



Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente

**ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE METALES
PESADOS EN UN CAUCE FLUVIAL MEDIANTE LA
TÉCNICA DE FITOEXTRACCIÓN**

Juan Carlos Beltrá Castillo

2017

Grado en Ciencias Ambientales

Curso 2016/2017

Tutoras: Fuensanta García Orenes y Melisa Gómez Garrido.

AGRADECIMIENTOS

Tras el paso de un periodo largo de trabajo, sacrificio, errores, correcciones y un sinfín de dudas y preguntas, me queda agradecer esta etapa de aprendizaje tanto a nivel científico como a nivel personal a todos aquellos que han dado su apoyo en mayor o menor medida para la realización de este trabajo durante todo su proceso.

Primero quería agradecer a mis tutoras, Fuensanta García Orenes y Melisa Gómez Garrido como principales pilares en los que me he apoyado a la hora de realizar este trabajo y me han aportado todas las herramientas necesarias para completarlo.

Agradezco al proyecto EU-LIFE+ RiverPhy (LIFE11 ENV/ES/000506) "Rehabilitation of a heavy metal contaminated riverbed by phytoextraction technique" por el apoyo financiero.



Agradecer a Juana Botia Aranda por darme a conocer el proyecto, al Colegio Profesional de Ciencias Ambientales de la Comunitat Valenciana (CoAmb-CV) en especial a Idoia Martínez por ponerme en contacto con Francisco José Murcia Navarro que es la persona de contacto del equipo del proyecto LIFE+ Riverphy la cual me introdujo en el proyecto.

Agradecer a todo el Grupo GARSA de la Universidad Politécnica de Cartagena por el gran trato recibido por parte de todos sus integrantes a la hora de la realización del proyecto ofreciéndome su ayuda en todo lo que necesitaba y haciéndome sentir parte de ellos aprendiendo muchísimo.

Agradecer también a mi profesor Jose Navarro Pedreño y a Alicia Morugán Coronado por la ayuda prestada y el conocimiento del programa Quantum GIS y SPSS respectivamente, los cuales han sido de vital importancia para la realización de mi trabajo.

A mi familia ya que ellos son la principal razón por la que haya llegado hasta aquí.

Quisiera hacer una mención especial para Melisa Gómez Garrido por su dedicación, todo el tiempo invertido, la confianza depositada en mí, por toda la ayuda prestada y todo lo que he aprendido.

RESUMEN

El presente estudio se enmarca dentro del proyecto LIFE+ Riverphy (Rehabilitation of a heavy metal contaminated riverbed by phytoextraction technique), que tiene como finalidad evaluar, demostrar y difundir una alternativa sostenible para la rehabilitación ambiental y paisajística de un tramo de 1500 m del cauce del Río Guadalentín a su paso por la ciudad de Lorca (SE España) contaminado por cobre, zinc y cromo mediante el uso de la técnica de fitoextracción. En el entorno del Río Guadalentín (Región de Murcia) ha tenido lugar una gran actividad de curtido de pieles (mayoritariamente cuero), que ha contribuido de forma grave y directa a la contaminación de las aguas del río, debido al uso de grandes cantidades de agua en todos sus procesos, que eran vertidas directamente al cauce del río hasta 2003. Conjuntamente se realizaban aportes al lecho del río de Cu y Zn procedentes a las actividades agrícolas (fertilizantes) y ganaderas (purines de cerdo) de los campos adyacentes al entorno del río. El principal objetivo del trabajo es demostrar la eficacia de la fitoextracción como método de descontaminación de metales pesados como el Cu, Zn y Cr en suelos mediante el uso de plantas, para ello se tomaron 40 muestras de tres horizontes, 0-20 cm (20 muestras), 20-50 cm (10 muestras) y de 50-100 cm (10 muestras). Se establecieron una serie de parámetros a analizar con el fin de determinar si se alcanza el objetivo como el pH, CE, CIC, Cr total, Cr int, Cu total, Cu int, Zn total, Zn int, entre otros. Los resultados reflejan que las concentraciones de Cu total y Cr total del horizonte superficial 0-20 cm aumentan significativamente debido a un aumento de la disponibilidad de las distintas fracciones de Cu y Cr, fenómenos de evotranspiración que afectan al contenido de sales junto con otros factores y el Zn total sufre una disminución no significativa como consecuencia de que a pH básicos se favorece su biodisponibilidad para las plantas junto con que las plantas están teniendo una mejor afinidad con este metal. Las concentraciones de Cu intercambiable (horizontes 0-20 cm, 20-0 cm y 50-100 cm) y de Zn intercambiable (horizonte 0-20 cm) disminuyen significativamente. Sin embargo, las concentraciones de Cr intercambiable (horizontes 0-20 cm, 20-0 cm y 50-100 cm) aumentan significativamente. Con estos resultados se concluye que el grado de eliminación de metales en suelo mediante la técnica de fitoextracción es bajo, esto podría deberse a las bajas concentraciones de nutrientes, al pH elevado del suelo o al periodo de sequía sufrido por las especies fitoextractoras, con lo que sería necesario contrastar los resultados con futuros muestreos realizados en mejores condiciones para determinar la eficacia de la técnica.

Palabras clave: fitoextracción, descontaminación, metales pesados, Cu, Zn, Cr, plantas, suelo.

ABSTRACT

This study is part of the project LIFE + Riverphy (Rehabilitation of a heavy metal contaminated riverbed by phytoextraction technique), whose purpose is to evaluate, demonstrate and disseminate a sustainable alternative for the environmental and landscape rehabilitation of a 1500 m River Guadalentín as it passes through the city of Lorca (SE Spain) contaminated by copper, zinc and chromium by the use of phytoextraction technique. In the area around the River Guadalentín (Region of Murcia) there has been a great tanning activity (mainly leather), which has contributed in a serious and direct way to the contamination of the waters of the river, due to the use of large amounts of Water in all of its processes, which were discharged directly to the river bed until 2003. Together, contributions were made to the bed of the Cu and Zn river from agricultural activities (fertilizers) and livestock (pig slurry) from fields adjacent to the environment from the river. The main objective of the work is to demonstrate the efficacy of phytoextraction as a method of decontamination of heavy metals such as Cu, Zn and Cr in soils by using plants. For this purpose 40 samples of three horizons, 0-20 cm (20 Samples), 20-50 cm (10 samples) and 50-100 cm (10 samples). A set of parameters to be analyzed was established in order to determine if the target is reached, such as pH, CE, CIC, total Cr, Cr int, total Cu, Cu int, total Zn, Zn int, among others. The results reflect that the concentrations of total Cu and total Cr of the surface horizon 0-20 cm increase significantly due to an increase in the availability of the different Cu and Cr fractions, evotranspiration phenomena that affect the content of salts along with other factors And the total Zn undergoes a non-significant decrease as a result of the fact that at basic pH its bioavailability is favored for the plants together with the plants are having a better affinity with this metal. Concentrations of exchangeable Cu (horizons 0-20 cm, 20-0 cm and 50-100 cm) and exchangeable Zn (horizon 0-20 cm) decrease significantly. However, concentrations of exchangeable Cr (horizons 0-20 cm, 20-0 cm and 50-100 cm) increase significantly. With these results it is concluded that the degree of metal removal in soil by the phytoextraction technique is low, this could be due to the low concentrations of nutrients, the high soil pH or the period of drought suffered by the phytoextracting species, That it would be necessary to compare the results with future samples performed under better conditions to determine the effectiveness of the technique.

Key words: Phytoextraction, decontamination, heavy metals, Cu, Zn, Cr, plants, soil.

INDICE

1 – INTRODUCCIÓN	1
2 – OBJETIVOS	4
3 – MATERIAL Y MÉTODOS	5
4.1 Localización y climatología de la zona de estudio.	5
4.2 Diseño experimental	6
4.3 Métodos analíticos y análisis estadístico	8
4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
4.1. Porcentaje de CO	10
4.2. Porcentaje de NT	11
4.3. PH.....	12
4.4. CE.....	14
4.5. CIC	15
4.6. Concentración de K int	16
4.7. Concentración de Na int	17
4.8. Concentración de Mg int	18
4.9. Concentración de Ca int.....	19
4.10. Concentración de cloruros	20
4.11. Concentración de nitratos	22
4.12. Concentración de sulfatos.....	23
4.13. Concentración de Cr total	24
4.14. Concentración de Cr int	26
4.15. Concentración de zinc total.....	27
4.16. Concentración de Zn int.....	29
4.17. Concentración de Cu total.....	30
4.18. Concentración de Cu int	32
5 – CONCLUSIÓN	34
6 – DIFUSIÓN	34
7 – BIBLIOGRAFÍA	35

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS:

FIGURAS:

1. Figura 1. Localización zona de estudio.
2. Figura 2: Foto aérea del cauce de estudio del Río Guadalentín.
3. Figura 3. Zona de estudio, número de muestras y profundidades.
4. Figura 4. Evolución de la distribución espacial del porcentaje de CO entre los años 2013 y 2016.
5. Figura 5. Evolución de la distribución espacial del porcentaje de NT entre los años 2013 y 2016.
6. Figura 6. Evolución de la distribución espacial del pH entre los años 2013 y 2016.
7. Figura 7. Evolución de la distribución espacial de la CE entre los años 2013 y 2016.
8. Figura 8. Evolución de la distribución espacial de la CIC entre los años 2013 y 2016.
9. Figura 9 Evolución de la distribución espacial de la concentración de K int. entre los años 2013 y 2016.
10. Figura 10. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Na int. entre los años 2013 y 2016.
11. Figura 11. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Mg int. entre los años 2013 y 2016.
12. Figura 12. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Ca int. entre los años 2013 y 2016.
13. Figura 13. Evolución de la distribución espacial de la concentración de cloruros entre los años 2013 y 2016.
14. Figura 14. Evolución de la distribución espacial de la concentración de nitratos entre los años 2013 y 2016.
15. Figura 15. Evolución de la distribución espacial de la concentración de sulfatos entre los años 2013 y 2016.
16. Figura 16. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cr total entre los años 2013 y 2016.
17. Figura 17. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cr int. entre los años 2013 y 2016.
18. Figura 18. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Zn total entre los años 2013 y 2016.
19. Figura 19. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Zn int. entre los años 2013 y 2016.
20. Figura 20. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cu total entre los años 2013 y 2016.
21. Figura 21. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cu int. entre los años 2013 y 2016.

TABLAS:

1. Tabla 1: Informe agrometeorológico de la estación de Purias (Lorca)
2. Tabla 2: Nivel de fondo y nivel genérico de referencia para Cu, Cr y Zn en la Región de Murcia.
3. Tabla 3: Aumento o disminución de las propiedades físico-químicas de los suelos tras el periodo de fitoextracción.
4. Tabla 4: Correlaciones entre los diferentes parámetros analizados.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS:

Cd: cadmio.

CE: conductividad eléctrica.

CIC: capacidad de intercambio catiónico.

CO: carbono orgánico.

Co: cobalto.

Cu: cobre.

Fe: hierro.

H⁺: protón.

Hg: mercurio.

Int: intercambiable.

K: potasio.

Mn: manganeso.

Na: sodio.

NGR: nivel genérico de referencia.

Ni: níquel.

NT: nitrógeno total.

OH⁻: ión hidróxidos.

P/V: peso/volumen.

Pb: plomo.

Prec: precipitaciones.

Sr: estroncio.

TMED: temperatura media.

Zn: zinc.



