ene-12	7,2	13,0	10,97	8,1	15,0	11,03
feb-12	9,0	17,8	8,50	8,4	12,2	8,48
mar-12	19,0	19,6	12,32	31,6	31,9	11,97
abr-12	1,2	3,6	15,83	2,1	4,6	15,86
may-12	0,4	0,6	19,29	5,9	6,0	19,01
jun-12	1,6	2,4	23,93	1,0	1,7	24,06
jul-12	0,4	0,4	25,2	0,4	0,4	25,25
ago-12	3,6	3,6	26,77	1,6	1,6	26,79
sep-12	49,89	50,89	22,69	30,9	39,4	22,62
oct-12	8,12	27,32	18,96	9,3	21,4	18,72
nov-12	13,66	61,38	14,39	13,3	48,1	14,58
dic-12	8,91	9,90	11,81	5,5	5,5	11,21
ene-13	1,98	2,18	12,32	1,8	2,4	11,42
feb-13	12,08	12,87	11,6	26,4	26,4	11,53
mar-13	11,48	24,95	14,23	6,2	8,5	14,14
abr-13	25,74	78,21	15,16	22,1	53,0	15,26
may-13	9,70	12,08	17,85	8,4	11,7	17,92

Tabla 3.2.- Precipitación máxima diaria, precipitación total y temperatura media mensuales durante el periodo del estudio de en las estaciones meteorológicas de Santiago de la Ribera y Roche (IMIDA, 2014).

En la localidad de Roche, el mes de máxima precipitación en el periodo de estudio fue abril de 2013 con 78,21 mm y la precipitación máxima diaria ocurrió en septiembre de 2012 con 48,98 mm (tabla 3.2). El valor mínimo mensual se dio en julio de 2011, cuando no se produjo precipitación alguna. Siendo la precipitación total de 2012, único año completo computado íntegro, de 210,49 mm.

En la localidad de Santiago de la Ribera, o La Ribera, la precipitación máxima mensual entre marzo de 2011 y mayo de 2013 se dio en el mes de noviembre de 2011, con 121,4 mm. La máxima precipitación diaria se produjo ese mismo mes con 78,6 mm. Al igual que en la estación de Roche, en la de Santiago de la Ribera, tampoco se registró ninguna precipitación en julio de 2011. La precipitación del año 2012 fue de 187,80 mm.

En relación a las temperaturas, durante el periodo estudiado, en la estación de Roche tenemos una temperatura media mensual mínima de 8,5°C en febrero de 2012 y una media mensual máxima en agosto de ese mismo año de 26,8°C. Considerando el año 2012, la temperatura media anual fue de 17,6°C. En Santiago de La Ribera la temperatura media mensual más baja fue igualmente en febrero de 2012 con 8,5°C mientras que la más alta se registró en agosto de 2011 con 27,3°C, siendo la temperatura media anual en 2012 fue de 17,5°C.

A raíz de estos datos climáticos, se han podido estimar las clasificaciones climáticas de la zona conforme a diversos índices climáticos, tales como los de Lang, Martonne, Emberger, Dantin, UNEP y LGlobal (Tabla 3.2).

Año	Lang	Clima	Martonne	Clima	Emberger	Clima
2011	15,3	Desierto	9,98	Arido (estepario)	33,18	Semiárido
2012	10,74	Desierto	6,83	Arido (estepario)	22,71	Arido
2013	12,08	Desierto	7,7	Arido (estepario)	29,29	Arido
Año	Dantin-R.	Clima	UNEP	Clima	I.Global	Clima
2011	6,54	Sub-desértico	0,57	Sub-húmedo seco	-99,84	Semiárido
2012	9,32	Sub-desértico	0,16	Arido	-99,96	Arido
2013	8,28	Sub-desértico	0,18	Arido	-99,95	Arido

Tabla 3.2. Índices y clasificaciones climáticas para la estación meteorológica de Santiago de la Ribera durante los años del estudio (IMIDA, 2014).

Por otro lado, considerando los datos elaborados a partir de las mediciones del SIAM, hay que destacar algunos valores relativos a la dirección media del viento que no se corresponden con los reflejados en el capítulo anterior para la estación de San Javier en los

periodos 1961-1990 y 1971-2000. Así, resulta sorprendente que la dirección media del viento en los meses de septiembre, octubre y noviembre de 2012 sea SE, cuando ésta es la dirección menos significativa en los meses de otoño según la serie estadística utilizada por García (2004). También es reseñable que en el periodo entre marzo y mayo de 2013, los vientos predominantes fueran los del cuarto cuadrante y no los del primero o segundo como cabría esperar.

A su vez, a partir de los datos proporcionados por el IMIDA para la estación de Roche, se ha calculado los valores del viento correspondientes a los periodos de muestreo del presente estudio (Tabla 3.3). No se ha podido tomar los datos de la estación de Santiago de la Ribera al no estar disponibles los de dirección del viento para el año 2011.

	Velocidad del viento máxima (km/h)	Velocidad del viento media (km/h)	Dirección del viento media (°)	Dirección del viento media
Marzo, abril, mayo 2011	50,54	11,53	51	NE
Junio, julio, agosto 2011	53,57	10,16	106	E
Septiembre, octubre, noviembre 2011	52,42	8,30	64	NE
Diciembre 2011, enero, febrero 2012	49,90	6,73	276	W
Marzo, abril, mayo 2012	48,56	9,53	147	SE
Junio, julio, agosto 2012	48,49	10,00	91	E
Septiembre, octubre, noviembre 2012	41,72	7,73	117	SE
Diciembre 2012, enero, febrero 2013	61,60	8,91	267	W
Marzo, abril, mayo 2013	50,87	9,65	216	SW

Tabla 3.3. Datos meteorológicos relativos al viento en la estación de Roche para el periodo de estudio. Elaboración propia a partir de SIAM (2014).

A partir de los datos completos de la estación de Roche, se ha elaborado una rosa de los vientos para cada uno de los dos periodos anuales del estudio: entre marzo de 2011 y febrero de 2012 y entre marzo de 2012 y febrero de 2013 (Figura 3.12). En ellas se aprecia que los vientos dominantes en ambos periodos fueron los de las componentes NE y SW.

Figura 3.12. Rosas de los vientos de la estación de Roche para los periodos entre marzo de 2011 (izquierda) y febrero de 2012 y entre marzo de 2012 y febrero de 2013 (derecha). Elaboración propia a partir de los datos de SIAM (2014).

3.2.2- Balance hídrico

Para el conocimiento de los mecanismos de formación de costras salinas y de drenaje, es útil el estudio del balance hídrico de los suelos. En las figuras 3.13 y 3.14 se representan los diagramas de Thornthwaite a partir de los datos de las estaciones meteorológicas de Roche y de Santiago de la Ribera aportados por IMIDA (2014) para el periodo de estudio.

En ambos diagramas se aprecia que casi la totalidad de los meses se corresponden con periodos de déficit de agua en los suelos. Sin embargo, durante los meses de noviembre de los dos años reflejados, las precipitaciones fueron superiores a la evapotranspiración, siendo especialmente destacadas las precipitaciones acaecidas en noviembre de 2011. Al margen de los meses de noviembre, sólo en marzo de 2011 se produjo esta misma circunstancia y sólo para la estación de Santiago de la Ribera.

Figura 3.13. Diagrama de Thornthwaite para la estación meteorológica de Roche durante el periodo de estudio (IMIDA, 2014).

Figura 3.14. Diagrama de Thornthwaite para la estación meteorológica de Santiago de la Ribera durante el periodo de estudio (IMIDA, 2014).

Siguiendo la metodología expuesta por Thornthwaite & Mather (1957) se ha procedido al cálculo del balance hídrico en los periodos trimestrales en los que se ha procedido a la recolección de las muestras de deposición atmosférica. Para ello, se ha partido de los datos promedio de evapotranspiración potencial y precipitación de las dos estaciones meteorológicas. Esta metodología permite el cálculo de las ganancias y pérdidas de humedad en el suelo y, por tanto, la variación del almacenamiento de agua. Los valores calculados son: la humedad, la reserva de humedad del suelo, la evapotranspiración real, el déficit y el exceso (Tabla 3.4).

Se aprecia que no sólo no se ha producido en ningún caso un exceso de humedad, sino que el suelo tampoco ha contado con reservas al final de ninguno de los periodos trimestrales. Resulta especialmente grave el déficit hídrico sufrido durante el verano de 2012. Para hacer las correlaciones previstas en el análisis de los resultados, se utilizarán los valores promedio calculados de precipitación y de evapotranspiración real.

	MAM11	JJA11	SON11	DEF12	MAM12	JJA12	SON12	DEF13	MAM13
Precipitación	98,1	10,6	115,2	45,4	33,2	5,1	124,2	29,6	94,2
ET0	251,0	329,0	169,8	114,3	364,1	521,1	235,1	167,1	332,8
Humedad	-153,0	-318,5	-54,7	-68,9	-331,0	-516,1	-110,9	-137,5	-238,6
Reserva	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ET real	98,1	10,6	115,2	45,4	33,2	5,1	124,2	29,6	94,2
Déficit	153,0	318,5	54,7	68,9	331,0	516,1	110,9	137,5	238,6
Exceso	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 3.4. Balance hídrico trimestral en los periodos de muestreo. Datos promedio de las estaciones meteorológicas de Roche y de Santiago de la Ribera (IMIDA, 2014). Todas las unidades en mm.

3.2.3.- Episodios naturales de polvo atmosférico

Al analizar los datos, resultará de interés evaluar la posible incidencia de los episodios naturales de polvo atmosférico. Para ello, se han utilizado los datos elaborados a raíz del convenio de colaboración para el estudio y evaluación de la contaminación atmosférica por material particulado en suspensión en España entre el Ministerio de Medio Ambiente y Medio

Rural y Marino, el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Agencia Estatal de Meteorología. Estos datos aparecen recogidos en publicaciones como son “Episodios Naturales de Partículas 2011”, “Episodios Naturales de Partículas 2012” y “Episodios Naturales de Partículas 2013”. Se trata de unos informes anuales publicados por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Agencia Estatal de Meteorología (Pey *et al.*, 2012; Pey *et al.*, 2013; Pérez *et al.*, 2014). La metodología usada para la determinación de los días de intrusión africana se describe en Querol *et al.* (2010). La tabla 3.5, muestra el número de estos episodios para cada periodo considerado especificando, conforme a los citados informes, si se trata de intrusión sahariana-africana o de combustión biológica, es decir, incendios forestales.

Periodo	Intrusión africana	Combustión biológica
Marzo, abril, mayo 2011	45	4
Junio, julio, agosto 2011	49	0
Septiembre, octubre, noviembre 2011	15	5
Diciembre 2011, enero, febrero 2012	3	2
Marzo, abril, mayo 2012	20	1
Junio, julio, agosto 2012	63	6
Septiembre, octubre, noviembre 2012	26	1
Diciembre 2012, enero, febrero 2013	8	0
Marzo, abril, mayo 2013	12	0

Tabla 3.5. Número de días de episodios naturales de polvo atmosférico en el sureste ibérico para cada uno de los periodos considerados. Elaboración propia a partir de los datos suministrados por la Dirección General de Medio Ambiente (Pey *et al.*, 2012; Pey *et al.*, 2013; Pérez *et al.*, 2014).

3.3.- Muestreo

3.3.1.- Muestreo de deposición atmosférica

3.3.1.1.- Codificación de las muestras de deposición atmosférica

En primer lugar, se indica mediante la letra C que se trata de una muestra de colector de deposición. A continuación, se indica mediante un número del 01 al 10 la localidad de muestreo según la codificación expuesta hasta ahora. Las tres siguientes letras indican el periodo del año del muestreo: MAM marzo-abril-mayo, JJA, junio-julio-agosto, SON, septiembre-octubre-noviembre y DEF, diciembre-enero-febrero. Los dos últimos caracteres señalan el año del

muestro, para los muestreos de diciembre-enero-febrero se ha tomado el año entrante. Por ejemplo, la muestra C05JJA12 se corresponde con la de deposición atmosférica (C) en Los Belones (05) de verano (meses de junio, julio y agosto) del año 2012.

3.3.1.2.- Recolección de las muestras de deposición atmosférica

En cada una de las 10 localidades de estudio se ubicó cada uno de los colectores específicos para la obtención de la deposición atmosférica según Orden del Ministerio de Gobernación (BOE, 1976a). Estos instrumentos se situaron en lugares altos y libres de obstáculos (generalmente sobre las azoteas) para optimizar la recolección y evitar, además, el posible vandalismo que pudiesen sufrir. Este equipo tuvo que ser correctamente fijado al suelo para evitar su caída por el viento. La recogida se efectuó con carácter trimestral, coincidiendo con el inicio del último mes de cada estación meteorológica. La tabla 3.6 refleja la localización de los puntos de muestreo, su altura sobre el nivel del suelo y su distancia a los residuos mineros:

Los muestreos se realizaron en las siguientes fechas:

Instalación de los colectores:	07/06/2011
Recolección muestreo C__JJA11 (verano 2011)	05/09/2011
Recolección muestreo C__SON11 (otoño 2011)	01/12/2011
Recolección muestreo C__DEF12 (invierno 2011-2012)	01/03/2012
Recolección muestreo C__MAM12 (primavera 2012)	31/05/2012
Recolección muestreo C__JJA12 (verano 2012)	06/09/2012
Recolección muestreo C__SON12 (otoño 2012)	22/11/2012
Recolección muestreo C__DEF13 (invierno 2012-2013)	04/03/2013
Recolección muestreo C__MAM13 (primavera 2013)	30/05/2013

El 4 de marzo de 2013 se recolectó el muestreo de invierno de 2013 por la mañana y por la tarde se produjo un fenómeno de intrusión de polvo africano que duró hasta la mañana siguiente. Esta circunstancia fue aprovechada para realizar una recolección adicional el día 5 por la mañana en la estación de El Algar, elegida por su facilidad de acceso y situación en la zona central del área de estudio. A partir de los datos aportados por este muestreo, se pretendió conocer la composición del material depositado durante el citado episodio.

Nº Colector	Nombre	UTM X	UTM Y	Altura sobre el terreno(m)	Localización respecto zona minera	Distancia a los residuos (km)
1	Llano del Beal	690967	4166447	4	Centro	0,1
2	El Algar	688962	4168896	2	Norte	1,6
3	Los Nietos	695295	4169086	8	Noreste	2,9
4	Los Urrutias	691607	4172301	5	Norte	5,3
5	Los Belones	695942	4166539	8	Este	2,6
6	Portman	689447	4162824	3	Sur	0,4
7	La Unión	687093	4165356	5	Centro	0,3
8	Alumbres	684015	4163903	6	Oeste	0,5
9	Roche	683423	4166162	6	Oeste	1,5
10	Santiago de la Ribera	692254	4186126	8	Norte	18,7

Tabla 3.6. Coordenadas UTM, altura sobre el terreno, localización respecto a la zona minera y distancia a los residuos mineros de los puntos de muestreo de deposición atmosférica.

3.3.1.3.- Descripción del aparato colector

Se ha optado por el modelo de colector definido en la Orden del Ministerio de Gobernación de 10 de agosto de 1976, publicada en el BOE 5 de noviembre de 1976 (nº 266) por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera (BOE, 1976b). (Soriano *et al.*, 2012). Este colector consta de las siguientes partes: soporte, depósito de colector, embudo y colector de deposición. Se recogieron muestras de partículas depositadas de acuerdo con la legislación española.

El soporte consta de un trípode con plataforma inferior para sostener la botella colector (Figura 3.15). Es metálico y con tratamiento anticorrosión, con una protección metálica en su parte superior para impedir la entrada de hojas u otros materiales perjudiciales al estudio. El embudo colector de deposición actúa como fuente de captación del material atmosférico depositado (Figura 3.16).

El depósito del colector utilizado es una botella con un volumen de 12 l de material plástico y uso alimentario. La conexión entre el embudo y colector es impermeable para evitar la penetración de otros elementos. Cuando las partículas se depositan en la pared del embudo, se adhieren fácilmente y se acumulan en sus paredes y luego se transfieren a la botella durante un evento de lluvia o enjuagando el embudo al final de cada período de recolección. (Azimi *et al.*, 2003). Los recipientes de muestra se limpiaron antes del muestreo con agua destilada tipo 2 ASTM (D1193-91), dando un enjuague final con una solución de ácido nítrico al 1% para eliminar las partículas depositadas en las paredes del recipiente antes de las colecciones (Soriano *et al.*, 2012).

Figura. 3.15. Esquema de conjunto del aparato colector con soporte y reja de protección (BOE, 1976b).

Figura 3.16. Colector de deposición (1) y el embudo invertido (2) (BOE, 1976b).

3.3.2.- Muestreo del transporte horizontal

3.3.2.1.- Codificación de las muestras de transporte horizontal

Se ha llevado a cabo del mismo modo que se ha expuesto para las muestras de deposición, con la diferencia de que el primer carácter para las muestras de transporte eólico será una L que indica que procede de una trampa tipo Leatherman. Por ejemplo, la muestra L01SON12 se corresponde con la de deposición atmosférica (L) en El Llano del Beal (01) de otoño (meses de septiembre, octubre y noviembre) del año 2012.

3.3.2.2.- Recolección de las muestras de transporte horizontal

Como se indicó en el capítulo 1 al describir los tipos de transporte eólico, todo el flujo horizontal de partículas (F_h) sucede en la denominada capa de saltación, cerca de la superficie. En el presente estudio, se estimó como significativo no sólo el valor absoluto de este flujo en cada localización, sino que también se consideraron de interés las características físicas, químicas y mineralógicas de dicho material, así como la distancia a la zona minera. A partir de estos datos se persiguió establecer relaciones entre este material, el recolectado en los colectores de deposición y el de los suelos superficiales de la zona.

El muestreo del material transportado horizontalmente se ha realizado en las mismas localidades seleccionadas para el estudio de deposición atmosférica, situándose las trampas de transporte eólico en espacios abiertos lo más cerca posible de cada uno de los 10 colectores de deposición atmosférica, con la finalidad de facilitar la comparación de los diferentes parámetros entre ambos tipos de muestras.

En cada uno de los puntos de muestreo se instalaron tres de estas trampas de polvo para la medida del flujo horizontal de partículas con la finalidad de conseguir una cantidad de muestra suficiente. Finalmente, el contenido de las tres trampas de cada localidad de muestreo fue regularmente mezclado para constituir una sola muestra por localidad y periodo.

3.3.2.3.- Descripción de la trampa de sedimentos

Se ha optado por un diseño cilíndrico vertical a partir del descrito por Leatherman (1978) (Figura 3.17). La elección de este tipo de trampa se justifica por su sencillez, bajo coste y eficiencia en la recolección. Cada trampa tiene un cuerpo formado por un tubo de PVC de 40 mm de diámetro y 880 mm de longitud, al que se ha realizado dos aperturas verticales enfrentadas diametralmente. La apertura de uno de los dos lados, el posterior, está recubierta por una malla de luz muy reducida.

A diferencia del modelo original descrito en Leatherman (1978), para asegurar mayor robustez, se ha optado por, en lugar de hacer una apertura continua en toda la longitud, hacer dos aperturas, dejando un espacio de 20 mm sin perforar en el centro de la trampa. Así, a cada lado hay dos aperturas de 330 mm de longitud y 10 mm de anchura, siendo la superficie de apertura de 6.600 mm² tanto en el lado frontal como en el posterior. La malla presenta una luz de 15 µm y un porcentaje de apertura del 10%. Ambos extremos de la trampa están cerrados con tapones de PVC, el superior sellado y el inferior libre de modo que es utilizado como depósito de la muestra.

El aire cargado de partículas en suspensión penetra en la trampa a través de la apertura frontal (libre de malla) y sale por la apertura trasera (cubierta por una malla contra la que colisionan las partículas). Tal y como se ha indicado en el capítulo 1, diversos autores (Alfaro, 1997; Bagnold, 1941; Iversen y White, 1982; Shao *et al.*, 1993) afirman que las partículas menores de 20 µm son difícilmente movilizables por el viento debido a que en ellas dominan las

fuerzas de cohesión. Por este motivo, se ha juzgado adecuado utilizar una luz de la malla inferior a esta medida. La elección de la malla con una luz de $15\ \mu\text{m}$, frente a los de $64\ \mu\text{m}$ (Alonso *et al.*, 2007) o a los $62\ \mu\text{m}$ (Parente Maia, 1998) de luz utilizados por otros autores, dificultaría la pérdida de materiales finos a su través.

De este modo, se consigue la deposición del material arrastrado por el aire. La parte inferior de la trampa se situó a nivel del terreno (Imagen 3.18), por lo que las aperturas se localizaron entre 35 mm y 900 mm de altura. Por tanto, éste el rango de altura en el que fueron muestreadas las partículas capturadas.

Figura 3.17. Trampas para partículas de transporte eólico horizontal, modelo adaptado de Leatherman (1978).

Imagen 3.18. Fotografía de una de las trampas utilizadas para sedimentos de transporte eólico horizontal.

La orientación de las trampas ubicadas en cada punto de muestreo se realizó con la zona de captación abierta hacia la zona minera, ubicándose dichos puntos según la siguiente tabla (Tabla 3.7):

Nº estación	Nombre	UTM X	UTM Y	Orientación de la apertura (0-360°)	Orientación respecto zona minera	Distancia a los residuos (km)	Entorno
1	Llano del Beal	691137	4165944	245°	NE	0,05	Minero
2	El Algar	689672	4167812	168°	N	0,25	Agrícola
3	Los Nietos	694924	4169187	24°	NE	2,80	Erial
4	Los Urrutias	690780	4173364	182°	N	5,80	Erial
5	Los Belones	696101	4165814	269°	E	2,90	Agrícola
6	Portman	689099	4162651	358°	S	0,20	Erial
7	La Unión	688247	4165863	110°	W	0,20	Minero
8	Alumbres	684367	4163880	77°	W	1,00	Erial
9	Roche	683240	4165849	102°	W	1,50	Erial
10	La Ribera	691783	418331	163°	N	16,00	Agrícola

Tabla 3.7. Coordenadas UTM, orientación, distancia a los residuos mineros y naturaleza del entorno de los puntos de muestreo de transporte horizontal.

La recolección del material transportado por el viento y captado por las trampas se realizó con carácter trimestral, coincidiendo las fechas de recogida de las muestras de deposición. Los muestreos se realizaron en las siguientes fechas:

Instalación de las trampas 08/03/2012

Recolección muestreo L__MAM12 31/05/2012

Recolección muestreo L__JJA12 06/09/2012

Recolección muestreo L__SON12 22/11/2012

Recolección muestreo L__DEF13 04/03/2013

Recolección muestreo L__MAM13 30/05/2013

3.3.3.- Muestreo de suelo superficial

3.3.3.1.- Codificación de las muestras de suelo superficial

En este caso, se ha utilizado únicamente el número indicativo de la localidad seguido de un punto y una cifra: 1 para las muestras recogidas junto a la trampa Leatherman y 50 para las recogidas a 50 m de ésta en dirección hacia la apertura de la misma.

Por ejemplo, la muestra 7.50 es la de suelo superficial recolectada en La Unión a 50 metros aproximadamente de la trampa de transporte en dirección E.

3.3.3.2.- Recolección de las muestras de suelo superficial

Utilizando una barrena de semicaña, se tomaron muestras de la capa superficial (0-50 mm) de los suelos en los mismos puntos del muestreo del transporte horizontal, tomando de cada localidad dos muestras con las codificaciones ya indicadas. Inmediatamente se envasaron en bolsas de uso alimentario y cierre hermético debidamente etiquetadas y se trasladaron al laboratorio.

3.4.- Procesado de muestras

En cada colector de deposición, el embudo se lavó con agua destilada tipo 2 ASTM (D1193-91), recogiendo todo el material en el depósito de muestra. Este depósito fue transportado al laboratorio para su procesamiento. Todo el material recogido en estos depósitos se transfirió a una botella para centrifuga de polipropileno (400 ml), que se había pesado previamente, asegurándose de que estos depósitos se lavasen adecuadamente con agua destilada tipo 2 ASTM (D1193-91), para la eliminación completa de todo el material recogido. En la recolección de las muestras de transporte horizontal se reprodujo el mismo procedimiento, con la diferencia de que, en este caso, el vaciado del material del depósito inferior de las trampas Leatherman a las botellas de polipropileno (400 ml) se realizó *in situ* y no en laboratorio.

En primer lugar, las muestras de suelo se tamizaron a 2 mm con tamiz para separar el tamaño más grueso y restos de materia orgánica de la fracción suelo. A las muestras de suelo, se le añadió peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para eliminar la materia orgánica remanente en las muestras (Figura 3.19). En las muestras de deposición y transporte eólico, debido a la baja cantidad recolectada, el previsible bajo contenido en materia orgánica y la presencia de sulfuros metálicos, no se añadió peróxido de oxígeno para evitar la oxidación estos últimos.

A continuación, las muestras de suelo se desecaron durante 24 horas a 105 °C en estufa. Al acabar se introdujeron en la campana de vacío durante 30 minutos (Figura 3.20) y se almacenaron en la nevera a 3°C hasta que las muestras fuesen procesadas.

El análisis del contenido de cada muestra se desarrolló en varias etapas. En primer lugar, se separaron las fracciones soluble e insoluble mediante una centrifugación, con la finalidad de poder evaluar por separado los distintos parámetros de ambas fracciones. En las muestras de deposición y transporte eólico, se tomaron los pesos totales de ambas fracciones en cada muestra analizada, para poder cuantificarlas.

Figura 3.19.- Muestras con H_2O_2 en proceso de eliminación de la materia orgánica y muestras en la campana de vacío.

La siguiente etapa consistió en la centrifugación del contenido de cada colector y trampa, con el fin de separar la fracción soluble de la insoluble (precipitada) para los análisis posteriores. Con este fin se empleó una centrífuga Thermo modelo ST-16R. Para efectuar la centrifugación de las muestras de deposición atmosférica se utilizaron botes de centrífuga, de 400 ml de capacidad. Para cada localidad y tipo de muestra se utilizó siempre el mismo bote rotulado y pesado. Previamente al procesado de cada muestreo, se taró cada bote para así poder determinar posteriormente la masa de partículas precipitadas en cada colector. La centrifugación se efectuó en tandas de 4 botes a la vez, a 5000 rpm durante 30 minutos. Tras la primera centrifugación, se tomó con la ayuda de una jeringuilla, un total de 50 ml del sobrenadante de cada bote. Esta solución se pasó a través de un filtro de jeringuilla de nylon de $0,45\ \mu m$ de luz de malla con el fin de eliminar los sólidos en suspensión que puedan permanecer en el sobrenadante.

En las muestras recogidas de los colectores, el volumen obtenido variaba mucho de un colector a otro en función de las precipitaciones. Sabiendo que cada bote centrifugado tenía un volumen de 400 ml, se anotó el número de centrifugaciones efectuadas para cada colector y el volumen restante en la última centrifugación para determinar el volumen total contenido en el colector. En la última centrifugación de cada tanda, se añadió el volumen necesario de agua purificada para completar los 400 ml. Una vez realizadas todas las centrifugaciones, los botes se pusieron a secar en una estufa a $105\ ^\circ C$ hasta su desecación total para luego, una vez secas, dejar enfriar a temperatura ambiente durante una hora en una campana de desecación antes de ser pesadas de nuevo para determinar la diferencia entre la masa inicial y la masa final. El

sobrenadante recogido (50 ml) fue repartido en series de tubos de 10 ml para ser sometidos a diferentes análisis. Todas estas alícuotas se mantuvieron a 4°C hasta su análisis. Una serie se utilizó para efectuar la cromatografía iónica y obtener así la estimación de los aniones y cationes presentes en la solución. Otra serie sirvió para el análisis de los metales solubles mediante ICP-MS, ésta se acidificó con HNO_3 . El resto del sobrenadante fue utilizado para medidas de pH y conductividad mediante la utilización de electrodos específicos de pH y conductividad.

Con estas últimas muestras utilizadas para el pH y la conductividad, se estimaron también la cantidad de residuos solubles totales (RST) conforme a la norma UNE 77031 (AENOR, 2002). Para la estimación de los RST se utilizaron cápsulas cerámicas que fueron previamente calibradas mediante su calentamiento a alta temperatura (550°C durante 1 hora) para eliminar todo tipo de residuos asociados, luego enfriadas en campana de desecación y luego pesadas. En estas cápsulas se depositaron 20 ml del sobrenadante, cápsulas que posteriormente se desecaron en la estufa a 105°C durante 24 horas. Tras esta desecación, las cápsulas se enfriaron a temperatura ambiente en campana de desecación y luego se pesaron en balanza de precisión para proceder así a la estimación del peso del residuo insoluble seco. Por tanto, el residuo seco se hace en relación a un volumen conocido de muestra en disolución, dato que nos permite estimar el residuo soluble total contenido en la muestra. A partir de los botes anteriormente centrifugados, se obtuvieron también las fracciones insolubles (precipitadas) de las muestras.

Para las de transporte eólico horizontal se procedió del mismo modo que para las de deposición atmosférica, con la diferencia de que la centrifugación no se realizó en envases de 400 ml, sino en tubos para centrífuga de 50 ml. En ningún muestreo se acumuló un volumen de agua superior a 50 ml en las tres trampas de la localidad, lo que permitió siempre realizar una única centrifugación en este tipo de muestras. Estos tubos no fueron reutilizados.

Para las muestras de suelo se tomaron 5 g de muestra seca de cada una y se diluyeron 1/10 con agua purificada en tubos de 50 ml para centrífuga, que se tuvieron en agitación durante 24 horas antes de proceder a la centrifugación en tubos para centrífuga de 50 ml (Figura 3.21).

Figura 3.20.- Detalle del proceso de agitación de las muestras de suelo superficial y de la centrifuga con las muestras de suelo preparadas en la misma.

Así, tras la centrifugación se separaron, por un lado, el sobrenadante y, por otro, el precipitado. Las muestras de sobrenadante se filtraron mediante discos de nylon de 0,45 μm acoplados a jeringuillas de 10 ml y divididas en cuatro alícuotas de 10 ml: dos para determinar pH, CE y RST, una para cromatografía iónica y otra para ICP-masas. Por otro lado, se tomó la fracción insoluble, precipitado generado tras la centrifugación, de tal forma que sobre este material se analizaron el tamaño de partícula, la mineralogía y la composición química. Se describe a continuación las metodologías analíticas usadas en cada caso.

3.5.- Metodologías analíticas

3.5.1.- Granulometría

El análisis del tamaño de partícula de la fracción insoluble se ha realizado por medio del analizador de tamaño de partícula MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments Limited, UK). Mastersizer 2000 utiliza la técnica de difracción láser para determinar de modo fiable el tamaño de las partículas de 0,02 a 2000 μm de diámetro. La técnica consiste en medir la dispersión de un haz de rayo láser tras pasar a través de la muestra (Figura 3.22). Ésta dispersa la luz a un ángulo que está relacionado inversamente con el tamaño de las partículas. Si hay disminución del tamaño de la partícula, el ángulo aumenta, mientras que la intensidad disminuye según el volumen de la partícula. De este modo, las partículas de gran tamaño dispersan la luz a ángulos cerrados con alta intensidad, mientras que las partículas pequeñas la dispersan a ángulos mayores, pero con una intensidad baja. El modelo resultante de dispersión es utilizado para

calcular la distribución de tamaño de partícula. El tamaño de partícula mínimo que puede captar este instrumento es de $0,01\ \mu\text{m}$.

Figura 3.21.- Principio de funcionamiento de la difracción láser (www.malvern.com).

En la difracción láser, las distribuciones del tamaño de partícula son calculadas comparando el modelo de dispersión de una muestra con un modelo óptico apropiado.

Se ha optado por la utilización del “Analizador Mastersizer 2000LF de Malvern Instruments”, con una unidad acoplada para muestras de bajo volumen “Hydro 2000SM”, salvo para las muestras de suelo, que al ser mayores permitían la utilización de la unidad “Hydro 2000G”, más precisa que la anterior. Previo a su análisis, las muestras se sometieron a un tratamiento en baño de ultrasonidos durante 10 minutos. El material se disuelve en agua tipo agua milliQ en un tanque de 80 ml con aspas a modo de agitador, a 2.000 rpm. Esta unidad permite obtener con menor cantidad de muestra igual concentración de la disolución resultante, es decir el nivel de obscuración que mide la lente es el mismo. Se ha trabajado con 5 repeticiones por muestra y un nivel de obscuración entre 10 y 20. Los valores límite de los intervalos de tamaño de partícula considerados han sido: $1\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$, $2,5\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $50\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$, $250\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$, $1000\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$. Estos intervalos permiten establecer diferentes criterios a la hora de obtener conclusiones de interés a partir de los datos generados.

En las muestras de suelo, para dispersar los agregados, se añadió Hexametáfosfato de sodio al 5% tras lo que se agitaron durante 24 h previamente a la medición del tamaño de

partículas. En las muestras de deposición y transporte horizontal, este paso no fue posible, ya que esta adición impedía reutilizar las muestras para otras medidas, cosa necesaria debido a la escasez de material recolectado.

3.5.2.- Residuo soluble total (RST)

El procedimiento utilizado para determinar los sólidos solubles totales de las muestras se rige según la norma UNE 77031, calidad del agua, determinación de sólidos disueltos (AENOR, 2002). Para ello, se toma una cápsula de evaporación de porcelana de 25 ml (Figura 3.23), se limpia con una disolución ácida al 5% de ácido nítrico en agua destilada tipo 2 ASTM (D1193-91), para, posteriormente, realizar el triple enjuague con el mismo tipo de agua. Tras esto, se calienta a 550 °C durante 1 h en un horno de calcinación. Se enfría en un desecador durante 1 h. Se pesa inmediatamente antes de usar.

Figura 3.22. Crisoles cerámicos utilizados para la determinación del RST tras su desecación en el horno.

Se pasan 20 ml de muestra de sobrenadante a la cápsula de porcelana previamente pesada y se seca a 103°C en la estufa de secado durante 24 h. Se enfría en el desecador y se pesa. Se repite el ciclo de secado hasta que se obtenga un peso constante. Los cálculos para el cálculo del RST son los siguientes:

$$RST \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{(P1 - P2) \times 1000}{V}$$

P1 = Peso del residuo seco + cápsula.

P2 = Peso de la cápsula.

P3 = Volumen de la muestra filtrada.

3.5.3.- pH de la solución del suelo y del sobrenadante

Para esta medición se utilizó el método potenciométrico basado en la comparación de la actividad de los iones H^+ frente a un electrodo de referencia. Dicho electrodo consiste en una membrana de vidrio neutro que contiene una solución de iones H^+ con una actividad determinada y que, al ser introducida en una solución de pH desconocido, desarrolla un potencial eléctrico proporcional a la diferencia de pH entre ambas soluciones. Requiere la previa calibración con soluciones tampón. El pH fue medido con un pH-metro Crison GLP 22 (Crison Instruments S.A., Barcelona, España) que fue calibrado diariamente con dos soluciones estándar elegidas según las características de la muestra de entre las de pH 4,01, pH 7,00 y pH 9,21.

Para las muestras de sobrenadantes, se procedió midiendo directamente el pH del mismo con el pH-metro, previamente calibrado, agitando antes de la lectura. Lavando el electrodo con agua purificada y secándolo después de cada prueba. En las muestras de suelo además de en el sobrenadante, se midió el pH del suelo en disolución con agua destilada en proporción 1:2,5. Para ello se pesaron 2,5 g de suelo tamizado en un vaso de precipitado, se añadió 6,25 ml de agua destilada (proporción 1:2,5), se agitó con varilla de vidrio durante 5 min y se dejó en reposo 30 minutos. A continuación, se midió en el pH-metro, previamente calibrado, agitando antes de la lectura.

3.5.4.- CE de la solución del suelo y del sobrenadante

La conductividad eléctrica, expresión de la concentración salina de la solución problema, se mide con el conductivímetro, que en esencia es un puente de “*Wheatstone*” en el que una de las resistencias corresponde a la solución problema, mientras que otra es variable y permite igualar los potenciales de forma que en el galvanómetro no pase corriente. El aparato utilizado

fue un conductivímetro Crison GLP 32 (Crison Instruments S.A., Barcelona, Spain) que fue calibrado diariamente con patrones de 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12,88 mS/cm dependiendo de los valores esperados en los diferentes tipos de muestras.

Para los sobrenadantes de las muestras, se midió directamente el pH del mismo con el pH-metro, previamente calibrado, agitando antes de la lectura, lavando con agua destilada y secando el electrodo después de cada medición. En las muestras de suelo, además de en el sobrenadante, se midió la CE del suelo en disolución con agua destilada en proporción 1:20. Se pesó 2,5 g de suelo tamizado (tierra fina) en un vaso de precipitado de 100 ml y al que se añadieron 50 ml de agua destilada. Posteriormente, se agitó durante 30 minutos, se filtró y se midió la conductividad eléctrica en el conductivímetro.

3.5.5.- Cromatografía iónica

Para la determinación de los iones presentes en la fracción soluble, se llevaron a cabo análisis mediante cromatografía iónica. La cromatografía iónica es un proceso que permite la separación de iones y de moléculas polares según su carga. Se basa en las propiedades de las resinas de intercambio de iones. Estas resinas permiten la fijación de los aniones o de los cationes presentes en la solución a analizar. El dispositivo está formado por una columna cromatográfica (resina de intercambio) por la cual circula un eluyente. La solución que hay que analizar es inyectada en cantidad pequeña y los iones contenidos en esta solución se fijan selectivamente sobre la columna. Los iones son progresivamente descolgados gracias al eluyente, con arreglo a los tamaños, carga y grado de hidratación. A la salida de la columna, los cationes y aniones se determinan por conductividad, los unos en un módulo y los otros en otro.

