



# **UNIVERSIDAD DE MURCIA**

## **DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

Estudio geoquímico de elementos traza en  
suelos de la Región de Murcia y detección de  
anomalías/contaminación

**D. Joaquín López Sánchez**

2014



## AGRADECIMIENTOS

Estas líneas comenzaron a escribirse hace ya algún tiempo cuando, al finalizar la licenciatura, decidí entrar al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología de la Universidad de Murcia, más concretamente al Grupo de Investigación “Contaminación de Suelos”. Fruto de esta decisión conocí a personas increíbles, las cuales, han sido parte más que importante para la elaboración de esta tesis. Todos mis agradecimientos van para las siguientes personas:

Maria Jose Martínez Sánchez, directora de esta tesis. Su enorme implicación en la realización de este trabajo, sus consejos, sabiduría, buena voluntad, horas de trabajo y ayuda en todo momento han sido piezas fundamentales para su finalización.

Mari Luz Garcia Lorenzo, también directora de tesis, por su dirección, pero sobre todo por su amistad. Siempre con una sonrisa en la cara intentando ayudarme en todo momento y dispuesta a resolver cualquier duda que ha ido surgiendo. Sin ella, todo esto, habría sido imposible.

Carmen Pérez, por sus innumerables consejos y efectividad. Una buena persona donde las haya la cual, desde que llegue al departamento, siempre se ha volcado en ayudarme en todo lo posible.

Manuel Hernández Córdoba, una persona excepcional y que se prestó a ser mi tutor para la línea de investigación que escogí para obtener la suficiencia investigadora.

La Universidad de Murcia y al Grupo de Investigación E048-08 “Contaminación de Suelos” por la financiación del proyecto gracias al cual me he basado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Todos mis compañeros del Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología que vivieron conmigo mis primeros años, en especial a Maria Jose.

Mis compañeros de carrera, Enrique, Christian, Pedro, Maria Angeles y María José, por esos fantásticos años, pasos previos a este trabajo.

Jose Molina, por haberme ayudado en la realización de los mapas y que, sin ellos, este trabajo no habría sido completo.

Jose Alberto Egea, un buen amigo desde hace muchos años y que ha sido de gran ayuda para el estudio estadístico que aparece en este texto.

Angel, Edu, Jose, Diego e Iván, fiel reflejo de cómo la amistad, si se cuida, puede llegar a ser muy duradera y sin fisuras.

David, Mateo, Carlos, Paco, amigos con mayúsculas que fueron apareciendo poco a poco en mi vida y que ahora son imprescindibles.

Carlos, Nacho, Carmen, Diego y Mr. Suarez, gente con la que te encuentras al otro lado del Atlántico para vivir una gran aventura y que, al final, se convirtieron en más que amigos.

A mi familia, por estar siempre en el lugar adecuado cuando las circunstancias así lo han requerido.

Mi primo Paco, por demostrarme que la generosidad es un gran don y que la vida es mejor vivirla con tus seres queridos alrededor.

Mi abuela Josefina, por su ayuda, cariño y amor incondicional durante todos estos años. Sin ella, todo habría sido mucho más complicado o imposible.

Mis hermanos, Pablo y Jose Ignacio, que siempre han tenido una buena acción, palabra o gesto en todo momento. Grandes personas que sin duda se merecen estas palabras.

Mi padre, Ignacio, que aunque no está con nosotros desde hace muchos años, en el fondo nunca llegó a irse del todo. Seguro que estará muy orgulloso de la familia que dejó aquí.

Mi madre, Josefina, sin ninguna duda la mayor responsable de que haya podido llegar hasta aquí, de mis logros, mi formación, mi educación...En definitiva, de todo lo que soy ahora. Una persona luchadora que se lo merece todo. Sin ella nada hubiera sido posible. Muchas gracias.



A mis padres y abuela

---



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. El suelo. Factores de formación.....	4
1.1.1 <i>Concepto de suelo</i> .....	4
1.1.2 <i>Los constituyentes del suelo</i> .....	5
1.1.3 <i>Factores de formación del suelo</i> .....	7
1.2. Metales pesados. Problemática y movilidad.....	8
1.2.1 <i>Concepto de metal pesado</i> .....	8
1.3. Marco jurídico.....	19
1.4. Niveles de fondo y niveles de referencia en metales pesados para suelos.....	28
<b>CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO</b> .....	37
2.1. Justificación.....	39
2.2. Objetivos.....	42
2.3. Plan de trabajo.....	42
<b>CAPITULO 3. AREA DE ESTUDIO</b> .....	45
3.1. Contexto geológico.....	47
3.2. Los suelos en la Región de Murcia.....	54
3.3. Clima.....	59
3.4. Vegetación.....	63
<b>CAPITULO 4. MATERIAL Y METODOLOGÍA</b> .....	67
4.1. Material.....	69
4.1.1 <i>Muestras seleccionadas para el estudio geoquímico</i> .....	69
4.1.2 <i>Muestras del Banco de suelos GCSMU</i> .....	76
4.2. Metodología.....	82
4.2.1 <i>Metodología de campo</i> .....	82
4.2.2 <i>Metodología de laboratorio</i> .....	88
4.2.3 <i>Análisis estadístico</i> .....	100
4.2.4 <i>Metodología SIG</i> .....	106
<b>CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	107
5.1 Características generales.....	109
5.2 Características mineralógicas.....	116
5.3 Elementos mayoritarios.....	124
5.4 Contenido total en elementos traza.....	131
5.5 Estudio estadístico multivariante.....	138
5.5.1 <i>Análisis cluster</i> .....	138
5.5.2 <i>Análisis de componentes principales intragrupos</i> .....	139
5.5.3 <i>Análisis de componentes principales intergrupos</i> .....	165

5.6	Estudio comparativo de niveles de fondo geoquímico de suelos.....	170
5.7	Detección de anomalías/contaminación de elementos traza en la Región de Murcia.....	190
	5.7.1 <i>Aplicación del método a los suelos de la Región de Murcia</i> .....	195
	<b>CAPITULO 6. CONCLUSIÓN</b> .....	203
	<b>CAPITULO 7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	207

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Si he llegado a ver más lejos que otros, es  
porque me subí a hombros de gigantes

(Sir Isaac Newton)



Actualmente se ha reconocido a escala internacional la necesidad e importancia de la protección del suelo. Esto es debido a que se trata de un recurso no renovable y un sistema dinámico y complejo, por lo que resulta fácilmente alterable y está íntimamente relacionado con otros compartimentos ambientales, de forma que cualquier alteración del suelo supondrá modificaciones en el estado de las aguas (subterráneas y superficiales) y de la atmósfera. Además, aunque los suelos participan en el proceso de depuración y retención de sustancias contaminantes, cuando se supera el límite de su capacidad amortiguadora pueden actuar como fuente de contaminación.

Se considera suelo contaminado aquel que, a causa de un uso anterior o actual, contiene contaminantes en concentraciones superiores a las que le son propias, que afectan a sus funciones y suponen un riesgo para las personas y/o el ecosistema.

Para poder estudiar y caracterizar suelos contaminados por elementos traza es necesario, además de determinar el contenido de éstos en el suelo, establecer los máximos niveles admisibles.

Estos niveles vienen definidos por la respuesta del suelo frente a los metales, que a su vez depende del grado de vulnerabilidad del suelo y su poder de amortiguación y de la biodisponibilidad, persistencia y carga crítica del metal.

Desde hace ya algunos años, existe la necesidad de establecer diferencias entre algunos términos que nos puedan delimitar, de manera exacta, el objeto de estudio a la hora de realizar medidas en suelos. Términos como “geochemical background” o “baseline” son utilizados a menudo por muchos autores, pero no se llega a conseguir un acuerdo total en el uso y significado de ellos. Niveles de fondo, niveles de referencia y niveles genéricos de referencia serían las traducciones de estos conceptos y parte importante de estudio en este trabajo.

## 1.1. El suelo. Factores de formación

### 1.1.1. Concepto de suelo

El suelo desde el punto de vista físico es la interfase entre la biosfera y la litosfera, está constituido por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire y una disolución acuosa. El suelo formado por meteorización sobre el medio rocoso original constituye el soporte material para el desarrollo de organismos vivos (**de Haan y Van Riemsdijk, 1986**).

Según **Kubiens** “el suelo es la capa viva de transformación de la corteza terrestre sólida, formada bajo el influjo de la vida y de las especiales condiciones ambientales de un hábitat biológico, sometida a un cambio estacional permanente y a un desarrollo característico”

La Organización Internacional de Normalización (ISO 11074-1) define el suelo como la capa superior de la corteza terrestre, compuesto de partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos, y es la interfaz entre la tierra (geosfera), el aire (atmósfera) y el agua (hidrosfera).

El suelo (**Real Decreto 9/2005, de 14 de enero**), es la capa superior de la corteza terrestre, situada entre el lecho rocoso y la superficie, compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos y que constituye la interfaz entre la tierra, el aire y el agua, lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso. No tendrán tal consideración aquellos permanentemente cubiertos por una lámina de agua superficial.

El suelo no se considera ya como un medio inerte que únicamente refleja la composición de la roca subyacente, sino que nace y evoluciona bajo la acción de los llamados factores “activos” del medio, clima y vegetación, a expensas de un material mineral; pasa, pues, por fases sucesivas de juventud y de madurez, alcanzando así un estado de equilibrio estable con la vegetación natural; esta vegetación incorpora al suelo una cierta cantidad de materia orgánica, cuyas propiedades reflejan e integran el conjunto de los factores del medio: clima, vegetación y material; por otra parte, esta materia orgánica, al unirse más o menos íntimamente con la materia mineral, orienta la formación del suelo en una dirección determinada. A lo largo de esta evolución,



denominada con frecuencia edafogénesis, el suelo, superficial al principio, se hace progresivamente más profundo; poco a poco se van diferenciando estratos sucesivos, de color, textura y estructura diferentes, llamados horizontes; el conjunto de los horizontes constituye el “perfil”.

### 1.1.2. Los constituyentes del suelo

Como resultado de la actuación de los factores formadores se desarrollan unos procesos de formación que conducen a la aparición de los suelos, los cuales están constituidos por tres fases: fase sólida, fase líquida y fase gaseosa.

Como consecuencia de estas tres fases, el suelo presenta unas determinadas propiedades que dependen de la composición y constitución de sus componentes. La fase líquida constituye el medio ideal que facilita la reacción entre las fases, pero también se producen reacciones dentro de cada fase.

#### ***Fase gaseosa***

Representa el contenido en gases atmosféricos del suelo, 20-30% de aire, aunque varía en función de la porosidad del suelo. La composición de aire edáfico varía con la profundidad: en la parte más superficial la presión parcial del oxígeno tiende a ser la correspondiente a la atmósfera (0.21 atm), pero decrece con la profundidad, de forma que en la zona más profunda el ambiente tiende a ser anóxico. Esta falta de oxígeno favorece los procesos anaerobios en los que se generan gases reductores ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.). Por el contrario la presión parcial del  $\text{CO}_2$  aumenta con la profundidad, alcanzándose valores de 2-10 atmósferas.

#### ***Fase líquida***

Es la fina capa acuosa que se encuentra en los poros del suelo. Esencialmente es una disolución de sales, aunque también posee coloides orgánicos procedentes de la descomposición de plantas principalmente. La disolución del suelo actúa de intermediario entre la litosfera y los organismos vivos, tiene una interrelación con la atmósfera, una relación indirecta con los

gases atmosféricos y dependiendo del balance evaporación-lluvia, puede tener lugar la infiltración de agua edáfica hacia horizontes más profundos.

Los iones están presentes en la disolución del suelo por causas distintas, las principales son:

- Meteorización mineral.
- Descomposición de la materia orgánica.
- Lluvia.
- Procesos de intercambio iónico entre la disolución del suelo y las partículas coloidales, tanto minerales como orgánicas
- Mecanismo de entrada exógenos, como por ejemplo, el riego con agua de alto contenido salino, los procesos de fertilización o el vertido de contaminantes solubles.

Hay que señalar que los procesos de descomposición de materia orgánica liberan iones de manera más rápida que la meteorización mineral, con lo que el segundo mecanismo adquiere un papel predominante a corto plazo.

Por otra parte no todos los iones procedentes de las fuentes mencionadas pasan íntegramente a la disolución del suelo. Existen procesos de retención edáfica que dificultan la lixiviación de los iones por parte del medio acuoso percolante y que, en consecuencia, dosifican su pérdida a través de los horizontes más profundos.

### ***Fase sólida***

Los minerales constituyen la base del armazón sólido que soporta el suelo. Cuantitativamente, en un suelo normal la fracción mineral representa de un 45-49 % del volumen del suelo. Pero dentro de la fase sólida constituyen, para un suelo representativo, del orden del 90-99 % (el 1-10% restante corresponde a la materia orgánica). La fase sólida representa la fase más estable del suelo y por tanto es la más representativa y la más ampliamente estudiada. Es una fase muy heterogénea, formada por constituyentes inorgánicos y orgánicos.

### 1.1.3. Factores de formación del suelo

Aunque el número de factores puede ser considerable, algunos sólo tienen importancia local. Actualmente se admiten como más importantes cinco factores de formación del suelo: roca madre (p), clima (cl), relieve (r), tiempo (t) y organismos (o). Si se conoce la combinación de factores, se pueden prever las propiedades del suelo.

La roca madre influye en el suelo desde tres aspectos: físico, químico y mineralógico. Por sus propiedades físicas, influye en las propiedades tales como permeabilidad, aireación, porosidad, dinámica de los constituyentes, etc. En cuanto a su composición química condicionará el desarrollo de numerosos procesos, por ejemplo, la existencia de calcio frena el proceso de ilimerización. La composición mineralógica puede influir en la mayor o menor profundidad del suelo, según que existan más o menos minerales resistentes que alterables, o bien en la existencia de un determinado tipo de suelo, como vertisoles si existen suficientes cantidades de esmectitas, etc.

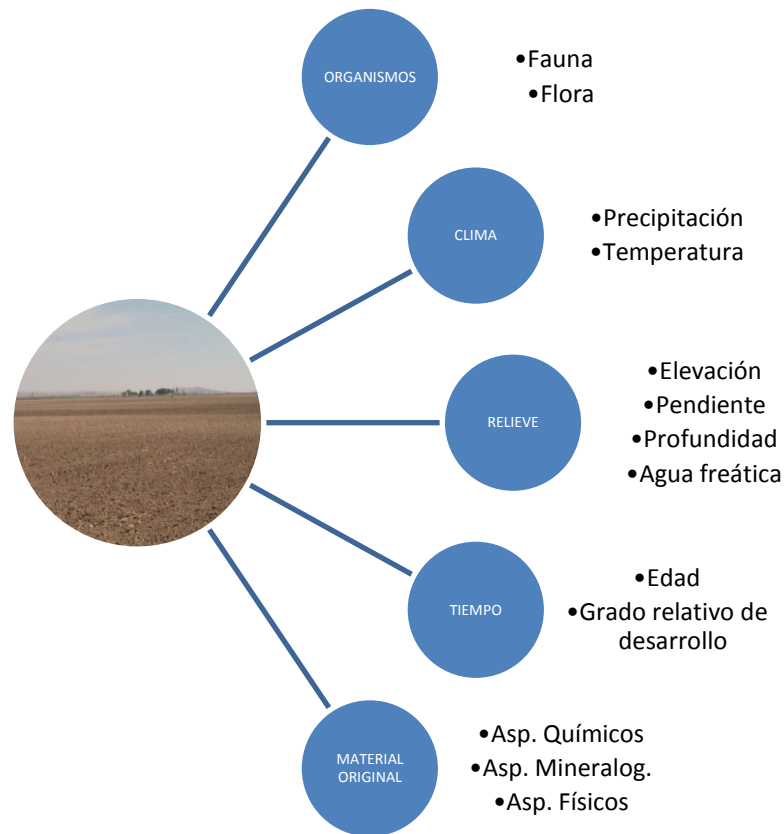
En el clima son los efectos de la precipitación y temperatura los que condicionan el desarrollo del suelo. Además, el relieve, la topografía, ejerce 2 posibles acciones:

- Directa, en la que influye en la erosión del suelo, y se puede pensar que actúa como factor de destrucción, sin embargo, se puede tomar como factor de formación de suelos incipientes o poco evolucionados y en el lavado lateral de los constituyentes.
- Indirecta, por una parte la altitud y orientación condicionan un microclima del suelo, y por otra por su relación con las capas freáticas, que condiciona suelos con una hidromorfía.

El tiempo transcurrido para la formación de los suelos es distinto de unos a otros. El momento a partir del cual se comienza a hablar de la existencia de suelo es a partir del cual se implanta una vegetación sobre la roca madre, por muy incipiente que sea. La determinación de la edad de los suelos y de la velocidad de formación es uno de los campos de estudio más complicados. Las diferentes propiedades de los suelos alcanzan su estado fijo en tiempos también distintos.

Los organismos son otro factor importante. Dentro de ellos se contempla la fauna y la flora, así como el hombre como factor de formación, si bien éste actúa a veces como factor de degradación.

Figura 1.1: Factores de formación del suelo



## 1.2. Metales pesados. Problemática y movilidad

### 1.2.1. Concepto de metal pesado

Los metales pesados son elementos cuya densidad es igual o superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  cuando se encuentra en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Su presencia en la corteza terrestre es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%. También tienen esta consideración aquellos que presentan orígenes y comportamientos semejantes como el arsénico, el boro, el bario y el selenio.

No tienen una función biológica conocida, y su presencia, en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejada la aparición de disfunciones orgánicas. Resultan altamente tóxicos y pueden acumularse en

los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Zn, Sb, Bi. Su distribución va a depender de dos factores principalmente:

- *Litología de la roca madre*
- *Procesos de formación del suelo*

La relación íntima entre el material original y los suelos es reflejo de la evolución de la roca madre y la posible contaminación de origen antropogénico (**Bini, 2011**).

A lo largo de este trabajo, serán objeto de estudio los denominados elementos traza. Estos son elementos que se encuentran en bajas concentraciones (relativamente) en suelos y planta, pudiendo ser, o no, esenciales para el crecimiento de plantas, animales y el hombre. Micronutrientes y metales pesados son dos términos que a veces se usan para describir categorías de elementos traza, y no se deben usar en sustitución de estos últimos porque los micronutrientes implican siempre que deben ser necesarios para el organismo, no siendo así para alguno de los elementos traza. Respecto a los metales pesados, y como ya se ha citado anteriormente, solo se consideran aquellos con peso atómico mayor que el Fe, o con una densidad mayor que  $5 \text{ g/cm}^3$ , lo que excluiría a muchos elementos traza (**Peierzynski et al. 1994**).

Las altas concentraciones de ciertos elementos que se presentan en un suelo pueden ser por causas naturales. Los metales pesados son muy estables en el suelo y el proceso natural de transformación de las rocas para originar a los suelos suelen concentrarse, pero, en general, sin rebasar los umbrales de toxicidad.

Las rocas ígneas ultrabásicas presentan los más altos contenidos de metales pesados, seguidas de las ígneas básicas. Las menores concentraciones suelen encontrarse en las ígneas básicas, como el granito, y en las sedimentarias, como las areniscas y calizas. Los porcentajes más altos suelen darse para el Cr y Ni, presentando menores cantidades el Co, Cu, Zn y Pb siendo los mínimos para al As, Cd y Hg.

En los suelos, los elementos traza más abundantes son Cr, Zn Ni y Pb (1-1500 mg/kg), seguidos de Co, Cu y As (0.1-250 mg/kg) y siendo Hg y Cd los últimos (0.01-2 mg/kg), según Bowen (1979).

En las Tablas 1.1 y 1.2 se recogen la procedencia y contenidos de los distintos metales pesados:

**Tabla 1.1:** Contenido de metales pesados (mg/kg) en la naturaleza (Mas y Azcue, 1993).

Elemento	Granito	Basalto	Esquisto	Caliza	Arenisca	Suelos
Ag	0.04	0.1	0.07	0.12	0.25	0.05
Al	77000	88000	88000	90000	43000	71000
As	1.5	1.5	13	1	1	6
Cd	0.09	0.13	0.22	0.028	0.05	0.35
Co	1	35	19	0.1	0.3	8
Cr	4	90	90	11	35	70
Cu	13	90	39	5.5	30	30
Fe	27000	56000	48000	17000	29000	40000
Hg	0.08	0.012	0.012	0.18	0.29	0.06
Mn	400	1500	850	620	460	1000
Mo	2	1	2.6	0,16	0.2	1.2
Ni	0.5	150	68	7	9	50
Pb	24	3	23	5,7	10	35
Se	0.05	0.05	0.5	0,03	0.01	0.4
Sn	3.5	1	6	0,5	0.5	4
Zn	52	100	120	20	30	90

**Tabla 1.2:** Contenido de metales pesados (mg/kg) en el ecosistema (Mas y Azcue, 1993)

Elemento	Plantas mg/kg	Mamíferos mg/kg	Peces mg/kg	Aire (Polo Sur) ng/kg	Agua marina mg/kg	Agua cont. mg/kg	Lluvia mg/kg
Ag	0.01-0.8	0.01-0.44	0.04-0.1	-	0.040	0.3	0.006
Al	90-530	0.7-28	20	0.67	2	300	2.1-105
As	0.2-7	<1.6	0.2-10	0.006	1.3-2.5	0.5	-
Cd	0.1-2.4	0.1-3.2	0.1-3	<0.4	<0.025	0.1	0.02-0.06
Co	<1	<1	0.02	<0.03	0.02	0.2	0.17-0.95
Cr	0.03-10	0.01-33	0.03-2	<0.03	0.09-0.55	1	-
Cu	5-15	1-26	0.7-15	0.51	0.01	3	0.01-15
Fe	70-700	3-380	1-15	<29	2	500	0.4-84
Hg	<0.02	0.02-0.7	0.4	<0.01	<0.012	0.1	-
Mn	20-700	0.2-14	0.3-4.6	1.2	0.2	8	-
Mo	0.06-3	0.02-0.7	1	<0.2	10	0.5	0.01-12
Ni	1-5	0.7-1.2	0.1-4	<2	0.02-0.7	0.5	-
Pb	1-13	0.2-30	0.01-2	3.6	<0.02	3	-
Se	0.03	0.4-9	0.2	0.005	0.06-0.12	0.2	0.01-0.77
Sn	0.02-2	0.01-2	-	-	0.004	<0.01	<0.01
Zn	20-400	75-240	10	0.027	<0.6	10	0.05-100

A continuación se muestra un resumen de las características de los elementos traza escogidos para este trabajo:

### ***Antimonio***

Elemento químico con símbolo Sb y número atómico 51. El antimonio no es un elemento abundante en la naturaleza; raras veces se encuentra en forma natural, a menudo como una mezcla isomorfa con arsénico: la allemonita. Se presenta en dos formas: amarilla y gris. La forma amarilla es metaestable, y se compone de moléculas  $Sb_4$ , mientras que la gris es metálica, cristalizando en capas formando una estructura romboédrica.

El antimonio difiere del resto de metales por tener una conductividad eléctrica menor en estado sólido que en estado líquido. El metálico es muy quebradizo, de color blanco-azuloso con un brillo metálico característico, de apariencia escamosa. Aunque a temperaturas normales es estable al aire, cuando se calienta se quema en forma luminosa desprendiendo humos blancos de  $Sb_2O_3$ . La vaporización del metal forma moléculas de  $Sb_4O_6$ , que se descomponen en  $Sb_2O_3$  por encima de la temperatura de transición.

Se encuentra principalmente en la naturaleza como  $Sb_2S_3$  (estibnita, antimonita) cuyo producto de descomposición es el  $Sb_2O_3$  (valentinita), aunque también aparece como los antimoniuros metálicos NiSb (breithaupita), NiSbS (ulmanita) y  $Ag_2Sb$  (dicrasita).

El antimonio se obtiene calentando el sulfuro con hierro, o calentando el sulfuro y el sublimado de  $Sb_4O_6$  obtenido.

Se utiliza en muchas aleaciones (1-20%), en especial de plomo, que son más duras y resistentes mecánicamente que el plomo. Casi la mitad del antimonio producido se consume en acumuladores, revestimiento de cables, cojinetes antifricción y diversas clases de metales de consumo. La propiedad que tienen las aleaciones de Sn-Sb-Pb de dilatarse al enfriar el fundido, permite la producción de vaciados finos, que lo hacen muy útil.

### **Arsénico**

Los compuestos de arsénico, como el  $\text{As}_2\text{O}_3$ , además de ser un veneno muy utilizado en suicidios, también tuvieron un amplio uso como plaguicidas antes de la introducción de los compuestos orgánicos para este fin. Aunque su uso ha disminuido, la contaminación por arsénico continúa siendo un problema ambiental en algunas áreas.

El arsénico tiene una configuración electrónica  $s^2p^3$  en su capa de valencia, pudiendo originar el llamado As (III) y el As (V), que presentan mayor tendencia a formar enlaces covalentes que iónicos. Debido a la similitud entre las propiedades del arsénico y del fósforo, los compuestos de ambos elementos coexisten en la naturaleza y, a menudo, los compuestos del primero contaminan los depósitos de fósforo y los fosfatos comerciales.

Los plaguicidas comunes de arsénico son  $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$  que contiene As(III).

El arsénico es conocido por ser cancerígeno en seres humanos. La inhalación, y probablemente la ingestión, puede provocar cáncer de pulmón. El As (III) inorgánico es más tóxico que el As (V), aunque este último se reduce al primero en el cuerpo humano. Se cree que la mayor toxicidad del As (III) se debe a su capacidad de quedar retenido en el organismo, ya que se enlaza a los grupos sulfhidrilo.

El contenido medio de arsénico inorgánico en el agua de bebida es aproximadamente de 2.5 mg/kg. Años atrás, un número grande de habitantes del este de India desarrolló lesiones de piel que desembocaron en cáncer al consumir agua subterránea contaminada con arsénico, cuyos niveles de concentración eran muy superiores al límite de 10 mg/kg (OMS).

En los suelos arenosos, el arsénico es cinco veces más disponible que en los arcillosos (O'Neill, 1995). Se presenta en bajas concentraciones en los materiales originales que dan lugar a los suelos.



## **Cadmio**

Es un metal no muy abundante en la corteza terrestre, siendo el número 67 en orden de abundancia. No tiene una función biológica esencial, sin embargo, a pesar de que a las concentraciones en las que habitualmente se encuentra en el medio ambiente no suele presentar problemas de toxicidad, hay que considerar las fuentes de contaminación y su comportamiento al depositarse en el suelo ya que puede llegar a resultar tóxico para los seres vivos.

La concentración media del cadmio en la corteza terrestre es de 0.1 mg/kg. Su geoquímica está muy ligada a la del cinc al tener estructura iónica y electronegatividad muy similar. A pesar de esto, presenta una mayor afinidad por el azufre y es más soluble en medio ácido (**Kabata-Pendias, 2001**).

El cadmio procede de la extracción de minerales, como esfalerita, wurtzita (ZnS) y smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>), y en menor cantidad de minerales de plomo y cobre. La mayor concentración se da en rocas sedimentarias, siendo las fosforitas y las pizarras las que presentan los valores más altos.

Las formas en las que suele aparecer en la solución del suelo son: Cd<sup>2+</sup>, CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>-</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> y como complejos orgánicos. En el medio natural aparece como Cd<sup>+2</sup> (**Kabata-Pendias et al., 1992**).

La adsorción de cadmio en los suelos también puede verse afectada por la competencia con otros iones metálicos tales como calcio, cobalto, cromo, cobre, níquel y plomo. El cinc parece que presenta un efecto antagónico en la adsorción de cadmio a bajas concentraciones y sinérgico o nulo a concentraciones de cadmio relativamente altas.

La asimilación por parte de las plantas depende del contenido total presente en el suelo (y su origen) y el pH, que afecta a todos los mecanismos de adsorción y a su especiación en la solución del suelo. La adsorción de cadmio es inversamente proporcional al pH del suelo (**Alloway, 1995**).

Su comportamiento es similar al calcio (**Bohn, et al., 1985**) y suele estar ligado al cinc (**Alloway, 1995**). Los suelos con CaCO<sub>3</sub> adsorben este elemento

y reducen su biodisponibilidad al igual que ocurre con los óxidos de hierro (García-Miragua y Page, 1978).

### **Cobalto**

Elemento químico con número atómico de 27 y un peso atómico de 58.93. Se asemeja al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado.

Se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma, aproximadamente, el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre. Se halla en meteoritos, estrellas, mar, aguas dulces, suelos, plantas, animales y en los nódulos de manganeso encontrados en el fondo del océano. Pueden observarse trazas de cobalto en muchos minerales de hierro, níquel, cobre, plata, manganeso y cinc, aunque a nivel comercial los más importantes son arseniuros, óxidos y sulfuros.

Tanto el cobalto como sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión (también a temperaturas elevadas). Entre sus aplicaciones comerciales más importantes están: la preparación de aleaciones para uso a temperaturas elevadas, aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y herramientas, sellos vidrio a metal y la aleación dental y quirúrgica llamada vitallium. Su isótopo radiactivo producido artificialmente, cobalto-60, se utiliza mucho en la industria, la investigación y la medicina.

El cloruro, nitrato y sulfato de cobalto (II) se forman por la interacción del metal, óxido, hidróxido o carbonato con el ácido correspondiente. Hay tres óxidos principales de cobalto: el cobaltoso gris,  $\text{CoO}$ ; el cobáltico negro,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , formado al calentar compuestos a baja temperatura en exceso de aire, y el cobaltósico,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el óxido estable, que se forma cuando las sales se calientan al aire a temperaturas que no excedan de  $850^\circ\text{C}$ .

Las sales más comunes de cobalto son derivados del cobalto (II). El estado de valencia mayor sólo se encuentra formando compuestos de coordinación.

### **Cromo**

El cromo pertenece al grupo 6 de la tabla periódica, con número atómico 69 y masa atómica 52. Sus dos estados de oxidación principales son +3 y +2.

Forma parte de gran cantidad de minerales, incluyendo la cromita ( $\text{FeCrO}_4$ ) y crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ), además de aparecer en anfíboles, micas, piroxenos y en el granate.

En el suelo, el comportamiento del cromo está determinado por el pH y el contenido en materia orgánica. Su adsorción por parte de las arcillas también depende del pH: la adsorción del  $\text{Cr}^{+6}$  disminuye al aumentar el pH y la del  $\text{Cr}^{+3}$ , crece al aumentar el pH. La materia orgánica favorece la reducción de  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  (**Kabata-Pendias, 2001**).

La movilidad del cromo aumenta al disminuir el pH, pero es mucho menos sensible a sus variaciones que el plomo, cinc, cadmio y cobalto (**Prueb, 1997**).

En medios reductores y valores de pH comprendidos entre 5 y 9, el cromo suele aparecer como  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{CrOH}^{+2}$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ . Por otro lado, en medios alcalinos y oxidantes, aparece como un ión cromato,  $\text{CrO}_4^{-2}$ .

Es usado como componente de aleaciones de acero, en la industria de chapado y en el curtido de pieles. Es necesario para la vida a bajas concentraciones, ya que participa en la acción de la insulina en el metabolismo de carbohidratos y proteínas. Su toxicidad es variable y depende de la valencia y de su especiación en el medio ambiente. El  $\text{Cr}^{+3}$  es poco tóxico en comparación con el  $\text{Cr}^{+6}$  que produce daños en el hígado, el riñón, además de tener efectos carcinogénicos (**Baize, 1997**), pero si es más estable (**McGrath, 1995**).

### **Cobre**

En la corteza terrestre, el contenido medio de cobre puede situarse alrededor de 70 mg/kg, siendo los sulfuros los minerales más abundantes y la principal fuente suministradora del elemento al suelo. Los más comunes son

sulfuro cuproso o calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), sulfuro férrico-cuproso o calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ) y sulfuro cúprico o covelina ( $\text{CuS}$ ).

En los suelos la cantidad de cobre es variable, pudiendo oscilar por lo general entre 5 y 50 mg/kg. Normalmente se encuentra como  $\text{Cu}^{2+}$ , y en su mayor parte como constituyente de las estructuras cristalinas de los minerales primarios que todavía no han sufrido el proceso de edafización. En cantidad menor, se encuentra también integrado en la materia orgánica, adsorbido como catión intercambiable al complejo coloidal arcilloso, y en la disolución del suelo. (Navarro García et al., 2003).

Suele estar fuertemente fijado en los suelos y por tanto es un elemento poco móvil (Baker y Senft, 1995) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997)

### **Mercurio**

El mercurio es un metal al que no se le conoce una función biológica esencial, por el contrario, es uno de los elementos más tóxicos para la especie humana y muchos animales superiores.

La principal mena es el cinabrio ( $\text{HgS}$ ), aunque puede aparecer en otros minerales. También aparece en la corteza terrestre asociado a sulfuros de cinc, hierro y otros metales. El valor medio de mercurio en la corteza terrestre es del orden de 50 ng/g o incluso valores menores (Alloway, 1995).

Puede presentarse como mercurio elemental, como ion mercurioso y como ion mercúrico. Además de estas formas inorgánicas también puede formar parte de compuestos orgánicos, entre los que destaca el metilmercurio. El mercurio elemental es el único metal líquido a temperatura ambiente y con una presión de vapor relativamente elevada por lo que pasa con facilidad a la atmósfera.

El  $\text{Hg}^{2+}$  puede estar disponible para las plantas, pero bajo condiciones reductoras y con presencia de sulfuros libres, disminuye su movilidad y disponibilidad al formar sulfuros insolubles o al formar complejos con la materia orgánica (Kersten, 1988).

Los usos más importantes del mercurio metálico y sus compuestos inorgánicos son: el tratamiento de los minerales de plata y oro, la fabricación de amalgamas y de bombillas eléctricas incandescentes, tubos con vapor de mercurio, válvulas de radio, tubos de rayos X, interruptores, baterías, curtido y tratamiento de pieles, fabricación de tejidos, fotografía y fotograbado, pinturas y pigmentos a base de mercurio y fabricación de seda artificial.

Respecto a los usos de los compuestos orgánicos de mercurio tendríamos: plaguicidas, conservador de pinturas, en pinturas anti-incrustantes y al látex, en el tratamiento antimoho de tejidos, papel, corcho y madera.

### **Níquel**

Pertenece al grupo 10 de la tabla periódica junto con el paladio y el platino. Su número atómico es 28 y su masa atómica, 59 y sus dos estados de oxidación principales son +2 y +3.

Es un elemento siderófilo con afinidades calcófilas y litófilas que forma diferentes minerales, como por ejemplo la pentlandita  $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ , niquelina  $(\text{NiAs})$  y ullmanita  $(\text{NiSbS})$ .

Entre las fuentes antropogénicas de níquel se incluyen los fertilizantes, la industria de acero, usado en chapas, acuñación de monedas, y puede aparecer en la quema de combustibles y en detergentes. En presencia de algunos agentes orgánicos complejantes, el níquel puede formar complejos neutros o cargados negativamente, aumentando de esta manera su movilidad en comparación con otros elementos.

### **Plomo**

Forma parte del grupo 14 de la tabla periódica, su número atómico es 82 y su masa atómica, 207, presentando dos estados de oxidación, +2 y +4.

Entre los minerales formados por este metal podemos encontrar la galena  $(\text{PbS})$ , anglesita  $(\text{PbSO}_4)$ , cerusita  $(\text{PbCO}_3)$  y minio  $(\text{Pb}_3\text{O}_4)$ . También aparece como elemento traza en gran cantidad de minerales, incluyendo feldespato potásico, plagioclasas, micas, zircón y magnetita.

Su biodisponibilidad viene determinada por el pH del suelo, ya que su movilidad aumenta al ir disminuyendo el pH. Los compuestos de hierro, manganeso y aluminio adsorben este metal con relativa facilidad.

Hasta no hace mucho tiempo la mayor contribución antropogénica de este metal eran los gases emitidos por los vehículos. En la actualidad otras fuentes son las actividades mineras, baterías, pinturas, etc.

### **Selenio**

Pertenece al grupo 16 de la tabla periódica y posee número atómico 34 y masa atómica 79. Sus principales estados de oxidación son -2, +2, +4, y +6.

El selenio es un elemento calcófilo que forma minerales como la crookesita  $(\text{CuTlAg})_2\text{Se}$ , berzelianita  $(\text{Cu}_2\text{Se})$  y tiemanita  $(\text{HgSe})$ . Además, se encuentra ampliamente distribuido como elemento traza.

La mayor fuente antropogénica de este elemento proviene de la quema de combustibles fósiles, fertilizantes y aguas residuales.

Puede ser tóxico a elevadas concentraciones provocando la caída de uñas y pelo, problemas en la piel o alteraciones en el sistema nervioso.

### **Talio**

Incluido en el grupo 13, tiene número atómico 81 y masa atómica 204. Presenta dos estados de oxidación principales, +1 y +3.

Entre los minerales más comunes se encuentran la lorandita  $(\text{TlAsS}_2)$ , picotpaulita  $(\text{TlFe}_2\text{S}_3)$  y la urbaita  $(\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20})$ . Es un elemento muy móvil y apenas se ve afectado por los cambios de pH.

Su mayor fuente antropogénica es la industria del acero, cemento, minería y procesos de refinados de metales (**Kabata-Pendias 2001**).

### **Cinc**

El contenido medio de cinc en la litosfera se estima alrededor de 80 mg/kg procedente de diversos minerales, principalmente silicatos, sulfuros, óxidos y carbonatos. Como compuestos principales se encuentran la willemita  $(\text{Zn}_2\text{SiO}_4)$ , hemimorfita  $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , esfalerita  $(\text{ZnFeS})$ , blenda  $(\text{ZnS})$ , cincita  $(\text{ZnO})$ , smithsonita  $(\text{ZnCO}_3)$ .

En el suelo, los horizontes superficiales contienen más cinc que los horizontes profundos. Se cree que este hecho se debe por una parte, a que los residuos de las plantas, al quedar depositados en la superficie del suelo, proporcionan cierta cantidad del elemento. Por otra parte, el cinc no migra a lo largo del perfil, como ocurre con otros elementos, ya que tiende a quedar adsorbido por las arcillas y la materia orgánica. Es explicable, que la eliminación de la parte superficial del suelo, por ejemplo, por erosión, pueda ocasionar la deficiencia de cinc en los suelos con escaso contenido de este elemento (**Navarro García et al., 2003**).

El rango del contenido medio total de cinc en la superficie de los suelos de diferentes países es de 17 a 125 mg/kg.

### 1.3. Marco jurídico

La contaminación del suelo es uno de los mayores problemas ambientales en la mayoría de países desarrollados.

Durante mucho tiempo los residuos procedentes de la actividad humana, tanto urbanos como mineros o industriales, han sido depositados en graveras, antiguas canteras o en terrenos no aptos para otros usos.

Actualmente, y debido a la preocupación generada, la mayoría de los países desarrollados están elaborando políticas de protección del suelo, que implican una serie de instrumentos legales, objetivos, normas y reglas para regular las actividades humanas.

La primera vez que se manifestó esta preocupación por la contaminación del suelo y por las consecuencias de ésta en el medio ambiente fue en el año 1972, con la creación de La Carta Europea de Suelos del Consejo de Europa. En ella se reconoció que el suelo es un recurso no renovable en una escala de tiempo humana y que es necesario establecer medidas especiales de protección para evitar su destrucción, degradación y contaminación.

En 1986 se aprobó la primera Directiva europea sobre protección de suelos: Directiva 86/278 del Consejo, de 12 de junio, relativa a la *Protección del Medio Ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de*

*depuradora en agricultura*. (Diario Oficial de la Comunidad Europea, DOCE, número L181 de 04/07/1986).

Es también en el año 1986 cuando se establecen en Berlín las Bases Científicas para la Protección del Suelo (Scientific Basis for Soil Protection in the European Community) y cuando comienza a considerarse la necesidad de proteger los suelos en los *Programas de acción* de la CE en materia de Medio Ambiente.

Podemos considerar que las políticas de protección del suelo a nivel europeo tiene una base común: identificar suelos contaminados, establecer unos niveles guía de máximos tolerables en función del uso del suelo, evaluar los riesgos y establecer líneas de actuación.

A continuación podemos ver una síntesis de cómo se encuentra la legislación en materia de suelos contaminados para distintos países europeos:

### **Holanda**

Fue pionera en el establecimiento de normas técnicas para determinar los niveles de fondo, niveles guía y niveles críticos para determinados contaminantes del suelo.

Se recogieron en las Tablas A-B-C o lista holandesa del Ministerio de Salud Pública que se publicaron por primera vez en el año 1987 (fueron revisadas en 1991 y posteriormente en 1994).

En estas tablas se contemplan 7 grupos, siendo uno de ellos los metales pesados, incluidos debido a su gran impacto ambiental.

Los estudios de protección del suelo en el estado holandés se basan en el mantenimiento o la restauración, si es el caso, de la multifuncionalidad del suelo (la actividad humana no debe reducir el número de funciones potenciales de un suelo). Aunque el término multifuncionalidad ha sido muy controvertido, se ha concebido como una serie de atributos o propiedades del suelo que es esencial para un determinado tipo de uso y que también dependerá de cada tipo de suelo (**Vegter, 1995**).

Este país establece los niveles de referencia calculados por ecuaciones de regresión en función de los contenidos en materia orgánica y arcilla,



teniendo en cuenta los niveles de fondo de los suelos holandeses. Sus niveles de intervención van en función de los riesgos toxicológicos para la salud humana y el medio ambiente, teniéndose en cuenta para ello el porcentaje de vegetales consumidos.

### **Reino Unido**

En el año 2003, se presentó un inventario del contenido en elementos traza (cinc, cobre, níquel, plomo, cadmio, cromo, arsénico y mercurio) en 2000 suelos agrícolas de Inglaterra y Gales, que ponía de manifiesto la necesidad de desarrollar estrategias que redujeran el contenido en los mismos, así como la protección del suelo.

Previamente, en 1990, se había establecido un Decreto para la protección del suelo y una Guía Técnica para controlar los riesgos para la salud humana por exposición en varios escenarios.

Se establecieron los valores de referencia y de intervención para los contaminantes más comunes, así como los criterios de ingestión/inhalación máxima tolerable, junto con los riesgos toxicológicos y características de los suelos.

### **Alemania**

Existe una legislación que data de 1998, la denominada Ley de Protección del suelo (Federal Soil Conservation Act). En ella se establecen los diferentes niveles de referencia e intervención en función del tipo de suelo donde se tienen en cuenta criterios toxicológicos: dosis de referencia para ingestión o inhalación, tiempos de exposición, periodo de actividad potencial, riesgos, etc. (**Bieber et al., 1999**).

### **Dinamarca**

La Danish Environmental Protection Agency es la encargada de gestionar la legislación en materia de contaminación de suelos. En 1998 apareció una ley "Guideline on Remediation of Contaminated Sites", la cual se encarga de regular el manejo de suelos contaminados mediante criterios de evaluación

para cincuenta contaminantes de los suelos basados en la toxicidad para el hombre (**Edelgaar y Dahlstron, 1999**).

### ***España***

La Resolución de 28 de Abril de 1995, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de febrero de 1995, por el que se aprueba el *Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados* (1995-2005), (BOE 114, de 13-05-95).

Posteriormente, la legislación estatal que recogía los suelos contaminados era la *Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos* (BOE nº 96, de 22-4-98). Esta Ley englobó y actualizó toda la normativa existente sobre el tema. Además, se contempló por primera vez la gestión de suelos contaminados.

Se incluyen en su Título V, artículos 27 y 28:

- Artículo 27: Declaración de suelos contaminados.
- Artículo 28: Reparación en vía convencional de los daños al medioambiente por suelos contaminados.

Por último, la legislación en materia de suelos contaminados quedó actualizada con la *Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados*, que se regirá en su Título V:

El Artículo 33 hace referencia a las Actividades Potencialmente Contaminantes del suelo y será el gobierno, el encargado de elaborar dicha lista. Los Artículos 34 y 35 se refieren, respectivamente, a la declaración e inventarios de los suelos contaminados. El Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino será el encargado de elaborar un inventario estatal de suelos contaminados a partir de la información remitida por las distintas Comunidades Autónomas. El Artículo 36 desarrolla las obligaciones y responsabilidad de las personas físicas para la descontaminación y recuperación de un suelo que ha sido declarado como contaminado. Por último, los Artículos 37 y 38, desarrollan las recuperaciones en vía convencional y voluntaria de suelos contaminados.

Tanto la administración central como las comunidades autónomas tienen potestad a efectos de descontaminación y tratamiento de los suelos contaminados. Aun así, existen una serie de competencias claras para ellas de forma individual (Tabla 1.3).

**Tabla 1.3:** Competencias legales de la Administración Central y CCAA.

<b>ADMINISTRACIÓN CENTRAL</b>	Determinación de criterios y estándares, en función de la naturaleza de los suelos y de los usos, previa consulta a las Comunidades Autónomas. Aprobación y publicación de listas de actividades potencialmente contaminantes de suelos.
<b>COMUNIDADES AUTÓNOMAS</b>	Declarar, delimitar y elaborar inventarios de suelos contaminados por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano. A partir de los anteriores elaborar listas de prioridades de actuación, según el riesgo que suponga la contaminación del suelo para la salud humana y el medio ambiente. Establecer los criterios que permitan definir la periodicidad para la elaboración de informes de situación del suelo para facilitar su seguimiento por parte de la Administración. Declarar que un suelo ha dejado de estar contaminado cuando se ha comprobado que la aplicación de medidas de recuperación ha sido efectiva.

El 14 de Enero de 2005, se publicó el *Real Decreto 9/2005*, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, utilizando para ello una metodología normalizada. En él, se establecen definiciones de conceptos importantes (Tabla 1.4).

**Tabla 1.4:** Definiciones recogidas en el RD 9/2005

<b>Suelo</b>	Es la capa superior de la corteza terrestre, situada entre el lecho rocoso y la superficie, compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos y que constituye la interfaz entre la tierra, el aire y el agua, lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso.
<b>Usos del suelo</b>	<p><u>Uso industrial del suelo:</u> aquél que tiene como propósito principal el de servir para el desarrollo de actividades industriales, excluidas las agrarias y ganaderas.</p> <p><u>Uso urbano del suelo:</u> aquel que tiene como propósito principal el de servir para el desarrollo de actividades de construcción de viviendas, oficinas, equipamientos y dotaciones de servicios, y para la realización de actividades recreativas y deportivas.</p> <p><u>Otros usos del suelo:</u> aquellos que, no siendo ni urbano ni industrial, son aptos para el desarrollo de actividades agrícolas, forestales y ganaderas.</p>

<b>Actividades Potencialmente Contaminantes del Suelo</b>	<p>Son aquellas actividades de tipo industrial o comercial en las que, ya sea por el manejo de sustancias peligrosas ya sea por la generación de residuos, pueden contaminar el suelo.</p> <p>A los efectos de este Real Decreto, tendrán consideración de tales las incluidas en los epígrafes de la Clasificación Nacional de Actividades Económicas según el Real Decreto 1560/1992, de 18 de diciembre, por el que se aprueba la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE-93), modificado por el Real Decreto 330/2003, de 14 de marzo, mencionadas en el Anexo I, o en alguno de los supuestos del artículo 3.2.</p>
<b>Criterios</b>	<p>Son procedimientos para la valoración de los indicios racionales que permiten presuponer o descartar la existencia de contaminación en el suelo y, en el caso de que existiesen evidencias analíticas de tal contaminación, los niveles máximos de riesgo admisible asociado a esta.</p>
<b>Nivel Genérico De Referencia (NGR)</b>	<p>Es la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas y calculada de acuerdo con los criterios recogidos en el anexo VII.</p>
<b>Estándares</b>	<p>Es el conjunto de niveles genéricos de referencia de los contaminantes de relevancia para un suelo.</p> <p>Estos se establecen atendiendo a la protección de la salud humana o, en su caso, a la protección de los ecosistemas</p>
<b>Riesgo</b>	<p>Es la probabilidad de que un contaminante presente en el suelo entre en contacto con algún receptor con consecuencias adversas para la salud de las personas o el medio ambiente.</p>
<b>Suelo Contaminado</b>	<p>Es aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución.</p>

En el punto 1 del Artículo 3 de este decreto se establece que los titulares de las actividades relacionadas en el Anexo I (actividades potencialmente contaminantes del suelo) estarán obligados a remitir al Órgano Competente de la Comunidad Autónoma correspondiente, en el plazo no superior a dos años, un informe preliminar de situación para cada uno de los suelos en los que se desarrolla dicha actividad, con el alcance y contenido mínimo que se recoge en el Anexo II.

El Artículo 4, suelos contaminados, de este Real Decreto se indica que tomando en consideración la información recibida en aplicación del Artículo 3, informe de situación, así como de otras fuentes de información disponibles, el órgano competente de la comunidad autónoma declarará un suelo como contaminado para los correspondientes usos atendiendo a los criterios expuestos en el Anexo III.

El Artículo 6 hace referencia a los Niveles Genéricos de Referencia que se utilizarán para la evaluación de la contaminación del suelo por determinadas sustancias que vienen recogidos en el Anexo V (protección de la salud humana) y en el Anexo VI (protección de los ecosistemas).

El órgano competente de la comunidad autónoma, teniendo en cuenta el uso y futuro de los suelos considerados, determinará qué niveles genéricos de referencia son de aplicación en cada caso. Del mismo modo, los responsables de las Comunidades Autónomas podrán decidir, justificadamente, sobre qué sustancia o sustancias incluidas en los Anexos V y VI deben centrarse los trabajos de caracterización química de los suelos, tomando en consideración las actividades anteriores que hayan podido contaminarlo. Igualmente, podrán, de modo justificado, extender el alcance de los trabajos de caracterización a otras sustancias no incluidas en estos anexos.

En el punto 1 del Artículo 7, descontaminación de suelos, se indica que la declaración de un suelo como contaminado obligará a la realización de las actuaciones necesarias para proceder a su recuperación ambiental. El punto 2 señala que el alcance y ejecución de las actuaciones de recuperación será tal que garantice que la contaminación remanente, si la hubiera, se traduzca en niveles de riesgo aceptables de acuerdo con el uso del suelo.

El incumplimiento de lo contenido en este Real Decreto puede suponer responsabilidades penales y civiles junto con el pago de sanciones reguladas en la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.

Con respecto a las comunidades autónomas podemos hacer las siguientes indicaciones:

### ***País Vasco***

Fue la primera comunidad autónoma en crear una legislación propia derivada del Real Decreto 9/2005. Aparece la Ley 1/2005 para la prevención y corrección de la contaminación del suelo.

En ella se establecen los niveles genéricos de referencia para metales y como novedad, legisla la obligatoriedad para el propietario de un emplazamiento donde se encuentra una actividad potencialmente contaminante del suelo, de realizar una investigación del mismo en un plazo de dos meses

una vez finalizada dicha actividad. Tiene publicada, además, una monografía de contaminación de suelo (IHOBE, 1993).

### **Comunidad Autónoma de Madrid**

Establece los niveles de referencia de metales pesados en suelo asumiendo la cota superior respecto al percentil 99 y con el intervalo del 95% de confianza. (*Orden 2770/2006, de 11 de agosto, del Consejero de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid*).

### **Cataluña**

En 1997 publica una Guía para la Evaluación de Suelos Contaminados. Respecto a su legislación sigue basándose en el Real Decreto 9/2005 y en los artículos 33-38 de la Ley Básica 22/2011, de residuos y suelos contaminados.

### **Andalucía**

En esta Comunidad, la Consejería de Medio Ambiente, desarrolló en 1999 una metodología provisional para la declaración de un suelo contaminado por metales pesados y elementos traza. Actualmente, los suelos contaminados están regulados en la Ley 22/2011 y en el Real Decreto 9/2005.

Asimismo, la Ley 5/2010, de 11 de junio, de Autonomía Local de Andalucía, introduce nuevas atribuciones competenciales a los Ayuntamientos andaluces, como son la declaración y delimitación de los suelos contaminados, así como la aprobación de los planes de descontaminación y la declaración de suelo descontaminado, en los casos en que dicho suelo esté íntegramente comprendido dentro de su término municipal.

### **Murcia**

En 2007 se publica la guía “Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia” (Pérez Sirvent, Martínez Sánchez et al., 2007) donde se establece un preciso estudio

de los valores de fondo y de referencia para los suelos de esta comunidad. Se utiliza una metodología similar a la que establece el Real Decreto 9/2005.

En la tabla 1.5 podemos encontrar concentraciones de elementos traza en suelos del mundo.

**Tabla 1.5.** Niveles de fondo según distintos autores

*Fuente: Elementos Traza en suelos de Andalucía I*

		Miguel. (2002 ) Madrid	Navas. (2002). Aragón	Menjivar (2001). Jaén	Ferreira (2001). Portugal	Baize (1997). Francia	De Vivo (1978) Cerdeña	Odor (1997) Hungría	Zhang (1998) Suecia
<b>As</b>	Med.	9.9	11.8	5.4	17.1			11	
	Min.	0.4	n.d	1	1			n.n	
	Max.	86.2	58.9	12	82			230	
<b>Cd</b>	Med.	0.1	0.8			0.13		0.65	
	Min.	0	n.d			0.01		n.d	
	Max.	1.1	4.6			8.1		13	
<b>Co</b>	Med.	5.6	7		10	13.9	19	8.7	17
	Min.	0.3	n.d		1	n.d	1	1.5	2
	Max.	28.3	45		84	148	245	18	58
<b>Cr</b>	Med.	14.9	21	44.2	26	64.8	77	25	39
	Min.	1	2.3	9	1	n.d	1	2.7	11
	Max.	88.4	95.3	99	336	148	1046	470	389
<b>Cu</b>	Med.	9.5	10.3	19.5	21	12.4	38	25	14
	Min.	1	0.7	2	1	n.d	1	3.9	2
	Max.	89.6	58.2	53	245	61.5	4325	400	193
<b>Hg</b>	Med.	0.03						0.11	
	Min.	0.005						n.d	
	Max.	0.355						1.1	
<b>Ni</b>	Med.	9	19.3	20	22	29.7	33	22	12
	Min.	0.1	2.3	4	1	n.d	1	5	2
	Max.	41.3	210	46	880	478	575	58	204
<b>Pb</b>	Med.	15.6	8.3	22.6	26	31.2	87	21	28
	Min.	3.1	n.d	7	3	2.2	2	4.2	9
	Max.	290.6	146	73	585	1560	10362	290	323
<b>Zn</b>	Med.	15.6	55.6	35.1	59	72	196	79	49
	Min.	3.1	6.5	2	5	n.d	1	4	16
	Max.	290.6	619.5	65	738	3820	9120	900	288

En la bibliografía también podemos encontrar otras concentraciones en suelos y rocas de otros países (Tabla 1.6).