1 – INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 200,59 (Hg) u.m.a., características metálicas, una densidad superior a 5 g/cm³ y la mayoría son de interés minero y económico. Suelen ser metales de transición, ciertos semimetales y los lantánidos y actínidos. En bajas concentraciones en los seres vivos presentan efectos vitales (ejemplos: Co, Cu, Fe, Mn, Sr, y Zn) y en elevadas concentraciones se bioacumulan resultando tóxicos tanto para el medio ambiente como para los seres vivos. Los metales pesados pueden incorporarse en el organismo a través del aire, el agua potable y los alimentos. Estos metales en el organismo son biocumulativos ya que no disponemos de ningún mecanismo de eliminación de los mismos. Las propiedades físico-químicas más influyentes son:

- **pH:** es el principal factor modificador de la movilidad y disponibilidad de los metales pesados, a pH bajos los metales tienden a estar más disponibles y favorecen la movilidad de los mismos, aumentando el riesgo de lavado.
- **Potencial redox:** muchos metales forman sulfuros relativamente insolubles en condiciones fuertemente reductoras. Estos incluyen el Cd, Zn Ni, Co, Cu y Pb. Otros metales como el Fe y Mn pueden volverse más solubles en estas mismas condiciones reductoras, sin presencia de oxígeno.
- **Conductividad eléctrica (CE):** la conductividad eléctrica está estrechamente relacionada con los metales pesados en suelos ya que estos han sido aportados en su mayoría en forma de sales las cuales hacen aumentar esta conductividad.
- **Textura:** los metales en suelos con texturas finas suelen proceder de materiales secundarios los cuales se alteran con facilidad, generalmente son la fuente principal de metales pesados. Los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción o en el complejo de cambio de los minerales de la arcilla. Por el contrario, los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación y hacen que pueda contaminarse el nivel freático.
- **Materia orgánica:** presenta afinidad por ciertos metales pesados (Co, Cu, Ni, Pb y Zn), reaccionando con ellos e influyendo en su disponibilidad. La disponibilidad de los metales está estrechamente relacionada con la formación de complejos, de esta manera los metales pueden migrar más fácilmente o mantenerse en solución como complejos.
- **Capacidad de intercambio catiónico (CIC):** en general un incremento de la CIC produce un aumento en el tiempo en que estos metales se encuentran disponibles para las plantas dado que un incremento en la CIC aumenta la capacidad del suelo de fijar metales, al tener más cantidad de metales fijados en el suelo se aumenta su biodisponibilidad para las plantas.
- **Carbonatos:** la presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. El Cd y otros metales tienden a quedar adsorbidos por los carbonatos.
- **Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn:** estos juegan un importante papel en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Se encuentran finamente diseminados en la masa de suelo por lo que son muy activos. Por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, tienen una alta capacidad sorcitiva para metales

divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Ni y también As (Roca Fernández, 2008).

- **Salinidad:** el aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes Na y K pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones cloruro y sulfato pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente originan un pH alcalino.

En las últimas décadas, las actividades antropogénicas como la minería de metales, las fundiciones o las actividades industriales han sido reconocidas como unas de las actividades más importantes en cuanto a las fuentes de contaminación por metales para el medio ambiente (Navarro *et al.*, 2008). Los vertidos son fuentes importantes de metales pesados en los suelos. Ejemplos son, las cenizas y escorias de los procesos de combustión de carbón fósil o derivados del petróleo, el aporte directo procedente de actividades agrícolas (adicción de fertilizantes, pesticidas, lodos de depuradoras, compost, etc) y la acumulación a partir de residuos industriales y mineros (metalurgia, fabricación de pinturas, disolventes, baterías, textiles y curtidos (Ortiz *et al.*, 2007).

El curtido de pieles es una de las principales fuentes de contaminación por metales pesados tales como el Cr ya que se utilizan sales de cromo para transformar el colágeno de las pieles en cuero, sus efluentes además contienen sustancias orgánicas, sales de cromo, cloruros, sulfuros, sulfatos y nitrógeno. En estos efluentes, el Cr puede encontrarse en estado hexavalente (Cr^{6+}) en forma de ion cromato CrO_4^{2-} o del ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; o en estado trivalente (Cr^{3+}), este último es más estable y 1.000 veces menos tóxico que el Cr^{6+} . (Tapia *et al.*, 2002). La forma trivalente de cromo presenta baja toxicidad y la forma hexavalente presenta alta toxicidad y por tanto un verdadero riesgo, ya que esta última es altamente tóxica por su carácter mutagénico y representa un riesgo de salud pública si llegan a las masas de agua subterráneas por procesos de lixiviación en el suelo. Con respecto al cobre, este presenta un riesgo elevado para el medio ambiente, ya que puede llegar a contaminar las aguas subterráneas mediante procesos de lixiviación en suelo y puede provocar un riesgo para la salud pública y en lo que al zinc se refiere, este metal presenta un claro riesgo para las plantas ya que produce efectos negativos en ellas, llegando a no ser viables las explotaciones agrícolas cercanas de las fuentes de contaminación, estos dos metales pesados contaminantes (Cu y Zn) han sido aportados al lecho del río mediante la fuerte actividad ganadera la cual genera purines con altos contenidos de estos metales los cuales han sido vertidos en este cauce.

En el entorno del Río Guadalentín en Lorca (Región de Murcia), hasta el año 2003 la industria del curtido de pieles (mayoritariamente cuero) ha tenido una gran actividad. Dicha actividad ha contribuido enormemente a la contaminación directa de las aguas del río y de sus sedimentos ya que esta industria es una gran consumidora de agua en todos sus procesos, las cuales vertían al río directamente, sin ningún tipo de tratamiento. Los vertidos de aguas residuales al río tuvieron picos máximos de hasta 10.000 m³/d con concentraciones totales de Cr superiores a 500 mg/L. Por otro lado, los vertidos de purines de porcino pueden presentar concentraciones de Cu y Zn con valores en torno a 2 mg/L y 50 mg/L (Gómez-Garrido *et al.*, 2014)

Actualmente, el Río Guadalentín no presenta un caudal permanente, sólo tras episodios de lluvias intensas se puede observar un caudal en el río, estas lluvias son típicas del clima Mediterráneo a finales de verano y otoño (Tapia *et al.*, 2002). Los vertidos de las industrias del curtido y de las actividades ganaderas y agrícolas son los culpables

de que los sedimentos del cauce del Rio Guadalentín estén contaminados por metales pesados tales como el Cu, Cr y Zn, que pueden ser transportados aguas abajo mediante su disolución en aguas de escorrentía o mediante el arrastre de partículas de sedimento contaminadas.

Las principales técnicas de descontaminación de suelos contaminados por metales pesados se pueden agrupar en 2 tipos de tratamientos:

-Tratamientos físico-químicos:

-Extracción: son técnicas aplicadas *in situ* que tienen como objetivo separar los contaminantes del suelo para su posterior tratamiento depurador. Son técnicas sencillas que requieren que los suelos sean permeables y que las sustancias contaminantes tengan suficiente movilidad y no estén altamente adsorbidas en el suelo.

-Lavado: es una técnica generalmente *ex situ* en el que el suelo excavado es previamente separado físicamente por tamizado, densidad o gravedad para eliminar las partículas de grava más gruesas, con poca capacidad de adsorción, de la fracción fina y seguidamente es lavado con extractantes químicos que permiten desorber y solubilizar los contaminantes (Van Benschoten *et al.*, 1997). Después del tratamiento químico, el suelo se vuelve a lavar con agua para eliminar los contaminantes y agentes extractantes residuales y se devuelve el suelo a su lugar de origen (Peters, 1999).

-Flushing: es una técnica *in situ* que consiste en anegar los suelos contaminados con una solución que transporte los contaminantes a una zona determinada y localizada a otra zona donde puedan ser eliminados. Así, los contaminantes son extraídos del suelo mediante su solubilización en agua u otras soluciones acuosas mediante un sistema de inyección o infiltración. El agua subterránea y los fluidos extractantes se capturan y bombean a la superficie utilizando pozos de extracción, donde son tratados y, en ocasiones, reciclados (FRTR, 1999; Son *et al.*, 2003).

-Electrocinética: consiste en aplicar una corriente eléctrica de baja intensidad entre electrodos introducidos *in situ* en el suelo contaminado que permite la movilización de agua, iones y partículas pequeñas cargadas. Los aniones se mueven hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo. La oxidación de agua en el ánodo genera protones (H^+) que se mueven hacia el cátodo creando un frente ácido. Este frente ácido favorece la desorción de los cationes del suelo y fuerza la puesta en disolución de contaminantes que precipitan como carbonatos, hidróxidos, etc. Por otro lado, los iones hidróxidos (OH^-) generados en el cátodo por la reducción del agua provocan la precipitación de los metales (Pazos *et al.*, 2006).

-Adición de enmiendas: los suelos contaminados por sales o metales pesados pueden también recuperarse *in situ* añadiéndoles sustancias orgánicas e inorgánicas y mezclándolas con los horizontes del suelo para transformar los contaminantes que hay presentes. Entre las técnicas de descontaminación de suelos salinos está la adición de compuestos químicos (o la utilización de agua de riego) que contengan Ca para que sustituya al Na y el empleo de residuos orgánicos (Tejada *et al.*, 2006). Está demostrado que la adición de materia orgánica a suelos salinos puede acelerar el lavado de Na, disminuir el porcentaje de sodio intercambiable y la CE e incrementar la infiltración de agua, la capacidad de retención de agua, la estabilidad estructural (El-Shakweer *et al.*, 1998), la biomasa del suelo y diversas actividades enzimáticas (Liang *et al.*, 2003; Tejada y González, 2005). Por otro lado, la adición de

carbonatos, zeolitas, fosfatos, minerales de hierro, bentonitas, hidróxido cálcico, compost o levaduras también ha sido empleada a la hora de inmovilizar y reducir la biodisponibilidad de metales tóxicos como el Pb, U, As, Zn, Ni, Sr, Cu y Cd (Seaman *et al.*, 2001; Zhou y Wong, 2001; Aguilar *et al.*, 2004; Doi *et al.*, 2004; Hartley *et al.*, 2004; Castaldi *et al.*, 2005; Raicevic *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2006).

-Barreras permeables activas: es una novedosa técnica desarrollada en la última década (Kalin, 2004) que se basa en la instalación *in situ* de una pantalla perpendicular al flujo de la pluma de contaminación a través de la cual pasa el agua subterránea contaminada y cuyo material de relleno puede adsorber, precipitar o degradar biótica o abióticamente los contaminantes.

-Tratamientos biológicos:

-Fitorremediación: es una técnica emergente que utiliza la capacidad de ciertas especies vegetales para sobrevivir en ambientes contaminados con metales pesados y sustancias orgánicas y a la vez extraer, acumular, inmovilizar o transformar estos contaminantes del suelo. Las plantas utilizadas en la fitorremediación presentan mecanismos constitutivos y adaptados para tolerar o acumular un elevado contenido de metales en su rizosfera y en sus tejidos. El éxito de esta técnica está controlado por la selección de las especies vegetales adecuadas para recuperar un suelo determinado, así como de la cuidada selección de enmiendas (materia orgánica, agentes quelantes, cal, etc.) que permitan mejorar las propiedades del suelo y fomenten la supervivencia y el crecimiento de las plantas (Clemente *et al.*, 2005). La fitorremediación es un tratamiento natural, limpio y económico, alternativo a otros procesos físicos y químicos más invasivos. De acuerdo con Wenzel *et al.* (1999), se pueden distinguir cinco procesos básicos de contención (fitoestabilización o fitoinmovilización) o eliminación (fitoextracción, fitodegradación, fitovolatilización y rizofiltración) de contaminantes por los que las plantas pueden ser empleadas en la recuperación de suelos y aguas contaminadas.