Los principales iones (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) se analizaron en una alícuota de 10 ml de la fracción del sobrenadante de cada muestra mediante el sistema de cromatografía iónica automatizado Metrohm 861 (Metrohm, Herisau, Suiza) capaz de determinar aniones, cationes o sustancias polares en rangos desde mg/l hasta $\mu\text{g}/\text{l}$. El sistema está equipado con detección de conductividad y un muestreador automático (Metrohm 838 Advanced Sample Processor) con una gradilla para 148 muestras y 3 posiciones de lavado. La separación de los aniones se llevó a cabo con una columna Metrosep a Supp 5-250 con un flujo de 0,7 ml / min de un carbonato / bicarbonato de eluyente (3,2 mM

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1,0 \text{ mM NaHCO}_3$). Los cationes se separaron en un Metrosep columna C 2-250 con una composición de eluyente de 4 mM + 0,75 mM de ácido dipicolínico ácido tartárico y un flujo de 1,0 ml / min. Las muestras se filtraron previamente en línea a través de filtros de membrana de acetato de celulosa de 0,2 μm de diámetro de poro.

Para calibrar el instrumento, se han utilizado dos soluciones multielementales estándar certificadas de cromatografía de iones, una para aniones y otra para cationes, adquiridas de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE.UU.). Con ellas se configuraron las curvas de calibración de cinco puntos. Todos los reactivos, las normas y los eluyentes se prepararon en agua de grado reactivo con una resistividad de 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ y concentraciones de carbono orgánico total de $\leq 10 \mu\text{g/l}$, obtenido a partir de un sistema / Milli-Q Elemento Elix 3 (Millipore, Billerica, MA, EE.UU.). Los límites de detección del método (LDM) se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito por USEPA en 40 CFR 136 (USEPA, 2002). Los límites de detección del método, rangos de concentración lineal y coeficientes de determinación (R^2) fueron desde 0,3 hasta 0,9 mg / L para aniones y desde 0,3 hasta 0,8 mg / L para cationes.

3.5.6.- ICP de masas

Para la medición de los niveles de cationes presentes en las muestras, tanto solubles como insolubles, se utilizó el análisis mediante espectrometría de masas. El ICP de espectrometría de masas (ICP-MS, *Inductively Couple Plasma – Mass Spectrometry*) es un método cualitativo y cuantitativo que asocia un espectrómetro de masas (MS) a una fuente emisora de iones de una antorcha de plasma mantenida por acoplamiento inductivo (ICP) con un generador electromagnético a alta frecuencia. Esta técnica está basada en la generación de un gas de iones a partir de los elementos contenidos en la muestra, y la separación posterior de los iones por su relación m/z . Un detector cuantifica el número de iones presentes para cada relación m/z . Esta técnica es muy útil en los elementos en geoquímica. Se utiliza particularmente para el análisis de elementos metálicos. ICP-MS se puede utilizar para determinar las concentraciones de más de 70 elementos a niveles de partes por billón o partes por millón en un solo análisis que requiere menos de 3 minutos después de la calibración. Además, se han desarrollado una amplia gama de técnicas para disolver muestras sólidas para el análisis sin prácticamente ninguna contaminación o pérdida.

Los elementos se analizaron en todos los extractos filtrados por ICP-MS. El modelo utilizado fue el Agilent Technologies 7500ce (Agilent Technologies, Santa Clara, CA USA) equipado con un automuestreador ASX-510 (Cetac Technologies Ins., Omaha, NE, USA). Los elementos analizados fueron, de menor a mayor peso atómico: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn y Pb. En cada tanda se incluyó un blanco de agua purificada (Tipo I, ASTM D1193-91). Los límites de detección ($\mu\text{g/l}$) para los principales elementos traza fueron: 0,17 para Ni, 0,20 para el Cu, 0,60, 0,50 para Mn, 0,60 para Zn, 0,04 para As, 0,03 para Cd, y 0,27 para Pb.

Figura 3.23. Equipo utilizado, espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente Agilent 7500ce

El análisis de las muestras por el ICP-MS puede estar dividido en cinco etapas:

- Introducción: la muestra es puesta en solución. Esta última es introducida en una cámara de vaporización gracias a un transportador automático de muestra acoplado a una bomba peristáltica.
- Nebulización: esta etapa consiste en transformar la solución precedente en aerosol líquido con la ayuda de argón gaseoso. El aerosol es enviado a una antorcha a plasma de argón a alta temperatura (entre 6000°C y 10000°C) con el fin de vaporizar, disociar, atomizar e ionizar a la inmensa mayoría de los elementos.
- Ionización: de los elementos de la muestra.

- Separación en masa: las lentes permiten eliminar las especies neutras y los fotones y reenfoca el haz de iones. Luego, la muestra es transmitida al espectrómetro de masa que detecta y determina la cantidad de los iones después de haberlos seleccionado con arreglo a su proporción masa / carga gracias al analizador
- Detección: se efectúa gracias a un multiplicador de electrones.

Las muestras se introdujeron en una cámara de pulverización de Scott usando un nebulizador concéntrico de vidrio MicroMist y luego en un tipo antorcha Fassel. Un sistema de reacción octopolo (SRO) se empleó a interferencias poliatómicas eliminados, como gas de colisión se utilizó helio. La temperatura de la muestra se fijó en 2 °C y la potencia de radiofrecuencia se fijó a 1500 W. El argón se utilizó como gas portador, a un caudal de 0,97 l / min. Se insertó la muestra y nebulizada con una bomba que funciona a 0,1 rotaciones por segundo (RPS). El gas argón utilizado fue de pureza espectral (> 99,998%). Las mediciones se compararon con las normas para calcular las concentraciones de metal. Una solución multielemental con Sc, Ga, Tl, y Rh se utilizó como patrón interno para corregir la deriva en una serie de ciclos. Las concentraciones de elementos en las muestras se determinaron por triplicado.

La precisión se determinó mediante la introducción de la misma cantidad de una muestra tres veces. Después de eso, la desviación estándar relativa se calculó (% RSD eran entre 0,034 y 25,857). Además, cada diez muestras se realizó un control de calidad, se analizó un estándar para comprobar si su concentración difiere más del 10% de su verdadero valor, en cuyo caso el instrumento fue calibrado. Todos estos criterios de aceptación fueron concordantes con el método de la EPA "Método 6020A" (USEPA, 2007a) y los procedimientos de fabricación (Wilbur, 2007). Los límites instrumentales de detección fueron (µg/l) 0,17 para Ni, 0,20 para el Cu, 0,60 para el Zn, 0,04 para As, 0,03 para el Cd, y 0,27 para el Pb.

3.5.7.- Digestión ácida e ICP MS

El contenido total (pseudo-total) de elementos traza en la fracción insoluble se determinó de acuerdo con el Método 3051A (USEPA, 2007b) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, mediante una digestión con ácido de microondas.

Los vasos de teflón fueron limpiados antes de cada ciclo (Figura 3.24), para lo cual se añadió a cada uno 6 ml de HNO_3 , siendo posteriormente introducidos en el digestor de microondas en un programa de limpieza. El tamaño de la muestra fue de un máximo de 0,2 g. La digestión se realizó añadiendo 4 ml de HNO_3 y 1.5 ml de HCl junto a una fracción de la muestra nunca superior a 200 mg. Luego se enrasó a 50 ml con agua desionizada, para ser posteriormente introducidas en el digestor utilizando el programa general que alcanza los 190°C durante 20 minutos. El líquido resultante fue filtrado con filtros de papel libre de cenizas de 7–11 μm diámetro de poro y decantado sobre matraces de 50 ml, previo a su paso a viales. Todo el material empleado fue limpiado utilizando una disolución de HNO_3 .

Figura 3.24. Vasos y digestor utilizados en la digestión ácida.

De forma previa al análisis de muestras reales, se preparó una muestra en blanco utilizando los mismos agentes y cantidades en cada lote. Para el control de la calidad de la medición, se ha realizado la medición de dos testigos normalizados:

- CRM020-050, metales en suelos (Ressources Technology Corporation, USA), y
- CRM036-050, elementos traza (Ressources Technology Corporation, USA).

Los elementos determinados fueron: Ca, K, Mg, Na, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba y Pb. La relación porcentual entre los valores medidos y los certificados de los dos testigos para los elementos se mantuvo entre el 80 y el 120 % en todos los casos.

Las muestras digeridas fueron sometidas al proceso ICP MS descrito anteriormente.

3.5.8.- Termogravimetría (TG-MS)

Para el análisis elemental de la fase precipitada se utilizó la espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda *wavelength dispersive X-ray fluorescence* (WDXRF). El método analítico y la configuración óptica del espectrómetro no permiten la medición directa de elementos con número atómico menor de 9. Por ello, previa a la WDXRF, se ha llevado a cabo el análisis termogravimétrico (TG-MS) o estudio de pérdida de masa por calcinación *loss of ignition* (LOI) de una muestra de cada localidad, para conocer la proporción de dióxido de carbono y humedad con vistas a realizar un correcto análisis semicuantitativo.

Previamente a someterse a estas técnicas semicuantitativas, las muestras se secaron a 60°C durante 24 h, para eliminar el agua libre, y posteriormente molidas a mano en un mortero de ágata para obtener un tamaño final de partícula menor de 10 μm . Concretamente, el estudio de pérdida de masa por calcinación *loss of ignition* (LOI) se llevó a cabo usando TGA “TGA/DSC 1 HT”. Para esta determinación, fue usado un analizador termogravimétrico (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Suiza) con un flujo de oxígeno atmosférico (50 ml/min). Se programó un incremento de temperatura desde 30 a 1100 °C a 10 K/min.

Figura 3.25. Analizador termogravimétrico utilizado (Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Switzerland).

Para la interpretación de los resultados, se fijaron 4 etapas:

- 1ª etapa. Desde 30 °C a 180 °C relacionada con la pérdida de agua.
- 2ª etapa. Entre 180 °C y 375 °C, corresponde a la calcinación de carbono orgánico.
- 3ª etapa. Desde 375 °C hasta 900 °C, relacionada con la pérdida de CO₂ inorgánico.
- 4ª etapa. Entre los 900 °C y los 1100 °C corresponde a la presencia de SO₃.

En la Figura 3.26 se presentan como ejemplo, los resultados gráficos de la termogravimetría de una muestra. En ella se aprecian las diferentes etapas del proceso.

Figura 3.26. Ejemplo de presentación de los resultados de TG-MS con el software Star SW10.00. Se trata de la muestra L6 MAM 13, muestra de transporte horizontal de la estación de Portmán de primavera de 2013. La curva superior representa la pérdida de masa (curva TG). La curva inferior es su derivada (curva DTG).

Para ser precisos, en la determinación de azufre por TG-MS habría que haber alcanzado una temperatura final de 1400 °C. No obstante, esto no ha sido necesario ya que este elemento fue determinado posteriormente gracias a la WDXRF. Todas las muestras de TG-MS fueron corregidas mediante la utilización de un blanco, consistente en un crisol sin tapa de alúmina de 70 µl.

3.5.9.- Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF)

Para la determinación de la concentración de los elementos mayoritarios presentes en las muestras sólidas, o fracción insoluble, se ha seguido la técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda (WDXRF). El instrumento de dispersión de longitud de onda utilizado fue un espectrómetro secuencial. Esta máquina escanea la radiación emitida por la muestra cambiando el ángulo secuencialmente. Para diferentes longitudes de onda deben ser utilizados diferentes cristales analizadores para cumplir con la ecuación de Bragg. Un conjunto de 5 cristales con diferentes distancias reticulares “d” está montado y se puede cambiar de forma automática. Cada combinación de kV, mA, filtro, colimador, cristal, y el detector determina cada línea analítica. La gran ventaja de la espectrometría WDXRF es su excelente resolución de longitud de onda en energía, especialmente en la región de baja energía, y la alta tasa de recuento (106 cps elemento por línea) en funcionamiento.

Para la WDXRF, como las muestras tenían una cantidad de material muy variable, se decidió procesarlas como polvo utilizando portamuestras de polietileno de alta densidad con membrana de polipropileno de 4,0 μm . Dicha membrana contiene una cantidad variable de impurezas (Ca, P, Fe, Zn, Cu, Zr, Ti, Al), por ello se realizó un blanco.

Las muestras se analizaron utilizando un espectrómetro comercial (Bruker S4 Pioneer), equipado con un tubo de emisión de rayos X con anticátodo de Rodio (20–60 kV, 5–150 mA, y 4 kW máximo), cinco cristales analizadores (LiF200, LiF220, Ge, PET y XS-55), un contador proporcional sellado para la determinación de elementos ligeros y contador de centelleo para elementos pesados. La energía de resolución y la eficiencia para cada línea fue determinada por el colimador de apertura y el analizador de cristal usados.

Los análisis se realizaron en modo He, permitiendo la detección de elementos de $Z > 10$ (González-Fernández *et al.*, 2010). El espectro se evaluó por el método de parámetros fundamentales, usando el software SPECTRAplus ligado al equipo (específicamente EVA 1.7, un paquete comercial de Bruker-AXS y Socabim (Bruker AXS GmbH, 2006). Debido a la falta de materiales de referencia para concentraciones de metal similares a los suelos de este estudio, se utilizó un método semicuantitativo, como el descrito por Rousseau (2001).

Como ejemplo de la representación gráfica del análisis de los datos de WDXRF, se presenta la figura 3.26 y la tabla 3.9, correspondientes a la línea analítica del Zn en una muestra, en donde se aprecia una serie con dos líneas.

Figura 3.27. Ejemplo de representación gráfica del valor de Zn en una muestra analizada por WDXRF.

Name	Position (°)	Peak (kcps)	Background. (kcps)	Lower Limit of Detection
Zn KA1-HR-Min	41,812	6,966	3,231	15 ppm

Tabla 3.9: Ejemplo de los valores utilizados en la medición del valor de Zn en una muestra mediante WDXRF: ángulo de Bragg, el valor de la señal en kilocuentas por segundo, el valor de fondo y la estimación del límite de detección en la determinación.

Figura 3.28. Espectrómetro utilizado, Bruker S4 Pioneer.

3.5.10.- Difracción de Rayos X (DRX)

Para la determinación de la presencia de las fases minerales (mineralogía) mayoritarias presentes en las muestras sólidas, o fracción insoluble, se ha seguido la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica semicuantitativa no destructiva utilizada para identificar las fases minerales que componen una muestra. Los patrones de difracción de rayos X son la huella digital de todas las sustancias cristalinas. La técnica es una herramienta rápida y potente para la identificación de todos los compuestos cristalinos, y es especialmente valiosa en la presencia de polimorfos o compuestos cuasi isoquímicos, donde no se pueden aplicar las técnicas químicas. También es muy útil por su carácter no destructivo cuando, como es el caso, la cantidad de muestra es muy reducida. El tiempo de recopilación de datos de un patrón de difracción de polvo de resolución media para fines de identificación es típicamente de 20–30 minutos.

Figura 3.29. Muestras de polvo sobre los soportes plásticos durante la medición en el Bruker D8 Advance.

El instrumento utilizado fue un Bruker D8 Advance en modo θ - θ (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) con radiación $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA y un detector 1-dimensional con una ventana de 2° . Las ópticas primarias consistieron en una rendija 2° Soller, una rendija incidente de 1 mm, y un accesorio para limitar la dispersión de aire, responsable del ruido de fondo a ángulos bajos. La óptica secundaria incluyó una rendija antidispersión de 3 mm, un filtro de Ni y una rendija Soller de $2,5^\circ$. Los tamaños de muestra fueron muy dispares dada la diferencia entre

la fracción precipitada de una y otra muestra, llegando a valores en el caso de la deposición atmosférica inferiores a 1 mg. Las muestras se escanearon de 5 a 70° en 2 θ , con intervalos de 0,05° paso a paso, 1 s por paso, y una rotación rápida de 30 rpm. Las muestras de polvo fueron montadas en portamuestras de retrocarga (Figura 3.27). Fueron evaluadas con DIFFRAC.EVA versión 3.0 (un paquete comercial Bruker AXS, 2012) y la base de datos de difracción de polvo archivos PDF4 + (ICDD, 2013).

La identificación de las incógnitas en una muestra compuesta por unas pocas fases es un procedimiento automático en el que gracias a un software avanzado se comparan los picos de difracción de Bragg en el patrón observado con el patrón de difracción de polvo de todas las sustancias cristalinas conocidas en el archivo de difracción de polvo.

No obstante, al tener las muestras analizadas un gran número de fases, no se ha podido ejecutar este procedimiento automático debido a la superposición de los picos de Bragg relacionados con las diferentes fases. Aprovechando el conocimiento previo de las composiciones elementales, gracias a los valores ya conocidos por termogravimetría y fluorescencia de rayos X, se ha optado por la búsqueda en subconjuntos de las fases de la base de datos que contuvieran elementos químicos predefinidos. La búsqueda por subconjuntos puede ser más provechosa que la búsqueda realizada en toda la base de datos, aunque requiere un conocimiento previo de la información sobre la muestra (Artioli, 2000). Como se explicará en el capítulo de resultados y discusión, las fases identificadas han sido asignadas a grupos minerales (carbonatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, filosilicatos, tectosilicatos, haluros simples y sulfuros) siguiendo la clasificación basada en la de Strunz (Strunz y Nickel, 2001).

3.6.- Cálculos de conversión de los resultados experimentales

Los botes con las muestras se pesaron antes de empezar la centrifugación para determinar la cantidad de partículas recolectadas. Se llevaron a cabo una serie de cálculos con el fin de determinar la concentración en elementos en ng/m² al día o en μ g/m² al día. Los resultados obtenidos en estos cálculos se presentan en las tablas anexas. Las fórmulas utilizadas para realizar los cálculos fueron las siguientes.

- ✓ Calcular el área del embudo del colector de deposición atmosférica mediante la siguiente fórmula:

$$A_D = \pi \times R^2$$

R: radio del embudo expresado en m, en nuestro caso 157 mm <> 0,157 m.

$$A_D = 0,078 \text{ m}^2$$

- ✓ Cálculo del área de la apertura de la trampa de transporte horizontal. Como se instalaron 3 trampas en cada localidad y los análisis se realizaron del conjunto de esas tres trampas, el valor para los cálculos será:

$$A_T = (L \times I \times n) \times N = (0,33\text{m} \times 0,10\text{m}) \times 2 \times 3 = 0,198 \text{ m}^2$$

L: Lado mayor de cada apertura (0,33 m)

I: Lado menor de cada apertura (0,10 m)

n: Número de aperturas por trampa (2)

N: Número de trampas en cada localidad (3)

- ✓ Para determinar el residuo insoluble total (RIT) de la muestra, la formula es la siguiente:

$$\text{RIT} = P_F - P_I$$

RIT: Residuo insoluble total (mg)

P_I: Peso del bote inicial (mg)

P_F: Peso del bote con muestra (mg)

- ✓ Para determinar el residuo soluble total (RST) de la muestra, se aplicó la fórmula siguiente:

$$\text{RST} = (C_F - C_I) \times \frac{V_T}{V_A}$$

Donde:

RST: Residuo soluble total (mg)

C_I: Tara de la cápsula (mg)

C_F: Peso de la cápsula más la muestra (mg)

V_T: Volumen total del líquido (ml)

V_A: Volumen de la alícuota tomada para evaporar (ml)

- ✓ La concentración de partículas sedimentables CPS se obtiene con la siguiente fórmula:

$$CPS = RST + RIT$$

Para expresar los valores de RST, RIT y CPS como mg/ día m², se habrá de dividir los resultados expresados en mg entre el área y el número de días de cada muestreo. Por ejemplo:

$$CPS \left(\frac{mg}{día\ m^2} \right) = \frac{CPS\ (mg)}{d\ (días) \times A(m^2)}$$

- ✓ La concentración elemental y molecular se obtiene de un modo similar:

Las concentraciones en la fase soluble en agua obtenidas por CI e ICP vienen expresadas en ppm o en ppb. Si este valor se multiplica por el volumen de la muestra analizada en ml se obtiene respectivamente el valor total en µg o ng. Este volumen es el de la muestra analizada, es decir, el recolectado más el agua destilada. Dividiendo entre los días del periodo de muestreo y el área de la superficie, se realiza la conversión respectivamente a (µg/ día m²) y (ng/ día m²):

$$[Me] \left(\frac{\mu g}{día\ m^2} \right) = \frac{[Me](ppm) \times V(ml)}{d\ (días) \times A(m^2)}$$

$$[Me] \left(\frac{ng}{día\ m^2} \right) = \frac{[Me](ppb) \times V(ml)}{d\ (días) \times A(m^2)}$$

Las concentraciones elementales de la fracción precipitada fueron calculadas mediante FRX. Los resultados de este análisis semicuantitativo se expresaron en % sobre el RIT (precipitado). La transformación se realizó según la siguiente fórmula

$$[Me] \left(\frac{\mu g}{día\ m^2} \right) = RIT \left(\frac{mg}{m^2\ día} \right) \times [Me](\%) \times 0,1$$

3.7.- Análisis estadísticos

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el software IBM SPSS Statistics (v.22, SPSS, IBM Company, Chicago, IL, EE.UU).

Para verificar la condición de normalidad de los datos se utilizó la prueba de Shapiro-Wilk para los grupos de menos de 50 datos y la prueba de Kolmogorov- Smirnov para los grupos de 50 o más de 50. Se estableció un nivel de confianza de 0,05, por lo que la condición de normalidad se asumió para un p-valor mayor de 0,05. Igualmente, se acordó utilizar el coeficiente de correlación bivariada de Pearson en los grupos en que hubiera distribución normal, pero esta premisa no se cumplió en ningún caso para los parámetros considerados. Por lo tanto, como en todos los casos se encontró distribución no normal, se utilizó el coeficiente de correlación bivariada de Spearman para explorar la dependencia estadística entre las clasificaciones de dos variables, asumiéndose como significativa en el nivel de 0,05.

En los parámetros cuyos datos presentaron la condición de normalidad, se realizó la prueba de Levene para reconocer si se cumplía la condición de homogeneidad de varianzas, estableciéndose el criterio de p-valor mayor de 0,05, en caso positivo, llevándose a cabo el test ANOVA de un factor. Se trata de un análisis de la varianza mediante el que se contrasta la hipótesis de que las muestras proceden de poblaciones con igual media. Posteriormente se aplicó el test post hoc de Tukey para comparar las medias, estableciendo así grupos de poblaciones con comportamiento homogéneo. El nivel de significancia asumido fue en todos los casos de 0,05.

Para los parámetros cuyos datos no presentaron las condiciones anteriormente señaladas, se realizó un análisis estadístico de un solo caso con pruebas no paramétricas de Kruskal Wallis (pb 0,05) para evaluar las diferencias en las medianas de las poblaciones de diferentes estaciones de muestreo y entre períodos de muestreo diferentes. Se analizaron los grupos múltiples utilizando el análisis de varianza unidireccional (ANOVA), con la corrección de Bonferroni para ajustar los niveles de significación para las comparaciones múltiples donde sea apropiado ($p = \text{nivel de significación de } \alpha / m$, donde es el número de hipótesis con un deseado $\alpha = 0,05$). El ANOVA general fue significativo en el nivel a $\alpha' = 0,025$ ($\alpha = 0,05$ corregido para dos ANOVAs).

Paralelamente, se utilizó el análisis de componentes principales (PCA). Ésta es una técnica de análisis estadístico multivariante de simplificación o reducción de la dimensión que se aplica cuando se dispone de un conjunto elevado de variables con datos cuantitativos y se persigue obtener un menor número de variables, mediante la combinación lineal de las primitivas, reduciendo así la dimensionalidad de la tabla de datos, que se denominan componentes principales o factores, cuya posterior interpretación permitirá un análisis más simple del problema estudiado (Pérez López, 2004). Se utilizó la rotación varimax, que tiene la propiedad de que los factores siguen siendo incorrelados. Esta técnica ha sido ampliamente usada en geoquímica (Lawrence & Upchurch, 1982; Dudka, 1992; Reimann *et al.*, 2002; Sundaray *et al.*, 2011).

Todos estos análisis (correlación, homogeneidad de grupos y PCA) se realizaron en primer lugar para los grupos de muestras de los tres tipos estudiados (deposición atmosférica, transporte horizontal y suelo superficial) y en segundo lugar dentro de cada uno de estos grupos para los grupos formados por muestras de la misma localización y del mismo muestreo estacional. Se pretende de esta forma reconocer diferencias entre los comportamientos de los parámetros estudiados en función del tipo de muestra, de la localización y del periodo de muestreo.

3.8.- Análisis espacial

Finalmente, se realizaron cálculos geoestadísticos y se incluyeron gráficos de semivariogramas empíricos y modelos matemáticos teóricos de variogramas. Se consideraron los siguientes parámetros geoestadísticos: “*nugget*”, varianza del umbral, rango de influencia, etc. El porcentaje de varianza total (umbral), presente como varianza aleatoria, se ha medido con el objetivo de clasificar la dependencia espacial de la deposición de elementos a granel y trazas (Piotrowska *et al.*, 2011). Se utilizó el método de *kriging* punto propuesto por Davis y Sampson (1986) y los cálculos se realizaron utilizando ArcGis 9.3 (ESRI Co.). Los mapas que ilustran la varianza espacial de parámetros determinados se dibujaron sobre la base de semivariogramas. Esta metodología fue usada para la elaboración de los mapas de distribución de deposición total y de deposición de los elementos traza.

3.9.- Bibliografía

AENOR, 2002. *Norma española. UNE 77031. Calidad del agua. Determinación de los sólidos disueltos*. Asociación Española de Normalización y Certificación.

Alfaro, S.C. (1997). *Simulation Experimentale et Modelisation de la production d'aerosol mineral par erosion Eolienne. Ph.D. Thesis (Unpublished), Université Paris 12 Val-De-Marne, France: 176 p.*

Alfaro, S.C. (1997). *Simulation Experimentale et Modelisation de la production d'aerosol mineral par erosion Eolienne. Ph.D. Thesis (Unpublished), Université Paris 12 Val-De-Marne, France: 176 p.*

Alonso Bilbao, I. Sánchez Pérez, I., Rodríguez, I. Pejenaute Alemán, I., Hernández Calvento, L., Menéndez González, I., Hernández Cordero, A., & Pérez-Chacón, E. (2007). *Aeolian dynamic changes due to the obstacle generated by Traganum moquinii. En: Abstracts de Congreso. Conference on Management and Restoration of Coastal Dunes ICCD 2007, Santander, pp. 11-18.*

Álvarez-Rogel, J., Aparicio, M. J. R., Iniesta, M. D., & Lozano, R. A. (2004). *Metals in soils and above-ground biomass of plants from a salt marsh polluted by mine wastes in the coast of the Mar Menor Lagoon, SE Spain. Fresenius Environmental Bulletin, 13(3), 274-278.*

Artioli, G., 2000. *Inorganic compounds and minerals studied using X-ray diffraction. In: encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, Lindon J.C., Tranter G.E., Holmes J.L. eds., 2, 924-933. Academic Press, London.*

Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D. R., & Colin, J. L. (2003). *Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. Science of the Total Environment, 308(1), 247-256.*

BOE (1976a). *Normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera. Boletín Oficial del Estado, 5 de noviembre de 1976, núm. 266, pp. 21822 -21832.*

BOE (1976b). *Orden por la que se establecen las normas técnicas para el análisis y valoración de los contaminantes de naturaleza química presentes en la atmósfera*. Boletín Oficial del Estado, Madrid, p. 11.

Bruker AXS GmbH. DIFFRACalys EVA. (2006). Bruker AxS GmbH, Karlsruhe, Germany.

CARM, 2009. Ortofoto del vuelo 2009 Región de Murcia tomada del servidor http://cartomur.imida.es/SgdWms/SgdWms_cartomur.dll/WMS? © 2009–2014. IDERM. Infraestructura de Datos Espaciales de la Región de Murcia

Conesa, H. M., & Jiménez-Cárceles, F. J. (2007). The Mar Menor lagoon (SE Spain): a singular natural ecosystem threatened by human activities. *Marine pollution bulletin*, 54(7), 839-849.

Davis, J. C., & Sampson, R. J. (1986). *Statistics and data analysis in geology* (Vol. 646). New York et al.: Wiley.

Dudka, S. (1992). Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *Science of the total environment*, 121, 39-52.

García, G., & Muñoz-Vera, A. (2015). Characterization and evolution of the sediments of a Mediterranean coastal lagoon located next to a former mining area. *Marine pollution bulletin*, 100(1), 249-263.

Gómez Ros .J M., García. G., & Peñas. J.M. (2013). Assessment of restauration success of former metal mining areas after 30 years in a highly polluted Mediterranean mining area: Cartagena-La Union. *Ecological Engineering*, 57: 393-402.

González-Fernández, O., Jurado-Roldán, A.M., Queralt, I. (2010). Geochemical and mineralogical features of overbank and streamsediments of the Beal wadi (Cartagena-La Unión mining district, SE Spain): Relation to former lead-zinc mining activities and its environmental risk. *Water Air and Soil Pollution* 215 (1-4), 55-65.

ICDD, 2013, International Centre for Diffraction Data –PDF4+ Relational Powder Diffraction File, Newton Square, PA USA.

IMIDA (2014). [consulta 5-04-2014]. Disponible en:
<http://siam.imida.es/apex/f?p=101:46:3449694416343758>.

Iversen, J. D., & White, B. R. (1982). Saltation threshold on earth, mars and venus. *Sedimentology*, 29(1), 111-119.

Lawrence, F. W., & Upchurch, S. B. (1982). Identification of recharge areas using geochemical factor analysis. *Ground Water*, 20(6), 680-687.

Leatherman, S.P. (1978). A new aeolian sand trap design. *Sedimentology* 25, 303–306.

Parente Maia, L. (1998). Procesos costeros y balance sedimentario a lo largo de fortaleza (NE-Brasil): Implicaciones para una gestión adecuada de la zona litoral. *Universitat de Barcelona Facultat de Geologia Departament d'Estratigrafia i Paleontologia Tesis Doctoral*, pp 269.

Pérez López, C. (2004). Técnicas de análisis multivariante de datos. *Aplicaciones con SPSS, Madrid, Universidad Complutense de Madrid*.

Pérez, N., Querol, X., Orío, A., Reina, A., & Pallarés, M. (Coord) (2014) *Episodios naturales de partículas 2013*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 198 pp.

Pey, J., Querol, X., Jiménez, S., Moral, A., Pallarés, M., & González Ortiz, A. (Coord) (2012) *Episodios naturales de partículas 2011*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 216 pp.

Pey, J., Querol, X., Jiménez, S., Moral, A., Pallarés, M., & González Ortiz, A. (Coord) (2013) *Episodios naturales de partículas 2012*. CSIC, AEMet, CIEMAT Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, 216 pp.

Piotrowska, A., Długosz, J., Namysłowska-Wilczyńska, B., & Zamorski, R. (2011). Field-scale variability of topsoil dehydrogenase and cellulase activities as affected by variability of some physico-chemical properties. *Biology and Fertility of Soils*, 47(1), 101-109.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Escudero, M., Castillo, S., González Ortiz, A., Pallarés, M., Jiménez, S., Cristóbal, A., Ferreira, F., Marques, F., Monjardino, J., Cuevas, E., Alonso, S., Artiñano, B., Salvador, P., & de la Rosa J. (2010) *Procedimiento para la identificación de episodios naturales de PM₁₀ y PM_{2,5}, y la demostración de causa en lo referente a las superaciones del valor límite diario de pm₁₀*. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino – España S.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial (Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, DGCEA) Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional – Portugal Agência Portuguesa do Ambiente, 40 pp.

Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2002). Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, 17(3), 185-206.

Rousseau, R.M. (2001). Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *Rigaku Journal* 18 (2). 33-47.

Shao, Y., Raupach, M.R., and Findlater, P.A. 1993. The effect of saltation bombardment on the entrainment of dust by wind. *Journal of Geophysical Research* 98(D7): 12719–12726.

Soriano, A., Pallarés, S., Pardo, F., Vicente, A. B., Sanfeliu, T., & Bech, J. (2012). Deposition of heavy metals from particulate settleable matter in soils of an industrialised area. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 36-44.

Strunz, H., & Nickel, E. H. (2001). *Strunz mineralogical tables*. E SchweizerbartÖsche Buchverhandlung, Stuttgart.

Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., & Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—a case study: Mahanadi basin, India. *Journal of hazardous materials*, 186(2), 1837-1846.

Thornthwaite, C. W., & Mather, J. R. (1957). Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publications in Climatology Laboratory of Climatolgy, Drexel Institute of Technology, Centerton, New Jersey* 10(3), 185-311.

USEPA (2002). *Title 40: Protection of Environment. Part 136—Guidelines Establishing Test Procedures For The Analysis Of Pollutants*. United States Environmental Protection Agency. https://www3.epa.gov/region6/water/npdes/wet/wet_methods_manuals/w29072.pdf.

USEPA, 2007a. Método 6020A. US Environmental Protection Agency.

USEPA, (2007b). In: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils (Method 3051A), in: (SW-846), E.T.M.O.-I. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>.

Wilbur, S. (2007). Rapid Analysis of High-matrix Environmental Samples Using the ilent 7500cx ICP-MS. *Agilent Technologies, Inc., Bellevue, WA, USA*

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.- Resultados y discusión

4.1.- Caracterización de los distintos tipos de muestras y comparación entre ellos

4.1.1.- Introducción

Se ha procedido a caracterizar y comparar los distintos tipos de muestras (deposición atmosférica, transporte horizontal, suelos superficiales y, en algunos casos, deposición sahariana) para establecer las diferencias existentes entre ellas en relación a los parámetros estudiados. Todo ello se ha llevado a cabo sobre dos fracciones bien diferenciadas:

- Fracción soluble (residuo soluble total o RST): caracterización geoquímica.
- Fracción insoluble (residuo insoluble total o RIT): tamaño de partícula, mineralogía y caracterización geoquímica (pseudo-total por digestión ácida con Agua Regia y total por FRX-WDXRF-).

4.1.2.- Flujos de deposición y de transporte horizontal

En este apartado se presentan los datos correspondientes a los flujos de deposición y de transporte horizontal tanto en valores totales como en aquellos correspondientes a cada una de las dos fracciones que se han considerado para estos materiales, es decir, la fracción soluble y la fracción insoluble. Estos valores son expresados en $\text{mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$.

Para el conjunto de todas las muestras estudiadas (Tabla 4.1), se ha comprobado que el valor promedio de la deposición atmosférica total ha sido de $118,58 \text{ mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, cantidad de la que un 56,30% se correspondía con la fracción soluble. Por su parte, en el transporte horizontal, en donde se ha observado una mayor variabilidad del volumen de muestra recogido en cada estación de muestreo, el promedio del flujo de material aerotransportado ha sido de $411,40 \text{ mg m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, cantidad de la cual un 14,46% se debe a la fracción soluble.

Al tratarse de dos procesos distintos –el primero es una transmisión de materia de la troposfera a la pedosfera, mientras que el segundo es el flujo de transporte eólico horizontal a unos 1m de altura-, que además son valorados a partir de procesos de medición totalmente diferentes y poco comparables, y al incidir sobre planos distintos –el primero horizontal y el

segundo vertical- no se ha juzgado oportuno realizar la comparación de las cantidades recogidas en uno y otro. Sin embargo, sí que se ha considerado de interés comparar el porcentaje de fracción soluble.

A este respecto, el test de Kruskal-Wallis ha detectado la existencia de diferencias significativas entre los valores de los distintos grupos. Así, al aplicar un análisis post hoc de Bonferroni a estas muestras, se ha podido determinar que estas diferencias se han dado entre los tres grupos de muestras considerados, siendo las de suelos superficiales los que presentan un menor porcentaje de fracción soluble, mientras que las de deposición atmosférica han resultado ser las que más porcentaje de materiales solubles contienen. Esto corroboraría lo indicado por diversos autores (Macleod *et al.*, 2011; Seinfeld & Pandis, 2012), referido a que las fracciones de menor tamaño, como las solubles que por lo general son polares, son fácilmente transportables por la atmósfera a largas distancias y su velocidad de deposición es muy inferior a la de las fracciones de mayor tamaño. Por este motivo, es comprensible que la fracción soluble sea mayor en los materiales recogidos en deposición atmosférica que en los materiales procedentes de las trampas de sedimentos y, sobre todo, que en las muestras de los suelos superficiales (Tabla 4.1)

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Flujo fracción soluble (mg m ⁻² día ⁻¹)	-	29,04 ± 6,01	64,90 ± 4,72	ND
Flujo fracción insoluble (mg m ⁻² día ⁻¹)	-	382,36 ± 84,29	53,67 ± 5,12	ND
Flujo total (mg m ⁻² día ⁻¹)	-	411,40 ± 83,59	118,58 ± 8,37	ND
Fracción soluble/ fracción total (%) **	1,65 ± 0,56 (a)	14,46 ± 2,50 (b)	56,30 ± 1,82 (c)	14,8

Tabla 4.1. Flujos de deposición, transporte y porcentaje de fracción soluble sobre el total en los diferentes tipos de muestras (deposición atmosférica y sahariana, transporte horizontal y suelos superficiales). Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. *Datos que no cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni. ** Datos que cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con ANOVA y post hoc de Tukey.

4.1.3- Tamaño de partícula

4.1.3.1.- Clasificaciones consideradas

Para el estudio de la granulometría de las muestras los valores se expresaron como % del residuo insoluble total o RIT. Los valores límite de los intervalos de tamaño de partícula considerados durante la medición fueron: 1 μm , 2 μm , 2,5 μm , 5 μm , 10 μm , 50 μm , 100 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm y 2000 μm . A partir de estos valores se han establecido tres clasificaciones distintas en función de la consideración que se le dé al material que, recordemos, en la deposición atmosférica está en una fase de intercambio entre dos esferas (la atmósfera y la geosfera) (Fig. 4.1):

- Consideradas según el tipo de transporte eólico esperado según los estudios clásicos de este campo.
- Consideradas como material particulado atmosférico, según su peligrosidad para la población.
- Consideradas como suelo, según la clasificación de texturas de los suelos de la USDA.

Figura 4.1. Representación comparativa en escala logarítmica de los diferentes intervalos considerados en el estudio del tamaño de partícula. Regleta superior, considerando el material como sedimento, en relación al tipo de transporte eólico esperado según Bagnold (1941). Regleta intermedia, considerando al material como particulado, en relación a la afección que ejerce sobre la salud humana según USEPA (2002). Regleta inferior, considerando al material como edáfico, según clasificación textural USDA (USDA, 1987).

4.1.3.2.- Resultados y discusión

Los resultados para cada una de las tres clasificaciones utilizadas se presentan en la Tabla 4.2. No se ha analizado el tamaño de partícula de la muestra de deposición de los días de intrusión sahariana, por lo que este tipo de muestras no se incluirá en este apartado.