**Tabla 1.6:** Valores de fondo (mg/kg) de elementos traza, según distintos autores

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Tl	Zn
<b>Suelos naturales sin anomalías, Francia (Baize, 1997)</b>	1-25	0.01-0.76	2-23	2-98	2-20	-	2-60	2-93	0.1-0.7	0.1-1.7	4-351
<b>Suelos naturales, rango (Swaine, 1955, Bonh et al., 1985)</b>	-	0.05-0.45	1-40	-	2-250	0.01-0.1	-	2-200	-	0.1-0.8	-
<b>Calizas (Alloway, 1995)</b>	1	0.03-0.05	0.1-4	11	5.5	0.16	7	5.7	0.02	0.14	20
<b>Arenisca (Alloway, 1995)</b>	1	0.03-0.05	0.3	35	30	0.29	9	10	0.02	0.36	30
<b>Rocas Igneas (Alloway, 1995, Azcue 1993)</b>	1.5	0.09-2	1-110	-	13-90	0.01-0.8	-	-	0.35	-	50-100
<b>Arcillas (Alloway, 1995)</b>	-	0.22	19	90	39	0.18	68	23	-	-	120
<b>Suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)</b>	-	-	-	-	30	0.1	30	30	-	-	-
<b>Suelos en Reino Unido (Barth y Hermite, 1987)</b>	-	-	-	-	-	0.1	0.8-440	-	0.2-20	-	5-300
<b>Suelos naturales en EEUU (Schacklette y Boergen, 1984)</b>	5.2	-	-	-	-	0.1	-	-	0.1-50	-	-
<b>Rocas sedimentarias (Baize, 1977)</b>	-	0.03-0.2	0.1-20	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Granito (Alloway, 1995)</b>	-	-	-	4	-	-	0.5	24	-	-	-

#### 1.4. Niveles de fondo y niveles de referencia en metales pesados para suelos.

Como se ha citado en apartados anteriores, no existe un consenso en la comunidad científica acerca de cómo definir determinados conceptos relacionados con la contaminación del suelo. En cualquier caso, revisaremos cada uno de ellos con las distintas acepciones que han ido utilizando tanto por parte de las administraciones como en terrenos puramente de investigación.

Los Niveles de Fondo expresan la concentración natural de sustancias contenidas en los suelos de un área geográfica dada. Normalmente se calculan mediante el valor de la mediana de un conjunto representativo de muestras tomadas en un área determinada.



Para los elementos traza, en los suelos europeos, es difícil estimar los niveles de fondo, ya que no existen ecosistemas originarios en sentido estricto, aunque los datos obtenidos para suelos de áreas que no han sido directamente expuestas a la contaminación indican que sus niveles en metales traza no han variado significativamente (**Kabata-Pendias, 1995**).

En el caso de los metales pesados, su origen es diverso. Se consideran metales litológicos aquellos directamente heredados del material original, antropogénicos aquellos depositados en los suelos directa o indirectamente como resultado de la actividad humana, y edafológicos a cualquiera de los dos anteriores pero cuya distribución en los horizontes o en las partículas del suelo haya cambiado debido a transformaciones minerales u otros procesos edáficos.

Los aspectos más importantes de la edafogénesis relacionados con la biodisponibilidad de metales pesados en suelos son aquellos que afectan, por una parte, a la liberación de metales del material original que implica procesos de hidrólisis, hidratación, oxidación-reducción, intercambio iónico y carbonatación. Influyen de forma considerable en la velocidad de estos procesos la temperatura, la susceptibilidad de los minerales y el tamaño de partícula. La presencia de materia orgánica y biomasa presente en el suelo puede influir en la movilidad de los elementos traza. Por otra parte, la traslocación y acumulación de constituyentes del suelo que adsorben metales (arcillas, óxidos hidratados, materia orgánica, etc.) también afecta a la biodisponibilidad de metales, en la que los principales procesos implicados son lavado, iluviación, salinización, calcificación, podsolización, ferratización y gleización.

Considerando que los metales pesados que aparecen en el suelo pueden provenir de fuentes naturales o de fuentes antrópicas, y que, a bajas concentraciones o en formas inmóviles no presentan peligrosidad, es necesario establecer los *niveles de fondo (background)* para confirmar si éste presenta, o no, contaminación en función del uso previsto para el mismo. Este “*Natural Background*” de metales pesados en una muestra, podemos definirlo como la concentración natural de una sustancia en el horizonte de un suelo resultado de la evolución geológica excluyendo cualquier impacto antropogénico (**Baize, 1977**). Esta definición coincide con el denominado “*contenido pedogeoquímico*

*natural'* (**ISO, 2002**) y es de gran importancia para distinguir entre contenido geológico natural y contribución antropogénica de metales.

El término background fue utilizado por primera vez por los geoquímicos para diferenciar las distintas concentraciones de un elemento en la matriz de la roca madre que se encontraba desprovista de posibles enriquecimientos. Puede ser empleado también como un concepto equivalente a ausencia de anomalías y no necesariamente equivalente a bajas concentraciones del mismo (**Hawkes y Webb, 1962**).

Otros autores han diferenciado entre los términos concentración natural y antropogénica (**Breckenridge y Crockett, 1995**), entendiendo la primera de ellas como la concentración natural de un elemento en el suelo sin influencia del hombre. Debido a la gran dificultad de encontrar suelos que no hayan sufrido ningún tipo de influencia, muchos autores han propuesto otros conceptos como el de niveles de fondo o base (**Gough et al., 1993**).

Estos últimos pueden definirse como la concentración para una región y en un periodo de tiempo dado (**Salminen y Tarvainen, 1997**), concepto muy discutido por algunos autores puesto que pueden conducir erróneamente a entender estos valores como únicos (**Reimman, 2005**).

El hecho de que la concentración de los distintos elementos traza en un suelo no contaminado proceda de la roca madre (a lo que hay que añadir la el movimiento natural de estos elementos entre los restantes compartimentos del medio), hace que los valores varíen de una zona a otra. En este sentido, establecer un valor único de fondo para los distintos elementos y que este se generalice para un territorio completo, ha conducido a que se delimiten suelos con niveles naturales cuyas concentraciones en elementos traza superan los valores legislados, con las consiguientes alarmas sociales y repercusiones económicas (**Salminen y Tarvainen, 1997**).

Con el fin de poder determinar los valores de fondo para una serie de muestras en localizaciones determinadas, como ya se ha comentado con anterioridad, existe una gran discrepancia por parte de diferentes autores.

En algunas ocasiones se han adoptado los valores aportados en la bibliografía, con el consecuente error que puede aparecer, independientemente de que sean suelos correspondientes a la misma región (**Leita et al., 1989**).

Otros establecen los valores de fondo como aquellos obtenidos en zonas apartadas de posible contaminación (**De Temmernan et al., 1984, Leget 1992**).

A pesar de todo, la mayoría se basan en aproximaciones estadísticas para establecer estos valores de fondo. Algunos países han utilizado rectas de regresión entre algunas propiedades de los suelos y las concentraciones de elementos traza y elementos asociados para así tener criterios y establecer un suelo como no contaminado. Otros realizan un análisis de regresión, tomando el porcentaje de arcilla y el contenido de carbono orgánico como variables para estimar las concentraciones de fondo de elementos traza (**Tack et al. 1995**). Este último método también ha sido utilizado para medir los valores de fondo de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos superficiales minerales (**Kabata-Pendias y Krakowiak, 1995**).

En la tabla 1.7 podemos encontrar los valores de la mediana (fondo) de elementos traza en diversos países europeos.

**Tabla 1.7:** Valores de la mediana en países europeos (mg/kg)

*Fuente: Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía I*

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Tl	Zn
<b>Portugal</b>	17		10	26	21		22	26		59
<b>Francia</b>		0.13	13.9	64.8	12.4		29.7	31.2	0.29	72
<b>Hungría</b>		11	0.65	8.7	25	0.11	22	21		79
<b>Eslovaquia</b>		0.2		85	17					51
<b>Suecia</b>			17		14		12	28		49

En la tabla 1.8 podemos encontrar los valores de fondo establecidos para diversas comunidades autónomas.

**Tabla 1.8:** Valores de la mediana para Comunidades españolas (mg/kg)

*Fuente: Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía I*

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Tl	Zn
<b>Madrid</b>	9.9	0.1	5.6	14.9	9.5	0.03	9	15.6	0.2	3.3
<b>Aragón</b>	11.8	0.75	7.0	21	10.3		19.3	8.3		55.6
<b>País Vasco</b>		0.35	9.6	28.5	13.3	0.23	17	25.4		64
<b>Andalucía</b>	10		12	70	24		29	24		56

Por último, en la tabla 1.9 podemos encontrar los valores de fondo de elementos traza en 5 zonas de la Región de Murcia. Estas zonas se usarán en esta Tesis Doctoral para simplificar el estudio y poder comparar los resultados del mismo entre cada una de ellas.

**Tabla 1.9:** Valores de fondo de la Región de Murcia por zonas  
(Martinez Sánchez y Perez Sirvent, 2007)

Niveles de fondo (ppm)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
<b>Antimonio</b>	1.1	1.6	0.8	0.5	1.1	1.0
<b>Arsénico</b>	5.1	6.5	7.0	6.5	8.1	6.9
<b>Cadmio</b>	0.40	0.20	0.32	0.28	0.12	0.26
<b>Cinc</b>	16.30	32.90	41.40	33.90	55.20	38.20
<b>Cobalto</b>	5.4	9.3	9.3	9.2	7.7	8.1
<b>Cobre</b>	12.4	22.6	12.6	13.7	18.7	16.8
<b>Cromo</b>	24.0	41.4	40.4	32.4	44.6	37.9
<b>Mercurio</b>	0.05	0.05	0.37	0.36	0.05	0.05
<b>Níquel</b>	18.7	25.0	21.7	20.8	16.8	19.4
<b>Plomo</b>	2.5	3.1	9.3	6.9	9.8	5.4
<b>Selenio</b>	0.26	0.34	0.57	0.63	0.22	0.36
<b>Talio</b>	0.40	0.35	0.12	0.10	0.10	0.20

Con respecto a los *niveles de referencia* existen algunas definiciones que resultan de gran interés. Puede considerarse como la variación natural de la concentración de un elemento en ambientes superficiales (**Salminen y Tarvainen, 1997; Salminen y Gregorauskiene, 2000**). Dicho término puede indicar también el contenido actual de un elemento cualquiera en un ambiente superficial, en un punto y tiempo determinado (**Salminen y Gregorauskiene, 2000; Fratini et al., 2006; Albanese et al., 2007**). Todo lo anterior puede incluir la concentración natural geogénica (fondo natural), y la contribución antropogénica difusa en los suelos (**Tarvainen y Kalio, 2002; Cichella et al., 2005; Frattini et al., 2006; Albanese et al., 2007**).

Los niveles de referencia geoquímicos ambientales son necesarios para evaluar el estado del suelo en el presente y proponer guías y estándares de calidad para una legislación ambiental y poder tomar decisiones de tipo político (**Salminen y Tarvainen, 1997; Baize y Sterckman, 2001**). Además, no sólo dependen de los factores dominantes de formación del suelo (roca madre,

clima, topografía, medio biótico y tiempo), sino también de las muestras de material, tamaño del grano y métodos de extracción.

Debemos establecer vías para la determinación de los niveles de referencia de manera separada, en función de las distintas zonas donde se decida hacer el muestreo, debido a la fuerte influencia que tiene la roca madre en las propiedades químicas de los suelos (**Palumbo et al., 2000; Salminen y Gregorauskiene, 2000; Lasheras et al., 2006**).

Otros autores establecen que los niveles de referencia corresponden a los niveles de fondo más una pequeña contribución, introducida como contaminación difusa (**Darnley, 1997**). Otros estudios realizan un enfoque más estadístico y suponen que el nivel de referencia de un metal pesado en un suelo corresponde a la media más 2 veces la desviación estándar (**Chen et al., 1999; Gil et al., 2004; Pérez et al., 2000**). Otros, en cambio, proponen el uso de la mediana como punto de partida para establecer estos valores (**Galán et al., 2008; Tume et al., 2008**).

Tal y como se ha estudiado, el tratamiento legal de estos conceptos, según el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, establece en su artículo 2, que el “Nivel Genérico de Referencia (NGR)” para una sustancia es la concentración máxima de dicha sustancia en el suelo que nos permite asegurar que el riesgo que supone su presencia es aceptable. Esta afirmación confiere a los NGR la posibilidad de actuar como herramientas para cualquier administración.

El término genérico hace alusión a que debe corresponder a escenarios genéricos, es decir, a situaciones estándar. Sin embargo, para la protección humana, es posible calcular un nivel de referencia específico para una sustancia en un suelo determinado. Este proceso lo podemos encontrar, tanto en bibliografía específica como en un anexo correspondiente al Real decreto que legisla la contaminación de suelos en España

Desde la tabla 1.10 hasta la 1.14, podemos encontrar los valores genéricos de referencia establecidos en la Región de Murcia, por zona y por grupo mineralógico.

**Tabla 1.10:** Niveles genéricos de referencia aplicables en la zona 1

NGR elementos traza Zona 1 ( mg/ Kg )				
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
<b>Antimonio</b>	2	3	2	3
<b>Arsénico</b>	12	11	8	10
<b>Cadmio</b>	0.6	0.9	0.4	0.6
<b>Cinc</b>	85	69	92	43
<b>Cobalto</b>	10	13	12	10
<b>Cobre</b>	28	32	23	26
<b>Cromo</b>	38	71	55	46
<b>Mercurio</b>	0.5	1.2	1.2	0.4
<b>Níquel</b>	33	34	30	31
<b>Plomo</b>	34	5	17	21
<b>Selenio</b>	0.5	0.4	0.5	0.4
<b>Talio</b>	<b>0.7</b>	<b>0.8</b>	<b>0.5</b>	0.7

**Tabla 1.11:** Niveles genéricos de referencia aplicables en la zona 2

NGR elementos traza Zona ( mg/ Kg )				
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
<b>Antimonio</b>	3	4	4	4
<b>Arsénico</b>	12	10	11	13
<b>Cadmio</b>	0.7	0.7	0.6	0.6
<b>Cinc</b>	87	95	86	79
<b>Cobalto</b>	21	41	24	38
<b>Cobre</b>	52	80	55	50
<b>Cromo</b>	103	128	87	90
<b>Mercurio</b>	0.1	1.0	2.3	1.7
<b>Níquel</b>	58	87	59	63
<b>Plomo</b>	22	13	25	26
<b>Selenio</b>	0.6	0.6	0.6	0.6
<b>Talio</b>	<b>0.7</b>	<b>0.8</b>	0.5	0.7

Tabla 1.12: Niveles genéricos de referencia aplicables en la zona 3a

NGR metales pesados Zona 3a (mg/Kg)				
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
Antimonio	No hay ninguna muestra de esta Zona que pertenezca a estos grupos mineralógicos		1	2
Arsénico			12	16
Cadmio			0.6	0.5
Cinc			96	90
Cobalto			16	21
Cobre			23	30
Cromo			67	114
Mercurio			1.4	1.7
Níquel			37	57
Plomo			43	57
Selenio			1.8	1.5
Talio			<b>0.2</b>	0.4

Tabla 1.13: Niveles genéricos de referencia aplicables en la zona 3b

NGR metales pesados Zona 3b (mg/Kg)				
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
Antimonio	No hay ninguna muestra de esta Zona que pertenezca a estos grupos mineralógicos		1	1
Arsénico			11	14
Cadmio			0.4	0.5
Cinc			53	84
Cobalto			19	21
Cobre			23	33
Cromo			58	87
Mercurio			0.9	2.2
Níquel			34	50
Plomo			38	15
Selenio			1.6	2.3
Talio			<b>0.2</b>	<b>0.2</b>

Tabla 1.14: Niveles genéricos de referencia aplicables en la zona 4

NGR metales pesados Zona 4 (mg/Kg)				
	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4
Antimonio	9	11	2	4
Arsénico	57	26	10	19
Cadmio	0.5	0.5	0.2	0.5
Cinc	101	168	105	103
Cobalto	29	26	12	22
Cobre	67	51	32	43
Cromo	156	129	66	101
Mercurio	1.0	0.4	0.6	0.7
Níquel	72	37	31	51
Plomo	22	48	53	27
Selenio	1.2	0.9	0.5	2.4
Talio	1.4	0.9	0.3	0.4

A lo largo de este texto, se dará especial relevancia a un nuevo parámetro,  $I_{geo}$  o *índice de geoacumulación*. Este valor nos suministra una idea del grado de influencia antropogénica sobre la concentración de los elementos traza en los suelos. Estudiaremos con más detenimiento en la metodología este índice.



## CAPÍTULO 2

# JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad

(Albert Einstein)



## 2.1. Justificación

El suelo es un recurso finito, no estático, que mantiene un equilibrio dinámico con el medio que le rodea y en este sentido es un recurso natural renovable, sin embargo, dado que la velocidad de formación es muy lenta, mientras que la de degradación suele ser relativamente rápida, se puede decir que en gran parte es un recurso limitado y no renovable a una escala temporal humana y el soporte básico imprescindible para la existencia de los ecosistemas terrestres. Es fundamental para la supervivencia del ser humano y el desarrollo

En los años más recientes la contaminación del suelo se considera como una gran amenaza, siendo un problema generalizado en el mundo, en particular en Europa. Si nos referimos solamente a nivel de la Unión Europea, no existe legislación específica para la protección del suelo, y por tanto para su contaminación, a diferencia del aire y del agua.

En 2006, la Comisión Europea propuso una legislación sobre el suelo de la UE (EC, 2006, COM, 2006), Propuesta de Directiva Marco sobre el Suelo (contemplaba la contaminación del suelo), pero resultó una propuesta controvertida que todavía no se ha aprobado. En España, en cambio, sí que hay legislación específica como se ha comentado anteriormente, e incluye el concepto de Nivel Genérico de Referencia, que para metales pesados tiene en cuenta los niveles de concentración que contienen los materiales litológicos de los suelos no contaminados sobre los que se asientan las actividades industriales .

En la contaminación local del suelo, los contaminantes más frecuentes son los metales pesados y los aceites minerales. Es difícil cuantificar todo el alcance de la contaminación a nivel local, ya que la inmensa mayoría de los Estados miembros carecen de inventarios exhaustivos de emplazamientos contaminados. Dinamarca, Suiza y Alemania se encuentran entre los países que han identificado gran parte del total de sus lugares contaminados.

En 2006, la Agencia Europea de Medio Ambiente calculó que en la UE había un total de tres millones de lugares potencialmente contaminados, 250.000 de los cuales lo estaban efectivamente. Se están tomando medidas de rehabilitación, aunque con grandes variaciones entre los Estados miembros, dependiendo de que

hayan promulgado o no legislación en la materia. Se ha calculado que, en 2004, la facturación del sector de la rehabilitación del suelo en la EU-27 ascendió a 5.200 millones de euros, el 21,6 % de los cuales correspondió a Alemania, el 20,5 % a los Países Bajos, y el 5,9 % a Francia y también al Reino Unido.

Respecto a la contaminación difusa, es muy complicado llevar a cabo su control. La agricultura es una de las fuentes contaminantes, ya que depende enormemente de que el suelo sea fértil y contenga nutrientes, y de que sea necesario emplear fertilizantes. En los últimos treinta años, por ejemplo, se utilizaron anualmente entre 20 y 30 millones de toneladas de fósforo, en su mayor parte procedentes de fuera de la UE. Los abonos fosfatados que se utilizan en la Unión contienen impurezas de cadmio que se acumulan en el suelo.

En cuanto a la contaminación por metales pesados, hay una dificultad añadida para su diagnóstico, que es precisamente el origen de los metales pesados o elementos traza. Su origen puede ser geogénico (procede del material litológico o roca madre) o bien antropogénico (aportado por el hombre).

La exploración geoquímica de grandes áreas se viene utilizando en los últimos años con el objetivo de usar las concentraciones elevadas de elementos traza como anomalías para prospección de yacimientos minerales. Los mapas geoquímicos de diversos elementos se usan como base para la protección ambiental, especialmente en contaminación del suelo.

El fondo geoquímico natural, representa la concentración de un elemento químico en suelos no contaminados, está influenciado por la litología de la roca madre y afectado por su contenido geoquímico.

Los estudios geoquímicos de un territorio, constituyen una poderosa herramienta para la planificación ambiental y para las políticas de salud ambiental, sirviendo de base para documentar los procedimientos para declarar un suelo como contaminado.

En la Región de Murcia, con anterioridad se han determinado niveles de fondo y de referencia de metales pesados en suelos de Región de Murcia en función de su composición mineralógica, a nivel de zonas geográficas (Martínez Sánchez, J. y Pérez Sirvent, C., 2007), a instancias de la Comunidad Autónoma de Murcia, en cumplimiento del RD 9/2005 de 18 de enero. Esta Tesis Doctoral viene a completar y

profundizar en el estudio geoquímico necesario para determinar anomalías o contaminación, dado que existe una variedad litológica muy importante, sobre todo entre materiales calizos de diferentes características, que se encuentran muy mezclados.

Para ello se ha ampliado la investigación, con estudios específicos detallados de 108 muestras, adscritas a 9 Grupos Litológicos, seleccionados a partir del mapa geológico de la Región de Murcia. Los resultados obtenidos son complementarios, y se trata de características fisicoquímicas, composición de elementos mayoritarios y elementos traza y mineralógicos. Los resultados se expresan de manera específica para cada unidad litológica. Además, se ha realizado estudios estadísticos descriptivos y multivariantes.

Por otra parte, a partir del estudio anterior, para detectar anomalías existentes se han utilizado datos de muestras georreferenciadas potencialmente no contaminadas (500 muestras) procedentes del Banco de Suelos que posee el Grupo de Investigación de Contaminación de Suelos de la Universidad de Murcia. Previamente dichas muestras se han clasificado en función de los grupos litológicos establecidos en esta Tesis Doctoral.

Se ha realizado representaciones espaciales mediante SIG de cada uno de los Elementos Traza estudiados, con el fin de tener una variabilidad territorial que pueda ser aplicable en planificación y toma de decisiones de diagnósticos en la gestión de la contaminación del suelo.

Todo ello se ha realizado con los objetivos y el Plan de trabajo que se detallan a continuación.

## **2.2 Objetivos**

Determinar los contenidos de elementos traza (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Hg, Tl y Pb), elementos mayoritarios y características mineralógicas de suelos no contaminados, seleccionados de diferentes grupos litológicos, en la Región de Murcia.

Estudiar las posibles relaciones entre los elementos traza y diferentes propiedades físico químicas y mineralógicas de los materiales seleccionados en la Región de Murcia.

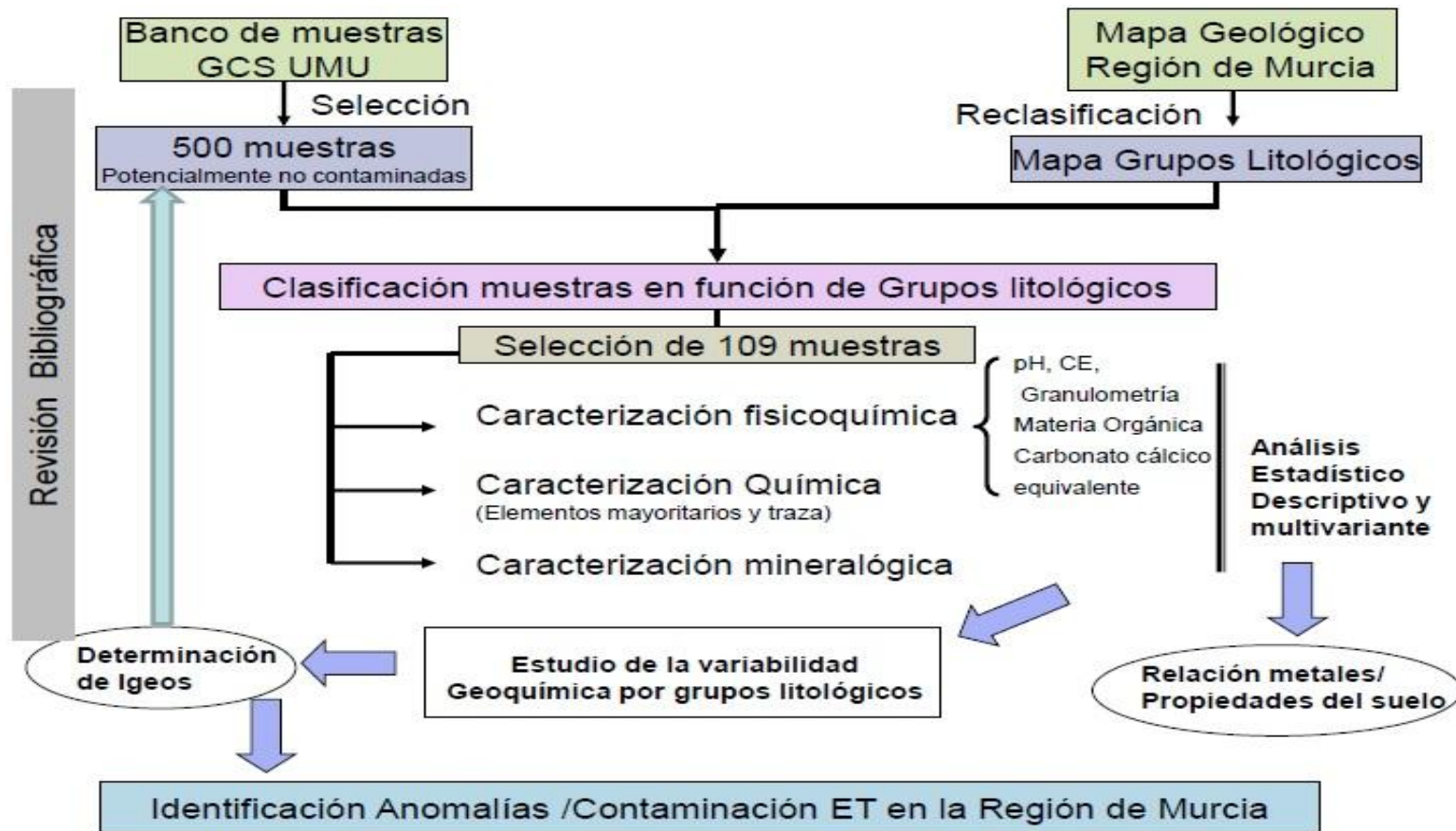
Determinar la variabilidad geoquímica de elementos traza (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Hg, Tl y Pb) en los suelos seleccionados.

Identificar la existencia de zonas con anomalías/ contaminación de elementos traza (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Hg, Tl y Pb) en la Región de Murcia mediante la aplicación de índices de contaminación/enriquecimiento.

## **2.3 Plan de trabajo**

En la Figura 2.1 encontramos el plan de trabajo establecido para la realización de esta Tesis Doctoral.

Figura 3.1: Plan de trabajo



## *JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO*



## CAPÍTULO 3

# ÁREA DE ESTUDIO

Lo importante es no dejar de hacerse preguntas

(Albert Einstein)



### 3.1. Contexto geológico

La Región de Murcia se encuentra situada en el sureste español, más concretamente en la unidad morfoestructural conocida como Cordilleras Béticas. Éstas son cadenas de plegamiento alpino, afectadas por fallas de escala regional y con actividad remanente desde el Mioceno Superior.

Existe un gran número de afloramientos de rocas volcánicas con más representación ácida y neutra, y más reducida en términos básicos pese a que presentan una mayor dispersión geográfica, así como una gran extensión de depósitos neógenos y cuaternarios.

La división de las grandes unidades geológicas de la Cordillera Bética se basa en criterios paleogeográficos y estructurales (**López Ruiz et al., 2002**). Se pueden distinguir tres zonas que integran las cordilleras: Prebética, Subbética y Bética. Las dos primeras se consideran como las zonas externas mientras que la última, como interna.

Cada una puede a su vez subdividirse en dominios paleogeográficos de acuerdo con sus peculiaridades estratigráficas y tectónicas; así la Zona Prebética se subdivide, de norte a sur, en Prebético Externo, Interno y Meridional; en la Subbética se pueden distinguir los dominios de Subbéticos Externo, Medio e Interno, y en la Zona Bética, con una clara aloctonía, se diferencian tres complejos tectónicos que son, de abajo a arriba, Nevado-Filábride, Alpujarride y Maláguide (la escuela holandesa distingue, además, el Ballabona-Cucharón, situado entre los dos primeros, pero a día de hoy se encuentra en desuso). Estos dominios se pueden encontrar en la Figura 3.1 y 3.2. (**Rodríguez Estrella, 1979**).

Además de los materiales propios de las Cordilleras Béticas, ligados a la tectónica principal, existen otros postorogénicos que están bien desarrollados en las depresiones interiores y en los valles aluviales. Entre las primeras destacan las cuencas terciarias del Campo de Cartagena, Mula-Fortuna, sinclinal de Calasparra, Moratalla, Lorca y Rambla de Tarragona, y entre los segundos, el valle cuaternario del Guadalentín-Segura, así como

importantes afloramientos de rocas volcánicas, tanto ácidas como intermedias o básicas.

### **Zona Prebética**

Ocupa toda la zona del altiplano y una pequeña franja septentrional de las Comarcas del Centro-Este y Noroeste. Presenta una litología en base a dolomías, materiales detríticos y anhidritas. No presenta terrenos anteriores al mesozoico ni materiales metamórficos.

#### ***Prebético Externo***

Se encuentra en la Sierra del Puerto, Sierra del Carche y Salinas. En la columna estratigráfica podemos encontrar materiales del Triásico hasta el Mioceno inferior.

#### ***Prebético Interno***

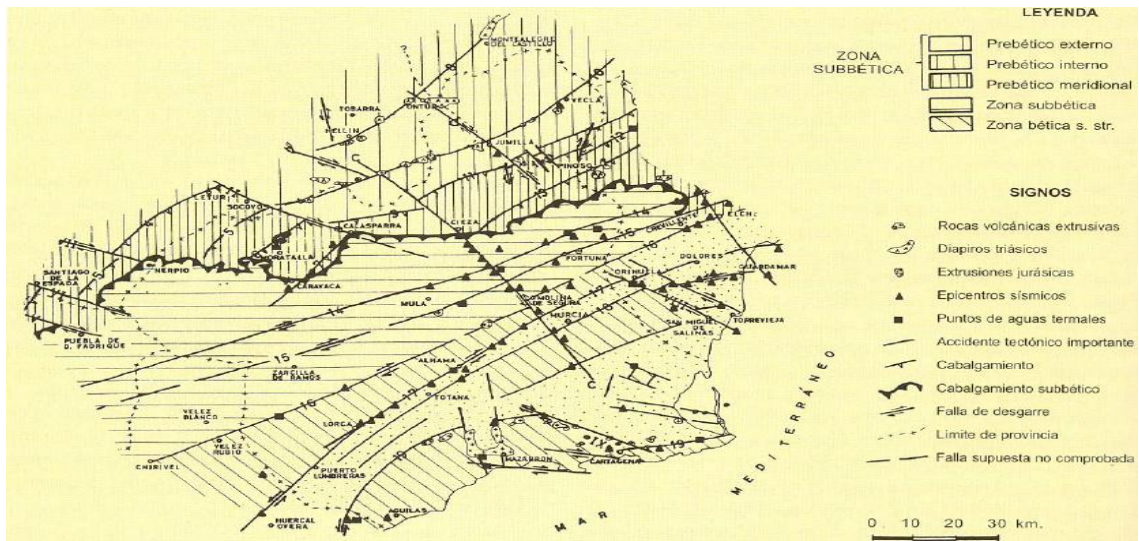
Aparece en la Sierra del Molino y en la zona del Altiplano Jumilla-Yecla. En la litología encontramos calizas y dolomías, aunque también podemos encontrar margas y margocalizas. Predominan los materiales cretácicos sobre los jurásicos.

#### ***Prebético Meridional***

Se encuentra en Moratalla y Cieza. Su litología comprende gran cantidad de calizas y presenta características intermedias entre el Prebético Interno y el Subbético externo. Predominan los afloramientos cretácicos.



Figura 3.2: Esquema tectónico de la Región de Murcia (Rodríguez Estrella, 1979)



## Zona Subbética

Se encuentra al sur de la Zona Prebética. Ocupa la parte central y meridional de de la Comarca del Noroeste, la central de la Comarca Centro-Este y la septentrional de la Comarca Centro-Oeste y de la del Centro.

### **Subbético Externo**

Aflora en el frente del Corrimiento Subbético, más concretamente al Norte del Cerro de los Frailes, proximidades de la Sierra de los Álamos y del triangulo Cehegín-Calasparra-Cieza. Está constituido por materiales margosos con intercalaciones de areniscas y de calizas en el Eoceno.

### **Subbético Medio**

Se extiende desde la Sierra de Moratalla hasta la Sierra de Barinas, pasando por la de Mojantes, Cuenca de la Serrata, Gavilán, Quípar, Burete, Labia, Cambrón y Pila. Presenta las mismas series que el Subbético Externo, aunque con mayor potencia.

### **Subbético Interno**

Aparece en gran medida en la Sierra de Ricote, aunque también se encuentra en el Sur y Este de la Sierra de Ponce. Presenta materiales del



Cretácico y Jurasico. Con respecto a la litología podemos encontrar, dolomías, calizas oolíticas, margo-calizas y margas con bloques jurasicos incluidos.

### **Zona Bética**

Incluye las partes centro-occidental de la Comarca Centro-Oeste, la central de la Comarca Centro y la meridional de las Comarcas Centro-Oeste y Centro-Este. Presenta intensos plegamientos y desplazamientos de su área de deposición, apilados unos encima de otros y aproximados a las otras zonas béticas, con las que tienen poco en común.

#### ***Complejo Nevado-Filábride***

Dispuesto inferiormente, consta de potentes series basales que hacen de zócalo, formadas por rocas metamórficas y de series triásicas de cobertera. Se localiza en las Sierras de Carrasquilla, Almenara, Moreras, en Lomo de Bas, y entre Cabo del Agua y Cabo de Palos.

#### ***Complejo Alpujárride***

Formado por tres unidades repetidas de micaesquitos, cuarcitas, filitas, calizas y dolomías. Ocupa las Sierras de la Torrecilla, de la Tercia, de En medio, parte de las Sierras del Puerto y Carrascoy y gran parte de la franja costera entre Águilas y la Unión.

#### ***Complejo Maláguide***

Situado por encima de los otros dos complejos, se localiza en Sierra Espuña, Cabo Cope y el sur de la Sierra de Carrascoy. Dominan las calizas, dolomías y conglomerados de cobertera.

### **Terciario Postorogénico**

Ocupa ciertas depresiones entre las que destacan, por su extensión (1.500 km<sup>2</sup>), la del Campo de Cartagena, con un potente relleno neógeno margoso de más de 1.000 m que presenta intercalaciones de conglomerados (hasta 500 m en el Tortoniense), calizas (hasta 100 m en el Andaluciense) y areniscas (hasta 30 m en el Plioceno). Materiales muy similares aparecen al Norte de las sierra del Puerto, casi en contacto con la Vega Media del Segura,

en donde se han identificado unos testudos (*Cheirogaster bolivari*) o tortugas gigantes de más de 1 m de longitud (**Mancheño et al., 2001**).

Mayores espesores de sedimentos se registran en la Depresión de Mula, pues superan los 2.500 m las formaciones predominantemente margosas que allí aparecen. En la Depresión de Lorca se encuentran abundantes materiales evaporíticos (Figura 3.2).

Existen otras cuencas más pequeñas, como la de Jumilla-Ontur, donde se han encontrado las primeras icnitas de *Hipparion* de España en unos estratos yesíferos lacustres del Messiniense (**Pérez Lorente et al, 1999**).

Además de estas tres zonas principales, sería interesante hacer un pequeño resumen acerca de los de dos tipos de depósitos más abundantes en la Región de Murcia:

### **Cuencas neógenas**

Estos depósitos cubren una gran extensión de nuestra Región. Ocupan una serie de corredores y depresiones que separan las alineaciones montañosas. Suelen estar formados por los restos de materiales béticos, subbéticos o prebéticos. Aparecen grandes zonas de materiales neógenos desde el Norte de Cartagena hasta la Sierra de Carrascoy, además de en el Centro y Norte de la Región de Murcia, rellenando cubetas estructurales entre alineaciones subbéticas o prebéticas.

Por otro lado, el Terciario Postorogénico, aparece mayoritariamente en la parte central y meridional de la Región de Murcia. Destaca el campo de Cartagena con un depósito neógeno margoso con más de 1000 metros de espesor. Un mayor espesor se registra en la depresión de Mula, superando los 2500 metros de formaciones margosas.

### **Volcanismo pre-orogénico y post-orogénico**

En la Región de Murcia y en toda la Cordillera Bética se dividen las zonas volcánicas en dos grandes grupos (Figura 3.3):

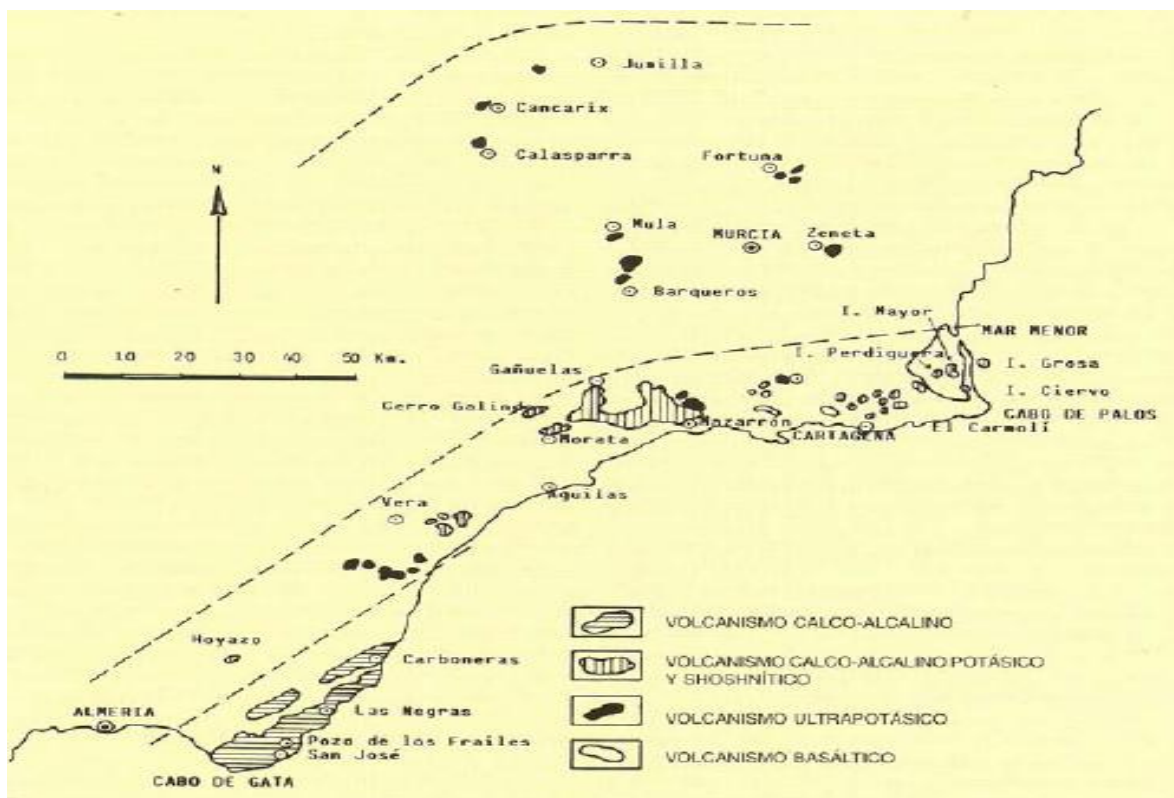
El primero incluye rocas subvolcánicas y volcánicas preorogénicas: diabasas, intercaladas en la serie Filábride y Alpujárride y en los sedimentos



triásicos de Keuper, y basaltos en el Subbético medio. Es muy común que las primeras aparezcan muy alteradas, con colores verdes y redepositadas en los sedimentos fluviales que rellenan las cuencas neógenas.

El segundo grupo, el más importante, está formado por rocas volcánicas postorogénicas del Neógeno que aparecen en la parte oriental de la Cordillera Bética, principalmente en las zonas internas, si exceptuamos las rocas ultrapotásicas del Norte y Centro de Murcia (Jumilla, Calasparra, Mula, Barqueros, Fortuna, etc.)

Figura 3.3: Principales afloramientos volcánicos del Sureste Peninsular



### Cuaternario

La mayor parte de los depósitos cuaternarios son de origen continental, destacando entre todos ellos el ubicado en el valle fluvial Guadalentín-Segura; en el alto Guadalentín precisamente se tiene constancia, por geofísica y sondeos de la existencia de un relleno de 500 metros de gravas,

arena y limos. En las costas de Mazarrón y Águilas, existen afloramientos de Cuaternario marino (Tirreniense), constituido por calizas oolíticas y areniscas con *Strombus*. Su distribución esta directamente afectada por las estructuras geológicas, litología, clima, cubierta vegetal y meteorización física y química.

### 3.2. Los suelos en la Región de Murcia

La Región de Murcia dispone de la cartografía a escala 1:100000, según la Leyenda del Mapa de Suelos de FAO-UNESCO (1977), realizada en la Universidad de Murcia por el equipo dirigido por el Prof. Dr. Luis Alías Pérez, en el marco del Proyecto LUCDEME, y de cuyas memorias hay 20 publicadas (**Alias et al., 1986-2004**). En ellas aparecen delimitadas unidades cartográficas que corresponden, en ocasiones, a una sola unidad taxonómica, por ejemplo Xerosoles. Pero, en general, presentan asociación de dos o más suelos, en cuyo caso, las unidades que se encuentra en más del 20% de la superficie correspondiente, dan nombre a la asociación, mientras que las de menos extensión relativa (siempre mayores al 5%), se encuentran como inclusiones.

En general, los suelos de la Región están condicionados por el material original, calizo en su mayor parte y por el edafoclima árido, ocasionalmente ústico o xérico, en umbría, por encima de los 800 m de altitud y en algunas zonas de cañadas que reciben aguas de avenamiento que consiguen un microclima más húmedo, sobre todo en la el Noroeste y Altiplano (Figura 3.4).

#### ***Xerosoles***

Se corresponden cuando tienen horizonte cálcico con los Calcisoles y, si es gípsico, Gipsisoles. Son suelos con régimen árido, con un horizonte superior claro, A ócrico, con poca materia orgánica y uno o más horizontes diagnósticos: cámbico, argílico, cálcico, gípsico.

Son los suelos más representados en la Región de Murcia y pueden estar desarrollados sobre materiales de Plioceno, principalmente conglomerados, areniscas y areniscas rojas o sobre materiales cuaternarios, mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales, conglomerados arenas y arcillas, que ocupan superficies de glaciares y laderas de suave pendiente.

### ***Litsoles***

Corresponden a Leptosoles en la FAO-UNESCO (1988). Se estima que ocupa el segundo lugar en abundancia en la Región. Aparece en zonas montañosas de fuertes pendientes y escasa vegetación.

No admite vegetación arbórea, así como tampoco son aptos para cultivos. Son suelos jóvenes en los que la erosión a veces es muy intensa y suele aflorar la roca madre. El tipo de roca sobre el que se desarrollan es muy variada, como calizas, dolomías, conglomerados, areniscas y rocas volcánicas básicas, esquistos, pizarras, cuarcitas, anfíbolitas, etc.

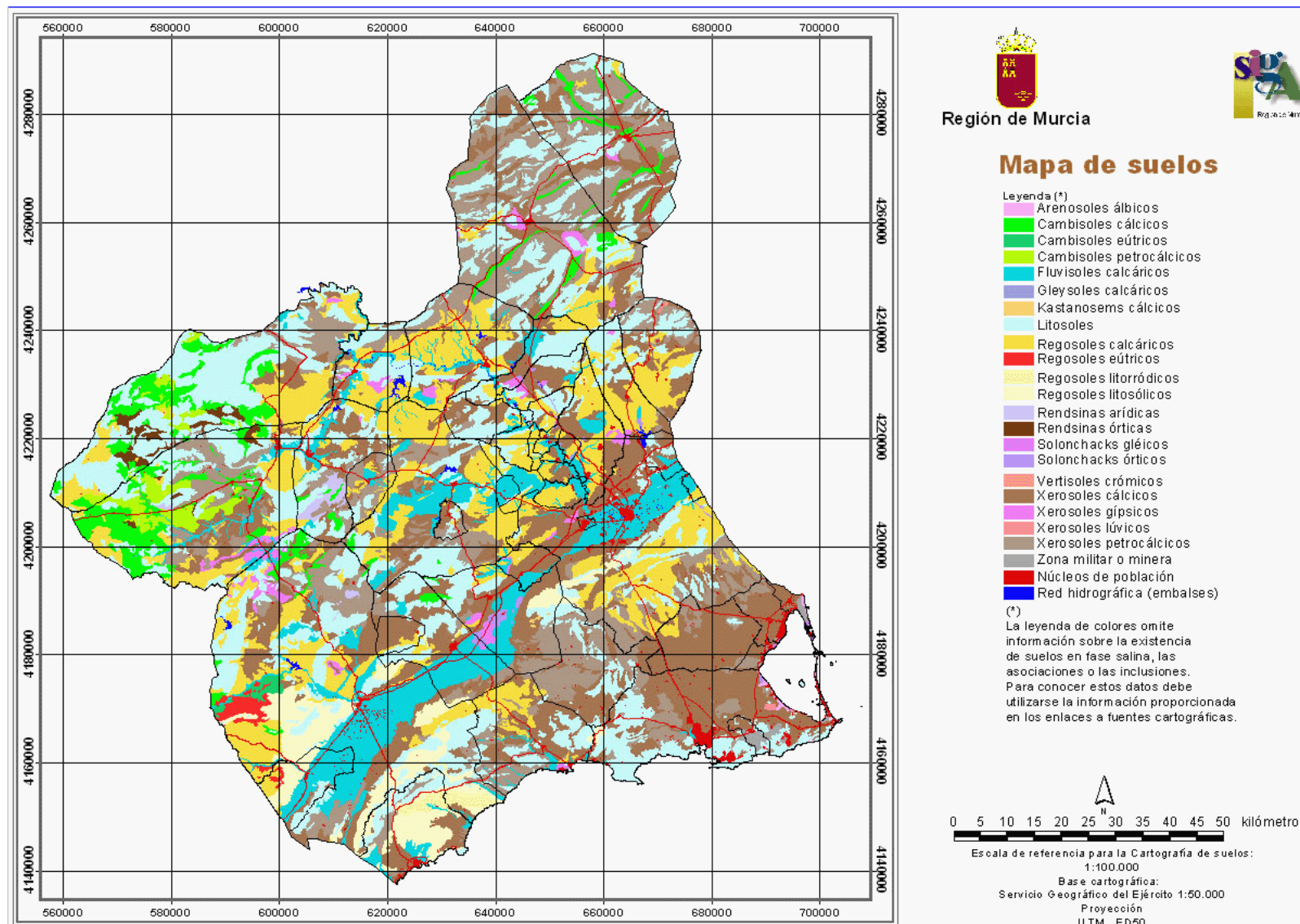
Son suelos de gran fragilidad que pueden llegar a desaparecer por erosión debido a prácticas inadecuadas, o bien son el resultado de una degradación grave, por ejemplo en zonas incendiadas.

### ***Regosoles***

Son suelos formados a partir de materiales no consolidados, pero que a la vez no sean de aporte reciente, cuyo horizonte diagnóstico es el A ócrico, y carecen de una serie de características y propiedades de otras unidades taxonómicas. El material sobre el que se desarrollan fundamentalmente en la Región son las margas, aunque también en materiales no margosos fácilmente deleznable y, en ocasiones, sobre rocas volcánicas como las jumillitas.

Suele presentar erosión si existe alguna pendiente, sobre todo si se dedican a cultivo de secano, por lo que a menudo se les aplican medidas de conservación.

Figura 3.4: Mapa de suelos de la Región de Murcia



### ***Fluvisoles***

Son los suelos más representados en las vegas de los ríos Segura y Guadalentín, así como en las diferentes ramblas. Están formados a partir de sedimentos aluviales recientes, que en el caso de la Región poseen un único horizonte diagnóstico, un horizonte A ócrico, presentando características fluvénticas, escaso contenido en materia orgánica que presenta una disminución irregular, así como discontinuidades litológicas con variabilidad textural horizontal y vertical.

Pueden ser de muy diferente naturaleza, pero en nuestro caso, la abundancia de rocas carbonatadas y la carbonatación generalizada, unidas a la pequeña intensidad de lavado, determinan que los Fluvisoles sean calcáricos aunque procedan, por ejemplo, de la erosión de materiales metamórficos.

### ***Cambisoles***

Se forman en áreas de la Región de Murcia con régimen de humedad xérico y ocasionalmente ústico, bien porque el clima no sea lo suficientemente húmedo, o porque ocupen zonas cuya topografía favorezca la recepción abundante de agua de escorrentía, o porque su posición le confiere una menor evapotranspiración potencial y, por consiguiente, un régimen hídrico más húmedo que el general de la zona.

Son calizos y presentan acumulación de carbonato cálcico en profundidad, con o sin algo de yeso. Pueden presentar asociación con Litosoles en zonas montañosas accidentadas. Cuando contienen bastante materia orgánica, su horizonte diagnóstico se acerca a ser móllico, en color y espesor, y a las propiedades de las Rendsinas o los Kastanosems, según su perfil o contenido en carbonato cálcico. Son buenos suelos de cultivo, por lo que se encuentran bastante antropizados, su textura suele ser excesivamente fina y a veces pueden estar salinizados por los aportes de sales solubles debido al lavado lateral y muy frecuentemente por el empleo de aguas de mala calidad para el riego.

### ***Rendsinas***

Son esencialmente suelos de montaña. Al ser intrazonal se puede desarrollar en cualquier régimen de humedad, si bien resultan menos favorables los más secos. Es decisiva para su formación la naturaleza caliza del material original, y en nuestro caso es necesario sumar los efectos de la vegetación que asegure un buen contenido en materia orgánica.

Son el resultado de un proceso de evolución largo. Son frágiles y se conservan porque en general se encuentran en zonas poco accesibles, aunque a veces se encuentran en topografías suaves y altiplanos. Se tratan de suelos fértiles que pueden estar dedicados al cultivo lo que ha provocado en ocasiones la erosión, pero es más frecuente bajo vegetación natural de chaparrales, pastizales, espartales y, en ocasiones, pinares.

### ***Kastanosems***

Suelos ricos en materia orgánica, escasamente representados. Son de alta calidad por sus propiedades físicas y químicas y suelen encontrarse bajo vegetación natural y en menor número cultivados, aunque presentan excelentes condiciones para ello.

### ***Phaeosems***

Son muy escasos, encontrándose muy localizados y en asociación, por ejemplo con Litosoles, sobre rocas volcánicas. Tiene excelentes propiedades físicas y químicas.

### ***Luvisoles***

Suelen presentarse en un régimen más húmedo que arídico, como en Sierra Espuña y Carrascoy o bien en el Campo de Cartagena, tratándose de suelos formados en una climatología diferente del actual. Son paleosuelos.

### ***Solonchaks***

Tiene como característica principal su alta salinidad. Frecuentemente desarrollados sobre materiales de margas miocenas o pliocenas con abundancia en sales mas solubles que el yeso y afloramientos de Keuper. En

su formación es importante el papel de la topografía, puesto que aparecen en zonas llanas o deprimidas donde se acumulan las sales

### 3.3. Clima

El clima de la Región de Murcia está condicionado en gran medida por su latitud, que se encuentra entre 38° y 37° 40'N. Debido a ello presenta, sobre todo, características de masas de aire tropical marítimo y continental, polar marítimo, polar marítimo de retorno y mediterráneo.

Posee una orografía que dificulta la extensión de las influencias marítimas atlánticas, siendo la principal la correspondiente al ciclónico atlántico, presentando un dominio mediterráneo en cuestión de lluvias.

Es una región cálida y seca, de las mayores de España, presentando un claro carácter semiárido. Existen dos estaciones claramente marcadas, como son el invierno y el verano, mientras que las otras dos (primavera y otoño) tienen un carácter de transición. Podemos considerar que las heladas son muy escasas y éstas tienen mayor predominio en la zona norte de la Región. Además, son frecuentes las olas de calor, sobre todo en la temporada de verano.

Las precipitaciones anuales son inferiores a 300 mm., con variaciones territoriales. Así, las áreas más montañosas actúan como "islas climáticas" alcanzando los 500 mm. al año; mientras que la zona más meridional de la región registra valores por debajo de la media anual. Hay que destacar la elevada irregularidad interanual de las precipitaciones. Es normal la concentración de lluvias en fuertes aguaceros que, en numerosas ocasiones, han producido grandes riadas e inundaciones. Los períodos más húmedos coinciden con la primavera y sobre todo el otoño, separados por un verano de intensa sequía (Figura 3.5 y 3.6).

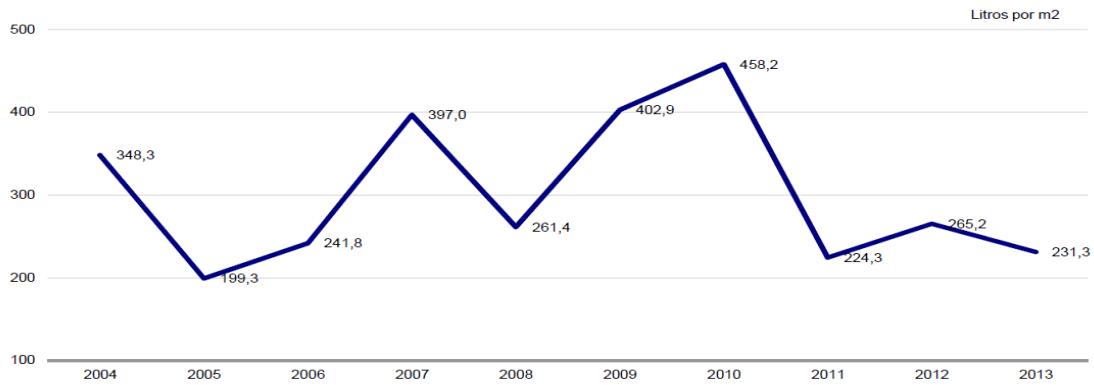
Las temperaturas se ajustan al modelo mediterráneo, con veranos calurosos en los que se llegan a rebasar los 40° C, e inviernos suaves y cortos. La media anual varía entre 16° y 19.2° oscilando según la altura. El cielo



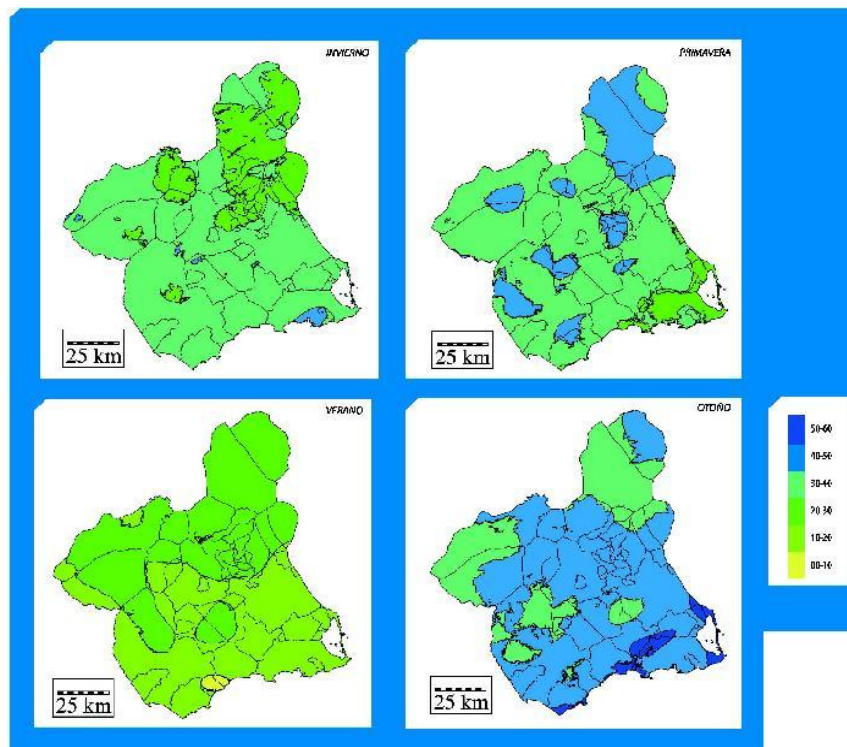
aparece despejado durante gran parte del año (entre 120 y 150 días), y la insolación media es superior a 3014.3 horas anuales (Figura 3.7).