Dentro de las técnicas de fitorremediación, la fitoextracción es una de las técnicas más prometedoras y sostenibles para la descontaminación de suelos o la reducción de la carga contaminante, aceptada social, estética y ambientalmente. La fitoextracción consiste en la absorción de metales pesados a través de las raíces de las plantas y su acumulación en la parte aérea vegetal. La selección de las especies vegetales es crucial junto con los aspectos climáticos y geográficos del emplazamiento contaminado a rehabilitar. Ya que hay que tener en cuenta muchos factores como el clima, latitud, altitud, precipitaciones, temperatura, ya que una especie puede ser muy buena bioacumuladora de metales pesados pero no tener unas condiciones para llevar a cabo su función y por lo tanto no ser una buena opción para el proyecto pudiendo encontrar otras especies que cumplan esa función y se adapten a las condiciones que se presentan en el lugar del proyecto.

2 – OBJETIVOS

El proyecto fin de grado tiene como objetivo general el siguiente: evaluar, demostrar y difundir una alternativa sostenible para la recuperación ambiental de un tramo de 500 m del cauce del Río Guadalentín a su paso por la ciudad de Lorca (SE España) contaminado por Cu, Zn y Cr.

Los objetivos específicos son:

- Demostrar la eficacia de la fitoextracción como método de descontaminación de metales pesados como el Cu, Zn y Cr en suelos mediante el uso de plantas.
- Determinar la concentración de metales pesados (Cu, Zn y Cr) en sus fracciones totales, intercambiables y solubles y de las propiedades físico-químicas del suelo, así como estudiar su evolución temporal.
- Estudiar la evolución temporal de algunas propiedades como carbono orgánico, nitrógeno total, pH, conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico, Na, Ca, Mg, K intercambiable, cloruros, nitritos, sulfatos, Cu, Zn y Cr totales e intercambiables.

3 – MATERIAL Y MÉTODOS

4.1 Localización y climatología de la zona de estudio.

El presente proyecto fin de grado se enmarca dentro del Proyecto LIFE+ Riverphy (Rehabilitation of a heavy metal contaminated riverbed by phytoextraction technique). Es un trabajo piloto a que hay pocos proyectos donde apoyarse en este campo. La zona de estudio se localiza en Lorca (Figura 1), concretamente en 500 metros de largo por 80 metros de ancho del cauce del Río Guadalentín (Figura 2), ubicado en las proximidades del núcleo urbano (coordenadas X: 615.501 Y: 4.170.697).



Figura 1. Localización zona de estudio.



Figura 2: Foto aérea del cauce de estudio del Rio Guadalentín.

Los sedimentos que rellenan la fosa tectónica del Guadalentín a su paso por Lorca, presentan una litología poco o nada consolidada, cantos redondeados, costras y principalmente arenas, con transición hacia limos y arcillas. En cuanto a la información climatología del cauce de estudio, a continuación se muestra un resumen de los valores medios anuales recopilados entre los años 2013 y 2016:

AÑO	PREC (mm)	TMED (°C)
2013	247	16,4
2014	120	17,5
2015	191	17,7
2016	365	17,7

Fuente: SIAM, sistema de información agrario de Murcia.

4.2 Diseño experimental

Para evaluar el grado de contaminación se definió una malla de muestreo regular con 20 puntos de muestreo distados 45 m de largo y 30 metros de ancho unos de otros. Esta malla se ha diseñado para que el muestreo de la superficie total del tramo del río a recuperar sea representativo. Se ha muestreado un tramo de 500 m del lecho del río a rehabilitar, a tres profundidades (0-20 cm, 20-50 cm y 50-100 cm) con un total de 40 muestras de sedimentos, 20 muestras de 0-20 cm, 10 muestras de 20-50 cm y 10 muestras de 50-100 cm.

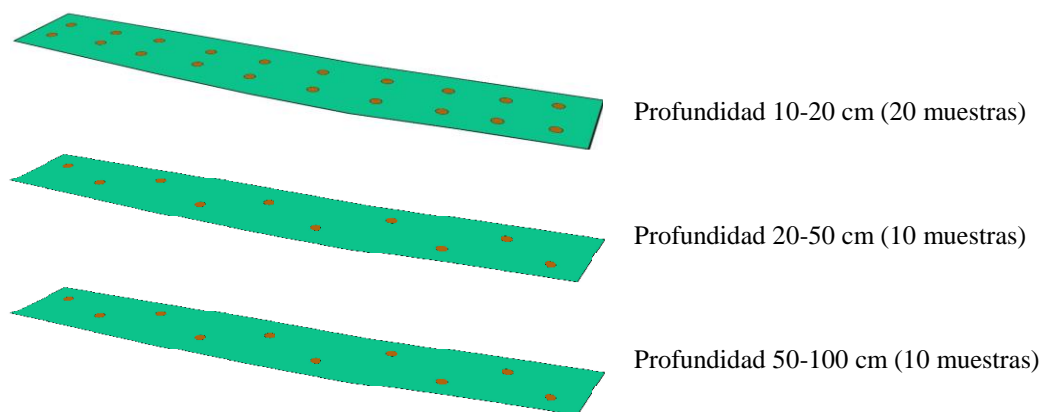


Figura3. Zona de estudio, número de muestras y profundidades.

El primer muestreo de suelo tuvo lugar en febrero de 2013. En otoño de 2015 se plantaron especies fitoextractoras y en octubre de 2016 se realizó otro muestreo de suelo para evaluar el grado de eliminación metales totales en los sedimentos entre los años 2013 y 2016. Los muestreos de suelo nos aportan información sobre el grado de eliminación de metales en los sedimentos del cauce. La concentración de los metales pesados y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del sedimento se ha utilizado como datos de entrada para crear mapas de distribución. El programa utilizado ha sido Quantum GIS versión 2.18.4. Para la interpolación de los datos se ha utilizado el método de distancia inversa ponderada (Burrough y McDonnell, 1998). Para la aplicación de la técnica en el proyecto Liferiverphy se usarán plantas con elevado potencial fitoextractivo como son las especies metalofitas (la mayoría endémicas) y dentro de éstas las plantas hiperacumuladoras, *Atriplex halimus*, *Salsola oppositifolia*, *Suaeda vera* y *Tamarix africana* (Zornoza *et al.*, 2014).

Para la determinación del grado de contaminación por metales totales del material del lecho del cauce se han utilizado los niveles de fondo y niveles genéricos de referencia propuestos para la Región de Murcia, donde se emplaza nuestro proyecto. El nivel de fondo es el contenido natural de elementos químicos existentes en un suelo, representa una situación ideal que se debe conocer para determinar la contaminación por presencia de cantidades de metales elevadas. El Real Decreto 9/2005 considera el nivel de fondo como el parámetro básico para la evaluación por parte de comunidades autónomas, de la contaminación del suelo por determinadas sustancias. En cuanto a los niveles genéricos de referencia (NGR) para sustancias contaminantes tóxicas, nos ayudan a encuadrar en diferentes categorías los suelos, esta clasificación puede ser utilizada para la gestión de suelos afectados por tales contaminantes. Los valores de los NGR determinan las concentraciones por debajo de las cuales no hay riesgo significativo de contaminación en un suelo, un valor que lo supere podría indicar un riesgo para la salud humana o los ecosistemas. Si se superan estos niveles es necesaria una investigación en la que se analicen los riesgos que presenta el emplazamiento contaminado inicialmente.

Tabla 2: Nivel de fondo y nivel genérico de referencia para Cu, Cr y Zn en la Región de Murcia.

	Cu total (mg/kg)	Cr total (mg/kg)	Zn total (mg/kg)
Nivel de fondo	18,7	44,6	55,2
Nivel genérico de referencia (NGR)	32,0	66,0	105,0

4.3 Métodos analíticos y análisis estadístico

Las muestras de suelo tomadas del lecho del Río Guadalentín se llevaron al laboratorio del grupo de investigación Gestión, Aprovechamiento y Recuperación de Suelos y Aguas (GARSA) de la Universidad Politécnica de Cartagena, donde fueron secadas al aire durante siete días y tamizadas con una malla de tamiz de 2 mm. Una fracción de cada muestra fue además molida para la determinación de algunas propiedades edáficas. Los análisis físico-químicos realizados para la caracterización físico-química fueron los siguientes:

- pH y CE: medidos en agua desionizada (relación 1:2,5 y 1:5 p/v, respectivamente).
- CO y NT: medidos con un analizador elemental CNHS-O (EA-1108, Carlo Elba).
- Aniones cloruro, sulfato y nitrato: extraídos con agua desionizada en la relación 1:5 p/v y medidos por cromatografía iónica (Metrohm 861 Advanced Compact IC).
- CIC: determinada con el método de Roig et al. (1980) que utiliza BaCl₂ para saturar el complejo de cambio.
- Cationes de cambio calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y sodio (Na): medidos en el extracto de BaCl₂ de la determinación de la CIC mediante espectroscopía de absorción atómica (AAnalyst 800, Perkin Elmer).
- Contenido total de Cr, Cu y Zn: determinado mediante digestión a 210°C durante 1,5 h (Risser y Baker, 1990), y medido mediante espectroscopía de absorción atómica (AAnalyst 800, Perkin Elmer).
- Fracción intercambiable de Cr, Cu y Zn extraídas con CaCl₂ 0,01 M (relación 1:10 p/v) (Pueyo et al., 2004) y medido mediante espectroscopía de absorción atómica (AAnalyst 800, Perkin Elmer).

Todos los resultados fueron sometidos a un tratamiento estadístico. Para ello se usaron los programas estadísticos SPSS versión 24 y Statistix 9. Mediante la prueba de KolmogorovSmirnov se comprobó si la distribución de datos era normal. En función de que la distribución de los datos fuese o no normal se seleccionaron los test paramétrico y los test no paramétricos para detectar si existen o no diferencias significativas entre muestras y los test para estudiar las correlaciones.

Para expresar de una manera más visual los resultados se ha llevado a cabo la realización de mapas de distribución, esto se ha conseguido mediante el programa Quantum GIS versión 2.18.4. Para la interpolación de los datos se ha utilizado el método de distancia inversa ponderada (Burrough y McDonnell, 1998).

4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los diferentes mapas de distribución de los resultados de propiedades como: pH, CE, CO, NT, cloruros, sulfatos, nitratos, CIC, cationes intercambiables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+), metales totales (Cu, Zn y Cr) y metales intercambiables (Cu, Zn y Cr) medidos a las tres profundidades muestreadas (0-20, 20-50, 50-100 cm), con el fin de estudiar la evolución de las propiedades físico-químicas entre los años 2013 y 2016.

En los mapas de distribución se han usado 2 tonalidades de colores: amarillo y rojo. Tonalidades amarillas, rojas claras y rojas oscuras indican que los valores son bajos, intermedios y elevados respectivamente. Las tonalidades se adaptan a cada conjunto de valores de cada parámetro y no coinciden entre diferentes parámetros ni elementos.

Con respecto a la distribución de la concentración de los metales totales se ha utilizado el tono de color amarillo para indicar las zonas donde la concentración de cada metal se encuentra dentro de los niveles de fondo de la Región de Murcia (amarillo claro) o por debajo de los NGR (amarillo oscuro). Los colores rojos indican concentraciones por encima de los NGR propuestos para la Región de Murcia, indicando las tonalidades más oscuras mayor concentración, y por tanto, mayor nivel de contaminación. Por tanto, los colores rojos indican zonas con suelo contaminado por el metal pesado. En la fracción intercambiable, se ha utilizado sólo el color rojo y amarillo, aunque para esta fracción no hay NGR, sólo para la concentración de metales totales.