Clasificación	Fracción	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=79)
Tipo de transporte	Suspensión 0-100µm (%) *	96,23 ± 1,03 (b)	74,14 ± 2,13 (a)	75,11 ± 2,05 (a)
	Saltación 100µm-500µm (%) *	2,98 ± 0,87 (a)	21,24 ± 1,60 (b)	16,43 ± 1,15 (b)
	Arrastre 500µm-2mm (%) *	0,55 ± 0,26 (a)	4,57 ± 0,92 (b)	8,28 ± 1,11 (b)
Material particulado atmosférico	0-2,5 µm (%) *	29,35 ± 2,54 (b)	7,47 ± 0,54 (a)	7,47 ± 0,36 (a)
	2,5 µm-10 µm (%) *	38,88 ± 1,71 (b)	14,78 ± 0,98 (a)	16,57 ± 0,74 (a)
	10 µm-2 mm (%) *	31,65 ± 3,56 (a)	77,45 ± 1,51 (b)	75,95 ± 1,07 (b)
Textura USDA	Arcilla (%) *	25,19 ± 1,96 (b)	6,08 ± 0,42 (a)	5,96 ± 0,28 (a)
	Limo (%) **	68,20 ± 1,86 (b)	49,98 ± 2,12 (a)	56,96 ± 1,89 (a)
	Arena (%) *	6,63 ± 1,65 (a)	43,92 ± 2,46 (b)	37,05 ± 2,10 (b)

Tabla 4.2: Fracciones de tamaño de partícula según las distintas clasificaciones. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. *Datos que no cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni. ** Datos que cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con ANOVA y post hoc de Tukey.

Al comparar el número de muestras que se corresponde con cada uno de los tipos texturales según la clasificación de la USDA (Tabla 4.3), se observa que la textura más abundante en las muestras de los tres tipos es la franco-limosa. También se observa que en las muestras de suelos superficiales aparecen representadas algunas texturas con importante contribución de partículas arcillosas que no aparecen ni en las muestras de deposición ni en las de transporte horizontal. Por el contrario, las texturas con mayor porcentaje de arenas están ausentes en las muestras de suelo y son abundantes tanto en las de deposición atmosférica como en las de transporte horizontal, se trata casi exclusivamente de arenas finas. Tal y como se explicó en el primer capítulo de la presente memoria, en las partículas menores de 20 µm dominan las fuerzas de cohesión atribuidas a cargas electrostáticas y a películas de humedad (Shao *et al.*, 1993). Esto explicaría la prevalencia de arenas en las muestras de transporte

horizontal. Este resultado concordaría con lo descrito por Van Pelt y Zobeck (2007) que concluyeron que la fracción entre 53 y 74 μm era un sustituto razonablemente bueno de la fracción de polvo fugitivo en una zona de cultivo. Sin embargo, Sankey *et al.* (2012) analizaron suelos y sedimentos de zonas en las que había ocurrido un incendio y zonas en las que no, concluyendo que las muestras de sedimentos eólicos contenían relativamente un mayor porcentaje de fracción fina ($<106 \mu\text{m}$) que las muestras de los suelos, algo que no ocurre con los datos del presente estudio para la fracción $<100 \mu\text{m}$.

Por otro lado, el resultado de las muestras de deposición no se corresponde con lo recogido por otros autores. Por ejemplo, Zhang *et al.* (2001) analizaron el tamaño de partícula en muestras de deposición seca estableciendo que el contenido de partículas de tamaño menor de 9 μm estaba entre el 91,7 y 98,1% del total de la muestra, lo cual podría indicar que en las muestras estudiadas aparece un mayor enriquecimiento en fracciones minerales gruesas de los materiales de deposición en comparación con otras zonas sin influencia minera. Por lo tanto, la cantidad de muestras de textura gruesa, arenosa o limo-arenosa que aparecen entre las muestras de deposición atmosférica recogidas en este estudio contrasta con lo recogido por otros autores en otras zonas del mundo (Cao *et al.*, 2011).

	Suelo superficial (n= 20)	Transporte horizontal (n= 49)	Deposición atmosférica (n= 80)
Arcillo-Limoso	1	0	0
Franco-Arcillo-Limoso	6	0	0
Limo	2	1	6
Franco-Limoso	11	24	48
Franco	0	0	2
Franco-Arenoso	0	23	18
Arenoso-Franco	0	1	3
Arenoso	0	0	2

Tabla 4.3: Número de muestras en cada tipo según la clasificación de suelos de la USDA.

Esta diferenciación se puede observar gráficamente en los diagramas triangulares de textura del USDA (Figuras 4.2 a 4.4). También resulta llamativo que las muestras de suelo, además de ser las que presentan menor proporción de las fracciones más gruesas, sean las que presentan más homogeneidad en su textura y no las de deposición o las de transporte horizontal, a pesar de que éstas últimas proceden de un material seleccionado por la acción del viento.

Por su parte, al comparar los valores de los tres tipos de muestras conforme a los tres tipos de clasificación del tamaño de partícula considerado, se aprecia de nuevo la prevalencia de las fracciones finas en las muestras de suelo en relación a las muestras de los otros dos tipos.

Figura 4.2. Diagrama triangular de texturas USDA para muestras de suelos superficiales.

4.1.4.- Mineralogía.

4.1.4.1.- División en categorías minerales

La búsqueda de las fases minerales presentes en las muestras se ha llevado a cabo mediante el software DIFFRAC.EVA (V 3.0, un paquete comercial Bruker AXS, 2012) y la base de datos de difracción de polvo archivos PDF4+ (The International Centre for Diffraction Data, 2013). Algunas de las fases identificadas inicialmente aparecían como diferentes especies muy próximas entre sí, por lo que se asignaron como una sola. Así, por ejemplo, a pesar de que en principio se asignaron diversos tipos de calcitas, se optó por considerar todas ellas como una sola especie mineral. Lo mismo ocurrió con las dolomitas y las faujasitas. De este modo, finalmente se consideraron un total de 38 minerales diferentes en el conjunto de todas las muestras recogidas. No todas estas fases aparecen en cada uno de los tres tipos de muestras (deposición, transporte horizontal y suelos superficiales). Dada la dificultad de diferenciar mediante el software entre algunos minerales y para reducir el número de parámetros a considerar, todas estas fases han sido agrupadas por categorías siguiendo una clasificación basada en la de Strunz (Strunz y Nickel, 2001). En todo caso, al tratarse de una técnica semicuantitativa, se prestará mayor atención a la presencia o ausencia de estas categorías minerales, que a la cantidad registrada. Las categorías en las que se han distinguido las fases minerales identificadas han sido las siguientes: carbonatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, filosilicatos, tectosilicatos, haluros simples y sulfuros. Todo ello se muestra en la tabla 4.4.

Es llamativa la presencia de arcanita, mirabilita, basanita. Se trata de sulfatos de K, Na, Ca que no están descritos en la zona, y tal vez se trate de otros sulfatos que sí son característicos de la zona, como son la jarosita, natrojarosita, alunita y natroalunita. Tampoco han sido descritos en la zona los silicatos cálcicos hidratados del grupo de las zeolitas: Laumontita, faujasita, chabazita. Las zeolitas son minerales característicos de los terrenos basálticos, y resulta sorprendente su presencia aquí. Sería recomendable en futuras investigaciones fijar la atención sobre todas estas especies.

Entre estas fases minerales, llama la atención la gran riqueza de especies mineralógicas directamente atribuibles a la cercanía del antiguo distrito de minería metálica de Cartagena-La Unión, algo también descrito en estudios similares en otras zonas de minería metálica de características parecidas (Fernández-Caliani et al., 2013).

Fases minerales identificadas	Tipo de muestra *	Clase(s) según Strunz	Categoría asignada
Calcita Siderita Dolomita	DA, TH, SS DA DA, TH, SS	05.A	Carbonatos
Cuarzo Boehmita Gibbsita Goethita Hematita Rutilo	DA, TH, SS DA DA, SS DA, TH, SS DA, TH, SS DA, TH, SS	04.C, 04.D, 04.F	Oxi-hidróxidos
Mirabilita Polihalita Epsomita Yeso Basanita Natrojarosita Alunita Arcanita	DA DA TH, SS DA, TH, SS TH, SS TH DA, TH, SS DA	07.B, 07.C	Sulfatos
Caolinita Halloysita Greenalita Cronstedtita Paragonita Moscovita Illita Biotita Mica sódica Clorita Paligorskita Esmeclita	DA, TH, SS DA DA, TH, SS DA TH, SS DA, TH, SS DA, TH, SS DA, SS DA DA, SS DA, TH, SS SS	09.E	Filosilicatos
Albita Sodalita Feldespatos Chabazita Faujasita Laumontita Tectosilicato	DA, TH, SS DA DA, TH, SS TH, SS DA, TH, SS DA DA, TH, SS	09.F, 09.G	Tectosilicatos
Halita	DA, TH	03.A	Haluros simples
Pirita	DA, TH, SS	02.E	Sulfuros

Tabla 4.4. Asignación de las especies minerales identificadas a los diferentes grupos minerales. * Tipo de muestra en la que se ha identificado la fase. DA= deposición atmosférica, TH= transporte horizontal, SS= suelos superficiales

4.1.4.2.- Resultados y discusión

Tal y como se aprecia en la tabla nº 4.5, en todos los tipos de muestras, se da el mismo orden para los cuatro grupos minerales mayoritarios, siendo éste de mayor a menor abundancia: oxi-hidróxidos, filosilicatos, carbonatos y tectosilicatos. Es llamativo que no se haya detectado la presencia de haluros en ninguna muestra de suelos superficiales. Se incluye en esta tabla la única muestra de polvo sahariano recolectada debido al interés que este fenómeno tiene en la zona y a la composición diferencial que presentan estos materiales. En ella destacan las ausencias de sulfatos, sulfuros y haluros simples, así como la elevada presencia de tectosilicatos.

Al comparar la composición mineralógica de los distintos tipos de muestra mediante un ANOVA, se ha comprobado que las muestras de suelos superficiales, transporte horizontal, deposición atmosférica y deposición atmosférica de origen africano no presentan diferencias significativas en su composición mineralógica.

En relación a las muestras de deposición atmosférica, Fernández-Caliani *et al.* (2013) obtuvieron resultados similares analizando el polvo depositado en el distrito minero de Río Tinto, cuyo material parental y residuos son similares a los de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión, reconociendo especies químicas tales como cuarzo, feldespatos, filosilicatos (mica, clorita, caolinita) y sulfuros (pirita, calcopirita, esfalerita, bornita) y sus productos de oxidación (goethita, hematita y jarosita).

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Carbonatos (%) **	13,08 ± 2,33 (a)	16,98 ± 1,15 (a)	19,07 ± 1,11 (a)	21,66
Oxi-hidróxidos (%) *	49,08 ± 3,08 (a)	45,99 ± 1,46 (a)	44,56 ± 1,46 (a)	38,52
Sulfatos (%) *	2,71 ± 1,22 (a)	2,28 ± 0,60 (a)	0,86 ± 0,13 (a)	0,00
Filosilicatos (%) *	31,36 ± 1,96 (a)	31,43 ± 0,92 (a)	31,78 ± 1,07 (a)	34,17
Tectosilicatos (%) *	3,70 ± 0,69 (a)	3,03 ± 0,46 (a)	3,68 ± 0,46 (a)	5,65
Haluros simples (%) *	0,00 ± 0,00	0,16 ± 0,16 (a)	0,02 ± 0,02 (a)	0,00
Sulfuros (%) *	0,06 ± 0,04 (a)	0,13 ± 0,05 (a)	0,03 ± 0,02 (a)	0,00

Tabla 4.5. Grupos minerales por tipo de muestra. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. *Datos que no cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni. ** Datos que cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con ANOVA y post hoc de Tukey.

4.1.5.- Composición química de la fracción soluble

Además de los datos de iones medidos por cromatografía iónica y de los elementos medidos por ICP, se incluirá en este apartado los resultados de la CE y del pH. El pH es próximo al neutro en todos los tipos de muestra sin que se aprecien diferencias significativas entre los grupos. Por su parte, la CE presenta su valor significativamente más alto en las muestras de transporte horizontal que en las de suelos superficiales. Los valores de CE de las muestras de deposición atmosférica no presentan diferencias con los de los otros dos tipos (tabla 4.6.).

Al expresar las concentraciones de los iones se utilizará como unidad la parte por millón (ppm o mg/kg) sobre la fracción total. En cada tipo de muestra considerado, las concentraciones iónicas han presentado un orden de mayor a menor concentración diferente de los que han presentado los otros tipos de muestras. Así, en las muestras de suelos superficiales, las especies químicas ordenadas de mayor a menor concentración según sus valores promedio han sido las siguientes: $[\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{+2}] > [\text{Cl}^-] > [\text{K}^+] > [\text{Na}^+] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{Zn}] > [\text{NO}_2^-] > [\text{Al}] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{Mn}] > [\text{Br}^-] > [\text{NH}_4^+] > [\text{Sr}] > [\text{F}^-] > [\text{Pb}] > [\text{Fe}] > [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{Li}^+] > [\text{Cd}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}] > [\text{As}] > [\text{Co}] > [\text{V}] > [\text{Se}] > [\text{Cr}] > [\text{Ti}] > [\text{Sn}]$.

Por su parte, en las muestras de transporte horizontal, el orden resultante ha sido el siguiente: $[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{+2}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{K}^+] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{NO}_2^-] > [\text{Zn}] > [\text{NH}_4^+] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{Br}^-] > [\text{Cu}] > [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{Sr}] > [\text{Mn}] > [\text{F}^-] > [\text{Pb}] > [\text{Fe}] > [\text{Cr}] > [\text{Al}] > [\text{Ni}] > [\text{As}] > [\text{Co}] > [\text{Cd}] > [\text{Se}] > [\text{Ti}] > [\text{V}] > [\text{Li}^+] > [\text{Sn}]$. En relación con las muestras de suelos, destaca la mayor presencia de Cl^- , Na^+ y NO_3^- y la menor de Al y Mn.

A su vez, para las muestras de deposición atmosférica, la gradación de especies químicas, ordenadas mayor a menor concentración en la fracción soluble, ha sido: $[\text{Cl}^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Na}^+] > [\text{Ca}^{+2}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{K}^+] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{NH}_4^+] > [\text{Zn}] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{Br}^-] > [\text{NO}_2^-] > [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{F}^-] > [\text{Sr}] > [\text{Co}] > [\text{Cu}] > [\text{Mn}] > [\text{Li}^+] > [\text{Al}] > [\text{Fe}] > [\text{Ni}] > [\text{V}] > [\text{Se}] > [\text{As}] > [\text{Ti}] > [\text{Pb}] > [\text{Sn}] > [\text{Cr}] > [\text{Cd}]$. Al comparar con estas muestras con las de transporte horizontal, destaca la menor presencia de Cu, As y Pb.

También, se ha considerado la muestra de deposición correspondiente a un fenómeno de intrusión sahariana. Los iones solubles ordenados de mayor a menor concentración para esa muestra fueron los siguientes: $[\text{Ca}^{+2}] > [\text{Cl}^-] > [\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{Na}^+] > [\text{NO}_3^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{K}^+] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{NO}_2^-] > [\text{F}^-] > [\text{Zn}] > [\text{NH}_4^+] > [\text{Al}] > [\text{Fe}] > [\text{Sr}] > [\text{Ti}] > [\text{Co}] > [\text{V}] > [\text{Ni}] > [\text{As}] > [\text{Cr}]$. Se ha podido

concluir que esta muestra de intrusión sahariana mostró una composición iónica distinta a las muestras de deposición atmosférica de la zona, al no presentar algunas de las especies químicas comunes a los tres grupos muestrales considerados, como han sido: Br, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Mn, Pb, Cu, Li^+ , Se, Cd y Sn. Por el contrario, el Ca^{+2} es el ión más abundante mientras que en las muestras análogas de deposición este ión era el cuarto en orden de abundancia. También llama la atención el comportamiento del ión HPO_4^{2-} , que adquiere una mayor importancia relativa que en las muestras de deposición consideradas en este estudio, mientras que, por el contrario, el ión SO_4^{2-} aparece en una posición más retrasada en el orden de abundancia respecto a las muestras de deposición atmosférica trimestrales.

En las tablas 4.6., 4.7. y 4.8. se presentan los promedios y los errores estándar para cada parámetro de cada tipo de muestra y los resultados de la prueba de Kruskal-Wallis y su post hoc de Bonferroni, ya que en ningún caso se cumplió la condición de normalidad por lo que no se ha utilizado ANOVA.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición africana (n=1)
pH sobrenadante	7,04 ± 0,21 (a)	6,95 ± 0,07 (a)	7,09 ± 0,04 (a)	7,40
CE sobrenadante ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	333,30 ± 107,00 (a)	740,2 ± 143,6 (b)	401,5 ± 37,6 (a, b)	100

Tabla 4.6. pH y Conductividad Eléctrica de los distintos tipos de muestra. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Para la totalidad de los iones mayoritarios, las muestras de deposición son las que presentan mayor cantidad y las de suelos las que presentan menos cantidad, quedando las de transporte en una situación intermedia. Esto se debe, en gran medida, a que las primeras son las muestras en las que la fracción soluble adquiere mayor presencia y las últimas las que tienen menos porcentaje de fracción soluble. Recordemos que las cantidades se presentan en ppm sobre el total de la muestra, que incluye tanto la fracción soluble como la insoluble.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
F ⁻ soluble (ppm)	1,98 ± 0,30 (a)	151,82 ± 34,01 (b)	645,62 ± 65,36 (c)	245,93
Cl ⁻ soluble (ppm)	193,70 ± 74,84 (a)	78.680,48 ± 20.185,47 (b)	111.611,58 ± 7.187,07 (c)	7.081,19
NO ₂ ⁻ soluble (ppm)	12,26 ± 7,39 (a)	4.123,23 ± 1.615,41 (b)	1.733,53 ± 255,56 (c)	312,07
Br ⁻ soluble (ppm)	4,20 ± 0,96 (a)	482,05 ± 109,15 (b)	2.159,21 ± 227,36 (c)	0,00
NO ₃ ⁻ soluble (ppm)	89,03 ± 29,12 (a)	18.533,14 ± 4.735,46 (b)	46.884,59 ± 9.367,06 (c)	3.910,32
HPO ₄ ²⁻ soluble (ppm)	7,60 ± 6,36 (a)	1.217,20 ± 291,14 (a)	6.786,09 ± 905,48 (b)	5.748,47
SO ₄ ²⁻ soluble (ppm)	1.463,14 ± 817,50 (a)	28.147,32 ± 6.248,41 (b)	108.595,84 ± 7.554,49 (c)	3.739,55
C ₂ O ₄ ²⁻ soluble (ppm)	0,23 ± 0,23 (a)	394,33 ± 155,04 (b)	877,49 ± 237,76 (b)	0,00
Li ⁺ soluble (ppm)	0,10 ± 0,06 (a)	0,34 ± 0,18 (a)	20,69 ± 11,39 (a)	0,00
Na ⁺ soluble (ppm)	89,76 ± 26,22 (a)	34.895,51 ± 10.498,52 (b)	74.128,14 ± 6.017,03 (c)	4.983,51
NH ₄ ⁺ soluble (ppm)	3,22 ± 2,58 (a)	1.772,25 ± 437,22 (b)	9.272,68 ± 2.307,68 (b)	123,52
K ⁺ soluble (ppm)	107,73 ± 31,47 (a)	7.227,47 ± 2.057,22 (b)	12.871,58 ± 3.371,04 (c)	1.381,27
Ca ²⁺ soluble (ppm)	567,17 ± 229,29 (a)	26.689,30 ± 6.342,83 (b)	69.127,87 ± 2.773,41 (c)	7.503,16
Mg ²⁺ soluble (ppm)	98,17 ± 52,70 (a)	5.249,29 ± 1.222,88 (b)	10.458,64 ± 519,69 (c)	1.121,23

Tabla 4.7. Concentración (en ppm) de las especies químicas presentes en la fracción soluble medidas por Cromatografía Iónica en los diferentes tipos de muestra. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En esta composición química se nota, claramente, por un lado, la influencia marina, debida a la cercanía al mar de algunas de las estaciones de muestreo, y por otro la influencia de la fracción mineral, algo que coincide con lo observado por otros autores (Castillo *et al.*, 2013).

Fijando la atención en los elementos traza más peligrosos para el entorno, destaca la elevada presencia de Zn soluble en las muestras de deposición. A este respecto, Van Pelt & Zobeck (2007) obtuvieron un resultado similar, atribuyéndolo posiblemente a un artefacto debido al material constructivo usado en las trampas de sedimentos de tipo “Big Spring Number Eight”. Por su parte, otros elementos traza, como son Mn, Cd, y Pb son más abundantes en las muestras recogidas por las trampas de transporte eólico horizontal. En el apartado correspondiente a la composición química total, se presentan gráficas de barras en las que aparecen reflejados algunos de estos datos conjuntamente con los de la fracción insoluble.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Ti soluble (ppm)	0,00 ± 0,00 (a)	0,49 ± 0,13 (b)	1,16 ± 0,22 (c)	2,82
V soluble (ppm)	0,03 ± 0,01 (a)	0,46 ± 0,11 (a)	3,68 ± 0,36 (b)	1,00
Cr soluble (ppm)	0,00 ± 0,00 (a)	13,05 ± 12,77 (a)	0,73 ± 0,15 (b)	0,22
Mn soluble (ppm)	6,59 ± 4,32 (a)	166,09 ± 33,23 (b)	60,56 ± 6,01 (b)	0,00
Co soluble (ppm)	0,03 ± 0,01 (a)	0,96 ± 0,20 (a)	127,41 ± 12,87 (b)	1,88
Ni soluble (ppm)	0,07 ± 0,03 (a)	4,77 ± 1,08 (b)	3,73 ± 0,59 (b)	0,35
Cu soluble (ppm)	0,06 ± 0,02 (a)	422,01 ± 266,58 (b)	66,06 ± 11,05 (c)	0,00
Zn soluble (ppm)	28,94 ± 23,40 (a)	2.588,04 ± 954,24 (b)	7.725,45 ± 1.219,20 (c)	163,87
As soluble (ppm)	0,04 ± 0,00 (a)	1,23 ± 0,28 (b)	1,67 ± 0,18 (b)	0,25
Se soluble (ppm)	0,01 ± 0,00 (a)	0,76 ± 0,20 (b)	2,76 ± 0,36 (c)	0,00
Sr soluble (ppm)	2,02 ± 0,44 (a)	181,56 ± 63,36 (b)	303,06 ± 19,62 (c)	25,41
Cd soluble (ppm)	0,07 ± 0,05 (a)	0,81 ± 0,25 (b)	0,62 ± 0,18 (a,b)	0,00
Sn soluble (ppm)	0,00 ± 0,00 (a)	0,07 ± 0,04 (a)	0,88 ± 0,40 (a)	0,00
Pb soluble (ppm)	0,36 ± 0,29 (a)	23,94 ± 9,06 (b)	1,12 ± 0,54 (a)	0,00
Al soluble (ppm)	10,04 ± 9,82 (a)	6,59 ± 1,74 (a)	15,10 ± 2,68 (a)	72,26
Fe soluble (ppm)	0,29 ± 0,22 (a)	18,28 ± 5,30 (b)	9,87 ± 3,94 (a,b)	49,01

Tabla 4.8. Concentración (ppm) de los elementos traza presentes en la fracción soluble y medidas por ICP en los diferentes tipos de muestra. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

4.1.6.- Composición química de la fracción insoluble

4.1.6.1.- Digestiones ácidas

En este apartado se ha procedido a analizar los resultados medidos mediante la técnica de ICP tras digestión ácida de la fracción insoluble. Al igual que se ha hecho en otros parámetros, estas especies han sido ordenadas en función de su abundancia en los diferentes tipos de muestras. Para las muestras de suelos superficiales, el orden obtenido, de mayor a menor concentración ha sido el siguiente: [Fe] > [Ca] > [Al] > [K] > [Mg] > [Pb] > [Zn] > [Mn] > [Na] > [Ba] > [Ti] > [Sr] > [As] > [Cu] > [V] > [Cr] > [Ni] > [Sb] > [Sn] > [Co] > [Ag] > [Cd] > [Mo] > [Se].

Por su parte, en las muestras de transporte horizontal el orden obtenido es similar, aunque varía en algunas especies. Por ejemplo, el Fe, el Pb y el As figuran en posiciones más retrasadas en el orden de concentración en relación a las de suelos superficiales: [Ca] > [Fe] > [Al] > [Mg] > [K] > [Zn] > [Pb] > [Na] > [Mn] > [Ti] > [Ba] > [Sr] > [Cu] > [As] > [Cr] > [V] > [Ni] > [Sn] > [Sb] > [Co] > [Cd] > [Ag] > [Mo] > [Se].

A su vez, el orden de presencia de los elementos en las de deposición atmosférica ha sido: [Ca] > [Al] > [Fe] > [Mg] > [K] > [Zn] > [Na] > [Mn] > [Pb] > [Ti] > [Ba] > [Sn] > [Cu] > [Co] > [Sr] > [V] > [Cr] > [Ni] > [As] > [Sb] > [Cd] > [Mo] > [Ag] > [Se]. Destaca la menor concentración en este tipo de muestras de algunos metales y metaloides, como el Fe, Pb y As. La presencia de estos tres elementos es mayor en las muestras de suelos que en las de transporte horizontal y, a su vez en éstas es mayor que en las de deposición atmosférica.

Al igual que se ha hecho para otros parámetros, se incluye la caracterización de la única muestra de deposición tomada durante un fenómeno africano cargado con polvo sahariano. En el orden de las especies químicas en esta muestra destaca la elevada presencia relativa de Al y la escasa de Pb. El orden de los elementos analizados mediante digestión ácida ha sido, de mayor a menor presencia, el siguiente: [Ca] > [Al] > [Fe] > [Mg] > [K] > [Na] > [Mn] > [Ba] > [Ti] > [Zn] > [Sr] > [Cu] > [Pb] > [V] > [Cr] > [Ni] > [Co] > [As] > [Sn] > [Sb] > [Mo] > [Se] > [Cd] > [Ag].

Por otro lado, a la hora de comparar los valores entre grupos, no se ha podido utilizar pruebas paramétricas, puesto que no se cumple la condición de normalidad. Los resultados se presentan en la tabla 4.9. Las diferencias entre grupos están claramente influenciadas por el porcentaje de la fracción insoluble en la muestra. Así, las muestras de suelos y de transporte horizontal, al tener mayor porcentaje de fracción insoluble que las de deposición, presentan en la mayoría de los elementos unos valores significativamente superiores a aquéllas. Dentro de los elementos mayoritarios, hay que destacar que la presencia de Mg en las muestras de transporte eólico es significativamente superior a la que se presenta en los suelos superficiales. Esto podría estar indicando que este elemento se presenta sobre todo en fracciones fácilmente erosionables.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Al , ICP digestión (ppm)	33.923,42 ± 3.049,73 (b)	35.900,54 ± 5.826,66 (b)	13.093,83 ± 1.302,04 (a)	3.5209,06
Ti, ICP digestión (ppm)	207,75 ± 11,08 (a, b)	283,44 ± 44,11 (b)	165,16 ± 13,31 (a)	243,34
V , ICP digestión (ppm)	43,02 ± 1,68 (b)	45,99 ± 7,19 (b)	18,60 ± 1,51 (a)	43,33
Cr , ICP digestión (ppm)	33,41 ± 1,29 (b)	50,15 ± 7,37 (b)	17,85 ± 1,29 (a)	38,49
Mn , ICP digestión (ppm)	1.196,18 ± 221,79 (b)	1.038,58 ± 188,63 (b)	270,22 ± 25,58 (a)	376,38
Fe, ICP digestión (ppm)	63.893,48 ± 14.292,13 (b)	58.403,96 ± 9.263,26 (b)	12.917,55 ± 1.074,06 (a)	25.402,49
Co, ICP digestión (ppm)	8,12 ± 0,39 (a)	7,29 ± 1,04 (a)	49,72 ± 5,49 (b)	8,18
Ni, ICP digestión (ppm)	22,67 ± 1,52 (b)	41,99 ± 6,18 (b)	14,23 ± 1,31 (a)	20,55
Cu, ICP digestión (ppm)	68,24 ± 16,52 (a)	123,31 ± 20,90 (b)	73,26 ± 17,40 (a)	54,25
Zn , ICP digestión (ppm)	1.598,36 ± 659,85 (a)	8.055,47 ± 3.576,94 (b)	4.627,08 ± 622,17 (b)	160,63
As, ICP digestión (ppm)	149,17 ± 46,73 (b)	114,78 ± 25,72 (b)	12,40 ± 1,50 (a)	6,61
Se, ICP digestión (ppm)	0,97 ± 0,17 (b)	1,90 ± 0,25 (c)	0,11 ± 0,04 (a)	0,84
Sr, ICP digestión (ppm)	171,01 ± 23,09 (b)	162,47 ± 30,67 (b)	45,97 ± 5,58 (a)	158,14
Mo, ICP digestión (ppm)	1,38 ± 0,35 (a, b)	2,33 ± 0,35 (b)	0,70 ± 0,16 (a)	0,97
Ag, ICP digestión (ppm)	5,82 ± 2,09 (b)	3,51 ± 1,02 (a, b)	0,40 ± 0,04 (a)	0,20
Cd, ICP digestión (ppm)	5,02 ± 1,52 (b)	4,43 ± 1,11 (b)	0,75 ± 0,08 (a)	0,77
Sn, ICP digestión (ppm)	12,79 ± 2,80 (a)	33,38 ± 10,22 (b)	103,89 ± 85,53 (a)	4,47
Sb, ICP digestión (ppm)	19,11 ± 6,21 (a)	11,43 ± 2,35 (a)	3,30 ± 0,40 (a)	1,03
Ba , ICP digestión (ppm)	267,48 ± 37,87 (b)	267,55 ± 44,49 (b)	109,21 ± 6,37 (a)	263,79
Pb, ICP digestión (ppm)	4.489,47 ± 1.812,59 (a)	4.400,34 ± 999,37 (b)	256,83 ± 25,54 (a)	46,45
Ca, ICP digestión (ppm)	42.625,03 ± 10.306,12 (a, b)	66.470,46 ± 13.519,35 (b)	21.961,32 ± 2.544,73 (a)	10.6510,68
K, ICP digestión (ppm)	5.051,47 ± 1.020,49 (a, b)	8.720,16 ± 1.593,73 (b)	5.129,77 ± 1.327,18 (a)	9.952,96
Mg, ICP digestión (ppm)	4.985,11 ± 1.104,13 (a)	11.019,14 ± 1.694,35 (b)	5.540,64 ± 614,60 (a)	16.807,53
Na, ICP digestión (ppm)	789,71 ± 136,94 (a,b)	1.977,25 ± 442,98 (b)	455,80 ± 53,67 (a)	1735,77

Tabla 4.9. Concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción soluble en ácido. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En la composición química de la fracción insoluble se aprecia, la influencia de la fracción mineral, tanto de la procedente de los residuos mineros, como de las características minerales locales, algo descrito previamente por otros autores (Fernández-Caliani *et al.*, 2013; Castillo *et al.*, 2013).

4.1.6.2.- TG y WDXRF

En este apartado se ha analizado la fracción insoluble medida mediante técnicas de termogravimetría (TG) y de espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDXRF). Los valores se expresan en ppm o en porcentaje sobre el total de la muestra. Los elementos de los que se disponen datos medido por WDXRF han sido los siguientes: Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sn, Pb, Ag, Ba, Ga, Nb, Rb, Sb, Si, Sn, Y y Zr. Junto a estos, se indicarán los valores de las tres especies medidas por termogravimetría en la fracción insoluble: C, H y O.

En primer lugar, se muestra el orden de presencia de las especies de esta fracción en cada uno de los tipos de muestras estudiados. Así, en las muestras de suelo superficial el orden de presencia ha sido el siguiente: [O] > [Si] > [Ca] > [Fe] > [Al] > [C] > [K] > [Mg] > [Pb] > [S] > [Ti] > [Na] > [Zn] > [H] > [Mn] > [P] > [Cl] > [Sr] > [Zr] > [As] > [Cu] > [Rb] > [Cr] > [Ni] > [Sn] > [Sb] > [Co] > [V] > [Br] > [Nb] > [Ga] > [Ag] > [Y]. Se aprecia la ausencia de Ba.

Por su parte, en las muestras de transporte eólico horizontal se ha detectado un orden diferente en la importancia relativa de estos elementos, con una mayor presencia relativa de Zn en relación a las muestras de suelos superficiales: [O] > [Si] > [Ca] > [Fe] > [Al] > [C] > [K] > [Mg] > [Zn] > [Pb] > [Cl] > [Na] > [Ti] > [S] > [P] > [H] > [Mn] > [Cu] > [Sr] > [Zr] > [Cr] > [Br] > [As] > [Rb] > [Ni] > [Ag] > [Sn] > [Co] > [V] > [Sb] > [Ga] > [Nb] > [Y].

A su vez, en las muestras de deposición atmosférica, el orden de presencia de los elementos estudiados ha sido el siguiente: [O] > [Si] > [C] > [Ca] > [Al] > [Fe] > [K] > [Mg] > [Zn] > [Na] > [S] > [P] > [H] > [Ti] > [Cl] > [Mn] > [Pb] > [Ba] > [Cu] > [Co] > [Br] > [Sr] > [Cr] > [Zr] > [Rb] > [Ni] > [V] > [Ga] > [Ag] > [Y] > [Nb]. Destaca en este caso, la ausencia de 3 elementos que sí aparecieron en la fracción soluble, tal y como son Sb, As y Sn. También hay que reseñar que en las muestras de deposición atmosférica Ca, Fe y Pb aparecen en posiciones más retrasadas en el orden de cantidades que en las de transporte horizontal y suelos.

Por último, los datos de la única muestra considerada de deposición durante un fenómeno de intrusión sahariana revelaron el siguiente orden de presencia elemental: [O] > [Si] > [C] > [Ca] > [Al] > [Fe] > [K] > [Mg] > [Cl] > [H] > [Ti] > [Zn] > [Na] > [P] > [S] > [Mn] > [Sr] > [Cr] > [Rb] > [V] > [Cu] > [Br] > [Ni] > [Co] > [Ga] > [Y]. No se ha detectado en esta muestra la presencia de elementos tales como As, Nb, Ag, Sn, Sb, Ba y Pb. Se observa una enorme similitud con el resultado de las muestras de deposición trimestrales para los datos de la fracción insoluble, mucho mayor que la que se apreció en los datos de la fracción soluble.

Seguidamente, se presentan los datos de los elementos medidos por termogravimetría (TG) en la tabla 4.10, expresados en porcentaje sobre total de muestra, así como la concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción total medidas por WDXRF, ICP y/o Cromatografía Iónica (Tabla 4.11).

	Deposición atmosférica (n=80)	Transporte horizontal (n=49)	Suelos superficiales (n=20)	Deposición sahariana (n=1)
H, TGM (%) **	0,15 ± 0,01 (a)	0,21 ± 0,01 (a)	0,26 ± 0,02 (a)	0,00
C, TGM (%) *	3,03 ± 0,19 (a)	4,14 ± 0,19 (b)	3,91 ± 0,27 (a,b)	0,00
O, TGM (%) *	19,87 ± 1,29 (a)	41,59 ± 1,31 (b)	48,18 ± 0,43 (b)	54,16

Tabla 4.10. Porcentaje sobre el total de la muestra de las especies químicas en la fracción total medidas por TGM. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. *Datos que no cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni. ** Datos que cumplen las condiciones de homocedasticidad y normalidad y, por tanto, son analizados con ANOVA y post hoc de Tukey.

En ambas tablas se ha observado cómo en la mayoría de los elementos estudiados en la fracción insoluble el valor de las muestras de deposición es significativamente inferior a los valores de las muestras de transporte horizontal y de los suelos superficiales. Esto está claramente relacionado con el hecho de que el porcentaje de la fracción insoluble en deposición es muy inferior al que aparece en los otros tipos de muestras. Con el objetivo de poder establecer una comparación en la que se mitigue esta distorsión, se ha procedido a realizar estos mismos análisis estadísticos para las fracciones pseudo-total y total. La primera resulta de la suma de la fracción soluble en agua y la parte soluble en ácido de la fracción insoluble en agua y la segunda de la suma de la fracción soluble en agua y la insoluble medida por FRX (WDXRF).