**Figura 3.5:** Precipitaciones totales anuales en Murcia 2004-2013

(Fuente: Agencia Estatal de Meteorología. Centro Meteorológico Territorial de Murcia)

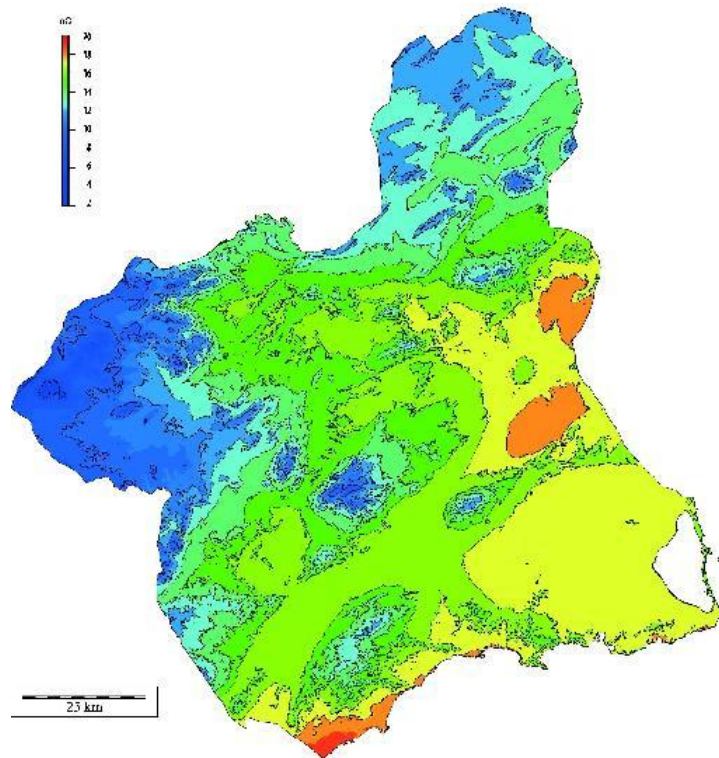


**Figura 3.6:** Distribución estacional de las precipitaciones en la región de Murcia: invierno (diciembre, enero, febrero, marzo); primavera (marzo, abril, mayo, junio); verano (junio, julio, agosto, septiembre); otoño (septiembre, octubre, noviembre, diciembre).





**Figura 3.7:** Mapa de temperatura media anual. Datos del instituto nacional de meteorología



Con respecto al viento, aunque, existen causas que favorecen el rumbo SO, sí que es probable encontrar vientos de componente N y NE con frecuencia.

En cuanto al régimen de humedad del suelo, se puede considerar árido con carácter general, pasando a ser xérico en altitudes superiores a 800 metros en zonas de umbría y en algunas otras zonas de avenamiento de aguas en cañadas con microclima más húmedo, sobre todo en la zona del noroeste.

La Región de Murcia se puede dividir en cinco zonas homoclimáticas: noroccidental, nororiental, transición, centro y costera meridional.

### ***Zona Noroccidental***

Engloba los terrenos situados por encima de la cota de 800 m, en el límite de la provincia con Granada y Albacete. Existe un periodo frío con temperaturas por debajo de 7°C, durante 5-7 meses. La precipitación media anual se encuentra entre los 400 y 700 mm y, como promedio, un periodo seco de 4-6 meses.

### ***Zona Nororiental***

Comprende los terrenos por encima de la cota de 600 m, en el límite con las provincias de Albacete y Alicante. Presenta mayor termicidad invernal y estival y menor pluviometría que la noroccidental.

### ***Zona de Transición***

Incluye la franja de terreno entre las cotas de 400 y 800 m, junto con los terrenos del curso alto del río Segura, con cota menor a 400 m. Presenta un periodo frío de 3 a 5 meses, con temperaturas medias que rondan entre 1 y 7°C. El periodo cálido es de 2 a 3 meses con elevada termicidad (temperatura media de 25 a 27°C y máximas de hasta 35°C).

### ***Zona Centro***

Engloba en su mayor parte los terrenos por debajo de los 400 m, hasta el mar. La temperatura media del mes más frío está entre 8 y 11°C, con riesgo de heladas bajo. La del mes más cálido está entre 26 y 28°C con máximas de hasta 34°C. La precipitación anual media es de 200 a 300 mm.

### ***Zona Costero Meridional***

Incluye la franja costera que delimita la isohipsa de 200 m y el mar, desde Águilas hasta Cabo Tiñoso. Las condiciones climáticas de esta zona son muy distintas a las del resto de zonas de la provincia. No hay periodo frío y la influencia marítima se refleja en los datos de la temperatura. La temperatura anual del mes más cálido está entre 26 y 27°C con máximas de hasta 31°C. La precipitación media anual es de 200 mm.

Figura 3.7: Zonas homoclimáticas de la Región de Murcia (Fuente: www.carm.es)



### 3.4. Vegetación

Los pisos bioclimáticos que existen en la Región de Murcia son los siguientes (Figura 3.8):

#### ***Piso Inframediterráneo (litoral)***

El Piso Litoral o Inframediterráneo se presenta en una estrecha banda cerca del mar, más o menos continuo entre Calarreona (Cartagena) y el límite con la provincia de Almería en Águilas. De forma más puntual aparece en algunas zonas interiores, en solanas abruptas (Los Ásperos, en Santomera; proximidades de Totana, cerros aislados en el Campo de Cartagena, etc.). Se trata de zonas en las que nunca se dan heladas pero tampoco están sometidas a altas temperaturas en verano, debido al efecto amortiguador de los cambios de temperatura de los vientos húmedos procedentes del Mediterráneo. Sin embargo, muchas de estas zonas tienen bajas precipitaciones, sobre todo en el caso de promontorios junto al mar, por lo que tienen con frecuencia carácter árido (semidesiertos). Entre las plantas más características de este piso destaca el cornical (*Periploca angustifolia*), la abundancia de artos (*Launaea*

*arborescens*), así como algunas otras pocas plantas (*Allium melananthum*, *Anthemis chrysantha*, *Enneapogon persicus*, *Helianthemum rigualii*, *Teucrium lanigerum*).

En el paisaje vegetal los cornicales son muy llamativos, por perder las hojas varias veces al año, tan pronto como hay un periodo de sequía de varias semanas, y recuperar hojas y flores en unos pocos días tras una lluvia lo suficientemente importante; junto a ellos espartales (*Stipa tenacísima*) y tomillares diversos representan el aspecto más normal en las zonas de alteración baja o media, respectivamente.

### ***Piso Termomediterraneo (sublitoral)***

Está muy extendido por el tercio sur regional, penetra hacia el interior a través de las depresiones por las que se abren paso los ríos Segura y Mula y alcanza algunas solanas abruptas de sierras interiores (Espuña, La Tercia, La Pila, etc.).

En este piso pueden darse heladas, sobre todo en fondos de valle, aunque no demasiadas, y por ello aún se dan muchas especies vegetales sensibles al frío (termófilas) como el palmito (*Chamaerops humilis*), *Osyris lanceolata*, lentisco (*Pistacia lentiscus*), esparragueras (*Asparagus albus*, *Asparagus horridus*), *Withania frutescens*, etc.

Localmente, llegan a este piso algunas especies muy notables, como es el caso en la Sierra de Cartagena de *Tetraclinis articulata*, conífera muy extendida en El Magreb, cuyas únicas poblaciones en el continente europeo se dan aquí, y de los azufafos (*Ziziphus lotus*), que son muy característicos de los wadis del norte sahariano y que alcanzan algunas ramblas y depresiones litorales.

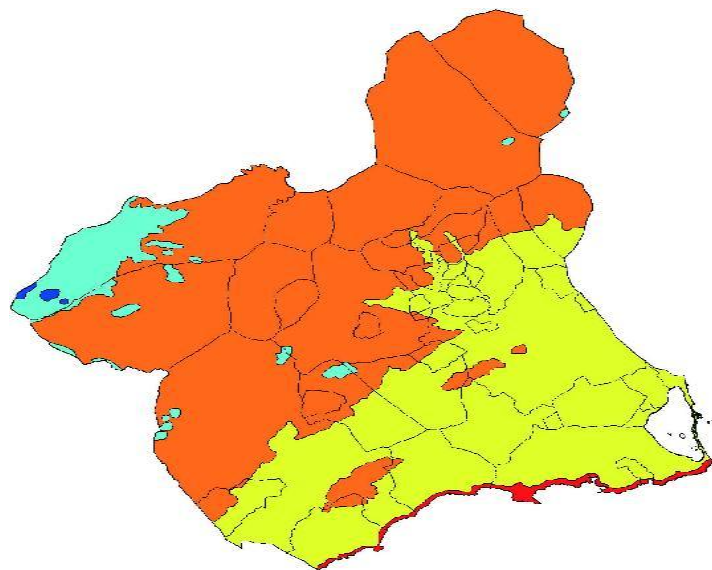
La conífera más habitual es el pino carrasco (*Pinus halepensis*), que ha sido muy favorecido por el hombre, sobre todo en las umbrías donde puede llegar a formar masas densas.

En el paisaje menos humanizado predominan los espartales y tomillares pero, en la actualidad, la agricultura y los asentamientos urbanos han desplazado en amplias zonas a toda la vegetación natural.

**Piso Mesomediterráneo (de meseta)**

Es el de mayor extensión regional, con un rango altitudinal que, por término medio, ocupa la banda entre los 400-600 m y los 1.100-1.300 m, incluyendo zonas altas de montaña próximas a la costa (sierras de Almenara, Carrascoy y Enmedio). Se caracteriza por una mayor incidencia del frío, que elimina a muchas plantas termófilas, con una vegetación seminatural de bosques abiertos de pinos carrascos con un sotobosque de matorrales de hojas coriáceas y quebradizas de coscojas (*Quercus coccifera*) y lentiscos (*Pistacia lentiscus*) o de espartos, aunque en las zonas de umbría con elevada precipitación puede darse el encinar (*Quercus rotundifolia*) e incluso el roble (*Quercus faginea*). El uso del territorio es muy variado, con extensión de cultivos en secano en las zonas llanas, mientras que las áreas más montañosas son objeto de actividades ganaderas extensivas y forestales.

Figura 3.8. Mapa de pisos bioclimáticos: **Inframediterráneo**; **Termomediterráneo**; **Mesomediterráneo**; **Supramediterráneo**; **Oromediterráneo**



### ***Piso Supramediterráneo (de montaña)***

Situado aproximadamente entre los 1.300 y los 1.700 m de altitud, se caracteriza por la ausencia de muchas especies de las citadas, debido a la crudeza del invierno, así como a la extensión en los matorrales de plantas más o menos espinosas (*Erinacea anthyllis*, *Genista pumila*, *Hormatophylla spinosa*).

Está extendido principalmente por el Noroeste regional, pero también alcanza las umbrías altas de algunas montañas del centro provincial (sierras de Espuña, El Gigante, Pedro Ponce, El Carche, Salinas, etc.).

En la vegetación están ya mucho más extendidos los encinares, pero también puede dominar el pino blanco (*Pinus nigra subsp. mauretanica*), las sabinas albares en bosque abierto (*Juniperus thurifera*) o incluso algunos caducifolios (*Acer granatense*), (*Acer monspessulanum*, *Quercus faginea*). Al estar menos pobladas, muchas de las áreas del piso de montaña presentan una vegetación bien conservada.

### ***Piso Oromediterráneo (de alta montaña)***

Por encima de los 1.700 m se presenta el Piso de Alta Montaña u Oromediterráneo, confinado por tanto en Murcia a las cumbres de las sierras de Taibilla, Seca y Los Odres. Se trata de zonas, en general, abruptas, con una vegetación de bosque abierto de *Pinus nigra subsp. Mauretanica*, con sotobosque de pastizales (*Helictotrichon filifolium*) y matorrales almohadillados (*Andryala agardhii*, *Arenaria tetraquetra subsp. murcica*, *Genista longipes*, *Helianthemum canum*, *Satureja intricata subsp. intricata*) con notables ausencias de muchas especies que no superan el piso anterior..

# CAPÍTULO 4

## **MATERIAL Y METODOLOGÍA**

El ignorante afirma. El sabio duda y reflexiona

(Aristóteles)





## 4.1. Material

Para alcanzar los objetivos propuestos y de acuerdo con el plan de trabajo, se han utilizado muestras del Banco de suelos del Grupo de Investigación “Contaminación de Suelos” de la Universidad de Murcia (GCS UMU) con los criterios de selección que se enumeran en la metodología de campo.

Podemos distinguir entre dos tipos de muestras:

- 1- Muestras seleccionadas para el estudio geoquímico.
- 2- Muestras seleccionadas para detectar anomalías/contaminación en la Región de Murcia.

### 4.1.1. Muestras seleccionadas para estudio geoquímico

A partir del Banco de suelos se seleccionaron 108 muestras para llevar a cabo el estudio geoquímico más detallado, de manera que se pudiera hacer un estudio estadístico representativo con un número de muestras adecuado.

Los grupos litológicos seleccionados en el mapa geológico reclasificado de la Región de Murcia son 9:

- ✓ **GL 2:** Aluvial
- ✓ **GL 4:** Trias
- ✓ **GL 5:** Conglomerado Calcáreo
- ✓ **GL 7:** Rocas carbonatadas consolidadas
- ✓ **GL 8:** Coluvial
- ✓ **GL 9:** Cuaternario indiferenciado
- ✓ **GL 10:** Margas
- ✓ **GL 14:** Metamórficas
- ✓ **GL 16:** Limos Rojos y Costras.

Con respecto a los puntos de muestreo en relación a su litología, la Tabla 4.1.1 recoge el número de muestras por grupo y zona de estudio.

De estas 108 muestras se observa que:

**Tabla 4.1.1:** Muestras seleccionadas por grupo litológico y zona

	Zona				
	1	2	3a	3b	4
<b>GL 2</b>	6	6	-	-	-
<b>GL 4</b>	1	6	-	-	5
<b>GL 5</b>	5	5	-	-	2
<b>GL 7</b>	4	8	-	-	-
<b>GL 8</b>	5	5	-	-	2
<b>GL 9</b>	2	4	2	2	2
<b>GL10</b>	4	6	-	-	2
<b>GL 14</b>	-	-	4	-	6
<b>GL16</b>	-	-	3	9	-

- A la zona 3 pertenecen 20 de las muestras seleccionadas que corresponden a los grupos 9, 14 y 16 en esta zona.
- El GL 16 presenta muestras en la zona 3.
- El GL 9 es el más representativo de todas las zonas. Es un grupo con un número de muestras elevado y se ha podido cubrir de forma completa la Región de Murcia.
- Las zonas 1 y 2 son las que más muestras agrupan debido a la gran diversidad litológica de las mismas.

Respecto a la litología que presentan las muestras de cada grupo, así como los alrededores y la escala temporal, se recogen desde la Tabla 4.1.2 hasta la Tabla 4.1.10. Para realizar el mapa geológico reclasificado se han agrupado litologías que llevaban como material predominante el que da el nombre al grupo, o muy semejantes. Sin embargo a la vista de los materiales de cada muestra que aparecen en las tablas 4.1.2-4.1.10, junto con las apreciaciones de campo, se observa que la mezcla de materiales en cada uno de los grupos es importante, que la variabilidad en cuanto a propiedades físico-químicas y mineralógicas puede ser notable.

Figura 4.1.1: Muestras seleccionadas para el estudio geoquímico

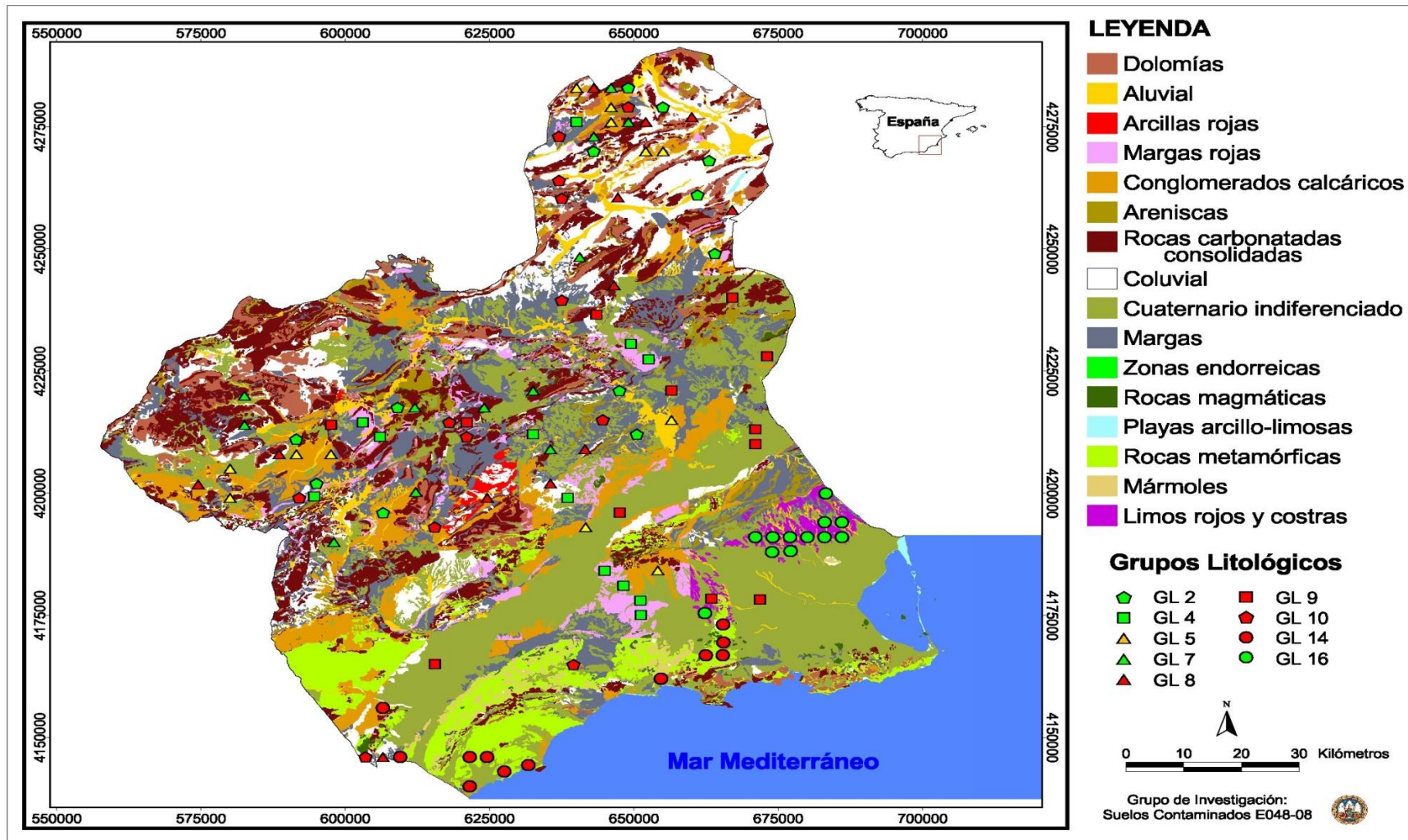


Tabla 4.1.2: Litología del GL2: Aluvial				
Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
818	1-32	Aluvial. Arcillas y arenas con cantos	Idem	Holoceno
844	1-40	Aluvial. Conglomerados, arenas y arcillas	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados arenas y arcillas.	Cuaternario
844	1-54	Aluvial. Conglomerados, arenas y arcillas	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados arenas y arcillas.	Cuaternario
870	1-69	Aluvial, arenas y arcillas con cantos	Ídem	Cuaternario
818	1-54	Conglomerados, areniscas y arcillas rojas.	Ídem	Plioceno
870	1-73	Conglomerados, areniscas y arcillas rojas.	Ídem	Plioceno
845	1-85	Aluvial, gravas, arenas y arcillas.	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados, arenas y arcillas	Cuaternario
911	2-44	Conglomerados	Areniscas	Triásico
932	2-92	Arcillas, margas y conglomerados.	Conglomerados	Cuaternario
910	2-32	Calizas lacustres	Idem	Plioceno
912	2-108	Aluviones	Margas	Cuaternario
931	2-153	Aluviones	Margas y limos	Cuaternario

Tabla 4.1.3: Litología del GL4: Arcillas Rojas y Margas Rojas				
Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
844	1-41	Arcillas y margas rojas con niveles de areniscas	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados, arenas y arcillas. Calizas y margo-calizas	Cretácico
911	2-50	Margas verdes	Idem	Cretácico inferior
911	2-56	Margas yesíferas	Calizas	Triásico
891	2-76	Margas yesíferas y yesos	Indiferenciado	Triásico
891	2-79	Margas yesíferas y yesos	Indiferenciado	Triásico
912	2-118	Indiferenciado	Idem	Cuaternario
931	2-157	Margas	Margas	Terciario
954	4-23	Margas rojas y caliche	Indiferenciado	Cuaternario
954	4-32	Margas rojas y caliche	Indiferenciado	Cuaternario
954	4-42	Margas rojas y caliche	Indiferenciado	Cuaternario
954	4-51	Margas rojas y caliche	Indiferenciado	Cuaternario
933	4-96	Margas y yesos	Arcillas, caliche y conglomerados	Terciario Neogeno

Tabla 4.1.4: Litología del GL5: Conglomerado calcárico				
Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
818	1-29	Conglomerados y areniscas rojas	Glacis de acumulación. Niveles de arcilla y cantos con costras discontinuas. Calizas y dolomías con toucacias.	Cretácico
844	1-37	Conglomerados	Calizas y dolomías con toucacias. Dolomías con grandes Ostreidos. Arcillas, margas rojas con niveles de areniscas	Terciario-Plioceno
844	1-44	Conglomerados	Dolomías masivas con rudistas	Terciario-Plioceno-
844	1-55	Conglomerados	Idem	Terciario-Plioceno
844	1-56	Conglomerados	Coluvial-Eluvial. Arcillas con cantos angulares. Dolomías masivas con rudistas.	Terciario-Plioceno
910	2-35	Conglomerados, limos y arcillas.	Aluvial	Terciario-Plioceno
910	2-37	Conglomerados, limos y arcillas	Idem	Terciario-Plioceno
912	2-117	Margas	Aluviones	Terciario
931	2-145	Arcillas y conglomerados	Indiferenciado	Terciario-Plioceno
931	2-155	Arcillas y conglomerados	Calizas pseudo-oolíticas	Terciario-Plioceno
954	4-26	Conglomerados	Indiferenciado	Cuaternario-Pleistoceno
933	4-110	Indiferenciado	Conglomerados, arenas y margas	Cuaternario

Tabla 4.1.5: Litología del GL7: Rocas carbonatadas consolidadas				
Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
818	1-31	Biocalcarenitas	Idem	Cretácico
869	1-23	Calcarenitas	Idem	Terciario-Plioceno
844	1-45	Calizas beige	Idem	Terciario-Plioceno-
844	1-51	Calizas beige	Idem	Terciario-Plioceno
910	2-26	Calizas pseudo-oolíticas y de crinoides	Idem	Terciario-Plioceno
910	2-28	Calizas con sílex	Idem	Terciario-Plioceno
911	2-45	Calizas y margas	Idem	Terciario-Plioceno
911	2-48	Travertinos	Idem	Terciario
932	2-88	Dolomías	Calizas	Terciario-Plioceno
912	2-103	Calizas y margas		Terciario-Plioceno
912	2-127	Calizas, arenas y conglomerados	Idem	Cuaternario-Pleistoceno
931	2-163	Calizas con sílex	Idem	Cuaternario

**Tabla 4.1.6: Litología del GL8: Coluvial**

Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
869	1-16	Coluvial y glacis reciente	Idem	Cuaternario
818	1-30	Glacis de acumulación. Niveles de arcillas y cantos con costras discontinuas.	Conglomerados y areniscas rojas. Arenas y arcillas versicolores. Dolomías y margas verdes	Cuaternario-Pleistoceno
844	1-46	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados arenas y arcillas	Idem	Cuaternario
870	1-71	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados, arenas y arcillas generalmente encostradas.	Idem	Cuaternario
845	1-78	Mantos de arroyada difusa y abanicos aluviales. Conglomerados, arenas y arcillas generalmente encostradas.	Dolomías tableadas y limos dolomíticos	Cuaternario
910	2-34	Conos de deyección y derrubios de ladera	Calizas pseudo-oolíticas y crinoides. Indiferenciado	Cuaternario
891	2-63	Coluviones	Idem	Cuaternario
932	2-90	Glacis y terrazas	Aluviones. Calizas de algas	Cuaternario
912	2-129	Coluviones	Calizas bioclásticas	Cuaternario
931	2-149	Arcillas y conglomerados	Arcillas, margas, areniscas y yesos	Terciario-Plioceno
997	4-80	Coluviones	Margas y areniscas	Cuaternario
933	4-95	Arcillas, brechas, caliche y conglomerados	Idem	Cuaternario-Pleistoceno

**Tabla 4.1.7: Litología del GL9: Cuaternario Indiferenciado**

Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
892	1-3	Indiferenciado	Idem	Cuaternario
892	1-12	Indiferenciado	Arenas, conglomerados y calizas bioclásticas	Cuaternario
910	2-31	Indiferenciado	Margas con intercalaciones de calizas margo-arenosas	Cuaternario
911	2-54	Eluviones	Margas yesíferas. Margas y arenas	Cuaternario
891	2-71	Indiferenciado	Coluviones. Margas, calizas y areniscas	Cuaternario
912	2-106	Indiferenciado		Cuaternario
955	3a-24	Glacis, limos negros y rojos y cantos encostrados.	Limos y arcillas rojas con episodios de caliche	Cuaternario
955	3a-34	Glacis y limos negros y rojos cantos encostrados	Idem	Cuaternario
913	3b-26	Indiferenciado	Idem	Cuaternario
913	3b-35	Indiferenciado	Idem	Cuaternario
933	4-97	Indiferenciado	Idem	Cuaternario
975	4-119	Indiferenciado	Idem	Cuaternario

Tabla 4.1.8: Litología del GL10: Margas de Mioceno

Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
869	1-14	Margas	Glacis antiguos	Terciario-Serravaliense
844	1-38	Margas	Arenas amarillas	Terciario-Mioceno
844	1-49	Margas, arcillas y areniscas	Idem	Terciario-Mioceno
844	1-64	Margas, arcillas y areniscas	Dolomías masivas con rudistas	Terciario-Mioceno
911	2-53	Margas y areniscas	Eluviones	Terciario-Mioceno
911	2-58	Margas y areniscas	Eluviones	Terciario-Mioceno
891	2-66	Margas, calizas y areniscas	Idem	Terciario-Mioceno
932	2-95	Margo-calizas y calizas biomicríticas	Idem	Terciario-Oligoceno
912	2-113	Margas	Eluviones	Terciario-Mioceno
931	2-156	Margas y margocalizas	Conos de deyección y pie de monte	Terciario-Mioceno
976	4-66	Margas, areniscas y arenas	Dacitas, riocacitas, tobas y vitrófidos	Terciario-Mioceno
997	4-79	Margas y areniscas	Coluvial. Diabasas	Terciario-Mioceno

Tabla 4.1.9: Litología del GL14: Metamórficas

Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
955	3a-38	Micaesquistos y cuarcitas	Idem	Triásico-Pérmico
977	3a-53	Cuarcitas blancas, micaesquistos plateados y gneises albiticos	Basaltos	Triásico-Inferior
977	3a-60	Cuarcitas blancas, micaesquistos plateados y gneises albiticos	Idem	Triásico-Inferior
977	3a-61	Cuarcitas blancas, micaesquistos plateados y gneises albiticos	Idem	Triásico-Inferior
976	4-71	Cuarcitas claras, micaesquistos plateados, calizas y gneises albiticos	Filitas, cuarcitas y calcoesquistos. Dolomías negras y calizas. Mármoles	Triásico-Inferior
997	4-81	Cuarcitas claras, micaesquistos plateados, calizas y gneises albiticos	Idem	Terciario-Inferior
997	4-84	Cuarcitas y micaesquistos con granates, estaurrolitas y cloritoides	Indiferenciado	Cámbrico-Pérmico
997	4-85	Cuarcitas, areniscas, filitas y metaconglomerados	Idem	Triásico-Inferior
997	4-87	Micaesquistos y filitas negras	Cuarcitas, areniscas, filitas y metaconglomerados	Triásico-Inferior
997	4-90	Filitas, cuarcitas y areniscas	Calizas y dolomías grises	Triásico-Inferior
997b	4-94	Cuarcitas, areniscas, filitas y metaconglomerados	Idem	Triásico-Inferior
975	4-128	Diabasas y metabasitas	Idem	Triásico



Tabla 4.1.10: Litología del GL16: Limos Rojos y Costras

Hoja	Muestra	M. Litológico	Alrededores	Escala Temporal
955	3a-4	Limos y arcillas rojas con episodios de caliche	Glacis, limos negros y rojos y cantos encostrados.	Cuaternario
955	3a-5	Limos y arcillas rojas con episodios de caliche	Glacis, limos negros y rojos y cantos encostrados.	Cuaternario
955	3a-31	Glacis, limos negros y rojos y cantos encostrados	Limos y arcillas rojas con episodios de caliche	Cuaternario
934	3b-3	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-13	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-14	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-18	Glacis de limos rojos y costras		Cuaternario
934	3b-19	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-20	Limos rojos y costras (Sucina)	Aluviones	Cuaternario
934	3b-21	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-22	Limos rojos y costras (Sucina)		Cuaternario
934	3b-23	Glacis, limos negros y rojos y cantos encostrados	Limos y arcillas rojas con episodios de caliche	Cuaternario

#### 4.1.2. Muestras del Banco de suelos del GCS UMU

Se han utilizado los datos de elementos traza (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007) de 500 muestras distribuidas en 5 zonas (Figura 4.1.2). Se han asociado cada una de las muestras a un material litológico utilizando el mapa geológico reclasificado de la Región de Murcia (Figura 4.1.3).



Figura 4.1.2: Muestras NGR por zonas modificado (Pérez-Sirvent y Martínez-Sánchez, 2007)

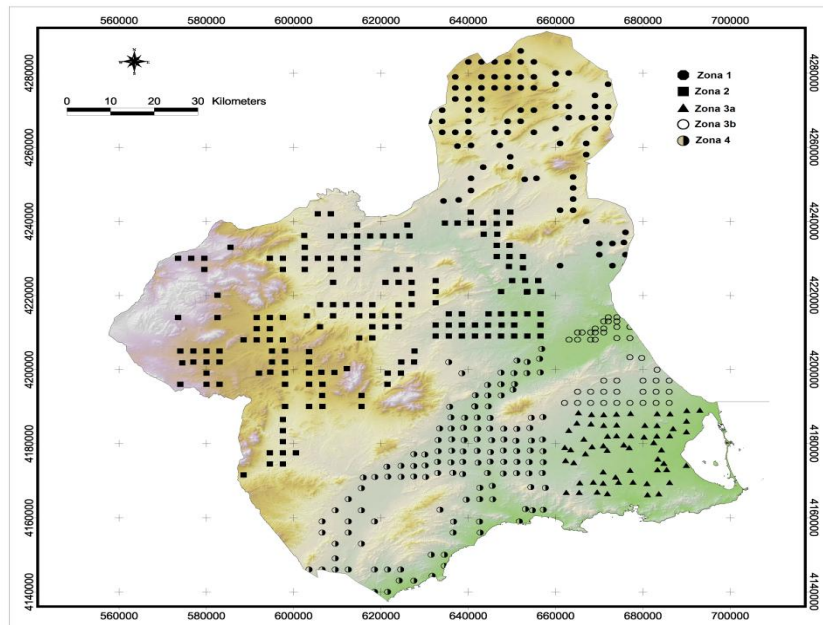
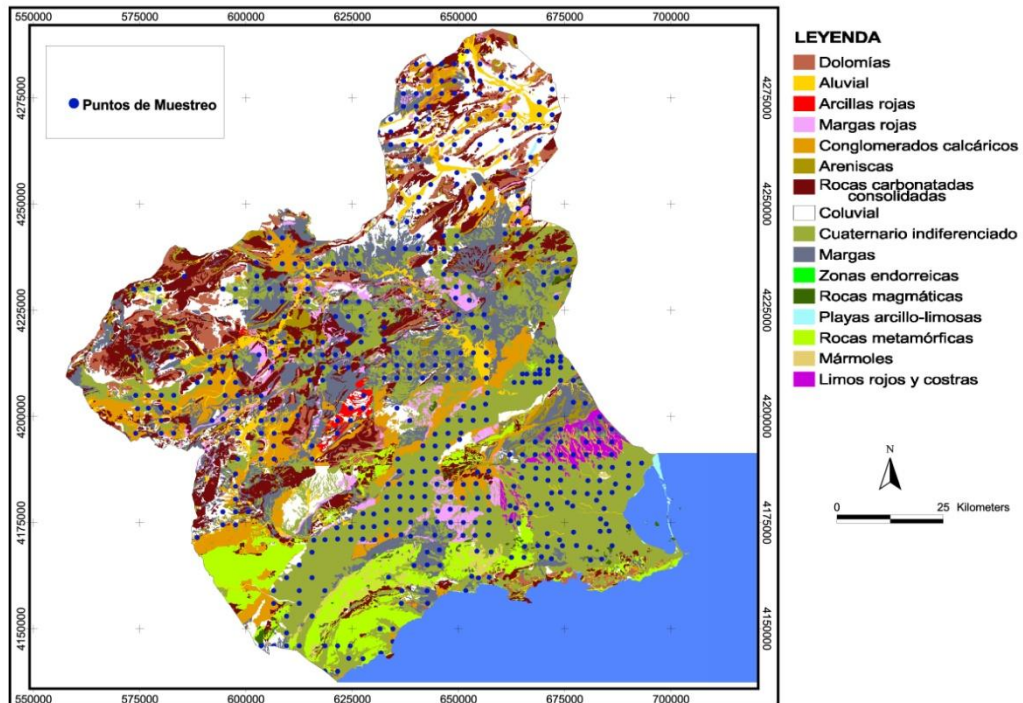


Figura 4.1.3: Muestras Banco de suelos clasificadas por litología (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007. SIG: J. Molina)



En las Figuras desde la 4.1.4 a la ..... podemos encontrar los diferentes tipos de materiales litológicos seleccionados para esta Tesis Doctoral.



**Figura 4.1.4:** Calizas al fondo de la foto, margas y margocalizas en el noroeste. Zona 2.



**Figura 4.1.5:** Margas rojas del trias en el noroeste. Zona 2.





**Figura 4.1.6:** Rocas carbonatadas consolidadas al fondo, y materiales coluviales. Zona 2



**Figura 4.1.7:** Arcillas rojas con caliche en campo de Cartagena. Zona 3a



**Figura 4.1.8:** Rocas carbonatadas al fondo y materiales aluviales en zona 3b. Santomera.



**Figura 4.1.9:** Materiales Aluviales y cuaternario en el Valle del Guadalentín. Zona 4.





**Figura 4.1.10:** Materiales aluviales y margas. Zona 4.



**Figura 4.1.11:** Materiales metamórficos. Zona 4.

## 4.2. Metodología

### 4.2.1. Metodología de campo

#### Diseño de muestreo

##### *Fuentes de información*

Para realizar el diseño de muestreo se ha revisado la información disponible (**Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007**), así como otros estudios científicos previos.

Además, para realizar el diseño de muestreo se ha revisado la información disponible sobre los suelos de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, así como estudios científicos previos. Además, se han considerado las siguientes fuentes de información:

- Mapa Topográfico Nacional de España en la Región de Murcia 1: 50000.
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 25000.
- Imágenes del Ortofotomapa Oléicola del Ministerio de Agricultura.
- Fotografías aéreas Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Escala 1: 20000.

Debido a que hemos diferenciado la región en 5 zonas, también se han utilizado las siguientes fuentes:

#### **ZONA 1**

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 869: Jumilla**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 870: Pinoso**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 844: Ontur**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 818: Montealegre del Castillo.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 892: Fortuna.**

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 845: Yecla**

## ZONA 2

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 911: Cehegín.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 889: Moratalla.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 931: Zarcilla**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 910: Caravaca.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 912: Mula**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 890: Calasparra.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 891: Cieza.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 932: Coy.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 930: Puebla de Don Fadrique.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 909: Nerpio.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 974: Vélez Rubio.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 952: Vélez Blanco.**

## ZONA 3

- **Zona 3a**

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 955: Fuente Álamo de Murcia.**

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 956: San Javier.**
  - Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 977: Cartagena.**
  - Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 978: Llano del Beal.**
  - Imágenes del Ortofotomapa Oleícola del Ministerio de Agricultura. Imágenes correspondientes a las hojas 1:25.000 del Mapa Topográfico Nacional: **955-I, 955-II, 955-III, 955-IV; 956-I, 965-III; 977-I, 977-II; 978-I.**
- **Zona 3b**
    - Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 913: Orihuela.**
    - Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 934: Murcia.**
    - Imágenes del Ortofotomapa Oleícola del Ministerio de Agricultura. Imágenes correspondientes a las hojas 1:25.000 del Mapa Topográfico Nacional: **913-III, 913-IV, 934-I, 934-II, 934-III, 934-IV.**

#### ZONA 4

- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 933: Alcantarilla.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 953: Lorca.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 954: Totana.**
- Mapa Topográfico Nacional de España 1: 50.000. **Hoja 975: Puerto Lumbreras.**
- Imágenes del Ortofotomapa Oleícola del Ministerio de Agricultura. Imágenes correspondientes a las hojas 1:25.000 del Mapa Topográfico Nacional: **933-II, 933-III, 933-IV; 953-IV; 954-I, 954-II, 954-III, 954-IV; 975-II.**



- Imágenes del Ortofotomapa Oleícola del Ministerio de Agricultura. Imágenes correspondientes a las hojas 1:25.000 del Mapa Topográfico Nacional: **913-III, 913-IV, 934-I, 934-II, 934-III, 934-IV.**

### ***Criterios de selección de puntos de muestreo***

Se han tenido en cuenta los siguientes criterios para la selección de los puntos de muestreo (500 puntos) del Banco de suelos del GCSUMU:

- Utilización de la malla de muestreo de los niveles genéricos de referencia de metales pesados (**Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007**).
- Complementar el muestreo seguido en el diseño de niveles genéricos de referencia en la Región de Murcia, de tal manera que estén representados los diferentes materiales geológicos mayoritarios, algunos de los cuales habían sido excluidos en zonas montañosas en estudios anteriores.

Los puntos de muestreo se han dispuesto en una malla cuadrada de 3 km de lado. Se establecieron unas zonas de exclusión con el fin de que la probabilidad de tomar muestras de suelos con contaminación antrópica sea mínima:

- 1 km en puntos potencialmente contaminados (áreas urbanas e industriales, vertederos, etc.)
- Ciertos puntos de muestreo no han sido considerados en este estudio, ya que sus contenidos en metales eran muy elevados e indicaban por su mineralogía que podían tener algún tipo de contaminación antrópica de origen minero, no geogénica, así como otros de origen industrial, estudiados en la bibliografía.
- Por otra parte, todas aquellas muestras que sobrepasaban los límites establecidos como niveles de referencia para los metales pesados, fueron descartadas por suponerse contaminadas en mayor o menor

extensión. Esto ha hecho que se tomen como zonas de exclusión las zonas mineras y su área de influencia de la sierra de Cartagena, La Unión y Mazarrón.

Para el estudio geoquímico se establecieron los siguientes criterios adicionales a los que ya fueron tenidos en cuenta en el primer estudio:

- Elegir 12 muestras de cada grupo litológico a estudiar.
- Dentro de cada grupo, las muestras elegidas deberán encontrarse distribuidas por toda la Región, intentando abarcar todas las zonas y que presenten influencia variada de las distintas litologías que haya alrededor.
- Quedarán excluidos aquellos grupos litológico que no presenten un número suficiente de muestras, ya sea porque no existen o porque han sido descartadas por los criterios anteriores.

### Localización de los puntos de muestreo

Para la localización de los puntos de muestreo en el terreno se usó un Sistema de Posicionamiento Global (GPS). El sistema de captura de datos GeoExplorer 3 es un receptor y colector de datos GPS integrado para cartografía, localización de ubicaciones nuevas, y actualización de datos espaciales y datos GIS. Funciona con el software GPS Pathfinder® Office para planificación de salidas de campo, transferencia de datos, creación de diccionarios de datos, importación/ exportación de datos, y post-procesamiento. Dispone de antena interna y fuente de alimentación, así como de un receptor de 12 canales de alta rentabilidad.

Las funciones principales del sistema de captura de datos GeoExplorer 3 son la captura de datos geográficos, la utilización y actualización de datos GIS existentes y la navegación en el campo. Esta información se almacena en uno o más archivos de datos que pueden transferirse al software Pathfinder Office de Trimble para su procesamiento y edición.

Para lograr la precisión requerida, el sistema de captura de datos GeoExplorer 3 necesita registrar datos de al menos cuatro satélites durante el tiempo mínimo requerido. Sin embargo, en este trabajo se ha configurado el sistema para que registre datos de un mínimo de cinco satélites para que el software de post-procesamiento pueda calcular la precisión de las posiciones generadas. Los cinco satélites juntos proporcionan la redundancia necesaria para las precisiones requeridas.

En este caso se ha utilizado el GeoExplorer 3 para actualizar los datos de una base GIS o CAD existente. Antes de salir al campo se editaron los diccionarios de datos especificando las configuraciones del sistema precisas para la toma de puntos de control; para ello se utiliza el software Pathfinder Office.

### Toma de muestras

La recogida de muestras fue realizada por el grupo de investigación “Contaminación de suelos” de la Universidad de Murcia, tomándose un total de 500. Se trataban de suelos no contaminados y de puntos escogidos de manera precisa. Los criterios que se establecieron para la elección de dichas muestras, son los ya establecidos en el punto anterior.

En cada punto de muestreo, se tomaron cinco muestras de la capa superficial de suelo (0-25 cm) y cinco muestras a 25-60 cm de profundidad, en el centro y en los extremos de las diagonales de una cuadrícula de 1 a 2 m de lado. Tras eliminar la capa superficial (horizonte O) si existiera, se recogieron de 1 a 2 kg de suelo en cada uno de los cinco puntos y a las diferentes profundidades. Estas muestras se mezclaron y homogeneizaron, tomando finalmente una submuestra de 3 a 4 kg representativa del punto de muestreo.

En el laboratorio, las muestras de suelo fueron inmediatamente secadas al aire, tamizadas a 2 mm y almacenadas hasta su análisis.

## 4.2.2. Metodología de laboratorio

### Características generales de los suelos

Revisada la bibliografía, se han seleccionado aquellas características que se encuentran más directamente relacionadas con el distinto comportamiento de los metales pesados en los suelos.

Las muestras fueron secadas al aire y posteriormente se separó la fracción tierra fina (< 2 mm) de las gravas. A la fracción tierra fina se le realizaron las siguientes determinaciones analíticas:

#### ***pH***

Según Método de Peech (1965), realizando la medida en suspensión 1:1 de suelo en agua y KCl 1M (Figura 4.2.1)

#### ***Conductividad eléctrica ( $dS\ m^{-1}$ a 25°C)***

Medida en el extracto de saturación, obtenido de una pasta de suelo (200-400g) saturada con agua ultrapura (MilliQ) (Rhoades, 1982).

Figura 4.2.1: pHmetro y conductímetro



### ***Carbonato cálcico equivalente***

Se ha determinado según el método volumétrico del calcímetro de Bernard previamente calibrado frente a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los resultados se han expresado en tanto por ciento.

### ***Carbono orgánico***

Se ha determinado mediante el método de Anne (1945), modificado por Duchafour (1970). El contenido de materia orgánica se calculó multiplicando el valor obtenido de carbono orgánico por el factor 1.72 y el resultado se expresó en porcentaje.

### ***Análisis granulométrico***

El análisis granulométrico se realizó utilizando el analizador de partículas LS-13320 de Beckman Coulter, que determina la distribución del tamaño de partículas suspendidas en un líquido o en forma de polvo seco utilizando los principios de dispersión de la luz.

Consiste en un banco óptico y diferentes módulos: el Módulo de Líquido Universal (ULM), el Módulo de Líquido Acuoso (ALM), el Sistema Tornado de Polvo Seco (DPS) y el Módulo Micro Líquido (MLM). El LS-13320 incorpora la tecnología de PIDS, patentada por Beckman Coulter, para suministrar un alcance dinámico que abarque desde 0,04 hasta 2000  $\mu\text{m}$  (Figura 4.2.2).

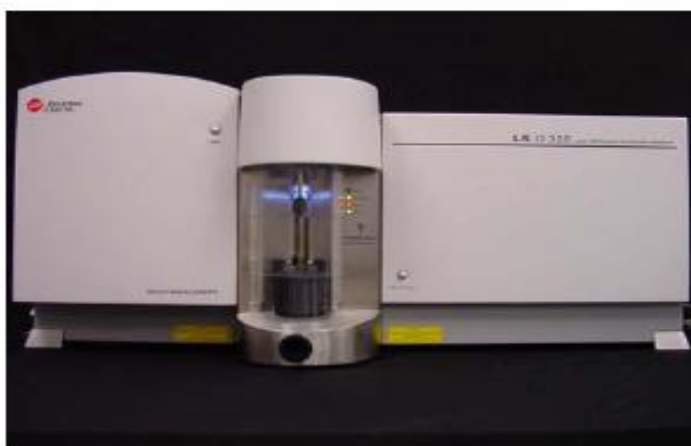
Se ha realizado un análisis granulométrico en seco y en húmedo de las muestras previamente homogeneizadas. Para el análisis en húmedo es necesario dispersar la muestra, en este caso con calgón, que no reacciona ni química ni físicamente con la muestra y cuyo color es diferente al del láser. A 5g de la muestra se adicionaron 5 ml de calgón y 50 ml de agua ultrapura (MilliQ) y se dejó agitar durante 24 horas a unas 15 rpm para dispersar los posibles agregados.

Todas las medidas se realizaron por duplicado y el valor obtenido es la media de ambos.

Se determinaron los porcentajes de:

- Arcilla ( $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ ).
- Limo (2-50  $\mu\text{m}$ ).
- Arena de (50-2000  $\mu\text{m}$ )

**Figura 4.2.2:** Analizador de tamaño de partículas LS 13320 Beckman Coulter



### **Difracción de Rayos X: Composición mineralógica**

Se realizó un estudio de la composición mineralógica de las muestras, tamizadas a un tamaño de 100  $\mu\text{m}$ .

Para tal fin, se utilizó un espectrómetro Philips X'Pert con anticátodo de cobre (Figura 4.2.3), provisto de procesador PDP 11/23 con Winchester de 10 Mb, terminal VT220B y software Philips X'Pert desarrollado por Philips Electronics N.V. 1996-1999 (versión 1.2d). Las condiciones instrumentales se han adaptado a los objetivos a alcanzar, variando la sensibilidad del registro dependiendo de cada muestra (Tabla 4.2.1).

**Figura 4.2.3:** Difractómetro de Rayos-X Phillips X'Pert

Se realizó un análisis cualitativo con un Difractómetro de RX Philips PW3040 con rendija de ventana 1°, contador proporcional y filtro de níquel.

Para el estudio de la mineralogía, la fracción molida se depositó en un portamuestras de aluminio, de características específicas para el Difractómetro de RX Philips PW3040.

La muestra se compactó con un pistón macizo para que quedara homogénea y firme, siendo posteriormente introducida en el carro portamuestras del que dispone el Difractómetro.

**Tabla 4.2.1:** Condiciones instrumentales en el barrido por DRX

Parámetros	
Radiación (nm)	1.54
Tensión (KV)	45.0
Corriente (mA)	40.0
Rango Angular (° 2θ)	3.02-69.98
Tamaño de paso (° 2θ)	0.04
Cte. tiempo (s)	1

### ***Análisis mineralógico cualitativo***

La interpretación de los diagramas se realizó con ayuda del programa Philips X'Pert Graphics and Identify perteneciente al software del equipo RX Philips PW3040 y el programa Xpowder (Martín, 2004). Estos programas permiten comparar los picos de difracción del diagrama de la muestra con los del mineral que se busca, determinando su mineralogía. Para la identificación

de picos de difracción se empleó la base de datos (PDF2) teniendo en cuenta que la determinación de minerales por difracción de Rayos X no se asegura si su contenido es menor al 5 % del peso total de la muestra (dependiendo de la cristalinidad del mineral).

El programa suministra el listado de los picos de difracción que aparecen en el espectro de la muestra, la intensidad de cada uno de ellos y una lista con los posibles minerales presentes. Ocasionalmente también se utilizaron las fichas informatizadas del J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

### ***Análisis mineralógico semicuantitativo.***

Para la cuantificación de los minerales presentes en una muestra, hay que tener en cuenta los distintos factores que Mellinger (1979) resume y que afectan a la intensidad de la reflexión a analizar:

- Las sustituciones isomórficas y la cristalinidad de la muestra (**Rodríguez Gallego et al., 1969**).
- La homogeneidad de la muestra (**Parrish, 1962**) y la cantidad empleada (**Stokke y Carson, 1973**).
- Las condiciones instrumentales y el método empleado en la cuantificación (**Pierce y Siegel, 1969**).
- El enmascaramiento por sustancias amorfas, el solapamiento de picos de dos o más minerales (**Starkey et al., 1984**).

Se ha realizado el análisis semicuantitativo para poder utilizar los resultados en la interpretación mineralógica, pero, teniendo en cuenta que los datos no deben tomarse como valores absolutos de cantidad sino como indicadores relativos de la concentración de cada mineral.

Una vez interpretado el diagrama se determinaron las áreas correspondientes a los minerales identificados y se realizó el análisis semicuantitativo empleando el método de poderes reflectantes (**Martín Pozas et al., 1969; Martín Vivaldi et al., 1968**). Para realizar dicho análisis, se



consideraron los poderes reflectantes de las principales fases, que se resumen en Tabla 4.2.2.

**Tabla 4.2.2:** Poderes reflectantes

Mineral	Reflexión	Poder reflectante	Referencia
Cuarzo	4.25 Å	0,5	Cosgrove y Sulaiman (1973)
Calcita	3.03 Å	1	Barahona (1974)
Dolomita	2.88 Å	1	Barahona (1974)
Yeso	7.56 Å	1	Barahona (1974)
Feldespatos	3.24 Å	1	Barahona (1974)

### **Análisis químico total. Fluorescencia de Rayos X**

Se determinó el contenido en componentes mayoritarios de las muestras mediante Fluorescencia de Rayos X, en forma de pastillas, empleando un Espectrómetro de Fluorescencia modelo MAGIXPro de Philips (Figura 4.2.4), con el programa semicuantitativo IQ+, previamente calibrado con materiales de referencia de matriz similar a las muestras empleadas (NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, NRC BCSS-1, NRC PACS-1).

Las muestras molidas y homogeneizadas se mezclaron en un mortero de ágata con 2 ml de aglutinante Elvacite 2044 disuelto en acetona. Las pastillas se realizaron adicionando en una cápsula de aluminio un fondo de ácido bórico y la mezcla de la muestra con el aglutinante, y compactando posteriormente en una prensa Herzog aplicando una presión de 200 kN.

Esta técnica ha sido empleada con éxito en la determinación semicuantitativa y cuantitativa de componentes mayoritarios en muestras de suelos (Ure, 1995), sin embargo, es poco sensible para la determinación de componentes minoritarios.

**Figura 4.2.4:** Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Philips MAGIXpro



### Determinación de elementos traza

Todas las muestras de cada punto se analizaron por duplicado en todos los casos. Además, y de forma aleatoria, algunas de ellas se hicieron por triplicado.

Se emplearon diez suelos de referencia para poder tener un contraste de resultados y se siguieron, en todo momento, las recomendaciones de las buenas prácticas de laboratorio y procedimientos avalados por QA/QC.

Las muestras fueron molidas durante 15 minutos en un molino de ágata automático, y el resultante fue guardado en un recipiente de plástico herméticamente cerrado hasta el análisis.

A estas muestras molidas se les realizó una digestión ácida con microondas. En los recipientes del microondas se introdujeron 100 mg de suelo molido fino, a los que se les añadió 5 ml de  $\text{H}_2\text{F}_2$  al 40%, 200  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$  al 65%, y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  MilliQ; los recipientes se cerraron y se introdujeron en el microondas donde tuvo lugar la digestión de acuerdo con el programa seleccionado, adecuado a las características particulares de las muestras. Posteriormente se dejó enfriar y se llevó a 50 ml y se almacenó en las condiciones adecuadas (Figura 4.2.5).

El empleo de microondas con el fin de potenciar la digestión ácida de muestras sólidas para el análisis elemental, se ha admitido como un método de rutina en la preparación de las muestras. La digestión con microondas es un método rápido y eficiente de descomposición de las muestras previo a la determinación de metales traza. Además, se reduce del riesgo de contaminación y se requieren cantidades menores de reactivos.

Se ha desarrollado una digestión con microondas de bajo volumen para permitir la determinación de analitos en muestras pequeñas (< 0,1 g), evitando así la reducción en la sensibilidad del método a consecuencia de la dilución. Además, se puede obtener un aumento en el rendimiento de la muestra y reducir las pérdidas de analitos volátiles. En las técnicas de digestión con microondas el empleo de sistemas presurizados abiertos admite una mayor cantidad de muestra y facilita la evaporación de ácido a sequedad, reduciendo de esta manera los problemas analíticos asociados a la alta concentración de ácido.

El uso de sistemas de digestión cerrados es obligatorio para evitar pérdidas en la determinación de elementos volátiles como el arsénico o el mercurio. Además, el hecho de utilizar recipientes cerrados permite que se alcancen mayores temperaturas mediante incrementos de presión, lo que es especialmente adecuado para muestras con matrices complejas.

**Figura 4.2.5:** a) Microondas Milestone ETHOS PLUS, b) Tubo de teflón



Estas técnicas con microondas se emplean frecuentemente y se han convertido en el procedimiento preferencial para la descomposición de muestras con gran diversidad de matrices como alimentos, rocas, vegetales, cenizas, suelos, sedimentos, etc.

La concentración de los distintos metales pesados para cada una de las muestras, fue determinada por diversas técnicas analíticas.

### ***Determinación analítica del contenido total de Cu, Zn, Cd y Pb***

Para determinar los contenidos de Cu, Zn, Cd y Pb se emplearon las técnicas de espectrometría de absorción atómica mediante atomización con llama (Perkin-Elmer 1100B Flame Atomic Absorption Spectrophotometer) y espectrometría de absorción atómica mediante atomización electrotérmica (Unicam 929 AASpectrometer) cuando el analito se encontraba a nivel de traza, ya que emplea un sistema de atomización más eficaz (Figura 4.2.6 y 4.2.7).

En la determinación del contenido de estos metales pesados se emplearon distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

**Figura 4.2.6:** Espectrómetro Perkin-Elmer 1100B



Figura 4.2.7.: Espectrómetro Unicam 929



Las Tablas 4.2.3, 4.2.4 y 4.2.5, muestran las condiciones experimentales y parámetros instrumentales para las muestras analizadas mediante FAAS y ETAAS.