A continuación se muestra la evolución temporal de las propiedades físico-químicas entre los años 2013 y 2016 de la Figura 4 a la Figura 21.

4.1. Porcentaje de CO:

2013

2016

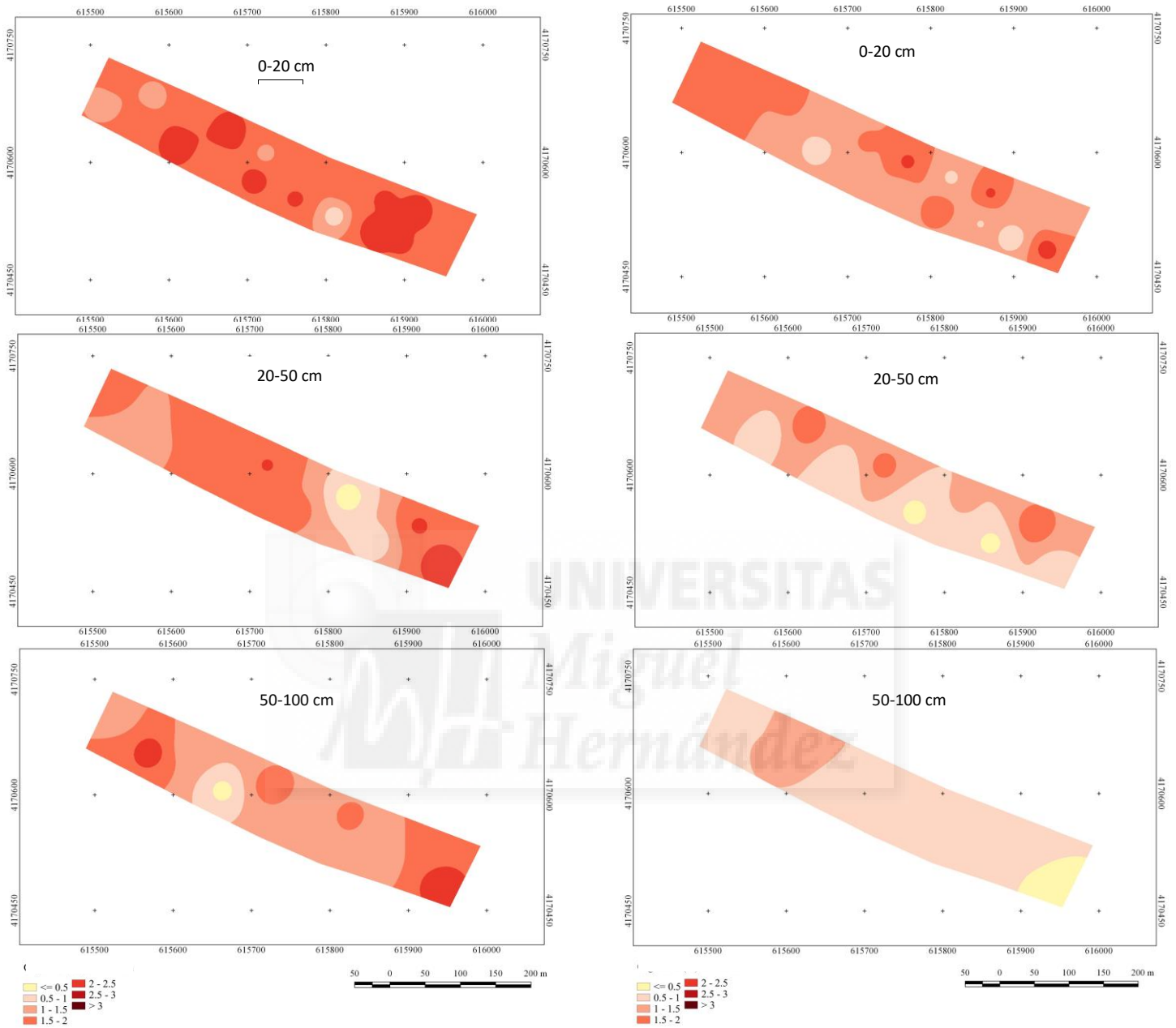


Figura 4. Evolución de la distribución espacial del porcentaje de CO entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013, el contenido en CO es bajo en la mayor parte del cauce, con valores entre 0,5-3% en casi toda su superficie. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran una disminución estadísticamente significativa del porcentaje de CO en los horizontes de 0-20 cm y de 50-100 cm como consecuencia de la absorción de nutrientes. Con respecto a las asociaciones entre parámetros, se registran las siguientes correlaciones positivas con el NT ($r=+0,74$, $p<0,01$), CE ($r=+0,44$, $p<0,01$), K int. ($r=+0,42$, $p<0,01$), Na int. ($r=+0,54$, $p<0,01$), Cr total ($r=+0,41$, $p<0,01$), Zn total ($r=+0,48$, $p<0,01$), Cu int. ($r=+0,52$, $p<0,01$). También se registran correlaciones negativas entre el CO y pH ($r=-0,54$, $p<0,01$). El contenido de carbono orgánico está directamente relacionado con el contenido de materia orgánica del suelo (% materia orgánica = % carbono orgánico * 1,724), el contenido de materia orgánica influirán en la tendencia del metal a existir en forma iónica y

disponible en la planta (Tanghau *et al.*, 2011), con el aumento del carbono orgánico obtenemos un mayor índice de fitorremediación, debido a un desarrollo de la vegetación más pronunciada y el aumento de la disponibilidad de los metales para estas.

4.2. Porcentaje de NT:

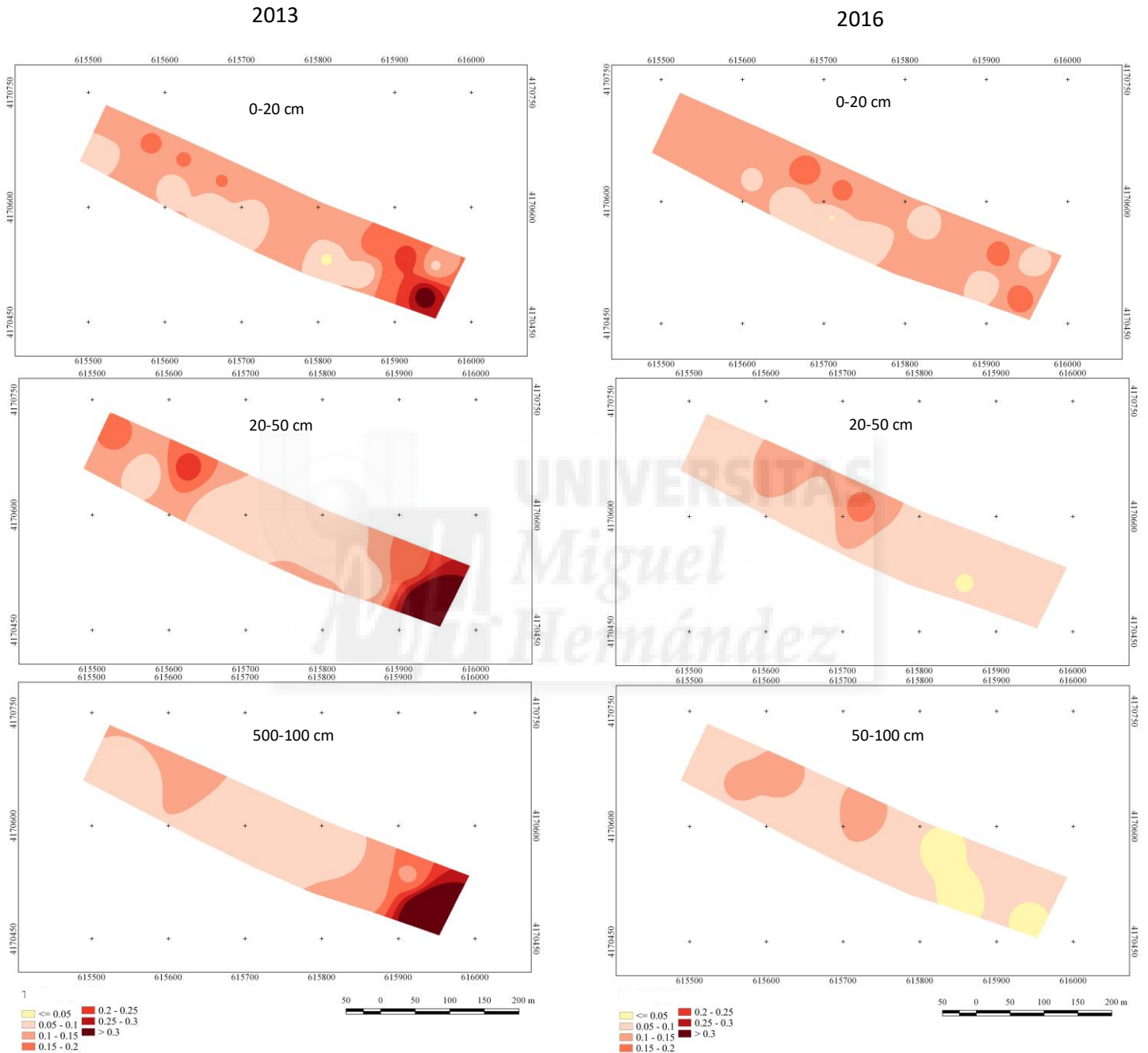


Figura 5. Evolución de la distribución espacial del porcentaje de NT entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 los valores registrados de NT son bastante bajos en todo el cauce, con un promedio de 0,13% y una distribución heterogénea (valores por encima de 0,30%) de NT en los últimos 200 m de longitud en las tres profundidades, pudiendo deberse a lixiviaciones por parte de campos agrícolas adyacentes abonados. Tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran variaciones significativas del porcentaje de nitrógeno total en los horizontes muestreados. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se

registran correlación positivas entre el NT y los siguientes parámetros: Na int. ($r=+0,58$, $p<0,01$), cloruros ($r=+0,44$, $p<0,01$), nitratos ($r=+0,59$, $p<0,01$), Cr total ($r=+0,53$, $p<0,01$), Zn total ($r=+0,62$, $p<0,01$), Cu int. ($r=+0,54$, $p<0,01$). También se registra una correlación negativa entre el nitrógeno total y el pH ($r=-0,46$, $p<0,01$). El nitrógeno es un macronutriente fundamental para las plantas, con lo que una buena cantidad de este favorecerá el desarrollo de las especies y su posibilidad de fitoextracción de los metales contaminantes como son el Cu, Zn y Cr. Se observa una disminución, la que estadísticamente no le podemos atribuir la baja extracción de los metales, sin embargo esto junto con otros factores si puede formar parte de la causa.