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Na, FRX (ppm)	3.236,00 ± 253,01 (b)	4.729,18 ± 397,72 (b)	2.264,88 ± 154,15 (a)	2.360,00
Mg, FRX (ppm)	12.488,00 ± 614,01 (b)	12.128,16 ± 443,71 (b)	6.826,75 ± 353,81 (a)	14.400,00
Al, FRX (ppm)	64.264,00 ± 2.587,29 (b)	50.485,10 ± 2.013,50 (b)	20.100,88 ± 1.467,91 (a)	65.330,00
Si, FRX (ppm)	176.075,01 ± 6.151,01 (b)	142.658,81 ± 5.632,65 (b)	60.902,01 ± 2.845,71 (a)	14.960,00
P, FRX (ppm)	882,00 ± 87,41 (a)	2.108,37 ± 206,22 (b)	1.586,13 ± 203,76 (a)	990,00
S, FRX (ppm)	5.424,50 ± 2.483,62 (a, b)	3.348,57 ± 469,99 (b)	1.847,38 ± 209,92 (a)	588,00
Cl, FRX (ppm)	469,50 ± 191,77 (a)	4.963,27 ± 781,51 (b)	653,13 ± 63,96 (a)	4.640,00
K, FRX (ppm)	20.092,00 ± 1.067,84 (b)	15.917,14 ± 666,88 (b)	11.196,63 ± 912,04 (a)	19.380,00
Ca, FRX (ppm)	96.090,00 ± 12.760,67 (b)	70.817,35 ± 5.406,19 (b)	28.179,00 ± 2.195,66 (a)	72.610,00
Ti, FRX (ppm)	4.217,50 ± 151,35 (b)	3.581,22 ± 137,45 (b)	1.532,63 ± 101,22 (a)	3.510,00
V, FRX (ppm)	14,00 ± 7,69 (a, b)	5,31 ± 3,06 (a)	14,00 ± 2,66 (b)	85,00
Cr, FRX (ppm)	99,50 ± 3,03 (b)	127,35 ± 12,38 (b)	69,75 ± 9,62 (a)	92,00
Mn, FRX (ppm)	1.548,00 ± 247,29 (b)	1.230,61 ± 141,99 (b)	372,00 ± 21,47 (a)	579,00
Fe, FRX (ppm)	77.905,50 ± 14.579,37 (b)	66.283,88 ± 7.142,88 (b)	15.470,13 ± 977,11 (a)	33.890,00
Co, FRX (ppm)	17,00 ± 2,82 (a)	7,14 ± 3,96 (a)	100,38 ± 9,71 (b)	32,00
Ni, FRX (ppm)	41,00 ± 2,89 (b)	43,67 ± 4,74 (b)	22,13 ± 1,93 (a)	44,00
Cu, FRX (ppm)	141,50 ± 21,74 (a, b)	268,37 ± 43,35 (b)	113,25 ± 19,20 (a)	66,00
Zn, FRX (ppm)	3.113,50 ± 966,60 (a)	7.340,20 ± 926,52 (b)	6.636,63 ± 652,06 (b)	2.918,00
Ga, FRX (ppm)	8,50 ± 2,33 (a)	3,27 ± 0,74 (a)	3,63 ± 0,57 (a)	19,00
As, FRX (ppm)	164,00 ± 59,60 (b)	81,43 ± 25,80 (b)	0,00 ± 0,00 (a)	0,00
Br, FRX (ppm)	11,00 ± 3,07 (a)	123,88 ± 113,50 (a)	74,75 ± 20,27 (a)	53,00
Rb, FRX (ppm)	101,50 ± 4,25 (c)	66,12 ± 5,08 (b)	27,38 ± 2,55 (a)	85,50
Sr, FRX (ppm)	283,50 ± 32,08 (b)	221,63 ± 18,68 (b)	74,50 ± 7,32 (a)	150,00
Y, FRX (ppm)	2,00 ± 1,17 (a)	0,20 ± 0,20 (a)	1,50 ± 0,40 (a)	14,00
Zr, FRX (ppm)	268,00 ± 19,65 (b)	184,29 ± 13,46 (b)	50,50 ± 6,26 (a)	125,00
Nb, FRX (ppm)	10,00 ± 1,92 (b)	0,61 ± 0,45 (a)	0,63 ± 0,27 (a)	0,00
Ag, FRX (ppm)	8,00 ± 5,55 (a, b)	20,00 ± 9,50 (b)	2,63 ± 2,63 (a)	0,00
Sn, FRX (ppm)	35,00 ± 17,76 (b)	10,20 ± 6,14 (a, b)	0,00 ± 0,00 (a)	0,00
Sb, FRX (ppm)	26,50 ± 12,45 (b)	4,90 ± 3,54 (a)	0,00 ± 0,00 (a)	0,00
Ba, FRX (ppm)	333,50 ± 39,87 (b)	296,53 ± 25,23 (b)	151,38 ± 7,48 (a)	0,00
Pb, FRX (ppm)	7.302,00 ± 2.727,04 (b)	6.794,49 ± 1.321,98 (b)	311,63 ± 36,38 (a)	0,00

Tabla 4.11. Concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción total medidas por WDXRF e ICP a excepción de Na, Mg, S, Cl, K, Ca, P y Br que fueron medidas por WDXRF y Cromatografía Iónica. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

4.1.7. Composición química de la fracción pseudo-total

En este apartado se ha analizado la fracción formada por la suma de la fracción soluble en agua y de la fracción soluble en ácidos no totalmente degradantes de la estructura cristalina mineral, es decir, sin utilizar el HF. Los valores se denominan “pseudo-totales” porque los ácidos empleados en la digestión (HNO_3 y HCl) no son capaces de disolver completamente los silicatos, pero disuelven los metales unidos débilmente a los silicatos. Se ha decidido abordar esta fracción pseudo-total por ser ésta la que presenta una mayor importancia a la hora de estudiar los impactos y riesgos de los contaminantes sobre los ecosistemas y la salud pública. Esta fracción se ha expresado en ppm o en % sobre el total de la muestra.

Ag, Ba, Mo y Sb sólo fueron analizados en la fracción insoluble en agua y digerida con ácido. Por el contrario, Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , F^- , Li^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} y SO_4^{2-} sólo lo fueron en la fracción soluble en agua, concretamente mediante Cromatografía Iónica. Las especies que han sido analizadas en ambas fracciones han sido: Na, K, Ca, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Pb, Al y Fe.

Estas especies han sido ordenadas en función de su presencia en los diferentes tipos de muestras. Para las muestras de suelos superficiales, el orden presentado de forma decreciente de mayor a menor concentración ha sido el siguiente: $[\text{Fe}] > [\text{Al}] > [\text{Ca}] > [\text{K}] > [\text{Mg}] > [\text{Pb}] > [\text{Zn}] > [\text{Mn}] > [\text{Na}] > [\text{Ti}] > [\text{Sr}] > [\text{As}] > [\text{Cu}] > [\text{V}] > [\text{Cr}] > [\text{Ni}] > [\text{Sn}] > [\text{Co}] > [\text{Cd}] > [\text{Se}]$.

Por su parte, en las muestras recogidas en las trampas de transporte horizontal el orden obtenido varió ligeramente con respecto al de los suelos superficiales, presentando una mayor abundancia de algunos elementos como Na y Zn. El orden obtenido, de mayor a menor concentración, ha sido: $[\text{Fe}] > [\text{Na}] > [\text{Al}] > [\text{Ca}] > [\text{Mg}] > [\text{K}] > [\text{Zn}] > [\text{Pb}] > [\text{Mn}] > [\text{Cu}] > [\text{Sr}] > [\text{Ti}] > [\text{As}] > [\text{Cr}] > [\text{Ni}] > [\text{V}] > [\text{Sn}] > [\text{Co}] > [\text{Cd}] > [\text{Se}]$. Este orden de magnitud puede ser comparado con los establecidos por Christoforidis & Stamatis (2009) en Kavala (Grecia). Estos autores midieron elementos traza en polvo recolectado en las calles en tres tipos de áreas: urbanas e industriales, periféricas y control. El tipo de área que presentaba un orden de elementos traza más semejante a al hallado en nuestro estudio fue el de las zonas periféricas.

En las muestras de deposición atmosférica, el orden obtenido, de mayor a menor concentración ha sido: $[\text{Na}] > [\text{Ca}] > [\text{K}] > [\text{Mg}] > [\text{Al}] > [\text{Fe}] > [\text{Zn}] > [\text{Sr}] > [\text{Mn}] > [\text{Pb}] > [\text{Co}] > [\text{Ti}] > [\text{Cu}] > [\text{Sn}] > [\text{V}] > [\text{Cr}] > [\text{Ni}] > [\text{As}] > [\text{Se}] > [\text{Cd}]$. En él destaca la menor importancia relativa

que adquieren Fe, Al, Pb y As en relación a las muestras de los otros dos tipos y la mayor del Na.

Por último, en el episodio de polvo africano el orden de las especies es distinto al de las muestras de deposición recogidas trimestralmente, destacando la elevada presencia de Al y la escasa presencia de Na. El orden en la misma ha sido el siguiente: $[Al] > [Fe] > [Mg] > [Ca] > [K] > [Na] > [Mn] > [Zn] > [Ti] > [Sr] > [Cu] > [Pb] > [V] > [Cr] > [Ni] > [Co] > [As] > [Sn] > [Se] > [Cd]$.

Estos resultados contrastan con los obtenidos por Bermudez *et al.* (2012) en la provincia de Córdoba (Argentina). Estos autores observaron que las mayores diferencias en el orden de magnitud de las especies químicas en suelos y en deposición atmosférica correspondían a un incremento de Zn y As en la deposición con respecto a los suelos, el Zn lo ligó a un origen antrópico. Se trataría, pues, de un resultado similar al obtenido en el presente estudio a partir de la comparación entre las muestras de suelos y de transporte horizontal.

Moreno-Grau *et al.* (2002) establecieron factores de enriquecimiento de Cu, Zn, Cd y Pb en el material depositado en la ciudad de Cartagena entre los años 1986 y 1991 en zonas urbanas e industriales. En ambas áreas, los resultados más elevados fueron los del Cu, seguidos de los del Zn. En aquel estudio, la presencia de ambos elementos se relacionó con actividades industriales.

Al comparar los valores entre grupos no se ha podido utilizar pruebas paramétricas ya que no se cumple la condición de normalidad, por lo que las comparaciones entre grupos se han realizado mediante el test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni (Tabla 4.12). De entre de los elementos mayoritarios, hay que destacar la escasa presencia de Na, Ca, K y Mg en los suelos superficiales, muy inferior a la aparecida en las muestras de deposición atmosférica y de transporte eólico.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Na pseudo- total(ppm)	879,47 ± 152,15 (a)	36.872,76 ± 10.550,52 (b)	74.583,94 ± 6.021,14 (c)	6.719,27
K pseudo- total(ppm)	5.159,19 ± 1.010,95 (a)	15.947,63 ± 2.414,71 (b)	18.001,35 ± 3.668,91 (b)	11.334,23
Ca pseudo- total(ppm)	5.618,63 ± 993,69 (a)	35.409,47 ± 6.244,07 (b)	74.257,65 ± 3.041,88 (c)	17.456,11
Mg pseudo- total(ppm)	5.083,28 ± 1.120,12 (a)	16.268,42 ± 1.879,96 (b)	15.999,28 ± 831,82 (b)	17.928,76
Ti pseudo- total(ppm)	207,75 ± 11,08 (b)	283,92 ± 44,11 (b)	166,33 ± 13,28 (a)	246,16
V pseudo- total(ppm)	43,05 ± 1,67 (b)	46,45 ± 7,18 (b)	22,28 ± 1,43 (a)	44,33
Cr pseudo- total(ppm)	33,41 ± 1,29 (b)	63,20 ± 14,61 (b)	18,58 ± 1,25 (a)	38,71
Mn pseudo- total(ppm)	1.202,77 ± 222,14 (b)	1.204,67 ± 184,08 (b)	330,78 ± 26,25 (a)	376,38
Co pseudo- total(ppm)	8,15 ± 0,39 (a)	8,26 ± 1,02 (a)	177,12 ± 14,22 (b)	10,05
Ni pseudo- total(ppm)	22,73 ± 1,51 (a)	46,76 ± 6,29 (b)	17,96 ± 1,66 (a)	20,90
Cu pseudo- total(ppm)	68,30 ± 16,52 (a)	545,33 ± 270,65 (b)	139,32 ± 22,54 (a,b)	54,25
Zn pseudo- total(ppm)	1.627,30 ± 679,46 (a)	10.643,51 ± 3.664,83 (b)	12.352,53 ± 1.481,62 (b)	324,51
As pseudo- total(ppm)	149,21 ± 46,73 (b)	116,01 ± 25,76 (b)	14,07 ± 1,56 (a)	6,86
Se pseudo- total(ppm)	0,98 ± 0,17 (a)	2,67 ± 0,30 (b)	2,87 ± 0,36 (b)	0,84
Sr pseudo- total(ppm)	173,02 ± 23,24 (a)	344,03 ± 69,14 (a)	349,03 ± 19,21 (b)	183,55
Cd pseudo- total(ppm)	5,08 ± 1,55 (b)	5,24 ± 1,11 (b)	1,37 ± 0,20 (a)	0,77
Sn pseudo- total(ppm)	12,79 ± 2,80 (a)	33,45 ± 10,22 (b)	104,77 ± 85,52 (a)	4,47
Pb pseudo- total(ppm)	4.489,83 ± 1.812,60 (a)	4.424,28 ± 998,32 (b)	257,95 ± 25,65 (a)	46,45
Al pseudo- total(ppm)	33.933,46 ± 3.048,02 (b)	35.907,13 ± 5.826,33 (b)	13.108,93 ± 1.301,37 (a)	35.281,32
Fe pseudo- total(ppm)	63.893,77 ± 14.292,22 (b)	58.422,24 ± 9.263,61 (b)	12.927,41 ± 1.074,35 (a)	25.451,50

Tabla 4.12. Concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción pseudo-total (soluble en agua más soluble en ácido). Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En relación a los elementos traza a modo general se puede decir que los resultados arrojados han sido similares a los de la fracción soluble en agua. No obstante, los datos de algunos de ellos han sido analizados más detenidamente dada su toxicidad para el ecosistema y la salud pública.

Así, en el caso del Mn se ha observado que es significativamente menos abundante en las muestras de deposición que en las de los otros dos tipos (Figura 4.5). Lo que implicaría que la deposición atmosférica no sería una vía de contaminación importante para este elemento.

Figura 4.5. Concentración (ppm) del Mn en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Por su parte, el Cu presenta valores significativamente más altos en las muestras de transporte horizontal que en las de suelos superficiales (Figura 4.6). Esto significaría que forma parte de partículas fácilmente erosionables, tales como sales.

Figura 4.6. Concentración (ppm) del Cu en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

El Zn ha sido más abundante en las muestras de deposición atmosférica y en las de transporte eólico horizontal que en las de suelos superficiales (Figura 4.7). Lo primero podría indicar un origen alóctono y lo segundo podría implicar que se encuentra en una forma fácilmente erosionable en los suelos. Posiblemente, gran parte del material recogido en las trampas de transporte eólico horizontal sean las propias partículas depositadas sobre la superficie del suelo que luego son movilizadas por la acción del viento.

Moreno Brotons *et al.* (2010) determinaron las concentraciones de este elemento en sedimento de transporte eólico horizontal a tres alturas en tres balsas de residuos mineros de la zona, obteniendo como mayor valor el de 26.980 ppm y unos valores promedios de entre 2.231 y 14.342 ppm. A pesar de que estos valores son claramente superiores a los registrados en el presente estudio, se ha de tener en cuenta que son referidos a un emplazamiento altamente contaminado por este elemento, mientras que las muestras de este estudio se corresponden con localidades ubicadas a cierta distancia de estos depósitos de residuos.

Figura 4.7. Concentración (ppm) del Zn en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni

El As, por el contrario, ha resultado ser más abundante en los suelos superficiales y en las muestras de transporte horizontal que en las muestras de deposición atmosférica (Figura 4.8). Se trataría, por tanto, de un elemento más común en los materiales de la zona que en los procedentes de otras áreas.

Figura 4.8. Concentración (ppm) del As en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Respecto del Cd, destaca su escasa presencia en las muestras de deposición atmosférica, en relación a las muestras de suelo y de transporte horizontal (Figura 4.9). Siguiendo el mismo criterio de otros elementos ya citados, se podría considerar que es una especie más común en los materiales geológicos del entorno que en los de otras zonas de procedencia del material de deposición más alejadas del área de estudio.

Figura 4.9. Concentración (ppm) del Cd en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Por último, según el análisis de Kruskal-Wallis y el post hoc de Bonferroni, la abundancia de Pb es mayor en las muestras de transporte horizontal que en las de los otros dos tipos, lo que implicaría que se encuentra en formas fácilmente erosionables (Figura 4.10). No obstante, se aprecia una gran dispersión en los datos de los suelos superficiales que indican que en algunas localizaciones está muy representado, frente a otras en las que sucede todo lo contrario. Moreno Brotons et al. (2009) registraron un valor máximo en transporte horizontal de 29.100 ppm de Pb en una balsa minera del área. Los promedios oscilaron entre 1.559 y 18.434 ppm.

Figura 4.10. Concentración (ppm) del Pb en la fracción pseudototal en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En la mayoría de los estudios consultados, los datos referidos a química de la deposición atmosférica se expresan en unidades de masa de especie química depositada por unidad de superficie y de tiempo. Por ello, son pocos los que se pueden emplear para realizar comparaciones con los presentes datos expresados como concentración en masa. Tomando los datos de Bermudez *et al.* (2012) para una región de Argentina, se observa que los niveles detectados en el presente estudio son claramente superiores a los de aquél en Zn, Na y Ca, similares en As e inferiores en Cr y Fe.

4.1.8. Composición química de la fracción total

En este apartado se ha considerado la suma de los valores correspondientes a la fracción soluble en agua medida con Cl e ICP, y de los correspondientes a la fracción insoluble medida por FRX (WDXRF). Los resultados se han expresado en ppm o en % sobre el total de la muestra (Tabla 4.13). Los elementos de los que se disponen datos en estas dos fracciones han sido: Na, Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sn y Pb. En el caso del S y del P en la fracción soluble se ha considerado la masa atómica correspondiente a este elemento en la masa de los iones poliatómicos que fueron medidos por Cromatografía Iónica, SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} , respectivamente.

En las muestras de suelos superficiales el orden de presencia de estas especies ha sido el siguiente, en orden de concentración decreciente: $[\text{Ca}] > [\text{Fe}] > [\text{Al}] > [\text{K}] > [\text{Mg}] > [\text{Pb}] > [\text{S}] > [\text{Ti}] > [\text{Na}] > [\text{Zn}] > [\text{Mn}] > [\text{P}] > [\text{Cl}] > [\text{Sr}] > [\text{As}] > [\text{Cu}] > [\text{Cr}] > [\text{Ni}] > [\text{Sn}] > [\text{Co}] > [\text{Br}] > [\text{V}]$.

Por su parte, en las muestras de transporte eólico horizontal se da un orden diferente, que expresado también en orden decreciente de concentración ha sido el siguiente: $[\text{Ca}] > [\text{Cl}] > [\text{Fe}] > [\text{Al}] > [\text{Na}] > [\text{K}] > [\text{Mg}] > [\text{S}] > [\text{Zn}] > [\text{Pb}] > [\text{Ti}] > [\text{P}] > [\text{Mn}] > [\text{Cu}] > [\text{Br}] > [\text{Sr}] > [\text{Cr}] > [\text{As}] > [\text{Ni}] > [\text{Sn}] > [\text{Co}] > [\text{V}]$.

A su vez, en el caso de las muestras deposición atmosférica el orden de presencia de estas especies ha sido, en orden de concentración decreciente: $[\text{Cl}] > [\text{Ca}] > [\text{Na}] > [\text{S}] > [\text{K}] > [\text{Al}] > [\text{Mg}] > [\text{Fe}] > [\text{Zn}] > [\text{P}] > [\text{Br}] > [\text{Ti}] > [\text{Mn}] > [\text{Sr}] > [\text{Pb}] > [\text{Co}] > [\text{Cu}] > [\text{Cr}] > [\text{Ni}] > [\text{V}] > [\text{As}] > [\text{Sn}]$.

Por último, los elementos estudiados en la única muestra considerada de deposición durante un episodio de intrusión sahariana, han presentado el siguiente orden de concentración decreciente: $[\text{Ca}] > [\text{Cl}] > [\text{Fe}] > [\text{K}] > [\text{Mg}] > [\text{Cl}] > [\text{Na}] > [\text{Ti}] > [\text{Zn}] > [\text{P}] > [\text{S}] > [\text{Mn}] > [\text{Sr}] > [\text{V}] > [\text{Cu}] > [\text{Br}] > [\text{Ni}] > [\text{Co}] > [\text{As}]$. Sn y Pb no fueron detectados.

Es especialmente llamativo que el Fe, Pb y As presenten posiciones más adelantadas en el orden de concentración en las muestras de suelo con respecto a las de transporte horizontal, y en éstas con respecto a las de deposición atmosférica.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Na total (ppm)	3.325,76 ± 263,43 (a)	39.624,92 ± 10.505,73 (b)	76.392,92 ± 6.043,59 (c)	7.343,51
Mg total (ppm)	12.586,17 ± 621,52 (a)	17.377,49 ± 1.008,53 (b)	17.286,09 ± 692,68 (b)	15.521,23
Al total (ppm)	64.274,04 ± 2.582,56 (b)	50.491,53 ± 2.012,37 (b)	20.116,05 ± 1.467,21 (a)	65.402,26
P total (ppm)	884,00 ± 89,37 (a)	2.501,21 ± 243,42 (b)	3.777,61 ± 428,61 (b)	2.846,28
S total (ppm)	5.911,56 ± 2.753,42 (a)	12.729,83 ± 2.074,46 (a)	38.046,47 ± 2.563,55 (b)	1.834,52
Cl total (ppm)	662,75 ± 264,87 (a)	83.643,67 ± 20.172,80 (b)	112.264,84 ± 7.212,95 (c)	11.721,19
K total (ppm)	20.199,73 ± 1.077,44 (a, b)	23.144,67 ± 1.859,00 (b)	24.069,00 ± 3.657,01 (a)	20.761,27
Ca total (ppm)	96.657,17 ± 12.672,98 (a)	97.506,78 ± 7.586,45 (a)	97.307,04 ± 3.633,55 (a)	80.113,16
Ti total (ppm)	4.217,50 ± 151,35 (b)	3.581,67 ± 137,39 (b)	1.534,64 ± 101,11 (a)	3.512,82
V total (ppm)	13,78 ± 7,57 (a)	5,72 ± 3,03 (a)	17,35 ± 2,58 (b)	86,00
Cr total (ppm)	99,20 ± 3,10 (b)	141,20 ± 17,38 (b)	71,03 ± 9,62 (a)	92,22
Mn total (ppm)	1.554,69 ± 248,22 (b)	1.396,61 ± 139,62 (b)	432,62 ± 23,93 (a)	579,00
Fe total (ppm)	77.905,79 ± 14.579,49 (b)	66.302,45 ± 7.142,66 (b)	15.480,42 ± 977,40 (a)	33.939,01
Co total (ppm)	17,13 ± 2,83 (a)	8,18 ± 3,89 (a)	228,01 ± 19,33 (b)	33,87
Ni total (ppm)	40,62 ± 2,78 (b)	49,10 ± 4,61 (b)	26,11 ± 2,18 (a)	44,35
Cu total (ppm)	140,91 ± 21,62 (a)	690,44 ± 281,06 (b)	178,97 ± 24,57 (a)	66,00
Zn total (ppm)	3.142,69 ± 984,58 (a)	9.927,29 ± 1.404,21 (b)	14.362,19 ± 1.622,86 (b)	3.081,87
As total (ppm)	164,39 ± 59,77 (a)	82,87 ± 25,85 (a)	1,67 ± 0,18 (a)	0,25
Br total (ppm)	15,00 ± 3,54 (a)	605,67 ± 162,18 (b)	2.234,16 ± 230,28 (c)	53,00
Sr total (ppm)	285,42 ± 32,10 (a)	402,64 ± 64,58 (a)	377,52 ± 19,89 (a)	175,41
Sn total (ppm)	34,80 ± 17,74 (a)	10,20 ± 6,10 (a)	0,88 ± 0,40 (a)	0,00
Pb total (ppm)	7.302,11 ± 2.727,12 (b)	6.818,21 ± 1.321,38 (b)	312,68 ± 36,60 (a)	0,00

Tabla 4.13. Concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción total de las muestras medidas por WDXRF e ICP a excepción de Na, Mg, S, Cl, K, Ca, P y Br que fueron medidas por WDXRF y Cl. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En la tabla 4.13 se aprecia como Al, As, Pb, Fe y Mn son elementos especialmente abundantes en las muestras de suelos. Por el contrario, Na, S, Cl y V presentan sus valores más elevados en las muestras de deposición atmosférica.

Comparando estos valores de los suelos superficiales con los de los niveles genéricos de referencia de metales pesados en los suelos de la Región de Murcia (Martínez-Sánchez & Pérez-Sirvent, 2007) destacan especialmente los elevadísimos valores de Zn y Pb, cuyos niveles de referencia en la zona son de 90 y 57 ppm, respectivamente. Otros elementos como Co y Cr se mantienen en valores próximos a los indicados en el citado estudio.

Al igual que ocurría en la fracción pseudo-total, en la parte insoluble de la fracción total el Mn es menos abundante en las muestras de deposición que en las de los otros dos tipos (Figura 4.11). Por su parte, en relación a la fracción soluble en suelos la presencia de Mn es prácticamente nula, al igual que ocurre con la mayoría de los iones (Figura 4.11). A este respecto, hay que recordar que el porcentaje de la fracción soluble en los suelos es muy bajo, cuando se compara con los otros dos tipos de muestras considerados.

Figura 4.11. Concentración (ppm) del Mn en la fracción total en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Los valores de Cu insoluble presentan una mayor presencia en las muestras de transporte horizontal que en las de los otros dos tipos (Figura 4.12). Al igual que en otros elementos, la fracción soluble de Cu en las muestras de suelo es muy escasa (Figura 4.12).

Figura 4.12. Concentración (ppm) del Cu en la fracción total en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Por su parte, los valores de Zn insoluble son muy superiores en deposición y transporte a los de suelos (Figura 4.13). Mientras que en las muestras de deposición predomina la fracción soluble, en las de transporte eólico horizontal lo hace la insoluble (Figura 4.13).

Figura 4.13. Concentración (ppm) del Zn en la fracción total en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Los valores de As insoluble en suelos superficiales son muy superiores a los de las muestras de los otros tipos (Figura 4.14). Con la fracción soluble ocurre lo contrario, sus valores son mayores en las muestras de deposición que en las de los otros dos tipos (Figura 4.14).

Figura 4.14. Concentración (ppm) del As en la fracción total en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

Por último, en todas las muestras el Pb aparece casi exclusivamente en forma insoluble (Figura 4.15) con unos valores en deposición atmosférica muy inferiores a los de las muestras de transporte horizontal y a la de los suelos superficiales (Figura 4.15).

Figura 4.15. Concentración (ppm) del Pb en la fracción total en los distintos tipos de muestra. Promedio $\pm$ error estándar. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

4.1.9.- Composición química de la fracción residual

Se ha considerado como fracción residual la diferencia entre la fracción pseudototal y la fracción total medida por digestión con ácidos extremadamente fuertes, como el HF y/o por su estimación por FRX (WDXRF). Por tanto, sólo se han analizado los elementos de los que se dispone datos de las dos fracciones mencionadas, que son los siguientes: Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Sn y Pb (Tabla 4.14).

En las muestras de suelo superficial presentaron estos elementos en el siguiente orden de concentración decreciente: [Ca] > [Al] > [Fe] > [K] > [Mg] > [Ti] > [Sn] > [Na] > [Zn] > [Mn] > [As] > [Pb] > [Cu] > [Cr] > [Sr] > [Ni] > [Co] > [V].

Por su parte, para el caso de las muestras de transporte eólico horizontal se ha dado un orden diferente: [Ca] > [Pb] > [Al] > [Fe] > [K] > [Ti] > [Zn] > [Sn] > [Na] > [Mg] > [Mn] > [Cu] > [As] > [Cr] > [Ni] > [Sr] > [Co] > [V].

A su vez, deposición atmosférica el orden decreciente de concentración de los elementos estudiados, ha sido el siguiente: [Pb] > [Ca] > [Al] > [K] > [Fe] > [Zn] > [Mg] > [Na] > [Ti] > [Mn] > [Sn] > [Cr] > [Co] > [Cu] > [Ni] > [V] > [As] > [Sr].

Por último, en relación a los datos de la única muestra considerada de deposición durante un fenómeno de intrusión sahariana, se presentan en el siguiente orden de concentración decreciente: [V] > [Al] > [Pb] > [Sn] > [Co] > [Na] > [Ti] > [Fe] > [Cu] > [Ca] > [Cr]. El resto de elementos (Mg, K, Mn, Ni, Zn, As y Sr) no han sido detectados. En este caso, al tratarse de una sola muestra, ha resultado difícil extraer conclusiones válidas de estos datos.

Hay que subrayar cómo en la fracción residual se han detectado altos valores en elementos tales como el Al, Fe y As en las muestras de suelo con respecto a las muestras de transporte horizontal y en éstas con respecto a las de deposición atmosférica (Tabla 4.14). Por el contrario, Pb y Zn revelan una pauta opuesta ya que su presencia en muestras de deposición es mayor que en las de transporte horizontal, y en ésta últimas mayor que en las de suelos superficiales. Especialmente llamativa es la primera posición ocupada por el Pb residual en el orden de presencia de las muestras de deposición atmosférica.

	Suelos superficiales (n=20)	Transporte horizontal (n=49)	Deposición atmosférica (n=80)	Deposición sahariana (n=1)
Na residual (ppm)	2.446,29 ± 202,06 (b)	2.909,32 ± 213,27 (b)	1.817,28 ± 150,90 (a)	624,23
Mg residual (ppm)	7.502,89 ± 1.102,85 (b)	2.796,06 ± 356,11 (a)	2.308,15 ± 358,81 (a)	0,00
Al residual (ppm)	30.340,58 ± 3.193,59 (b)	19.561,15 ± 1.582,75 (b)	7.632,39 ± 638,49 (a)	30.120,94
K residual (ppm)	15.040,53 ± 1.282,59 (c)	8.568,21 ± 526,43 (b)	7.314,04 ± 700,88 (a)	0,00
Ca residual (ppm)	91.038,53 ± 12.786,90 (c)	63.192,76 ± 5.293,12 (b)	24.327,58 ± 2.114,34 (a)	47,89
Ti residual (ppm)	4.009,75 ± 149,78 (b)	3.297,74 ± 143,32 (b)	1.368,88 ± 91,90 (a)	202,62
V residual (ppm)	8,00 ± 4,41 (a, b)	2,67 ± 1,55 (a)	5,92 ± 1,22 (b)	33.928,96
Cr residual (ppm)	65,79 ± 2,47 (b)	81,18 ± 11,91 (b)	52,93 ± 9,62 (a)	12,98
Mn residual (ppm)	355,32 ± 64,81 (b)	382,11 ± 73,73 (b)	124,73 ± 16,27 (a)	0,00
Fe residual (ppm)	24.944,74 ± 10.260,61 (b)	18.885,41 ± 4.467,23 (b)	3.374,62 ± 488,43 (a)	66,00
Co residual (ppm)	9,81 ± 2,67 (b)	5,61 ± 3,73 (a)	52,24 ± 8,97 (b)	2.757,37
Ni residual (ppm)	18,52 ± 1,77 (b)	18,18 ± 3,26 (b)	8,45 ± 0,96 (a)	0,00
Cu residual (ppm)	72,61 ± 6,67 (b)	154,41 ± 31,86 (b)	41,01 ± 6,27 (a)	52,16
Zn residual (ppm)	1.543,87 ± 629,62 (a)	3.272,51 ± 694,19 (b)	2.360,22 ± 509,00 (a, b)	0,00
As residual (ppm)	29,78 ± 18,64 (b)	27,87 ± 13,73 (b)	0,00 (a)	0,00
Sr residual (ppm)	112,39 ± 10,06 (b)	97,60 ± 11,60 (b)	30,67 ± 3,60 (a)	6.672,83
Sn residual (ppm)	30,10 ± 15,44 (b)	8,64 ± 5,21 (a,b)	0,00 (a)	0,00
Pb residual (ppm)	3.313,44 ± 2.204,96 (a, b)	3.163,65 ± 909,29 (b)	105,57 ± 21,43 (a)	17.456,11

Tabla 4.14. Concentración (ppm) de las especies químicas en la fracción residual de las muestras. Promedio ± error estándar. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas a un nivel 0,05. Todas las comparaciones entre grupos se han realizado mediante test de Kruskal-Wallis y post hoc de Bonferroni.

En las muestras de suelos superficiales, se han encontrado valores significativamente mayores que en las de deposición para los siguientes elementos presentes en su fracción residual: Na, K, Al, Ca, Ti, Cr, Mg, Mn, Fe, Ni, Cu. A su vez, las formas no solubles en ácido de estos elementos serían menos susceptibles de su movilización por el viento. En contrapartida, sólo el Pb se ha detectado en las muestras de deposición en un valor significativamente superior a lo que hace en las muestras de suelos superficiales.

4.1.7. Conclusiones acerca de las comparaciones entre las muestras de distintos tipos

Los contenidos en fracción soluble en los tres tipos de muestras han presentado diferencias significativas. Siendo los mayores los de las de deposición atmosférica (promedio del 56,30%) y los menores los de las muestras de suelos superficiales (1,65% de promedio) quedando los valores de las muestras de transporte horizontal en una posición intermedia (14,46% de promedio).

La textura más abundante en las muestras de los tres tipos ha sido la franco-limosa. Algunas muestras de suelos superficiales presentan texturas con importante contribución de partículas arcillosas que no aparecen ni en las muestras de deposición ni en las de transporte horizontal. Por el contrario, algunas muestras de deposición atmosférica y de transporte horizontal reflejan un contenido en arenas finas muy superior al que se ha detectado en las muestras de suelos. Según la bibliografía consultada, en el caso de las muestras de sedimentos de trampas eólicas esto es fácilmente explicable por la selección que el viento hace de materiales de entre 20 y 100 μm (Shao et al., 1993), sin embargo, los resultados relativos a la deposición atmosférica no concuerdan con los estudios consultados (Zhang et al., 2001). Las texturas de las muestras de suelo son más similares entre sí que las de los otros tipos de muestras.

Según el test de ANOVA, no se presentan diferencias significativas en la composición mineralógica entre las muestras de deposición atmosférica, transporte horizontal y suelos superficiales. Por otro lado, en los tres tipos de muestras se da idéntico orden de abundancia para los cuatro grupos minerales mayoritarios, que de mayor a menor concentración es: oxihidróxidos, filosilicatos, carbonatos y tectosilicatos.

El pH es próximo al neutro en todos los tipos de muestra sin que se aprecien diferencias significativas entre ellos. Por su parte, la CE presenta su valor significativamente más alto en las muestras de transporte horizontal que en las de suelos superficiales, recordemos que presentaba también porcentaje de fracción soluble.

Atendiendo a la especiación de la fracción soluble, las muestras de transporte horizontal presentan mayor presencia relativa de Cl^- , Na^+ y NO_3^- y menor de Al y Mn que las de suelos

superficiales. Cu, As y Pb son relativamente menos abundantes en la fracción soluble de las muestras de deposición que en las de transporte horizontal y suelos. La única muestra analizada de deposición durante un episodio de intrusión africana, destaca en su fracción soluble por las elevadas concentraciones de Ca^{+2} y HPO_4^{2-} .

Con respecto a la fracción insoluble en agua que ha sido medida tras digestiones ácidas, la especiación de las muestras de los tres tipos también ha presentado algunas diferencias en cuanto al orden de magnitud de sus especies. Así en las muestras de suelos superficiales Fe, Pb y As son más abundantes relativamente que en las de transporte horizontal y en éstas últimas más que en las de deposición sahariana. La muestra procedente de deposición en periodo de intrusión africana ha destacado en su elevado nivel de Al y en el escaso valor de la concentración de Pb. En deposición atmosférica, destaca la influencia marina, al presentar elevados valores de elementos como el Na y el Cl, además de partículas minerales ricas en Ca y Mg.

Si se considera la suma de estas dos fracciones (soluble en agua + soluble en digestión ácida) se obtiene la llamada fracción pseudo-total. Para esta fracción, los elementos que varían de forma más acentuada su orden de magnitud en los tres tipos de muestras son: por un lado, Na que presenta una mayor cantidad relativa en las muestras de deposición que en las de transporte horizontal y en éstas que en las de suelos superficiales, y por otro, Al, Fe, Pb y As que se encuentran en escasa cantidad en las muestras de deposición con respecto a los otros dos tipos de muestras. Según lo expuesto en los dos párrafos anteriores, este comportamiento del Na y Al estaría determinado principalmente por la fracción soluble mientras que el de Fe, Pb y As a la insoluble.

Además del As y el Pb, otros elementos traza presentes en los residuos minero-metalúrgicos de la zona como son el Cd y el Mn también son significativamente más abundantes en los suelos superficiales que en las muestras de deposición atmosférica recogidas. No ocurre lo mismo con el Zn, que se encuentra en mayor proporción en las últimas que en los propios suelos de la zona.

4.2.- Análisis de las muestras de suelos superficiales

4.2.1.- Granulometría de las muestras de suelos superficiales

4.2.1.1.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de suelos superficiales

Las correlaciones halladas entre la distancia a los residuos minero-metalúrgicos y los contenidos en los distintos intervalos granulométricos aparecen reflejadas en la tabla 4.15. Existen correlaciones significativas de signo negativo con los contenidos en limo y en partículas de 10µm a 2mm. Por el contrario, las partículas más finas (arcilla y 0-2,5 µm) presentan correlaciones significativas de signo positivo. Así, éstas últimas son más abundantes en las localizaciones más alejadas de los residuos y las limosas en las más próximas a éstos.

		Distancia a los residuos
Tipo de transporte	0-100µm	0,217
	100µm-500µm	-0,261
	500µm-2mm	-0,290
Material particulado atmosférico	0-2,5µm	0,728**
	2,5µm-10µm	0,289
	10µm-2mm	-0,772**
Textura USDA	Arcilla	0,677**
	Limo	-0,662**
	Arena	-0,322

Tabla 4.15. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones granulométricas consideradas y la distancia a los residuos minero-metalúrgicos en las muestras de suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.2.2.- Mineralogía de las muestras de suelos superficiales

4.2.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales

Para detectar las interrelaciones existentes entre las especies mineralógicas se ha recurrido a la aplicación de correlaciones bivariadas entre ellas, ya que su reducido número no justifica el empleo de Análisis de Componentes Principales. Esta última técnica será utilizada en los casos de las especies químicas.

En la tabla 4.16 se aprecia la existencia de correlaciones significativas entre los contenidos en algunas de las fracciones mineralógicas estudiadas en las muestras de suelos superficiales. Así, se presentan correlaciones negativas entre oxi-hidróxidos y carbonatos, por un lado, y entre los oxi-hidróxidos y los filosilicatos, por el otro, algo que también se ha observado en los otros tipos de muestra considerados (deposición atmosférica y transporte horizontal). Oxi-hidróxidos y sulfatos forman parte del material parental de la Sierra Minera, de sus residuos minero-metalúrgicos y de los tecnosoles formados a partir de estos últimos. Por otro lado, los carbonatos y los filosilicatos son comunes en la mayoría de los suelos de la región mediterránea.