Tabla 4.2.3: Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para FAAS

	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
<b>Longitud de onda (nm)</b>	213,9	228,8	217,0	324,8
<b>Anchura de rendija (nm)</b>	0,7	0,7	0,7	0,7
<b>Calibración (mg l<sup>-1</sup>)</b>	0,5-2	0,5-2	5-20	1-5
<b>Caudal Aire-Acetileno</b>	7,9-1,2	5,4-1,9	5,4-1,9	6,3-1,3

Tabla 4.2.4: Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para ETAAS

	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
<b>Longitud de onda (nm)</b>	228,8	217,0	324,8
<b>Anchura de rendija (nm)</b>	0,5	0,5	0,5
<b>Corrección de fondo</b>	D2	D2	D2
<b>Atomizador</b>	Plataforma	Plataforma	Pared
<b>Volumen de inyección (µl)</b>	10	10	10
<b>Calibración (µg l<sup>-1</sup>)</b>	0,5-3	10-100	10-100

Tabla 4.2.5: Programa de calentamiento para Cd, Pb y Cu en ETAAS

	Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tiempo mantenido (s)
<b>Cd</b>	1	300	20	15
	2	1700	0	4
	3	2700	0	3
<b>Pb</b>	1	200	20	10
	2	600	20	15
	3	1800	0	4
	4	2700	0	3
<b>Cu</b>	1	400	20	8
	2	600	20	15
	3	2100	0	3
	4	2300	0	3

### ***Determinación analítica del contenido total de As y Hg***

El contenido en arsénico fue determinado mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS) empleando un equipo PSA Millennium Excalibur 10055. Las muestras fueron preparadas en HCl al 30% y I-/AA (ácido ascórbico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) al 2%. Se empleó, NaBH<sub>4</sub> 0,7% (m/v) en 0,1M de NaOH, como reductor y argón como gas portador (Figura 4.2.8).

**Figura 4.2.8:** Equipo GH-AFS, PSA Millennium Merlin 10025 (izq) y PSA Millennium Excalibur 10055 (dcha)



El contenido en mercurio fue determinado también mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS) empleando un equipo PSA Millenium Merlin 10025. Las muestras fueron preparadas en HCl al 33% y  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}$  0,1N y cloruro de hidroxilamina ( $\text{OHNH}_3\text{Cl}$ ) al 12% (m/v). Como gas portador se empleó argón y  $\text{SnCl}_2$  como reductor. En la determinación del contenido total de arsénico y mercurio se emplearon distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

La Tabla 4.2.6 muestra las condiciones experimentales y parámetros instrumentales para las muestras analizadas mediante GH-AFS:

**Tabla 4.2.6:** Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As y Hg

	<b>As</b>	<b>Hg</b>
<b>Longitud de onda (nm)</b>	197.3	254
<b>Volumen de inyección (ml)</b>	2	8
<b>Tiempo de espera (s)</b>	15	15
<b>Tiempo de medida (s)</b>	30	40
<b>Tiempo de memoria (s)</b>	30	60
<b>Modo de medida</b>	Área de pico	Área de pico
<b>Flujo Ar (<math>\text{ml min}^{-1}</math>)</b>	300	300
<b>Calibración (<math>\mu\text{g l}^{-1}</math>)</b>	50-300	2-10

### ***Determinación analítica del contenido total de Sb, Co, Cr, Ni, Se y Tl***

En cuanto a la determinación de Sb, Co, Cr, Ni, Se y Tl, se realizó por ICP-MS, siempre utilizando los suelos de referencia como contraste: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

Se trata de un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), Marca: THERMO ELEMENTAL, Modelo: VG PQ-ExCell (Figura 3.18)



El equipo utiliza un recirculador de agua con circuito cerrado para la refrigeración de varias partes del mismo (bombas turbomoleculares, conos de la interfase, peltier, bobina de radiofrecuencia).

El equipo utiliza argón como gas principal para todas las aplicaciones y, oxígeno en casos especiales (matriz orgánica).

Para la introducción de muestras, se dispone de un automuestreador marca CETAC con capacidad para 240 muestras cubierto por una urna de metacrilato capaz de generar atmósfera inerte de nitrógeno, y una bomba peristáltica marca Spetec modelo Perimax 12 (Figura 4.2.9).

**Figura 4.2.9:** Espectrómetro ICP-MS THERMO ELEMENTAL



### 4.2.3. Análisis estadístico

#### Análisis estadístico univariante

Con los resultados obtenidos, elementos traza, mayoritarios y características generales del suelo se les ha realizado un análisis estadístico univariante, caracterizado por los siguientes parámetros:

- Media aritmética y error estándar de la media.
- Mediana (segundo cuartil): se tomó como nivel de fondo de los metales considerados. Podemos suponer que los valores de



referencia pueden ser Mediana más-menos dos veces la desviación estándar (**Gil, 2004; Pérez et al., 2000**)

- Primer y tercer cuantiles.
- Rango intercuartil.
- Desviación estándar.
- Valor mínimo y máximo.
- Rango.
- Varianza.
- Coeficiente de variación.
- Box-plot: permite visualizar la simetría de la distribución y detectar valores anómalos.
- Histograma de frecuencias.
- Percentiles 90, 95 y 99. Se han considerado anomalías positivas para los niveles de fondo representados por la mediana (percentil 50). Puede considerarse el percentil 95 como valor umbral sobre el cual la concentración parece tener más influencia humana que natura (**Tindball y Ebeus, 1976**). El término umbral se introdujo para diferencias nivel de referencia o “baseline” al de anomalía (**Reiman et al., 2005**).
- Contraste de la normalidad de una población: se utiliza el papel probabilístico normal junto con el estadístico de contraste de Anderson-Darling. En los casos en los que la variable no sigue una distribución normal, se ha realizado el Test de normalidad tras transformar las variables mediante el logaritmo neperiano.

Todo este análisis estadístico se ha realizado con los programas MINITAB 16 y SYSTAT 12.

### **Análisis estadístico multivariante**

El análisis estadístico multivariante tiene como finalidad analizar simultáneamente un conjunto de datos en el sentido de que hay varias variables medidas para cada individuo u objeto estudiado. El objetivo de estas

técnicas es el de reducir el la dimensión inicial y agrupar variables afines o correlacionadas de tal forma que los individuos puedan ser también clasificados en grupos.

El análisis multivariante realizado a las muestras ha constado de un estudio de las correlaciones, un análisis de componentes principales, un análisis clúster y un análisis clasificatorio con el fin de agrupar las muestras en función de su mineralogía. Esto nos servirá para ayudarnos en la interpretación de datos (**Tuncer et al., 1993; Einax and Soldt, 1999**) y para distinguir entre impactos naturales y antropogénicos (**Garcia et al., 1996; Facchinelli et al., 2001; Constantino et al., 2005**)

### ***Análisis clasificatorio***

En primer lugar se ha realizado un análisis clúster para determinar si los datos obtenidos pueden relacionarse significativamente y así poder establecer agrupamientos en las muestras.

Posteriormente y asignándole a cada muestra la variable de grupo obtenida del análisis clúster se ha aplicado un análisis discriminante para mostrar la afinidad de las muestras por uno o varios grupos. Este análisis discriminante nos servirá para mostrar la afinidad de las muestras por uno o más grupos mineralógicos (**Vidal, 2004**) y entre las distintas litologías.

El análisis clasificatorio establece modelos capaces de pronosticar la pertenencia de un objeto a una categoría sobre las características del objeto. Este análisis se ha realizado para establecer grupos de muestras en función de sus características mineralógicas.

### ***Análisis de la matriz de correlaciones***

Las correlaciones miden la relación lineal entre dos variables y su sentido (si es directo o inverso).

Cuando la relación es perfectamente lineal dicho coeficiente es 1 (relaciones positivas) ó -1 (relaciones negativas). Cuando el coeficiente tiene un valor próximo a cero, o bien no existe relación entre las variables analizadas o bien dicha relación no es lineal.

En este estudio las correlaciones se han obtenido mediante el coeficiente de correlación de Pearson, que se obtiene calculando en primer lugar la covarianza entre las variables, que es una medida de asociación con dependencia de las unidades de medida de las variables. Después se divide por el producto de cada una de las desviaciones típicas de ambas variables, resultando una medida de asociación adimensional.

En este sentido buscaremos varios tipos de correlaciones de Pearson, desde las características generales de los suelos con los metales pesados, y entre ellos mismos. Además, ampliaremos también a los grupos mineralógicos (**Pérez-Sirvent, 2010; Boluda, 1998; Dudcka, 1995; Chen et al., 1999**).

### ***Análisis de componentes principales (ACP)***

El software utilizado para el análisis fue el SPSS.

El análisis de componentes principales, ACP, (**Hopke, 1983; Mengle, 1991 y Wenning, 1994**) permite extraer gran cantidad de información de una serie de datos relativos a diversas muestras u objetos y permite analizar las interrelaciones entre las variables consideradas. Simplifica la interpretación de resultados creando unas nuevas variables denominadas componentes principales que son combinaciones lineales de las variables originales o medidas, y que por tanto las agrupan, reduciéndose así la dimensión del problema y facilitando la interpretación de las mediciones y/o extracción de conclusiones.

Se puede decir que el análisis de componentes principales es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Es decir, ante un conjunto de datos con muchas

variables, el objetivo será reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información posible.

Las fases para realizar un análisis de componentes principales son:

1. *Análisis de la matriz de correlaciones.*
2. *Selección de los factores.*
3. *Análisis de la matriz factorial.*
4. *Interpretación de los factores.*
5. *Cálculo de las puntuaciones factoriales.*

Con el análisis de componentes principales es posible determinar el número de factores a elegir para realizar el análisis factorial.

Existen dos posibles criterios a seguir:

- *Considerar el número de factores que tienen un valor propio (eigenvalue) superior a 1.*
- *Tomar el número de factores cuya contribución acumulada a la varianza de los datos sea superior al 70%.*

La rotación de factores es una herramienta importante para facilitar la interpretación. Una rotación supone un cambio de los ejes de referencia sobre el origen hasta que se alcanza otra posición. El efecto de la rotación es redistribuir la varianza para obtener un patrón de factores con mayor significado y más fácilmente interpretable.

En este estudio se ha realizado una rotación VARIMAX (**Albanese, 2007; Bini, 2011; Pérez-Sirvent et al., 2010**) que se basa en simplificar al máximo los vectores columna de la matriz de factores. La máxima simplificación se alcanza si se obtienen ceros y unos en una columna.

Esta rotación maximiza la suma de varianzas de las cargas requeridas de la matriz de factores. La rotación VARIMAX permite obtener las cargas más extremas (cerca de -1 o 1) y otras cargas cercanas a 0. Esto facilita la interpretación de los factores obtenidos ya que se indica la asociación positiva o negativa entre la variable y el factor de una manera más clara.

Para el cálculo de los valores de fondo de los elementos traza en suelos, hemos considerado la mediana de la concentración de cada metal en el grupo litológico correspondiente. Posteriormente, se identificarán los outliers, o valores anómalos, que pueden ser producto de una contaminación antropogénica y, estadísticamente, pertenecerían a una población distinta (Hampel, et al., 1986; Barnett y Lewis, 1994).

### ***Determinación de anomalías geoquímicas/contaminación***

Hemos considerado como factor diferenciador de la contaminación antrópica el parámetro  $I_{geo}$ .

Sus valores pueden ser calculados mediante la siguiente expresión:

$$I_{geo} = \log_2 ([\text{suelo}] / 1.5 \cdot [\text{mediana}])$$

Este método de determinación de la posible contaminación antropogénica o predecir anomalías en los valores geoquímicos de las muestras (Muller, 1981). El índice lleva asociado una tabla de valores con el fin de establecer el grado de contaminación de la muestra (Tabla 4.3.1).

**Tabla 4.3.1:** Intervalos de contaminación para los valores  $I_{geo}$

Clase	Valor	Calidad del Suelo	Detección de anomalías
0	$I_{geo} < 0$	No contaminado	Inferior al nivel de fondo
1	$0 < I_{geo} < 3$	Contaminado	Ligeramente superior al nivel de fondo
2	$3 < I_{geo} < 6$	Muy contaminado	Anomalía

Además, una vez realizado el análisis estadístico, también se valoran estos datos mediante el concepto  $I_{geo}$ . Este parámetro nos dará una idea del posible grado de contaminación antrópica que han podido sufrir las muestras. En cualquier caso, esta posible influencia, que diera lugar a valores anormalmente altos para este parámetro, son siempre tomando como referencia el nivel de fondo del elemento traza en cuestión.

Otros autores han utilizado otros índices geoquímicos para establecer algún tipo de anomalía en las muestras determinadas, mediante otros modelos matemáticos más o menos complejos (Esmaeili, A. et al., 2014, Karim, Z., et al., 2014).

#### 4.2.4. Metodología SIG

Se ha utilizado una metodología basada en un Sistema de Información Geográfica que nos permite crear una base de datos espacialmente georreferenciados.

A partir de la malla de muestreo diseñada para la recogida de muestras se han modelizado los parámetros analíticos del territorio objeto de estudio y se ha creado una base de datos relacional que nos ha permitido analizar la información obtenida de los datos recogidos. Los puntos de muestreo, recogidos con un Sistema de Posicionamiento Global (GPS), se han integrado en una base de datos, en la que, además de sus coordenadas geográficas UTM, se incorpora el valor de las analíticas realizadas para cada punto de control y elemento. A partir de esta base numérica se realizan las coberturas de los puntos de muestreo y se transforman en GRID. La resolución de pixel es de 1000 metros. Posteriormente, se integran las coberturas en el programa ArcGIS 9.3, procediendo a la interpolación y reclasificación de los datos en función de los intervalos considerados.

Finalmente, se obtiene la representación de la distribución de los elementos en el territorio estudiado a través de su expresión gráfica.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

Y

## DISCUSIÓN

La ignorancia afirma o niega rotundamente; la ciencia duda

(Voltaire)





## 5.1. Características generales

Se han determinado las características generales de cada una de las 108 muestras de suelo de los diferentes grupos litológicos. Se han realizado análisis de materia orgánica (%), carbonato cálcico (%), pH (H<sub>2</sub>O), pH (KCl), conductividad eléctrica en el extracto de saturación (dS m<sup>-1</sup>), así como el análisis granulométrico, cuyos resultados, en forma estadística, aparecen en la tablas 5.1.1 hasta 5.1.9 para cada uno de los grupos litológicos:

Tabla 5.1.1: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL2

	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>M.O (%)</b>	1.18	1.12	0.55	2.48	0.23	0.87	1.47	1.51	2.48	2.48
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	50.7	51.9	12.2	67.0	30.8	40.0	61.4	64.9	67.0	67.0
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.2	8.2	0.3	8.5	7.6	8.0	8.4	8.4	8.5	8.5
<b>pH (KCl)</b>	7.5	7.5	0.1	7.7	7.3	7.3	7.6	7.6	7.6	7.6
<b>C.E (dS/m)</b>	1.60	0.69	2.28	8.13	0.25	0.40	2.47	3.09	8.13	8.13
<b>Arcilla</b>	21.9	21.7	5.5	30.6	11.5	19.1	26.2	28.4	30.6	30.6
<b>Limo</b>	42.5	40.1	12.3	58.5	22.2	32.1	55.6	56.6	58.5	58.5
<b>Arena</b>	35.5	38.3	17.0	66.5	13.4	18.9	48.6	51.9	66.5	66.5

Tabla 5.1.2: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL4

	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	1.22	0.61	1.03	2.94	0.24	0.39	2.21	2.75	2.94	2.94
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	43.2	43.9	15.6	67.4	21.3	28.5	56.8	64.6	67.4	67.4
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.3	8.6	7.7	7.9	8.4	8.4	8.6	8.6
<b>pH (KCl)</b>	7.5	7.5	0.2	7.9	7.2	7.4	7.6	7.8	7.9	7.9
<b>CE (dS/m)</b>	1.71	0.99	1.82	6.76	0.38	0.55	2.38	3.17	6.76	6.76
<b>Arcilla (%)</b>	23.0	22.9	6.3	34.4	11.8	20.0	27.8	30.0	34.4	34.4
<b>Limo (%)</b>	47.4	46.7	8.7	64.1	31.3	42.3	53.0	57.8	64.1	64.1
<b>Arena (%)</b>	29.8	29.2	10.2	48.8	12.4	22.1	37.9	40.7	48.8	48.8

Tabla 5.1.3: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL5

	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	0.81	0.66	0.39	1.74	0.40	0.57	1.04	1.29	1.74	1.74
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	51.9	46.9	13.2	72.8	27.7	41.2	68.7	72.8	76.3	76.3
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.2	8.5	7.8	8.0	8.4	8.4	8.5	8.5
<b>pH (KCl)</b>	7.5	7.5	0.2	7.8	7.1	7.3	7.6	7.7	7.8	7.8
<b>CE (dS/m)</b>	1.28	0.58	1.38	4.18	0.30	0.37	2.47	3.35	4.18	4.18
<b>Arcilla (%)</b>	20.6	19.4	6.6	36.6	13.9	16.2	20.9	30.7	36.6	36.6
<b>Limo (%)</b>	37.9	35.8	15.1	69.8	17.4	24.5	49.5	56.2	69.8	69.8
<b>Arena (%)</b>	38.4	43.9	20.5	66.8	7.3	14.3	51.3	62.4	66.8	66.8

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.1.4: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL7

	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	2.42	2.09	1.67	5.82	0.03	1.14	3.75	4.26	5.82	5.82
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	46.0	50.6	22.5	75.2	1.4	31.8	66.4	69.0	75.2	75.2
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.2	8.4	7.8	8.0	8.2	8.3	8.4	8.4
<b>pH (KCl)</b>	7.5	7.5	0.2	7.7	7.1	7.4	7.6	7.6	7.6	7.6
<b>CE (dS/m)</b>	1.02	0.71	1.02	3.80	0.23	0.33	1.53	1.74	3.80	3.80
<b>Arcilla (%)</b>	18.8	20.3	8.4	38.2	3.0	13.3	22.1	23.1	38.2	38.2
<b>Limo (%)</b>	40.0	41.7	10.3	51.0	11.2	38.3	45.3	49.7	51.0	51.0
<b>Arena (%)</b>	41.2	40.2	17.1	51.8	13.0	35.3	45.6	50.6	85.8	85.8

Tabla 5.1.5: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL8

	Media	Mediana	D.Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	2.14	1.89	1.51	5.48	0.34	1.02	2.57	4.61	5.48	5.48
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	38.8	39.5	13.3	56.4	13.2	28.4	50.5	55.9	56.4	56.4
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.2	8.5	7.7	7.9	8.3	8.3	8.5	8.5
<b>pH (KCl)</b>	7.4	7.4	0.3	7.9	6.7	7.3	7.6	7.6	7.9	7.9
<b>CE (dS/m)</b>	2.02	0.58	4.50	16.20	0.29	0.40	1.15	2.11	16.20	16.20
<b>Arcilla (%)</b>	18.1	19.5	6.0	25.6	10.6	11.6	23.3	25.3	25.6	25.6
<b>Limo (%)</b>	36.2	37.6	12.7	61.5	15.3	24.7	43.6	49.2	61.5	61.5
<b>Arena (%)</b>	45.5	46.8	17.1	71.3	13.1	34.9	61.7	64.6	71.3	71.3

Tabla 5.1.6: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL9

	Media	Mediana	D.Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	1.45	1.50	0.92	2.79	0.26	0.46	2.12	2.72	2.79	2.79
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	45.1	43.5	27.6	79.4	20.1	32.1	58.6	64.2	79.4	79.4
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.2	8.5	7.8	7.9	8.2	8.3	8.5	8.5
<b>pH (KCl)</b>	7.4	7.4	0.2	7.7	7.2	7.3	7.6	7.6	7.7	7.7
<b>CE (dS/m)</b>	3.04	1.70	4.23	15.69	0.37	0.56	4.00	4.40	15.69	15.69
<b>Arcilla (%)</b>	25.1	23.4	9.5	49.1	15.7	17.2	30.1	33.9	49.1	49.1
<b>Limo (%)</b>	45.8	45.6	5.6	55.8	38.0	40.8	49.1	53.9	55.8	55.8
<b>Arena (%)</b>	29.6	29.8	11.7	44.3	2.7	23	40.2	44.3	44.3	44.3

Tabla 5.1.7: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL10

	Media	Mediana	D.Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	0.92	0.76	0.63	2.19	0.14	0.47	1.22	1.85	2.19	2.19
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	41.4	41.9	17.1	66.7	3.3	17.0	60.4	66.7	71.2	71.2
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.3	8.6	7.5	8.0	8.3	8.5	8.6	8.6
<b>pH (KCl)</b>	7.5	7.3	0.1	7.9	7.2	7.3	7.8	7.9	7.9	7.9
<b>CE (dS/m)</b>	1.42	0.81	1.14	3.65	0.22	0.54	2.51	2.82	3.65	3.65
<b>Arcilla (%)</b>	16.1	14.4	6.6	31.0	6.8	11.7	20.0	24.5	31.0	31.0
<b>Limo (%)</b>	37.9	40.4	14.4	59.7	15.4	23.9	50.7	53.8	59.7	59.7
<b>Arena (%)</b>	43.3	44.2	21.5	78.2	7.5	29.2	63.7	68.1	78.2	78.2

Tabla 5.1.8: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL14

	Media	Mediana	D.Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	1.24	1.29	0.72	2.61	0.22	0.66	1.49	2.36	2.61	2.61
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	22.3	19.8	10.5	44.5	11.1	14.0	29.5	36.2	44.5	44.5
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.2	8.2	0.1	8.3	7.9	8.1	8.3	8.3	8.3	8.3
<b>pH (KCl)</b>	7.6	7.6	0.3	8.0	7.0	7.4	7.8	7.8	7.8	8.0
<b>CE (dS/m)</b>	2.23	1.41	1.81	5.70	0.30	0.97	3.93	4.91	5.70	5.70
<b>Arcilla (%)</b>	16.2	14.6	6.6	27.7	3.1	12.5	22.5	23.0	27.7	27.7
<b>Limo (%)</b>	38.6	33.4	13.4	65.5	21.5	28.2	49.4	56.2	65.5	65.5
<b>Arena (%)</b>	46.3	50.1	17.5	66.9	21.0	26.5	62.3	64.8	66.9	66.9

Tabla 5.1.9: Estadística descriptiva univariante. Características generales: GL16

	Media	Mediana	D.Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>MO (%)</b>	1.22	1.15	0.45	1.86	0.72	0.80	1.71	1.45	1.86	1.86
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	41.4	40.9	6.8	63.5	53.5	39.2	43.8	51.2	63.5	63.5
<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	8.1	8.1	0.2	8.5	7.8	8.0	8.3	8.5	8.5	8.5
<b>pH (KCl)</b>	7.4	7.5	0.2	7.6	7.0	7.4	7.5	7.6	7.6	7.6
<b>CE (dS/m)</b>	3.78	2.34	4.21	14.35	0.63	0.84	4.72	4.9	5.7	5.7
<b>Arcilla (%)</b>	20.9	19.6	5.5	31.8	13.6	16.0	24.9	23.0	27.7	27.7
<b>Limo (%)</b>	43.9	43.8	7.00	55.6	33.4	37.6	48.6	56.2	65.5	65.5
<b>Arena (%)</b>	33.2	34.1	11.7	49.6	12.3	23.0	44.2	64.8	66.9	66.9

## Grupo 2. Aluvial

Se trata de suelos con bajo contenido en materia orgánica, con un intervalo comprendido entre 0.23 y 2.48 %, y un valor de fondo de 1.12 %.

Se observa un valor de fondo relativamente alto en el contenido en carbonato cálcico, 52 %. Dentro de las 12 muestras que se incluyen en este grupo, una de ellas está especialmente carbonatada, con un 67 % (muestra 1-73), mientras que la que presenta el mínimo tiene un valor en torno al 31 % (muestra 1-54). Ambas muestras se encuentran en una zona aluvial donde hay alternancia de conglomerados, areniscas y arcillas rojas. En función de la predominancia de una u otra, variará el contenido en carbonatos y la granulometría.

Las muestras que presentan mayor conductividad eléctrica corresponden al suelo recogido en el punto 2-92 (8.13 dS/m) y 2-108 (3.00 dS/m), debido a la influencia de materiales margosos circundantes.

Respecto a la composición granulométrica, la fracción limo aparece como mayoritaria, seguida de la arena y en menor proporción la arcilla.

Todas las variables se ajustan a una distribución normal según el estadístico de Anderson-Darling.

### **Grupo 4. Arcillas rojas y margas rojas**

El contenido en materia orgánica en los suelos de este grupo oscila entre 0.25 y 2.94 %, con un valor de fondo muy bajo, 0.61 %.

En general son muestras con elevado contenido en carbonato cálcico, con un valor de fondo del 44 %, existiendo gran diferencia entre los valores máximo y mínimo del grupo, 67 y 21 % respectivamente (muestras 2-118 y 2-79).

Este amplio intervalo se corresponde con la existencia de margas rojas-arcillas rojas-caliche, y en función del predominio de materiales carbonatados, el % de carbonato de calcio aumente.

En cuanto a los resultados del análisis granulométrico, el valor de fondo de la fracción limo es el más alto, 47 %, seguido de las fracciones arena y arcilla.

Aunque la conductividad eléctrica no destaca por tener valores excesivamente altos, sí que hay una muestra, la 2-79, cuyo valor es de 6.7 dS/m, siendo éste el mayor valor del grupo, debido a la presencia de margas yesíferas.

Con respecto a la distribución de las variables, todas siguen una distribución normal.

### **Grupo 5. Conglomerados calcáricos**

Es uno de los grupos que menor proporción de materia orgánica presenta, con un intervalo comprendido entre 0.40 y 1.74 %, y un nivel de fondo de 0.66%.

Se trata de un grupo donde las muestras tienen un valor de fondo de arcilla y limo bastante similar, siendo el primero ligeramente inferior al segundo.

El valor de fondo para el contenido en carbonato de calcio es relativamente alto, 47 %, con un valor máximo del 70 % en el suelo 2-145, cuyo material litológico son arcillas y conglomerados, y un mínimo del 28 % en el punto 1-56, localizado sobre conglomerados. Las demás variables presentan valores más o menos similares al resto de grupos litológicos estudiados.

Respecto a la distribución de las variables, todas se ajustan a una distribución normal ( $p$ -valor  $> 0.05$ ).

### **Grupo 7. Rocas carbonatadas consolidadas**

En este grupo se presentan los valores más altos de materia orgánica con un máximo de 5.82 % (muestra 1-45), pero también aparecen los valores más bajos. Su valor de fondo es de 2.09 %. La elevada variabilidad se debe a que algunos puntos se corresponden con suelos de montaña con vegetación natural, mientras que otros puntos están localizados en suelos desnudos con bajo contenido en materia orgánica.

El contenido en carbonato cálcico es elevado, con un valor de fondo del 51 %. La elevada desviación estándar en esta variable se explica por la alta dispersión de los datos, que oscilan entre un valor máximo de 75 % (muestra 2-48) y un mínimo del 8 % (muestra 2-88), correspondiente ésta última a una muestra dolomítica. El método de determinación de los carbonatos no ataca la dolomita, dando por tanto un resultado más bajo.

Respecto a la composición granulométrica, el limo y la arena tienen valores similares, tanto de fondo como en los máximos y mínimos. La arcilla, en cambio, tiene valores más bajos, a excepción de la muestra 2-88, que presenta un valor del 38 %.

Todas las características del suelo se ajustan a una distribución normal, según el test de normalidad aplicado.

### **Grupo 8. Coluvial**

El igual que el GL7 presentan contenidos altos-medios en materia orgánica, con un nivel de fondo de 1.89 % y un máximo de 5.48% en la muestra 1-46 siendo frecuente en zonas de vegetación natural, sobre todo en laderas norte.

El valor de fondo para el contenido en carbonato cálcico es de 39 %. Su máximo del 56 % corresponde a la muestra 2-129 y el mínimo, del 23 %, a la 1-46.

En cuanto al análisis granulométrico, se observa un predominio de la fracción arena, seguida de limo y por último la arcilla. Respecto a la primera de ellas, la muestra 1-78 presenta el valor máximo del 71 %.

Todas las variables se ajustan a una distribución normal, a excepción de la conductividad eléctrica, que sigue una distribución lognormal.

### **Grupo 9. Cuaternario indiferenciado**

Los suelos de este grupo presentan concentraciones bajas de materia orgánica, similares al grupo de materiales aluviales.

El valor de fondo para el contenido en carbonato cálcico es similar al de otros grupos (44 %). Presenta una desviación estándar alta debido a que existe gran diferencia entre sus valores máximo y mínimo (79-20 %), correspondientes a las muestras 2-31 y 4-119 respectivamente.

La muestra 2-71, presenta un valor elevado de conductividad eléctrica (16 dS/m).

Respecto a la fracción granulométrica, el limo predomina frente a arcilla o arena, que presentan valores similares entre sí. Todas las variables se ajustan a una distribución normal.

### **Grupo 10. Margas de mioceno**

Junto con el GL5 (conglomerados calcáricos) son los suelos que más escasa es su materia orgánica en un intervalo de (0.14-2.18)% y nivel de fondo de 0.76%.

Con respecto al contenido en carbonato cálcico, su valor de fondo es similar al del resto de los grupos litológicos (41 %), presentando un valor máximo de 67 % (muestra 2-53) y mínimo de 3 % (muestra 1-38).

En las muestras seleccionadas hay un predominio de la fracción arena (44 %), mientras que la arcilla es minoritaria (14 %).

Todas las variables se ajustan a una distribución normal ( $p > 0.05$ ).

### **Grupo 14. Metamórficas**

El contenido en materia orgánica es bajo (0.22-2.6)%, con nivel de fondo de 1.29% debido a que no tienen una vegetación bien desarrollada porque el material original arcillo-limoso no lo permite.

Se trata del grupo litológico con menor contenido en carbonato cálcico, siendo su valor de fondo menor del 20 %. A pesar de ello, el máximo es relativamente alto (45 %, muestra 3a-61).

Respecto a su composición granulométrica, son muestras arenosas cuyo valor de fondo es del 50 % en esta fracción. Las fracciones limo y arena presentan un valor de fondo de 33 y 15 % respectivamente con valores máximos del 66 % (muestra 4-128) y 67 % (muestra 4-90) respectivamente.

Todas las variables se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 16. Limos rojos y costras

Al igual que otros grupos, el contenido de materia orgánica es escaso con un intervalo de (0.72-1.86)% y un nivel de fondo de 1.15%.

Se trata de un grupo con un porcentaje en  $\text{CaCO}_3$  similar al cuantificado en otros grupos. Su valor de fondo se sitúa en 41 %, presenta un máximo de 53 % (muestra 3b-3) y un valor mínimo de 25 % (muestra 3a-31).

Con respecto a su granulometría, predomina el limo seguido de la arena. El valor de fondo de la arcilla en este grupo es del 20 %, mientras que el limo tiene un valor de fondo de 44 % y arena del 34 %.

Tienen una conductividad eléctrica moderada, destacando la muestra 3b-21 con 14 dS/m.

Todas las variables se ajustan a una distribución normal.

## TRATAMIENTO GLOBAL DE LOS VALORES DE FONDO

Con respecto a la comparación entre los valores de fondo de las características generales entre los distintos grupos, podemos observar y sacar diversas conclusiones.

El grupo con el valor de fondo de materia orgánica más alto es el GL7 (rocas carbonatadas consolidadas), seguido muy de cerca del GL8 (coluvial). El de menor valor será el GL4 (arcillas rojas y margas rojas), GL5 (conglomerados calcáricos) y GL10 (margas de mioceno). Según otros estudios realizados en las zonas de Murcia en las que hemos subdividido la Región (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007). En la zona 1, Altiplano, el nivel de fondo es de

1.15 % con un máximo de 16%; en la zona 2, Noroeste (el más alto), el nivel de fondo es de 1.98% con un máximo de 17%. La zona 3, Murcia-Campo de Cartagena, el nivel de fondo es de 1.20 % con un máximo de 5%, y en el suroeste, zona 4, el nivel de fondo es de 1.33%, con un máximo de 9%.

Respecto a los suelos de Europa, con un nivel de fondo de 3.01%, los contenidos de materia orgánica en suelos de la Región de Murcia son muy inferiores.

Existe una clara diferencia entre el grupo mas (GL2, aluvial, 51.9%) y menos carbonatado (GL14, metamórficas, 19.8%).

Respecto a la fracción granulométrica, el GL9, cuaternario indiferenciado, será el más arcilloso, el GL10, margas de mioceno, el que tenga la mayor fracción limosa y el GL14 el más arenoso. Por el contrario, GL14 tendrá la menor fracción arcilla y limo, y el GL4 la menor fracción arena

**Tabla 5.1.10:** Valores de fondo de las características generales por grupo litológico

	MO (%)	CaCO <sub>3</sub>	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	C.E	Arcilla	Limo	Arena
GL2	1.12	51.9	8.2	7.5	0.69	21.7	40.0	38.2
GL4	0.61	43.9	8.2	7.4	0.99	22.9	46.7	29.2
GL5	0.66	46.9	8.1	7.4	0.58	19.4	35.8	43.9
GL7	2.09	50.6	8.1	7.5	0.71	20.3	41.7	40.1
GL8	1.89	39.5	8.1	7.4	0.58	19.5	37.6	46.8
GL9	1.50	43.5	8.1	7.4	1.69	23.4	45.5	29.8
GL10	0.76	41.9	8.1	7.3	0.81	14.4	54.0	44.2
GL14	1.29	19.8	8.2	7.6	1.41	14.0	33.3	50.1
GL16	1.31	40.9	8.1	7.4	1.10	19.5	42.2	39.1

## 5.2 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS

Se ha determinado la composición mineralógica de las 108 muestras seleccionadas (Tabla 5.2.1).



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 5.2.1:** Características mineralógicas por grupo litológico (%)

GRUPO 2: ALUVIAL									
	Filo 14	Filo 10	Filo 7	Feldespatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Yeso	Hematites
1-32	n.d	<5	n.d	8	20	52	18	n.d	n.d
1-40	n.d	<5	n.d	6	30	48	17	n.d	n.d
1-54	n.d	<5	n.d	14	32	39	16	n.d	n.d
1-69	n.d	<5	n.d	9	25	46	15	n.d	n.d
1-73	<5	8	n.d	<5	16	58	10	n.d	<5
1-85	<5	9	n.d	<5	20	57	6	n.d	<5
2-32	<5	13	n.d	<5	10	67	6	n.d	<5
2-44	6	8	n.d	<5	11	51	20	n.d	<5
2-92	<5	<5	n.d	5	10	60	22	n.d	<5
2-108	<5	<5	n.d	<5	8	65	18	n.d	<5
2-124	<5	7	n.d	<5	22	42	19	<5	n.d
2-153	<5	5	n.d	<5	12	65	10	n.d	<5
GRUPO 4: ARCILLAS ROJAS Y MARGAS ROJAS									
1-41	<5	<5	n.d	6	32	42	17	n.d	n.d
2-50	<5	7	n.d	<5	12	71	<5	n.d	<5
2-56	<5	7	n.d	<5	15	70	<5	n.d	<5
2-76	<5	8	n.d	<5	15	39	11	20	<5
2-79	<5	6	n.d	<5	12	44	10	25	<5
2-118	<5	<5	n.d	<5	12	67	10	2	<5
2-157	<5	<5	n.d	<5	12	24	30	26	<5
4-23	<5	<5	n.d	<5	11	67	5	5	n.d
4-32	<5	6	n.d	<5	8	71	<5	8	<5
4-42	<5	7	n.d	8	23	55	<5	5	n.d
4-51	<5	11	n.d	6	26	54	<5	n.d	n.d
4-96	<5	19	n.d	<5	31	44	<5	n.d	<5
GRUPO 5: ROCAS CARBONATAS CONSOLIDADAS									
	Filo 14	Filo 10	Filo 7	Feldespatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Yeso	Hematites
1-29	n.d	<5	n.d	12	31	40	15	n.d	<5
1-37	n.d	<5	n.d	10	33	38	17	n.d	<5
1-44	n.d	<5	n.d	<5	29	64	<5	n.d	<5
1-55	n.d	<5	n.d	10	25	28	37	n.d	n.d
1-56	<5	<5	n.d	19	37	15	26	n.d	<5
2-35	<5	37	n.d	n.d	21	40	<5	n.d	n.d
2-37	<5	25	n.d	n.d	18	55	<5	n.d	n.d
2-117	<5	5	n.d	<5	8	58	20	5	<5
2-145	<5	9	n.d	<5	11	63	11	n.d	<5
2-155	<5	5	n.d	<5	12	58	22	n.d	<5
4-26	n.d	7	<5	<5	<5	86	n.d	n.d	n.d
4-110	n.d	12	<5	<5	8	57	17	n.d	n.d

n.d: no detectado

<5: detectado en trazas (1-4%)

Tabla 5.2.1 (continuación): Características mineralógicas por grupo litológico (%)

GRUPO 7: ROCAS CARBONATADAS CONSOLIDADAS									
	Filo 14	Filo 10	Filo 7	Feldespatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Yeso	Hematites
1-23	<5	27	n.d	31	21	15	5	n.d	n.d
1-31	<5	25	n.d	26	22	26	<5	n.d	n.d
1-45	n.d	<5	n.d	<5	25	45	24	n.d	n.d
1-51	n.d	<5	n.d	16	25	50	7	n.d	<5
2-26	<5	23	n.d	<5	17	50	6	n.d	n.d
2-28	<5	11	n.d	<5	9	75	<5	n.d	<5
2-45	<5	14	n.d	<5	13	61	6	n.d	<5
2-48	<5	5	n.d	<5	13	76	<5	n.d	<5
2-88	<5	30	n.d	<5	16	15	31	n.d	<5
2-103	<5	7	n.d	5	26	51	8	n.d	<5
2-127	<5	20	n.d	<5	26	30	17	n.d	<5
2-163	<5	8	n.d	<5	24	62	<5	n.d	<5
GRUPO 8: COLUVIAL									
1-16	<5	25	n.d	18	15	7	34	n.d	<5
1-30	<5	31	n.d	12	18	17	20	n.d	<5
1-46	n.d	<5	n.d	9	39	41	9	n.d	<5
1-71	<5	5	n.d	<5	10	62	17	n.d	<5
1-78	<5	6	n.d	<5	12	69	10	n.d	<5
2-34	<5	20	n.d	<5	11	32	34	n.d	<5
2-63	<5	6	n.d	<5	14	67	10	n.d	<5
2-90	<5	9	n.d	8	38	32	8	n.d	<5
2-129	<5	6	n.d	2	15	55	20	n.d	<5
2-149	<5	6	n.d	21	15	54	<5	n.d	<5
4-80	5	35	n.d	<5	26	30	<5	n.d	<5
4-95	10	22	n.d	5	31	30	<5	n.d	<5
GRUPO 9: CUATERNARIO INDIFERENCIADO									
1-3	n.d	<5	n.d	9	34	54	<5	0	n.d
1-12	n.d	<5	n.d	6	23	52	<5	13	n.d
2-31	<5	5	n.d	<5	3	86	<5	n.d	<5
2-54	<5	6	n.d	<5	15	71	<5	n.d	<5
2-71	<5	6	n.d	<5	12	69	10	n.d	<5
2-106	<5	5	n.d	<5	14	66	10	n.d	<5
3a-24	<5	<5	n.d	5	11	74	<5	n.d	<5
3a-34	n.d	<5	n.d	<5	12	76	<5	n.d	n.d
3b-26	<5	18	n.d	<5	11	45	25	n.d	n.d
3b-35	<5	20	n.d	<5	12	50	16	n.d	n.d
4-97	<5	8	n.d	<5	18	31	31	<5	<5
4-119	<5	25	n.d	<5	15	45	8	n.d	<5

n.d: no detectado

<5: detectado en trazas (1-4%)

Tabla 5.2.1 (continuación): Características mineralógicas por grupo litológico (%)

GRUPO 10: MARGAS DE MIOCENO										
	Filo 14	Filo 10	Filo7	Feldespatos	Anfiboles	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Yeso	Hematites
1-14	<5	12	n.d	10	n.d	18	53	6	n.d	n.d
1-38	<5	<5	n.d	42	n.d	48	<5	<5	n.d	<5
1-49	n.d	<5	n.d	9	n.d	28	46	16	n.d	n.d
1-64	n.d	<5	n.d	9	n.d	23	9	58	n.d	n.d
2-53	<5	5	n.d	5	n.d	14	56	18	n.d	<5
2-58	<5	10	n.d	<5	n.d	12	71	<5	n.d	<5
2-66	<5	<5	n.d	<5	n.d	8	81	<5	n.d	<5
2-95	<5	16	n.d	<5	n.d	14	60	7	n.d	<5
2-113	<5	14	n.d	7	n.d	9	60	8	n.d	<5
2-156	<5	10	n.d	7	n.d	12	68	<5	n.d	<5
4-66	n.d	20	n.d	n.d	n.d	18	53	9	n.d	n.d
4-79	<5	34	n.d	5	n.d	19	34	<5	<5	<5
GRUPO 14: METAMÓRFICAS										
3a-38	<5	6	2	14	n.d	27	45	<5	n.d	<5
3a-53	<5	<5	<5	8	n.d	16	62	<5	n.d	<5
3a-60	n.d	5	<5	9	n.d	8	69	<5	n.d	<5
3a-61	<5	15	n.d	25	n.d	28	25	<5	n.d	<5
4-71	8	30	n.d	5	n.d	9	45	<5	n.d	n.d
4-81	<5	56	n.d	9	n.d	28	<5	<5	n.d	n.d
4-84	<5	46	n.d	<5	n.d	23	18	6	n.d	n.d
4-85	<5	46	n.d	<5	n.d	25	12	13	n.d	n.d
4-87	<5	54	n.d	<5	n.d	28	6	7	n.d	n.d
4-90	5	59	n.d	<5	n.d	32	<5	<5	n.d	n.d
4-94	<5	59	n.d	<5	n.d	31	<5	<5	n.d	<5
4-128	6	40	n.d	<5	n.d	21	25	<5	n.d	<5
GRUPO 16: LIMOS ROJOS Y COSTRAS										
3a-4	n.d	<5	<5	<5	n.d	34	47	10	n.d	n.d
3a-5	n.d	<5	<5	<5	n.d	33	61	7	n.d	n.d
3a-31	n.d	<5	<5	12	n.d	37	42	<5	n.d	<5
3b-3	<5	13	n.d	5	<5	30	47	n.d	<5	n.d
3b-13	n.d	<5	<5	<5	10	31	51	8	n.d	n.d
3b-14	n.d	l.c	<5	<5	11	34	43	9	<5	n.d
3b-18	<5	<5	n.d	<5	7	31	50	7	n.d	n.d
3b-19	<5	n.d	<5	<5	7	30	54	7	<5	n.d
3b-20	n.d	<5	n.d	<5	3	32	54	9	n.d	n.d
3b-21	n.d	<5	<5	<5	8	33	53	5	<5	n.d
3b-22	n.d	<5	<5	<5	5	34	54	9	n.d	n.d
3b-23	n.d	<5	<5	<5	8	31	53	5	<5	n.d

n.d: no detectado      <5: detectado en trazas (1-4%)

## Grupo 2. Aluvial

Es un grupo donde, por lo general, la calcita es el mineral mayoritario (42-65) %, al que le acompañan el cuarzo y la dolomita que también tendrán un peso importante. En cuanto los filosilicatos a 14 Å no se detectan en la mayor

parte de la zona 1 mientras que en la zona 2 se encuentra a nivel de trazas. Los feldespatos son poco abundantes en la zona 1 y no se detectan en la zona 2. Destaca la muestra 1-54, con un 14 % de feldespato y 32 % de cuarzo, siendo ésta la muestra con menor porcentaje de calcita. Ninguna de ellas presenta yeso en su composición a excepción de la muestra 2-124 con un 4 %.

### Grupo 4. Arcillas y margas rojas

Se trata de un grupo con una composición mineralógica en la que destaca la calcita. Sus valores máximos y mínimos van desde un 71 % (muestra 2-50) hasta un 24 % (muestra 2-157). Además, esta última se caracteriza por un elevado contenido en dolomita (30 %).

Una característica importante es que en gran parte de las muestras aparece el yeso como uno de los minerales característicos, debido a que parte de las muestras seleccionadas, se corresponden con margas yesíferas del trias. Las que no contienen yeso se les puede considerar como arcillas rojas.

Destacar también que, aunque no son valores excesivamente altos, aparecen filosilicatos, tanto a 10 Å como a 14 Å y en menor proporción hay trazas de hematites.

### Grupo 5. Conglomerados calcáricos

Respecto a la composición mineralógica, cabe destacar que es un grupo donde, en general, la calcita es el mineral mayoritario. Es interesante también comentar que dos muestras (muestras 2-35 y 2-37) tienen un alto contenido en filosilicatos a 10 Å y otras dos (muestras 1-55 y 1-56), en dolomita. En algunas muestras podemos encontrar trazas de hematites.

### Grupo 7. Rocas carbonatadas consolidadas

Respecto a la composición mineralógica, como característica principal tenemos un alto contenido en calcita, seguida de cuarzo y filos a 10 Å. Además, las muestras 1-45 y 8-88 presentan más de un 20 % de dolomita, mineral que se encuentra más escaso o a nivel de traza en el resto.

Por otro lado, las muestras 1-23, 1-31 y 1-51 se caracterizan por presentar los valores más elevados de feldespatos de todo el grupo. La primera

de ellas a su vez es la que menos calcita tiene en su composición total (15 %), en un suelo cuya roca madre es una biocalcarenita.

### **Grupo 8. Coluvial**

Se observa como a excepción de las muestras 1-16 y 1-30, el resto presentan una composición caracterizada por un elevado contenido de calcita, aunque en buena parte de las muestras también es abundante la dolomita.

Estas dos muestras presentan un contenido importante en filosilicatos a 10 Å y también elevado porcentaje de feldespatos, al igual que las muestras 2-34, 4-80 y 4-95. Respecto al cuarzo, las muestras 1-46 y 2-90 tienen los valores más elevados de todo el grupo.

### **Grupo 9. Cuaternario indiferenciado**

Se observa como la calcita es el mineral mayoritario del grupo, con porcentajes que van desde el 31 hasta el 86 %. También es de destacar el elevado porcentaje de filosilicatos a 10 Å en tres de las muestras (muestras 3b-26, 3b-35 y 4-119) y de dolomita en la 3b-39, 3b-35 y 4-97.

También destacar como la muestra 1-12 posee un 13 % de yeso, y que junto con la muestra 4-97, son las dos únicas que poseen este mineral en su composición.

### **Grupo 10. Margas del mioceno**

El mineral más abundante es la calcita, exceptuando dos muestras, 1-38 y 1-64. La 1-38 presenta un 3% de este mineral, un 48 % de cuarzo y un 42 % de feldespatos, ya que está muy influenciada por materiales circundantes de arenas amarillas muy silicatadas.

En cuanto a la muestra 1-64, con un 9 % de calcita, 23 % de cuarzo y 58 % de dolomita, es debido a que existen zonas de influencia dolomítica en el punto de muestreo.

Las muestras de la zona 4 presentan una aportación importante, entre el 20 y 34 %, de filosilicatos a 10 Å.

### Grupo 14. Metamórficas

Los resultados del análisis mineralógico muestran que el grupo se caracteriza por el alto porcentaje en filosilicatos a 10 Å, sobre todo en las muestras recogidas en la zona 4. Éstas últimas, además, tienen un menor contenido en calcita que el resto de grupos litológicos.

Como casos particulares son de destacar las muestras 3<sup>a</sup>-61, con un 25 % en feldespatos, y la 4-85 con un 13 % de dolomita.

Respecto a la presencia de cuarzo, se presenta en un intervalo que comprende desde el 8 % hasta un 32 %.

### Grupo 16. Limos rojos y costras

Se trata de un grupo donde se puede observar que el mineral mayoritario es la calcita, seguida del cuarzo. Además, se ha observado la presencia de dolomita, con valores del 9 % en las muestras 3b-14 y 3b-22, y un pequeño porcentaje de filosilicatos a 10 Å. La muestra 3b-3, es la que presenta el máximo para estos minerales, con un porcentaje del 13 %.

## NIVELES DE FONDO POR GRUPO LITOLÓGICO

Tabla 5.2.2: Niveles de fondo de las mineralogía por grupos litológicos

GL	Filo 14	Filo 10	Filo 7	Feldespatos	Anfíboles	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Yeso	Hematites
GL2	<5	5	n.c	<5	n.c	18	55	17	n.c	<5
GL4	<5	7	n.c	<5	n.c	14	55	<5	4	<5
GL5	<5	<5	n.c	<5	n.c	20	56	16	n.c	<5
GL7	<5	13	n.c	<5	n.c	22	50	6	n.c	<5
GL8	<5	8	n.c	<5	n.c	15	37	10	n.c	<5
GL9	<5	6	n.c	<5	n.c	13	60	6	n.c	<5
GL10	<5	10	n.c	6	n.c	16	55	7	n.c	<5
GL14	<5	43	n.c	5	n.c	26	22	<5	n.c	<5
GL16	n.c	<5	<5	<5	5	32	51	7	n.c	n.c

En la tabla 5.2.2 podemos encontrar los valores de fondo de las mineralogías por grupos litológicos.

Para los feldespatos, solo el GL16 (limos rojos y costras) presenta un valor de fondo que supera el límite de cuantificación.

Respecto a la calcita, el máximo se encuentra en el GL9 (cuaternario indiferenciado) y el mínimo en el GL14, metamórficas (debido al poco carbonato y CaO presente en las rocas metamórficas).

Resulta interesante destacar como el GL14 presenta una mediana de 43%, seguido muy de lejos por el GL10 (margas de mioceno) con un 10%.

El GL5 (conglomerados calcáricos) presenta el máximo en dolomita con un 16% y los mínimos, por debajo del 5%, corresponden a GL4 (arcillas rojas y margas rojas) y GL7 (rocas carbonatadas consolidadas).

Respecto al cuarzo, el GL16 será el que mayor porcentaje presente en este mineral.

### 5.3 ELEMENTOS MAYORITARIOS

Se ha determinado la composición mineralógica de las 108 muestras seleccionadas (Tabla 5.3.1).