4.3. PH:

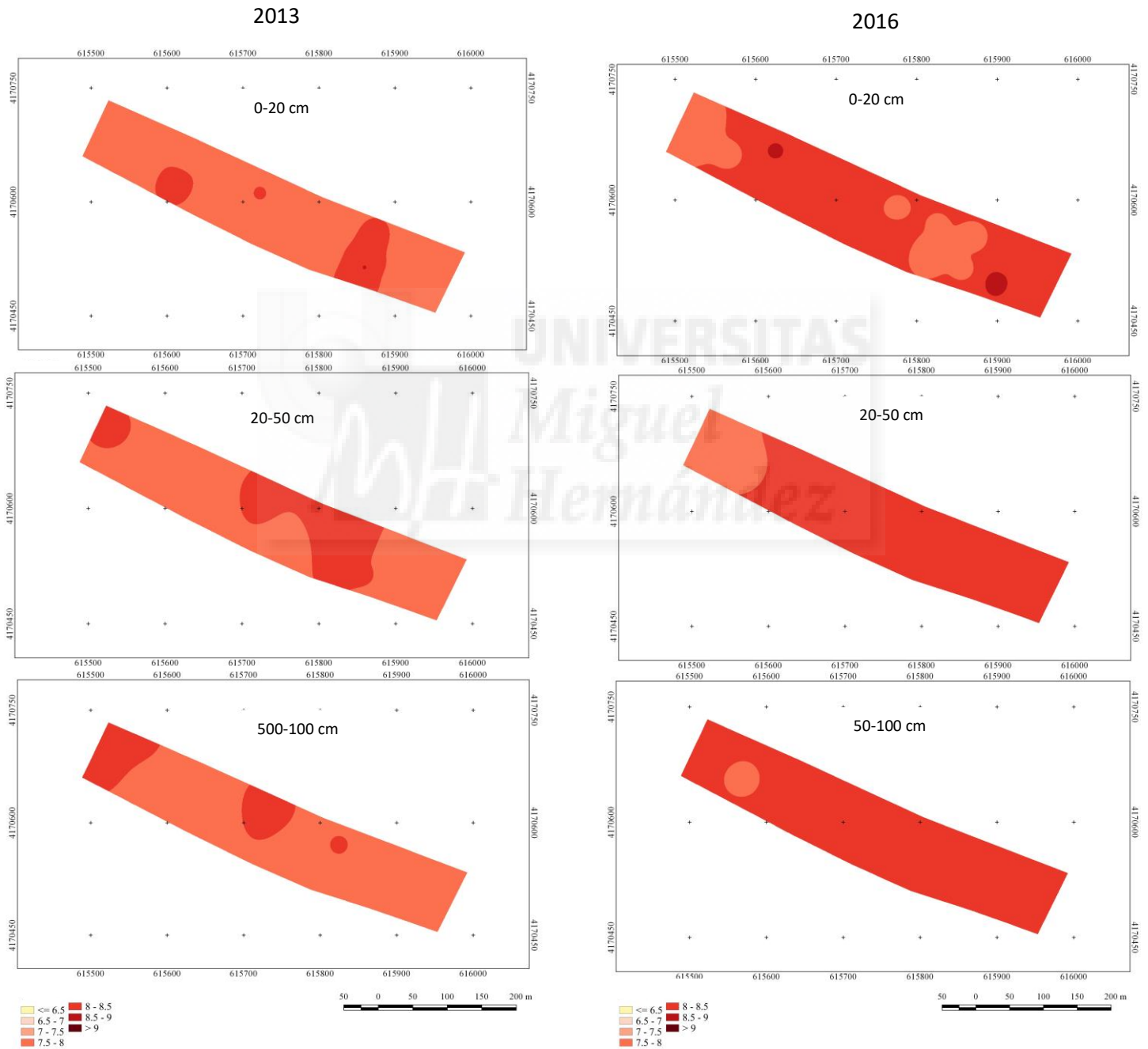


Figura 6. Evolución de la distribución espacial del pH entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 los sedimentos del cauce fluvial son básicos en todos los casos, con valores entre 7,5 y 8,9. Estos valores de pH condicionan la baja movilidad y disponibilidad del Cu y el Zn, ya que favorecen su precipitación, el Cr no muestra una dependencia tan directa con el pH, siendo también móvil con valores de pH >8. No se ha observado una notable relación directa entre el pH en los sedimentos y las concentraciones de metales pesados en sus diferentes fracciones en ninguna profundidad. Para el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran un aumento significativo de los valores de pH en los horizontes de 0-20 cm y de 20-50 cm y una disminución significativa en los valores de pH del horizonte más profundo de 50-100 cm, pudiendo deberse ambas variaciones a fenómenos de meteorización de los materiales de los suelos o a la liberación de los exudados radiculares respectivamente. Con respecto las asociaciones entre parámetros para el pH se registran varias correlaciones negativas con: la CE ($r=-0,84$, $p<0,01$), K int. ($r=-0,54$, $p<0,01$), Na int. ($r=-0,60$, $p<0,01$), Ca int. ($r=-0,65$, $p<0,01$), cloruros ($r=-0,71$, $p<0,01$), nitratos ($r=-0,53$, $p<0,01$), sulfatos ($r=-0,82$, $p<0,01$), Cr int. ($r=-0,41$, $p<0,01$) y Cu int. ($r=-0,47$, $p<0,01$). La movilidad de los iones metálicos en el suelo depende principalmente del pH del suelo, a pH ácidos los metales se vuelven más solubles y por lo tanto más biodisponibles para su extracción por las plantas mientras que a pH básico el metal se queda retenido en el suelo (Rieuwertsetal, 1998). Una correlación negativa quiere decir que a medida que aumenta un parámetro el otro disminuye con lo que a medida que crece el pH, la CE disminuye y al disminuir esta disminuyen todos los iones que están fuertemente relacionados con este.



4.4. CE:

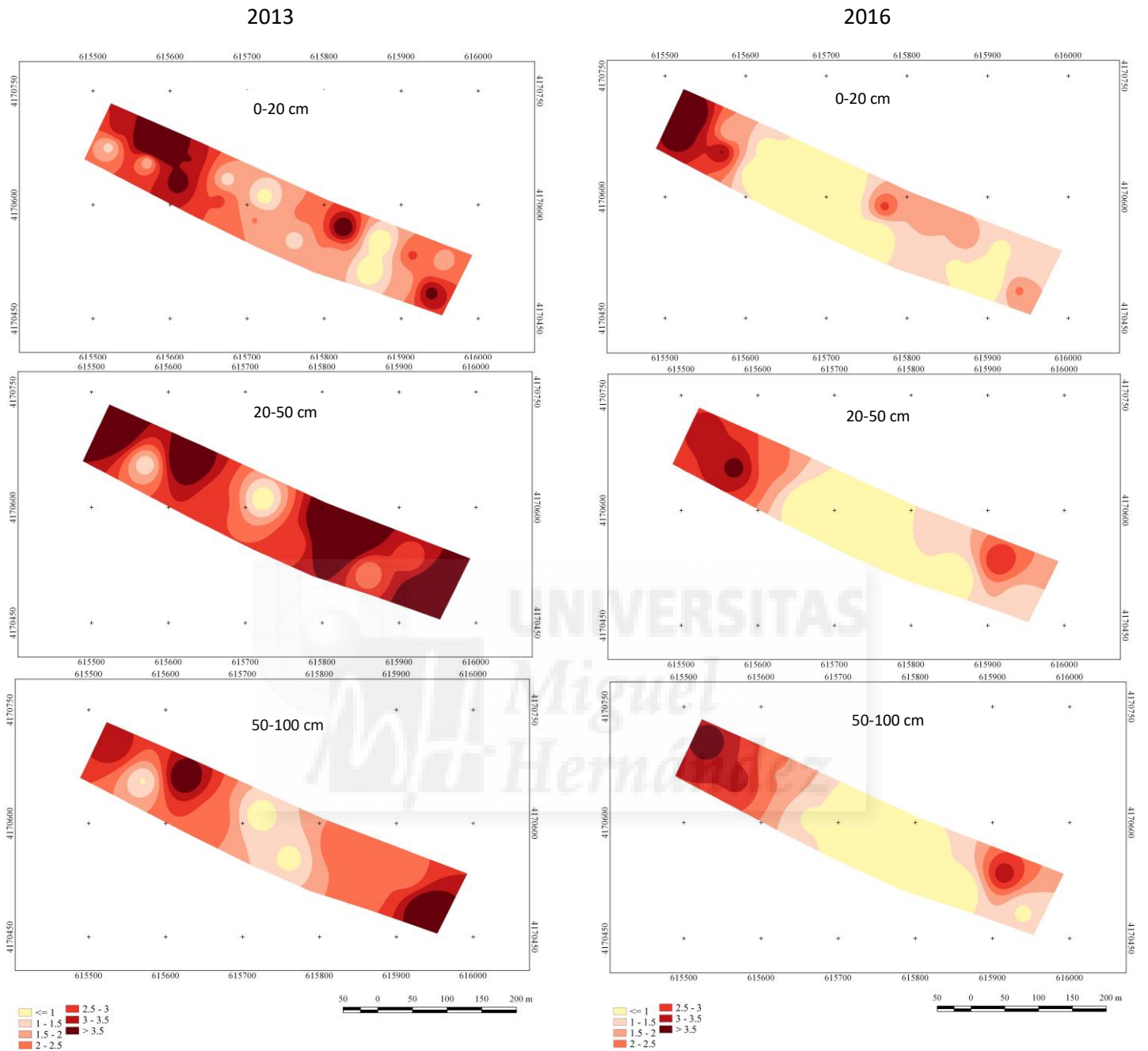


Figura 7. Evolución de la distribución espacial de la CE entre los años 2013 y 2016.

La CE representa el nivel de salinidad del medio. Un suelo se considera salino por encima de 2 mS/cm, por lo que el suelo del lecho para el año 2013 puede considerarse salino en su mayor parte, sobre todo a profundidades entre 20-100 cm. Por tanto, las plantas a introducir en el lecho deberán de adaptarse a la salinidad. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran una disminución estadísticamente significativa de la CE en el horizonte de 0-20 cm y el horizonte de 20-50 cm disminuye posiblemente debido a la absorción de nutrientes por las plantas principalmente ya que estos nutrientes forman en su conjunto una gran parte de la CE. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registra correlación positiva entre la CE y los cationes intercambiables de K, Na y Ca ($r>+0,60$, $p<0,01$), aniones cloruro y sulfato ($r>+0,80$, $p<0,01$), aniones nitrato

($r=+0,49$, $p<0,01$), Cr total ($r=+0,49$, $p<0,01$), Cr int. ($r=+0,57$, $p<0,01$) y Cu int. ($r=+0,57$, $p<0,01$). Las sales, y por ello la conductividad eléctrica influye en la movilidad de los iones metálicos en el suelo (Rieuwertsetal, 1998).