	Carbonatos	Oxi-hidróxidos	Sulfatos	Filosilicatos	Tecto-silicatos	Sulfuros
Carbonatos	1,000					
Oxi- hidróxidos	-0,588**	1,000				
Sulfatos	-0,442	-0,277	1,000			
Filosilicatos	-0,044	-0,616**	0,647**	1,000		
Tectosilicatos	0,102	-0,053	-0,153	-0,321	1,000	
Sulfuros	-0,518*	-0,147	0,557*	0,386	-0,410	1,000

Tabla 4.16. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones mineralógicas consideradas en las muestras de suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

En relación a esta tabla, cabe indicar que no se ha reconocido este tipo de correlaciones en la bibliografía consultada.

4.2.2.2.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales

Para conocer cómo los residuos minero-metalúrgicos afectan a los contenidos mineralógicos, se ha realizado una prueba de correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en los distintos tipos de minerales y la distancia a dichos residuos.

En la tabla 4.17 se aprecian dos correlaciones significativas a nivel 0,01 en este sentido. Se trata de las existentes entre la distancia a los residuos y los contenidos en sulfatos, por un lado, y en filosilicatos, por el otro. Ambas son de signo negativo, lo que indica un mayor contenido en las localizaciones más próximas a la zona minera. Idéntico signo, aunque con un nivel de significación menor, han manifestado las correlaciones entre la distancia a los residuos y los niveles de sulfuros, otro grupo mineral característico de los residuos mineros, lo que coincide con lo observado por otros autores (Fernández-Caliani *et al.*, 2013).

Los valores de carbonatos y tectosilicatos han seguido un comportamiento opuesto al de los grupos del párrafo anterior, con correlaciones positivas al nivel 0,05 respecto de la distancia a los residuos. Así, los contenidos en carbonatos y en tectosilicatos están correlacionados significativamente, de un modo positivo, con la distancia a los residuos minero-metalúrgicos, si bien con una menor significación en el caso de los tectosilicatos. Esto indica un mayor contenido en minerales de estos tipos en las localidades más alejadas de los residuos.

	Distancia a los residuos
Carbonatos	0,551*
Oxi- hidróxidos	-0,082
Sulfatos	-0,565**
Filosilicatos	-0,575**
Tectosilicatos	0,518*
Sulfuros	-0,523*

Tabla 4.17. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en fracciones mineralógicas consideradas y la distancia a los residuos minero-metalúrgicos en las muestras de suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

Conviene recordar la existencia de estas correlaciones entre la presencia conjunta de carbonatos y tectosilicatos por un lado y de sulfatos, sulfuros y oxi-hidróxidos por otro. Tal y como se ha comentado anteriormente, el análisis del actual apartado corrobora la estrecha relación entre estos grupos y la presencia o no de material procedente de la actividad minera.

4.2.2.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies mineralógicas de las muestras de suelos superficiales

Se ha juzgado oportuno intentar determinar las especies químicas características de cada fracción granulométrica en cada tipo de muestras. Para ello, se ha procedido a realizar correlaciones bivariadas entre estos parámetros (Tabla 4.18.).

	Arcilla	Limo	Arena	0-2,5µm	2,5µm-10µm	10µm-2mm	0-100µm	100µm-500µm	500µm-2mm
Carbonatos	0,286	-0,292	-0,204	0,329	0,248	-0,412	-0,044	-0,053	-0,136
Oxi- hidróxidos	-0,065	0,172	-0,116	-0,068	0,311	-0,166	0,166	-0,086	0,034
Sulfatos	-0,330	0,248	0,228	-0,371	-0,395	0,578**	-0,093	0,146	0,099
Filosilicatos	-0,478*	0,432	0,245	-,511*	-0,255	0,612**	-0,276	0,261	0,285
Tectosilicatos	0,413	-0,543*	0,064	,459*	-0,127	-0,337	-0,009	-0,015	-0,212
Haluros simples	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfuros	-0,020	0,026	0,141	-0,081	-0,521*	0,460*	0,150	-0,124	-0,103

Tabla 4.18. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en fracciones mineralógicas y los de las fracciones granulométricas consideradas en muestras de suelo superficial. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

Observando esta tabla, se ha apreciado que los sulfatos y los filosilicatos se correlacionan positivamente con las fracciones de mayor tamaño. En concreto, sus correlaciones con la fracción superior a 10 µm son significativas a nivel 0,01. Esto indicaría que en los suelos superficiales estas dos fases minerales aparecen preferentemente ligadas a las fracciones de materiales comprendidas entre las 10 y las 2000 µm, es decir a partículas de tamaño limo y arena, que constituyen la fracción no respirable (USEPA, 2002).

4.2.3.- Composición química de las muestras de suelos superficiales.

Fracción soluble

4.2.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de suelos superficiales. Fracción soluble

Por medio de este test se ha pretendido conocer qué especies aparecen conjuntamente en las muestras de suelos superficiales, creando grupos de especies. El análisis de componentes principales con rotación VARIMAX ha arrojado los resultados que se exponen en la tabla 4.19. Esta técnica ha permitido explicar hasta un 93,23% de la varianza repartida entre 6 componentes, o ejes.

Atendiendo a cuál ha sido la componente principal con mayor valor, los aniones y cationes han constituido los siguientes grupos:

- Componente 1 (39,29% de la varianza explicada): Fe, Al, Pb, Cr, Cu, Ca^{2+} , F^- , Li^+ , Co y Mn
- Componente 2 (24,69% de la varianza explicada): HPO_4^{2-} , NH_4^+ , Sn, K^+ , Ti, NO_2^- y As
- Componente 3 (11,84% de la varianza explicada): Mg^{2+} , Zn, Cd, Ni y SO_4^{2-}
- Componente 4 (9,22%) de la varianza explicada: Cl^- , Na^+ , NO_3^- , Br y Sr.
- Componente 5 (5,78% de la varianza explicada): V y Se.
- Componente 6 (3,41% de la varianza explicada): $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

	1	2	3	4	5	6
F ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,787	-0,004	-0,011	0,114	0,378	-0,252
Cl ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,093	0,217	-0,033	0,862	-0,254	0,049
NO ₂ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,020	0,922	-0,017	0,347	-0,059	0,016
Br ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,119	0,120	-0,256	0,786	0,364	-0,210
NO ₃ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,108	0,338	-0,093	0,804	-0,262	-0,011
HPO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,010	0,982	-0,012	0,146	0,057	-0,062
SO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,697	-0,080	0,704	0,000	-0,068	-0,019
C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,028	0,007	-0,072	-0,126	0,023	0,964
Li ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,753	-0,084	0,625	-0,081	-0,037	-0,020
Na ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,118	0,491	-0,096	0,820	-0,113	-0,033
NH ₄ ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,052	0,981	-0,015	0,145	0,005	-0,034
K ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,067	0,947	-0,126	0,167	0,129	-0,113
Ca ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,819	-0,082	0,538	0,086	-0,104	0,003
Mg ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,017	0,036	0,992	0,031	0,004	-0,018
Ti, ICP sobrenadante (ppm)	-0,003	0,946	-0,042	0,074	0,028	0,268
V, ICP sobrenadante (ppm)	-0,183	-0,054	-0,300	-0,227	0,799	-0,080
Cr, ICP sobrenadante (ppm)	0,967	0,070	0,021	-0,111	0,080	0,095
Mn, ICP sobrenadante (ppm)	0,707	-0,042	0,701	-0,052	-0,043	-0,011
Co, ICP sobrenadante (ppm)	0,728	-0,010	0,681	-0,050	-0,018	-0,023
Ni, ICP sobrenadante (ppm)	0,479	0,038	0,871	-0,073	0,022	-0,021
Cu, ICP sobrenadante (ppm)	0,855	0,443	0,096	0,004	-0,098	-0,036
Zn, ICP sobrenadante (ppm)	0,031	-0,018	0,991	-0,057	0,018	-0,014
As, ICP sobrenadante (ppm)	0,159	0,529	-0,442	-0,063	0,312	0,124
Se, ICP sobrenadante (ppm)	0,017	0,262	0,296	-0,012	0,764	0,120
Sr, ICP sobrenadante (ppm)	0,300	0,003	0,382	0,700	0,129	-0,100
Cd, ICP sobrenadante (ppm)	0,327	-0,059	0,938	-0,062	-0,007	-0,012
Sn, ICP sobrenadante (ppm)	-0,022	0,964	0,184	0,138	0,019	-0,057
Pb, ICP sobrenadante (ppm)	0,972	-0,062	0,138	-0,052	-0,122	-0,005
Al, ICP sobrenadante (ppm)	0,977	-0,069	0,143	-0,037	-0,065	-0,001
Fe, ICP sobrenadante (ppm)	0,977	-0,043	0,133	-0,062	-0,058	0,063

Tabla 4.19. Matriz de componentes rotado de los contenidos en especies químicas solubles en las muestras de suelos superficiales. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

En el primer y tercer grupo figuran especies propias de la zona minera (Fe, Pb, Cu, Mn, Zn, Cd, SO₄²⁻) junto con otras que aparecen generalmente en los distintos materiales de la región de estudio (Al, Ca²⁺, Mg²⁺).

Por su parte, la mayoría de las especies incluidas en el segundo grupo son características de los fertilizantes agrícolas (HPO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, NO₂⁻), lo que relacionaría este

componente principal con las muestras de zonas de cultivo. La presencia en este grupo de Sn, Ti y, especialmente, As debería ser analizada más profundamente, a través de muestreos más exhaustivos en zonas de cultivo de la comarca, ya que podrían provocar problemas de contaminación ambiental y alimentaria preocupantes en zonas agrícolas. Su origen en estos suelos también debería ser concretado con estudios más amplios para corroborar si proceden de contaminación industrial, minera, fitosanitarios o de otros.

4.2.3.2.- Efectos de los parámetros espaciales sobre la composición química de las muestras de suelos superficiales. Fracción soluble

Para analizar este punto, se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre la distancia a los residuos minero-metalúrgicos y los valores de la especiación química de la fracción soluble. Las muestras no presentan la condición de normalidad, por lo que han sido analizadas por medio de la correlación de Spearman.

En la tabla 4.20 se han presentado los datos correspondientes a esta correlación. En la misma, se ha podido apreciar que los valores de V, F⁻, Sr, K⁺, Se y Cr en la fracción soluble están correlacionados de modo significativo positivamente a nivel 0,01 con la distancia a los residuos siendo, por tanto, mayores en las muestras más alejada a éstos. Cd, Mn, Pb y SO₄²⁻ han mostrado un comportamiento opuesto, ya que sus valores han resultado ser mayores en las proximidades de estos residuos. Se trata de especies propias de los materiales de la zona minera.

	Distancia a los residuos
F ⁻ , CI sobrenadante	0,798**
Cl ⁻ , CI sobrenadante	0,095
NO ₂ ⁻ , CI sobrenadante	-0,286
Br ⁻ , CI sobrenadante	0,370
NO ₃ ⁻ , CI sobrenadante	-0,114
HPO ₄ ²⁻ , CI sobrenadante	0,267
SO ₄ ²⁻ , CI sobrenadante	-0,630**
C ₂ O ₄ ²⁻ , CI sobrenadante	-0,040
Li ⁺ , CI sobrenadante	-0,390
Na ⁺ , CI sobrenadante	0,516*
NH ₄ ⁺ , CI sobrenadante	-0,210
K ⁺ , CI sobrenadante	0,696**
Ca ²⁺ , CI sobrenadante	0,269
Mg ²⁺ , CI sobrenadante	0,469*
Ti ⁺ , ICP sobrenadante	0,063
V , ICP sobrenadante	0,830**
Cr , ICP sobrenadante	0,582**
Mn , ICP sobrenadante	-0,779**
Co , ICP sobrenadante	0,282
Ni , ICP sobrenadante	0,389
Cu , ICP sobrenadante	0,276
Zn , ICP sobrenadante	-0,601**
As , ICP sobrenadante	0,419
Se , ICP sobrenadante	0,606**
Sr , ICP sobrenadante	0,709**
Cd , ICP sobrenadante	-0,836**
Sn , ICP sobrenadante	-0,157
Pb , ICP sobrenadante	-0,643**
Al , ICP sobrenadante	0,353
Fe , ICP sobrenadante	0,085

Tabla 4.20. Correlación biviariada de Spearman entre los contenidos en especies químicas solubles y la distancia a los residuos minero-metalúrgicos en muestras de suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.2.4.- Composición química de las muestras de suelos superficiales.

Fracción insoluble. Digestiones ácidas

4.2.4.1- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de suelos superficiales. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

Los resultados arrojados por el análisis de componentes principales, con rotación VARIMAX se muestran en la tabla 4.21. Los 6 componentes mostrados explican un 83,29% de la varianza.

	1	2	3	4	5	6
Al, ICP digestión (ppm)	-0,404	0,384	0,274	0,479	-0,205	0,043
Ti, ICP digestión (ppm)	-0,316	0,595	0,144	-0,229	0,438	-0,028
V, ICP digestión (ppm)	0,151	0,022	0,811	0,164	-0,105	0,425
Cr, ICP digestión (ppm)	-0,266	-0,167	0,855	0,008	0,195	0,114
Mn , ICP digestión (ppm)	0,885	-0,008	0,174	0,131	0,190	0,223
Fe, ICP digestión (ppm)	0,189	-0,275	-0,094	0,861	0,125	0,097
Co, ICP digestión (ppm)	0,220	0,177	0,838	-0,124	-0,005	0,128
Ni, ICP digestión (ppm)	-0,093	-0,157	0,794	-0,154	-0,101	-0,162
Cu, ICP digestión (ppm)	0,937	-0,067	0,059	0,157	0,121	0,035
Zn , ICP digestión (ppm)	0,546	0,211	-0,139	0,640	0,009	-0,138
As, ICP digestión (ppm)	0,811	-0,236	-0,063	0,194	-0,115	-0,039
Se, ICP digestión (ppm)	0,321	0,313	0,080	0,074	0,808	-0,212
Sr, ICP digestión (ppm)	-0,827	-0,102	0,154	0,139	0,298	0,163
Mo, ICP digestión (ppm)	0,193	-0,433	-0,162	-0,009	0,784	0,057
Ag, ICP digestión (ppm)	0,865	-0,126	0,049	-0,030	0,386	-0,095
Cd, ICP digestión (ppm)	0,816	0,086	0,127	0,371	0,000	-0,132
Sn, ICP digestión (ppm)	0,854	-0,134	-0,099	0,232	0,249	-0,014
Sb, ICP digestión (ppm)	0,825	-0,171	-0,089	0,065	0,117	0,023
Ba , ICP digestión (ppm)	-0,082	0,070	0,258	0,089	-0,084	0,910
Pb, ICP digestión (ppm)	0,495	0,103	-0,094	0,684	-0,083	0,156
Ca, ICP digestión (ppm)	-0,425	0,715	-0,045	-0,119	0,165	0,029
K, ICP digestión (ppm)	-0,056	0,916	0,038	-0,020	-0,141	-0,082
Mg, ICP digestión (ppm)	0,139	0,921	-0,071	0,197	-0,014	-0,046
Na, ICP digestión (ppm)	-0,029	0,780	-0,200	-0,027	-0,090	0,363

Tabla 4.21. Matriz de componente rotado de los contenidos elementales medidos en digestión ácida en las muestras de suelos superficiales. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

Fijando la atención en cuál es la componente principal mayoritaria, se obtienen estos grupos:

- Componente 1 (33,25% de la varianza explicada): Cu, Mn, Ag, Sn, Sb, Cd y As con signo positivo y Sr con signo negativo.
- Componente 2 (16,03% de la varianza explicada): Mg, K, Na, Ca, Ti
- Componente 3 (13,62% de la varianza explicada): Cr, Co, V, Ni
- Componente 4 (9,04%) de la varianza explicada: Fe, Pb, Zn y Al
- Componente 5 (6,81% de la varianza explicada): Se y Mo
- Componente 6 (4,54% de la varianza explicada): Ba

En este caso ha sido posible intuir el origen de los elementos asociados a algunas componentes principales. Así, la componente 1 y la componente 4 aparecen ligadas con elementos característicos del material parental de la Sierra Minera y, especialmente, de los residuos y tecnosoles de esa zona. En todo caso, diversos autores muestran discrepancias en cuanto al origen de estos elementos según la localización de los estudios. Por ejemplo, Franco-Uría *et al.* (2009) realizaron un estudio en suelos de pastos en Galicia y ligaron la presencia de Zn a aportes de estiércoles, la de Cd a fertilizantes fosfatados y la de Pb a fungicidas. Por su parte, los elementos asociados al componente 3 parecen ligados a actividades industriales.

4.2.4.2.- Correlaciones entre la distancia a los residuos mineros y las especies químicas de las muestras de suelos superficiales. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

Se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre la distancia a los residuos minero-metalúrgicos y los valores de la especiación química de la fracción insoluble. Al no presentar las muestras la condición de normalidad, han sido analizadas por medio de la correlación de Spearman.

Las correlaciones significativas halladas entre las cantidades elementales de la fracción disuelta en ácido y la distancia a los residuos minero-metalúrgicos (tabla 4.22) han sido todas de

signo negativo, lo que indicaría que estos elementos están más presentes en las muestras de las localizaciones más cercanas a estos residuos, los elementos que han presentado este tipo de correlación han sido, en orden decreciente de nivel de correlación: Cd, As, Sn, Ag, Cu, Sb, Mn, Pb y Zn.

	Distancia a los residuos
Al, ICP digestión	0,192
Ti, ICP digestión	0,435
V, ICP digestión	-0,112
Cr, ICP digestión	0,326
Mn , ICP digestión	-0,742**
Fe, ICP digestión	-0,377
Co, ICP digestión	-0,127
Ni, ICP digestión	0,218
Cu, ICP digestión	-0,754**
Zn, ICP digestión	-0,685**
As, ICP digestión	-0,824**
Se, ICP digestión	0,053
Sr, ICP digestión	0,534*
Mo, ICP digestión	-0,020
Ag, ICP digestión	-0,757**
Cd, ICP digestión	-0,878**
Sn, ICP digestión	-0,784**
Sb, ICP digestión	-0,743**
Ba , ICP digestión	-0,058
Pb, ICP digestión	-0,687**
Ca, ICP digestión	0,200
K, ICP digestión	0,002
Mg, ICP digestión	-0,269
Na, ICP digestión	-0,177

Tabla 4.22. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y la distancia a los residuos en las muestras de suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.2.4.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones
granulométricas y en las especies químicas insolubles de suelos superficiales.
Digestiones ácidas

A partir de este análisis, se ha perseguido poder deducir los mecanismos de transporte de las especies químicas, especialmente de aquellas más peligrosas para la salud pública. Para ello, se ha procedido a realizar correlaciones bivariadas entre estos parámetros (tabla 4.23.)

Numerosos elementos traza como son Mn, Cu, Ag, As, Cd, Sn y Sb, han manifestado un comportamiento similar, apareciendo sus contenidos correlacionados positivamente con los de limo (2-50 μm) y con los de partículas entre 10 μm y 2mm. Esto significaría que estos elementos traza se encuentran en gran proporción en las muestras de suelo ricas en limos gruesos. Recordemos que, precisamente la fracción más fácilmente erosionable, según diversos autores ya citados, es la que encuentra en estos intervalos ya que en las partículas menores de 20 μm predominan las fuerzas de cohesión y las superiores a 100 μm son demasiado pesadas. Por ello, cabe esperar que estos elementos aparezcan en una alta proporción en las muestras recogidas de las trampas de sedimentos. No obstante, tal y como se observó en las comparaciones entre los tres tipos de muestras, esto no ocurre en todos los casos. En el apartadp 4.5, se representará gráficamente los niveles de los tres tipos de muestra en cada localidad y tampoco se aprecia que para estos elementos los valores de transporte horizontal sean superiores a los de suelos en la mayoría de las estaciones de muestreo.

Otras correlaciones significativas positivas (tabla 4.23) han relacionado el contenido de Na y el de arenas gruesas (500 μm -2 mm), así como el contenido en Al y el de la fracción de 2,5-10 μm , que se corresponde aproximadamente con los limos finos, ligada, posiblemente a filosilicatos.

	Arcilla	Limo	Arena	0-2.5µm	2,5µm-10µm	10µm-2mm	0-100µm	100µm-500µm	500µm-2mm
Al, ICP digestión	-0,125	0,290	-0,279	-0,107	0,612**	-0,278	0,151	-0,158	0,143
Ti, ICP digestión	0,041	-0,050	-0,132	0,087	0,077	-0,168	0,197	-0,136	-0,014
V, ICP digestión	-0,328	0,421	-0,154	-0,335	0,332	-0,048	0,030	0,005	0,262
Cr, ICP digestión	0,050	-0,052	-0,120	0,074	0,145	-0,285	0,150	-0,112	0,037
Mn, ICP digestión	-0,662**	0,651**	0,170	-0,687**	-0,162	0,570**	-0,029	0,139	0,255
Fe, ICP digestión	-0,176	0,344	-0,284	-0,220	-0,003	0,198	0,327	-0,280	-0,043
Co, ICP digestión	-0,520*	0,481*	0,190	-0,507*	-0,026	0,295	-0,199	0,298	,465*
Ni, ICP digestión	-0,116	0,098	-0,003	-0,093	0,072	-0,108	0,018	0,044	0,197
Cu, ICP digestión	-0,660**	0,618**	0,232	-0,675**	-0,253	0,651**	-0,099	0,180	0,241
Zn, ICP digestión	-0,347	0,466*	-0,164	-0,399	0,064	0,328	0,103	-0,091	0,050
As, ICP digestión	-0,681**	0,687**	0,205	-0,720**	-0,202	0,660**	-0,066	0,156	0,259
Se, ICP digestión	-0,150	0,162	-0,099	-0,142	-0,150	0,080	0,191	-0,154	0,032
Sr, ICP digestión	0,447*	-0,368	-0,386	0,475*	0,317	-0,469*	0,241	-0,323	-0,388
Mo, ICP digestión	-0,069	0,026	0,067	-0,078	-0,442	0,337	0,116	-0,042	-0,098
Ag, ICP digestión	-0,607**	0,593**	0,138	-0,633**	-0,227	0,623**	0,027	0,088	0,170
Cd, ICP digestión	-0,666**	0,617**	0,229	-0,689**	-0,177	0,651**	-0,151	0,215	0,260
Sn, ICP digestión	-0,580**	0,570**	0,189	-0,624**	-0,284	0,642**	0,015	0,098	0,191
Sb, ICP digestión	-0,618**	0,621**	0,188	-0,641**	-0,168	0,663**	-0,066	0,153	0,194
Ba, ICP digestión	-0,391	0,442	-0,157	-0,376	0,331	0,053	-0,029	0,052	0,211
Pb, ICP digestión	-0,426	0,443	-0,014	-0,458*	-0,012	0,384	-0,066	0,097	0,215
Ca, ICP digestión	-0,101	0,134	-0,135	-0,091	0,267	-0,128	-0,114	0,020	0,126
K, ICP digestión	-0,314	0,338	0,053	-0,324	0,207	0,073	-0,206	0,197	0,370
Mg, ICP digestión	-0,370	0,392	0,017	-0,380	0,081	0,198	-0,060	0,081	0,264
Na, ICP digestión	-0,497*	0,328	0,323	-0,459*	0,042	0,327	-0,493*	0,524*	0,602**

Tabla 4.23. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y los contenidos en las distintas fracciones granulométricas en suelos superficiales. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.- Análisis de las muestras de transporte horizontal

4.3.1.- Granulometría de las muestras de transporte horizontal

4.3.1.1.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de transporte horizontal

Para las muestras de transporte horizontal y de deposición, además del parámetro espacial numérico (la distancia a los residuos minero-metalúrgicos) que se consideró en las muestras de suelos superficiales, se han estudiado cuatro parámetros temporales numéricos (precipitación, evapotranspiración, días de episodios de polvo africano, y días de episodios de polvo por combustión).

Las muestras de transporte horizontal no han aparecido correlaciones significativas entre los contenidos en las distintas fracciones granulométricas y los parámetros espacio-temporales (tabla 4.24). Sin embargo, sí se han detectado correlaciones significativas entre la distancia a los residuos y los contenidos en algunas granulometrías. En concreto, los de arcillas y los de partículas PM 2,5 han presentado correlaciones positivas con la distancia a los residuos, mientras que los de partículas de más de 10 μm de diámetro han mostrado una correlación negativa.

		Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Tipo de transporte	0-100 μm	-0,041	-0,310*	-0,080	-0,141	0,278
	100 μm -500 μm	0,052	0,246	0,066	0,088	-0,344*
	500 μm -2mm	0,106	0,337*	0,227	0,288*	-0,118
Material particulado atmosférico	0-2,5 μm	-0,056	-0,212	-0,068	-0,116	0,442**
	2,5 μm -10 μm	-0,070	-0,103	0,051	-0,007	0,305*
	10 μm -2mm	0,056	0,153	-0,002	0,055	-0,368**
Textura USDA	Arcilla	-0,039	-0,239	-0,085	-0,137	0,462**
	Limo	-0,006	-0,152	0,096	0,018	0,299*
	Arena	0,001	0,166	-0,062	0,018	-0,346*

Tabla 4.24. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones granulométricas consideradas y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.2.- Mineralogía de las muestras de transporte horizontal

4.3.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas de las muestras de transporte horizontal

Al estudiar las muestras de transporte horizontal se han apreciado algunas correlaciones significativas existentes entre los contenidos de algunas de las fracciones mineralógicas estudiadas (tabla 4.25). Los coeficientes de correlación mayores se han presentado entre oxi-hidróxidos y carbonatos y entre los oxi-hidróxidos y los filosilicatos, si bien con signo negativo en ambos casos. Además, se han detectado otras dos correlaciones negativas significativas a nivel 0,01 entre carbonatos y sulfatos, así como entre sulfuros y tectosilicatos. Por otro lado, con signo positivo han aparecido otras dos correlaciones significativas, una entre oxi-hidróxidos y sulfuros y otra entre carbonatos y filosilicatos. Todo esto nos parece estar indicando la segregación existente entre las distintas fases minerales, a excepción de las dos últimas correlaciones indicadas. A modo de comparación, se indica que en las muestras de suelos superficiales también se detectaron correlaciones negativas entre oxi-hidróxidos y carbonatos y entre oxi-hidróxidos y filosilicatos.

	Carbonatos	Oxi-hidróxidos	Sulfatos	Filosilicatos	Tecto-silicatos	Haluros simples	Sulfuros
Carbonatos	1,000						
Oxi- hidróxidos	-0,693**	1,000					
Sulfatos	-0,564**	0,281	1,000				
Filosilicatos	0,368**	-0,757**	-0,293*	1,000			
Tectosilicatos	-0,204	-0,160	-0,002	0,068	1,000		
Haluros simples	0,046	-0,235	0,196	0,174	-0,167	1,000	
Sulfuros	-0,346*	0,404**	0,314*	-0,242	-0,370**	-0,059	1,000

Tabla 4.25. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones mineralógicas consideradas en las muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.2.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies mineralógicas de las muestras de transporte horizontal

Para este apartado, se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre los parámetros numéricos espacio-temporales considerados y los valores de la composición mineralógica de las muestras. Las muestras no han presentado la condición de normalidad, por lo que este análisis se ha llevado a cabo mediante la correlación de Spearman.

En la tabla 4.26 se puede apreciar una ausencia de correlaciones significativas entre sus contenidos mineralógicos y los parámetros temporales, así como la existencia de éstas entre la composición mineralógica y la distancia a los residuos.

Entre estas correlaciones ha destacado por su intensidad la que relaciona el contenido en carbonatos con la distancia a los residuos minero-metalúrgicos. Esto indica la existencia de un mayor contenido en minerales de este tipo en las localidades más alejadas de los residuos. A su vez, ha ocurrido todo lo contrario con los contenidos en sulfuros, oxi-hidróxidos y sulfatos, tres grupos minerales característicos de la zona minera (Oen *et al.*, 1975; Manteca y Ovejero, 1992) y que se han presentado en mayores cantidades en las muestras de transporte horizontal de las localizaciones más próximas a los residuos. Estos resultados concuerdan con lo esperable, dada la composición mineralógica de los suelos y residuos de la zona.

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Carbonatos	0,002	-0,029	0,025	0,037	0,688**
Oxi- hidróxidos	0,047	-0,043	-0,002	-0,026	-0,411**
Sulfatos	-0,041	0,051	-0,040	-0,015	-0,526**
Filosilicatos	-0,058	0,013	-0,030	-0,023	0,090
Tectosilicatos	-0,089	0,038	0,083	0,099	0,043
Haluros simples	0,005	0,099	-0,005	0,049	-0,021
Sulfuros	0,098	-0,268	-0,195	-0,191	-0,385**

Tabla 4.26. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en clases minerales y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.2.3.- Correlaciones entre los contenidos de las fracciones granulométricas y de las especies mineralógicas de transporte horizontal

Al igual que para casos anteriores, en éste se ha procedido a realizar correlaciones bivariadas entre los contenidos en las distintas fracciones granulométricas y los contenidos en las especies mineralógicas (Tabla 4.27).

De este modo, se ha observado que los sulfatos y los oxi-hidróxidos se correlacionan negativamente con las fracciones de menor tamaño. En concreto, los índices de correlación entre los contenidos en estos grupos minerales y los de la fracción arcilla han resultado significativos a nivel 0,01. Esto indicaría que estos minerales aparecen en las muestras de transporte horizontal en las fracciones más gruesas. Por el contrario, los contenidos en carbonatos han presentado correlaciones positivas con las fracciones más finas y negativas con las más gruesas, lo que indica que los carbonatos en las muestras de transporte horizontal están especialmente representados en las arcillas y en los limos finos. Comparando estos datos con los de suelos superficiales, coinciden en la asociación entre los niveles de sulfatos y las fracciones gruesas. A este respecto, se debe indicar que no hay trabajos publicados con los que contrastar estos resultados.

	Arcilla	Limo	Arena	0-2,5µm	2,5µm-10µm	10µm-2mm	0-100µm	100µm-500µm	500µm-2mm
Carbonatos	0,484**	0,263	-0,308*	0,486**	0,388**	-0,429**	0,180	-0,271	0,064
Oxi- hidróxidos	-0,368**	-0,324*	0,339*	-0,370**	-0,367**	0,374**	-0,265	0,376**	0,075
Sulfatos	-0,373**	-0,179	0,218	-0,381**	-0,271	0,322*	-0,096	0,168	-0,171
Filosilicatos	0,255	0,253	-0,259	0,251	0,271	-0,283*	0,240	-0,313*	-0,080
Tectosilicatos	-0,066	0,076	-0,050	-0,072	-0,039	0,060	0,061	-0,076	-0,091
Haluros simples	-0,020	0,041	-0,031	0,000	0,112	-0,082	-0,051	-0,122	0,214
Sulfuros	-0,317*	-0,279	0,280	-0,321*	-0,322*	0,323*	-0,217	0,306*	0,063

Tabla 4.27. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en clases minerales y los de las fracciones granulométricas estudiadas en muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.3.- Composición química de las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble

4.3.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble

En este caso, se ha llevado a cabo un análisis de componentes principales con rotación VARIMAX con la finalidad de conocer qué especies químicas de la fracción soluble se han presentado conjuntamente en las muestras de transporte horizontal. Este test ha arrojado los resultados que se exponen en la tabla 4.28, explicando un 89,71% de la varianza en 8 iteraciones.

Al fijar como criterio cuál ha sido la componente principal mayoritaria, se han generado los siguientes grupos:

- Componente 1 (52,36% de la varianza explicada): Na^+ , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , NO_3^- , Mn, K^+ , Ca^{2+} , Ni, Fe y Co
- Componente 2 (9,22% de la varianza explicada): Pb, Cr, Zn, Br, F- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
- Componente 3 (6,95% de la varianza explicada): HPO_4^{2-} , As y Ti
- Componente 4 (5,82%) de la varianza explicada: Sr, Se, V y Al
- Componente 5 (4,64% de la varianza explicada): NH_4^+ y Cd
- Componente 6 (3,72% de la varianza explicada): Sn
- Componente 7 (3,62% de la varianza explicada): Cu
- Componente 8 (3,38% de la varianza explicada): Li^+

Este análisis parece denotar la presencia de diferentes grupos en función de su origen espacial y mineralógico (sustrato geológico local, residuos mineros, cercanía al mar, etc.), tal y como han descrito otros autores antes para zonas similares (Castillo *et al.*, 2013).

	1	2	3	4	5	6	7	8
F ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,415	0,637	0,254	0,451	0,264	-0,092	-0,063	-0,073
Cl ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,888	0,277	0,135	0,161	0,255	0,083	0,008	-0,026
NO ₂ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,851	0,133	0,248	0,293	-0,166	-0,038	-0,151	-0,019
Br ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,453	0,679	0,321	0,288	0,150	-0,018	-0,055	0,016
NO ₃ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,709	0,211	-0,029	0,329	0,537	0,117	0,108	-0,029
HPO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,326	0,110	0,801	0,297	-0,099	0,058	-0,195	0,042
SO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,833	0,296	0,138	0,284	0,266	0,020	0,056	0,004
C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,383	0,533	0,456	0,184	0,216	0,348	-0,027	0,114
Li ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,037	-0,039	-0,067	-0,056	-0,039	-0,133	-0,039	0,925
Na ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,955	0,002	0,087	0,095	0,159	0,071	0,057	-0,036
NH ₄ ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,296	0,004	0,286	0,043	0,769	-0,111	0,091	-0,125
K ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,668	0,299	0,537	0,077	0,111	0,286	0,105	0,083
Ca ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,627	0,543	0,108	0,366	0,343	-0,071	-0,073	-0,061
Mg ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,780	0,243	0,243	0,246	0,354	0,231	0,058	0,058
Ti, ICP sobrenadante (ppm)	0,138	0,125	0,747	0,210	0,150	0,398	0,210	0,098
V, ICP sobrenadante (ppm)	0,399	0,258	0,486	0,672	0,093	0,077	-0,011	-0,004
Cr, ICP sobrenadante (ppm)	0,028	0,891	-0,210	-0,019	-0,072	-0,109	-0,040	-0,118
Mn, ICP sobrenadante (ppm)	0,704	0,247	0,242	0,410	0,368	0,001	-0,070	-0,009
Co, ICP sobrenadante (ppm)	0,599	0,472	0,394	0,360	0,290	0,033	0,025	0,026
Ni, ICP sobrenadante (ppm)	0,615	0,513	0,292	0,416	0,224	-0,013	0,114	0,001
Cu, ICP sobrenadante (ppm)	0,016	0,049	-0,054	0,129	0,006	-0,104	0,881	-0,039
Zn, ICP sobrenadante (ppm)	0,154	0,862	0,149	-0,018	0,172	0,173	0,275	0,175
As, ICP sobrenadante (ppm)	0,126	0,039	0,781	0,150	0,199	-0,208	-0,076	-0,211
Se, ICP sobrenadante (ppm)	0,195	0,082	0,178	0,794	0,166	0,076	0,341	-0,014
Sr, ICP sobrenadante (ppm)	0,341	0,078	0,092	0,873	0,095	-0,115	-0,050	-0,063
Cd, ICP sobrenadante (ppm)	0,318	0,264	-0,076	0,237	0,739	0,175	-0,072	0,081
Sn, ICP sobrenadante (ppm)	0,078	-0,023	0,021	-0,027	0,006	0,809	-0,099	-0,136
Pb, ICP sobrenadante (ppm)	0,210	0,948	0,127	0,134	0,052	0,009	-0,023	-0,059
Al, ICP sobrenadante (ppm)	0,176	0,517	0,290	0,531	0,108	0,269	0,351	-0,009
Fe, ICP sobrenadante (ppm)	0,607	-0,020	0,533	-0,202	-0,061	-0,099	0,147	-0,182

Tabla 4.28. Matriz de componente rotado de los contenidos en especies químicas solubles en las muestras de transporte horizontal. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

Es reseñable que los tres elementos en los que ha sido mayoritaria la componente 3 estaban condicionados por la componente 2 en el mismo análisis realizado para las muestras de suelos superficiales, apareciendo nuevamente el As junto con un ion típico de los fertilizantes agrícolas como es el HPO₄²⁻.

4.3.3.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de transporte horizontal. Fracción soluble

Para este apartado se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre los parámetros espacio-temporales numéricos considerados y los valores de la especiación química de la fracción soluble. Una vez más, al no cumplir las muestras la condición de normalidad, han sido analizadas por medio de la correlación de Spearman.

En este caso, las concentraciones de la inmensa mayoría de las especies en sus fases solubles han mostrado correlaciones de tipo negativo con la precipitación registrada y de tipo positivo con la evapotranspiración y con el número de días de episodios de polvo, tanto africano como de combustión (Tabla 4.29). Sin embargo, no se ha detectado ninguna correlación significativa entre los contenidos en estos elementos solubles y los valores de la distancia a los residuos.

El signo de las correlaciones detectadas ha sido siempre negativo con la precipitación y positivo con la evapotranspiración y los días de fenómenos de polvo. Así, los contenidos en estas especies solubles han resultado ser mayores en los periodos secos. El parámetro meteorológico que ha obtenido un mayor número de correlaciones con los contenidos ha sido el de la evapotranspiración. Tan sólo los valores de Li^+ , de HPO_4^{2-} y de Cd no han manifestado correlaciones positivas a nivel 0,01 con este parámetro. Esta relación positiva entre los elementos solubles presentes en las muestras de las trampas y la evapotranspiración puede venir ligada a la mayor erodibilidad de las costras salinas durante los periodos secos, tal y como han citados otros autores (Meza-Figueroa *et al.*, 2009).