Tabla 5.3.1: Estadística descriptiva univariante por grupos litológicos (%)

GRUPO 2: ALUVIAL										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.05	0.09	0.28	0.00	0.00	0.14	0.15	0.28	0.28
MgO	2.09	1.89	0.73	3.58	1.21	1.53	2.73	2.96	3.58	3.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	7.16	1.42	9.87	5.08	6.60	8.60	9.57	9.87	9.87
SiO <sub>2</sub>	30.43	31.29	4.45	38.40	16.94	26.87	32.39	34.84	38.40	38.40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.13	0.07	0.37	0.10	0.12	0.16	0.18	0.37	0.37
SO <sub>3</sub>	0.21	0.13	0.29	1.08	0.00	0.11	1.08	0.33	1.08	1.08
K <sub>2</sub> O	1.76	1.58	0.56	2.98	1.21	1.28	2.03	2.59	2.98	2.98
CaO	34.10	33.38	3.95	40.63	28.20	30.90	36.96	46.90	47.20	47.20
TiO <sub>2</sub>	0.44	0.45	0.08	0.57	0.29	0.38	0.48	0.56	0.57	0.57
MnO	0.02	0.00	0.01	0.06	0.00	0.00	0.05	0.05	0.06	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26	3.22	0.78	4.74	2.04	2.75	3.74	4.38	4.74	4.74
GRUPO 4: ARCILLAS ROJAS Y MARGAS ROJAS										
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.18	0.14	0.47	0.00	0.09	0.28	0.32	0.47	0.47
MgO	2.86	2.07	2.00	7.74	1.24	1.78	2.72	6.28	7.74	7.74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.26	8.11	1.93	11.46	4.60	7.15	9.93	10.48	11.46	11.46
SiO <sub>2</sub>	24.22	22.08	9.20	39.28	13.72	14.52	33.30	37.82	39.28	39.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.12	0.07	0.19	0.00	0.01	0.14	0.18	0.19	0.19
SO <sub>3</sub>	5.96	0.16	10.56	27.99	0.00	0.00	13.63	23.51	27.99	27.99
K <sub>2</sub> O	1.64	1.61	0.53	2.87	0.89	1.22	1.91	2.15	2.87	2.87
CaO	32.72	31.40	6.80	47.99	20.91	29.17	36.62	45.44	47.99	47.99
TiO <sub>2</sub>	0.49	0.49	0.18	0.88	0.18	0.39	0.60	0.68	0.88	0.88
MnO	0.01	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.57	3.39	1.33	6.84	1.73	0.39	2.21	4.64	6.84	6.84
GRUPO 5: CONGLOMERADOS CALCÁRICOS										
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.06	0.08	0.22	0.00	0.00	0.16	0.20	0.22	0.22
MgO	1.98	1.68	0.91	3.32	0.70	1.29	2.81	3.28	3.32	3.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.90	6.09	1.73	9.78	5.07	5.47	9.08	9.53	9.78	9.78
SiO <sub>2</sub>	26.59	26.37	9.93	44.29	15.98	17.62	30.89	43.80	44.29	44.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.11	0.15	0.58	0.00	0.02	0.14	0.19	0.58	0.58
SO <sub>3</sub>	0.28	0.19	0.36	1.36	0.00	0.11	0.30	0.44	1.36	1.36
K <sub>2</sub> O	1.51	1.26	0.59	2.51	0.83	1.04	2.17	2.41	2.51	2.51
CaO	35.71	39.66	9.09	51.85	20.54	30.41	40.88	51.85	54.74	54.74
TiO <sub>2</sub>	0.42	0.40	0.09	0.57	0.28	0.35	0.52	0.53	0.57	0.57
MnO	0.02	0.01	0.02	0.06	0.00	0.00	0.04	0.05	0.06	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90	2.80	0.63	3.74	2.04	2.41	3.66	3.71	3.74	3.74



Tabla 5.3.1 (continuación): Estadística descriptiva univariante por grupos litológicos (%)

GRUPO 7: ROCAS CARBONATADAS CONSOLIDADAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.10	0.09	0.36	0.00	0.08	0.10	0.19	0.36	0.36
MgO	3.52	3.12	2.90	12.07	1.98	2.27	5.60	3.52	10.07	10.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.55	6.78	3.35	16.12	4.20	5.29	8.36	11.38	16.12	16.12
SiO <sub>2</sub>	29.06	28.18	11.16	45.21	14.13	18.88	41.22	45.21	54.42	54.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.12	0.09	0.37	0.00	0.10	0.17	0.19	0.37	0.37
SO <sub>3</sub>	0.15	0.15	0.06	0.27	0.00	0.12	0.18	0.20	0.27	0.27
K <sub>2</sub> O	1.61	1.65	0.74	3.03	0.74	0.93	2.27	2.28	3.03	3.03
CaO	33.13	34.27	11.05	49.38	10.83	25.70	41.22	48.32	54.38	54.38
TiO <sub>2</sub>	0.42	0.41	0.16	0.84	0.23	0.31	0.49	0.52	0.84	0.84
MnO	0.06	0.05	0.06	0.16	0.00	0.00	0.13	0.15	0.16	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	2.86	1.44	6.66	1.29	2.29	0.13	4.62	6.66	6.66
GRUPO 8: COLUVIAL										
Na <sub>2</sub> O	0.36	0.12	0.11	0.42	0.00	0.09	0.16	0.24	0.42	0.42
MgO	2.04	2.01	0.67	2.98	1.15	1.39	2.72	2.81	2.98	2.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.96	7.60	1.92	12.77	6.47	7.82	9.86	10.76	13.77	13.77
SiO <sub>2</sub>	32.71	35.10	6.29	40.38	19.56	27.72	37.56	40.38	41.09	41.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.16	0.02	0.18	0.11	0.14	0.168	0.18	0.18	0.18
SO <sub>3</sub>	0.25	0.16	0.33	1.28	0.00	0.13	0.22	0.24	1.28	1.28
K <sub>2</sub> O	1.99	1.86	0.36	2.77	1.55	1.75	2.24	2.47	2.77	2.77
CaO	32.07	32.82	5.00	38.44	21.96	29.07	36.47	38.30	38.44	38.44
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.55	0.08	0.67	0.34	0.49	0.60	0.60	0.67	0.67
MnO	0.02	0.00	0.03	0.08	0.00	0.00	0.04	0.06	0.08	0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	3.65	0.84	5.35	1.87	3.09	3.96	4.14	5.35	5.35
GRUPO 9: CUATERNARIO INDIFERENCIADO										
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.17	0.14	0.46	0.00	0.13	0.28	0.37	0.46	0.46
MgO	2.40	2.32	0.67	3.46	0.88	2.12	2.92	3.05	3.46	3.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.32	8.72	2.40	11.17	2.74	6.51	10.21	10.28	10.38	10.38
SiO <sub>2</sub>	27.34	28.65	7.45	37.20	10.64	21.63	32.28	36.26	37.2	37.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.17	0.14	0.53	0.00	0.12	0.23	0.25	0.53	0.53
SO <sub>3</sub>	0.54	0.24	1.20	4.33	0.00	0.04	0.35	0.44	4.33	4.33
K <sub>2</sub> O	1.88	2.01	0.61	2.57	0.39	1.58	2.35	2.41	2.57	2.57
CaO	35.62	34.03	6.52	50.30	29.16	30.55	40.64	40.95	61.30	61.30
TiO <sub>2</sub>	0.50	0.51	0.14	0.82	0.23	0.42	0.52	0.56	0.82	0.82
MnO	0.19	0.17	0.14	0.46	0.00	0.13	0.28	0.37	0.46	0.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.40	2.32	0.67	3.46	0.88	2.12	2.92	3.05	3.46	3.46

Tabla 5.3.1 (continuación): Estadística descriptiva univariante por grupos litológicos (%)

GRUPO 10: MARGAS DE MIOCENO										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
Na <sub>2</sub> O	0.21	0.14	0.20	0.58	0.00	0.09	0.36	0.56	0.58	0.58
MgO	2.29	2.14	1.21	5.75	1.10	1.57	2.53	2.66	5.75	5.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.12	7.65	2.84	12.57	4.69	6.25	9.80	11.74	15.21	15.21
SiO <sub>2</sub>	32.29	29.91	12.27	67.00	21.39	24.69	36.52	57.86	79.00	79.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.12	0.07	0.23	0.00	0.09	0.17	0.17	0.23	0.23
SO <sub>3</sub>	0.20	0.13	0.20	0.74	0.00	0.11	0.27	0.37	0.74	0.74
K <sub>2</sub> O	1.82	1.46	0.67	3.04	1.36	1.38	2.40	3.02	3.04	3.04
CaO	32.05	32.13	8.83	40.61	10.00	29.04	39.34	43.37	44.61	44.61
TiO <sub>2</sub>	0.50	0.45	0.17	0.76	0.29	0.36	0.70	0.73	0.76	0.76
MnO	0.01	0.00	0.03	0.11	0.00	0.00	0.02	0.02	0.11	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.36	3.14	1.63	6.31	1.39	2.00	4.53	6.06	6.31	6.31
GRUPO 14: METAMÓRFICAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
Na <sub>2</sub> O	0.80	0.89	0.31	1.35	0.25	0.50	0.97	1.10	1.35	1.35
MgO	1.95	1.80	0.50	2.79	1.32	1.53	2.44	2.55	2.79	2.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.80	16.03	5.14	17.69	0.32	11.82	16.94	17.10	17.69	17.69
SiO <sub>2</sub>	45.49	48.53	9.20	59.00	27.12	39.97	51.12	54.50	59.00	59.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.15	0.05	0.25	0.11	0.12	0.21	0.23	0.25	0.25
SO <sub>3</sub>	0.13	0.14	0.07	0.25	0.00	0.10	0.18	0.21	0.25	0.25
K <sub>2</sub> O	2.59	3.02	0.75	3.34	1.39	1.87	3.17	3.34	3.34	3.34
CaO	16.06	12.34	11.68	40.35	3.39	9.06	19.12	37.50	40.35	40.35
TiO <sub>2</sub>	0.65	0.68	0.20	0.99	0.33	0.45	0.82	0.83	0.99	0.99
MnO										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.81	5.20	2.33	6.07	0.19	1.07	5.53	5.84	6.07	6.07
GRUPO 16: LIMOS ROJOS Y COSTRAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.21	0.05	0.33	0.15	0.18	0.25	0.25	0.33	0.33
MgO	1.25	1.23	0.15	1.55	1.02	1.15	1.36	1.44	1.55	1.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.60	1.21	3.74	11.59	1.09	1.16	7.32	7.58	11.59	11.59
SiO <sub>2</sub>	40.37	42.51	5.59	45.02	26.49	34.51	43.57	45.02	46.49	46.49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.00	0.10	0.28	0.00	0.00	0.17	0.23	0.28	0.28
SO <sub>3</sub>	0.24	0.16	0.28	1.12	0.09	0.14	0.19	0.20	1.12	1.12
K <sub>2</sub> O	2.39	2.80	0.71	3.05	1.23	1.62	2.94	3.01	3.05	3.05
CaO	26.24	22.07	7.00	37.50	19.62	21.34	35.14	34.78	37.50	37.50
TiO <sub>2</sub>	0.55	0.58	0.10	0.68	0.39	0.47	0.63	0.66	0.68	0.68
MnO										
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.85	4.08	0.74	4.66	2.60	3.01	4.39	4.51	4.66	4.66

## Grupo 2. Aluvial

Con respecto a los elementos mayoritarios, existe una alta presencia tanto de sílice como de calcio en comparación con los restantes elementos. Entre los dos, se supera más del 60 % del total, seguido del aluminio, con

valores cercanos al 7 %. Con respecto a los valores máximos y mínimos, el Ca presenta un intervalo comprendido entre 29 y 40 % (muestras 1-32 y 1-54, respectivamente) mientras que el silicio de 17 y 38 % (muestras 1-54 y 2-153). Estos valores hacen que las desviaciones estándar no sean demasiado grandes puesto que sus fondos no difieren excesivamente de sus máximos y mínimos. Destaca la poca concentración presencia de sodio y titanio en la composición global de las muestras.

Con respecto a la distribución de las variables, y según la prueba de normalidad de Anderson Darling, presentan una distribución normal todos los elementos mayoritarios, a excepción del azufre, que sigue una distribución lognormal.

#### **Grupo 4: Arcillas rojas y margas rojas**

Los elementos que presentan, de nuevo, un mayor peso en la composición global, son calcio y silicio. El primero de ellos tiene su máximo en la muestra 2-118 (45 %) y su mínimo en la 2-76 (21 %). En cualquier caso, no son valores demasiado dispares si los comparamos con el fondo del grupo (31 %). El silicio, por otra parte, posee un máximo de casi 40 % en la muestra 4-51 y el mínimo de 14 % en la 2-157.

Con respecto al azufre, existen 3 casos con porcentajes elevados que corresponden a las muestras: 2-79 (28 %), 2-157 (24 %) y 2-76 (18 %). Son valores altos en comparación el resto de las muestras del grupo y por supuesto con el fondo del mismo (0.16 %).

A excepción del aluminio, cuyo valor de fondo es del 8 %, el resto de elementos no presentan valores significativamente altos.

Todos los elementos mayoritarios, excepto el manganeso se ajustan a una distribución normal o lognormal. Concretamente, todos siguen una distribución normal y el azufre lognormal.

#### **Grupo 5. Conglomerados calcáricos**

El valor de fondo del CaO (40 %) es más elevado que el de SiO<sub>2</sub> (27 %). El primero de ellos presenta un máximo de 52 % (muestra 4-26) mientras que el segundo de 44 % (muestra 1-56).

El resto de los elementos, salvo el aluminio, tienen participación escasa en la composición de las muestras de este grupo litológico.

Todos los elementos se ajustan a una distribución normal aplicando el test de Anderson-Darling.

### **Grupo 7. Rocas carbonatadas consolidadas**

Existe bastante similitud entre los valores de fondo de CaO (34 %) y SiO<sub>2</sub> (28 %), de igual modo que ocurre con sus máximos. Con respecto a estos últimos sus valores corresponden a 49 % en la muestra 2-28 y 45 % en la 1-23).

La muestra 2-88 presenta un valor alto de aluminio (16 %) respecto al fondo de este elemento que no llega al 7 %, lo que concuerda con el elevado contenido en filosilicatos.

Los restantes elementos del grupo poseen porcentajes relativamente bajos.

En el estudio de la distribución de las variables, todas ellas se ajustan a una distribución normal.

### **Grupo 8. Coluvial**

Los valores de fondo del silicio y calcio son muy similares, aunque ligeramente superior el primero de ellos (35 frente a 32 %). El máximo para el primero de ellos es de 41 % (muestra 2-90), mientras para el calcio es de 38 % (muestra 1-16). Es interesante destacar la baja desviación estándar de ambos elementos (5 y 6 % respectivamente), fruto de la escasa diferencia entre los valores más extremos.

Los demás elementos presentan porcentajes relativamente bajos, a excepción de la muestra 2-90 que presenta un 14 % de aluminio y cuyo valor de fondo para este elemento es de 8 %.

Todos los elementos mayoritarios, a excepción del azufre que lo hará en una distribución lognormal, se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 9. Cuaternario indiferenciado

Los niveles de fondo para CaO y SiO<sub>2</sub> son similares (34 y 29 %), no tanto así sus valores máximos y mínimos. El primero de ellos presenta un máximo de 50 % en la muestra 2-31 y un mínimo de 29 % en la 2-106. Por otro lado, el SiO<sub>2</sub>, tiene un máximo de 37 % y un mínimo de 10 % en las muestras 4-97 y 2-31, respectivamente.

Salvo el aluminio, que presenta un valor de fondo de 9 %, el resto de los elementos mayoritarios tienen una participación escasa en la composición de las muestras. Quizás sería reseñable solo tres máximos para Mg (3 %), S (4 %) y Fe (7 %), correspondientes a las muestras 1-12 (para los dos primeros) y 2-54 respectivamente.

En cuanto al tipo de distribución, todas las variables siguen una distribución normal, a excepción del azufre que sigue una lognormal y el manganeso, que no se ajusta a ninguna de las dos.

### Grupo 10. Margas del mioceno

Es un grupo donde el CaO prevalece sobre el SiO<sub>2</sub> en algunas de las muestras. El máximo del primero (41 %, muestra 2-156) es inferior al del Si (67 %, muestra 1-38), pero su valor de fondo es ligeramente superior (32 % frente al 30 %).

La muestra 2-95 presenta un 14 % de aluminio, valor considerablemente más elevado que su fondo (8 %).

Respecto a los demás elementos, salvo hierro y magnesio, que podrían tener una contribución algo más destacada, el resto tiene un papel testimonial en la composición de las muestras.

Todos los elementos mayoritarios en este grupo se ajustan a una distribución normal ( $p > 0.05$ ).

### Grupo 14. Metamórficas

Es un grupo donde existe predominio de SiO<sub>2</sub> frente a CaO. Prueba de ello es que los valores de fondo son 49 % frente al 14 % respectivamente. Sólo una presenta un 44 % de Ca (muestra 4-71).

Tras el silicio, el segundo elemento en abundancia es el aluminio, cuyo valor de fondo es del 16 % y su máximo corresponde a la muestra 4-128 con un 18 %.

Los restantes elementos tienen una contribución bastante pobre en la composición total.

Todos los elementos mayoritarios en este grupo se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 16. Limos rojos y costras

Predomina el Si frente al Ca. El primero de ellos presenta un valor de fondo de 32 % mientras que el segundo de 21 %. Sus máximos también mostraran esta tendencia: el Si de 47 % (muestra 3b-3) y el Ca de 38 % (muestra 3a-4).

El resto de elementos contribuye en muy bajo porcentaje salvo el Al que presenta un máximo de 11.59% (3b-3), aunque su valor de fondo sea cercano al 1%.

Todos los elementos siguen una distribución normal a excepción del azufre, que es lognormal y el aluminio, que no se ajusta a ninguna de las dos.

## VALORES DE FONDO POR GRUPO LITOLÓGICO

Tabla 5.3.2: Niveles de fondo de los elementos mayoritarios por grupos litológicos

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>GL2</b>	0.05	1.89	7.16	27.79	0.13	0.03	1.59	33.38	0.45	0.00	3.22
<b>GL4</b>	0.18	2.07	8.11	22.08	0.12	0.16	1.61	31.40	0.49	0.00	3.39
<b>GL5</b>	0.06	1.68	6.09	26.37	0.11	0.19	1.26	39.66	0.40	0.01	2.79
<b>GL7</b>	0.10	0.09	6.78	28.18	0.12	0.15	1.65	34.27	0.41	0.05	2.86
<b>GL8</b>	0.12	2.01	8.60	35.10	0.16	0.16	1.86	32.88	0.55	0.00	3.65
<b>GL9</b>	0.17	2.32	8.72	28.65	0.17	0.24	2.01	34.03	0.51	0.00	4.11
<b>GL10</b>	0.14	2.14	7.65	29.91	0.12	0.13	1.46	32.13	0.45	0.00	3.14
<b>GL14</b>	0.89	1.80	16.27	49.13	0.15	0.14	3.03	13.70	0.68	0.00	5.20
<b>GL16</b>	0.21	1.23	1.20	44.12	0.00	0.17	2.77	22.07	0.57	0.00	4.15

A partir de los datos de valores de fondo obtenidos en los distintos grupos litológicos (Tabla 5.3.2), observamos que el GL14 (metamórficas) presenta, con diferencia, el mayor valor para el aluminio (16%) mientras que el GL16 ronda el 1%.

Por otro lado, de nuevo el GL14 parece ser el más silicatado de todos con un valor de fondo de 49%, mientras que el mínimo pertenece al GL4 con un 22%.

Respecto al calcio, todos tienen unos valores muy similares que van desde el 31 al 39%, excepto el GL14 y GL16 (limos rojos) con un 14 y 22% respectivamente. El hierro, de nuevo, tiene su mayor contenido de fondo en el GL14.

#### 5.4. CONTENIDO TOTAL EN ELEMENTOS TRAZA

Tabla 5.4.1: Estadística descriptiva univariante por grupos litológicos (mg/kg)

GRUPO 2: ALUVIAL										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	32.61	36.04	11.59	52.62	15.85	20.07	40.79	42.02	52.62	52.62
<b>Co</b>	10.98	7.59	12.35	49.46	4.23	5.41	10.08	11.62	49.46	49.46
<b>Ni</b>	20.03	19.98	9.28	39.99	9.31	10.96	25.66	30.25	39.99	39.99
<b>Cu</b>	18.16	16.07	11.94	48.70	2.30	11.36	21.13	30.56	48.70	48.70
<b>Zn</b>	33.81	27.44	22.70	87.59	13.91	15.23	49.56	60.26	87.59	87.59
<b>As</b>	5.57	5.95	2.41	7.97	0.00	4.32	7.62	7.77	7.97	7.97
<b>Se</b>	0.28	0.26	0.12	0.48	0.11	0.20	0.39	0.43	0.48	0.48
<b>Cd</b>	0.30	0.26	0.20	0.65	0.06	0.15	0.43	0.64	0.65	0.65
<b>Sb</b>	0.90	0.95	0.98	2.91	0.00	0.20	1.46	2.52	2.91	2.91
<b>Hg</b>	0.24	0.00	0.48	1.50	0.00	0.00	0.53	0.70	1.50	1.50
<b>TI</b>	0.39	0.42	0.14	0.69	0.42	0.25	0.45	0.55	0.69	0.69
<b>Pb</b>	9.32	3.51	9.85	25.12	0.85	1.03	18.44	24.65	25.12	25.12
GRUPO 4: ARCILLAS ROJAS Y MARGAS ROJAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	46.07	42.47	17.56	88.43	28.96	31.59	50.28	69.75	88.43	88.43
<b>Co</b>	9.94	9.39	4.42	20.12	5.08	6.54	13.27	14.55	20.12	20.12
<b>Ni</b>	23.16	23.64	13.99	55.40	8.42	11.34	32.58	35.64	55.41	55.41
<b>Cu</b>	23.17	23.54	13.74	56.47	7.16	10.68	29.87	30.16	56.47	56.47
<b>Zn</b>	33.82	28.78	15.77	62.88	14.96	20.95	49.28	56.11	62.88	62.88
<b>As</b>	7.19	7.16	2.63	12.08	3.57	4.74	9.56	9.86	12.08	12.08
<b>Se</b>	0.21	0.25	0.14	0.41	0.04	0.04	0.29	0.39	0.41	0.41
<b>Cd</b>	0.22	0.15	0.18	0.55	0.00	0.07	0.39	0.46	0.55	0.55
<b>Sb</b>	1.53	1.38	0.80	2.68	0.29	0.89	2.30	2.63	2.68	2.68
<b>Hg</b>	0.47	0.04	0.92	2.60	0.00	0.00	0.38	2.20	2.60	2.60
<b>TI</b>	0.30	0.32	0.17	0.54	0.07	0.11	0.48	0.50	0.54	0.54
<b>Pb</b>	10.35	3.80	11.64	33.71	0.56	1.06	22.47	23.20	33.72	33.72

GRUPO 5: CONGLOMERADOS CALCÁRICOS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	29.82	29.89	11.76	48.58	7.71	20.21	38.94	44.57	48.58	48.58
<b>Co</b>	8.22	5.77	5.22	21.28	2.67	4.93	10.85	13.85	21.28	21.28
<b>Ni</b>	21.80	16.68	13.44	52.38	5.34	12.03	29.91	36.00	52.38	52.38
<b>Cu</b>	16.19	18.82	6.52	25.35	4.87	10.68	21.36	22.12	25.35	25.35
<b>Zn</b>	23.30	23.82	13.13	54.79	0.00	10.00	36.85	38.73	54.79	54.79
<b>As</b>	6.76	6.78	3.51	13.02	2.19	3.65	9.36	11.47	13.02	13.02
<b>Se</b>	0.23	0.21	0.11	0.40	0.04	0.15	0.33	0.35	0.40	0.40
<b>Cd</b>	0.40	0.46	0.30	0.80	0.04	0.07	0.69	0.75	0.80	0.80
<b>Sb</b>	1.44	1.30	0.95	3.00	0.25	0.50	2.39	2.57	3.00	3.00
<b>Hg</b>	0.29	0.00	0.83	2.90	0.00	0.00	0.16	0.24	2.90	2.90
<b>TI</b>	0.37	0.35	0.22	0.74	0.04	0.21	0.51	0.62	0.74	0.74
<b>Pb</b>	3.26	1.80	2.84	10.04	0.85	1.16	5.15	6.70	10.04	10.04
GRUPO 7: ROCAS CARBONATADAS CONSOLIDADAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	38.19	28.11	22.34	86.19	17.26	25.28	55.33	72.06	86.19	86.19
<b>Co</b>	9.48	7.60	6.13	22.40	3.06	5.60	11.45	20.65	22.40	22.40
<b>Ni</b>	22.37	18.97	12.79	53.24	9.21	12.79	25.44	40.50	53.24	53.24
<b>Cu</b>	24.01	19.00	14.01	58.16	12.39	12.97	33.07	39.66	58.16	58.16
<b>Zn</b>	38.46	25.84	33.02	133.14	11.22	17.81	49.78	51.21	133.14	133.14
<b>As</b>	6.88	6.03	2.34	10.85	3.76	5.52	9.30	10.63	10.85	10.85
<b>Se</b>	0.40	0.41	0.13	0.66	0.18	0.29	0.49	0.52	0.66	0.66
<b>Cd</b>	0.32	0.34	0.22	0.68	0.02	0.11	0.49	0.60	0.68	0.68
<b>Sb</b>	1.29	1.25	0.85	2.79	0.25	0.42	1.97	2.49	2.79	2.79
<b>Hg</b>	0.60	0.20	0.98	3.20	0.00	0.00	1.00	1.70	3.20	3.20
<b>TI</b>	0.41	0.43	0.22	0.73	0.15	0.19	0.63	0.73	0.73	0.73
<b>Pb</b>	8.16	5.10	9.30	31.00	0.63	1.08	13.25	19.04	31.00	31.00
GRUPO 8: COLUVIAL										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	48.08	49.16	23.02	90.29	18.61	26.78	63.04	76.20	90.29	90.29
<b>Co</b>	10.50	8.78	5.81	20.30	3.97	5.14	8.78	19.55	20.33	20.33
<b>Ni</b>	25.95	24.71	12.21	45.57	9.51	14.86	38.55	40.76	45.57	45.57
<b>Cu</b>	19.10	17.18	11.00	34.47	6.79	8.34	31.35	34.25	34.47	34.47
<b>Zn</b>	57.64	39.55	43.58	139.92	6.00	23.13	90.18	121.97	139.92	139.92
<b>As</b>	8.33	6.89	5.61	24.63	3.83	5.22	8.32	12.31	24.62	24.62
<b>Se</b>	0.32	0.33	0.10	0.53	0.17	0.24	0.39	0.40	0.53	0.53
<b>Cd</b>	0.37	0.35	0.16	0.72	0.14	0.26	0.43	0.60	0.71	0.71
<b>Sb</b>	1.12	0.57	1.20	3.76	0.00	0.26	2.12	2.56	3.76	3.76
<b>Hg</b>	0.07	0.03	0.10	0.30	0.00	0.00	0.15	0.20	0.30	0.30
<b>TI</b>	0.37	0.37	0.18	0.70	0.15	0.21	0.52	0.54	0.70	0.70
<b>Pb</b>	10.24	4.60	12.62	42.96	0.53	1.87	15.98	23.80	42.95	42.95
GRUPO 9: CUATERNARIO INDIFERENCIADO										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	54.32	45.91	29.65	98.61	20.37	26.09	84.45	93.07	98.60	98.60
<b>Co</b>	11.66	9.58	6.76	23.03	3.48	5.26	18.48	20.35	23.03	23.03
<b>Ni</b>	28.25	21.60	16.78	56.47	9.34	13.51	43.51	54.50	56.46	56.46
<b>Cu</b>	29.76	24.34	20.53	59.64	8.41	10.66	53.30	58.35	59.63	59.63
<b>Zn</b>	42.83	33.04	42.63	159.52	5.00	11.80	50.07	78.46	159.52	159.52
<b>As</b>	6.05	6.13	2.87	10.20	0.00	4.35	8.45	9.94	10.20	10.20
<b>Se</b>	0.61	0.39	0.71	2.73	0.00	0.28	0.66	0.95	2.72	2.72
<b>Cd</b>	0.25	0.21	0.15	0.60	0.10	0.14	0.32	0.40	0.60	0.61
<b>Sb</b>	1.20	0.52	1.36	4.43	0.00	0.29	2.25	2.71	4.43	4.43
<b>Hg</b>	0.28	0.16	0.32	0.91	0.00	0.01	0.56	0.64	0.91	0.91
<b>TI</b>	0.24	0.11	0.25	0.80	0.07	0.10	0.47	0.57	0.79	0.79



<b>Pb</b>	6.66	3.60	7.85	28.36	0.05	1.59	10.00	12.52	28.35	28.35
-----------	------	------	------	-------	------	------	-------	-------	-------	-------

Tabla 5.4.1 (continuación): Estadística descriptiva univariante por grupos litológicos (mg/kg)

GRUPO 10: MARGAS DEL MIOCENO										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	36.83	39.76	20.92	69.42	9.04	14.50	54.50	55.51	69.42	69.42
<b>Co</b>	9.38	7.34	6.70	24.60	2.92	3.54	13.29	17.48	24.60	24.60
<b>Ni</b>	22.99	20.23	15.84	60.27	5.67	8.57	32.07	35.65	60.26	60.26
<b>Cu</b>	17.41	14.76	9.68	37.30	5.84	10.13	23.39	32.50	37.30	37.30
<b>Zn</b>	36.88	32.21	24.76	89.73	4.65	18.05	53.72	59.95	89.73	89.73
<b>As</b>	9.18	6.92	7.12	30.04	3.82	4.94	10.18	12.92	30.04	30.04
<b>Se</b>	0.47	0.30	0.64	2.50	0.17	0.24	0.34	0.37	2.50	2.50
<b>Cd</b>	0.30	0.33	0.17	0.60	0.00	0.20	0.33	0.53	0.60	0.60
<b>Sb</b>	1.60	1.33	1.38	4.73	0.00	0.59	2.31	3.46	4.73	4.73
<b>Hg</b>	0.37	0.07	0.85	3.00	0.00	0.00	0.36	0.53	3.00	3.00
<b>Tl</b>	0.38	0.38	0.16	0.65	0.15	0.22	0.52	0.57	0.65	0.65
<b>Pb</b>	5.69	2.61	5.87	17.81	0.31	1.09	8.86	14.51	17.81	17.81
GRUPO 14 METAMÓRFICOS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	74.29	83.14	24.95	102.39	34.88	46.34	95.58	101.99	102.39	102.39
<b>Co</b>	16.68	17.82	5.34	25.60	6.43	12.97	20.09	21.70	25.60	25.60
<b>Ni</b>	38.51	41.58	13.55	60.70	17.86	25.45	50.02	52.54	60.70	60.70
<b>Cu</b>	34.01	39.44	19.21	64.60	7.28	14.61	48.23	54.70	64.60	64.60
<b>Zn</b>	94.42	78.27	57.77	179.23	32.77	40.71	155.34	172.11	179.23	179.23
<b>As</b>	24.34	17.74	21.14	72.69	2.65	8.35	32.67	53.54	72.69	72.69
<b>Se</b>	0.55	0.41	0.36	1.20	0.20	0.29	0.91	1.11	1.20	1.20
<b>Cd</b>	0.34	0.35	0.06	0.39	0.17	0.31	0.38	0.39	0.39	0.39
<b>Sb</b>	5.66	4.62	5.21	16.70	0.69	0.98	8.68	11.81	16.70	16.70
<b>Hg</b>	0.18	0.00	0.32	1.03	0.00	0.00	0.15	0.63	1.03	1.03
<b>Tl</b>	0.57	0.70	0.41	1.07	0.05	0.12	0.93	1.03	1.07	1.07
<b>Pb</b>	14.20	9.40	14.73	49.42	1.57	5.24	20.19	35.81	49.42	49.42
GRUPO 16: LIMOS ROJOS Y COSTRAS										
	Media	Mediana	D. Estand.	Max.	Min	Q1	Q3	p90	p95	p99
<b>Cr</b>	27.75	24.14	13.59	52.09	12.36	16.33	40.23	48.27	52.09	52.09
<b>Co</b>	10.70	9.76	4.57	21.22	4.22	7.76	13.84	15.56	21.22	21.22
<b>Ni</b>	15.74	15.62	6.60	26.85	6.86	9.63	22.01	23.76	26.85	26.85
<b>Cu</b>	9.70	9.97	3.57	13.77	5.19	5.24	12.94	13.66	13.77	13.77
<b>Zn</b>	22.80	22.26	10.02	38.15	9.50	12.46	32.18	35.65	38.15	38.15
<b>As</b>	6.72	6.72	2.76	11.56	2.44	4.38	8.68	9.84	11.56	11.56
<b>Se</b>	0.70	0.52	0.53	1.99	0.22	0.42	0.69	1.60	1.99	1.99
<b>Cd</b>	0.26	0.25	0.09	0.39	0.10	0.24	0.32	0.37	0.39	0.39
<b>Sb</b>	0.99	0.53	1.52	5.77	0.22	0.44	0.80	0.95	5.77	5.77
<b>Hg</b>	0.28	0.21	0.23	0.81	0.07	0.10	0.39	0.59	0.81	0.81
<b>Tl</b>	0.11	0.10	0.06	0.22	0.02	0.06	0.15	0.17	0.22	0.22
<b>Pb</b>	20.12	12.30	18.15	63.35	2.00	7.08	31.47	37.88	63.35	63.35

## Grupo 2. Aluvial

Cromo, cobalto, níquel, cobre y cinc son los elementos que presentan las concentraciones más elevadas. Sus valores de fondo van desde 8 (cobalto) hasta 36 mg/kg (cromo). El cinc posee una diferencia entre su valor máximo y mínimo de más de 70 mg/kg, por lo que su desviación estándar es muy elevada.

Con respecto al plomo, su valor máximo es de más de 25 mg/kg (muestra 1-32), seguida muy de cerca de la muestra 2-108 con 24 mg/kg. Estos valores se alejan enormemente del valor que se ha considerado como fondo de 4 mg/kg. El cobalto es otro de los elementos que presenta gran diferencia entre su muestra con mayor concentración (49.46 mg/kg en la muestra 2-153) y su fondo (8 mg/kg). Los restantes elementos presentan valores relativamente bajos.

Los resultados de la prueba de normalidad de Anderson-Darling muestran que el cromo, níquel, cobre, arsénico, selenio, cadmio y talio se ajustan a una distribución normal ( $p$ -valor $>0.05$ ).

## Grupo 4. Arcillas rojas y margas rojas

Cromo, níquel, cobre y cinc tienen valores de fondo por encima del resto de elementos traza de este grupo. En el caso concreto del cromo, éste presenta un fondo de 42 mg/kg, con un máximo de más de 88 mg/kg (muestra 2-76). Respecto a estos valores llama la atención que la muestra 2-76 sea la que los presente en 3 elementos: Cr (88 mg/kg), Ni (55 mg/kg) y Cu (56 mg/kg). El cinc tendrá su mayor valor en la muestra 4-51 con 63 mg/kg.

El plomo, que presenta un fondo de 4 mg/kg, tiene su máximo en más del 33 mg/kg (4-42), aunque también es cierto que dos muestras más de la zona 4 superan los 20 mg/kg de concentración en este metal.

Todos los elementos se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 5. Conglomerados calcáricos

Cromo, níquel, cobre y cinc son los metales que mayores valores de fondo presentan. Respecto a sus máximos, todos ellos se alejan de forma considerable de su valor de fondo: Cr (49 mg/kg, muestra 2-155), Ni (52 mg/kg, muestra 2-117), Cu (25 mg/kg, muestra 2-117) y Zn (55 mg/kg, muestra 2-145). Sus medianas son 30, 17, 19 y 24 mg/kg respectivamente.

El arsénico presenta su máximo en 13 mg/kg (muestra 1-29), siendo su valor de fondo de 7 mg/kg.

El resto de elementos tienen concentraciones bajas y con poca contribución. El plomo es escaso, pero podríamos resaltar la presencia de una muestra con más de 10 mg/kg en Pb (muestra 1-29).

Todos los elementos, a excepción del mercurio, se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 7. Rocas carbonatadas consolidadas

Los elementos que presentan mayores valores de fondo son el cromo, el níquel, el cobre y el cinc. Éste último tiene un máximo de 133 mg/kg en la muestra 2-88, valor muy elevado, al igual que el cromo con 86 mg/kg en la muestra 2-127.

El plomo, con valor de fondo de 5 mg/kg, es otro de los elementos que se puede considerar que presenta un valor alto de 31 mg/kg en una de sus muestras, la 2-88.

Los demás elementos traza presentan concentraciones homogéneas con bajos valores de desviación estándar.

En cuanto al tipo de distribución, todos los elementos siguen distribución normal.

### Grupo 8. Coluvial

El cromo y el cinc son los elementos con mayor concentración en términos de valores de fondo. En este último, existe una desviación estándar

bastante elevada fruto de la gran diferencia entre su valor máximo (140 mg/kg, muestra 4-80) y el mínimo (6 mg/kg, muestra 1-71), hecho que también ocurrirá en el plomo, que presenta un valor máximo de 43 mg/kg (muestra 4-95) mucho más elevado que el fondo (4.60 mg/kg).

A excepción del arsénico, antimonio, mercurio y plomo, todos los demás elementos se ajustan a una distribución normal.

### **Grupo 9. Cuaternario indiferenciado**

Cromo y cinc son los elementos que presentan un mayor valor de fondo (46 y 33 mg/kg respectivamente), además de valores máximos muy elevados (100 mg/kg, muestra 2-54 y 160 mg/kg, muestra 4.119 respectivamente).

El plomo, a pesar de que su valor de fondo es relativamente bajo (4 mg/kg), existe una muestra del grupo con un valor más elevado (29 mg/kg, muestra 1-12), debido a la influencia de margas del trias en zonas colindantes.

En cuanto al ajuste de distribuciones, todos los elementos siguen una distribución normal.

### **Grupo 10. Margas del mioceno**

Al igual que en la mayoría de grupos, el cinc y el cromo presentan los valores de fondo más elevados (32 y 40 mg/kg respectivamente). El primero de ellos presenta un máximo de 90 mg/kg (muestra 4-79) y el segundo de 69 mg/kg (muestra 2-66).

Es interesante destacar la presencia de una muestra, la 4-79, con un valor muy elevado de arsénico (30 mg/kg frente a 7 mg/kg de fondo).

El resto de los elementos presentan concentraciones relativamente bajas, a excepción del Pb, que presenta un máximo de 18 mg/kg en la muestra 1-38, con un valor de fondo de 2.61 mg/kg.

Todos los elementos, a excepción del selenio, se ajustan a una distribución normal ( $p > 0.05$ ). En selenio, sin embargo, se ajusta a una distribución lognormal.

### **Grupo 14. Metamórficas**

Salvo talio, mercurio, cadmio y selenio, se puede considerar que los elementos traza tienen concentraciones relativamente altas.

Destacamos el cromo, níquel, cobre y cinc, con valores de fondo de 83, 42, 39 y 78 mg/kg respectivamente. Además, en comparación con otros grupos litológicos, el arsénico, el plomo y el antimonio presentan también valores de fondo elevados (18, 9 y 5 mg/kg respectivamente).

Los valores máximos se dan en la muestra 4-81 para el cromo (102 mg/kg, en la 4-84 para el cinc (179 mg/kg) y en la 4-90 para el arsénico (73 mg/kg).

Todos los elementos se ajustan a una distribución normal.

### Grupo 16. Limos rojos y costras

El cinc y el cromo son los que presentan mayores valores de fondo (22 y 24 mg/kg respectivamente), con valores máximos de 38 (muestra 3a-31) y 52 mg/kg (muestra 3b-3), respectivamente

Se ha determinado una concentración de plomo muy variable, con un rango de 2 a 63 mg/kg, superando incluso al cobre o el cobalto. Su valor de fondo es 12 mg/kg y en la muestra 3a-5 se ha cuantificado el máximo de 63 mg/kg.

Todos los elementos, a excepción del antimonio, se ajustan a una distribución normal ( $p > 0.05$ ). En antimonio, sin embargo, se ajusta a una distribución lognormal.

### Comentario global de los niveles de fondo

**Tabla 5.4.2:** Valores de fondo de elementos traza por grupo litológico (mg/kg)

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
<b>GL2</b>	36.04	7.59	19.98	16.07	27.44	5.95	0.26	0.26	0.35	0.00	0.42	3.51
<b>GL4</b>	42.47	9.39	23.65	23.54	28.78	7.16	0.25	0.15	1.38	0.04	0.32	3.81
<b>GL5</b>	29.89	5.77	16.68	18.82	23.82	6.78	0.21	0.46	1.30	0.00	0.35	1.80
<b>GL7</b>	28.11	7.60	18.97	19.00	25.84	6.03	0.41	0.34	1.25	0.20	0.43	5.11
<b>GL8</b>	49.16	8.78	24.71	17.78	39.50	6.89	0.33	0.35	0.57	0.03	0.37	4.60
<b>GL9</b>	45.91	9.58	21.60	24.33	33.00	6.13	0.39	0.21	0.52	0.16	0.11	3.60
<b>GL10</b>	39.76	7.34	20.23	14.76	32.21	6.92	0.30	0.33	1.33	0.07	0.38	2.61
<b>GL14</b>	83.14	17.82	41.58	39.44	78.30	17.74	0.41	0.35	4.62	0.00	0.70	9.40
<b>GL16</b>	26.72	10.45	16.45	10.07	22.60	6.95	0.45	0.25	0.57	0.17	0.10	14.78

Realizado un análisis de la Tabla 5.4.2, se puede observar que:

- El GL14 (materiales metamórficos) es el grupo que tiene los mayores valores de fondo de todos, excepto el Hg
- El valor máximo de fondo para el Pb, corresponde al GL16 (limos rojos y costras), seguido del GL14, siendo el mínimo para el GL5 (conglomerados calcáricos).
- Respecto al As, existe mucha diferencia entre el fondo del GL14 (18 mg/kg) y el resto de grupos.

## 5.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

### 5.5.1 Análisis cluster

Tras tipificar las variables, ya que se encuentran en distinto orden de magnitud, realizaremos un análisis de clúster jerárquico con el método de vinculación inter-grupos y medida de distancia euclídea al cuadrado.

En el dendograma se puede observar lo que ya se confirmaba de la tendencia que existía en los componentes principales. Para tres grandes grupos, tendríamos por un lado G14, por otro G16 y por otro el resto juntos.

#### Combinación reajustada de cluster reajustada

C A S E	0	5	10	15	20	25
Label	Num	+-----+-----+-----+-----+-----+				
G2	1	↓*↓				
G5	3	↓	↓	↓	↓	↓
G10	7	↓	↓	↓	↓	↓
G7	4	↓	↓	↓	↓	↓
G8	5	↓	↓	↓	↓	↓
G4	2	↓	↓	↓	↓	↓

G9	6	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↵	↔	↔
G16	9	↓ ↵		
G14	8	↓ ↵		

Utilizando el método de las k-medias, con solo dos clúster, tendríamos:

Número de caso	Grupo litológico	Conglomerado	Distancia
1	G2	1	4.42
2	G4	1	5.09
3	G5	1	5.22
4	G7	1	5.79
5	G8	1	4.49
6	G9	1	5.72
7	G10	1	4.72
8	G14	2	0.00
9	G16	1	8.00

Si utilizamos tres clúster:

Número de caso	Grupo litológico	Conglomerado	Distancia
1	G2	1	4.07
2	G4	1	4.91
3	G5	1	4.86
4	G7	1	5.93
5	G8	1	4.32
6	G9	1	5.88
7	G10	1	4.42
8	G14	3	0.00
9	G16	2	0.00

Realizando cálculos de sumas de cuadrados dentro de los grupos, se llega a la conclusión de que con dos clusters sería suficiente. Se concluye por tanto que el G14 es significativamente diferente a todos los demás.

### 5.5.2 Análisis de componentes principales intragrupos

#### **GRUPO 2: ALUVIAL**

Se ha realizado un análisis de componentes principales llegando hasta más del 90 % de varianza. Es por ello que todas las variables puestas en juego en este estudio, quedarán perfectamente definidas (Tabla 5.5.1).

Tabla 5.5.1: Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	8.83	28.50	28.50
2	6,36	20.51	49.01
3	4,42	14.26	63.27
4	3.29	10.62	73.90
5	2.21	7.14	81.05
6	1.93	6.25	87.30
7	1.61	5.22	92.53

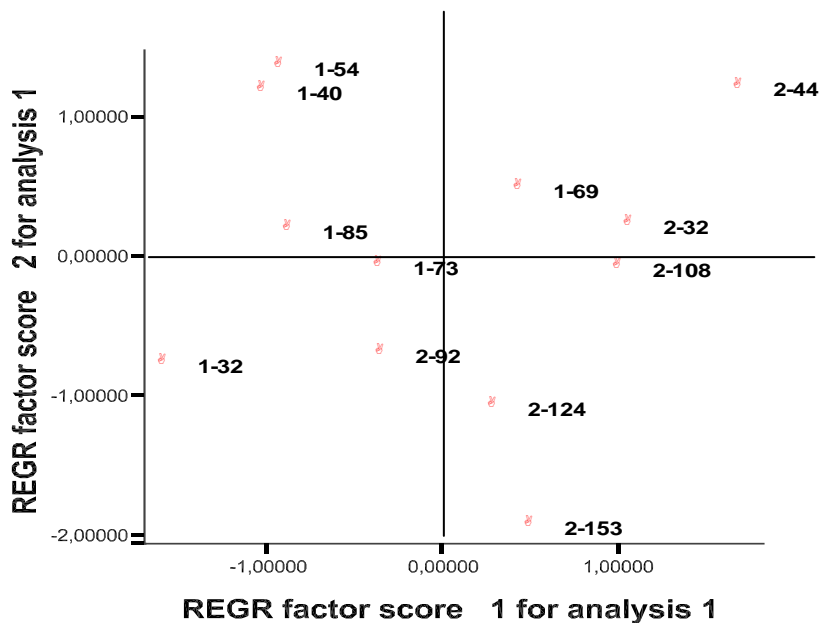
Analizados los valores obtenidos en cada una de las componentes y buscando su mejor distribución en la matriz, estas quedarán asignadas a las componentes que mejor se adapten (Tabla 5.5.2)

Tabla 5.5.2: Matriz de componentes

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
Limo	,870						
Arena	-,825						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	,808						
Cr	,794						
Se	,725						
pH KCl	-,691						
MgO	,685						
Cu	,674		,514				
As	,657						
Zn	,642						
TiO <sub>2</sub>	,631	,602					
pH H <sub>2</sub> O	-,585						
MnO							
CaO		-,835					
SiO <sub>2</sub>		,806					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	,514	,691					
CaCO <sub>3</sub>		-,683					
Cd		,683					
K <sub>2</sub> O		,678					
Co		-,660				-,517	
Ni	,541	-,542					
SO <sub>3</sub>			,898				
Na <sub>2</sub> O			,775				
Arcilla	,609		-,630				
MO							
Pb				,871			
CONDUCT.				,617	-,514		
Sb				-,557			
Hg	,509			,515			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					,575		
TI							,684



Grafico 5.5.1: Componente 1 vs Componente 2



La gran mayoría de los elementos traza se encuentra en el componente 1, en su parte positiva, mientras que el pH aparece en la negativa. Excepto la muestra 2-92, hay una tendencia a que aquellas muestras pertenecientes a la zona 2, tienen una mayor contribución en elementos traza y fracción limo-arcillosa. Las muestras de la zona 1, salvo la 1-69, aparecen en el componente 1, en la parte negativa, situación que viene explicada por su mayor carácter arenoso y menor concentración en elementos traza.

Como casos particulares, cabe destacar los siguientes:

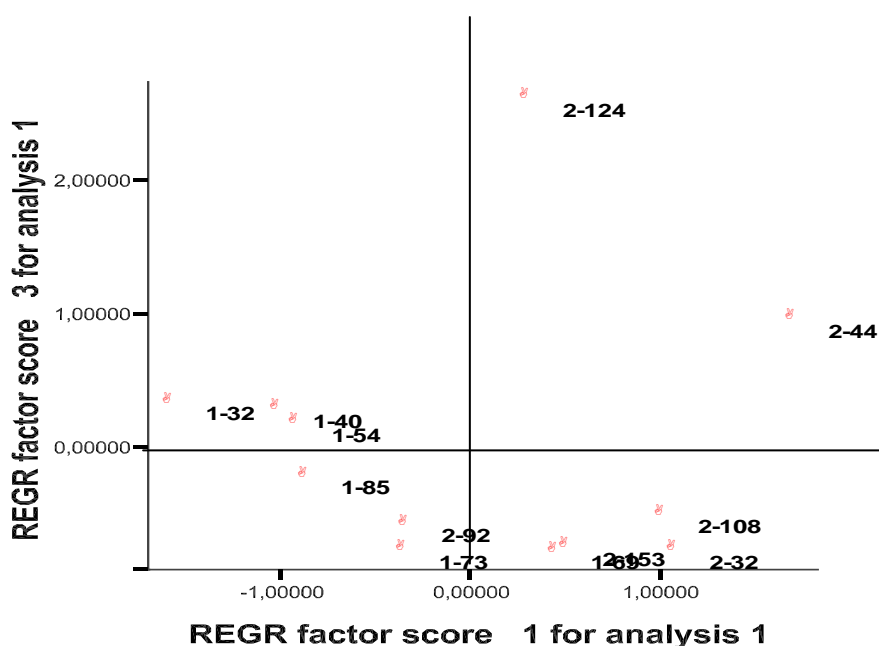
**2-44:** Muestra de alto contenido en cobre (48 mg/kg), siendo su valor de fondo de 16 mg/kg. Tiene un porcentaje de calcio y silicio similar, destacando su porcentaje en hierro y magnesio sobre el resto de muestras (aunque, de igual manera, no son valores excesivamente altos). Con respecto a su composición granulométrica, posee un 56 % de limo frente a un 21 % de arena.

**1-32:** La variable que determina su situación en el diagrama, es sin duda la fracción arena, presentando un 67 % cuando el valor de fondo del grupo es de 38 %. A pesar de que las concentraciones en elementos traza son bastante

similares a las del resto de muestras de su zona, su carácter arenoso hace que se sitúe en zonas muy negativas del componente 1. Respecto a su contribución en el componente 2, se observa que tiende a ocupar valores negativos de éste, debido a su alto contenido en carbonato de calcio y mayor porcentaje de calcio que de silicio.

**2-153:** Su presencia en la zona negativa del componente 2 es debido a su concentración anormalmente elevada en cobalto, de casi 50 mg/kg, siendo su fondo de 8 mg/kg. Además, al igual que el resto de muestras de la zona 2, su concentración en níquel es superior a las situadas en la zona 1. Otro hecho diferenciador de su situación en el gráfico es que su porcentaje en calcio es mayor que de silicio, siendo su diferencia de más del 20 %. Con respecto a la granulometría, la fracción limo es de casi el 57 %, bastante más elevada que la arena o arcilla.

Grafico 5.5.2: Componente 1 vs Componente 3



En el gráfico 5.5.2 se observa una tendencia similar para casi todas las muestras, situadas en su mayoría en el componente 3, siendo la 2-44 la única que dependerá de otras variables. La primera de ellas tiene un valor en sulfato del 1.08 %, bastante por encima en términos absolutos del fondo del grupo,

que ronda el 0.21 %, además de presentar un valor de sodio por encima del resto, pero muy bajo en definitiva.

**GRUPO 4: ARCILLAS ROJAS Y MARGAS ROJAS**

Además del análisis de la matriz de correlaciones se ha realizado un análisis de componentes principales llegando hasta más del 95 % de varianza, por lo que las distintas variables se encontrarán perfectamente definidas (Tabla 5.5.3).

**Tabla 5.5.3:** Varianza total explicada

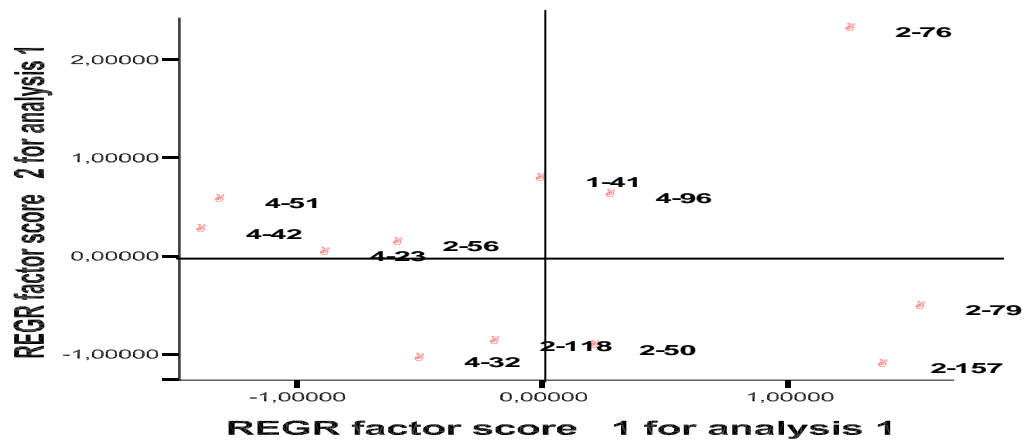
Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	9.28	29.95	29.95
2	5.97	19.25	49.20
3	5.07	16.34	65.54
4	3.51	11.31	76.85
5	1.96	6.32	83.16
6	1.67	5.39	88.56
7	1.17	3.78	92.34
8	1.01	3.27	95.61

Asignando las variables a los componentes correspondientes aplicando el método de extracción, estas quedan distribuidas en según su coeficiente de mayor valor (Tabla 5.5.4)

Tabla 5.5.4: Matriz de componentes

	Componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SO3	,839							
Ni	,830							
SiO2	-,798	,549						
Zn	-,791							
Na2O	-,740			,534				
Co	,713	,634						
pH H2O	-,699	,532						
Sb	,695							
Cu	,691	,536						
MgO	,668							
Pb	-,597						,546	
P2O5	-,577	,559						
As	-,564		,506					
CaO		-,733	,583					
Al2O3	-,652	,676						
Cr	,560	,580						
CaCO3			,859					
Hg			,694	,579				
MO			-,679					
Se	,585		,658					
TI			,647					
COND.			-,619					
Limo			,616			-,554		
Fe2O3	-,571			,604				
Cd				-,603				
Arcilla					,669			
Arena		,514			-,544			

Grafico 5.5.3: Componente 1 vs Componente 2



En el gráfico 5.5.3, se observa la distribución de las distintas muestras con respecto a los componentes 1 y 2. Todas las muestras, excepto una (1-41) pertenecen a las zonas 2 y 4 debido a la imposibilidad de encontrar este material en otros emplazamientos.

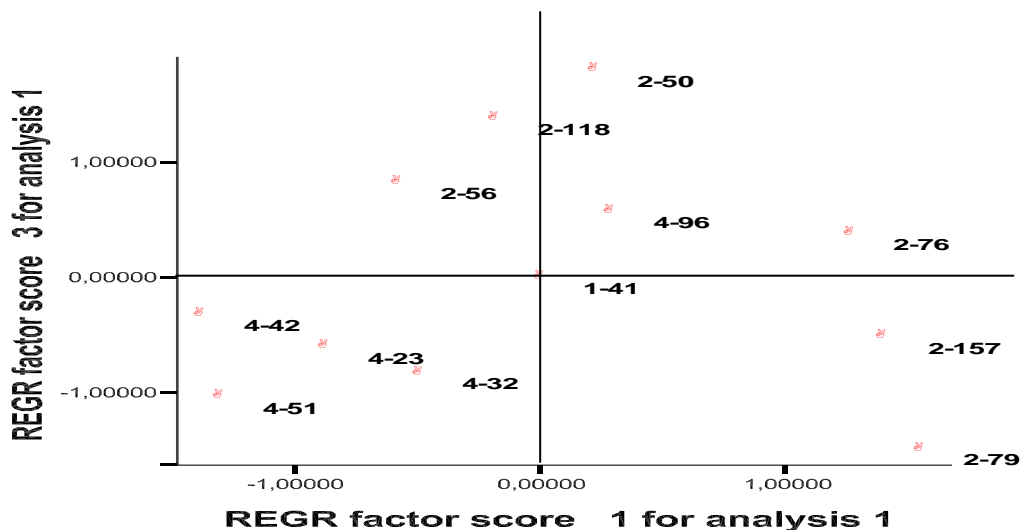
Como regla general, se observa que las muestras de la zona 2 se encuentran en la parte positiva del componente 1 y negativo del 2. Esto es debido a que en esta zona existe un predominio de materiales con CaO, no tanto en la zona 4 que parece tener un equilibrio Ca-Si. Una muestra que no depende de la misma forma por estas variables es la 4-32, que posee un 43 % de Ca por un 24% de Si, lo cual explica su situación en el diagrama. Estudiaremos con más detalle las excepciones que encontramos:

**2-76:** Esta muestra se encuentra en la parte muy positiva de las componentes 1 y 2, debido a que posee concentraciones muy altas de Cr (88 mg/kg), Ni (55 mg/kg) y Cu (56 mg/kg), que además concuerdan con los máximos del grupo. Es otra de las muestras que presenta un mayor contenido en S del grupo (18%).

**2-79:** Se encuentra en la parte positiva del componente 1 y negativo del 2, con valores elevados en ambos casos. Esta muestra se caracteriza por contener un porcentaje anómalo de SO<sub>3</sub> (28 %). Además, su concentración en cobalto también es relativamente alta (15 mg/kg) en comparación con el fondo geoquímico, que es de 9 mg/kg. La situación de esta muestra, además de la 2-76, puede explicarse debido a su litología, ya que se corresponden con margas yesíferas, de ahí su alto contenido en SO<sub>3</sub>.

**2-157:** Muy similar a la anterior muestra. Posee un contenido alto en SO<sub>3</sub> (24 %), además de una concentración de antimonio que es el más del doble del valor de fondo de este metal (3 mg/kg). El silicio no tiene tanto peso como en otras muestras del grupo (14 %) y su fracción arcillosa es también bastante inferior (12 % frente a 23 %).

Grafico 5.5.4: Componente 1 vs Componente 3



Estudiando el gráfico 5.5.4, que representa el la situación de las muestras en las componentes 1 y 3, no se observan grandes diferencias respecto a la figura anterior. De manera general, se observa que las muestras de la zona 4 (salvo la 4-96), se agrupan en la parte negativa de ambos componentes, consecuencia de los valores de carbonato cálcico ligeramente inferiores a las muestras de la zona 2.

**2-79:** Parte positiva de la componente 1 y negativa de la 3, con valores elevados. Presenta, además de las características propias ya comentadas, una conductividad eléctrica bastante elevada (6.76 ds/m) y una cantidad de materia organica, no excesiva, pero si más alta que muchas de las demás muestras.

**2-50:** Se encuentra en la parte positiva de ambos componentes. Posee una alta concentración de mercurio (2.60 mg/kg) siendo el valor de fondo de este elemento de 0.04 mg/kg. Tiene valores moderadamente altos de carbonato de calcio y fracción limo.