4.5. CIC:

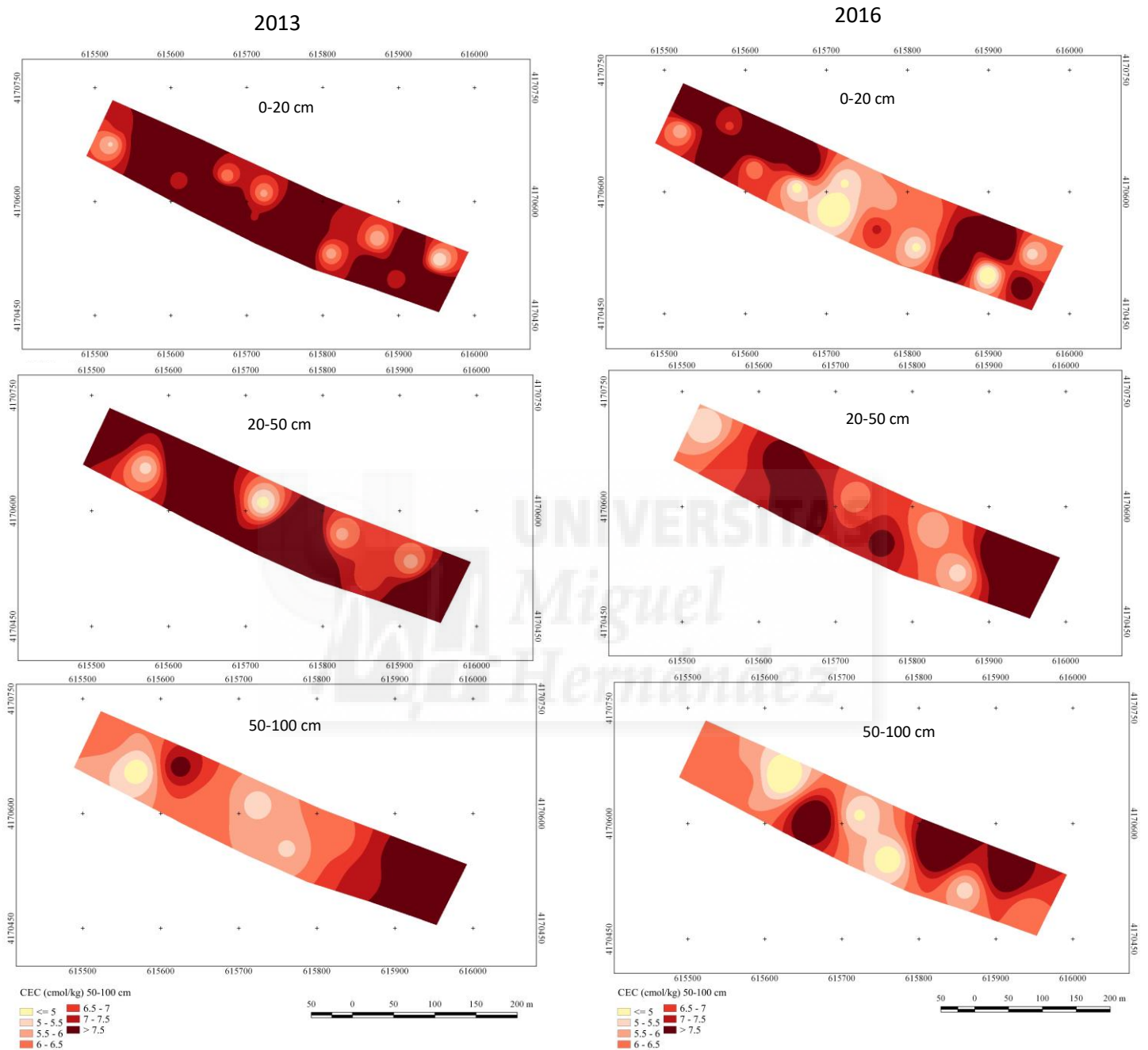


Figura 8. Evolución de la distribución espacial de la CIC en los años 2013 y 2016.

En el año 2013 los valores de la CIC de los suelos es baja, con valores inferiores a 10 cmol_+/ kg en casi todo el tramo estudiado. Este parámetro representa la capacidad del suelo para fijar nutrientes adsorbidos a los coloides (arcilla y materia orgánica principalmente). Por tanto, el suelo presenta una limitada capacidad para fijar los nutrientes y evitar que sean lavados, así como para retener metales pesados en su fracción biodisponible. El bajo contenido en CO explica los bajos valores de este parámetro. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran variaciones significativas en los valores de la CIC en los

horizontes muestreados. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre la CIC y el K int ($r=+0,40$, $p<0,01$).

4.6. Concentración de K int:

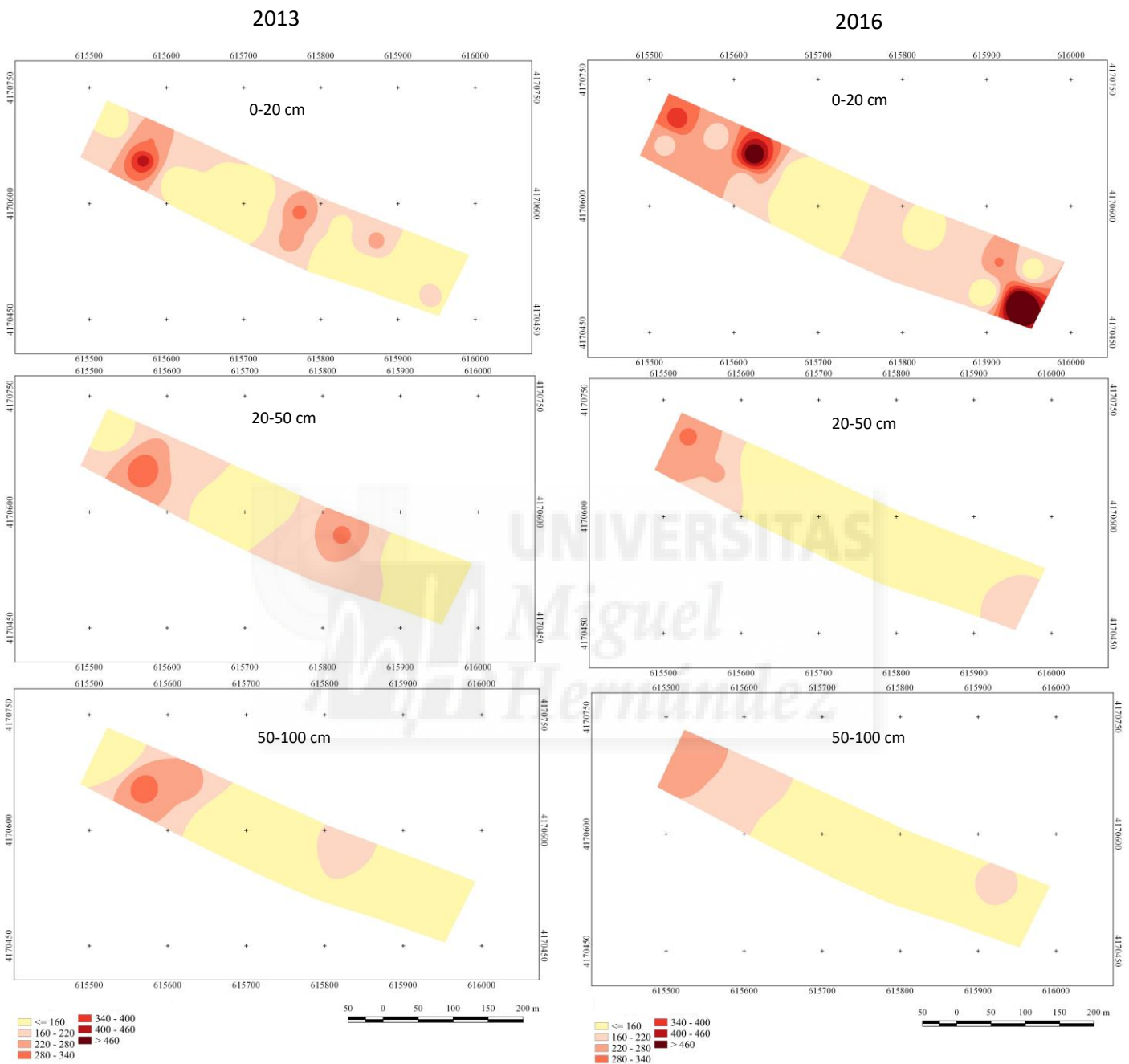


Figura 9. Evolución de la distribución espacial de la concentración de K int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la distribución del contenido de K int. presenta valores bajos en la mayor parte del cauce. La concentración del potasio en los sedimentos no ha mostrado relación directa con ninguna otra propiedad físico-química analizada. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran variaciones significativas de las concentraciones de K int. en los horizontes muestreados, a pesar de estos la disminución posiblemente haya sido causa de la absorción de este por parte de las plantas en forma de macronutriente. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el K int.

y los siguientes parámetros: CO ($r=+0,42$, $p<0,01$), CE ($r=+0,60$, $p<0,01$), CIC ($r=+0,40$, $p<0,01$), Na int ($r=+0,59$, $p<0,01$), Mg int. ($r=+0,45$, $p<0,01$), Ca int. ($r=+0,72$, $p<0,01$), Cr total ($r=+0,44$, $p<0,01$), Cr int. ($r=+0,63$, $p<0,01$). También se registran correlaciones negativas entre el K int. y el pH ($r=-0,54$, $p<0,01$).

4.7. Concentración de Na int:

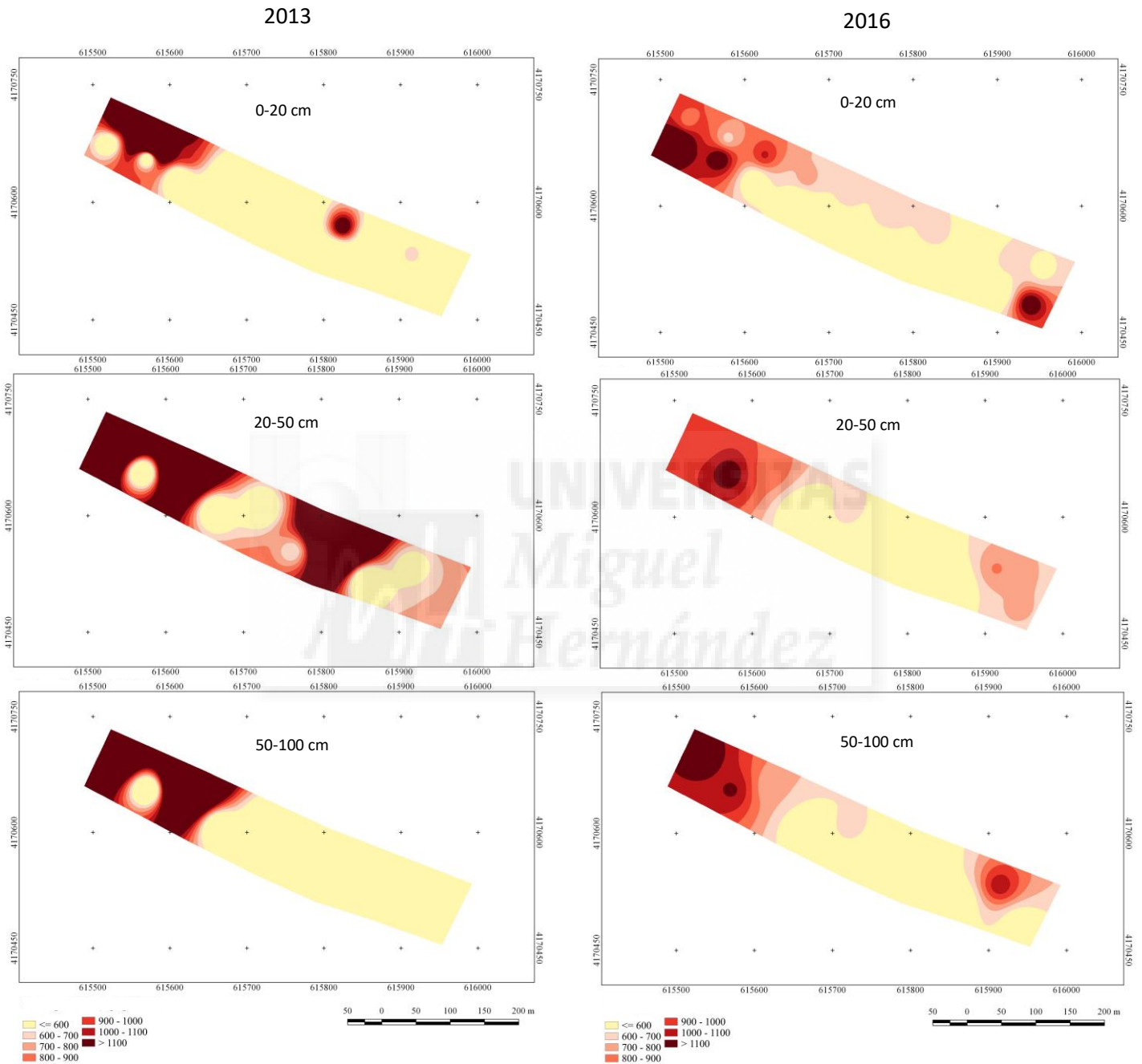


Figura 10. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Na int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013, la distribución del contenido de Na int presenta valores muy heterogéneos a lo largo del cauce en las tres profundidades muestreadas, con valores desde 40 hasta 5250 mg/kg. En general, los niveles de sodio son altos en todo el lecho, con determinadas áreas concretas donde son muy altos, indicando altos niveles de salinidad, estas áreas coinciden con las áreas de mayor concentración de la CE como se observan en los mapas de distribución de la CE. De hecho existe una relación directa muy fuerte entre el Na int. y la CE ($r=+0,83$, $p<0,01$), lo que

demuestra que el Na es el principal catión responsable de los incrementos en la salinidad. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran un aumento significativo de las concentraciones de Na int. en el horizonte de 0-20 cm ($p < 0,01$). En los horizontes de 20-50 cm y de 50-100 cm las variaciones del 2013 al 2016 no son significativas. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el Na int. y los siguientes parámetros: CO ($r = +0,54$, $p < 0,01$), NT ($r = +0,58$, $p < 0,01$), la CE ($r = +0,83$, $p < 0,01$), K int. ($r = +0,59$, $p < 0,01$), Ca int. ($r = +0,53$, $p < 0,01$), Cr total ($r = +0,47$, $p < 0,01$), Zn total ($r = +0,41$, $p < 0,01$), Cu int. ($r = +0,56$, $p < 0,01$). También se registran correlaciones negativas entre el Na int. y el pH ($r = -0,54$, $p < 0,01$).