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
F ⁻ , Cl sobrenadante	-0,654**	0,715**	0,410**	0,541**	0,039
Cl ⁻ , Cl sobrenadante	-0,634**	0,715**	0,517**	0,675**	0,120
NO ₂ ⁻ , Cl sobrenadante	-0,458**	0,630**	0,527**	0,656**	0,230
Br ⁻ , Cl sobrenadante	-0,639**	0,636**	0,475**	0,634**	0,243
NO ₃ ⁻ , Cl sobrenadante	-0,476**	0,639**	0,493**	0,645**	0,152
HPO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,261	0,124	-0,002	0,050	0,100
SO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,649**	0,685**	0,507**	0,683**	0,068
C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,604**	0,802**	0,545**	0,697**	0,062
Li ⁺ , Cl sobrenadante	0,007	-0,159	-0,154	-0,093	0,201
Na ⁺ , Cl sobrenadante	-0,596**	0,723**	0,529**	0,682**	0,112
NH ₄ ⁺ , Cl sobrenadante	-0,514**	0,514**	0,375**	0,533**	-0,044
K ⁺ , Cl sobrenadante	-0,590**	0,716**	0,484**	0,632**	0,113
Ca ²⁺ , Cl sobrenadante	-0,668**	0,705**	0,511**	0,685**	0,081
Mg ²⁺ , Cl sobrenadante	-0,620**	0,716**	0,490**	0,649**	0,113
Ti ⁺ , ICP sobrenadante	-0,261	0,433**	0,053	0,154	0,094
V, ICP sobrenadante	-0,491**	0,567**	0,394**	0,517**	0,201
Cr, ICP sobrenadante	-0,652**	0,626**	0,313*	0,489**	0,057
Mn, ICP sobrenadante	-0,692**	0,768**	0,460**	0,626**	-0,071
Co, ICP sobrenadante	-0,674**	0,729**	0,447**	0,614**	0,111
Ni, ICP sobrenadante	-0,633**	0,668**	0,467**	0,644**	0,149
Cu, ICP sobrenadante	-0,369**	0,667**	0,463**	0,645**	0,191
Zn, ICP sobrenadante	-0,331*	0,384**	0,240	0,331*	0,128
As, ICP sobrenadante	-0,451**	0,575**	0,309*	0,419**	-0,156
Se, ICP sobrenadante	-0,545**	0,635**	0,442**	0,639**	0,074
Sr, ICP sobrenadante	-0,585**	0,730**	0,482**	0,636**	0,179
Cd, ICP sobrenadante	-0,676**	0,603**	0,391**	0,569**	-0,103
Sn, ICP sobrenadante	0,055	0,283*	0,093	0,050	0,020
Pb, ICP sobrenadante	-0,436**	0,771**	0,590**	0,678**	0,046
Al, ICP sobrenadante	-0,216	0,820**	0,543**	0,589**	0,179
Fe, ICP sobrenadante	-0,408**	0,566**	0,252	0,317*	-0,007

Tabla 4.29. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en especies químicas solubles y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.4.- Composición química de las muestras de transporte horizontal.

Fracción insoluble. Digestiones ácidas

4.3.4.1- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de transporte horizontal. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

Con el objeto de reconocer a aquellos grupos de especies químicas insolubles que aparecen asociados, y poder estimar su origen, se ha realizado un Análisis de Componentes Principales con rotación VARIMAX. Este análisis ha arrojado los resultados mostrados en la tabla 4.30. En su conjunto, los 4 componentes extraídos llegan a explicar un 88,32% de la varianza total.

Fijando la atención en cuál ha sido la componente principal mayoritaria para cada elemento, se obtienen estos grupos:

- Componente 1 (62,69% de la varianza explicada): K, Ca, Sr, Al, V, Mg, Co, Cr, Zn, Ti, Se, Ba, Mo, Cd, Ni, Cu
- Componente 2 (16,64% de la varianza explicada): As, Sb, Fe, Mn
- Componente 3 (4,65% de la varianza explicada): Ag, Pb
- Componente 4 (4,34%) de la varianza explicada: Sn, Na

Para esta fracción, se reconoce una componente principal mayoritaria, ligada al sustrato geológico local, y el resto aparentemente relacionadas con los residuos mineros. Los elementos relacionados con la componente 2 aparecen asociados a la presencia de residuos mineros. Lo mismo ocurre con los relacionados con la componente 3, ya que tanto Ag como Pb son característicos de las galenas de la Sierra Minera.

	1	2	3	4
Al, ICP digestión (ppm)	0,961	0,188	0,095	0,071
Ti, ICP digestión (ppm)	0,909	0,143	-0,033	0,310
V, ICP digestión (ppm)	0,960	0,207	0,082	0,103
Cr, ICP digestión (ppm)	0,945	0,099	0,045	0,248
Mn, ICP digestión (ppm)	0,457	0,653	0,479	0,025
Fe, ICP digestión (ppm)	0,372	0,793	0,438	0,045
Co, ICP digestión (ppm)	0,952	0,221	0,143	0,105
Ni, ICP digestión (ppm)	0,716	0,023	-0,031	0,222
Cu, ICP digestión (ppm)	0,567	0,033	0,313	0,279
Zn, ICP digestión (ppm)	0,936	0,220	0,032	0,130
As, ICP digestión (ppm)	0,022	0,966	0,180	0,035
Se, ICP digestión (ppm)	0,896	0,282	0,085	0,117
Sr, ICP digestión (ppm)	0,973	0,015	-0,047	0,112
Mo, ICP digestión (ppm)	0,824	0,133	0,058	0,359
Ag, ICP digestión (ppm)	-0,087	0,294	0,937	0,002
Cd, ICP digestión (ppm)	0,817	0,494	0,194	0,098
Sn, ICP digestión (ppm)	0,149	0,130	0,002	0,832
Sb, ICP digestión (ppm)	0,143	0,953	0,155	0,065
Ba, ICP digestión (ppm)	0,874	0,170	0,111	0,040
Pb, ICP digestión (ppm)	0,069	0,328	0,925	-0,002
Ca, ICP digestión (ppm)	0,976	-0,053	-0,044	0,094
K, ICP digestión (ppm)	0,982	0,081	0,040	0,058
Mg, ICP digestión (ppm)	0,959	0,210	0,069	0,128
Na, ICP digestión (ppm)	0,436	-0,071	0,009	0,580

Tabla 4.30. Matriz de componente rotado de los contenidos elementales medidos en digestión ácida en las muestras de transporte horizontal. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

4.3.4.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de transporte horizontal. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

En este caso, se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre los parámetros espacio-temporales numéricos considerados y los valores de la especiación química de la fracción soluble. Una vez más, al no presentar las muestras la condición de normalidad, han sido analizadas por medio de la correlación de Spearman. Los resultados completos se recogen en la tabla 4.31.

Las correlaciones significativas halladas entre las cantidades elementales de la fracción disuelta en ácido y los parámetros meteorológicos han presentado un carácter positivo respecto de la precipitación, mientras que todas las que se han presentado con la evapotranspiración y con los días de polvo han presentado un signo negativo. Destacando por cantidad las relativas a la evapotranspiración. Todos estos datos indican una mayor cantidad recogida, para el caso de la inmensa mayoría de elementos considerados, durante los periodos húmedos. Los elementos que han mostrado mayor correlación con la evapotranspiración han sido Mg, Co, V, Ba, Al, K y Fe.

Por otro lado, se han presentado ocho correlaciones significativas entre la distancia a los residuos de signo negativo, y dos de signo positivo. Las correlaciones de signo positivo han sido las mostradas por Ca y el Sr, lo que parece indicar que estos elementos presentarían mayor concentración en las muestras más alejadas de los residuos. Por el contrario, las de signo negativo han sido As, Sb, Cd, Pb, Ag, Mn, Fe y Sn, elementos claramente ligados a los residuos mineros (Oen *et al.*, 1975; Manteca y Ovejero, 1992). Estas correlaciones han sido entre las mismas especies que manifestaron esta relación en las muestras de suelos superficiales, con la excepción de que en este listado aparece el Fe en el lugar del Zn, que figuraba en el caso de las muestras de suelos superficiales.

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Al , ICP digestión	0,428**	-0,429**	-0,283*	-0,436**	-0,101
Ti, ICP digestión	0,246	-0,176	-0,200	-0,298*	0,059
V, ICP digestión	0,327*	-0,524**	-0,303*	-0,429**	-0,297*
Cr, ICP digestión	0,413**	-0,244	-0,068	-0,128	0,076
Mn, ICP digestión	0,260	-0,278	-0,208	-0,218	-0,589**
Fe, ICP digestión	0,308*	-0,367**	-0,242	-0,314*	-0,589**
Co, ICP digestión	0,354*	-0,532**	-0,327*	-0,421**	-0,131
Ni, ICP digestión	0,145	-0,261	-0,230	-0,211	0,089
Cu, ICP digestión	0,180	0,089	0,044	0,125	-0,349*
Zn , ICP digestión	0,319*	-0,267	-0,134	-0,197	-0,197
As, ICP digestión	0,185	-0,264	-0,131	-0,164	-0,771**
Se, ICP digestión	0,237	-0,321*	-0,165	-0,198	-0,159
Sr, ICP digestión	0,026	-0,277	-0,165	-0,181	0,487**
Mo, ICP digestión	0,255	-0,136	-0,086	-0,072	-0,312*
Ag, ICP digestión	0,245	0,060	-0,101	-0,114	-0,608**
Cd, ICP digestión	0,234	-0,290*	-0,228	-0,275	-0,650**
Sn, ICP digestión	0,345*	-0,152	-0,107	-0,143	-0,520**
Sb, ICP digestión	0,208	-0,225	-0,101	-0,130	-0,768**
Ba, ICP digestión	0,304*	-0,454**	-0,301*	-0,413**	-0,169
Pb, ICP digestión	0,165	-0,106	0,040	0,009	-0,636**
Ca, ICP digestión	0,069	-0,295*	-0,217	-0,229	0,541**
K, ICP digestión	0,332*	-0,369**	-0,248	-0,368**	0,190
Mg, ICP digestión	0,317*	-0,588**	-0,381**	-0,472**	-0,027
Na, ICP digestión	0,146	-0,166	-0,246	-0,214	-0,029

Tabla 4.31. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.3.4.3.- Correlaciones entre los contenidos de las fracciones granulométricas y de las especies químicas insolubles de transporte horizontal. Digestiones ácidas

Para llevar a cabo estos análisis se han calculado las correlaciones bivariadas entre los contenidos de las fracciones granulométricas y los de las especies químicas presentes en las muestras de transporte horizontal (Tabla 4.32).

Los datos muestran como los comportamientos del Sr, Ca, K y Mg han seguido una misma pauta. Así, su presencia en las muestras de transporte horizontal parece ligada a las partículas de menor tamaño, ya que han aparecido altas correlaciones entre el contenido en estos elementos de la fracción insoluble y el contenido en arcilla, el contenido en partículas en el

intervalo entre 0-2,5 μm y también el contenido en partículas en el intervalo entre 0-100 μm . Por su parte, la Ag ha seguido un comportamiento distinto, ya que su contenido ha manifestado una correlación positiva significativa con el porcentaje en arena (50 μm -2mm).

	Arcilla	Limo	Arena	0-2,5 μm	2,5 μm -10 μm	10 μm -2mm	0-100 μm	100 μm -500 μm	500 μm -2mm
Al, ICP digestión	0,219	0,177	-0,194	0,209	0,173	-0,191	0,263	-0,141	-0,274
Ti, ICP digestión	0,278	0,293*	-0,297*	0,287*	0,364*	-0,344*	0,149	-0,228	0,060
V, ICP digestión	0,224	0,260	-0,256	0,220	0,252	-0,238	0,298*	-0,187	-0,287*
Cr, ICP digestión	0,254	0,281	-0,283*	0,263	0,295*	-0,290*	0,203	-0,271	0,093
Mn, ICP digestión	-0,247	-0,197	0,216	-0,240	-0,176	0,193	-0,132	0,164	0,123
Fe, ICP digestión	-0,132	-0,094	0,105	-0,136	-0,102	0,109	-0,002	0,117	-0,060
Co, ICP digestión	0,261	0,194	-0,206	0,257	0,231	-0,244	0,265	-0,190	-0,209
Ni, ICP digestión	0,249	0,233	-0,240	0,266	0,288*	-0,276	0,151	-0,215	0,014
Cu, ICP digestión	-0,250	-0,224	0,239	-0,233	-0,130	0,160	-0,317*	0,202	0,363*
Zn, ICP digestión	-0,036	-0,072	0,057	-0,029	-0,045	0,023	-0,072	0,105	0,107
As, ICP digestión	-0,247	-0,148	0,180	-0,241	-0,131	0,170	-0,115	0,184	0,055
Se, ICP digestión	0,155	0,070	-0,083	0,140	0,151	-0,158	0,039	-0,052	0,137
Sr, ICP digestión	0,653**	0,552**	-0,585**	0,640**	0,526**	-0,578**	0,516**	-0,534**	-0,237
Mo, ICP digestión	-0,139	-0,067	0,074	-0,135	-0,018	0,047	-0,179	0,071	0,316*
Ag, ICP digestión	-0,465**	-0,419**	0,439**	-0,453**	-0,376**	0,399**	-0,395**	0,397**	0,261
Cd, ICP digestión	-0,130	-0,108	0,126	-0,126	-0,060	0,085	-0,110	0,156	0,073
Sn, ICP digestión	-0,208	-0,125	0,137	-0,206	-0,094	0,116	-0,171	0,130	0,244
Sb, ICP digestión	-0,298*	-0,154	0,192	-0,288*	-0,141	0,189	-0,169	0,205	0,104
Ba, ICP digestión	0,265	,294*	-0,291*	0,261	0,277	-0,265	0,312*	-0,226	-0,244
Pb, ICP digestión	-0,150	-0,026	0,055	-0,140	-0,023	0,061	-0,045	0,084	0,085
Ca, ICP digestión	0,616**	0,503**	-0,540**	0,606**	0,467**	-0,525**	0,500**	-0,512**	-0,243
K, ICP digestión	0,410**	0,350*	-0,369**	0,395**	0,322*	-0,344*	0,377**	-0,281	-0,296*
Mg, ICP digestión	0,390**	0,351*	-0,365**	0,377**	0,346*	-0,369**	0,406**	-0,340*	-0,297*
Na, ICP digestión	0,072	0,119	-0,128	0,077	0,112	-0,107	0,058	-0,079	-0,040

Tabla 4.32. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y los contenidos en las distintas fracciones granulométrica en transporte horizontal. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.4.- Análisis de las muestras de deposición atmosférica

4.4.1.- Granulometría de las muestras de deposición atmosférica

4.4.1.1.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y los contenidos en las fracciones granulométricas de las muestras de deposición atmosférica

Al igual que en los valores de las muestras de transporte horizontal, se han realizado correlaciones bivariadas con el fin de reconocer la influencia de las variables meteorológicas y de la distancia a los residuos sobre la composición granulométrica de las muestras de deposición atmosférica. En la tabla 4.33 se presentan los resultados, apreciándose que ni la distancia a los residuos, ni los parámetros temporales considerados presentan ninguna correlación significativa con el contenido en cada fracción granulométrica de las muestras deposición atmosférica. Esto indicaría que el tamaño de las partículas no está influenciado por estos factores.

		Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Tipo de transporte	0-100 μ m	-0,180	0,090	0,167	-0,115	0,201
	100 μ m-500 μ m	0,094	-0,184	-0,236*	0,128	-0,142
	500 μ m-2mm	0,226*	-0,027	-0,097	0,108	-0,230*
Material particulado atmosférico	0-2,5 μ m	0,158	0,020	-0,033	-0,047	0,157
	2,5 μ m-10 μ m	-0,013	0,000	0,094	-0,012	0,188
	10 μ m-2mm	-0,057	-0,024	-0,050	0,040	-0,172
Textura USDA	Arcilla	0,149	0,031	-0,026	-0,053	0,171
	Limo	-0,211	0,060	0,217	-0,036	0,168
	Arena	0,170	-0,074	-0,202	0,051	-0,176

Tabla 4.33. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones granulométricas consideradas y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.4.2.- Mineralogía de las muestras de deposición atmosférica

4.4.2.1.- Correlaciones entre las especies mineralógicas en las muestras de deposición atmosférica

Una vez más se ha llevado a cabo una correlación bivariada de Spearman con la finalidad de establecer estas correlaciones. Así, en la tabla 4.34 se ha podido apreciar cómo en las muestras de deposición atmosférica aparecen correlaciones significativas entre los contenidos en algunas de las fracciones mineralógicas estudiadas. A este respecto, ha destacado el comportamiento de los oxi-hidróxidos, cuya presencia ha mostrado una correlación positiva con la presencia de los sulfatos y una correlación negativa con los carbonatos, los filosilicatos y los tectosilicatos. Igualmente, también se ha detectado una correlación positiva significativa entre los contenidos de filosilicatos y de tectosilicatos.

Así, relacionando estos datos con los de las muestras de transporte horizontal y suelos, en los tres tipos de muestras se repiten las correlaciones negativas entre oxi-hidróxidos y carbonatos y entre oxi-hidróxidos y filosilicatos. Una vez más, cabe indicar que no hay bibliografía publicada con la que contrastar estos resultados.

	Carbonatos	Oxi-hidróxidos	Sulfatos	Filosilicatos	Tecto-silicatos	Haluros simples	Sulfuros
Carbonatos	1,000						
Oxi- hidróxidos	-0,531**	1,000					
Sulfatos	-0,135	0,296**	1,000				
Filosilicatos	-0,271*	-0,480**	-0,192	1,000			
Tectosilicatos	-0,158	-0,388**	-0,194	0,328**	1,000		
Haluros simples	-0,141	-0,071	-0,090	0,178	0,036	1,000	
Sulfuros	-0,103	-0,003	0,197	0,087	0,134	-0,026	1,000

Tabla 4.34. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en las fracciones mineralógicas consideradas en las muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.4.2.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies mineralógicas de las muestras de deposición atmosférica

Como en el estudio del resto de los parámetros, se ha considerado un parámetro espacial numérico (distancia a los residuos) y cuatro parámetros temporales numéricos (precipitación, evapotranspiración, días de episodios de polvo africano, y días de episodios de polvo por combustión), a la hora de estudiar estas correlaciones. Para ello se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre los parámetros espacio-temporales numéricos considerados y los valores de la composición mineralógica de las muestras.

Así, en la tabla 4.35 se aprecia que la distancia a los residuos no ha presentado ninguna correlación significativa con los contenidos en minerales en las muestras de deposición atmosférica. Sin embargo, los valores temporales sí se han visto correlacionados con algunos de los contenidos mineralógicos. Estos resultados contrastan con los obtenidos en las muestras de transporte horizontal en las que ocurría exactamente lo contrario, al no presentar estas últimas ninguna correlación significativa entre los contenidos mineralógicos y los parámetros temporales, mientras que sí las había entre aquéllos y la distancia a los residuos. Por tanto, estos resultados parecen indicarnos un comportamiento diferencial a nivel espacial y temporal en función del medio de transporte.

En primer lugar, se ha observado cómo en las muestras de deposición atmosférica, los niveles de minerales del tipo carbonatos han aparecido correlacionados positivamente con la evapotranspiración y con los días de episodios africanos y negativamente con la precipitación. Por tanto, el contenido en carbonatos ha aumentado en los periodos secos, típicos de verano, época en la que son más comunes los episodios de intrusión de polvo africano.

El otro grupo mineral cuyo contenido en muestras de deposición ha manifestado correlación significativa con la precipitación ha sido el de los oxi-hidróxidos. En su caso esta correlación ha sido positiva, lo que parece indicar cómo en los periodos de mayor precipitación se produce un aumento el contenido de estos minerales en la deposición, tal y como se ha descrito para otros elementos por Branquinho *et al.* (2008).

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Carbonatos	-0,636**	0,365**	0,303**	0,038	-0,048
Oxi- hidróxidos	0,289**	-0,058	-0,099	-0,065	0,091
Sulfatos	0,165	0,261*	0,154	-0,191	-0,045
Filosilicatos	0,135	-0,214	-0,048	0,073	-0,066
Tectosilicatos	0,180	-0,099	-0,191	-0,246*	-0,056
Haluros simples	0,123	-0,074	-0,025	0,127	0,137
Sulfuros	0,020	0,202	-0,020	-0,097	-0,101

Tabla 4.35. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en clases minerales y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.4.2.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies mineralógicas de deposición atmosférica

En este caso, tal y como se ha hecho en las muestras de suelos superficiales y en las de transporte horizontal, se ha procedido a realizar correlaciones bivariadas entre los contenidos en las distintas fracciones granulométricas y los contenidos en las especies mineralógicas (tabla 4.36).

	Arcilla	Limo	Arena	0-2,5µm	2,5µm-10µm	10µm-2mm	0-100µm	100µm-500µm	500µm-2mm
Carbonatos	-0,076	0,102	-0,081	-0,087	-0,018	0,052	0,071	-0,026	-0,068
Oxi- hidróxidos	-0,024	-0,143	0,150	-0,038	-0,024	0,021	-0,149	0,118	0,145
Sulfatos	0,115	-0,263*	0,208	0,125	0,007	-0,064	-0,233*	0,128	0,255*
Filosilicatos	0,114	0,111	-0,137	0,133	0,070	-0,096	0,116	-0,137	-0,079
Tectosilicatos	0,278*	0,252*	-0,288**	0,282*	0,179	-0,243*	0,345**	-0,319**	-0,355**
Haluros simples	0,095	0,168	-0,163	0,095	0,114	-0,095	0,184	-0,184	-0,159
Sulfuros	-0,148	-0,204	0,199	-0,141	-0,196	0,165	-0,121	-0,022	0,176

Tabla 4.36. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en clases minerales y los de las fracciones granulométricas estudiadas en muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

En este tipo de muestras, se ha apreciado cómo los tectosilicatos se correlacionan positivamente con las fracciones de menor tamaño. En concreto, los tectosilicatos están correlacionados positivamente con la fracción menor de 100 μm (la teóricamente más afectada por el transporte en suspensión) y negativamente con las dos fracciones superiores a esta medida, comportamiento claramente diferenciado del observado para el transporte eólico.

4.4.3.- Composición química de las muestras de deposición atmosférica.

Fracción soluble

4.4.3.1.- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras de deposición atmosférica. Fracción soluble

Con la finalidad de reconocer aquellos grupos de especies químicas solubles que aparecen asociados, y poder estimar su origen, se ha realizado un Análisis de Componentes Principales con rotación VARIMAX. Este análisis ha arrojado los resultados mostrados en la tabla 4.37. Los 11 componentes extraídos llegan a explicar un 78,36% de la varianza total.

Fijando la atención en cuál es la componente principal mayoritaria, se han obtenido los siguientes grupos:

- Componente 1 (17,20% de la varianza explicada): Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Br^- y Mn
- Componente 2 (11,55% de la varianza explicada): Fe , Pb , Al y Ti
- Componente 3 (9,12% de la varianza explicada): K^+ , Ni y NH_4^+
- Componente 4 (8,51%) de la varianza explicada: NO_3^- , Cr y Zn ,
- Componente 5 (6,66% de la varianza explicada): SO_4^{2-} , Na^+ y NO_2^-
- Componente 6 (5,47% de la varianza explicada): As , Li^+ , Cd y Sn
- Componente 7 (4,85% de la varianza explicada): Se y Sr
- Componente 8 (4,33% de la varianza explicada): V y Co
- Componente 9 (3,82% de la varianza explicada): HPO_4^{2-}

- Componente 10 (3,50% de la varianza explicada): Cu
- Componente 11 (3,35% de la varianza explicada): $C_2O_4^{2-}$

No ha sido posible realizar tantas comparaciones con la bibliografía como habría sido deseable, porque la mayoría de los estudios realizados, presentan el ACP de la fracción total, no diferenciando entre soluble e insoluble y en las conclusiones que obtienen, aparecen, lógicamente, los elementos más solubles y los más insolubles formando grupos independientes. Así, a la mayoría de los elementos de la fracción insoluble se les asigna un origen mineral y a los de la soluble un origen marino o industrial, por ejemplo, Castillo *et al.* (2013).

Uno de los estudios que sí distingue entre ambas fracciones es el realizado en la zona industrial de la bahía de Santander (Cantabria) por Fernández-Olmo *et al.* (2014), con dos coincidencias importantes en relación a los datos aportados en la presente memoria. Por un lado, los autores reconocieron la estrecha relación entre los valores de Pb y Mn en la fracción soluble del material de deposición atmosférica. Por otro, no encontraron correlaciones significativas entre los contenidos del Cu y los de otros elementos traza estudiados (As, Cd, Cr, Ti, Mn, Ni, Pb, V, Mo y Zn), lo que sugeriría, al igual que en el presente estudio, un origen independiente para este elemento.

Sin embargo, los resultados obtenidos por Morselli *et al.* (2002) en Bolonia (Italia), otra zona industrial, no concuerdan con los reconocidos en la presente memoria. Estos autores detectaron tres agrupaciones de elementos traza que estudiaron en la fracción soluble de la deposición:

- Cr y Ni
- Pb y Cu
- Zn, Cd y V

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
F ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,642	-0,092	0,037	0,128	-0,020	-0,119	-0,181	-0,092	0,431	0,227	0,102
Cl ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,884	0,012	-0,033	0,097	0,176	0,073	0,169	-0,003	-0,008	-0,006	0,126
NO ₂ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,074	-0,192	-0,079	-0,016	0,642	-0,032	0,033	0,002	0,438	-0,004	-0,147
Br ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,617	-0,042	0,206	0,142	-0,110	0,091	0,389	0,095	0,032	-0,267	0,213
NO ₃ ⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,164	0,101	-0,099	0,783	0,036	-0,185	0,283	0,092	0,066	0,015	-0,024
HPO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,057	0,088	0,185	-0,074	-0,096	-0,120	-0,129	0,275	0,673	0,170	0,101
SO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,111	0,091	0,021	0,071	0,800	-0,135	0,033	-0,046	-0,247	0,009	0,116
C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante (ppm)	0,140	-0,026	-0,046	0,122	0,032	-0,072	-0,075	0,057	0,060	0,011	0,898
Li ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,020	-0,068	-0,037	0,014	0,008	0,652	0,038	0,099	-0,143	0,308	-0,067
Na ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,520	0,116	-0,110	-0,093	0,720	0,077	0,069	-0,109	0,019	-0,057	0,035
NH ₄ ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	-0,044	-0,025	0,847	-0,031	-0,060	-0,071	0,198	0,078	0,116	-0,072	-0,051
K ⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,000	0,070	0,933	0,000	0,012	-0,072	0,002	-0,106	0,010	0,002	0,043
Ca ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,849	-0,128	-0,024	0,014	0,088	-0,077	0,166	0,158	0,037	0,014	-0,056
Mg ²⁺ , Cl sobrenadante (ppm)	0,846	0,007	0,072	0,071	0,285	0,059	0,004	-0,042	-0,101	0,229	0,005
Ti, ICP sobrenadante (ppm)	-0,011	0,616	0,193	0,312	-0,164	-0,123	0,394	0,071	0,330	0,051	-0,100
V, ICP sobrenadante (ppm)	-0,069	0,016	0,089	0,171	0,067	0,142	0,076	0,802	0,168	0,016	0,151
Cr, ICP sobrenadante (ppm)	-0,018	0,075	0,282	0,736	-0,020	0,162	0,029	0,151	0,088	-0,185	0,158
Mn, ICP sobrenadante (ppm)	0,517	0,328	0,018	0,278	-0,183	-0,091	-0,126	0,133	-0,407	0,206	-0,198
Co, ICP sobrenadante (ppm)	0,181	-0,099	0,035	0,181	-0,199	-0,150	0,092	0,762	-0,022	-0,146	-0,094
Ni, ICP sobrenadante (ppm)	0,125	0,051	0,883	0,119	-0,031	0,120	-0,069	0,178	0,014	0,002	-0,053
Cu, ICP sobrenadante (ppm)	0,169	0,020	-0,057	-0,093	-0,020	0,041	0,036	-0,091	0,136	0,867	0,022
Zn, ICP sobrenadante (ppm)	0,249	-0,119	-0,043	0,698	-0,045	0,034	0,001	0,250	-0,401	0,018	0,127
As, ICP sobrenadante (ppm)	0,111	0,167	0,238	-0,069	0,008	0,669	-0,275	0,055	0,227	-0,211	-0,274
Se, ICP sobrenadante (ppm)	0,185	0,028	0,034	0,449	-0,009	0,122	0,786	0,015	-0,034	-0,022	-0,043
Sr, ICP sobrenadante (ppm)	0,353	-0,019	0,122	-0,029	0,232	-0,117	0,635	0,217	-0,187	0,106	-0,107
Cd, ICP sobrenadante (ppm)	0,004	-0,021	-0,020	0,555	0,084	0,621	0,077	0,045	-0,122	0,016	-0,012
Sn, ICP sobrenadante (ppm)	-0,078	-0,055	-0,129	-0,051	-0,258	0,575	0,071	-0,216	-0,038	-0,151	0,148
Pb, ICP sobrenadante (ppm)	0,046	0,895	-0,020	0,272	0,059	0,083	-0,078	-0,091	-0,011	-0,097	-0,062
Al, ICP sobrenadante (ppm)	-0,274	0,690	0,115	-0,230	0,069	-0,131	0,291	0,148	0,054	0,121	0,207
Fe, ICP sobrenadante (ppm)	-0,008	0,908	-0,001	-0,129	0,014	0,003	-0,118	-0,085	-0,078	0,017	-0,039

Tabla 4.37. Matriz de componente rotado de los contenidos en especies químicas solubles en las muestras de deposición atmosférica. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

4.4.3.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de deposición atmosférica. Fracción soluble

Para estudiar las correlaciones existentes entre los parámetros espacio-temporales numéricos considerados y los valores de la especiación química de la fracción soluble, se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre. Al no presentar las muestras la condición de normalidad, el análisis aplicado ha sido la correlación de Spearman.

Los resultados completos se presentan en la tabla 4.38. Dentro de las correlaciones con factores meteorológicos, han destacado por cantidad, las relativas a la precipitación y a los episodios de polvo africano. En relación a la precipitación, las fases solubles del SO_4^{2-} y del Na^+ han presentado una mayor concentración a menores precipitaciones. Ambos elementos aparecían ligados en el ACP, por la componente 5. Por el contrario, Li^+ , Co , Zn , Se y Sn han manifestado el comportamiento opuesto. Por otro lado, la evapotranspiración ha aparecido ligada significativamente a los contenidos de Co , Zn , V , NH_4^+ y Cr de un modo negativo y con el Cu positivamente.

El número de días de intrusión de polvo sahariano ha manifestado correlaciones positivas con el contenido en las fracciones solubles de Cu , Na^+ , Mg^{2+} y F^- , así como correlaciones negativas con los contenidos de Zn , Co y NH_4^+ . Por otro lado, la concentración en la fracción soluble de las muestras de deposición atmosférica de F^- , K^+ , Pb , Br y Al , ha presentado correlación positiva con el número de días de fenómenos de polvo por incendios forestales, o polvo por combustión.

En relación a la distancia respecto de los residuos mineros, ha sido muy reseñable que, a pesar de las grandes distancias que alcanza el material particulado atmosférico, hasta cuatro elementos traza han manifestado una mayor concentración en la fracción soluble de las muestras más próximas a estos residuos. Se trata de los siguientes metales: Cd , Mn , Pb y Ni . Similares resultados para Cd y Pb obtuvieron Alcolea *et al.* (2015) en las muestras de agua de lluvia de la misma zona de estudio, sin embargo, encontraron una correlación de signo contrario para Ni .

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
F ⁻ , Cl sobrenadante	-0,252*	0,152	0,303**	0,451**	0,002
Cl ⁻ , Cl sobrenadante	-0,202	0,103	0,232*	0,121	0,051
NO ₂ ⁻ , Cl sobrenadante	-0,193	0,013	0,165	0,230*	0,091
Br ⁻ , Cl sobrenadante	0,136	-0,128	-0,152	0,290**	0,116
NO ₃ ⁻ , Cl sobrenadante	-0,141	-0,118	-0,027	0,256*	0,031
HPO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,102	-0,066	0,099	0,258*	-0,078
SO ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,494**	0,013	0,272*	-0,020	-0,084
C ₂ O ₄ ²⁻ , Cl sobrenadante	-0,066	0,074	0,008	0,536**	0,125
Li ⁺ , Cl sobrenadante	0,308**	-0,142	0,018	0,090	-0,188
Na ⁺ , Cl sobrenadante	-0,431**	0,220*	0,500**	-0,232*	0,057
NH ₄ ⁺ , Cl sobrenadante	0,081	-0,329**	-0,362**	0,204	0,036
K ⁺ , Cl sobrenadante	-0,219	-0,075	0,021	0,368**	-0,149
Ca ²⁺ , Cl sobrenadante	-0,119	0,225*	0,285*	0,111	0,075
Mg ²⁺ , Cl sobrenadante	-0,281*	0,236*	0,386**	-0,014	0,022
Ti ⁺ , ICP sobrenadante	-0,047	0,130	0,017	0,404**	-0,085
V, ICP sobrenadante	0,281*	-0,333**	-0,160	-0,035	-0,128
Cr, ICP sobrenadante	-0,058	-0,292**	-0,214	0,213	-0,105
Mn, ICP sobrenadante	-0,136	-0,030	-0,235*	-0,105	-0,328**
Co, ICP sobrenadante	0,310**	-0,566**	-0,456**	0,176	-0,050
Ni, ICP sobrenadante	-0,027	-0,241*	0,120	0,137	-0,306**
Cu, ICP sobrenadante	-0,164	0,330**	0,571**	0,257*	0,052
Zn, ICP sobrenadante	0,321**	-0,394**	-0,585**	-0,195	-0,198
As, ICP sobrenadante	0,228*	-0,036	0,258*	-0,105	-0,229*
Se, ICP sobrenadante	0,354**	-0,108	-0,152	0,056	-0,107
Sr, ICP sobrenadante	-0,036	-0,050	-0,005	-0,240*	0,089
Cd, ICP sobrenadante	0,003	0,125	-0,067	0,081	-0,364**
Sn, ICP sobrenadante	0,483**	0,152	0,115	-0,161	-0,027
Pb, ICP sobrenadante	-0,176	0,203	0,269*	0,361**	-0,311**
Al, ICP sobrenadante	-0,069	0,038	0,165	0,287**	0,076
Fe, ICP sobrenadante	-0,205	0,225*	0,350**	0,314**	0,019

Tabla 4.38. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos en especies químicas solubles y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.4.4.- Composición química de las muestras de deposición atmosférica.

Fracción insoluble. Digestiones ácidas

4.4.4.1- Análisis de Componentes Principales. Especies químicas en las muestras deposición atmosférica. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

Con el fin de reconocer aquellos grupos de especies químicas insolubles que aparecen asociados, y poder estimar su origen, se ha llevado a cabo un Análisis de Componentes Principales con rotación VARIMAX. Este análisis ha arrojado los resultados mostrados en la tabla 4.39. Los 7 componentes extraídos llegan a explicar un 78,06% de la varianza total.

	1	2	3	4	5	6	7
Al , ICP digestión (ppm)	0,921	0,120	-0,066	-0,071	0,189	0,010	-0,118
Ti, ICP digestión (ppm)	0,794	0,276	0,287	0,091	-0,207	-0,159	0,110
V , ICP digestión (ppm)	0,926	0,282	0,005	-0,053	-0,091	-0,023	-0,068
Cr , ICP digestión (ppm)	0,902	0,184	0,048	0,085	0,025	-0,109	-0,057
Mn , ICP digestión (ppm)	0,339	0,356	0,562	0,241	-0,004	-0,078	-0,273
Fe, ICP digestión (ppm)	0,858	0,392	0,037	0,179	0,039	-0,031	-0,099
Co, ICP digestión (ppm)	0,477	0,101	0,240	0,184	-0,517	0,007	-0,185
Ni, ICP digestión (ppm)	0,610	0,276	0,016	0,626	-0,038	-0,103	0,013
Cu, ICP digestión (ppm)	0,107	0,077	0,058	-0,079	0,068	-0,846	0,161
Zn , ICP digestión (ppm)	0,091	-0,045	0,096	0,304	0,791	-0,089	-0,186
As, ICP digestión (ppm)	0,319	0,778	0,148	-0,101	-0,032	0,054	-0,161
Se, ICP digestión (ppm)	0,202	0,237	0,092	-0,207	0,397	0,309	0,273
Sr, ICP digestión (ppm)	0,632	0,148	0,340	-0,096	-0,146	0,322	0,335
Mo, ICP digestión (ppm)	0,193	0,774	-0,044	0,001	-0,085	-0,015	0,122
Ag, ICP digestión (ppm)	0,177	0,879	0,017	0,050	0,186	0,016	-0,023
Cd, ICP digestión (ppm)	0,216	0,545	0,081	-0,071	0,262	0,450	0,116
Sn, ICP digestión (ppm)	-0,030	-0,057	0,010	0,901	0,126	0,084	0,073
Sb, ICP digestión (ppm)	0,293	0,893	0,169	-0,011	-0,158	-0,020	-0,046
Ba , ICP digestión (ppm)	0,742	0,228	0,233	0,050	0,180	0,230	0,098
Pb, ICP digestión (ppm)	0,146	0,733	0,396	0,191	-0,045	-0,085	0,023
Ca, ICP digestión (ppm)	0,586	0,178	0,567	-0,066	-0,113	0,309	0,201
K, ICP digestión (ppm)	-0,068	-0,032	-0,028	0,084	-0,035	-0,109	0,783
Mg, ICP digestión (ppm)	0,250	0,218	0,711	0,294	-0,224	-0,166	0,121
Na, ICP digestión (ppm)	-0,105	0,019	0,743	-0,232	0,248	0,060	-0,073

Tabla 4.39. Matriz de componente rotado de los contenidos elementales medidos en digestión ácida en las muestras de deposición atmosférica. Rotación VARIMAX con normalización Kaiser.

En función de cuál ha sido la componente principal mayoritaria para cada elemento, se han obtenido los siguientes grupos:

- Componente 1 (38,35% de la varianza explicada): V, Al, Cr, Fe, Ti, Ba, Sr, Ca, Co
- Componente 2 (9,75% de la varianza explicada): Sb, Ag, As, Mo, Pb, Cd
- Componente 3 (7,42% de la varianza explicada): Na, Mg, Mn
- Componente 4 (6,98%) de la varianza explicada: Sn, Ni,
- Componente 5 (6,42% de la varianza explicada): Zn, Se
- Componente 6 (4,81% de la varianza explicada): Cu (con signo negativo)
- Componente 7 (4,33%) de la varianza explicada: K

Obsérvese que todos los elementos del primer grupo, salvo el Fe, se han encontrado condicionados por la componente 1 en las muestras de transporte horizontal, estos elementos se corresponderían con un origen principalmente natural, con muy poca influencia antrópica. Todo lo contrario, se puede deducir de la composición del grupo ligado a la componente 2, que parecen manifestar una procedencia antrópica, muy posiblemente unida a los residuos minero-metalúrgicos de la zona. Es destacable que los contenidos en As y Sb de la fracción insoluble han aparecido ligados a la misma componente en los tres tipos de muestras.