**GRUPO 5: CONGLOMERADOS CALCÁRICOS**

En el análisis de componentes principales se ha llegado hasta más del 93 % de varianza, por lo que las distintas variables se encontraran perfectamente definidas (Tabla 5.5.5)

Tabla 5.5.5: Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	7.73	24.93	24.93
2	6.72	21.69	46.62
3	5.84	18.83	65.46
4	3.42	11.04	76.50
5	2.78	8.98	85.48
6	1.38	4.34	89.93
7	1.25	4.04	93.97

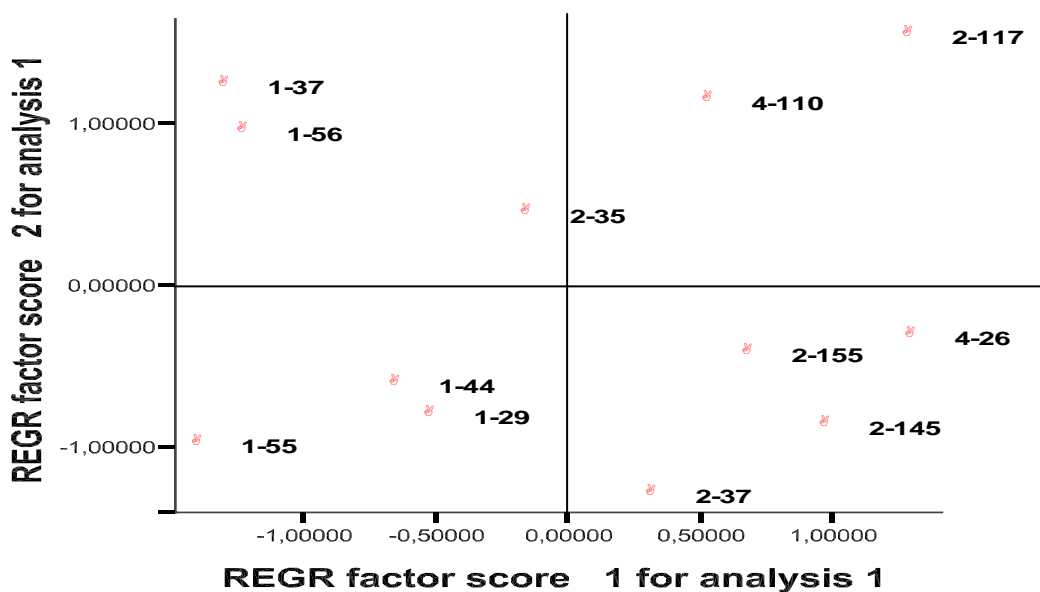
Asignando las variables a los componentes correspondientes aplicando el método de extracción, éstas quedan distribuidas según su coeficiente de mayor valor (Tabla 5.5.6)

Tabla 5.5.6: Matriz de componentes

	Componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cd	-.905							
pH H2O	-.865							
pH KCl	-.822							
Arena	-.764							
Cr	.683		.568					
C.E	.672							
Arcilla	.615		-.504					
Al2O3		.908						
K2O		.887						
Fe2O3		.825						
TiO2		.800						
CaO	.584	.785						
SiO2	-.576	.780						
CaCO3	.511	-.577						
Na2O		.573	-.524					
SO3	.519	.534						
Sb			.919					
Ni			.676					
Zn			.665					
Tl	-.527		.596					
As			-.587					
Co	.532		.576					
Limo			-.531					
Cu								
Pb			-.504	.683				
MnO				.603				
Se				.583	.516			
M.O				-.501				
Hg					-.510			
P2O5			.559			.565		
MgO							.523	

Observamos que las distintas variables se encuadran, de forma general, en un componente determinado. Este sería el caso de los elementos traza en el componente 3, los elementos mayoritarios en el componente 2 y las características generales en el 1, lógicamente con algunas excepciones.

Grafico 5.5.5: Componente 1 vs Componente 2



En el gráfico 5.5.5 se puede observar como las muestras de la zona 1 están claramente situadas en la parte negativa del componente 1. Esto es debido a que se trata de muestras con un porcentaje de fracción arena más elevada que el resto de muestras del grupo. Además, sus valores de cadmio son relativamente altos (siempre en comparación con las demás muestras del mismo grupo).

Las dos muestras correspondientes a la zona 4 (4-110, 4-26), aunque se encuentren en cuadrantes distintos del componente 2, están en la zona positiva del componente 1. Esto es debido a que presentan una conductividad eléctrica alta y, después del limo, el porcentaje de la fracción arcilla también puede considerarse elevada (20 y 37 %).

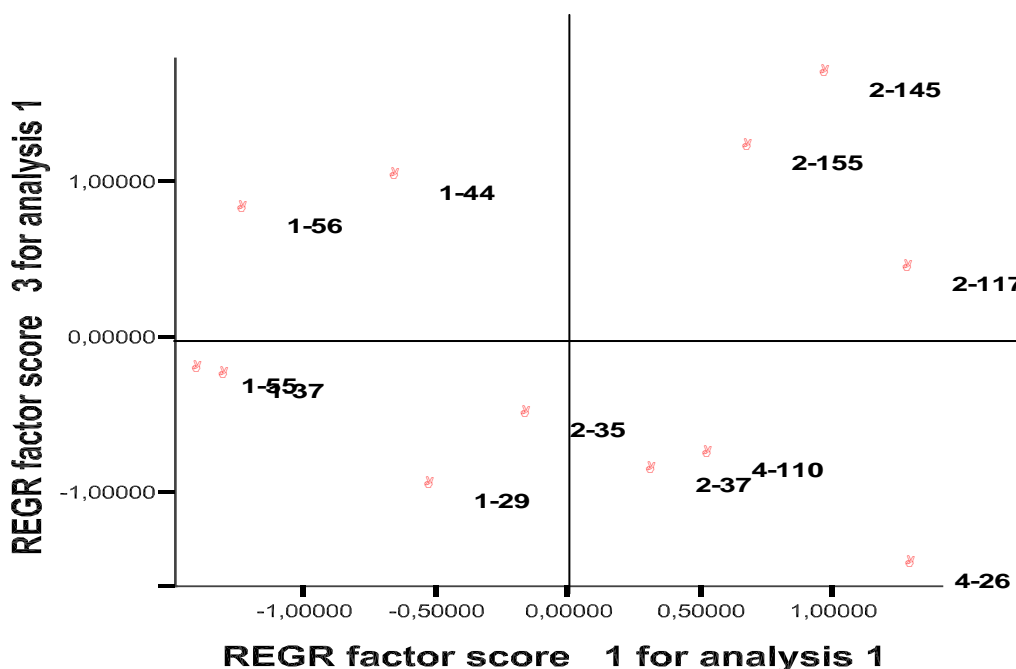


**1-37 y 1-56:** Las dos muestras se encuentran en la parte positiva del componente 1 y negativa del 2. Tienen un bajo porcentaje en óxido de calcio y carbonato (21 y 37 % respectivamente), siendo el predominante el óxido de silicio (44 %). Además, el cadmio tiene una concentración relativamente alta en comparación con el resto de muestras (0.7 mg/kg).

**1-55:** Se caracteriza por un elevado porcentaje de la fracción arena (67 %, máximo del grupo) y bajo en silicio (25 %).

**2-117:** Situada en la parte positiva de ambos componentes, por su alta concentración en cromo (45 mg/kg) junto con que es una de las muestras con mayor porcentaje en magnesio y aluminio.

Grafico 5.5.6: Componente 1 vs Componente 3



La representación del factor 3 frente al 1 (Gráfico 4.3.3) para las muestras de este grupo muestra que los suelos que se encontraban en la zona negativa del componente 2, ahora ocupan posiciones positivas del componente 3, mientras que la 4-110 ahora se encuentra en la parte negativa de éste último..

**2-145:** Presenta elevada concentración de cinc (55 mg/kg), antimonio (3 mg/kg) y cromo (40 mg/kg). Además, dentro de la baja aportación que tienen los sulfatos en este grupo, es la que presenta la mayor contribución con un 0.6 %.

**2-155:** Presenta valores altos en tres de los elementos traza que se agrupan en la parte positiva del tercer componente: Cr (49 mg/kg), Sb (3 mg/kg) y Ni (36 mg/kg). Estos valores superan ampliamente los que se han asignado como valores de fondo, que son 30, 1 y 17 mg/kg respectivamente.

**4-110:** Presenta un porcentaje elevado de limo (70 %) además de una concentración de arsénico también relativamente alta (8 mg/kg).

**GRUPO 7: ROCAS CARBONATADAS CONSOLIDADAS**

El análisis de componentes principales se ha realizado llegando hasta más del 91 % de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tablas 5.5.7 y 5.5.8):

Tabla 5.5.7: Varianza total explicada

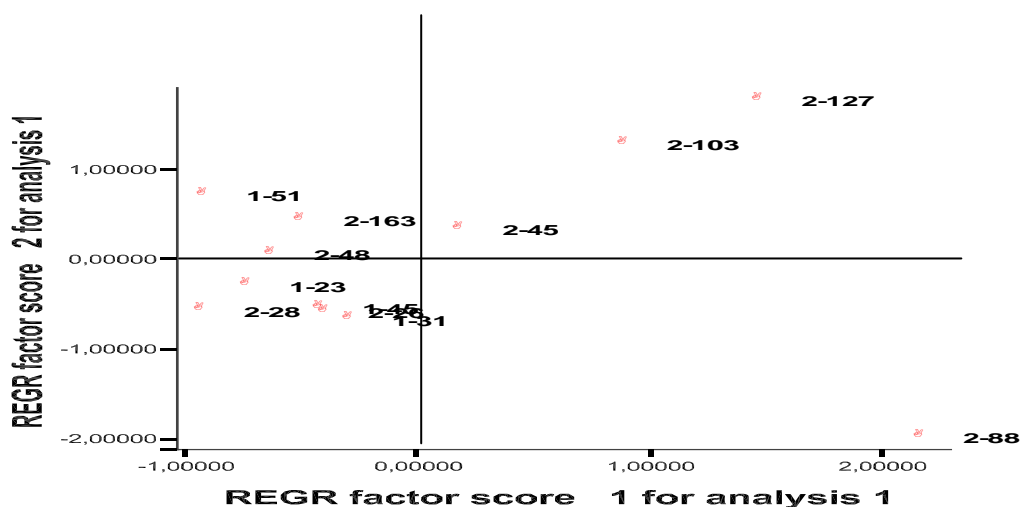
Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	11.09	35.77	35.77
2	4.96	16.00	51.78
3	4.16	13.42	65.20
4	2.82	9.10	74.30
5	2.28	7.35	81.65
6	2.08	6.71	88.36
7	1.01	3.55	91.91

Tabla 5.5.8: Matriz de componentes

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
Al2O3	,935						
Fe2O3	,933						
Cr	,875						
TiO2	,819						
K2O	,796						
Zn	,784						
Arcilla	,772						
Na2O	,765						
SiO2	,761						
CaO	-,730						
Co	,712	,553					
pH H2O	-,707						
Ni	,698	,642					
As	,672						
CaCO3	-,647						
TI	,518						
Sb		,806					
Pb		-,739					
CONDUCT.		,651					
Cd		-,648					
Cu		,584					
Hg	,539	-,544					
Limo							
Arena	-,630						
Se							
SO3							
P2O5							

En los componentes 1 y 2 se engloban los elementos traza, siendo el primer componente el que contiene muchos de los elementos mayoritarios (Gráficas 5.5.7 y 5.5.8):

Grafica 5.5.7: Componente 1 vs componente 2

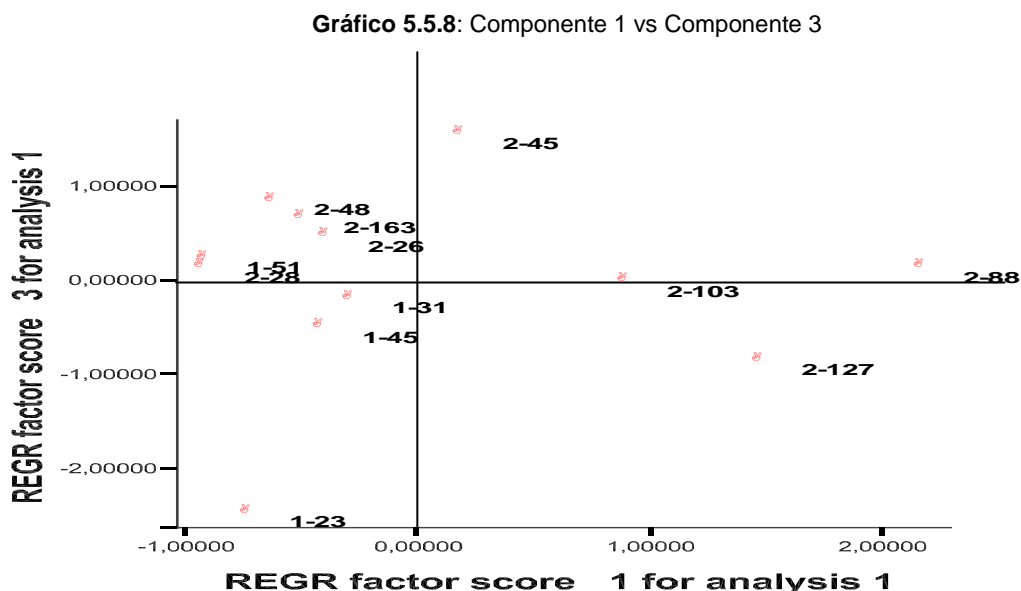


En el gráfico 5.5.7 se observa como la mayoría de las muestras se sitúan en la parte negativa del componente 1, debido a que sus concentraciones en algunos de los elementos traza son mucho menores a las que caen en la parte positiva (muestras 2-103,2-127 y 2-108).

**2-127:** Situada en la parte positiva de ambos componentes, se caracteriza por presentar valores elevados de Cu (40 mg/kg), Sb (3 mg/kg) y C.E (4 ds/m). Además, el contenido en los restantes elementos traza (excepto plomo, cadmio y mercurio son también elevados y por encima de los valores de fondo establecidos, en la mayoría de los casos. Además, presenta un contenido en silicio bastante superior al calcio (43 frente al 20 %).

**2-103:** Al igual que la muestra anterior, presenta valores altos (siempre en comparación con el valor de fondo establecido) en algunos metales como Cr (72 mg/kg), Ni (41 mg/kg) y Sb (2 mg/kg).

**2-88:** Se caracteriza por estar situada en la parte más negativa del componente 2, debido a que presenta una concentración anómala de Hg (3 mg/kg) y de Pb (32 mg/kg).



Los resultados mostrados en el gráfico 5.5.8 son muy similares a los ya comentados anteriormente en la figura anterior. La muestra 1-23 se encuentra situada en la parte negativa de ambos componentes, ya que presenta una

fracción arena extremadamente elevada (86 %), dato totalmente contrapuesto a la muestra 2-45, en la que predomina el limos (51 %).

**GRUPO 8: COLUVIAL**

Al realizar el análisis de componentes principales se ha llegado hasta más del 96% de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tabla 5.5.9).

Tabla 5.5.9: Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	7.45	24.03	24.03
2	5.54	17.88	41.91
3	4.81	15.51	57.41
4	3.25	10.49	67.90
5	2.58	8.33	76.23
6	2.05	6.61	82.83
7	1.75	5.65	88.48
8	1.41	4.53	93.01
9	1.17	3.78	96.79

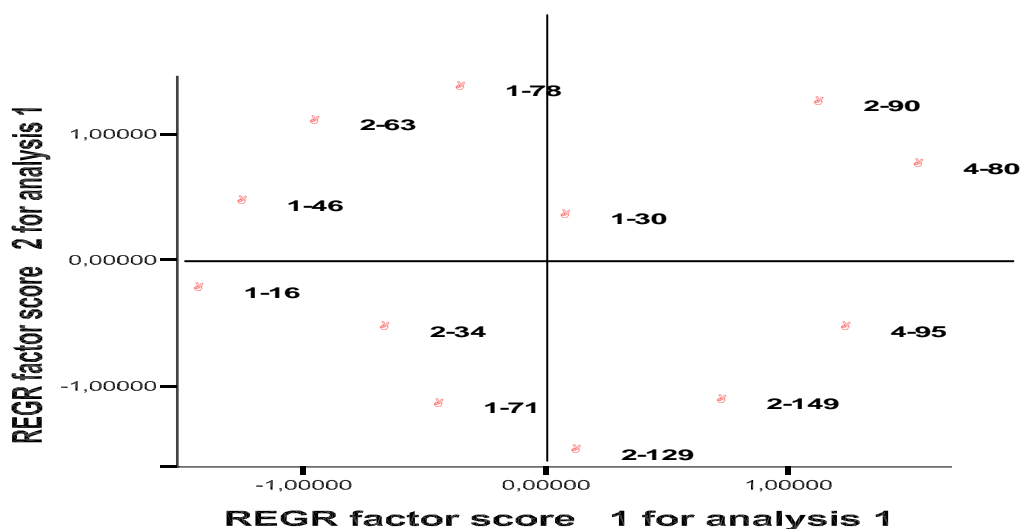
Tabla 5.5.10: Matriz de componentes

	Componente								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co	,929								
Cr	,876								
Arcilla	,775								
Cu	,709								
Fe2O3	,669								
Ni	,651						-,643		
As	,582					-,505			
P2O5	-,580			,559					
Cd	-,579								
TiO2	,537								
SiO2		,846							
CaO		-,811							
CaCO3		-,743							
Limo		-,675							
Zn		,665							
Arena	-,508	,661							
K2O		,523							
Sb	,541		-,747						
Tl			-,637		,542				
CONDUCT.	,523		-,636						
Na2O			,605						
MgO			,594		-,529				
Al2O3	,508	,562	,563						
pH H2O			,550						
SO3				,786					
Pb				,779					

Los resultados de la asignación de las variables a los componentes correspondientes aplicando el método de extracción se muestran en la Tabla 5.5.10.

Gran parte de los elementos traza se agrupan en el primer componente, mientras que los mayoritarios aparecen distribuidos en los componentes 1, 2 y 3. En las gráficas 5.5.9 y 5.5.10 se muestra el la situación de las muestras frente a los componentes establecidos.

Grafica 5.5.9: Componente 1 vs componente 2



Es un grupo litológico donde existe una gran variabilidad de muestras, tal y como puede comprobarse en el gráfico 5.5.9.

*C1 positiva-C2 positiva:*

Muestras 2-90 y 4-80. La primera de ellas presenta una concentración relativamente elevada de Zn (78 mg/kg frente a los 40 mg/kg de fondo). Respecto a la muestra 4-80, destaca su altísima concentración tanto en Zn (140 mg/kg) como en otros metales, tales como Co (20 mg/kg), Cr (76.mg/kg), Ni (40 mg/kg), Cu (34 mg/kg) y sobre todo de As (25 mg/kg) muy alejado de su valor de fondo (7 mg/kg).

*C1 positiva-C2 negativa:*

Muestras 2-149 y 4-95. La primera de ellas tiene valores de CaO (38 %) y de CaCO<sub>3</sub> (52 %) relativamente altos, no tanto de SiO<sub>2</sub> (20 %). Respecto a los elementos traza, su contenido en cromo cobalto y níquel destaca por ser de los más elevados del grupo. Por otra parte, la muestra 4-95 presenta como característica principal sus máximos en cromo y cobre (90 y 35 mg/kg respectivamente).

*C1 negativa-C2 positiva:*

Muestras 1-78, 2-63 y 1-46. La primera de ellas presenta un alto contenido en Zn (94 mg/kg), es muy arenosa (máximo en 71.30 %) y el silicio destaca por encima del calcio (40 frente al 25 %). La segunda posee una alta concentración en Zn (122 mg/kg), el silicio en el mismo porcentaje que el calcio (35%) y muy arenosa (65%). Por último, la tercera muestra, presenta valores relativamente bajos en los elementos traza que hemos situado en la parte positiva del componente 1 (Co, Cu, Cr, Ni y As). Es una muestra poco metalizada y muy arenosa.

**GRUPO 9: CUATERNARIO INDIFERENCIADO**

Al realizar el análisis de componentes principales se ha llegado hasta más del 91% de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tablas 5.5.11 y 5.5.12).

**Tabla 5.5.11:** Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	9.52	30.70	30.70
2	6.05	19.51	50.21
3	3.79	12.24	62.45
4	3.24	10.44	72.89
5	2.54	8.18	81.07
6	1.99	6.42	87.49
7	1.34	4.31	91.80

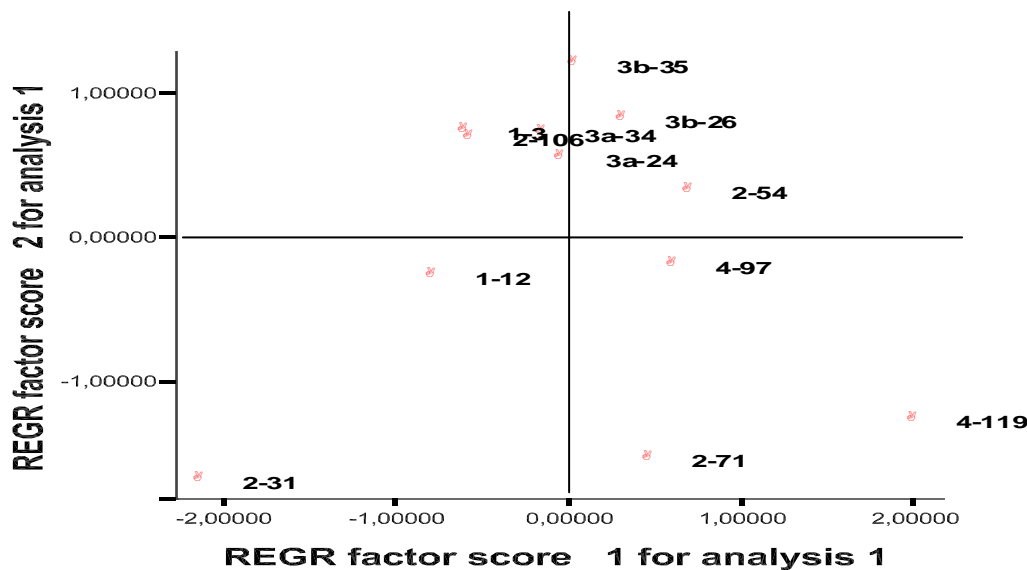
Tabla 5.5.12: Matriz de componentes

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
Cr	,793						
Zn	,793						
Sb	,782	-,572					
Na2O	,777						
Cd	-,775						
Ni	,741						
Co	,725		,586				
Tl	,683	-,609					
Arena	-,673		,501				
Cu	,672	-,525					
CaCO3	-,632						
Arcilla	,562					-,506	
Hg	,510						
Limo							
As		,730					
CaO	-,556	-,723					
K2O		,689					
Al2O3	,660	,660					
pH H2O		,646			-,550		
Fe2O3	,553	,616					
SiO2	,581	,601					
TiO2	,531	,549					
pH KCl			-,784				
Se			,575				
MO				-,782			
SO3				,522	,709		
MgO					,646		
Pb	-,509				,521		
P2O5							
CONDUCT.						,617	
MnO				,538			,653

Todos los elementos traza, excepto el selenio, están incluidos en los dos primeros componentes. En las gráficas 5.5.11 y 5.5.12 se muestra la situación de las muestras del grupo frente a estos componentes.



Grafica 5.5.11: Componente 1 vs Componente 2



De la gráfica 5.5.11 se observa que las muestras correspondientes a la zona 3b (3b-35 y 3b-26), se encuentran en la parte positiva del componente 2. Esto es así debido a que presentan concentraciones elevadas de As (9 y 10 mg/kg respectivamente) y altos porcentajes de Al (10 % ambos).

**2-31:** Situada en los cuadrante negativo de los dos componentes. Es muy carbonatada (79 %), el CaO (50 %) prevalece sobre el SiO<sub>2</sub> (10 %). Parece tener concentraciones elevadas de Cd (1 mg/kg) y Pb (11 mg/kg) en comparación con sus valores de fondo (0.2 y 4 mg/kg respectivamente).

**2-71:** C1 positiva-C2 negativa. Posee un porcentaje alto de CaO en comparación con las demás muestras del grupo (39 %). Lo mismo ocurre con dos de los elementos traza, Tl y Cu (0.6 y 58 mg/kg frente a sus valores de fondo, 0.1 y 24 mg/kg respectivamente).

**4-119:** Muy desplazada a la parte positiva de C1 y negativa de C2. Está bastante metalizada, con altas concentraciones en Cr (93 mg/kg), Co (19 mg/kg), Ni (57 mg/kg), y Cu (60 mg/kg). Donde realmente se observa un valor muy elevado es en el cinc, que presenta una concentración de 160 mg/kg frente a su valor de fondo de 33 mg/kg.

**GRUPO 10: MARGAS DE MIOCENO**

El ACP se ha realizado llegando hasta más del 93% de varianza acumulada, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas. En la Tabla 5.5.13 podemos ver reflejados estos valores, mientras que en la Tabla 5.5.14 la contribución de cada una de las variables a los distintos componentes

**Tabla 5.5.13:** Varianza total explicada

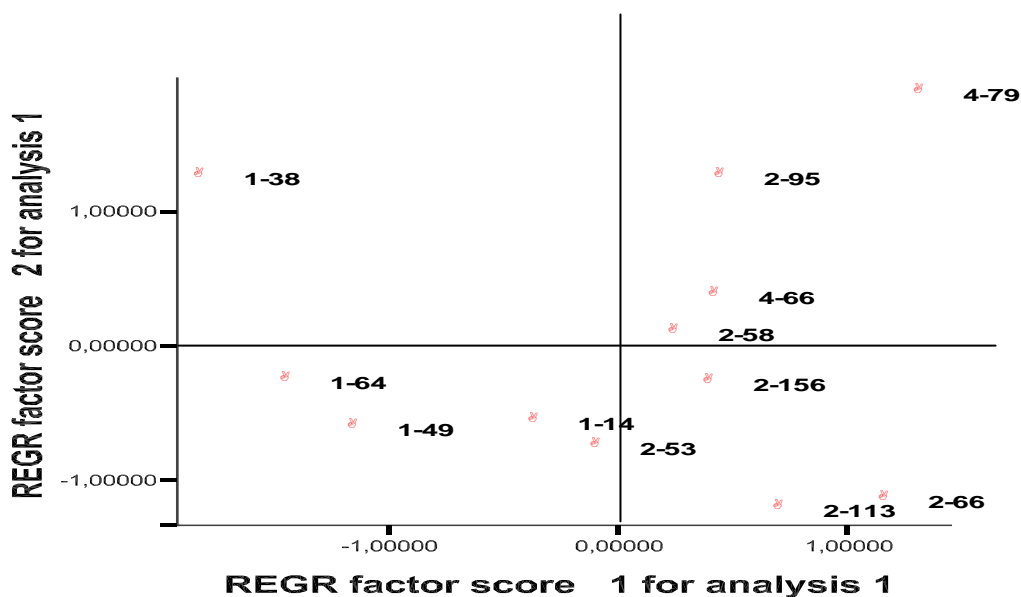
Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	8.92	28.77	28.78
2	6.34	20.61	49.38
3	4.95	15.97	65.35
4	2.77	8.93	74.29
5	2.71	8.73	83.01
6	1.99	6.43	89.44
7	1.21	3.91	93.35

**Tabla 5.5.14:** Matriz de componentes

	Componente						
	1	2	3	4	5	6	7
Cr	,900						
pH KCl	-,856						
Ni	,833						
Cu	,826						
Arena	-,792						
Limo	,783						
Zn	,741						
Fe2O3	,739	,527					
pH H2O	-,717	,652					
Co	,688					-,529	
Cd	-,600				,516		
SO3	,570		,533				
TiO2		,848					
CaCO3		-,769					
CONDUCT.		-,755					
CaO		-,722					
Na2O	,541	,656					
As		,626					
MnO		,565	,541				
Arcilla	,537	-,551					
K2O		,613	-,708				
Al2O3		,634	-,653				
MO		,536	-,609				
Sb			,578				
Hg			-,569				

Se observa como en los 3 primeros componentes se agrupan la mayoría de variables considerada. La mayor parte de elementos traza se agrupan en el componente 1, mientras que los elementos mayoritarios y las características generales se encuentran repartidos entre los 3.

Grafica 5.5.13: Componente 1 vs Componente 2



Como análisis general y a partir de la gráfica 5.5.13, se observa como las muestras de la zonas 2 y 4 son las más metalizadas.

Las muestras correspondientes a la zona 1 tendrán un alto contenido en carbonatos y baja concentración en elementos traza (salvo en cadmio). Como casos más característicos podemos señalar los siguientes:

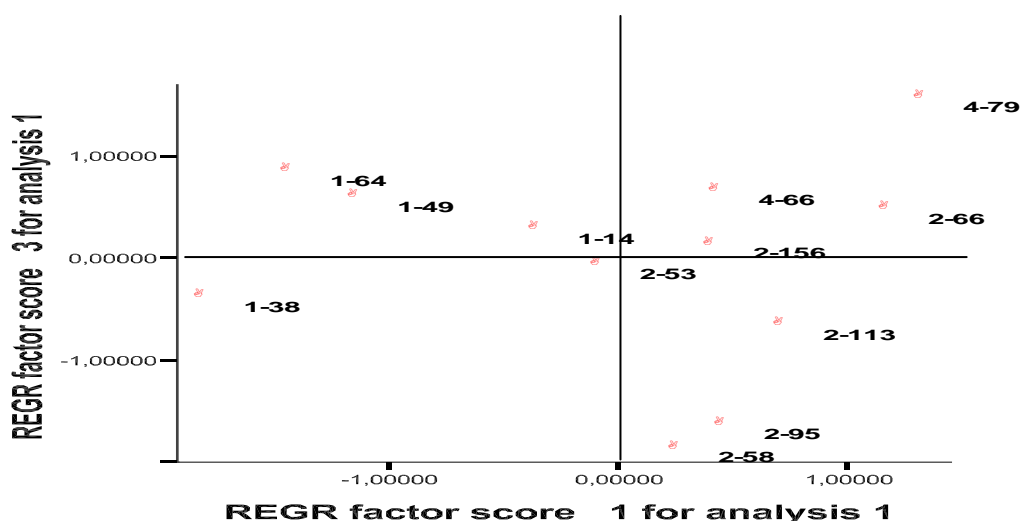
**4-79:** Posee una alta concentración de arsénico (30 mg/kg). En comparación con las demás muestras de su grupo, también presenta un valor alto de hierro (6 %) y está muy metalizada, superando en casi todos los casos los valores de fondo establecidos para los elementos traza. Es un punto con una influencia de materiales coluviales y rocas magmáticas que pueden aportar el alto contenido en elementos traza.

**1-38:** Muy poco metalizada, presenta valores de elementos traza por debajo del nivel de fondo. Presenta además un bajo porcentaje de CaO (10 %)

y alto en SiO<sub>2</sub> (68 %). Además, es la muestra más arenosa (78 %) y corresponde a arenas amarillas silicatadas en gran parte.

**2-66:** Presenta los máximos del grupo en níquel y cobre (60 y 37 mg/kg respectivamente), muy limosa y con un contenido relativamente bajo en Si (24 %).

Gráfica 5.5.14: Componente 1 vs Componente 3



De la gráfica 5.5.14 observamos como las muestras de las zonas 2 y 4 son las más metalizadas de todo el grupo, todo lo contrario a la zona 1. La muestra 4-79 está en la misma situación que en la gráfica anterior, ya que presenta los valores más elevados de aluminio (10 %) y antimonio (5 mg/kg).

Dos muestras que podrían merecer especial atención son la 2-95 y 2-58. La primera de ellas porque presenta el máximo de materia orgánica (2%) y la segunda en Hg (3 mg/kg).

Los contenidos en elementos traza son menores cuando se trata de materiales del mioceno mas arenosos o mas carbonatados. Cuando son más arcillosos-limosos el contenido de elementos traza aumenta. El mayor contenido en elementos traza lo presentan aquellos puntos con influencia de materiales de rocas volcánicas seguidos por materiales de margas triásicas y arcillas rojas. Los materiales de margas miocénicas presentan contenidos intermedios.

**GRUPO 14: METAMÓRFICAS**

El análisis de componentes principales se ha realizado llegando hasta más del 90 % de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tablas 5.5.15 y 5.5.16):

**Tabla 5.5.15:** Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	11.87	39.57	39.57
2	5.58	18.58	58.15
3	3.99	13.31	71.45
4	2.34	7.80	79.26
5	1.73	5.77	85.03
6	1.54	5.13	90.16

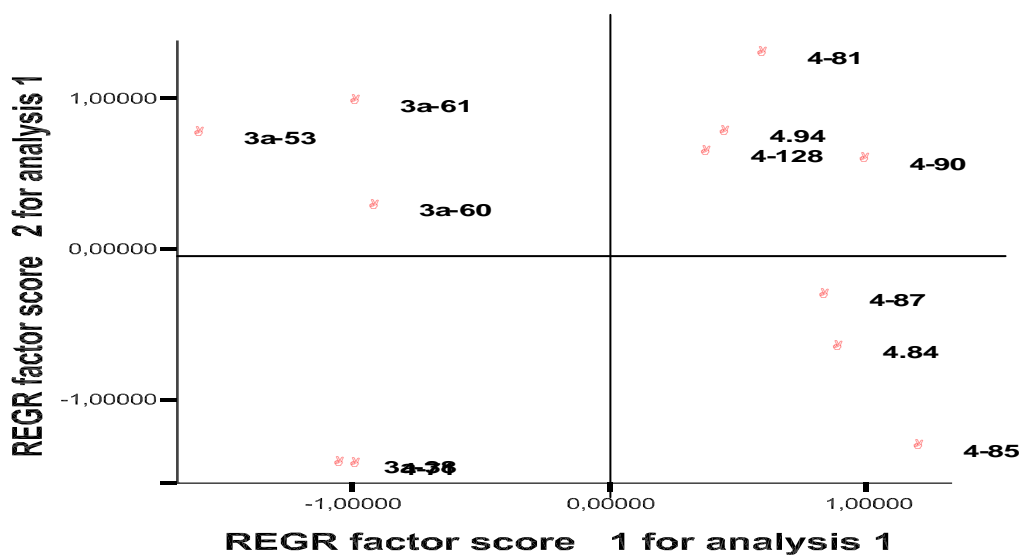
**Tabla 5.5.16:** Matriz de componentes

	Componente					
	1	2	3	4	5	6
Cu	,934					
Tl	,912					
Ni	,906					
Cr	,897					
Fe2O3	,892					
Co	,876					
Sb	,875					
Zn	,851					
CONDUCT.	,825					
As	,770					
Hg	-,745					
Arcilla	-,729					
TiO2	,675		-,511			
CaCO3	-,661					
MO	-,641		,570			
Pb	-,624					
Na2O		,924				
K2O		,867				
SiO2		,852				
Al2O3		,821				
CaO		-,799				
SO3		-,574				
MgO		-,553		,546		
Limo			-,841			
Arena		-,537	,694			
P2O5			-,602		,530	
Se	-,512				-,635	
Cd			,568			,616

Al realizar el ACP entre las distintas litologías, este grupo se caracteriza por presentar unas características distintas al resto, siendo corroborado en el

análisis del clúster. Asignadas las variables a los componentes de la matriz, se comprueba como todos los elementos traza, excepto el cadmio, quedan encuadrados en el primer componente mientras que, casi todos los mayoritarios, en el segundo.

Gráfica 5.5.15: Componente 1 vs Componente 2



Del análisis de la gráfica 5.5.15, podemos observar algunas características interesantes.

Las muestras de la zona 4 quedan claramente situadas en la parte positiva del C1 (excepto la 4-71), mientras que las de la zona 3a quedan en la parte negativa del mismo. Éstas últimas, excepto la 3a-38, aparecen en la parte positiva del segundo componente.

Dicho esto, podemos afirmar que, en general, las muestras de la zona 4 se encuentran muy metalizadas (Cr, Zn, Cu Ni, Co, Sb, As y Tl). En cambio, las muestras de la zona 3a, poseen elevadas concentraciones de plomo y mercurio, cuando en la zona 4 casi no aparecen.

Como casos especiales estudiaremos los siguientes suelos:

**4-81:** Muestra situada en el cuadrante C1 positivo-C2 positivo. Se caracteriza por un alto contenido en silicio (55 %), aluminio (17 %) y muy bajo en calcio (5 %). Es una muestra con concentraciones elevadas en la mayoría de los elementos traza, sobre todo en Cr (102 mg/kg) y Zn (161 mg/kg).

**3a-53 y 3a-60:** Ambas muestras vienen determinadas por una concentración muy elevada en Pb (36 y 49 mg/kg respectivamente).

**3a-38:** Contiene uno de los mayores porcentajes de CaO de todo el grupo (38 %) y una cantidad relativamente baja de SiO<sub>2</sub> (31 %).

**4-71:** Posee el mayor valor de CaO del grupo (40 %) y el menor de SiO<sub>2</sub> (27 %), además de tener bajas concentraciones de elementos traza.

### GRUPO 16: LIMOS ROJOS Y COSTRAS

El análisis de componentes principales se ha realizado llegando hasta más del 91 % de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tablas 5.5.17 y 5.5.18).

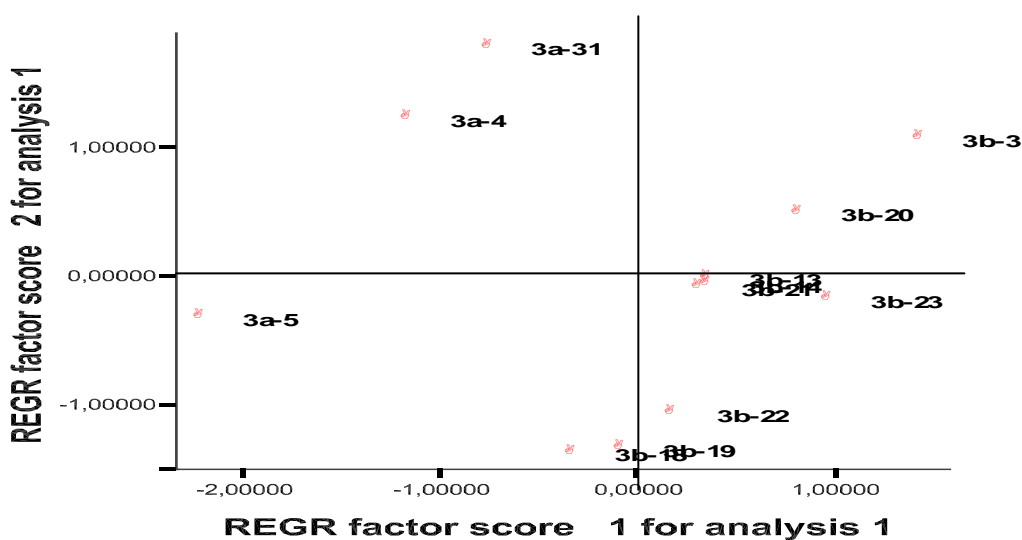
Tabla 5.5.17: Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	9.36	31.19	31.19
2	5.85	19.51	50.70
3	4.37	14.56	65.27
4	3.17	10.57	75.83
5	2.52	8.40	84.23
6	1.46	4.87	89.10

Tabla 5.5.18: Matriz de componentes

	Componente					
	1	2	3	4	5	6
SiO2	,878					
CaO	-,860					
Fe2O3	,798	-,545				
TiO2	,787					
P2O5	-,772	,562				
K2O	,752	-,547				
MgO	-,712					
Sb	-,687					
Arena	-,648		,584			
Limo	,646					
As	,639					
pH H2O	-,524					
Cu		,843				
Zn		,824				
Cr		,761				
Ni	,569	,718				
Al2O3		,660				
Cd	,512	,615				
TI						
Arcilla			-,793			
CONDUCT.			,739			
pH KCl	-,504		,739			
Se	,549			,576		
Hg			,513	-,560		
Co	,520			,535		

Gráfica 5.5.16: Componente 1 vs Componente 2



De la gráfica 5.5.16 podemos observar que:



Existe una clara diferenciación entre las muestras de la zona 3a y la 3b. Las primeras se encuentran en la parte negativa del primer componente mientras que las segundas en la positiva de este mismo componente. Esto es debido a que en la zona 3a existen niveles de CaO algo más elevados que de SiO<sub>2</sub>, además de tener mayores porcentajes en fósforo y magnesio. La zona 3b, en cambio, posee altos niveles de silicio en comparación con el calcio y el hierro.

**3a-5:** Situada en la parte negativa del C1. Posee una elevada concentración de Sb (6 mg/kg), Pb (63 mg/kg) y, en comparación con las restantes muestras, un alto porcentaje en CaO (35 %).

**3a-31:** Esta muestra se caracteriza por poseer un elevado porcentaje de aluminio (7 %) y de algunos elementos traza como cromo (48 mg/kg) y cinc (38 mg/kg). Los valores de fondo correspondientes a estos elementos son 24 y 22 mg/kg respectivamente.

**3b-18 y 3b-19:** Son las muestras menos metalizadas de todo el grupo, y presentan concentraciones bajas, en comparación con el resto para el cobre, cinc, cromo y níquel.

### 5.5.3 Análisis de componentes principales intergrupos

El análisis de componentes principales se ha realizado llegando hasta más del 96 % de varianza, por lo que las distintas variables se encuentran perfectamente definidas (Tablas 5.5.19 y 5.5.20).

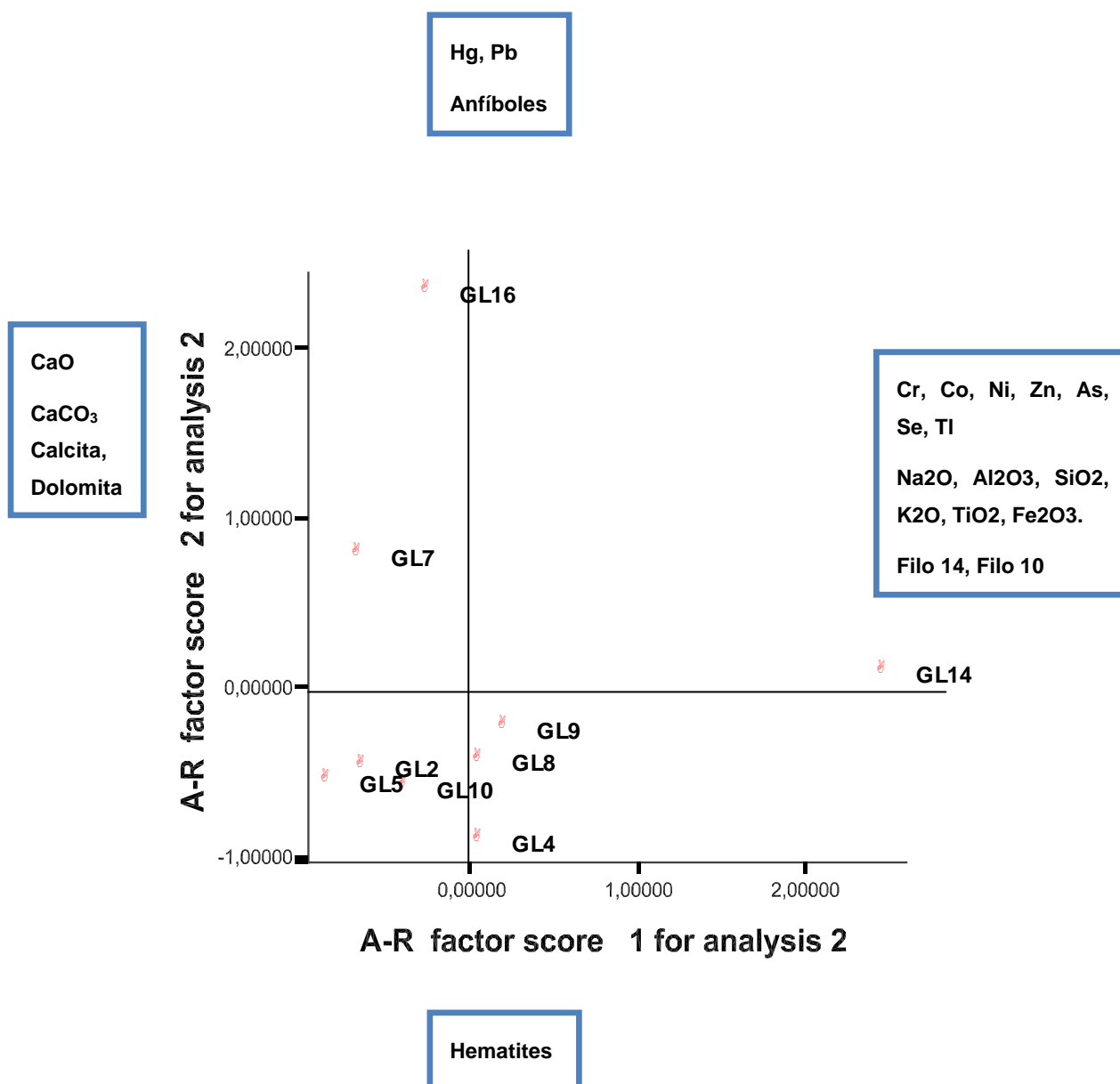
Tabla 5.5.19: Varianza total explicada

Componente	Sumas de las saturaciones al cuadrado de la extracción		
	Total	% de la varianza	% acumulado
1	23.42	44.19	44.19
2	9.88	18.64	62.83
3	6.93	13.07	75.90

Tabla 5.5.20: Varianza total explicada

	Componente					
	1	2	3	4	5	6
Cr	0.954					
Co	0.968					
Ni	0.961					
Cu	0.968					
Zn	0.957					
As	0.936					
Se		0.775				
Cd			0.795			
Sb	0.849					
Hg		0.655				
Tl	0.539					
Pb		0.876				
Na2O	0.958					
MgO		-0.583				
Al2O3	0.973					
SiO2	0.878					
P2O5		0.724				
SO3		0.544				
K2O	0.960					
CaO	-0.887					
TiO2	0.911					
MnO	-0.479					
Fe2O3	0.895					
%Filo a 14	0.818					
%Filo a 10	0.900					
%Filo a 7		0.874				
%Feldespat		-0.419	0.520			
%Anfiboles		0.874				
%Cuarzo		0.860				
%Calcita	-0.814					
%Dolomita	-0.602					
%Yeso			-0.477			
%Hematites		-0.840				
MO		0.410				
CaCO3	-0.944					
pH H2O	0.636					
pH KCl	0.568					
CE	0.625					
Arcilla			-0.606			
Limo			-0.464			
Arena			0.830			

Gráfico 5.5.17: Componente 1 vs Componente 3



En el factor 1 positivo se agrupan los componentes mayoritarios, silico-aluminatos, minerales resistentes TiO<sub>2</sub>, elementos alcalinos, óxidos de hierro, así como los filosilicatos a 14 Å y 10 Å, además de Cr, Co, Ni, Zn, As, Se y Tl.

En el eje negativo, en el factor 1 se encuentran el CaO, CaCO<sub>3</sub> y minerales como calcita y dolomita. Es el eje carbonatado al que no se asocia ningún metal.

En el factor 2, eje positivo, se agrupan los minerales anfíboles y cuarzo, encontrándose también Hg y Pb. En su eje negativo se encuentran los hematites.

En el factor 3, está representada la textura del suelo. En su eje positivo la arena, feldespato y elementos traza como Cd y Tl. En el negativo el limo y arcilla, SO<sub>3</sub> y yeso.

Si observamos la figura 5.5.17, donde se representan las puntuaciones factoriales de cada uno de los grupos litológicos, se observa que los suelos sobre materiales metamórficos son los que mayor contenido tienen en Cr, Co, Ni, Zn, As y Se, que se encuentran relacionados con la roca madre especialmente con filosilicatos a 10 y 14 Å (micas y cloritas), así como a contenidos elevados de óxidos de hierro. Es el grupo litológico menos carbonatado.

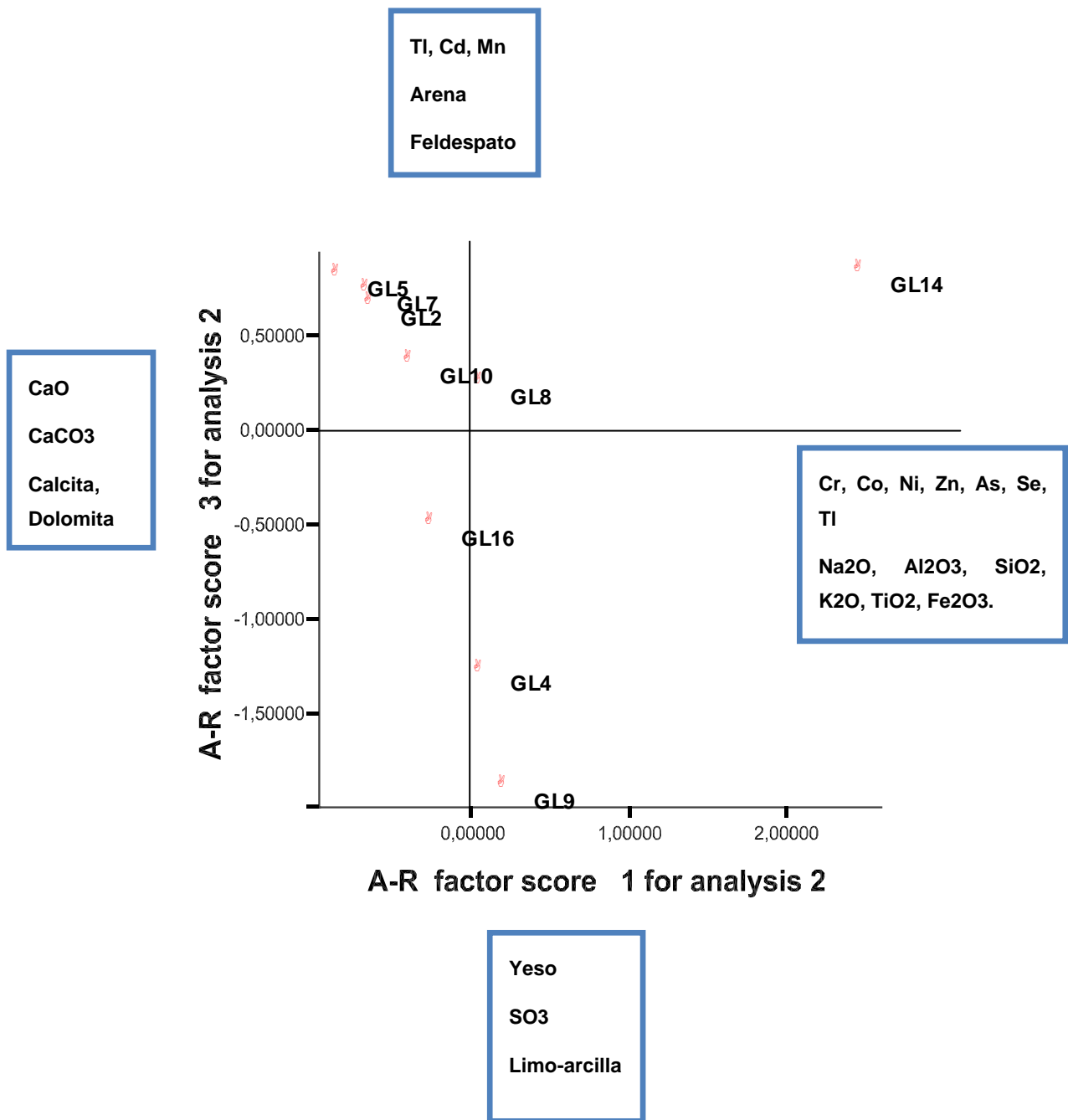
Según las puntuaciones factoriales en el eje 3 (figura 5.5.18), tienen alto contenido en arena, feldespatos, y asociados a los anteriores Tl, y Cd. Contienen muy pocos sulfatos y yeso.

El grupo 16 (limos rojos y costras), contienen anfíboles y valores altos en Pb, presentando menor cantidad en el resto de elementos traza. En cuanto al limo y arcilla presentan valores intermedios, siendo el carbonato cálcico abundante.

Los grupos litológicos 9 (cuaternario indiferenciado) y 4 (arcillas rojas y margas rojas) son los dos que tienen mayor contenido en SO<sub>3</sub> y yeso, además de altos contenidos en limo y arcilla. Tendrán un contenido intermedio en elementos traza.

Los grupos GL5 (conglomerados calcáricos), GL7 (rocas carbonatadas consolidadas), GL2 (aluvial) y GL10 (margas de mioceno) son los más carbonatados y con menor contenido en elementos traza, excepto en Tl y Cd. Además son bastante arenosos.

Grafico 5.5.18: Componente 1 vs Componente 3

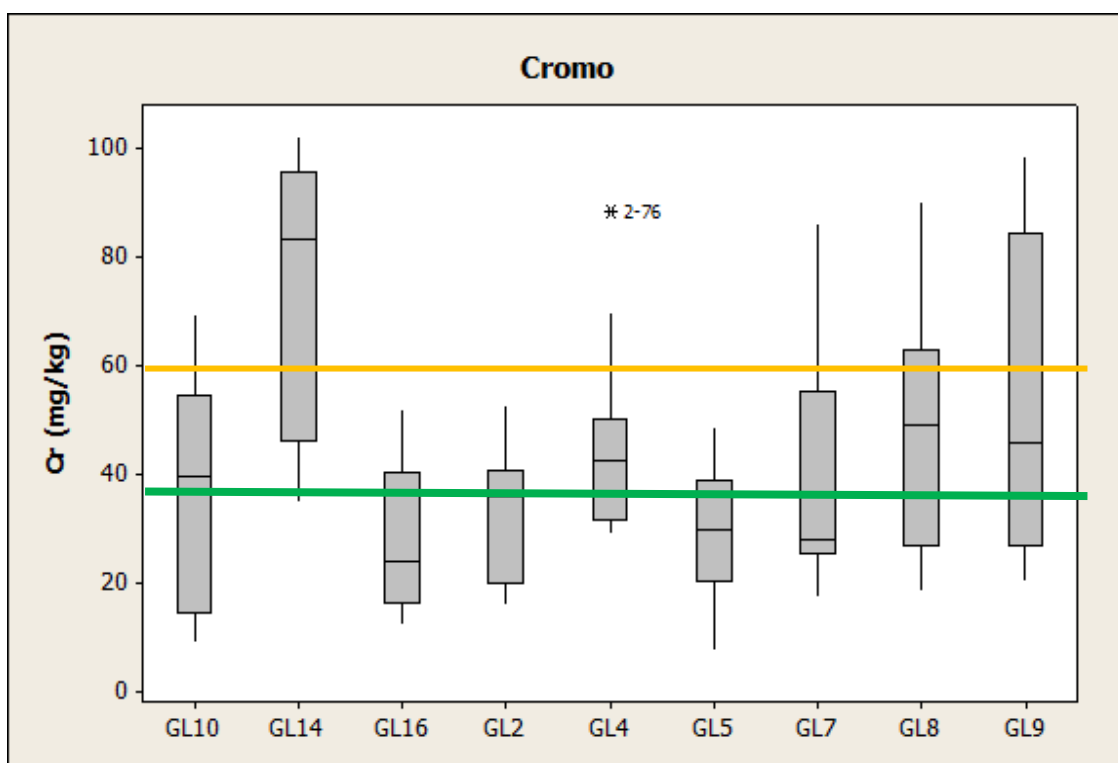


## 5.6 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS NIVELES DE FONDO GEOQUÍMICO DE SUELOS

### Cromo

Este metal es uno de los elementos traza que presenta valores de fondo más altos en la Región de Murcia en vista de los resultados obtenidos en este estudio. Sus valores de fondo van desde los 83.14 mg/kg del grupo de materiales metamórficos (GL14) hasta los 26.72 mg/kg (GL16, limos rojos y costras). Disminuye al hacerlo la fracción silicatada y aumenta al hacerlo el contenido de  $\text{CaCO}_3$ .

Figura 5.6.1: Distribución de valores del Cr por grupo litológico



**VERDE:** Nivel de fondo para suelos de la Región de Murcia

**NARANJA:** Nivel de fondo para suelos de Europa

La Figura 5.6.1 refleja la distribución de los valores de cromo en los distintos grupos litológicos establecidos. En ella se observa como la distribución

de cromo es muy similar en la mayoría de grupos, a excepción del GL14, rocas metamórficas, en el que los valores son más elevados

Únicamente se observa un valor que supere en 1.5 veces el rango intercuartílico, y se corresponde con la muestra 2-76 dentro del GL4, arcillas y margas rojas. En concreto es una muestra situada sobre margas yesíferas y yesos, rodeada de cuaternario indiferenciado en la que se cuantificado un valor de 88.43 mg/kg de cromo frente a un valor de fondo de 36.04 mg/kg.

Si se comparan los valores de fondo establecidos con los calculados en otras Comunidades:

El País Vasco establece su valor de fondo para este metal en 28.5 mg/kg, valor muy similar al de fondo del grupo 16 de nuestra Región y prácticamente igual al obtenido para el GL7, rocas carbonatadas consolidadas, con 28.11 mg/kg.

Respecto a la Comunidad Autónoma de Madrid y Cataluña, con 14.9 y 10 mg/kg respectivamente, son valores muy inferiores al más bajo de los valores de fondo establecidos en la Región de Murcia. Sin embargo, Andalucía tiene establecido su valor de fondo en 70 mg/kg para este metal, valor que supera al de todos los grupos litológicos estudiados, a excepción del GL 14, correspondiente a rocas metamórficas.