4.8. Concentración de Mg int:

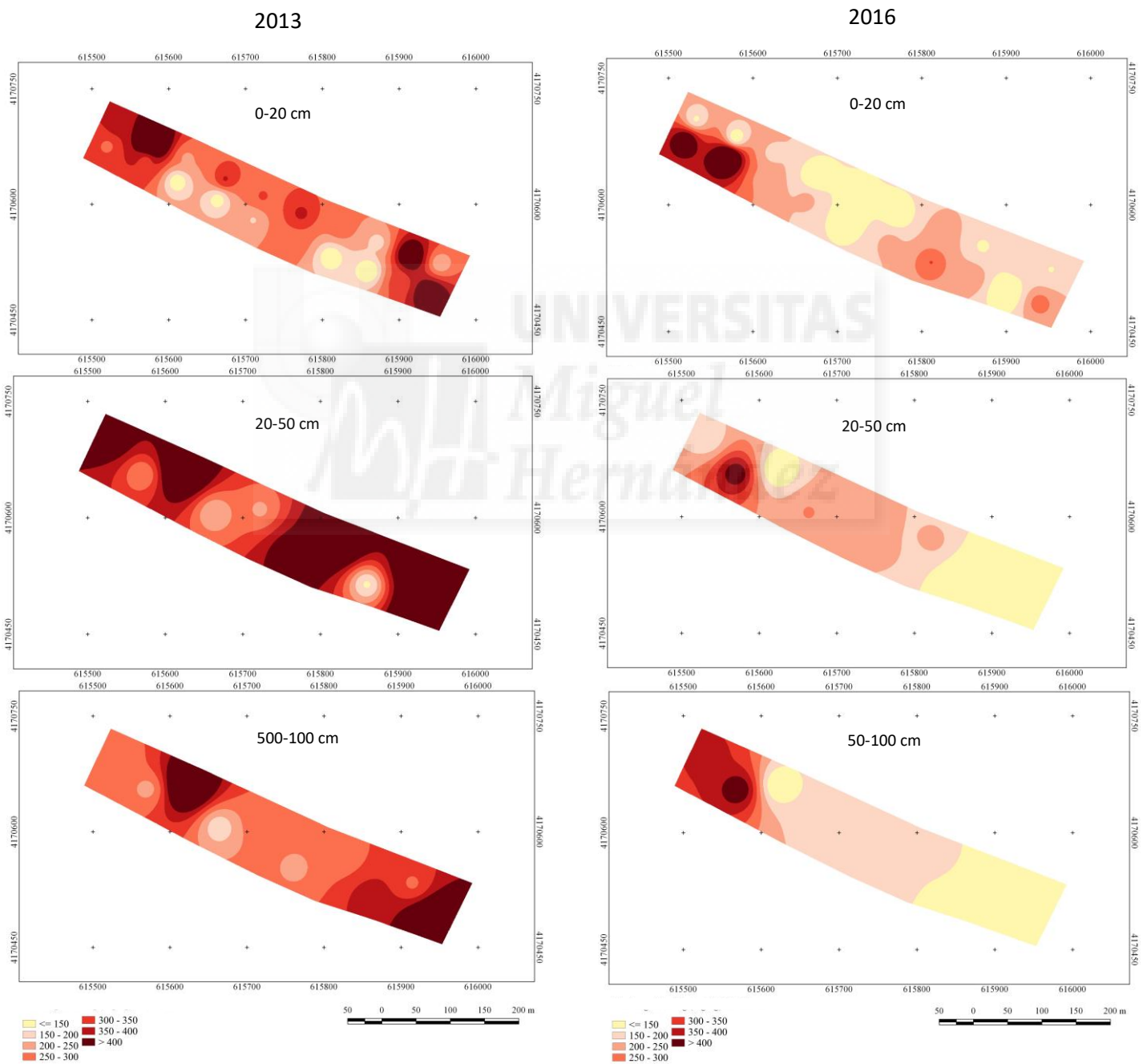


Figura 11. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Mg int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la distribución del contenido de Mg int. presenta valores bastante bajos en prácticamente todo el lecho. La concentración del Mg en los suelos está directamente relacionada con la concentración de Ca, por lo que en las zonas con mayor contenido de Ca también suele haber mayor contenido de Mg. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran una disminución significativa de las concentraciones de Mg int. en todos los horizontes muestreados. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el Mg int. y K int. ($r=+0,45$, $p<0,01$), Ca int. ($r=+0,48$, $p<0,01$).

4.9. Concentración de Ca int:

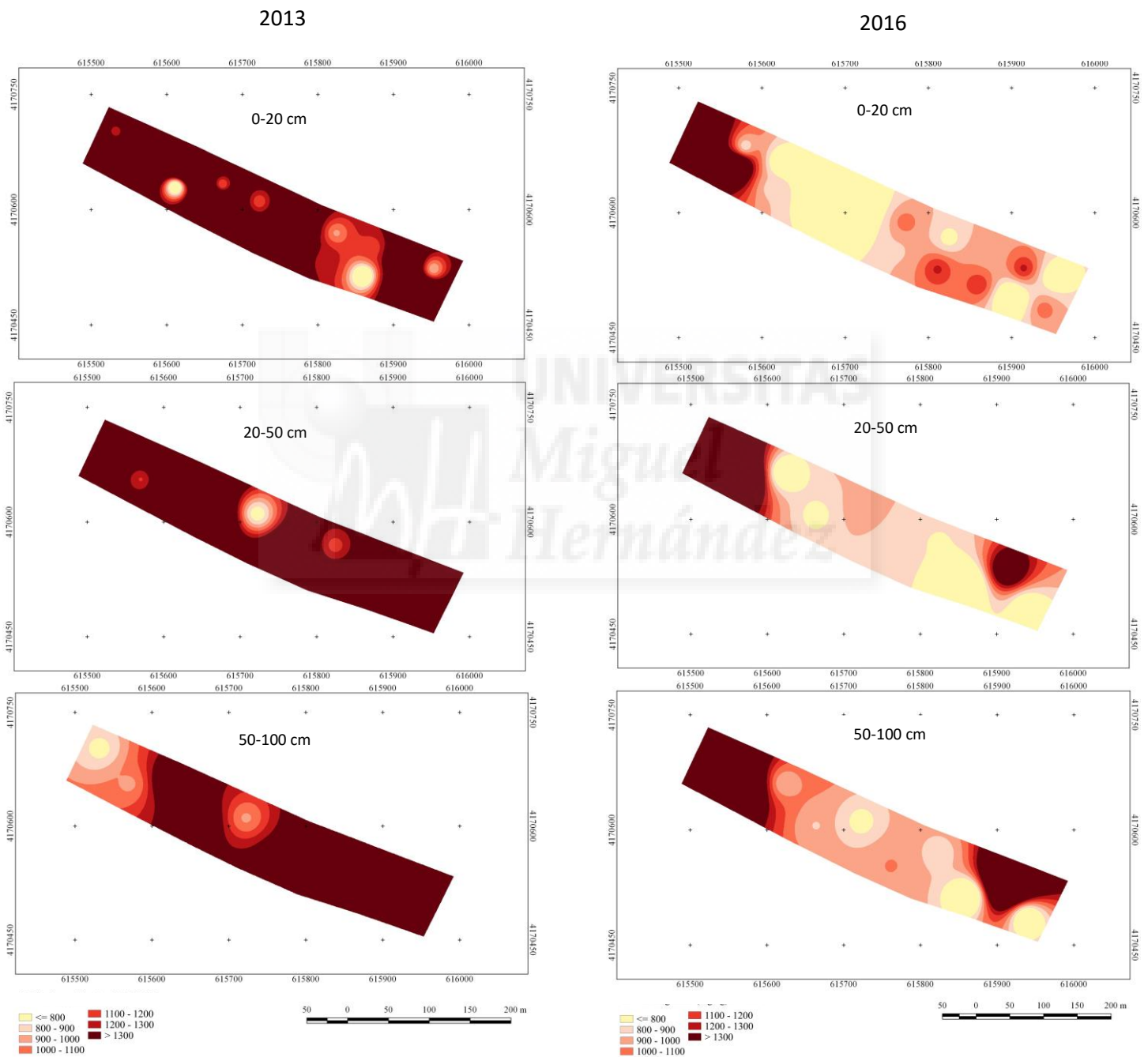


Figura 12. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Ca int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la distribución del contenido de Ca int. presenta valores relativamente bajos para suelos carbonatados. El Ca está muy relacionado con la CE, sugiriendo que contribuye al incremento de la salinidad en

el suelo. En año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran una disminución significativa de las concentraciones de Ca int. en los horizontes de 0-20 cm y de 20-50 cm pudiendo deberse a procesos de meteorización de los suelos del lecho del río y a la absorción de nutrientes. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el Ca int. y la CE ($r=+0,67$, $p<0,01$), K int. ($r=+0,72$, $p<0,01$), Na int. ($r=+0,53$, $p<0,01$), Mg int. ($r=+0,48$, $p<0,01$), Cr total ($r=+0,44$, $p<0,01$), Cr int. ($r=+0,44$, $p<0,01$) y Cu int. ($r=+0,56$, $p<0,01$). También se registran correlaciones negativas entre el Ca int. y el pH ($r=-0,65$, $p<0,01$).