Fernández-Olmos *et al.* (2014) centraban su estudio en los niveles de As, Cd, Cu, Cr, Ti, Mn, Ni, Pb, V, Mo y Zn. Comparando las correlaciones bivariadas halladas por estos autores con los grupos encontrados en el presente estudio, aparecen algunas coincidencias y discrepancias. La principal similitud es la presencia de fuertes correlaciones entre los niveles de As, Pb y Cd. También destaca, que al igual que ocurría en la fase soluble, ambos estudios sugieren un origen del Cu independiente del de los otros elementos estudiados. Por contrario, así como el análisis del presente estudio no reconoce que Cr y Mn presenten un origen común a As, Pb y Cd, Fernández- Olmos *et al.* (2014) encontró correlaciones bivariadas significativas entre cada par de esos cinco elementos.

Por otro lado, los resultados obtenidos por Morselli *et al.*, (2002) en Bolonia (Italia), en relación al contenido de Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd y V en la fracción insoluble de la deposición

mostraron tres grupos distintos de los hallados en la fracción soluble, pero que tampoco concuerdan con lo expresado en el presente estudio. Así, el Pb formó un grupo independiente, mientras que los seis elementos restantes se agruparon en dos grupos de tres: por un lado, Cd, Cu y Ni, y por el otro Zn, Cr y V.

4.4.4.2.- Correlaciones entre los parámetros espacio-temporales y las especies químicas de las muestras de deposición atmosférica. Fracción insoluble. Digestiones ácidas

En primer lugar, se ha realizado una prueba de correlación bivariada entre los parámetros espacio-temporales numéricos considerados y los valores de la especiación química de la fracción soluble. Al no presentar las muestras la condición de normalidad, se ha procedido a su análisis mediante una correlación de Spearman.

Los resultados completos de estos análisis de correlación se presentan en la tabla 4.40. Dentro de las correlaciones con factores meteorológicos, han destacado por cantidad, las relativas a la evapotranspiración y a los episodios de polvo africano.

	Precipitación	ETP	Días episodios Africanos	Días episodios combustión	Distancia a los residuos
Al, ICP digestión	-0,195	0,435**	0,329**	-0,065	0,054
Ti, ICP digestión	-0,156	0,408**	0,500**	0,246*	0,067
V, ICP digestión	-0,143	0,428**	0,337**	0,003	0,000
Cr, ICP digestión	-0,121	0,425**	0,265*	0,009	0,050
Mn, ICP digestión	-0,181	0,258*	0,285*	0,192	-0,082
Fe, ICP digestión	-0,204	0,388**	0,338**	0,084	-0,021
Co, ICP digestión	0,072	0,043	0,295**	0,252*	0,105
Ni, ICP digestión	-0,032	0,289**	0,253*	0,133	0,026
Cu, ICP digestión	0,062	0,377**	0,345**	0,278*	0,100
Zn, ICP digestión	0,001	0,153	-0,207	-0,060	0,005
As, ICP digestión	-0,256*	0,276*	0,377**	0,121	-0,317**
Se, ICP digestión	-0,262*	0,263*	0,212	0,167	-0,138
Sr, ICP digestión	-0,463**	0,442**	0,423**	0,094	0,102
Mo, ICP digestión	-0,105	0,267*	0,375**	0,213	-0,211
Ag, ICP digestión	-0,259*	0,069	0,022	0,160	-0,228*
Cd, ICP digestión	-0,399**	0,313**	0,111	0,044	-0,375**
Sn, ICP digestión	-0,023	0,368**	0,262*	0,116	-0,049
Sb, ICP digestión	-0,220*	0,226*	0,419**	0,233*	-0,306**
Ba, ICP digestión	-0,379**	0,402**	0,112	0,197	0,005
Pb, ICP digestión	-0,265*	0,187	0,316**	0,416**	-0,264*
Ca, ICP digestión	-0,500**	0,414**	0,422**	0,266*	0,082
K, ICP digestión	-0,058	0,232*	0,360**	0,545**	-0,059
Mg, ICP digestión	-0,222*	0,336**	0,476**	0,470**	0,021
Na, ICP digestión	-0,336**	0,251*	0,304**	0,230*	0,085

Tabla 4.40. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y las variables espacio-temporales consideradas en las muestras de deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

Todas las correlaciones significativas entre las cantidades de los elementos insolubles medidos tras digestión ácida con la precipitación han presentado signo negativo, mientras que todas las que se han encontrado entre la evapotranspiración y los días de polvo han mostrado signo positivo. Es decir, el comportamiento de estos elementos en relación a la meteorología es completamente opuesto en estas muestras de deposición atmosférica en relación al comportamiento observado en las muestras de transporte horizontal.

Estos datos indican que durante los periodos secos se produce una mayor recogida de la inmensa mayoría de elementos considerados en la fracción insoluble. A este respecto, los únicos elementos que no han presentado ninguna correlación con los parámetros meteorológicos estudiados han sido Mn, Zn, Ag, Se y As.

Por otro lado, se han encontrado tres correlaciones significativas de signo negativo respecto de la distancia a los residuos, en concreto para Cd, As y Sb, lo que indica una mayor representación de estos elementos en las muestras de deposición más próximas a los residuos mineros. Esta relación entre la presencia de estos tres elementos y la distancia a los residuos minero-metalúrgico se ha manifestado también en los otros dos tipos de muestras, lo que evidencia claramente su relación con los materiales de la Sierra Minera.

4.4.4.3.- Correlaciones entre los contenidos en las fracciones granulométricas y en las especies químicas insolubles de deposición atmosférica. Digestiones ácidas

Una vez más, se ha procedido a realizar correlaciones bivariadas entre el contenido en las fracciones granulométricas y el contenido en especies químicas insolubles (Tabla 4.41). Con ello se ha pretendido conocer en qué fracciones granulométricas se encuentran mayoritariamente las distintas especies químicas.

Según los resultados obtenidos (Tabla 4.41), sólo el contenido en dos elementos ha presentado una correlación significativa con alguna de las fracciones granulométricas consideradas. Así, el Na aparece correlacionado positivamente con las fracciones de tamaño limo (2-50 μm) y con las de 0-100 μm , mientras que aparece correlacionado negativamente con las de 100-500 μm . Esto indicaría que este elemento se encuentra especialmente asociado a las muestras de deposición atmosférica entre las fracciones comprendidas entre 2 y 100 μm . El otro

elemento cuyo contenido ha presentado una correlación significativa con los contenidos en algún rango de tamaño de partícula ha sido el Ti. El contenido en este elemento ha presentado una correlación negativa significativa, a nivel 0,01, con el contenido en la fracción de a 10 μm -2 mm. Por lo tanto, el Ti aparece más ligado a las fracciones inferiores a 10 μm , que son las que presentan un mayor impacto sobre la salud humana por su absorción directa a nivel pulmonar (USEPA, 2002).

	Arcilla	Limo	Arena	0-2,5 μm	2,5 μm -10 μm	10 μm -2mm	0-100 μm	100 μm -500 μm	500 μm -2mm
Al, ICP digestión	0,170	0,017	-0,055	0,170	0,151	-0,186	0,067	-0,105	-0,089
Ti, ICP digestión	0,235*	0,235*	-0,255*	0,237*	0,286*	-0,288**	0,243*	-0,257*	-0,244*
V, ICP digestión	0,190	0,004	-0,051	0,194	0,172	-0,205	0,053	-0,108	-0,054
Cr, ICP digestión	0,230*	0,038	-0,080	0,228*	0,154	-0,207	0,121	-0,166	-0,124
Mn, ICP digestión	0,142	0,064	-0,088	0,146	0,173	-0,173	0,076	-0,088	-0,076
Fe, ICP digestión	0,135	0,025	-0,057	0,135	0,135	-0,159	0,069	-0,092	-0,084
Co, ICP digestión	0,025	0,104	-0,116	0,032	0,113	-0,103	0,116	-0,129	-0,111
Ni, ICP digestión	0,144	-0,047	0,010	0,150	0,129	-0,154	-0,019	-0,013	0,013
Cu, ICP digestión	0,015	-0,069	0,046	0,009	0,026	-0,016	-0,081	0,070	0,060
Zn, ICP digestión	-0,038	-0,239*	0,210	-0,050	-0,153	0,107	-0,162	0,169	0,141
As, ICP digestión	0,087	0,101	-0,115	0,088	0,155	-0,145	0,080	-0,087	-0,096
Se, ICP digestión	0,090	0,033	-0,045	0,094	0,056	-0,060	0,022	-0,049	0,048
Sr, ICP digestión	0,025	0,082	-0,092	0,029	0,125	-0,099	0,091	-0,089	-0,104
Mo, ICP digestión	0,018	-0,071	0,050	0,025	0,054	-0,061	-0,088	0,068	0,062
Ag, ICP digestión	-0,037	-0,125	0,122	-0,040	0,008	0,013	-0,188	0,216	0,151
Cd, ICP digestión	-0,200	-0,256*	0,261*	-0,191	-0,155	0,173	-0,266*	0,234*	0,271*
Sn, ICP digestión	0,146	0,132	-0,147	0,153	0,125	-0,137	0,196	-0,249*	-0,128
Sb, ICP digestión	0,026	0,128	-0,129	0,031	0,143	-0,110	0,116	-0,102	-0,130
Ba, ICP digestión	0,065	-0,069	0,037	0,066	0,025	-0,058	-0,057	0,028	0,053
Pb, ICP digestión	-0,028	0,165	-0,138	-0,029	0,077	-0,038	0,113	-0,094	-0,113
Ca, ICP digestión	0,085	0,280*	-0,267*	0,091	0,204	-0,175	0,274*	-0,256*	-0,275*
K, ICP digestión	-0,163	-0,035	0,053	-0,159	-0,106	0,123	-0,089	0,094	0,063
Mg, ICP digestión	0,064	0,256*	-0,244*	0,068	0,180	-0,146	0,235*	-0,205	-0,242*
Na, ICP digestión	0,016	0,304**	-0,268*	0,009	0,122	-0,073	0,300**	-0,295**	-0,284*

Tabla 4.41. Correlación bivariada de Spearman entre los contenidos elementales medidos en digestión ácida y los contenidos en las distintas fracciones granulométrica en deposición atmosférica. ** indica que la correlación es significativa a nivel 0,01, * indica que la correlación es significativa a nivel 0,05.

4.5.- Representación gráfica de las concentraciones de los elementos más representativos durante el periodo junio 2012- mayo2013

4.5.1.- Introducción

Con el fin de apreciar visualmente con claridad la distribución espacial comparada de los elementos mayoritarios y de los elementos traza más característicos en el conjunto de las muestras entre los distintos tipos de muestras, se ha juzgado oportuno realizar una representación gráfica de la concentración de estos elementos en la fracción pseudo-total de cada tipo de muestra recogida en las distintas estaciones estudiadas (Fig 4.17-4.22).

Para estas representaciones gráficas, se han utilizado los valores en porcentaje (%) o en partes por millón (ppm) del total de muestra recogida entre junio de 2012 y mayo de 2013, de modo que tanto las muestras de deposición atmosférica, como las de transporte horizontal se refieran a un mismo periodo anual, resultando así más correcta su comparación. En el cálculo de las concentraciones de estos dos tipos de muestras, los valores trimestrales han sido ponderados con el flujo total del periodo, obteniendo de esta forma el valor en ppm del periodo anual calculado mediante la adición de sub-muestras. Al tratarse de valores totales anuales no se aplican desviaciones ni errores. Para el cálculo de los valores de suelos superficiales se ha hecho el promedio entre las dos muestras de cada localización, de modo que el resultado sería equivalente al que se habría obtenido con una muestra mezcla de ambas muestras a partes iguales. En la escala gráfica se ha usado como unidad el % para los niveles de los elementos mayoritarios estudiados en este apartado (Na, K, Ca, Mg, Al y Fe), mientras que para los elementos traza más minoritarios (Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb), se ha empleado como unidad la ppm (un 1% equivale a 10.000 ppm). Las estaciones de muestreo (EM) aparecen indicadas sobre el mapa con la cifra indicativa correspondiente a cada una de ellas.

A continuación, se procede a comentar los resultados observados.

4.5.2.- Elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Mg, Al y Fe)

El primer elemento considerado fue Na, su contenido en los suelos de todas las estaciones de muestreo fue muy inferior tanto a los de las muestras de deposición atmosférica como a los de transporte horizontal (Fig 4.17). Dentro de estas últimas muestras, destacaron los elevados niveles recogidos en Los Belones (EM 5). Los Urrutias (EM 4) presentó el mayor valor en muestras de deposición atmosférica, muy probablemente por influencia marina.

Figura 4.17. Concentración (%) de Na en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Con respecto a las concentraciones de K (fig. 4.18), destacaron los bajos niveles en suelos superficiales en relación a los otros dos tipos de muestras. Dentro de los valores de transporte horizontal los mayores han sido los de las estaciones de Portman (EM 7) y los de las zonas agrícolas como Los Belones (EM 5), Los Nietos (EM 3), La Ribera (EM 10) y Roche (EM 8), mientras que, en las muestras de deposición atmosférica, los niveles más altos han sido los de Alumbres (EM 9) y Llano del Beal (EM 1).

Figura 4.18. Concentración (%) de K en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2013 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Observando la gráfica correspondiente a los niveles de Ca (fig. 4.19) se ha podido apreciar la gran importancia relativa que este elemento adquiere en las muestras de deposición y, en menor medida, las de transporte eólico a baja altura. No se han apreciado grandes diferencias geográficas entre los valores recogidos.

Figura 4.19. Concentración (%) de Ca en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Dadas las fuertes correlaciones observadas en apartados anteriores entre los niveles de Mg y Ca, resultaría esperable una similitud entre el comportamiento de ambos elementos. No obstante, en la gráfica correspondiente a las concentraciones de Mg (Fig 4.20) se ha apreciado que, para este elemento, a diferencia de lo observado en el Ca, los valores relativos al transporte horizontal han sido similares a los de deposición atmosférica. Ha resultado llamativa la alta concentración hallada en las muestras de trampas eólicas en Portman (EM 6), algo que se repetirá en numerosos elementos, incluidos varios elementos traza propios del entorno minero.

Figura 4.20. Concentración (%) de Mg en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

En relación a los niveles de Al (fig 4.21), las concentraciones en deposición fueron inferiores a las de los otros tipos de muestras. Por su parte, los valores de suelos y transporte horizontal han sido muy similares entre sí en todas las localizaciones, excepto en Portman (EM 6) y en el Algar (EM 2), donde los niveles de las muestras de transporte horizontal están muy por encima de los de los suelos superficiales.

Figura 4.21. Concentración (%) de Al en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

El comportamiento reflejado en la gráfica 4.22 relativo a los niveles de Fe ha resultado similar al que se observó para los de Al. Así, las concentraciones en las muestras de deposición han sido muy inferiores a las de suelos superficiales y transporte horizontal, siendo estos dos últimos muy semejantes entre sí en todas las estaciones salvo en La Unión (EM 7), El Algar (EM 2) y Portman (EM 6), en donde se ha medido más Fe en las muestras de las trampas que en las de suelo, y en la Ribera (EM 10), en donde ha ocurrido lo contrario.

Figura 4.22. Concentración (%) de Fe en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

4.5.3.- Elementos traza (Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb)

Los niveles más elevados de Mn fueron los observados en los suelos del área minera, El Algar (EM 2), La Unión (EM 7), Portman (EM 6) y Llano del Beal (EM 1), así como, en las muestras de transporte horizontal de las tres primeras localidades señaladas. El resto de muestras ofrecieron valores muy bajos en comparación con éstas (Fig 4.23). En relación a esas muestras con notable concentración, destaca una constante que se observará en otros elementos; mientras que en Llano del Beal (EM 1) -tecnosoles mineros- las concentraciones en suelos son más elevadas que en transporte horizontal, en La Unión (EM 7) -materiales exógenos de relleno- ocurre lo contrario.

Figura 4.23. Concentración (ppm) del Mn en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

El siguiente elemento considerado es el Cu. Observando el gráfico (Figura 4.24) es más difícil extraer conclusiones. Nuevamente los suelos con mayores concentraciones se situaron en el entorno inmediato del área minera: Portman (EM 6), El Algar (EM 2), Llano del Beal (EM 1) y La Unión (EM 7). Sin embargo, en relación a los otros tipos de muestras los valores más elevados se han dado en localizaciones más alejadas: deposición en Los Nietos (EM 3) y transporte horizontal en Roche (EM 9). Esto sugiere la presencia en el área de estudio de otras fuentes de emisión de este elemento además de los residuos mineros, por ejemplo, tratamientos fitosanitarios.

Figura 4.24. Concentración (ppm) del Cu en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Como se ha indicado en otros apartados de la presente memoria, los valores de Zn en las muestras de deposición y, en menor medida, de transporte horizontal han resultado ser muy superiores a los de los suelos analizados (fig 4.25). Esto podría sugerir un origen exógeno de gran parte de este elemento. De entre las muestras de transporte horizontal destacaron, por su elevado nivel, las de Portman (EM 6). En relación a los suelos, los niveles medidos en los de Llano del Beal (EM 1) han sido los más elevados.

Figura 4.25. Concentración (ppm) del Zn en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Fijando la atención en los valores de As se observó un comportamiento similar al de los del Mn, con mayores concentraciones en los suelos de la zona minera y en las muestras de transporte eólico de esas mismas estaciones de muestreo (Fig 4.26). Frente a estos valores, los de la deposición atmosférica son prácticamente insignificantes. Sólo se ha podido observar una mayor cantidad de este metaloide en las muestras de trampas que en las de suelos en La Unión (EM 7) y Alumbres (EM 8).

Figura 4.26. Concentración (ppm) del As en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

El Cd es otro elemento característico de los suelos del entorno minero. Sus concentraciones (Fig. 4.27) han seguido una pauta similar a las de Mn, As o Pb con la diferencia de que, para este elemento, los niveles en la deposición atmosférica de Llano del Beal (EM 1) y de El Algar (EM 2) han sido muy apreciables.

Figura 4.27. Concentración (ppm) del Cd en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

Los valores de Pb han manifestado una distribución similar a los de Mn y As con una presencia muy reducida en las muestras de deposición atmosférica frente a unos valores muy elevados en los suelos y en las muestras de sedimentos eólicos de las zonas del distrito minero.

Figura 4.28. Concentración (ppm) del Pb en la fracción pseudo-total en el total de las muestras de deposición atmosférica y transporte horizontal entre junio 2012-mayo 2012 y en las muestras de suelos superficiales en las distintas estaciones de muestreo representadas como tres sectores circulares. Superior: Deposición atmosférica. Inferior: Suelos superficiales. Derecha: Transporte horizontal. Escala gráfica referida a radio de los sectores circulares. Las cifras del 1 al 10 indican la estación de muestreo: 1 Llano del Beal, 2 El Algar, 3 Los Nietos, 4 Los Urrutias, 5 Los Belones, 6 Portman, 7 La Unión, 8 Alumbres, 9 Roche y 10 La Ribera.

4.5.4.- Conclusiones

De la observación de las gráficas presentadas en el apartado 4.5, se deducen las siguientes conclusiones:

K, Mg, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb se presentan más abundantemente en los suelos mineros que en los más alejados del área minera. De entre estos elementos, es destacable que Mg, K y Zn manifiestan mayores concentraciones en las muestras de transporte horizontal que en las propias de suelo. Podría tratarse en algún caso de una selección positiva de estos elementos en el proceso de deflación o estar relacionado con aportes de estos elementos por parte de la deposición. Destaca, la elevadísima presencia de Zn en las trampas de transporte eólico instaladas en Portman (4,03% en la muestra recogida), algo que coincide con los datos publicados sobre las sales metálicas presentes en la bahía de Portman (García *et al.*, 2008).

Otros elementos no especialmente abundantes en la zona minera, como son Na y Ca, también se presentan en mayor proporción en la deposición que en los suelos naturales, lo que indicaría un origen exógeno.

Na, K, Ca, Mg y Zn presentan mayores concentraciones en las muestras de deposición atmosférica que en las de transporte horizontal y en éstas mayores valores que en las de suelo. Parece así, existir una relación estrecha entre los distintos tipos de transporte estudiados, al menos para estos elementos.

Los niveles de Cu tanto en muestras de deposición como en las de transporte horizontal no parecen estrictamente ligados a la presencia de éste en los suelos mineros, ni a fenómenos de transporte eólico a gran escala, sino que debe haber otras fuentes de influencia local, ya que presenta grandes variaciones entre las estaciones. Habría que profundizar en su estudio para conocer si existen problemas puntuales de contaminación y cuál es su origen.

En las zonas periféricas a la Sierra Minera, los niveles de todos los elementos traza propios del distrito minero han presentado mayores valores en transporte horizontal que en suelos, lo que indicaría que los materiales procedentes del corazón de la Sierra, son movilizados por la acción del viento a baja altura hasta estas zonas. Esto ocurre para Pb y Zn en El Algar y para todos los elementos traza considerados (Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb) en Alumbres y La Unión. Se recomendaría ampliar estos estudios.

4.6.- La deposición atmosférica total y las de elementos traza estudiadas como flujo anual

4.6.1.- Valores anuales de deposición total y de deposición de elementos traza

4.6.1.1.- Valores anuales de deposición total

Como se ha indicado en otros capítulos y apartados de la presente memoria, la deposición atmosférica es una transmisión de materia entre la atmósfera y la pedosfera. Por este motivo, en este apartado se ha procedido a analizar las cantidades depositadas en cada uno de los dos periodos anuales del estudio para estimar su efecto acumulativo.

El flujo anual de deposición total (fracciones solubles e insolubles) registrado en el área de estudio osciló entre 22,84 y 71,16 g m⁻². Las estaciones de muestreo que registraron mayores valores de deposición entre junio de 2011 y mayo de 2012 fueron Alumbres, Roche, Los Urrutias y Llano del Beal, con valores que variaban de 39,16 a 48,09 g m⁻² (Tabla 4.42). Las estaciones de muestreo que registraron mayor flujo de deposición anual en el segundo año, desde junio de 2012 hasta mayo de 2013, fueron Roche, Los Urrutias, Alumbres, Los Belones y Los Nietos, con valores que oscilaron entre 56,01 y 71,16 g m⁻² (Tabla 4.43). El flujo de deposición más bajo ocurrió en Los Nietos y La Ribera durante el primer período anual con valores que variaron entre 22,84 y 23,03 g m⁻² mientras que, durante el siguiente período anual los flujos de deposición más bajos se produjeron en La Ribera y Portman. Estas estaciones de muestreo registraron valores que oscilaron entre 35,73 y 37,19 g m⁻². Cabe recordar que La Ribera es la ubicación más remota y Portman es la única ubicación situada al sur de la zona minera.

Además, se obtuvo información adicional separando la deposición total en las dos fracciones, soluble e insoluble. Con un volumen anual de precipitaciones de 204,4 mm entre junio de 2011 y mayo de 2012, los niveles registrados en la fracción soluble variaron entre 14,72 y 30,99 g m⁻² en Los Nietos y Llano del Beal (Tabla 4.42), respectivamente. La fracción insoluble en las estaciones de muestreo en Alumbres y Roche registró los mayores niveles anuales de deposición de 20,81 y 18,82 g m⁻² (Tabla 4.42), respectivamente. Por otro lado, una vez más, La Ribera (10SS) mostró los menores niveles de deposición de esta fracción, 7,69 g m⁻². Estos resultados mostraron un porcentaje de fracciones solubles de la deposición total que osciló entre 55,1% (Roche) y 79,1% (Llano del Beal).

	1- Llano del Beal	2- El Algar	3- Los Nietos	4- Los Urrutias	5- Los Belones	6- Portman	7- La Unión	8- Alumbres	9- Roche	10- La Ribera
Pluviometría (mm)	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4	204,4
Deposición soluble (g m ⁻² día ⁻¹)	30,99	16,90	14,72	26,74	17,72	16,80	19,36	27,28	23,11	15,34
Deposición insoluble (g m ⁻² día ⁻¹)	8,17	10,34	8,12	13,70	8,30	8,33	9,68	20,81	18,82	7,69
Deposición total (g m ⁻² día ⁻¹)	39,16	27,24	22,84	40,44	26,01	25,13	29,03	48,09	41,93	23,03
Fración soluble / Deposición total	79,1%	62,0%	64,4%	66,1%	68,1%	66,9%	66,7%	56,7%	55,1%	66,6%
pH	6,9	7,0	7,2	7,3	7,1	7,0	7,2	7,4	7,5	7,3
CE (μS/cm)	381,3	309,3	326,3	795,7	513,6	763,3	673,8	898,3	680,6	479,7
Mn sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	2,608	0,923	0,555	1,456	0,703	0,734	1,067	1,321	0,825	0,205
Zn sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	312,03	51,54	81,93	47,32	57,78	147,59	153,96	60,78	55,50	35,52
As sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,048	0,042	0,012	0,046	0,023	0,036	0,030	0,043	0,078	0,022
Cd sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,020	0,004	0,002	0,004	0,002	0,007	0,006	0,015	0,013	ND
Pb sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,364	0,018	0,017	ND	ND	0,048	ND	0,008	0,002	ND
Mn insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	1,804	4,522	2,600	5,301	1,632	2,277	2,018	3,950	2,808	0,824
Zn insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	7,758	44,180	32,496	24,218	47,877	11,087	82,951	60,978	80,351	22,529
As insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,128	0,154	0,099	0,155	0,035	0,161	0,140	0,202	0,140	0,016
Cd insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,001	0,003	0,002	0,003	0,002	0,001	0,004	0,016	0,042	0,001
Pb insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	3,164	5,988	2,749	4,449	0,928	2,717	2,736	4,8	2,564	0,707

Tabla 4.42.- Flujos anuales de deposición total y de deposición de elementos traza (fracciones solubles e insolubles), volumen anual de precipitaciones, conductividad eléctrica (EC) y valores de pH correspondientes a las diez estaciones de muestreo durante el período junio 2011 - mayo 2012.

En el segundo año de muestreo, se detectaron varias diferencias. En primer lugar, aunque el volumen anual de precipitaciones fue de 253,1 mm, las cantidades de la fracción soluble en las muestras totales de deposición fueron similares a las correspondientes al primer período. Los valores oscilaron entre 13,58 y 37,18 g m⁻², en las estaciones de muestreo La Ribera y Los Urrutias (Tabla 4.43). Sin embargo, en los niveles de las fracciones insolubles se produjeron mayores diferencias. Roche mostró el valor de deposición más alto (38,80 g m⁻²), mientras que las estaciones de muestreo restantes mostraron valores más bajos. Otro dato relevante fue el porcentaje de fracción soluble en relación a la deposición total, que varió entre 38,0% (La Ribera) y 63,0% (Los Urrutias), valores muy inferiores a los del primer ciclo anual.

	1- Llano del Beal	2- El Algar	3- Los Nietos	4- Los Urrutias	5- Los Belones	6- Portman	7- La Unión	8- Alumbres	9- Roche	10- La Ribera
Pluviometría (mm)	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1	253,1
Deposición soluble (g m ⁻² día ⁻¹)	29,66	15,00	27,78	37,18	26,49	15,90	24,90	27,17	32,36	13,58
Deposición insoluble (g m ⁻² día ⁻¹)	21,46	23,78	28,23	21,83	29,99	21,29	28,69	31,44	38,8	22,15
Deposición total (g m ⁻² día ⁻¹)	51,11	38,78	56,01	59,01	56,47	37,19	53,59	58,6	71,16	35,73
Fración soluble / Deposición total	58,0%	38,7%	49,6%	63,0%	46,9%	42,7%	46,5%	46,4%	45,5%	38,0%
pH	6,9	7,0	6,9	7,0	7,0	7,0	6,8	7,3	7,1	7,0
CE (μS/cm)	378,0	193,6	599,1	641,2	754,4	275,6	328,9	528,9	407,1	149,6
Mn sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	3,281	0,607	2,365	2,310	1,241	0,534	1,750	2,281	0,830	0,254
Zn sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	562,56	164,44	175,91	117,90	81,66	80,10	268,94	21,88	117,81	100,79
As sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,151	0,024	0,036	0,086	0,038	0,043	0,050	0,050	0,050	0,020
Cd sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,167	0,034	0,010	0,014	0,001	0,008	0,011	ND	0,003	ND
Pb sol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,163	0,001	ND	ND	ND	0,001	ND	0,011	ND	ND
Mn insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	7,338	11,301	9,683	4,395	8,452	8,956	7,042	6,616	8,909	5,567
Zn insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	33,08	263,85	92,12	144,31	173,47	150,77	116,28	170,58	143,92	113,63
As insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,508	0,447	0,329	0,155	0,223	0,533	0,598	0,308	0,304	0,126
Cd insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	0,040	0,024	0,022	0,009	0,023	0,023	0,02	0,028	0,029	0,010
Pb insol (mg m ⁻² año ⁻¹)	9,448	14,281	5,527	2,517	1,644	5,632	9,691	4,964	5,061	1,169

Tabla 4.43- Flujos anuales de deposición total y de deposición de elementos traza (fracciones solubles e insolubles), volumen anual de precipitaciones, conductividad eléctrica (EC) y valores de pH correspondientes a las diez estaciones de muestreo durante el período junio 2012 - mayo 2013.

En cuanto a los valores de deposición de cada período, los valores absolutos de la deposición de material soluble fueron similares en los dos períodos anuales. Así, en el primer periodo, la deposición soluble media fue de 20,90 g m², mientras que la deposición media insoluble fue de 11,40 g m². A su vez, durante el segundo período, la fracción soluble promedió 25,00 g m², mientras que para la fracción insoluble este valor fue de 26,77 g m².

De este modo, la deposición atmosférica total fue mayor en el segundo período anual que en el primero. Esta diferencia entre los niveles de deposición total en ambos períodos se ha debido principalmente al material insoluble, que fue claramente mayor durante el segundo ciclo anual. En relación con esto, debe tenerse en cuenta que las lluvias registradas entre junio de

2012 y mayo de 2013, fueron muy superiores a las registradas entre junio de 2011 y mayo de 2012.

Con respecto a la riqueza elemental de la fracción soluble respecto del total elemental (fracción soluble + fracción insoluble) contenido en la deposición atmosférica, tanto Zn como Cd mostraron los mayores valores, encontrándose muy por detrás elementos como Mn, As y Pb. Sus valores (promedio $\pm$ error estándar) fueron $56,9 \pm 4,9\%$, $41,6 \pm 5,7\%$, $21,9 \pm 2,8\%$, $20,7 \pm 2,9\%$ y $0,8 \pm 0,5\%$, respectivamente. Estos resultados son consistentes con los descritos por Morselli *et al.* (2003).

4.6.1.2.- Valores anuales de deposición de elementos traza

En este apartado se han considerado los valores de deposición anual expresados como flujo por metro cuadrado para cinco elementos traza (As, Cd, Mn, Pb y Zn). Para ello se han considerado tanto la fracción soluble como la insoluble, entendiendo ésta última como la medida por ICP-masas tras digestión ácida. Al seleccionar cada elemento por separado, se ha podido ver si su comportamiento resultaba, o no, homogéneo.

Los valores observados de Mn en la fracción soluble variaron entre 0,205 y 3,281 mg m⁻² (La Ribera primer periodo y Llano del Beal segundo periodo) mientras que en la fracción insoluble oscilaron entre 0,824 y 11,301 mg m⁻², en La Ribera en el primer período y en El Algar en el segundo período, respectivamente. Los niveles más altos de Mn fueron detectados en las estaciones Llano del Beal y El Algar, mientras que los niveles más bajos fueron detectados en La Ribera. Además, se pudo comprobar que los niveles del segundo período anual fueron claramente más altos que los valores del primer período.

Los niveles de Zn oscilaron entre 21,88 y 562,56 mg m⁻² en la fracción soluble, siendo medidos los niveles más elevados en Llano del Beal (312,03 - 562,56 mg m⁻²) y La Unión (153,96 - 268,94 mg m⁻²). Esto ocurrió en ambos periodos anuales. Llama la atención que los niveles de Zn variaron ampliamente entre 7,758 y 263,850 mg m⁻² en la fracción insoluble. Sorprendentemente, los valores de Llano del Beal fueron los más bajos en esta fracción, mientras que Roche y La Unión mostraron la mayor concentración de Zn en el primer período, y El Algar para el segundo período.

Por otro lado, los valores de As oscilaron entre 0,012 y 0,151 mg m⁻² en la fracción soluble, con un máximo que se correspondió con las estaciones de muestreo de Roche y de Llano del Beal en el primer y segundo períodos anuales, respectivamente. Sin embargo, la fracción insoluble mostró valores de As que oscilaron entre 0,016 y 0,598 mg m⁻², encontrándose la mayor concentración en Alumbres para el primer período y en La Unión, El Llano del Beal y Portman en el segundo. Por otro lado, durante el segundo período, las cantidades insolubles de este elemento fueron mayores que las del primer periodo anual.

Fijando la atención en los niveles de Cd se observa que estos oscilaron entre 0,000-0,167 mg m⁻² en la fracción soluble y 0,0007-0,0419 mg m⁻² en el insoluble, mostrando valores máximos en Roche y El Llano del Beal segundo período, respectivamente.

Por otro lado, los valores anuales de Pb oscilaron entre 0,000 y 0,364 mg m⁻² en la fracción soluble y entre 0,707 y 14,281 mg m⁻² en la fracción insoluble. Para este elemento se detectaron de nuevo los niveles más altos en la estación de muestreo de Llano del Beal (fracción soluble) y El Algar (fracción insoluble). Mientras que los valores de la fracción soluble son más altos en el primer período anual, los datos de la fracción insoluble son más altos en el segundo período anual.

Como conclusión, se debe indicar que, aunque el comportamiento de los diferentes elementos considerados muestra cierta heterogeneidad, hubo una mayor concentración de los elementos traza en las fracciones soluble e insoluble en las localizaciones ubicadas en los sectores centrales, NO y O del sector minero.

4.6.2.- Comparación del efecto acumulativo

4.6.2.1.- Comparación con otros estudios

La tasa promedio de deposición para las diez estaciones de muestreo y para los dos periodos anuales fue de $42,0 \text{ g m}^{-2}$. Este valor supone una cantidad mayor (Tabla 4.44) que las citadas para la mayoría de otras áreas con clima mediterráneo o semiárido en todo el mundo por otros autores (Ávila y Alarcón, 1999; Castillo *et al.*, 2013). La única excepción encontrada se dio en el área China de X'ian (Cao *et al.*, 2011), un área de monzón con alta actividad industrial, que presenta valores superiores a los de los otros estudios considerados y al del presente estudio.

En cuanto a los valores de deposición de cada período estudiado, los valores absolutos de deposición de material soluble fueron similares en los dos periodos anuales. Así, durante el primer período la deposición media soluble fue de $20,90 \text{ g m}^{-2}$, mientras que la deposición insoluble media fue de $11,40 \text{ g m}^{-2}$. Durante el segundo período, la fracción soluble promedió $25,00 \text{ g m}^{-2}$, mientras que la fracción insoluble presentó un valor medio de $26,77 \text{ g m}^{-2}$. Es un hecho llamativo que la fracción insoluble aumentase más de la fracción soluble de un año a otro.

Autor (año)	Localización	Fecha	Deposición total ($\text{g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$)
Cao <i>et al.</i> , 2011	Xi'an, Provincia de Shaanxi, China	2007-2008	76,7
Čačković <i>et al.</i> , 2009	Sibenik y Parque Nacional Kornati, Croacia	1999-2004	38,8
Castillo <i>et al.</i> , 2013	Distrito minero de Río Tinto, Huelva, España	2009-2011	31,8
Cattle <i>et al.</i> , 2002	Valle de Namoi, Australia	1986-1992	31,4
Uematsu <i>et al.</i> , 2003	Sapporo, Japón	1994-1995	5,2
Avila <i>et al.</i> , 1996	La Castanya, Barcelona, España	1983-1994	5,1
Prospero <i>et al.</i> , 1987	Miami, Florida, EEUU	1982-1983	1,26
Datos propios de este estudio	Distrito minero de Cartagena-La Unión, España	2011-2013	42,03

Tabla 4.44. Datos comparativos de deposición atmosférica total en varios países, incluyendo los datos del presente estudio.

Además, los valores medidos de los flujos anuales de deposición de los elementos traza, incluyendo todas las fracciones solubles e insolubles, se compararon con datos de diferentes áreas del mundo (Tabla 4.45). Se pudo comprobar que el flujo anual de deposición en masa del total excedió con mucho los datos correspondientes de todos estos estudios (Tabla 4.45), siendo algunos de los valores registrados extremadamente altos en comparación con los reseñados en esos otros estudios previos. Por el contrario, los datos correspondientes a Mn, As, Cd y Pb resultaron ser similares o inferiores (Tabla 4.45), en relación a los valores contenidos en los

estudios de contraste consultados. Prestando una atención especial, por su relativa proximidad, a los datos descritos por Castillo *et al.*, 2013 en el distrito minero de Río Tinto, destaca que, en el presente estudio, además de presentarse mayores valores de Zn, los niveles de As han resultado ser claramente inferiores a los detectados en esa otra zona minera.

Por su parte, el porcentaje de fracción soluble con respecto a la deposición total de elementos, mostró valores más altos para Zn y Cd en comparación con Mn, As y Pb. Sus valores (promedio $\pm$ error estándar) fueron $56,9 \pm 4,9\%$, $41,6 \pm 5,7\%$, $21,9 \pm 2,8\%$, $20,7 \pm 2,9\%$ y $0,8 \pm 0,5\%$, respectivamente. Estos valores han resultado ser consistentes con los descritos por autores como Morselli *et al.*, 2003.