Si comparamos los valores de fondo con respecto a algunos países europeos, los suelos desarrollados sobre materiales metamórficos superan los valores de fondo de todos ellos, aunque se sitúan en valores aproximados cuando hablamos de máximos como por ejemplo en Francia (Baize et al., 1977) con 90 mg/kg.

Al comparar con los valores de fondo obtenidos por Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent (2007) para los niveles de fondo de la Región de Murcia, se observa como los valores de fondo establecidos en 2007 muestran intervalos similares a los obtenidos en este trabajo, con valores comprendidos entre 24 y 44.6 mg/kg.

Por último el valor de fondo obtenido para toda la Región en los estudios de 2007 fue de 37.9 mg/kg, incluido dentro del intervalo de valores de fondo calculados para los distintos grupos.

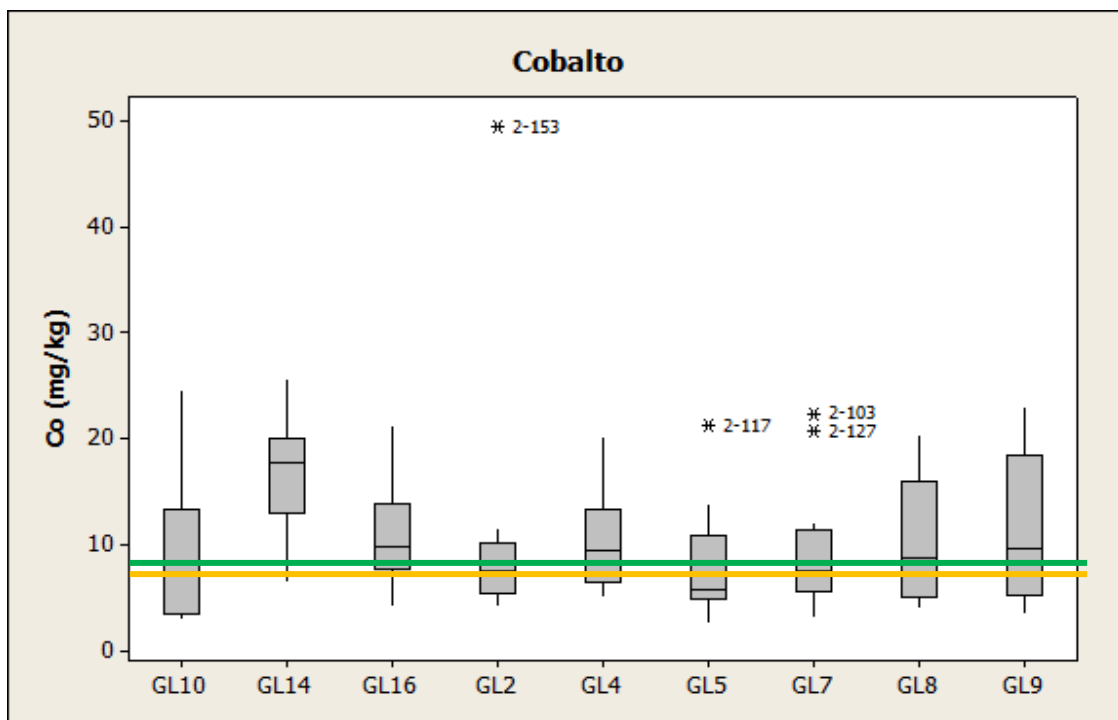
El valor de fondo máximo correspondiente a materiales metamórficos es más del doble del nivel global y de la zona 4 (Tabla 5.6.2), la más alta de la Región de Murcia y con abundantes materiales metamórficos.

Tabla 5.6.2: Niveles de fondo de Cr de la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
<b>Cromo</b>	<b>24.0</b>	<b>41.4</b>	<b>40.4</b>	<b>32.4</b>	<b>44.6</b>	<b>37.9</b>

### Cobalto

Los valores de fondo de este metal en los grupos litológicos estudiados están comprendidos entre 5.77 mg/kg en el GL5 (conglomerados calcáricos) y 17.82 mg/kg en el GL 14 (rocas metamórficas). No es un elemento que destaque por presentar altas concentraciones en los suelos de la Región de Murcia (Figura 5.6.3).

Figura 5.6.3: Distribución de valores del Co por grupo litológico





En cuanto a muestras anómalas se observa como en el GL2 la muestra 2-153 presenta una concentración bastante elevada (49.46 mg/kg). También se podrían considerar anómalas la muestra 2-117 en el GL5 (21.28 mg/kg) y las muestras 2-103 y 2-127 del GL7 (22.40 y 20.65 mg/kg respectivamente). Todas ellas pertenecen a la zona 2.

Si comparamos estos valores con los establecidos en otras Comunidades Autónomas, el País Vasco sitúa el valor de fondo para este elemento en 9.4 mg/kg, valor muy similar al que se ha obtenido en nuestro estudio para los suelos del GL9 (cuaternario indiferenciado), que es de 9.58 mg/kg.

La Comunidad de Madrid, por otro lado, tiene un valor de fondo bastante menor, 5.6 mg/kg. Este valor también está dentro del rango de nuestra Región, pero se corresponde con el grupo 5 (conglomerados calcáricos), que presenta el valor de fondo más bajo, 5.77 mg/kg. Por último, Andalucía y Cataluña, con 12 y 15 mg/kg respectivamente, no superan pero están cerca del valor de fondo más alto establecido en el GL14, rocas metamórficas, que, tal y como se ha citado anteriormente, es de 17.82 mg/kg.

A nivel europeo, encontramos valores de hasta 14 mg/kg en Francia (Baize et al., 1997), 10 mg/kg en Portugal (Ferreira, 2001) y Reino Unido, y de 8.7 y 8 mg/kg en Hungría (Odor et al., 1997) y Dinamarca respectivamente.. Ninguno de estos valores supera el máximo de GL14 establecido y podrían asemejarse a los 10.45 mg/kg del GL16 (limos rojos y costras) y 8.78 mg/kg del GL8 (coluvial), material con alto contenido en carbonato.

En cambio, los valores de fondo para Suecia (Zhang et al., 1998), Alemania y Holanda son 17, 14 y 20 mg/kg, muy semejantes a los obtenidos para los suelos desarrollados sobre materiales metamórficos de nuestra Región.

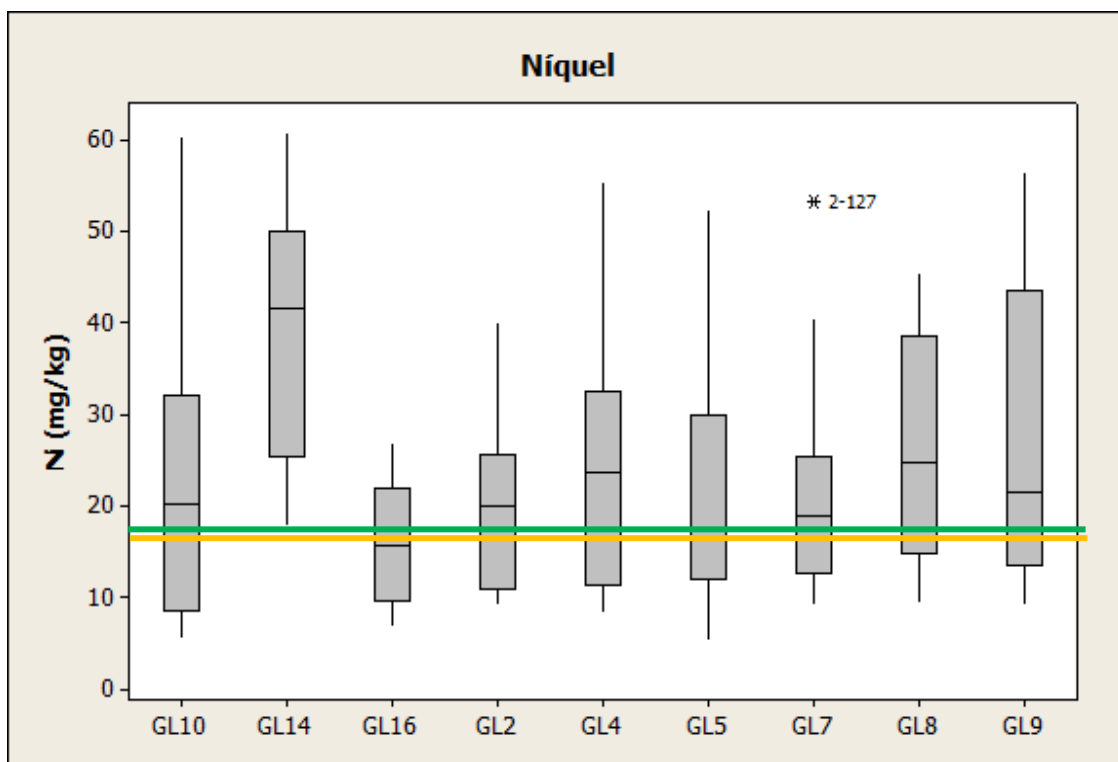
Según la tabla 5.6.4. se puede observar que, excepto los conglomerados calcáricos (GL5), el resto de grupos se encuentran ligeramente por encima del nivel de fondo global.

Tabla 5.6.4: Niveles de fondo de Co de la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Cobalto	5.4	9.3	9.3	9.2	7.7	8.1

### Níquel

Elemento traza con concentraciones relativamente altas en comparación con los restantes elementos estudiados, exceptuando Cr, Cu y Zn. Sus valores de fondo respecto a la litología del suelo oscilan entre un valor de 16.45 mg/kg para el GL16 (limos rojos y costras) y 41.58 mg/kg para el GL14 (metamórficos). En cualquier caso, excepto este último grupo, ninguno de ellos superará los 25 mg/kg.

Figura 5.6.5: Distribución de valores del Ni por grupo litológico



El patrón observado para el níquel es similar al obtenido en otros elementos: escasa variabilidad en los grupos a excepción del GL14. Si no se considera este grupo, los valores de fondo oscilan entre 16.45 y 24.71 mg/kg.

En cuanto a muestras anómalas, destaca el punto 2-127, perteneciente al GL7, con un valor de 53.24 mg/kg frente a un valor de fondo de 18.97 mg/kg.

Esta muestra también presentaba valores anómalos de cobalto, tal y como se muestra en la Figura 5.6.3 y se localiza sobre calizas, arenas y conglomerados cuaternarios.

Al comparar con los valores del País Vasco, en esta Comunidad el fondo se establece en 17 mg/kg, y está bastante cerca del valor de fondo más bajo de la Región de Murcia, e incluso podríamos asemejarlo al valor obtenido en el GL5 (conglomerados calcáricos) de 16.85 mg/kg.

La Comunidad de Madrid, en cambio, establece su valor de fondo en 9 mg/kg, valor muy por debajo de los obtenidos en nuestro estudio para las distintas litologías.

En el caso de Andalucía, el valor de fondo establecido es de 29 mg/kg, que supera a todos los grupos establecidos a excepción del GL14.

A nivel europeo, se establecen valores similares para los distintos países: Portugal 22 mg/kg, Francia 29.7 mg/kg, Hungría 22 mg/kg. Estos países tienen valores relativamente cercanos a la mayoría de los grupos litológicos estudiados. En cambio Suecia, con 12 mg/kg tiene un valor de fondo por debajo del valor de fondo más bajo de los establecidos en la Región y que se da en el GL16.

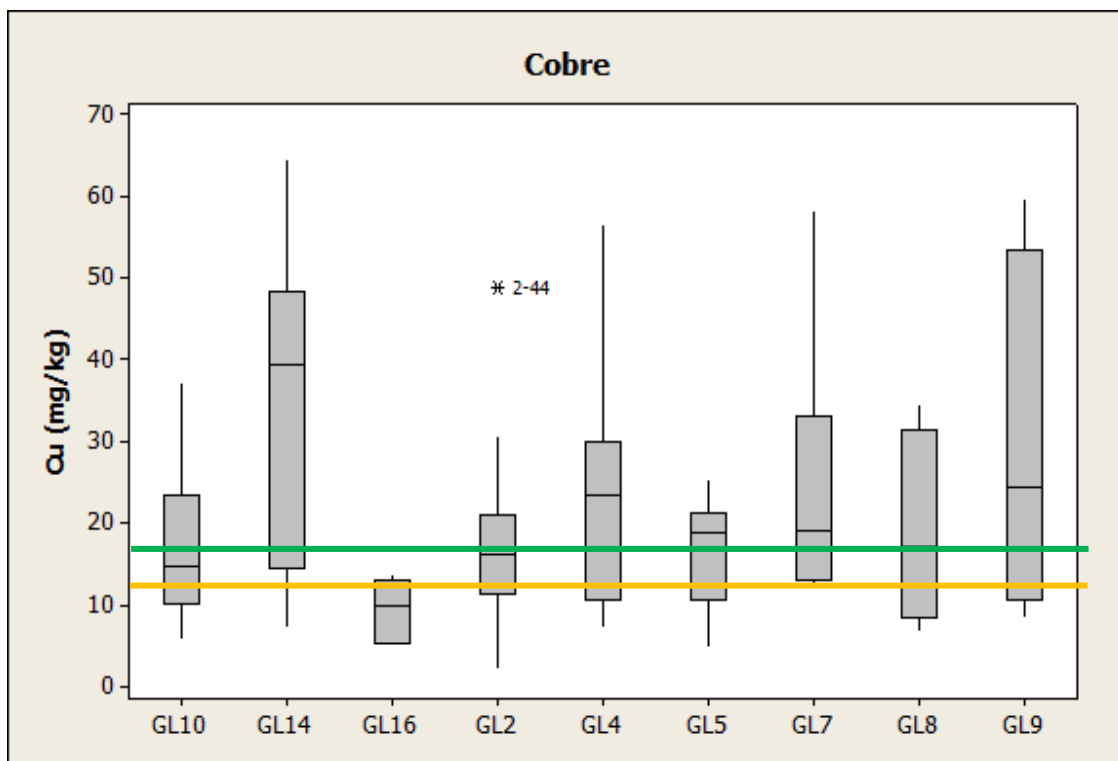
Realizando la misma comparación que hemos hecho con otros elementos con los datos obtenidos por Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent (2007) para los valores de fondo de la Región de Murcia, se observa (Figura 5.6.6) que la mayor diferencia está en las rocas metamórficas

Tabla 5.6.6: Niveles de fondo de Ni en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Níquel	18.7	25.0	21.7	20.8	16.8	19.4

## Cobre

Este elemento presenta un intervalo de concentración que va desde el 10.07 mg/kg para el GL16 hasta 39.44 mg/kg para el GL14. El resto de grupos litológicos tendrán valores de fondo similares con un intervalo de 14.76 mg/kg hasta 24.33 mg/kg.

Figura 5.6.7: Distribución de valores del Cu por grupo litológico



En la Figura 5.6.7, únicamente se observa una muestra anómala, la 2-44, que presenta una concentración que supera en 1.5 veces el rango intercuartílico. Esta muestra está incluida en el grupo litológico 2, sobre conglomerados triásicos y presenta una concentración de cobre de 48.70 mg/kg.

Al igual que en el caso del níquel, el cobalto y el cromo, los puntos anómalos se localizan en la zona 2.

Al comparar con otras Comunidades Autónomas, el País Vasco establece un valor de fondo para este elemento de 13.3 mg/kg, La Comunidad de Madrid, por otro lado, establece el fondo en 9.5 mg/kg, por debajo del GL16 de la Región de Murcia.

Andalucía, con 24 mg/kg, se asemeja con el valor obtenido en el GL9 (cuaternario indiferenciado) y que es de 24.33 mg/kg. Cataluña en cambio establece un valor relativamente elevado de 31 mg/kg, mayor que todas las litologías estudiadas a excepción del GL14, metamórficas.

A nivel europeo existe bastante diferencia entre los fondos obtenidos en función del país que los establece. Así por ejemplo, y estableciendo una equivalencia con las litologías de la Región de Murcia, tendríamos: Portugal 21. mg/kg-GL7 19.00 mg/kg, Francia 12.4 mg/kg-GL16 10.07 mg/kg, Cerdeña 38 mg/kg-GL14 39.44 mg/kg, Hungría 25 mg/kg-GL9 24.33 mg/kg, Suecia 14 mg/kg-GL10 14.76 mg/kg y Alemania 30 mg/kg que no llega al valor para GL14 pero si supera al resto de grupos.

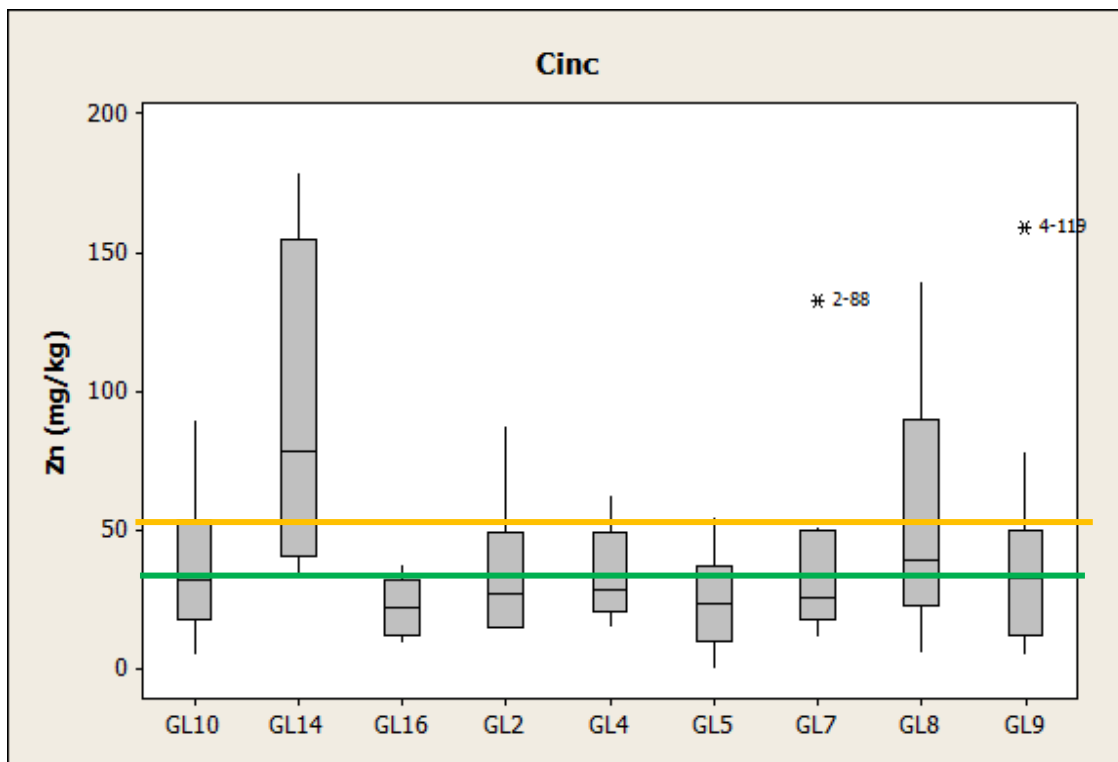
Comparando los valores de este elemento con los valores de fondo obtenidos en la Región de Murcia por Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent (2007), tabla 5.6.8, observamos como los niveles de fondo son bastante similares al nivel de fondo global de la Región de Murcia, todos menos GL14, GL4 que están por encima y GL16 que es menor.

Tabla 5.6.8: Niveles de fondo de Cu en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Cobre	12.4	22.6	12.6	13.7	18.7	16.8

## Cinc

Junto con el cromo es el elemento con los valores de fondo más elevados. Sus concentraciones oscilan desde los 22.60 mg/kg (GL 16) hasta 78.30 mg/kg (GL14). Ninguno de los grupos litológicos tiene un valor de fondo de para este elemento por debajo de 20 mg/kg.

Figura 5.6.9: Distribución de valores del Zn por grupo litológico



El cinc en los distintos grupos muestra una distribución homogénea. Además, dentro de cada uno de ellos los valores son homogéneos, lo que se traduce en que las cajas sean estrechas. En cuanto a valores anómalos sólo hay dos muestras que excedan 1.5 veces el rango intercuartílico, la 2-88 en el GL7, localizada sobre dolomías, y la 4-119 en el GL9 y sobre material indiferenciado del cuaternario.

Si se compara con el País Vasco, el nivel de fondo establecido para este elemento es 64 mg/kg, que supera a los establecidos para todos los grupos litológicos a excepción del GL14, suelos desarrollados sobre materiales metamórficos.

Cataluña, Andalucía y Aragón con 53, 56 y 55.6 mg/kg respectivamente, presentan valores que, al igual que País Vasco, supera los valores de fondo de todas las litologías de la Región de Murcia a excepción de los suelos desarrollados sobre materiales metamórficos. El GL8 (coluvial) es el que más podría acercarse a ellos, con un valor de fondo de 39.50 mg/kg.

Si se comparan los valores establecidos con los de otros países europeos, a excepción de Hungría que presenta un valor muy similar al GL14,

a los restantes les ocurrirá algo parecido a las comunidades autónomas anteriormente citadas.

En los valores de otras comunidades autónomas disponibles en la bibliografía no se supera el nivel de fondo establecido para los suelos metamórficos, pero sí el resto de litologías estudiadas.

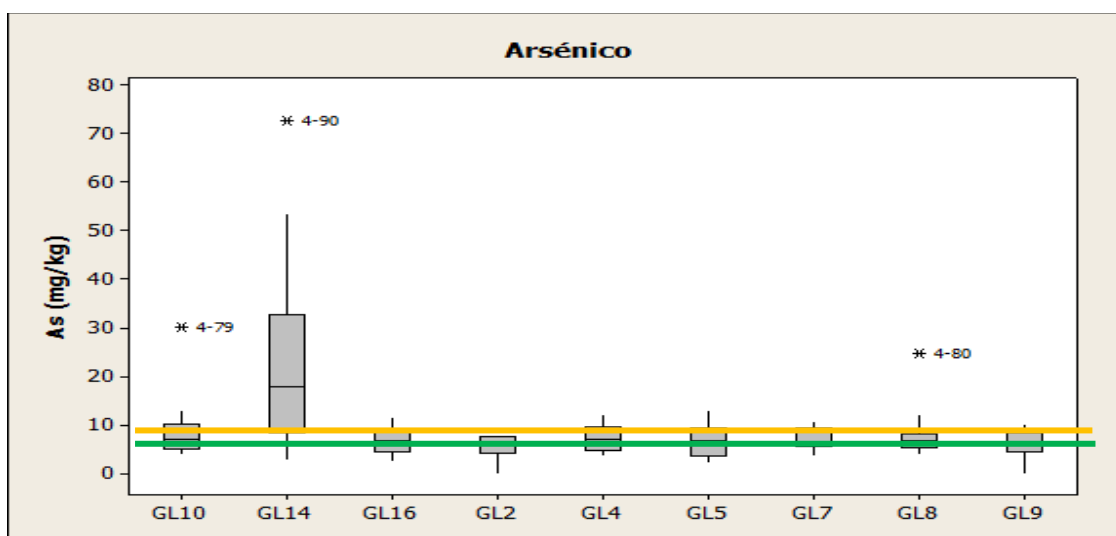
Comparando ahora estos valores de fondo por litologías con los valores de fondo de la Región de Murcia obtenidos por Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent (2007), tabla 5.6.10 se observa que los niveles de fondo de todas las litologías están muy próximos.

Tabla 5.6.10: Niveles de fondo de Zn en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Cinc	16.30	32.90	41.40	33.90	55.20	38.20

### Arsénico

Es un elemento que presenta valores de fondo muy similares en todas las litologías a excepción de los suelos metamórficos, en los que el valor es más elevado. El intervalo de estos valores de fondo va desde 5.95 mg/kg (GL2) hasta 17.74 mg/kg (GL14).

Figura 5.6.11: Distribución de valores del As por grupo litológico



La representación de las concentraciones de arsénico en los distintos grupos, muestra como todos los grupos, a excepción del GL14, presentan una

distribución similar. Además, las cajas son bastante estrechas lo que da idea de que dentro de cada grupo la variabilidad es baja.

En cuanto a valores anómalos son de destacar la muestra 4-79 en el GL10 y la 4-80 en el GL8 que se corresponden con muestras recogidas en zonas de margas de mioceno y coluviones con margas circundantes, respectivamente.

En el resto de grupos no se observan valores anómalos que estén por encima de 1.5 veces el rango intercuartílico.

Si se compara con otras Comunidades Autónomas, en la Comunidad de Madrid el valor de fondo para este elemento está establecido en 9.9 mg/kg, un valor ligeramente superior al establecido en todos los grupos, a excepción del GL14.

El material litológico con el valor de fondo más parecido es el GL4 (7.16 mg/kg), aunque está por debajo del establecido en Madrid.

De igual manera ocurre en Andalucía, que presenta un valor de fondo muy similar (10 mg/kg) mientras que en Aragón se establece el fondo un poco más alto, 11.5 mg/kg, pero también por debajo del valor del GL14.

A nivel europeo, podríamos citar países como Holanda y Dinamarca, con 29 y 25 mg/kg respectivamente, superando ampliamente el máximo valor por litologías en la Región de Murcia. Alemania, con 3 mg/kg se encuentra por debajo del valor mínimo establecido en este trabajo y que correspondería con el GL2 (5.95 mg/kg) y Reino Unido con 8 mg/kg tiene su mayor parecido con el GL4, aunque el resto de grupos litológicos, a excepción de GL14, presentan valores entre 6 y 7 mg/kg.

Por último, Portugal presenta un valor de media igual a 17.1 mg/kg, muy similar a los suelos sobre materiales metamórficos de la Región de Murcia.

Realizando la comparación con los valores de fondo de la Región de Murcia (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2007), tabla 5.6.12, se observa como solo el GL14 y GL4 superan el valor de fondo global de la Región de Murcia.

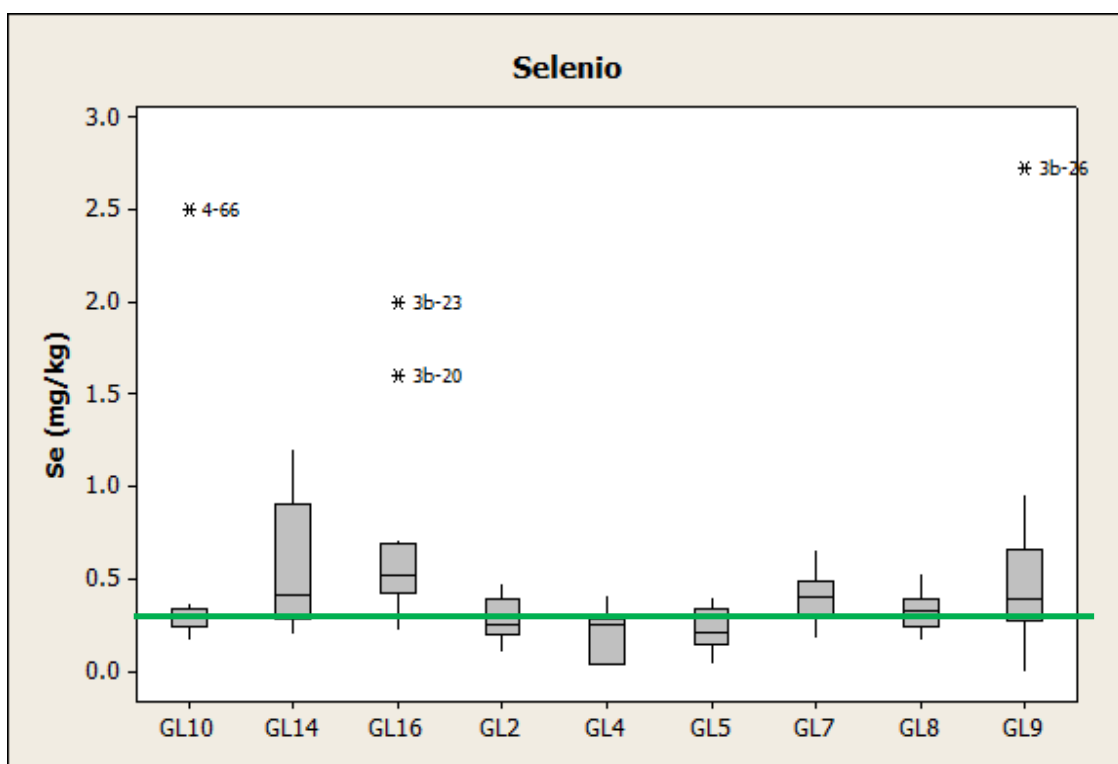


Tabla 5.6.12: Niveles de fondo de As en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Arsénico	5.1	6.5	7.0	6.5	8.1	6.9

### Selenio

Es un elemento traza muy poco abundante en las distintas litologías de la Región de Murcia. El intervalo de concentraciones se encuentra entre 0.21 mg/kg (GL9, cuaternario indiferenciado) y 0.45 mg/kg (GL16, limos rojos y costras). En esta ocasión, los suelos desarrollados sobre materiales metamórficos no son los que presentan el mayor contenido en este elemento traza.

Figura 5.6.13: Distribución de valores del As por grupo litológico



En el caso del selenio existe cierta variabilidad dentro de los grupos, que se traduce en la existencia de algunos puntos anómalos.

En el GL10 el punto 4-66 tiene una concentración de 2.50 mg/kg, en el grupo GL16 los puntos 3b-20 y 3b-23 junto con el 3b-26 (GL9) muestran

concentraciones bastante superiores (1.60, 1.99 y 2.73 respectivamente). En este caso, parece que en la zona 3B existe una anomalía de selenio.

De las comunidades autónomas de las que se ha buscado referencia bibliográfica acerca del nivel de fondo, tan sólo Cataluña lo ha cuantificado para este elemento. La concentración que se establece en esta comunidad es de 0.7 mg/kg, valor un poco por encima del GL16, pero prácticamente insignificante.

A nivel europeo pocos países tiene establecido el nivel de fondo del Se. Alemania, por ejemplo, sitúa este valor en 6 mg/kg, muy por encima de los datos que se manejan en la Región de Murcia.

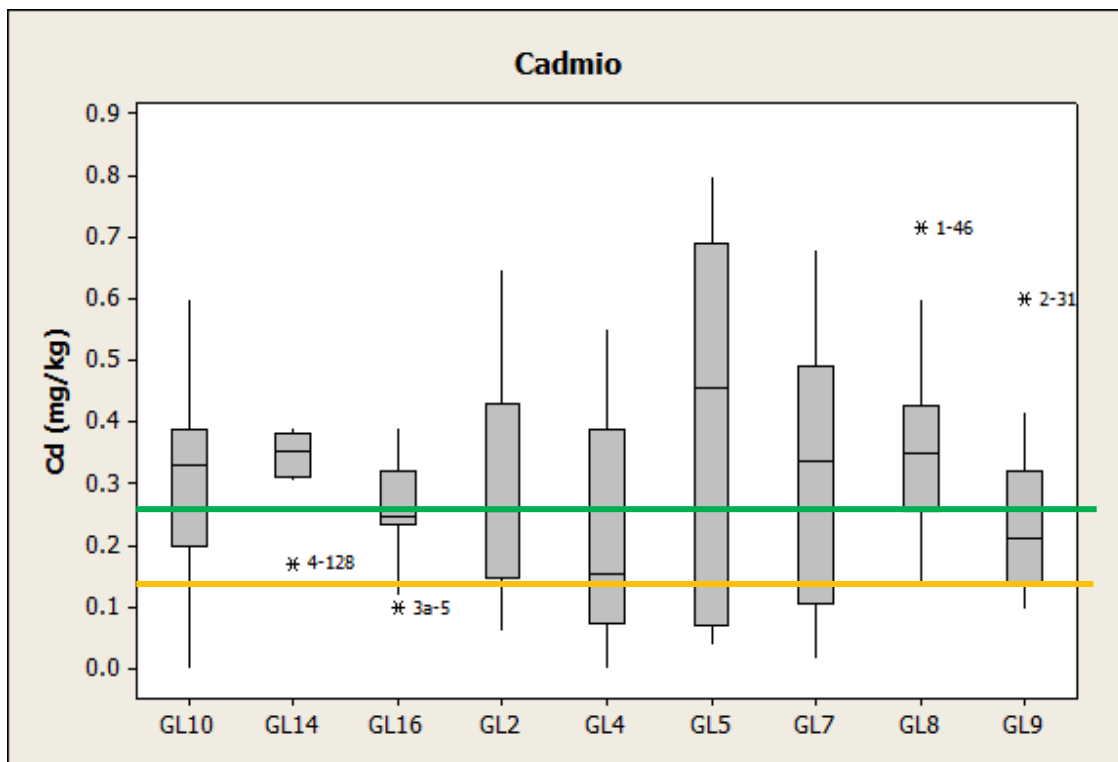
Se trata de un elemento con concentraciones muy bajas tanto en las litologías estudiadas como en los valores obtenidos para la Región de Murcia (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007). Buscado alguna analogía entre zona y litología encontramos que todos los grupos están ligeramente por encima del valor del fondo regional (Tabla 5.6.14)

Tabla 5.6.14: Niveles de fondo de Se en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Selenio	0.26	0.34	0.57	0.63	0.22	0.36

### Cadmio

Elemento con concentraciones de fondo geoquímico menores de 1mg/kg, cuyos valores de fondo en función del grupo litológico van desde 0.15 mg/kg (GL4) hasta 0.46 mg/kg (GL5), niveles relativamente bajos en general.

Figura 5.6.15: Distribución de valores del Cd por grupo litológico



En cuanto a puntos anómalos, destacan los puntos 1-46 en el GL8 (0.72 mg/kg) y 2-31 en el GL9 (0.60 mg/kg).

Al comparar con los valores de fondo del País Vasco, en esta Comunidad se establece el nivel de fondo para este elemento en 0.35 mg/kg, mientras que Madrid y Andalucía en 0.1 mg/kg. El primero es igual que el obtenido para el GL8 (coluvial), mientras que para los otros dos es similar al mínimo ya citado (GL4).

En el resto de Europa, Holanda presenta un valor de 1 mg/kg y Reino Unido y Alemania de 0.7 mg/kg. Holanda tendrá un valor muy similar al de Hungría (0.7 y 0.65 mg/kg respectivamente).

Se trata de un elemento con concentraciones muy bajas tanto en las litologías estudiadas como en los valores obtenidos para la Región de Murcia (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007. Los valores de niveles de fondo de margas (GL10), metamórficas (GL14), GL5 (conglomerados calcáricos), GL7 (rocas carbonatadas consolidadas) y GL8 (coluvial) son superiores al nivel de fondo de Murcia.

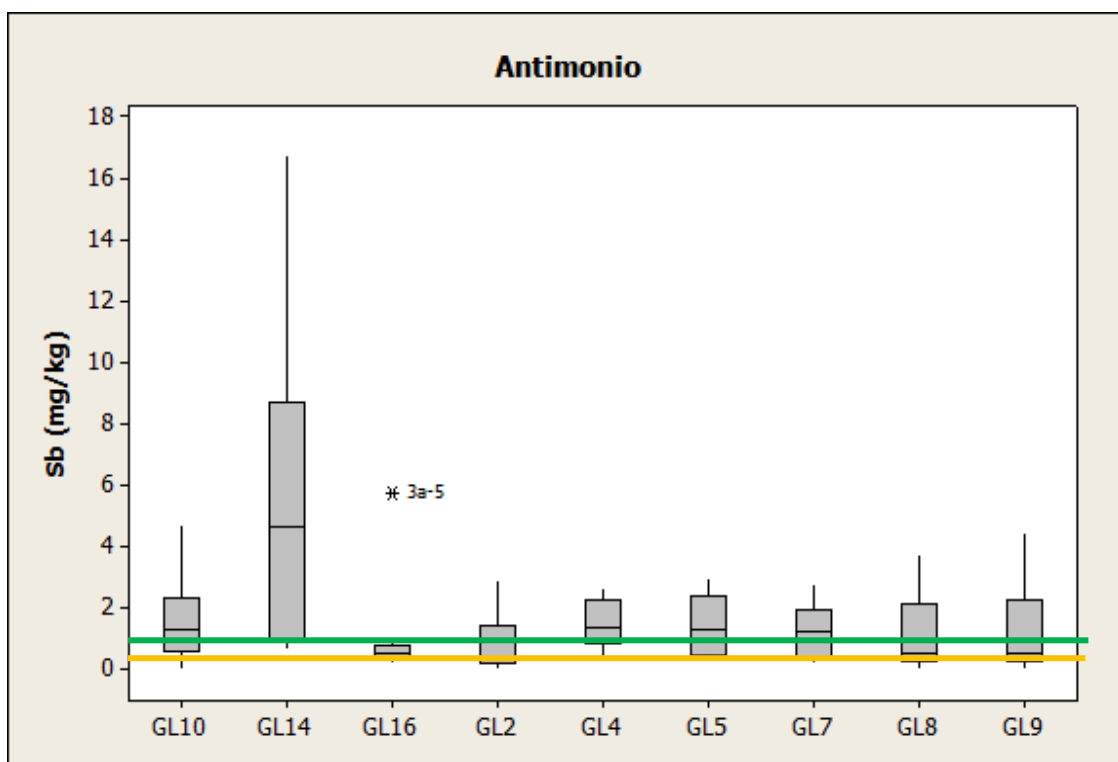
Tabla 5.6.16: Niveles de fondo de Cd en la Región de Murcia (mg/kg)

	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Cadmio	0.40	0.20	0.32	0.28	0.12	0.26

### Antimonio:

Elemento que presenta una variabilidad relativamente alta en función del grupo litológico. El valor de fondo más bajo corresponde al GL2 (0.35 mg/kg) mientras que el más alto es para el GL14 (4.62 mg/kg).

Figura 5.6.19: Distribución de valores del Sb por grupo litológico



Se observa claramente en la figura como los valores para el GL14 son superiores al resto de grupos. Aún así, dentro de cada grupo los valores son relativamente homogéneos y por eso únicamente se observa un valor anómalo de concentración en el punto 3a-5 (5.77 mg/kg). Esta muestra se sitúa sobre limos y arcillas rojas con episodios de caliche.

Al comparar con otras comunidades, de nuevo es Cataluña la que establece un valor de fondo para este elemento, situándose en 6 mg/kg, superando el máximo de la Región de Murcia.

Respecto a los países europeos apenas existe información sobre los valores de fondo de este elemento, por lo que su comparación resulta muy compleja.

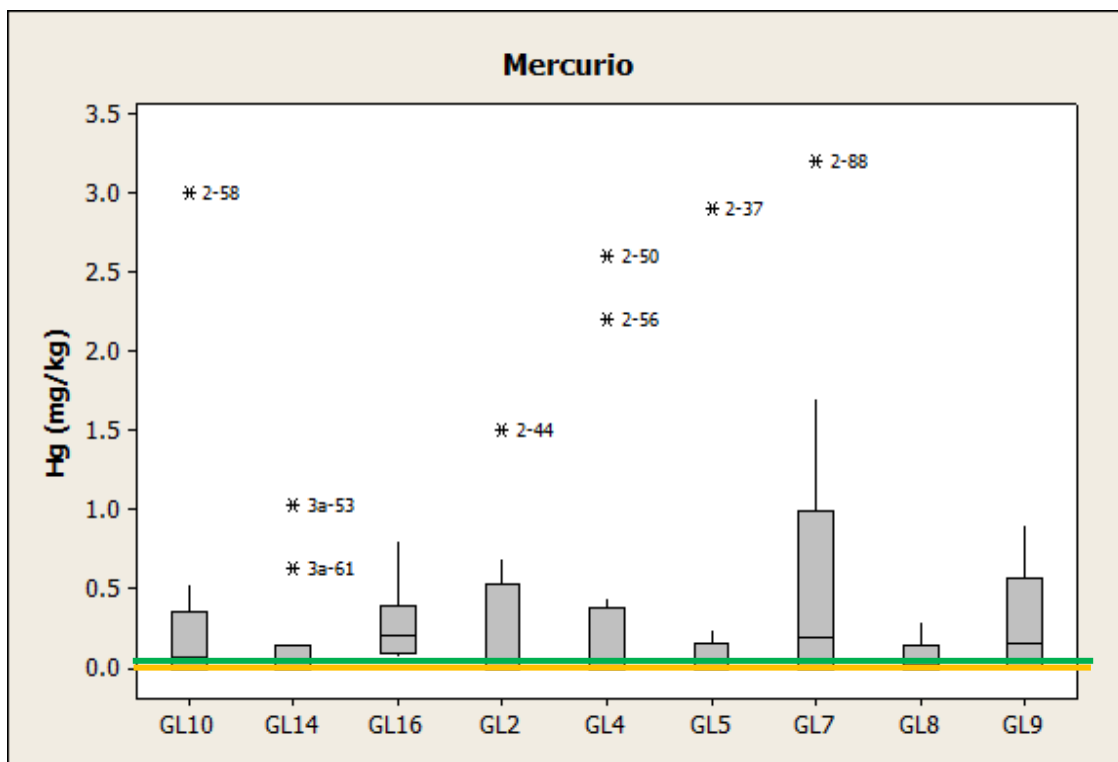
Se trata de un elemento con concentraciones muy bajas tanto en las litologías estudiadas como en los valores obtenidos para la Región de Murcia (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007), tabla 5.6.18. El valor de fondo para toda la Región de Murcia es un poco inferior al obtenido en el GL7, rocas carbonatadas consolidadas (1.25 mg/kg)

Tabla 5.6.18: Niveles de fondo de Sb en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Antimonio	1.1	1.6	0.8	0.5	1.1	1.0

**Mercurio:**

Elemento con valores de fondo muy bajos en todas las litologías. Se encuentra por debajo del límite de detección en GL2, GL5 y GL14, siendo su máximo de 0.20 mg/kg en el GL7, materiales muy carbonatados.

Figura 5.6.19: Distribución de valores del Hg por grupo litológico



Debido a las bajas concentraciones de mercurio cuantificadas, la variabilidad intergrupala es muy escasa. En general, los valores están próximos a cero por ello, cualquier concentración ligeramente superior aparece en el diagrama de cajas como anomalía.

El País Vasco, con 0.3 mg/kg, supera el valor de fondo para las litologías estudiadas en este trabajo, mientras que Madrid y Andalucía sitúan este valor en 0.03 mg/kg, muy similar al encontrado en el GL4, con 0.04 mg/kg.

Holanda, Reino Unido y Alemania con 0.3, 0.5 y 0.3 mg/kg respectivamente, superan el valor máximo de la Región de Murcia, no ocurriendo así con Dinamarca con 0.02 mg/kg, que tiene un valor muy similar al GL4.

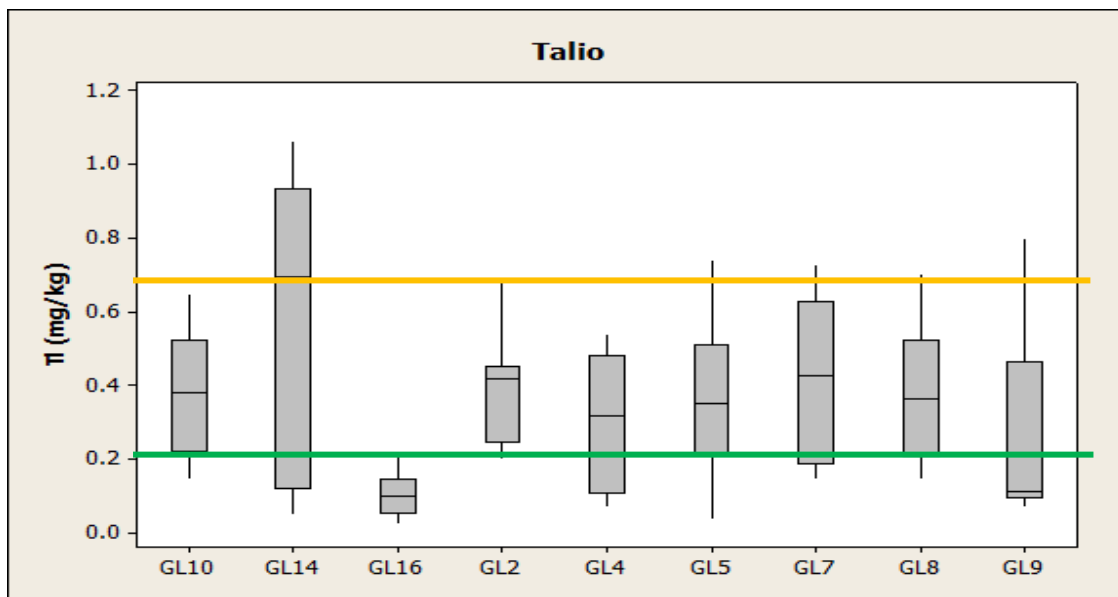
Se trata de un elemento con concentraciones muy escasas tanto en las litologías estudiadas como en los valores obtenidos para la Región de Murcia (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007), tabla 5.6.22, y se observan valores parecidos en todas las situaciones salvo en las zonas 3a y 3b, cuyos niveles de fondo son más altos.

Tabla 5.6.20: Niveles de fondo de Hg en la Región de Murcia (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Mercurio	0.05	0.05	0.37	0.36	0.05	0.05

### Talio:

Es otro de los elementos que presenta valores de fondo relativamente bajos. Su mínimo pertenece al GL16 (0.10 mg/kg) y el máximo a GL14 (0.70).

Figura 5.6.21: Distribución de valores del Tl por grupo litológico



En ninguno de los grupos aparecen muestras con concentraciones anómalas.

Si se compara con estudios realizados en otras zonas, la Comunidad de Madrid presenta un valor de fondo de 0.2 mg/kg, encontrándose éste entre el obtenido en el GL9 (0.11mg/kg) y el GL4 (0.32 mg/kg). Comunidades como Aragón, País Vasco o Andalucía no han establecido valor de fondo para este metal.

A nivel europeo, Francia lo fija en 0.29 mg/kg (similar a GL4 con 0.32 mg/kg) siendo complicado encontrar otros países que hayan elaborado un documento con la determinación de este elemento.

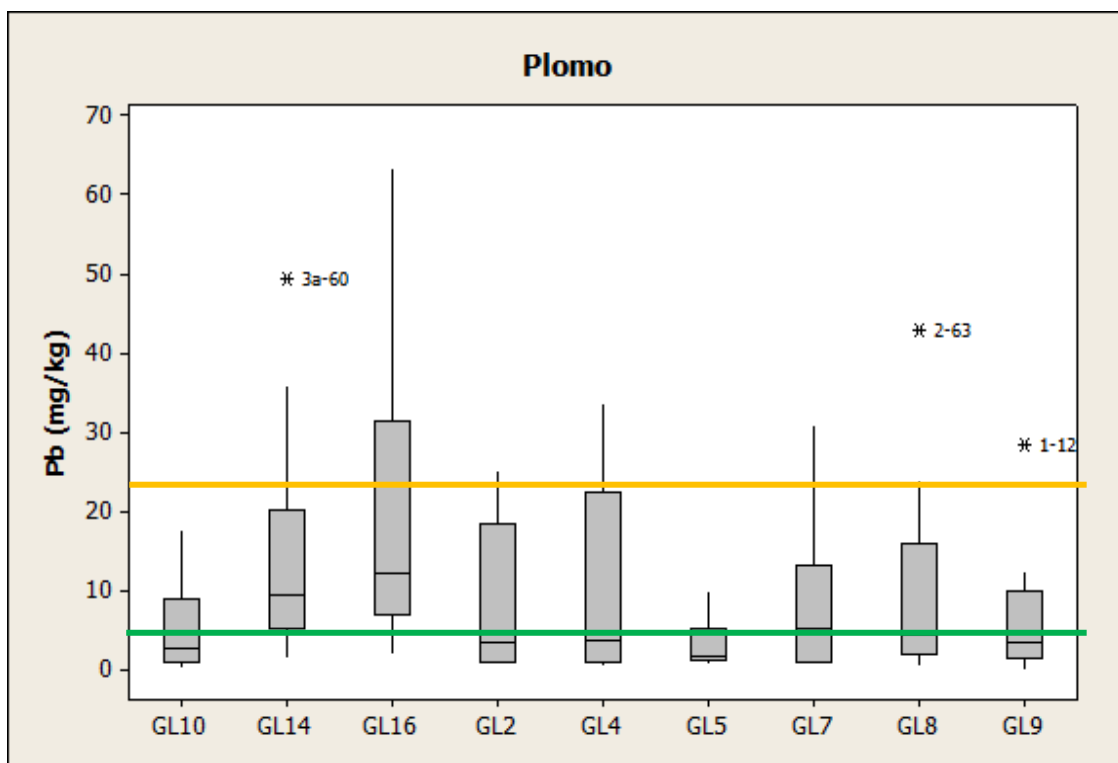
Se trata de un elemento con concentraciones muy bajas tanto en las litologías estudiadas como en los valores obtenidos para la Región de Murcia (Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent, 2007), tan solo las muestras metamórficas (GL14) superarán el valor de fondo de la Región de Murcia.

Niveles de fondo (mg/kg)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Talio	0.40	0.35	0.12	0.10	0.10	0.20

**Plomo:**

Este elemento presenta valores de fondo que van desde 1.80 mg/kg (GL14) hasta 14.78 mg/kg (GL16).

Figura 5.6.23: Distribución de valores del Pb por grupo litológico



Se observan algunas anomalías, concretamente en el GL14 la muestra 3<sup>a</sup>-60, localizada sobre cuarcitas blancas, micaesquistos plateados y gneises albiticos presenta un valor de 49.42 mg/kg. En el GL8 el punto 2-63, localizado sobre coluviones cuaternarios se ha determinado una concentración de 42.96 mg/kg y en el GL9, el punto 1-12, sobre materiales cuaternarios indiferenciados, presenta una concentración de 28.35 mg/kg.

Al comparar con otras zonas, el País Vasco y Andalucía han establecido el valor de fondo para este metal en 25.4 y 24 mg/kg respectivamente, superando el valor máximo de la Región de Murcia, que corresponde a los limos rojos y costras. Por otro lado, Aragón con 8.3 mg/kg presenta un valor muy similar al del GL14 (9.40 mg/kg), mientras que Cataluña con 6 mg/kg se asemeja al GL7 (5.11 mg/kg).



Con respecto a otros países, tanto Portugal (26 mg/kg), Francia (31.2 mg/kg). Hungría (21 mg/kg), Suecia (28 mg/kg), Alemania (40 mg/kg) como Dinamarca (30 mg/kg) superan el valor máximo de la Región de Murcia. Tan sólo el Reino Unido, con 15 mg/kg, se asemeja al valor obtenido por los limos rojos y costras.

Comparando los valores de este elemento con los obtenidos por Martínez-Sánchez y Pérez-Sirvent (2007) para la Región de Murcia (tabla 5.6.24) vemos como el nivel de fondo del GL16 (limos rojos y costras) y del GL14 (metamórficos) son mayores que los niveles fondo de todas las zonas y el global de la Región de Murcia.

Niveles de fondo (ppm)						
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3a	ZONA 3b	ZONA 4	Global
Plomo	2.5	3.1	9.3	6.9	9.8	5.4

## 5.7 DETECCIÓN DE ANOMALÍAS/CONTAMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN LA REGIÓN DE MURCIA

Para conocer el grado de influencia antrópica en los elementos traza, se ha optado por el estudio de una nueva magnitud, el Igeo. Esta, tomando como referencia el valor de fondo y aplicando la fórmula matemática establecida en la metodología de esta Tesis Doctoral, nos indicará si las muestras se encuentran si las muestras pudieran encontrarse contaminadas a varias escalas o si, por el contrario, presentan valores aceptables dentro de los intervalos que se han considerado como no contaminados. Clasificaremos las muestras como “Clase 0” (igual o por debajo del nivel de fondo-no contaminada), “Clase 1” (ligeramente superior al nivel de fondo-contaminada), “Clase 3” (anomalía-muy contaminada).

En la tabla 5.7.1 observamos las muestras de los distintos grupos litológicos estudiados por metales y asignándole la clase ya citada a la que pertenecen.

Tabla 5.7.1: Muestras con Igeo superior a 0. Clases 1 y 2.

GRUPO 2: ALUVIAL												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-32											1	1
1-40								1	1			
1-54								1	1			
1-69												1
1-73												1
1-85										2		
2-44				1	1					2		1
2-92												
2-32									1			
2-108												
2-124			1	1	1				1			
2-153		1			1		1		1			
GRUPO 4: ARCILLAS ROJAS Y MARGAS ROJAS												
1-41								1				
2-50							1			2		
2-56							1			2		
2-76	1	1	1	1					1	1	1	
2-79								1	1			
2-118								1		1	1	1
2-157									1			
4-23												
4-32												
4-42												
4-51												
4-96	1							1	1			

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

GRUPO 5: CONGLOMERADOS CALCÁRICOS												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-29						1						1
1-37								1		2		
1-44		1	1						1			
1-55												
1-56			1					1	1		1	
2-35						1	1			2	1	1
2-37										2		1
2-117		1	1				1					1
2-145		1	1		1		1		1			
2-155	1	1	1		1				1			
4-26												
4-110												
GRUPO 7: ROCAS CARBONATADAS CONSOLIDADAS												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-31												1
1-23												
1-45								1		1		
1-51					1				1		1	
2-26												
2-28								1				1
2-45				1			1			1		
2-48												
2-88	1	1			1	1				2		1
2-103												
2-127	1	1	1	1	1	1			1		1	
2-163												1
GRUPO 8: COLUVIAL												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-16									1			
1-30				1								1
1-46								1	1			
1-71												
1-78					1					1		
2-34					1			1		1		1
2-63					1					1		1
2-90					1	1				1		1
2-129										1		1
2-149		1					1					
4-80												
4-95	1	1		1						1	1	
GRUPO 9: CUATERNARIO INDIFERENCIADO												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-3						1		1				1
1-12												1
2-31												1
2-54	1	1					1		1			
2-71			1						1	1	1	
2-106										1		
3a-24												
3a-34												
3b-26												
3b-35												
4-97	1	1							1		1	
4-119	1	1	1		1				1	1	1	

GRUPO 10: MARGAS DE MIOCENO												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
1-14												
1-38								1				1
1-49								1		1		
1-64												
2-53					1							1
2-58										2		
2-66	1	1	1	1					1	1		
2-95												1
2-113				1						1		1
2-156		1	1		1				1		1	1
4-66							1					
4-79												
GRUPO 14: METAMÓRFICAS												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
3a-38										2		1
3a-53										2		1
3a-60							1			2		1
3a-61							1			2		
4-71							1			2		
4-81					1							
4-84					1	1			1			
4-85						1			1			
4-87					1	1			1			
4-90				1	1	1			1			
4-94						1	1		1			
4-128												
GRUPO 16: LIMOS ROJOS Y COSTRAS												
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Sb	Hg	Tl	Pb
3a-4												
3a-5									1			1
3a-31	1				1				1			
3b-3	1		1		1			1		1	1	1
3b-13									1		1	
3b-14												1
3b-18												
3b-19												
3b-20	1	1					1			1		1
3b-21						1				1		
3b-22												1
3b-23												

\* Los espacios en blanco corresponden a niveles de  $I_{geo} < 0$

Analizando la tabla de valores, podemos observar como en el grupo 2, el Sb y Pb son los elementos que presentan mayor número de muestras pertenecientes a la clase 1. Un caso interesante es el Hg, donde dos de las muestras se pueden considerar como muy contaminadas/anómalas (2-44 y 1-85). Este valor tan elevado aparece a consecuencia de suponer la mediana como por debajo del límite de detección. Cr y As son los metales que mantienen los niveles por debajo del fondo en todas las muestras.