Localización	Fecha	Mn	Zn	As	Cd	Pb
Noroeste de la costa mediterránea (Guieu <i>et al.</i> , 1997)	1988-1993	5,72			0,31	3,77
Bahía de Massachusetts, EEUU (Golomb <i>et al.</i> , 1997)	1992-1993	3,40	7,80	2,2	0,27	1,80
Lago Michigan, EEUU (Sweet <i>et al.</i> , 1998)	1993-1994	2,81	6,00	0,14	0,45	1,59
Mar del Norte (Injuk <i>et al.</i> , 1998)	1993-1994		6,50	0,25		3,52
La Castanya, Barcelona (Avila & Rodrigo, 2004)	1995-1996	4,4	23,8		0,75	0,66
Riera de Sant Pere, Barcelona (Avila & Rodrigo, 2004)	1995-1996	3,2	21,5		0,54	0,63
Riviera francesa (Sandroni & Migon, 2002)	1997-1998		41,2		0,06	1,20
Versailles, Francia (Azimi <i>et al.</i> , 2005)	1998		15,6		0,047	2,2
Créteil, Francia (Azimi <i>et al.</i> , 2005)	1999-2000		15		0,34	9,5
Chatou, Francia (Azimi <i>et al.</i> , 2005)	2001-2002		16,9		0,049	5,2
Paris (Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2005)	2001-2002		30		0,24	4,2
Delta del río Pearl, China (Wong <i>et al.</i> , 2003)	2001-2002	8,98	104		0,07	12,7
Sur de Escandinavia (Hovmand <i>et al.</i> , 2008)	2002-2005		6,9	0,1	0,05	1,0
Belgrado, Serbia (Mijić <i>et al.</i> , 2010)	2002-2006	26,2	41,4		0,22	21,7
Los Ángeles, EEUU (Lim <i>et al.</i> , 2006)	2003-2004		43,8			6,9
Varanasi, India (Sharma <i>et al.</i> , 2008)	2003-2004		52,5		1,38	0,98
Udaipur, India (Sharma <i>et al.</i> , 2008)	2005		61,3		6,3	8,58
Delta río Yangtze, Este de China (Huang <i>et al.</i> , 2009)	2006-2007		89,5	1,57	0,41	35,9
Distrito minero Río Tinto, Huelva (Castillo <i>et al.</i> , 2013)	2009-2011	11,66	53,28	1,2 (ins)		5,88 (ins)
Distrito minero Cartagena-La Unión, datos propios	2011-2013	6,70	220,66	0,29	0,03	4,62

Tabla 4.45. Datos comparativos, contenidos en diferentes estudios y relativos a diferentes países, de deposición atmosférica de los elementos traza considerados, incluyendo los datos del presente estudio ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$).

4.6.2.2.- Comparación con los niveles legales españoles

La legislación española no establece niveles máximos de elementos traza en suelos para diferentes usos. Sin embargo, en el Real Decreto 1310/1990 por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario (BOE, 1990) se establecen valores umbral para varios elementos traza (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn). La tabla 4.46 muestra la contribución máxima anual permitida de estos elementos a través de la aplicación de lodos de aguas residuales. Si establecemos una analogía entre estos valores y los valores de deposiciones atmosféricas medidos en este estudio, hay que señalar algunos puntos de interés.

Elemento traza	Valor límite ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$)
Cd	1,5
Cu	120,0
Ni	30,0
Pb	150,0
Zn	300,0
Hg	1,0
Cr	30,0

Tabla 4.46- Valores límites para las cantidades anuales de metales pesados que se podrán introducir en los suelos basándose en una media de diez años con el aporte de lodos de depuradora (BOE, 1990).

Aún a pesar de los posibles riesgos de toxicidad, no existe un límite legal para la adición de Mn o As. Los niveles de Cd recogidos en la deposición atmosférica estudiada, están muy por debajo del límite establecido por la ley, al presentar un contenido máximo de $0,167 \text{ mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ frente a los $1,5 \text{ mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ que se establece como límite en las regulaciones correspondientes.

Con respecto al Zn, en algunos casos los niveles anuales de deposición excedieron el nivel que se permite para los lodos de depuradora. Esto ocurrió durante ambos periodos anuales en la localidad de Llano del Beal y para el segundo periodo anual en El Algar y La Unión. Además, considerando los valores promedio de todos los periodos trimestrales estudiados durante los 2 años estudiados, el valor promedio anual de la estación de muestreo de La Unión fue también superior al valor máximo legalmente permitido.

Por último, el Pb muestra el mismo comportamiento que el Cd, las concentraciones de Pb debido a la deposición atmosférica fueron inferiores a los límites establecidos por la legislación sobre el uso de lodos de depuradora en agricultura. Así, mientras que el límite legal

era de $30,0 \text{ mg m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, en la estación de muestreo con los valores más altos (El Algar) estos valores fueron de $6,00 \text{ mg m}^{-2}$ en el primer año y de $14,28 \text{ mg m}^{-2}$ en el segundo periodo.

4.6.3.- Distribución espacial de los niveles anuales de deposición

4.6.3.1.- Valores anuales de deposición total

Al analizar las distribuciones espaciales del polvo total y de los elementos traza (Mn, Zn, As, Cd y Pb) (Figs. 4.28 - 4.39) se han podido apreciar comportamientos diferentes.

Así, los niveles de deposición atmosférica de polvo no han parecido variar en relación a la distancia de los residuos minero-metalúrgicos. La única excepción ha sido la estación de La Ribera (estación de control), que ha presentado los valores más bajos.

Debe destacarse que la única estación de muestreo ubicada al sur del área minera, Portman, presentó unos valores de deposición total inferiores a los de las otras estaciones de muestreo en ambos periodos anuales tanto en cantidad total como en las de elementos traza, a excepción del As. Algo similar ocurre en Los Belones que estando relativamente cerca del área minera presenta una acumulación de elementos traza menor que, por ejemplo, Los Nietos. Esta distribución espacial de los flujos de deposición, para polvo y elementos traza se ha recogido en las Figs. 4.28 - 4.39. Los resultados permiten reconocer que, aunque la distribución espacial ha sido notablemente similar en el área, algunas diferencias particulares parecen haber ocurrido entre los diferentes sectores de esta zona. Así, estos contenidos fueron particularmente altos en las áreas Central, NO y O, cerca del distrito minero, aunque no hay patrones claros de deposición en este sentido. A este respecto, se encontraron algunas diferencias entre ambos periodos anuales, diferencias que no pueden explicarse fácilmente por factores generales y que podrían deberse a factores de micro y macroescala que no se han considerado en este estudio.

Como se muestra en las Figs. 4.28 - 4.39, los vientos se comportaron de manera similar en ambos periodos, a pesar de lo cuál, las distribuciones espaciales de Mn, As y Cd difiere de un año a otro. En todo caso, hay que tener en cuenta que los datos del viento se refieren a la capa más cercana a la superficie terrestre, no existen datos disponibles sobre los vientos en altitud.

Figura 4.28. Mapa de distribución espacial de la deposición total ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.29. Mapa de distribución espacial de la deposición total ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Figura 4.30. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Mn ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.31. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Mn ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Figura 4.32. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Zn ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.33. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Zn ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Figura 4.34. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de As ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.35. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de As ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Figura 4.36. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Cd ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.37. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Cd ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Figura 4.38. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Pb ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2011 a Junio 2012.

Figura 4.39. Mapa de distribución espacial de la deposición pseudo-total de Pb ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) desde Mayo 2012 a Junio 2013.

Por otro lado, con el fin de encontrar un patrón entre todos los datos de deposición, se realizó un análisis estadístico más profundo. Así, se llevaron a cabo una serie de análisis estadísticos de un solo caso con pruebas no paramétricas de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) con el fin de evaluar las diferencias entre las medianas de las poblaciones alrededor de diferentes estaciones de muestreo (Tabla 4.47). Para ello, se agruparon todos los datos trimestrales de cada estación de muestreo para evaluar la existencia de diferencias significativas entre cada una de las fracciones consideradas (soluble, insoluble y pseudo-total) tanto para la deposición de polvo atmosférico, como para los elementos traza (As, Cd, Mn, Pb, y Zn). Finalmente, este análisis no detectó diferencias significativas entre la deposición total en función de la estación de muestreo.

	Estación de muestreo		
	Fracción soluble	Fracción insoluble	Total
Deposición total	0,260	0,426	0,442

Tabla 4.47. Análisis de Kruskal-Wallis para todos los datos de cada estación de muestreo para evaluar existencia de diferencias significativas entre cada una de las fracciones consideradas para las deposiciones atmosféricas de polvo. "": Significativo en $p < 0,05$, $n = 80$.

Para profundizar el análisis, se llevó a cabo la prueba de Kruskal-Wallis agrupando todos los datos de las estaciones de muestreo pertenecientes a cada ubicación (N, S, E, O) y así poder evaluar la existencia de diferencias significativas entre cada una de las diferentes fracciones (soluble, insoluble y total) del polvo atmosférico depositado en los colectores, y para los siguientes elementos traza (Mn, Zn, As, Cd y Pb) (Tabla 4.47). Los análisis estadísticos de un solo caso con pruebas no paramétricas de Kruskal-Wallis se efectuaron con el objetivo de evaluar las diferencias entre las medianas de las poblaciones alrededor de diferentes estaciones de muestreo (Tabla 4.48). De este modo, se analizaron grupos múltiples (Norte-Sur, Este-Oeste) mediante un análisis de varianza unidireccional (ANOVA) con corrección de Bonferroni para ajustar los niveles de significación para comparaciones múltiples ($\alpha = 0,05$ corregido para 2 ANOVA es de $\alpha' = 0,025$). Para estos análisis no se ha considerado la estación de control (La Ribera).

	Orientación N-S			Orientación E-O		
	Fracción soluble	Fracción insoluble	Total	Fracción soluble	Fracción insoluble	Total
Deposición total	0,25	0,37	0,26	0,63	0,14	0,37

Tabla 4.48. Análisis de Kruskal-Wallis para todos los datos de cada grupo de estaciones de muestreo en función de su localización para evaluar existencia de diferencias significativas entre cada una de las fracciones consideradas para las deposiciones atmosféricas de polvo. "**": Significativo en $p < 0,05$, $n = 80$.

Para el análisis Norte / Sur se consideraron tres grupos diferentes: Norte (El Algar, Los Nietos y Los Urrutias), Centro (Llano del Beal, Los Belones, La Unión, Alumbres y Roche) y Sur (Portman). En relación con estos grupos, no se observaron tampoco diferencias significativas en cuanto al valor de la deposición total (Tabla 4.48). De igual manera, en el análisis Este / Oeste, se consideraron tres grupos diferentes: Oeste (Alumbres y Roche), Centro (Llano del Beal, El Algar, Los Urrutias, Portman y La Unión) y Este (Los Nietos y Los Belones), no mostrando tampoco estos grupos diferencias significativas en sus valores de deposición total.

Al mismo tiempo, los resultados de las correlaciones de Spearman, relativas a la distancia entre los residuos de desechos y los flujos de deposición, mostraron que no había correlación significativa entre la distancia de los residuos mineros y los siguientes parámetros (Tabla 4.49): deposición soluble, deposición insoluble, deposición total, Deposición soluble / deposición total, pH y CE. Esto significa que ni la cantidad de deposición de polvo atmosférico, ni las fracciones de esta deposición, ni sus parámetros químicos, varían con la distancia a la ubicación de los residuos mineros.

Al analizarse las correlaciones entre la precipitación y los citados parámetros, se observó que existía una correlación positiva significativa entre ésta y la deposición soluble, así como correlaciones negativas entre ésta y el pH y la CE. En todo caso, al tratarse de datos anuales, estas correlaciones tienen menos valor que las realizadas entre la precipitación y parámetros químicos en apartados anteriores.

	D	P	D.S.	D.I.	D.T.	S/T	pH	CE	Mn sol	Zn sol	As sol	Cd sol	Pb sol	Mn insol	Zn insol	As insol	Cd insol	Pb insol
D	1,00																	
P	0,00	1,00																
D.S.	-0,07	0,42**	1,00															
D.I.	-0,07	0,11	0,49**	1,00														
D.T.	-0,10	0,28*	0,86**	0,83**	1,00													
S/T	-0,08	0,20	0,00	-0,68**	-0,37**	1,00												
pH	0,10	-0,35**	0,07	0,09	0,06	0,01	1,00											
CE	-0,07	-0,71**	0,07	0,06	0,11	-0,04	0,42**	1,00										
Mn sol	-0,34**	0,09	0,41**	0,14	0,33**	0,03	-0,14	0,20	1,00									
Zn sol	-0,27*	0,48**	0,09	-0,17	-0,07	0,33**	-0,54**	-0,33**	0,35**	1,00								
As sol	-0,19	0,39**	0,73**	0,35**	0,64**	-0,23*	-0,12	-0,12	0,29**	0,06	1,00							
Cd sol	-0,38**	0,03	-0,07	-0,07	-0,06	0,13	-0,25*	0,03	0,35**	0,38**	-0,04	1,00						
Pb sol	-0,32**	-0,16	0,02	0,08	0,14	0,00	-0,04	0,24*	0,23*	-0,13	0,00	0,22*	1,00					
Mn insol	-0,06	-0,02	0,21	0,78**	0,56**	-0,80**	-0,03	0,03	0,02	-0,23*	0,31**	-0,03	0,02	1,00				
Zn insol	-0,04	0,03	-0,05	0,55**	0,26*	-0,45**	0,02	-0,13	-0,04	-0,05	-0,10	0,07	-0,05	0,60**	1,00			
As insol	-0,27*	-0,14	0,19	0,73**	0,52**	-0,77**	0,03	0,12	0,18	-0,25*	0,33**	-0,02	0,12	0,87**	0,47**	1,00		
Cd insol	-0,26*	-0,26*	0,01	0,64**	0,37**	-0,63**	0,05	0,24*	0,18	-0,15	0,04	0,25*	0,17	0,68**	0,63**	0,69**	1,00	
Pb insol	-0,29**	-0,17	0,02	0,52**	0,31**	-0,52**	0,11	0,11	0,04	-0,34**	0,12	-0,01	0,26*	0,68**	0,23**	0,78**	0,48**	1,00

Tabla 4.49.- Coeficientes de correlación de Spearman entre una serie de variables. **: La correlación es significativa a nivel de 0,01. *: La correlación es significativa a nivel de 0,05. n = 80. D: Distancia a los residuos mineros. P: Pluviometría, D.S: Soluble deposition, D.I.: Deposition Insoluble, D.T.: Deposition total, S/T: Fracción soluble/Deposition total).

4.6.3.2.- Valores anuales de deposición de elementos traza

Los valores más altos de elementos traza se han producido en las estaciones de muestreo más cercanas a las áreas de residuos mineros (Llano del Beal y El Algar). Generalmente, el flujo de la deposición de elementos traza disminuye en todas las direcciones desde el área de emisión. Sin embargo, durante el primer año del período de estudio se detectó una anomalía. En concreto, esta anomalía se produjo en la estación de muestreo de Los Urrutias. En este caso, aun tratándose de una de las ubicaciones más alejadas del área minera, mostró unos valores de Mn, As y Pb totales similares a los de las estaciones más cercanas al área minera. En cambio, los valores de Cd mostraron un patrón de comportamiento diferente; así

durante el primer período de estudio los valores más altos ocurrieron en las estaciones ubicadas en el SW, mientras que durante el segundo período los valores de la estación de muestreo más cercana a los residuos de la mina (Llano del Beal,) fueron muy superiores a los de otras estaciones de muestreo.

De acuerdo con el análisis de Kruskal-Wallis (Tabla 4.50), se encontró que había diferencias significativas entre los flujos de deposición de elementos traza de las distintas localizaciones, especialmente para el Pb, elemento que mostró diferencias significativas entre las estaciones de muestreo para la fracción pseudo-total y para las fracciones insolubles. A su vez, el Cd también mostró diferencias entre las estaciones de muestreo en sus fracciones solubles y fracciones pseudo-totales, mientras que Mn mostró diferencias sólo para el caso de la fracción soluble.

	Estación de muestreo		
	Fracción soluble	Fracción insoluble	Pseudo-total
Mn	0,001 *	0,788	0,627
Zn	0,169	0,079	0,447
As	0,857	0,289	0,278
Cd	0,039*	0,105	0,006*
Pb	0,013*	0,011*	0,009*

Tabla 4. 50. Análisis de Kruskal-Wallis para todos los datos de cada estación de muestreo para evaluar existencia de diferencias significativas entre cada una de las fracciones consideradas para los elementos traza.

***: Significativo en $p < 0,05$, $n = 80$.

Atendiendo a la orientación Norte-Centro-Sur, el análisis de Kruskal-Wallis realizado no apreció diferencias significativas entre los contenidos de los elementos traza de cada una de estas ubicaciones (Tabla 4.51).

Cuando este análisis se llevó a cabo en función de la orientación Este-Centro-Oeste, el Pb fue el único elemento que mostró un patrón claro, al mostrar sus fracciones, insoluble y totales, valores más altos en las ubicaciones Centro y Oeste en comparación con las estaciones de muestreo situadas más al Este (Tabla 4.51). Esta distribución espacial podría estar determinada por los vientos predominantes y la topografía del área de estudio. Sin embargo, la complejidad y la multiplicidad de estos factores determinaron la ausencia de patrones espaciales claros.

	Orientación N-S			Orientación E-O		
	Fracción soluble	Fracción insoluble	Total	Fracción soluble	Fracción insoluble	Total
Mn	0,12	0,76	0,69	0,41	0,92	0,71
Zn	0,75	0,71	0,65	0,10	0,34	0,30
As	0,67	0,54	0,55	0,77	0,42	0,20
Cd	0,52	0,22	0,09	0,19	0,13	0,17
Pb	0,79	0,78	0,78	0,16	0,02*	0,02*

Tabla 4.51. El análisis de Kruskal-Wallis para todos los datos de las estaciones de muestreo relacionadas con cada orientación (N-S, E-W) se agruparon para evaluar la existencia de diferencias significativas entre cada una de las fracciones consideradas tanto para las deposiciones atmosféricas como para los oligoelementos. *: Significativo a $p < 0,025$ después de la corrección de Bonferroni para N-S y E-W, $n = 20$. Orientación N-S: Norte (El Algar, Los Nietos y Los Urrutias), Centro (Llano del Beal, Los Belones, La Unión, Alumbres y Roche) y Sur (Portman), La Ribera no considerado. Orientación O-E: Oeste (Alumbres y Roche), Centro (Llano del Beal, El Algar, Los Urrutias, Portman y La Unión) y Este (Los Nietos y Los Belones), La Ribera no considerado.

Por último, para conocer de qué modo afecta la localización en el contenido de estos elementos traza, ha resultado muy esclarecedor el análisis de estos valores en función de la distancia a los residuos mineros. Los coeficientes de correlación de Spearman entre la distancia a los residuos de la mina y los flujos de elementos traza en el área estudiada aparecen recogidos en la Tabla 4.49. Todos los elementos traza considerados mostraron correlaciones negativas con la distancia a los residuos de la mina. Por su parte, el Pb (ambas fracciones), junto con las fracciones solubles de Mn y Cd, mostraron una disminución significativa en su presencia a medida que la distancia se incrementaba respecto de los residuos mineros. Se ha de recordar que el flujo de deposición total no presentaba esta correlación con la distancia a los residuos mineros.

En conclusión, después de esta serie de análisis se podría afirmar que a medida que la estación de muestreo se aleja del residuo de minas, se produce una disminución significativa de Pb (ambas fracciones) y de las fracciones solubles de Mn y Cd. Además, se han encontrado diferencias significativas en los flujos de deposición de elementos traza entre diferentes lugares para Cd, Mn y Pb (fracción soluble, insoluble y pseudo-total). En relación con la ubicación de las estaciones de muestreo, no apareció ninguna diferencia significativa entre los grupos de cualquier elemento traza, o fracción, relativos al eje Norte / Sur. Por otra parte, para el eje Este / Oeste, una vez más Pb fue el elemento que mostró un patrón claro, con valores más altos en el Centro y Oeste del área de estudio más cercana a los depósitos de residuos mineros.

4.7. Bibliografía

Alcolea, A., Fernández-López, C., Vázquez, M., Caparrós, A., Ibarra, I., García, C., Zarroca, M., & Rodríguez, R. (2015). An assessment of the influence of sulfidic mine wastes on rainwater quality in a semiarid climate (SE Spain). *Atmospheric Environment*, 107, 85-94.

Ávila, A., & Rodrigo, A. (2004). Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment. *Atmospheric Environment*, 38(2), 171-180.

Ávila, A., Queralt, I., Gallart, F., & Martin-Vide, J. (1996). African dust over northeastern Spain: mineralogy and source regions. En *The impact of desert dust across the Mediterranean* (pp. 201-205). Springer Netherlands.

Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., & Thevenot, D. R. (2005). Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61(5), 645-651.

Bagnold, R.A. (1941). *The Physics of Blown Sand and Desert Dunes*. London, Methuen, 265 p.

Bermudez, G. M., Jasan, R., Plá, R., & Pignata, M. L. (2012). Heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition. *Journal of hazardous materials*, 213, 447-456.

BOE. 1990. Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. BOE núm. 262, de 1 de noviembre de 1990, páginas 32339 a 32340. Madrid.

Branquinho, C., Gaio-Oliveira, G., Augusto, S., Pinho, P., Máguas, C., Correia, O., 2008. Biomonitoring spatial and temporal impact of atmospheric dust from a cement industry. *Environmental Pollution* 151, 292-299.

Brotons, J. M., Díaz, A. R., Sarria, F. A., & Serrato, F. B. (2010). Wind erosion on mining waste in southeast Spain. *Land Degradation & Development*, 21(2), 196-209.

Čačković, M., Kalinić, N., Vadić, V., & Pehcec, G. (2009). Heavy metals and acidic components in total deposited matter in Šibenik and National Park Kornati, Croatia. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 56(1), 12-20.

Cao, Z., Yang, Y., Lu, J., & Zhang, C. (2011). Atmospheric particle characterization, distribution, and deposition in Xi'an, Shaanxi Province, Central China. *Environmental Pollution*, 159(2), 577-584.

Castillo, S., Jesús, D., de la Campa, A. M. S., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J. C., Gonzalez, I., & Romero, A. (2013). Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Science of the Total Environment*, 449, 363-372.

Cattle, S. R., McTainsh, G. H., & Wagner, S. (2002). Aeolian dust contributions to soil of the Namoi Valley, northern NSW, Australia. *Catena*, 47(3), 245-264.

Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151(3), 257-263.

Fernandez-Caliani, J. C., De La Rosa, J. D., de la Campa, A. M., Gonzalez-Castanedo, Y., & Castillo, S. (2013). Mineralogy of atmospheric dust impacting the Rio Tinto mining area (Spain) during episodes of high metal deposition. *Mineralogical Magazine*, 77(6), 2793-2810.

Fernández-Olmo, I., Puente, M., Montecalvo, L., & Irabien, A. (2014). Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. *Atmospheric Research*, 145, 80-91.

Franco-Uría, A., López-Mateo, C., Roca, E., & Fernández-Marcos, M.L. (2009) Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate análisis in NW Spain. *Journal of hazardous materials*, 165(1), 1008-1015.

Garcia, G., Peñas, J. M., & Manteca, J. I. (2008). Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental research*, 106(3), 333-339.

Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J., & Zemba, S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay—I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31(9), 1349-1359.

Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J. M., Guerzoni, S., Nicolas, E., mateu, J., & Keyse, S. (1997). Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4), 655-674.

Hovmand, M. F., Kemp, K., Kystol, J., Johnsen, I., Riis-Nielsen, T., & Pacyna, J. M. (2008). Atmospheric heavy metal deposition accumulated in rural forest soils of southern Scandinavia. *Environmental Pollution*, 155(3), 537-541.

Huang, S., Tu, J., Liu, H., Hua, M., Liao, Q., Feng, J., Weng, Z., & Huang, G. (2009). Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmospheric Environment*, 43(36), 5781-5790.

Injuk, J., Van Grieken, R., & De Leeuw, G. (1998). Deposition of atmospheric trace elements into the North Sea: coastal, ship, platform measurements and model predictions. *Atmospheric environment*, 32(17), 3011-3025.

Lim, J. H., Sabin, L. D., Schiff, K. C., & Stolzenbach, K. D. (2006). Concentration, size distribution, and dry deposition rate of particle-associated metals in the Los Angeles region. *Atmospheric Environment*, 40(40), 7810-7823.

MacLeod, M., Scheringer, M., Götz, C., Hungerbühler, K., Davidson, C. I., & Holsen, T. M. (2011). Deposition from the atmosphere to water and soils with aerosol particles and precipitation. En *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data* (p. 103).

Manteca, J.I. y Ovejero, G. (1992). Los yacimientos Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética Oriental. *Edit. C.S.I.C, Col. Textos Universitarios, Vol. 5, Recursos Minerales de España*, 1085-1102.

Martínez Sánchez, M.J., & Pérez- Sirvent, C. (2007) *Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia*. Universidad de Murcia; Región de Murcia, Consejería de Desarrollo Sostenible y Ordenación del Territorio.

Meza-Figueroa, D., Maier, R. M., de la O-Villanueva, M., Gómez-Alvarez, A., Moreno-Zazueta, A., Rivera, J., Campillo, A., Grandlic, C., Anaya, R., & Palafox-Reyes, J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*, 77(1), 140-147.

Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., & Joksić, J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment*, 44(30), 3630-3637.

Moreno-Grau, S., Cascales-Pujalte, J. A., Martínez-García, M. J., Angosto, J. M., Moreno, J., Bayo, J., & Moreno-Clavel, J. (2002). Relationships between levels of lead, cadmium, zinc, and copper in soil and settleable particulate matter in Cartagena (Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 137(1-4), 365-383.

Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., & Passarini, F. (2003). Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in bologna, Italy. *Environmental Pollution*, 124(3), 457-469.

Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., & Garban, B. (2005). Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. *Water, Air, & Soil Pollution*, 164(1), 119-135.

Oen, I. S., Fernández, J. C., & Manteca, J. I. (1975). The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Economic Geology*, 70(7), 1259-1278.

Prospero, J. M., Nees, R. T., & Uematsu, M. (1987). Deposition rate of particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D12), 14723-14731.

Sandroni, V., & Migon, C. (2002). Atmospheric deposition of metallic pollutants over the Ligurian Sea: labile and residual inputs. *Chemosphere*, 47(7), 753-764.

Sankey, J. B., Germino, M. J., Benner, S. G., Glenn, N. F., & Hoover, A. N. (2012). Transport of biologically important nutrients by wind in an eroding cold desert. *Aeolian Research*, 7, 17-27.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.

Shao, Y., Raupach, M.R., & Findlater, P.A. (1993). The effect of saltation bombardment on the entrainment of dust by wind. *Journal of Geophysical Research* 98(D7): 12719–12726.

Sharma, R. K., Agrawal, M., & Marshall, F. M. (2008). Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi city, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 142(1), 269-278.

Strunz, H., & Nickel, E. H. (2001). *Strunz mineralogical tables*. E SchweizerbartÖsche Buchverhandlung, Stuttgart.

Sweet, C. W., Weiss, A., & Vermette, S. J. (1998). Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 103(1), 423-439.

Uematsu, M., Wang, Z., & Uno, I. (2003). Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model. *Geophysical Research Letters*, 30(6).

USDA (1987) *Soil mechanics level I. Module 3. USDA textural classification. Study guide*. National Employee Development Staff. Soil Conservation Service. United States Department of Agriculture.

USEPA (2002) *Third external review draft of air quality criteria for particulate matter*. U S Environmental Protection Agency Washington, DC.

Van Pelt, R. S., & Zobeck, T. M. (2007). Chemical constituents of fugitive dust. *Environmental monitoring and assessment*, 130(1-3), 3-16.

Wong, C. S. C., Li, X. D., Zhang, G., Qi, S. H., & Peng, X. Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the pearl river delta, China. *Atmospheric Environment*, 37(6), 767-776.

Zhang, L., Gong, S., Padro, J., & Barrie, L. (2001). A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*, 35(3), 549-560.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

5.- Conclusiones

Los resultados anteriormente expuestos permiten reconocer las siguientes conclusiones:

Los contenidos de fracción soluble de los tres tipos de muestras han presentado diferencias significativas, siendo los mayores los de las de deposición atmosférica (promedio del 56,30%) y los menores los de las muestras de suelos superficiales (1,65% de promedio) resultando los valores de las muestras de transporte horizontal intermedios (14,46% de promedio).

La textura más abundante en las muestras de los tres tipos es la franco-limosa. Algunas muestras de suelos superficiales presentan texturas con importante contribución de partículas arcillosas que no aparecen ni en las muestras de deposición ni en las de transporte horizontal. Por el contrario, algunas muestras de deposición atmosférica y de transporte horizontal reflejan un contenido en arenas finas muy superior al que se ha detectado en las muestras de suelos. Según la bibliografía consultada, en el caso de las muestras de sedimentos de trampas eólicas, esto es fácilmente explicable por la selección que el viento hace de materiales de entre 20 y 100 μm , sin embargo, los resultados relativos a la deposición atmosférica muestran diferencias notables con los estudios recogidos en la bibliografía, si bien hay que indicar que estos estudios se refieren, por lo general, a zonas no mineras.

En los tres tipos de muestras se da idéntico orden de abundancia para los cuatro grupos minerales mayoritarios, que de mayor a menor concentración es: oxi-hidróxidos, filosilicatos, carbonatos y tectosilicatos, lo cual denota una importante influencia de los residuos mineros manifestada, sobre todo, a través de los oxi-hidróxidos. Por otro lado, en todos los tipos de muestras considerados, se han detectado correlaciones de signo negativo entre los contenidos de carbonatos y los de oxi-hidróxidos y entre los contenidos de filosilicatos y los de oxi-hidróxidos. Recordemos que estos tres eran los tipos mineralógicos más comunes en todos los tipos de muestras. Estas relaciones indicarían que al aumentar la concentración de oxi-hidróxidos disminuyen las de filosilicatos y carbonatos.

Atendiendo a la geoquímica de la fracción soluble, las muestras de deposición y de transporte horizontal muestran una mayor presencia relativa de Cl^- , Na^+ y NO_3^- y menor de Al y Mn que las de suelos superficiales, lo cual denota una gran importancia de la componente marina en las mismas. Por su parte, Cu, As y Pb son relativamente menos abundantes en la

fracción soluble de las muestras de deposición que en la misma fracción de las de transporte horizontal y suelos, lo cual indicaría una mayor contribución de los residuos mineros a estas últimas vías de transporte. A su vez, la única muestra analizada de deposición durante un episodio de intrusión africana, destaca por presentar en su fracción soluble elevadas concentraciones de Ca^{+2} y HPO_4^{2-} .

Con respecto a la geoquímica de la fracción insoluble de los tres tipos de muestras, se han presentado algunas diferencias en cuanto al orden de magnitud de sus especies químicas. Así, en las muestras de suelos superficiales Fe, Pb y As han sido relativamente más abundantes que en las de transporte horizontal y en éstas últimas más que en las de deposición. Por lo que respecta a la muestra procedente de deposición en periodo de intrusión africana, ha destacado su elevado nivel de Al y en el escaso valor de la concentración de Pb.

Para la fracción pseudo-total (soluble en agua + soluble en digestión ácida), los elementos que han variado de forma más acentuada su orden de magnitud en los tres tipos de muestras han sido, por un lado Na, que presenta una mayor cantidad relativa en las muestras de deposición que en las de transporte horizontal y en éstas que en las de suelos superficiales, y por otro Al, Fe, Pb y As, que se han encontrado en escasa cantidad en las muestras de deposición con respecto a los otros dos tipos de muestras. Según lo expuesto en algunas conclusiones anteriores, este comportamiento del Na y el Al estaría determinado principalmente por la fracción soluble, mientras que el de Fe, Pb y As por la insoluble. Por otro lado, la presencia de Na en las muestras de deposición podría tener su origen en el aerosol marino. A su vez, la importante presencia de Fe, Pb y As se podría deber a la elevada presencia de estos elementos en la Sierra Minera, tanto en el material parental, como en los residuos mineros y tecnosuelos.

Además de Fe, As y Pb, otros elementos traza propios de los residuos minero-metalúrgicos de la zona, como Cd y Mn, también han sido significativamente más abundantes en los suelos superficiales que en las muestras de deposición atmosférica recogidas. Por el contrario, el Zn ha aparecido en mayor proporción en deposición que en los suelos de la zona. Por su parte, As y Sb insolubles aparecen ligados a la misma componente principal en los tres tipos de muestras, lo que evidencia un origen común y una relación muy estrecha a lo largo del proceso de dispersión eólica.

Las muestras de transporte horizontal han presentado durante los periodos secos, con alta evapotranspiración potencial, mayores cantidades de todos los elementos en su fase soluble

y a la inversa, en los periodos húmedos han mostrado mayores concentraciones de los elementos en la fase insoluble. Este hecho debe ir ligado a la formación de costras salinas sobre los suelos de la zona, fácilmente erosionables, en los periodos secos. A su vez, los niveles de SO_4^{2-} y Na^+ en fase insoluble disminuyen en las muestras de deposición atmosférica durante los periodos de mayor precipitación, lo cual parece denotar cierta disminución de las componentes mineras y marinas en estas fases lluviosas. Por su parte, en esos mismos periodos, se han registrado elevados valores de Zn, Se, Li y Co soluble. A su vez, durante los episodios de intrusión sahariana, han aumentado los niveles de Mg insoluble y de Ca soluble, lo cual parece denotar una composición geoquímica diferenciada de la local.

Localmente, destaca la elevadísima presencia de Zn en las trampas de transporte eólico instaladas en Portman (4,03%), posiblemente como consecuencia de los residuos mineros de la bahía que presentan grandes cantidades de sales de este elemento.

El comportamiento de los niveles de Cu tanto en muestras de deposición como en las de transporte horizontal, no parece estar estrictamente ligado a la presencia de éste en los suelos mineros, ni a fenómenos de transporte eólico a gran escala, sino que debe haber otras fuentes de influencia local, ya que presenta grandes variaciones entre las estaciones de muestreo.

En las zonas periféricas a la Sierra Minera, los niveles de todos los elementos traza propios del distrito minero han presentado mayores valores en transporte horizontal que en suelos, lo que indicaría que los materiales procedentes del corazón de la Sierra, son movilizados por la acción del viento a baja altura hasta estas zonas. Esto ocurre para Pb y Zn en El Algar, así como para todos los elementos traza considerados (Mn, Cu, Zn, As, Cd y Pb) en Alumbres y La Unión.

La tasa promedio de deposición anual para las diez estaciones de muestreo y para los dos periodos anuales fue de $42,0 \text{ g m}^{-2}$. Este valor supone una cantidad mayor que las citadas para la mayoría de otras áreas con clima mediterráneo o semiárido en todo el mundo por otros autores. El flujo anual de deposición del Zn total excedió con mucho los de otros estudios similares. Por el contrario, los datos correspondientes a Mn, As, Cd y Pb resultaron ser similares o inferiores a los medidos por estos autores.

Comparando los valores acumulados de flujo de Cd, Zn y Pb con los establecidos por la legislación nacional en relación a la adición de lodos de depuradora, en algunos casos los

niveles anuales de deposición de Zn excedieron el nivel que se permite cuando se aplica esta enmienda agrícola a los suelos. Esto ocurrió durante ambos períodos anuales en Llano del Beal y durante el segundo período anual en El Algar y La Unión. No ocurrió lo mismo con Cd y Pb, cuyos flujos se mantuvieron por debajo de esos niveles legales.

El flujo de deposición atmosférica total no ha parecido variar en relación a la distancia de los residuos minero-metalúrgicos, ni en relación a ningún otro parámetro geográfico. A su vez, respecto del gradiente geoquímico espacial, resaltar que Cd, As y Sb insolubles han manifestado, en los tres tipos de muestras, una correlación negativa con la distancia a los residuos mineros. Esto indicaría que su dispersión se produce desde estos materiales. Por su parte, Cd, Mn, Pb y SO_4^{2-} en fase soluble, y Cd, As, Sn, Ag, Cu, Sb, Mn, Pb y Zn en fase insoluble, han presentado mayores niveles en los suelos de las estaciones más próximas a los residuos.

Considerando los flujos de elementos traza, la fracción soluble de Mn y de Cd, así como las dos fracciones de Pb, han sido las que han presentado diferencias en función de la localidad. Al calcular coeficientes de correlación con la distancia, nuevamente, son estas fracciones las que han manifestado correlaciones significativas de orden 0,05 con la misma, en todos los casos negativas, evidenciando un mayor flujo en las localizaciones próximas a la zona minera y señalando éste como el factor que determina esta variabilidad.

A la vista de todo lo anterior, se podría concluir, que en toda el área de la Sierra Minera de Cartagena-La Unión y su entorno se ha observado una importante contribución de los minerales y elementos geoquímicos propios de los residuos minero-metalúrgicos depositados en este antiguo distrito minero. Esta contribución, junto con otras como la procedente de los ambientes marinos, determinan de forma fundamental la composición tanto de los materiales de deposición atmosférica como de los de transporte eólico horizontal a baja altura. En las muestras de este segundo tipo se ha observado una mayor presencia de estos elementos de origen minero en las localidades más próximas a los depósitos de residuos. En relación a las tasas anuales de deposición por unidad de superficie, éstas son de las más altas recogidas en la bibliografía, destacando los niveles de Zn. Todo ello obliga a prestar atención a la composición de los diversos tipos de materiales aerotransportados con el objetivo de prevenir posibles riesgos para la salud pública, especialmente en las localidades más próximas a la zona minera.

Para finalizar, se van a resaltar tres recomendaciones generales para futuros estudios similares en la zona:

1. Se hace preciso ampliar los estudios relativos a los aportes de elementos traza en deposición, especialmente Zn, en toda el área de estudio.
2. En relación al transporte eólico a baja altura, se debería fijar la atención en las concentraciones de estos elementos traza en las zonas cercanas a los residuos del área minera, especialmente las periféricas del antiguo distrito minero a las que, al parecer, el transporte eólico está haciendo llegar los materiales enriquecidos en estos contaminantes desde los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra Minera.
3. Por último, sería recomendable en futuros muestreos de deposición atmosférica y de otros sedimentos que se realicen en esta zona, proceder a análisis isotópicos para discernir el origen de algunos elementos traza, ya que los Análisis de Componentes Principales no han arrojado resultados del todo satisfactorios, y las diversas industrias pesadas tales como químicas o refinerías, e incluso algunas actividades agrícolas o de transporte, podrían estar actuando como fuentes adicionales de estos elementos.