Con respecto a las muestras, la 2-124 (Ni, Cu, Zn y Sb), 2-44 (Cu, Zn, Hg y Pb) y 2-153 (Co, Zn, Se y Sb) aparecen con valores del Igeo positivos en cuatro de los elementos.

En el grupo litológico 4 (arcillas rojas y margas rojas), se observa que para el Zn y As, no existen valores de Igeo superiores a cero, lo que nos informa que todas las concentraciones para estos elementos en este grupo se encuentran por debajo del fondo. La muestra 2-118 también se clasifica como clase 1 en diversos elementos traza al igual que la 2-76, presentando valores del índice superiores a cero (estos valores máximos ya habían sido identificados en la estadística descriptiva). Además, es interesante destacar como dos muestras, 2-50 y 2-56, son de clase 2 respecto al Hg.

En el grupo 5 (conglomerados calcáricos), se observa que ninguna de las muestras seleccionadas presenta para el cobre valores Igeo mayores que cero. Por otro lado, níquel y plomo presentan cuatro muestras cada uno que superan el límite, considerándose como de clase 1 y, una vez más, el mercurio es el único elemento que presenta tres muestras (1-37, 2-35, 2-37) de clase 2. Por último las muestras 2-145 y 2-155 son las que más se repiten en los elementos traza estudiados.

En el grupo litológico 7, rocas carbonatadas consolidadas, todos los elementos traza presentan, en una o más muestras, alguna desviación con respecto al valor que se ha considerado como “no contaminado o por debajo del valor de fondo”. Además, destacamos a las muestras 2-88 y 2-127 que se repite en varios de los elementos el considerarse de clase 1 (Cr, Co, Zn, As, Pb). Por último, de nuevo, el mercurio aparece como el metal que presenta los mayores valores del índice, concretamente en la 2-88 y 2-45, siendo estas de clase 2.

En el grupo 8, coluvial, el níquel no presenta ninguna muestra que no sea de clase 0. Las muestras 2-34 y 4-95 se consideran de clase 1 en cuatro elementos distintos. Se puede observar cómo, en el mercurio y plomo, hay dos muestras que podemos considerar de clase 2 (4-65 y 2-63 respectivamente).

Respecto a estos dos últimos elementos, son los que más se repiten en las diferentes muestras con seis y cinco veces respectivamente.

En el grupo 9, cuaternario indiferenciado, todos los metales, excepto el cobre, presentan una o más muestras de clase 1. Ninguna muestra de la zona 3a superará el valor estimado de no contaminado o por debajo del fondo, no siendo así para la zona 4, donde las muestras 4-97 y 4-119 son de clase 1 para cuatro y siete elementos respectivamente.

El grupo litológico 10, margas de mioceno, presenta muestras como la 1-14, 1-64 o 4-79 que son de clase 0 en todos los elementos. Otras en cambio como la 2-66 y 2-56 serán de clase 1 en seis elementos distintos. La muestra 2-58 se puede considerar de clase 2, muy contaminada/anomalía en mercurio.

En el grupo litológico 14, metamórficas, destacamos la presencia de cinco muestras de clase 2 en mercurio, todas ellas de la zona 3a, excepto la muestra 4-71. Son muestras en las que abundan las de clase 1 en arsénico (5), selenio (4) y antimonio (5). La muestra 4-90 es la que más se repite, siendo de clase 1 en cobre, cinc, arsénico y antimonio.

Por último, el grupo 16 (limos rojos y costras), no presentara ninguna muestra de clase 2, pero sí que abundan las de clase 1, sobre todo en plomo. Respecto a las muestras, la 3b-3 y 3b-20 se pueden considerar de clase 1 en siete y cinco muestras respectivamente.

En general se observa que de las 108 muestras seleccionadas, solo el mercurio presenta muestras de la clase 2. Intentando situar con precisión dichas muestras en la Región de Murcia podemos confirmar los siguientes emplazamientos para estas muestras (Tabla 5.7.2)

Tabla: 5.7.2: Situación de las muestras de clase 2

Situación en la Región de Murcia		
GL2	1-85	Zona 1. Hoja 845: Yecla
	2-44	Zona 2. Hoja 911: Cehegín
GL4	2-50	Zona 2. Hoja 911: Cehegín
	2-56	Zona 2. Hoja 911: Cehegín
GL5	1-44	Zona 1. Hoja 844: Ontur
	2-35	Zona 2. Hoja 910: Caravaca
	2-37	Zona 2. Hoja 910: Caravaca
GL7	2-88	Zona 2. Hoja 932: Coy
GL10	2-58	Zona 2. Hoja 911: Cehegín
GL14	3a-38	Zona 3a. Hoja 955: Fuente Álamo
	3a-53	Zona 3a. Hoja 977: Cartagena
	3a-60	Zona 3a. Hoja 977: Cartagena
	3a-61	Zona 3a. Hoja 977: Cartagena
	4-71	Zona 4. Hoja 976: Mazarrón

### 5.7.1 Aplicación del método a los suelos de la Región de Murcia

Una vez establecidos los criterios para considerar si una muestra se encuentra contaminada o no, o si se encuentra por debajo o por encima del valor de fondo (pudiendo ser hasta una anomalía), se ha aplicado el método a 451 muestras del banco de datos, con el fin de conocer cuál es la situación geoquímica de cada una de las muestras. En la tabla 5.7.3 podemos encontrar la distribución en porcentajes de todo el banco de muestras y a partir de la cual podemos sacar bastante información.

Tabla 5.7.3: Muestras por clase y por elementos traza

	No contaminado/ Por debajo de n.f	%	Investigación/ Superior a n.f	%	Muy contaminado/ Anomalia	%
As	391	86.7	57	13.3	0	
Cd	364	80.7	90	19.3	0	
Co	354	78.5	97	21.5	0	
Cr	371	82.3	80	17.7	0	
Cu	396	87.8	51	11.3	2	0.5
Hg	270	59.9	126	27.9	55	12.1
Ni	373	82.7	78	17.3	0	
Pb	220	48.8	200	44.3	31	6.9
Sb	221	49	222	49.2	8	1.8
Se	364	80.7	87	19.3	0	
TI	360	79.8	88	19.5	3	0.7
Zn	260	57.7	191	42.3	0	

Observamos como en casi todos los elementos traza, las muestras más abundantes son aquellas que no superan o son iguales al valor de fondo. Mercurio, plomo, antimonio y cinc son los elementos que presentan un número de muestras elevado y que podrían ser objeto de investigación.

Con respecto a las muestras muy contaminadas/anomalías, tan solo cinco de los elementos presentan algún caso. Cobre, antimonio y talio no superan el 2 % de las muestras de clase 2, el plomo el 7 % y como caso especial podríamos citar al mercurio con 55 muestras de las 451 que equivalen a un 12%. Decimos que el mercurio es un caso especial porque, dado que su valor de fondo es muy bajo, cualquier incremento de este en una muestra hace que el valor del índice geoquímico se dispare. Quiere esto decir que una muestra con 2 mg/kg de concentración y un fondo asignado para esta litología de 0.01 mg/kg, implica que el valor del Igeo la clasifique como clase 2. Esto no quiere decir que no existan muestras que se puedan considerar como anomalías o muy contaminadas, pero si que es cierto que en ese elemento deberíamos hablar con mucha cautela en términos de contaminación.

Otra reflexión interesante es la de buscar, a qué tipo de litologías pertenecen las muestras consideradas como clase 1 y clase 2 (Tabla 5.7.4).

**Tabla 5.7.4:** Muestras de clase 1 y clase 2 del banco de suelos de la Región de Murcia

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	Se	Tl	Zn
<b>GL2</b>	3	6	6	6	8	1, 11(2)	7	14, 1 (2)	10	7	3	10
<b>GL4</b>	1	6	0	3	3	3, 3 (2)	2	14	6	3	3	14
<b>GL5</b>	2	3	14	7	3	11, 8 (2)	11	19, 18 (2)	15	9	3	18
<b>GL7</b>	3	3	3	3	5	5, 2(2)	2	6	3	1	2	5
<b>GL8</b>	3	8	7	4	8	10, 12 (2)	1	15	24	1	7	10
<b>GL9</b>	34	54	42	45	7	76, 11 (2)	55	106, 18 (2)	140, 8(2)	50	67, 3(2)	114
<b>GL10</b>	5	5	21	9	17-2 (2)	17, 3 (2)	19	19	17	12	2	13
<b>GL14</b>	5	0	0	0	1	5 (2)	0	3	3	3	0	3
<b>GL16</b>	1	16	16	3	0	4	1	5	3	1	2	2

Las muestras que aparecen con un (2), significa que pertenecen a la clase 2. En las figuras 5.7.1 hasta 5.7.13 podemos encontrar los mapas del banco de muestras de suelos de la Región de Murcia con la clase asignada para cada una de ellas en función del Igeo obtenido.



Figura 5.7.1: Muestras As

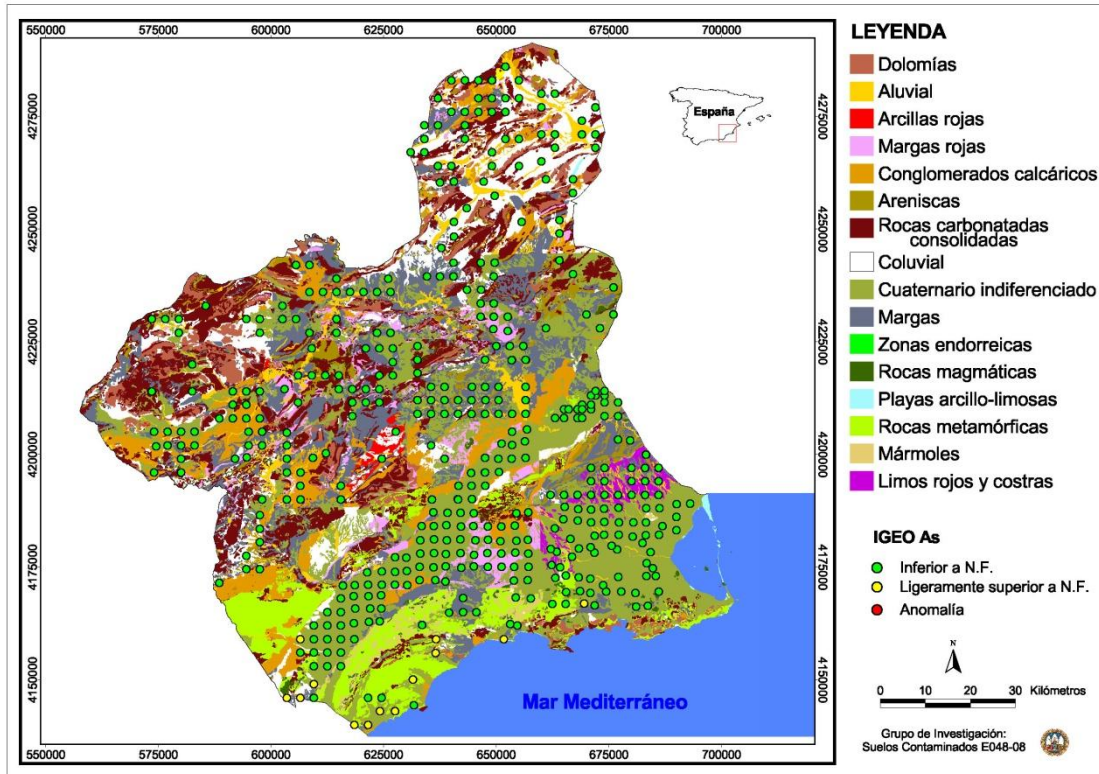


Figura 5.7.2: Muestras Cd

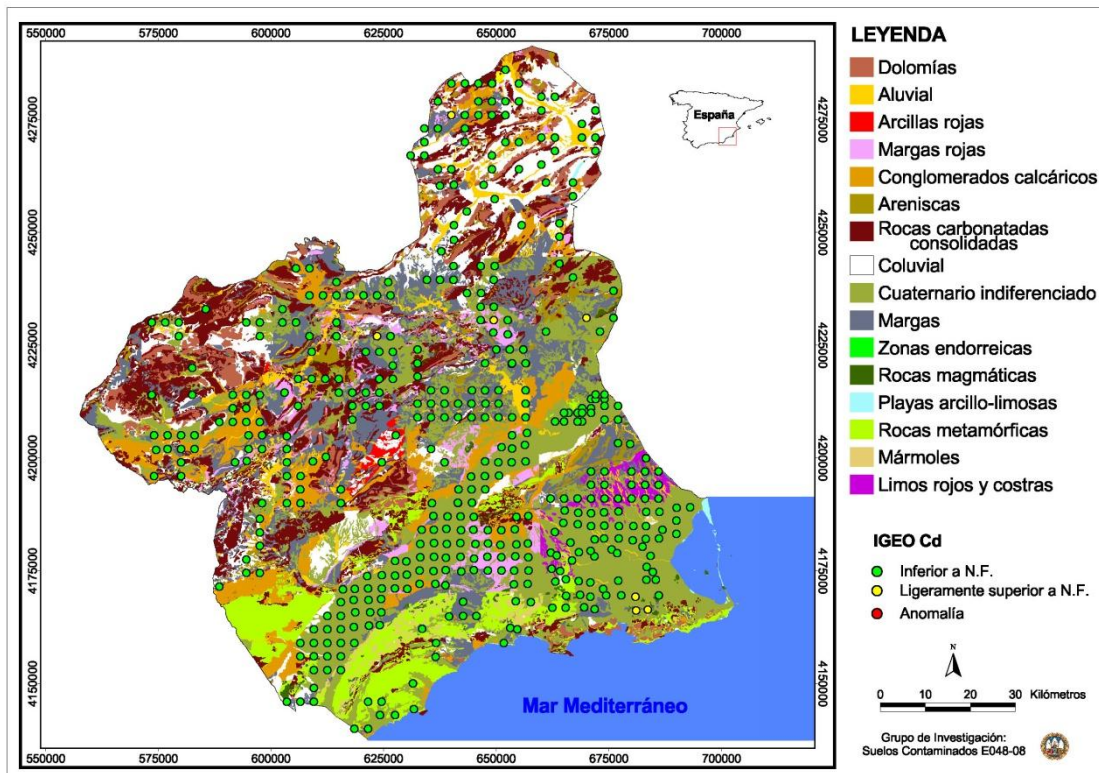


Figura 5.7.3: Muestras Co

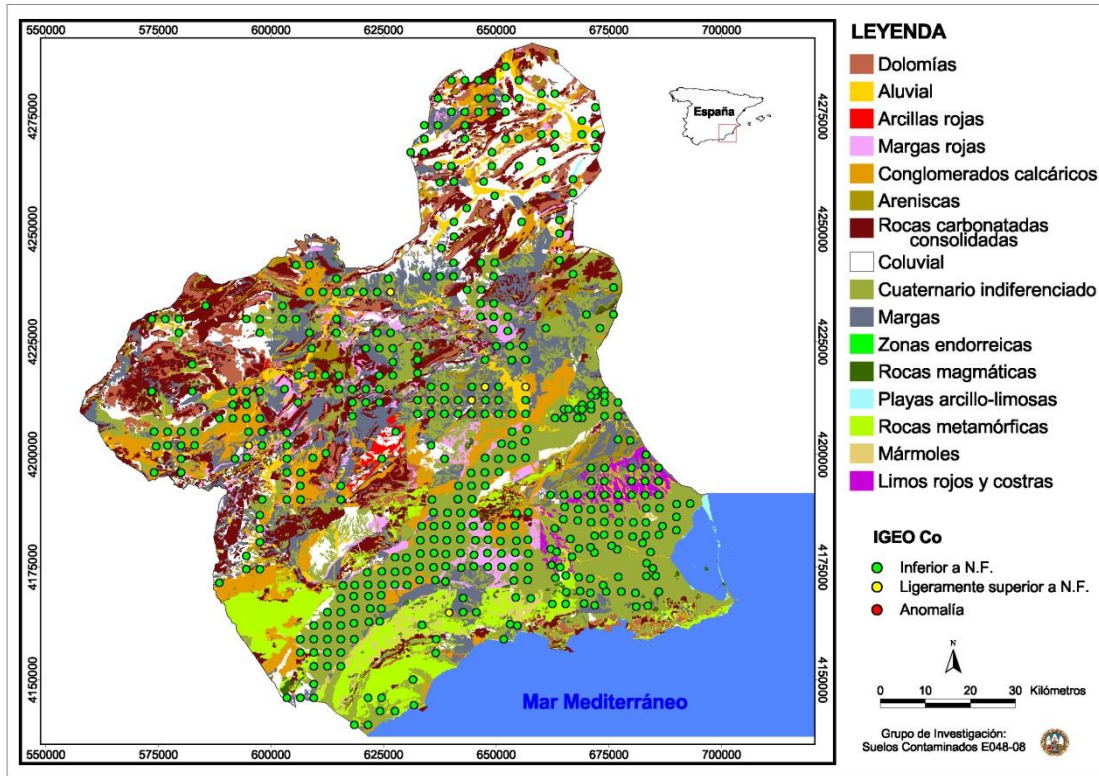


Figura 5.7.4: Muestras Cr

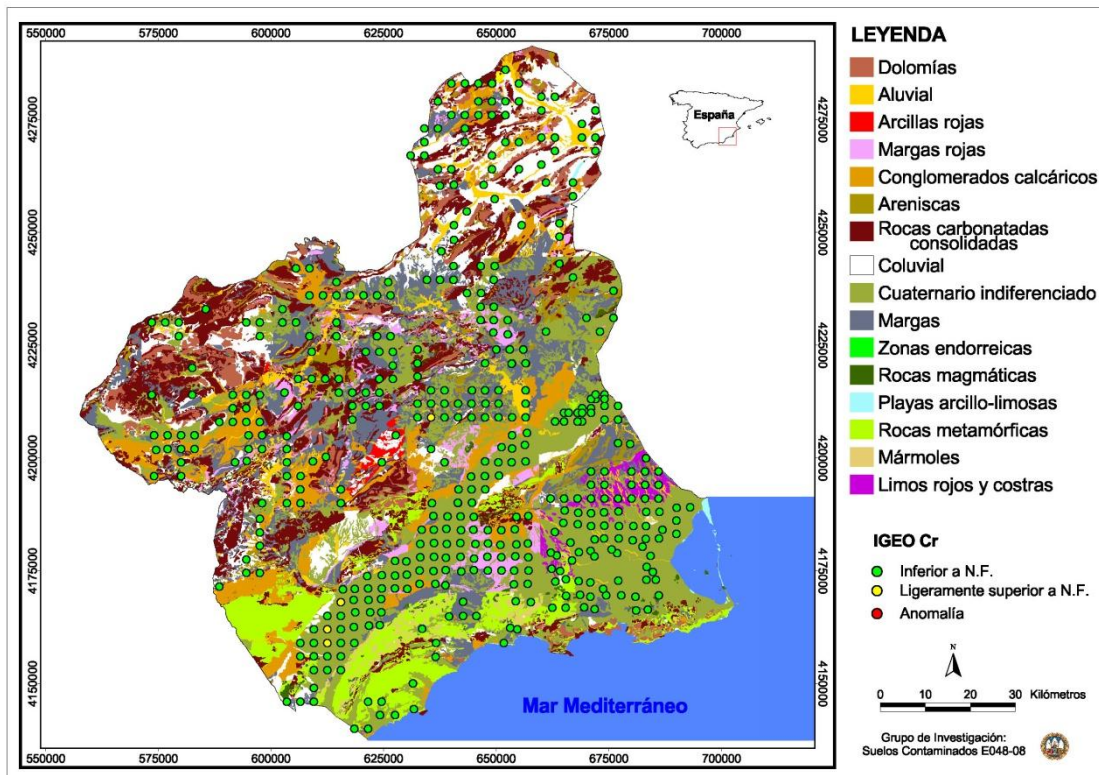




Figura 5.7.5: Muestras Cu

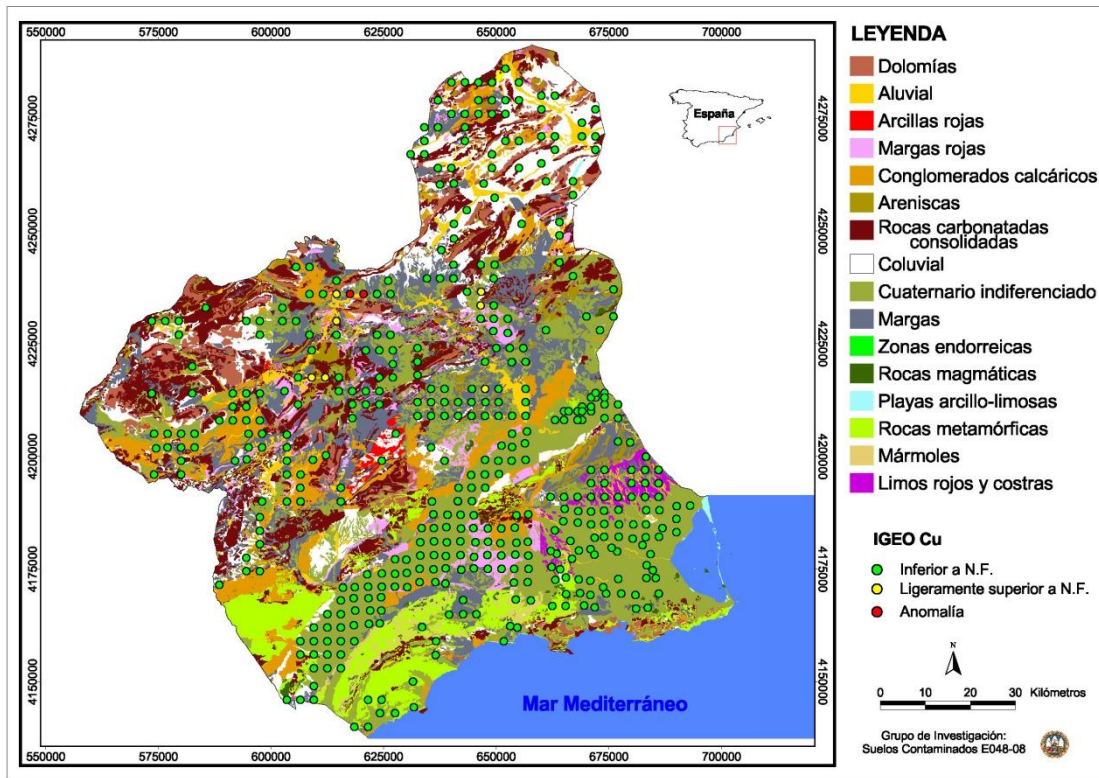


Figura 5.7.6: Muestras Hg

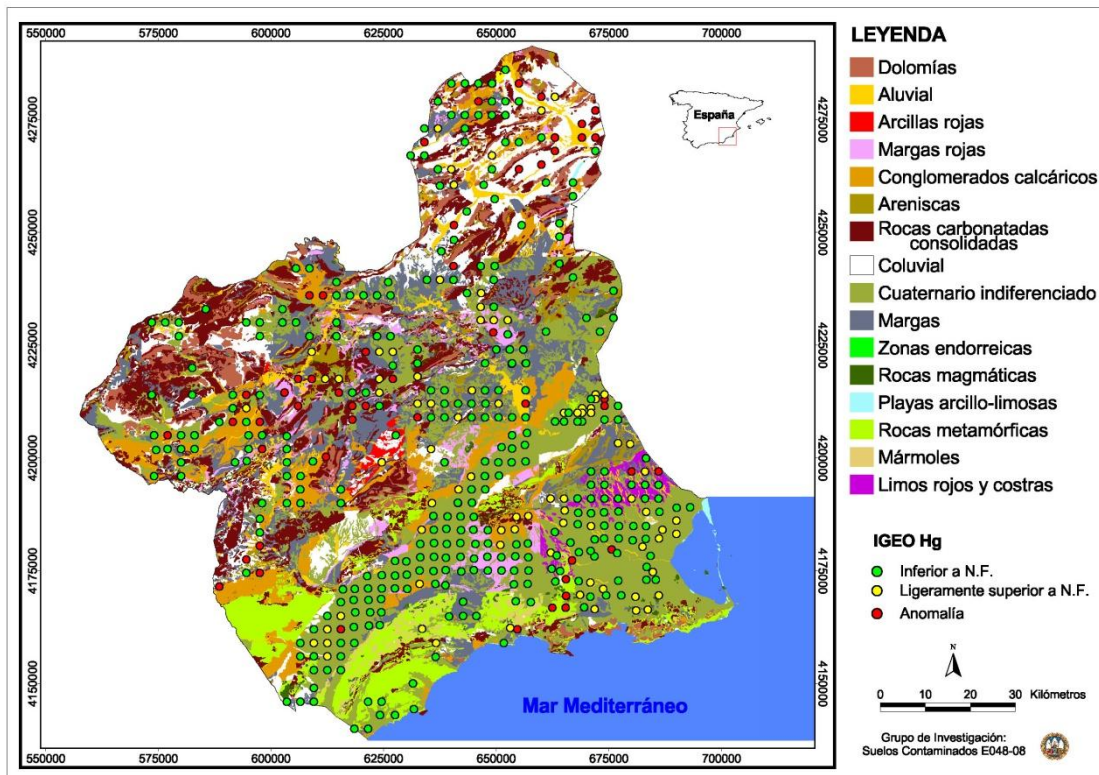


Figura 5.7.7: Muestras Ni

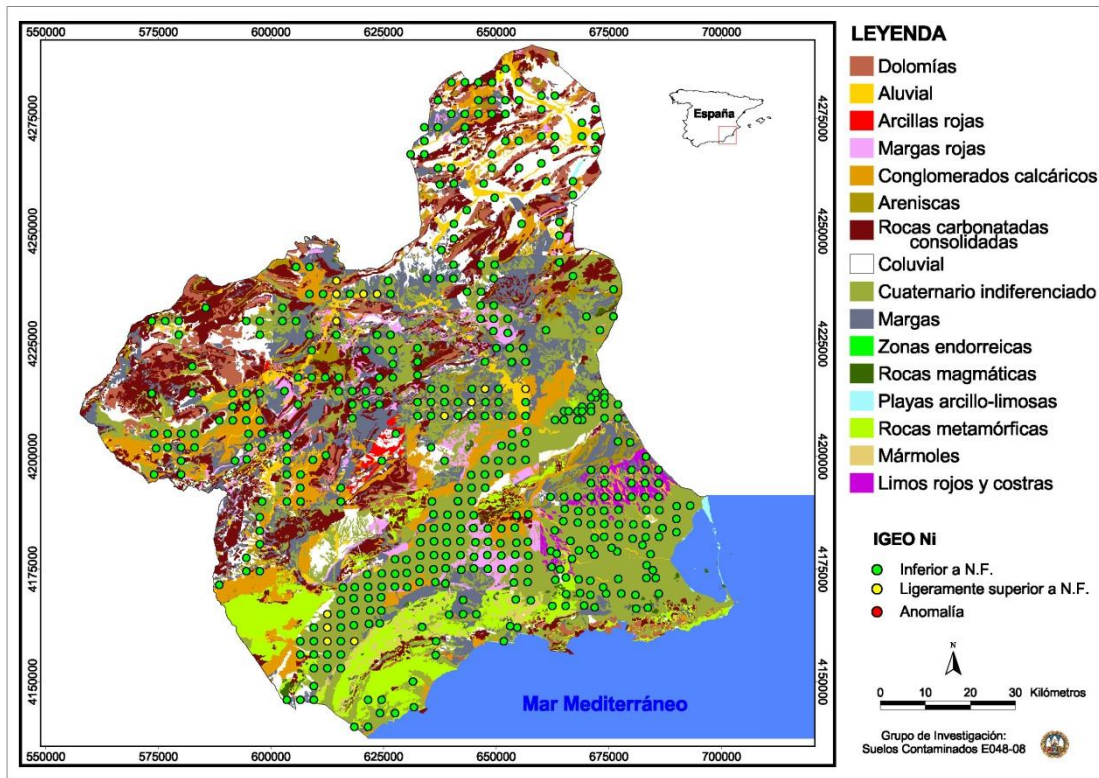


Figura 5.7.8: Muestras Pb

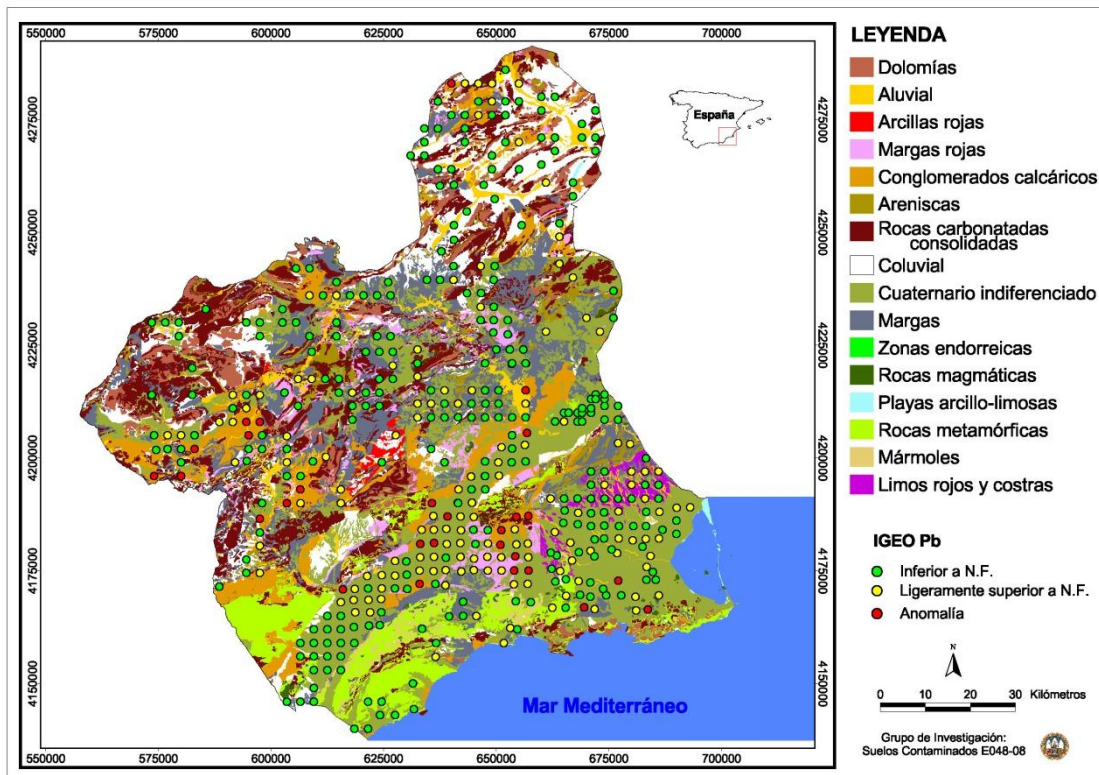




Figura 5.7.9: Muestras Sb

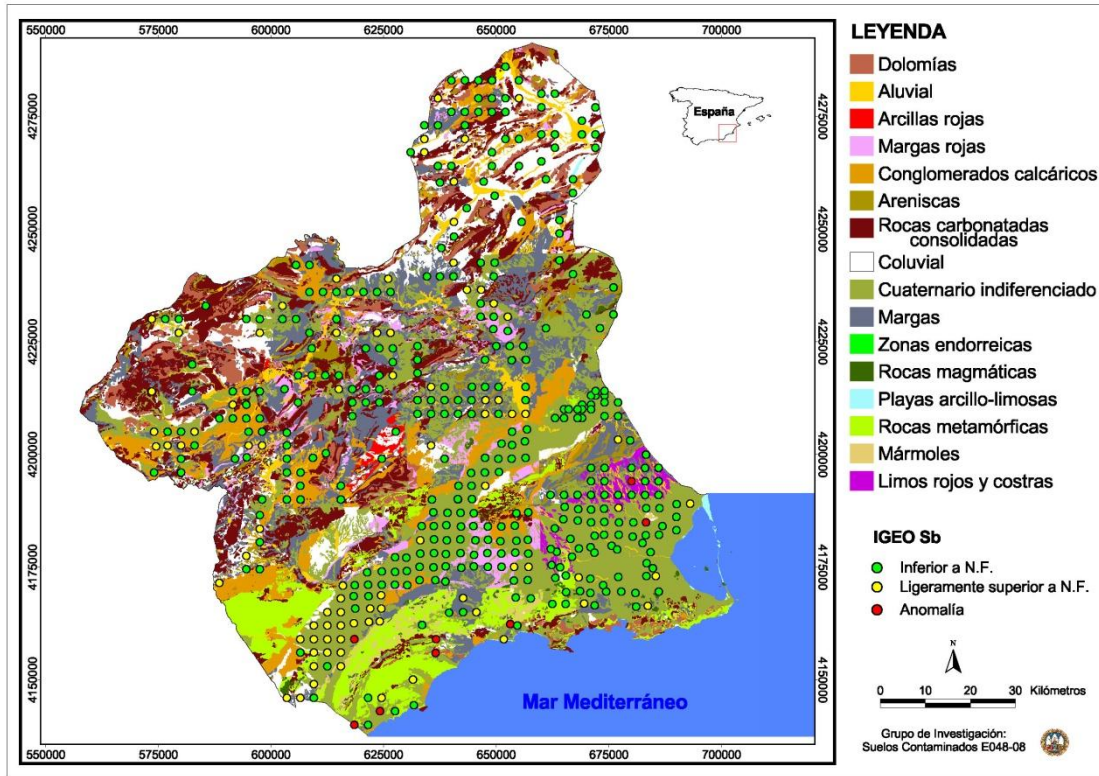


Figura 5.7.10: Muestras Se

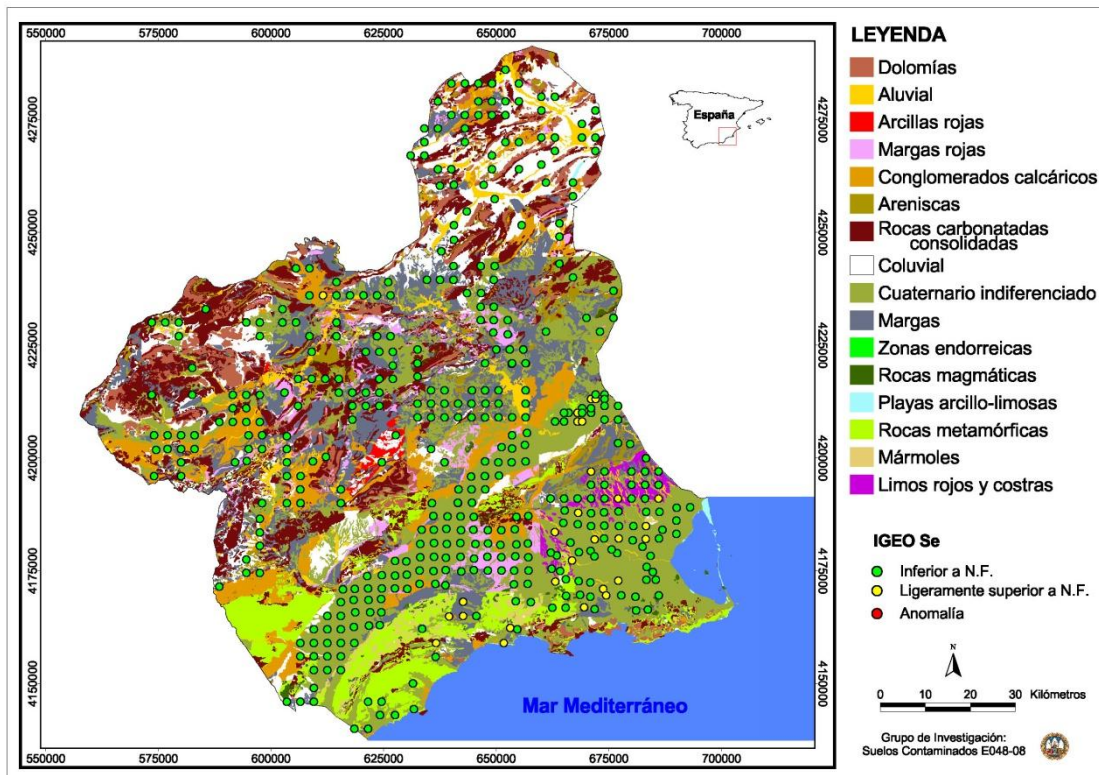


Figura 5.7.11: Muestras TI

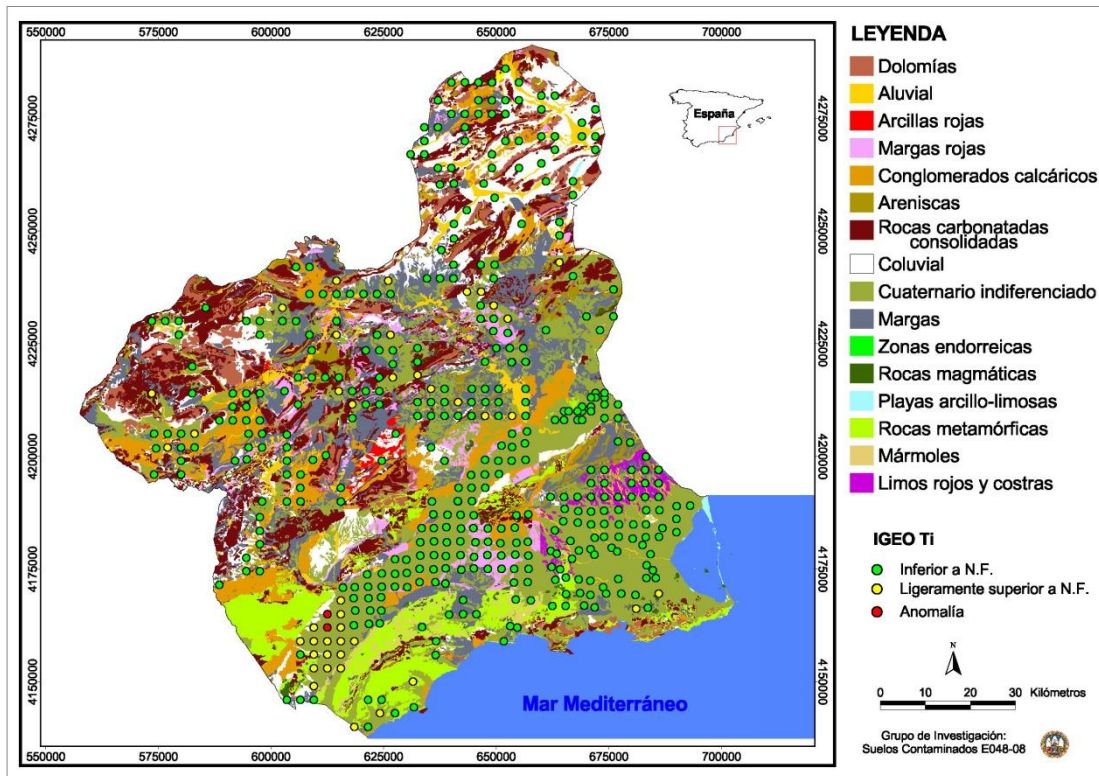
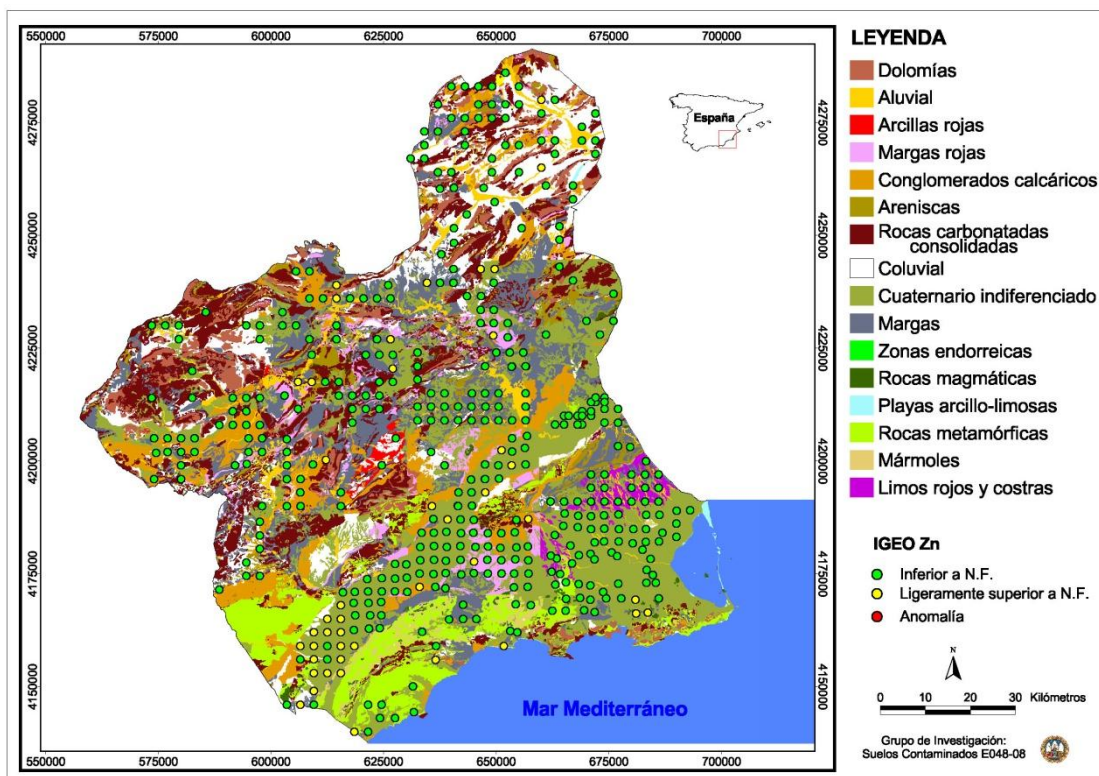


Figura 5.7.12: Muestras Zn



## CAPÍTULO 6

# CONCLUSIONES

Un científico debe permitirse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación y de corregir error.

(Oppenheimer)





## 6. CONCLUSIONES:

Los suelos sobre los que se ha realizado el estudio, en general, presentan bajos contenidos en materia orgánica (0.4-5.8) %, con valores de fondo (mediana) de entre 1% y 2%. Los contenidos en carbonato cálcico son generalmente muy elevados, en función del material litológico, presentando menor concentración los materiales metamórficos, y sobre todo, los materiales rojos (arcillas rojas descarboxatadas), con niveles menores del 10%.

El pH es básico (7.2-8.1), en función del contenido en carbonatos. En cuanto a su composición granulométrica, es más rica en arcilla y limo que en arena. En general, las variables se ajustan a una distribución normal, con escasas excepciones como la conductividad eléctrica, siendo pocos los suelos estudiados que la presentan alta y por tanto su contenido en sales solubles.

El contenido en elementos mayoritarios de los materiales litológicos estudiados, desde el punto de vista cualitativo, presenta muy pocas diferencias, mientras que si las hay desde el cuantitativo. Los componentes mayoritarios en todos los grupos son el óxido de calcio, seguido de la sílice, menos en el grupo metamórfico que es al revés. En las dolomías es el óxido de magnesio. El resto de componentes es variable, y con escasa concentración.

Los minerales predominantes son calcita y cuarzo, en dolomías predomina dolomita, y en numerosas ocasiones hay filosilicatos a 10 Å y 14 Å, a veces también hay filosilicatos a 7Å, feldspatos, y en G16, Limos rojos, se detecta la presencia de anfíboles. La presencia de yeso es característica de las margas rojas del Trías.

Los elementos traza Cr, Zn, Ni, Co, Cu y As se encuentran, en general, asociados a silicoaluminatos y óxidos de hierro, particularmente a filosilicatos a 10 Å y 14 Å, minerales del material litológico, y además son más abundantes en suelos en los que predomina la fracción arcilla y limo, su origen puede ser geogénico. El Pb presenta un comportamiento distinto y niveles elevados en suelos con minerales calcita y/o dolomita, con alto contenido en carbonatos. Su origen puede ser geogénico o antropogénico, y en cada zona en que se presenten anomalía será preciso estudiar con detalle.

El contenido en elementos traza más elevado de los diferentes grupos litológicos está en los materiales metamórficos, GL 14, (excepto para el Pb, que está el máximo en los limos rojos), y el menor en GL 16, limos rojos y costras. El orden de abundancia de elementos traza, en general, es Cr>Zn>Ni>Cu>As>Co>Pb, el resto están a niveles muy escasos.

Según el análisis Cluster realizado, todos los grupos litológicos se parecen entre si (los materiales con más carbonatos), menos el GL 14 (metamórficos), y el GL 16, limos rojos y costras.

Las técnicas estadísticas que combinan con análisis geoquímicos pueden ser una herramienta útil para proveer identificación de fuentes. Sin embargo, no siempre se utilizan los mismos parámetros (media, mediana, media geométrica, etc.), se hace necesaria una armonización de métodos.

Los resultados obtenidos para los índices de contaminación/geoconcentración (Igeo) para la Región de Murcia, nos indican que As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se y Tl se encuentran en el nivel de fondo correspondiente a su grupo litológico o menor en más del 80%. El Pb, Zn, Sb y Hg lo estarán en más del 50%. Las anomalías se presentan en Hg (aunque su concentración es muy escasa y son puntuales, 12%), en el Pb en un 7% y en Sb y Tl en menos del 2%. Es normal que en un mismo punto coincidan varias anomalías. Los Índices de geoconcentración más elevados pueden indicar anomalías geoquímicas y / contribución antrópica, siendo un indicador eficaz.

Existe una gran variabilidad espacial en la litología de los materiales sedimentarios carbonatados de la Región de Murcia, lo que conlleva una gran dificultad para realizar el diseño de muestro y toma de muestras para la detección de anomalías o contaminación de metales pesados. En este tipo de materiales sería preciso muestrear a escala de detalle en las zonas de anomalías detectadas.

Los resultados geoquímicos que se han obtenido son importantes para el desarrollo de estrategias de gestión con el fin de disminuir el número de fuentes puntuales de contaminación mediante prácticas de remediación en el área de estudio.

## CAPÍTULO 7

# BIBLIOGRAFÍA

Si no conozco una cosa, la investigaré

(Pasteur)



## 7. BIBLIOGRAFÍA

**Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cichella, D.,** (2007). Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania Region (Italy). *J. of Geochem. Explor.* 93, 21-34.

**Alias, L.; Ortiz, R.; Hernandez, J.; Martínez, J.; Alcaraz, F.; y López, B.** (1986-2004) Mapa de suelos de la Región de Murcia. Proyecto LUCDEME. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. ICONA-Universidad de Murcia.

**Alloway, B.J.** (1995). *Soil processes and the behavior of heavy metals.* Ed: Blackie Academic and Professional Publ., New York, NY

Agencia Estatal de Meteorología. Centro Meteorológico Territorial de Murcia.

**Azcue, J.M.** (1993). Metales en el medio ambiente 163-186. En: Mas A y Azcue JM. *Metales en sistemas biológicos.* Promociones y Publicaciones Universitarias. Barcelona

**Baize D.** (1997) Teneur totales en elements traces metalliques dans les sols (France). INRA editions. Paris. Francia

**Baize, D., Sterckman, T.,** (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci, Total Environ.* 264, 127-139.

**Barth, T.,** (1987) Multivariate analysis of aqueous organic acid concentrations and geological properties of north sea reservoirs, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 2, Issues 1–3, 155-160

**Bech, J.,** (1996). Els metals pesants i elements traques als sols *Rev. R. Acad. Farm. Cat;* 17:17-32

**Bieber, A., Francius, V., Freier, K.,** (1999). Germany. En: *Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe.* Vol: 2. Policy Frameworks. Ed. Ferguson, C. y Kasamas, H. LQM Press. Nottingham NG7 2RD. UK. 61-76 .

**Bini, C., Sartori, G., Wahsha, M., Fontana, S.,** (2011) Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 109, Issues 1–3, April–June 2011, Pages 125-133

**BOE 114, 13 de mayo 1995.** Resolución de 28 de abril de 1995, de la Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda, por la que se dispone la publicación del acuerdo del Consejo de Ministros de 17 de febrero de 1995 por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Peligrosos.

**BOE 96, 21 de abril 1998.** Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos.

**BOE 181, 21 de Julio de 2011.** Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados

**Bohn, H.I., McNeal, B.L., O'Connor, G.A.,** (1985). Soil Chemistry . Wiley interscience, Wiley, Nueva York.

**Bowen, H. J. M.** (1979). Environmental chemistry of the elements. New York Academic Press.

**Breckenridge, R.P., Crockett, A.B.,** (1995). Determination of background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA/540/S-96/500. Washington, DC.

**CARM.** Atlas de la Región de Murcia.

**Dudka, S.,** (1993). Baseline concentrations of As, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Ni and Se in surface soils, Poland Appl. Geochem. 2, 23-28

**Chen, M., Lena, Q. M., Harris, W. G.,** (1999). Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. J. Environ. Qual. 28, 1173-1181.

**Cicchella, D., De Vivo, B., Lima, A.,** (2005). Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoli (Italy). Geochem. Explor. Environ. Anal. 5 (1), 29-40.

**Darnley, A.G.,** (1997). A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. J. Geochem. Explor. 60, 1-5.

**De Haan, F.A.M, Van Riemsdijk, W.H.,** (1986). Effects of Acidic Deposition on Soil and Groundwater, In: T. Schneider, Editor(s), Studies in Environmental Science, Elsevier, Volume 30, Pages 65-75.

**De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J.C., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Canteli, P., Iribarren I., Palacios H.,** (2002). Determinación de los niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. IGME. Madrid

**De Temmerman, L.O., Hoening, M., Scokart, P.O.,** (1984). Determination of “normal ” and upper limit values of trace elements in soils. *Z Pflanzenernaehr Bodenkd*; 147: 687-694 et al., 1984

**DOCE L181, 4 julio 1986.** Directiva del Consejo de 12 de Junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.

**Edelgaard I., Dahlstron, K.,** (1999). Denmark. En: Risk Assesment for Contaminated Sites in Europe. Vol2. Policy Frameworks. Ed. Fergurson, C., Kasamas, H. LQM Press, Nottingham NG7 2RD. UK, 29-39

**FAO-UNESCO (1977):** Guía para la descripción de perfiles de suelos.. Roma, 70pp.

**FAO 1988. FAO-UNESCO Soil Map of the World,** Revised Legen. World Soil Resources Report 60. FAO. Roma, 119 pp.

**Ferreira, A., Inácio, M.M, Morgado, P., Batista, M.J., Ferreira, Pereira, L., Pinto, M.S.** (2001). Low-density geochemical mapping in Portugal, *Applied Geochemistry*, Volume 16, Issues 11–12, Pages 1323-1331

**Galan, E., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Aparicio, P., Romero, A.,** (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *J. Geochem. Explor.* 98, 89-106.

**García-Miragua, R., Page, A.,** (1978). Trace elements in soils: H. Aubert and M. Pinta. *Developments in soil science*, 7. Elsevier.

**Gil, C., Boluda, R., Ramos, J.,** (2004). Determination and evaluation of cadminum. lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). *Chemosphere* 55, 1027-1034.

**Gough, L.P.,** (1993). Understanding our fragile environment: lessons from geochemical studies. USGS Circular 1105. Washington, DC, US, Gov. J

**Horckmans, L., Swennen, R., Deckers, J., Maquil, R.,** (2005). Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59, 279–304

**IHOBE, (1993).** Guía metodológica de investigación y contaminación del suelo. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente. Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz

**Instituto Nacional de Meteorología**

**UNE-EN ISO 19011:2002**

**ISO 11074:2005**, defines terms used in the field of soil quality.

**Hawkes, H.E., Webb, J.S.**, (1962). *Geochemistry in mineral exploration*. Harper, Ed. New York, 415pp.

**Kabata-Pendias, A., Pendias, H.**, (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*, second ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

**Kabata-Pendias, A., Krakowiak, A.**, (1995). Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status. In: *Conf. Heavy Metals in the Environment*, Vol. 1. 398-401

**Lasheras, E., Sanchez-Carpintero, I., Garrigó, J., Elustondo, D.**, (2006). Geochemical inheritance of soils that develop from volcanic rocks (Navarra, Western Pyrenees). *Geoderma*. 135, 38-48.

**Leget, A.C.**, (1982). *Soil Quality Standars. Seminars of Contaminated Soils: General Problem and Remediation*. IHOBE-Javier Castillo, Bilbao

**Leita, L., De Nobili, M., Pardini, G., Ferrari, F., Sequi, P.**, (1989). Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in S.W. Sardinia, Italy. *Water Air Soil Pollution*; 48, 423-433.

**Mancheño, M.A.**, (2001). *El Medio Físico de la Región de Murcia*. Digitum. Universidad de Murcia.

**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. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

McGrath, S.P. (1995). En: *Heavy Metals in soils*. Alloway, B.J. Cap: 7. Ed: Blackie Academic and Profesional. Londres.

**Menjivar, J.C.**, (2001). *Estudio de suelos de olivar de la hoja de Torres (948). Su evaluación y degradación*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

**Navas, A., Machin, J.**, (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragon (Northeast of Spain): controlling factor and environmental implications. *Applied Geochemistry* 17: 961-973.

**Ódor, L., Horváth, I., Fügedi, U.**, (1997). Low-density geochemical mapping in Hungary, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 60, Issue 1, 55-66



**Orden 2770/2006, de 11 de agosto**, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid.

**Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J.**, (2000). Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily (Italy). *Geoderma*. 95, 247-266.

**Perez, L., Moreno, A. M., González, J.**, (2000). Valoración de la calidad de un suelo en función del contenido y disponibilidad de metales pesados. *Edafología* 7 (3), 113-120.

**Prueb, A.**, (1997). Action values mobile ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -extractable) trace elements in soils base don the German national standard DIN 19730. *Contaminated Soils 3er International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris, 415-423.

**RD 9/2005 Real Decreto 9/2005, de 14 de enero**, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. B.O.E, nº15, 18 de Enero de 2005.

**Reimman, C., Filzmoser, P., Garret, R.**, (2005). Background and threshold: critical comparision of methods of determination . *Sci. Total Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1135-1140.

**Rodriguez Estrella, T.**, (1979). *El Medio Físico de la Región de Murcia*. Carmelo Conesa Garcia. Editum. Ediciones Universidad de Murcia

**Salminen, R., Gregorauskiene, V.**, (2000). Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry* 15, 647-653.

**Salminen, R., Tarvianen, T.**, (1997). The problem of defining geochemical baselines: a case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal og Geochemical Exploration* 60, 91-98.

**Shacklette, H. T., Boerngen, J.C.**, (1984). Element concentrations in soil and other surficial materials of conterminous united states. U. S. Geological Survey Professional Paper. U. S. Government Printing Office, Washington, D.C

**Tack, F. M., Callewaert, O.W.J.J, Verloo, M.G.,** (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation, *Environmental Pollution*, Volume 91, Issue 2, 1996, 199-208

**Tarvainen, T., Kallio, E.,** (2002). Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. *Sci. Total Environ.* 264, 127-139.

**Tume, P., Bech, J., Tume, L., Bech, J., Reverter, F., Longan, L., Cendoya, P.,** (2008). Concentrations and distributions of Ba, Cr, Sr, Va, Al and Fe in Torrelles soil profiles (Catalonia, Spain). *J. Geochem. Explor.* 96, 94-105.

**Zhang, C., Selinus O,** (1998). Statistics and GIS in environmental geochemistry. Some problems and solutions, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 64, Issues 1–3, 339-354