4.10. Concentración de cloruros:

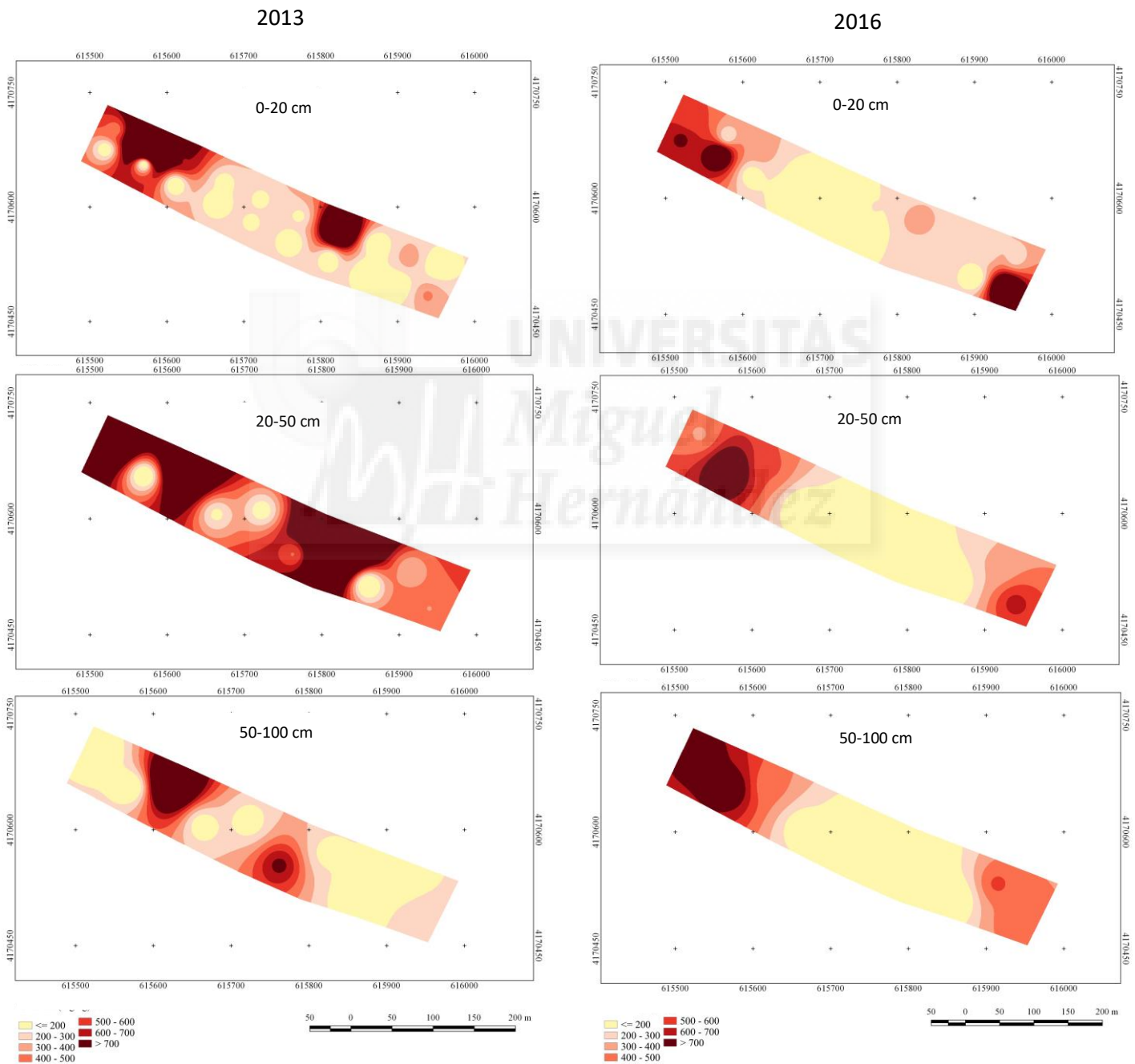


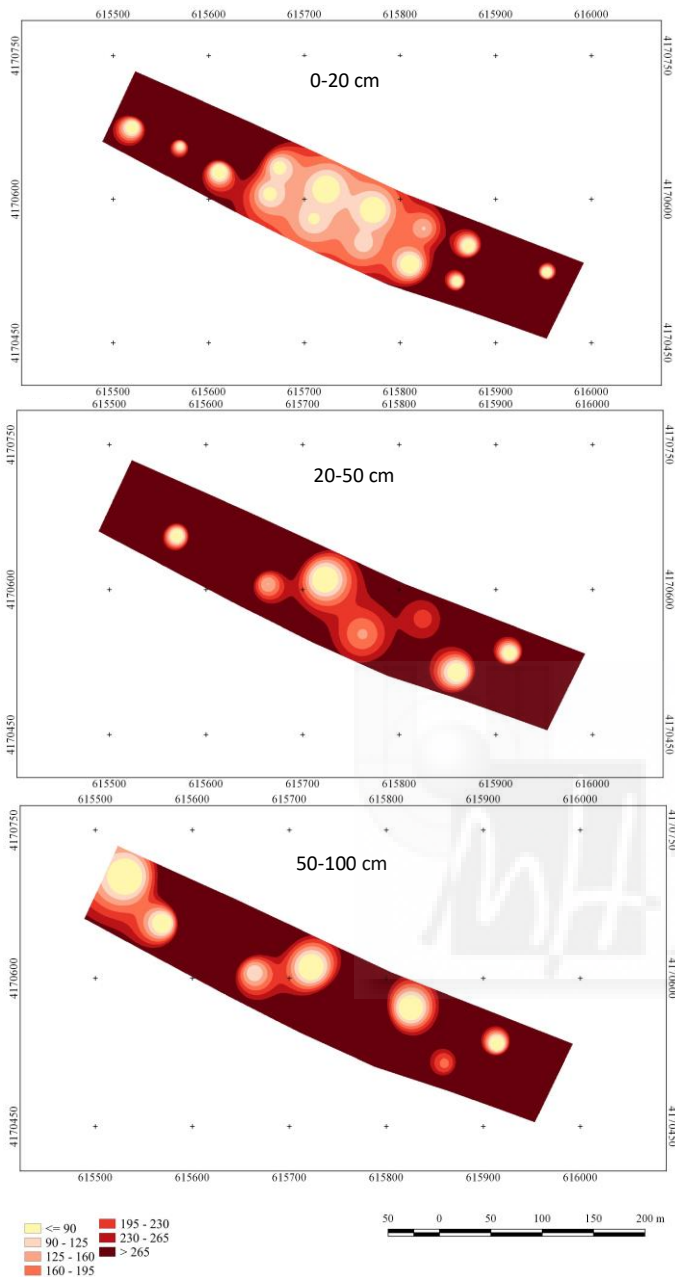
Figura 13. Evolución de la distribución espacial de la concentración de cloruro entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la distribución del contenido de cloruro presenta valores muy heterogéneos a lo largo del cauce en las tres profundidades muestreadas, con valores desde 20 hasta 4200 mg/kg. Aunque en la mayor parte del cauce los niveles de cloruro se encuentran por debajo de 500 mg/kg, hay áreas específicas con valores muy altos que contribuyen a incrementos en la salinidad de los suelos. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran una disminución significativa de las concentraciones de cloruros en los horizontes muestreados, esta disminución está relacionada con la disminución o la baja concentración observada de los parámetros como el CO, NT, CE, iones, Cr y Cu int. Como se muestran en las correlaciones. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre los cloruros y los siguientes parámetros: CO ($r=+0,42$, $p<0,01$), NT ($r=+0,44$, $p<0,01$), CE ($r=+0,89$, $p<0,01$), K-Na-Ca int. ($r>+0,55$, $p<0,01$), nitratos ($r=+0,54$, $p<0,01$), sulfatos ($r=+0,81$, $p<0,01$), Cr total-int. ($r>+0,41$, $p<0,01$) y Cu int. ($r=+0,46$, $p<0,01$). También se registra una correlación negativa entre los cloruros y el pH ($r=-0,71$, $p<0,01$).



4.11. Concentración de nitratos:

2013



2016

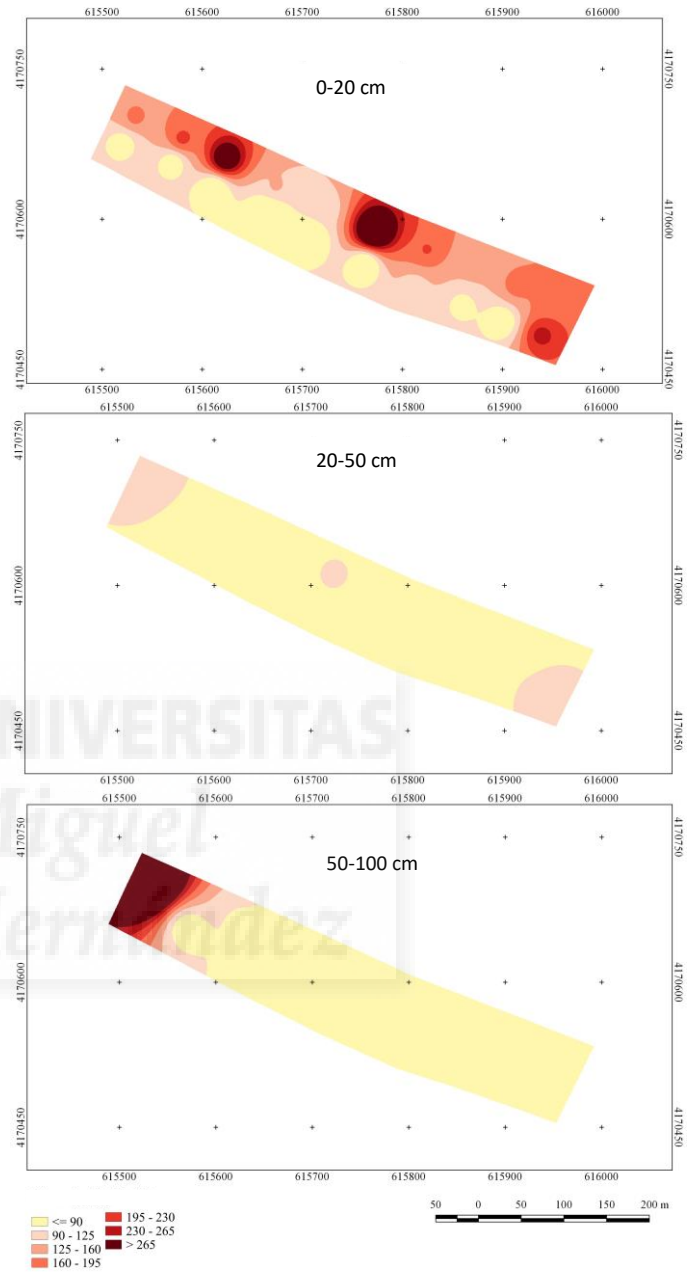


Figura 14. Evolución de la distribución espacial de la concentración de nitrato entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la concentración de nitratos en el suelo se encuentra dentro de niveles normales para un suelo agrícola (<500 mg/kg) excepto en varias zonas puntuales localizadas fundamentalmente en el margen central del tramo a rehabilitar, y a 500 m de este mismo margen aguas abajo del cauce donde se alcanzan niveles excesivos de nitrato con valores superando los 3000 mg/kg. Estas zonas también presentaban mayor contenido en nitrógeno total (Figura 5). Se ha observado una relación directa entre la concentración de nitrato y la CE. Esta relación sugiere que este anión contribuye a incrementos en la salinidad del suelo. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran una disminución significativa de las concentraciones de nitratos en los horizontes muestreados, esta disminución aunque no significativa, puede ser debida a la absorción por la planta, procesos de mineralización e inmovilización de N en el suelo. Con respecto

las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre los nitratos y los siguientes parámetros: CO ($r=+0,65$, $p<0,01$), NT ($r=+0,59$, $p<0,01$), CE ($r=+0,49$, $p<0,01$), Na int. ($r=+0,60$, $p<0,01$), cloruros ($r=+0,54$, $p<0,01$), Cu int. ($r=+0,45$, $p<0,01$). También se registra una correlación negativa entre los nitratos y el pH ($r=-0,53$, $p<0,01$).

4.12. Concentración de sulfatos:

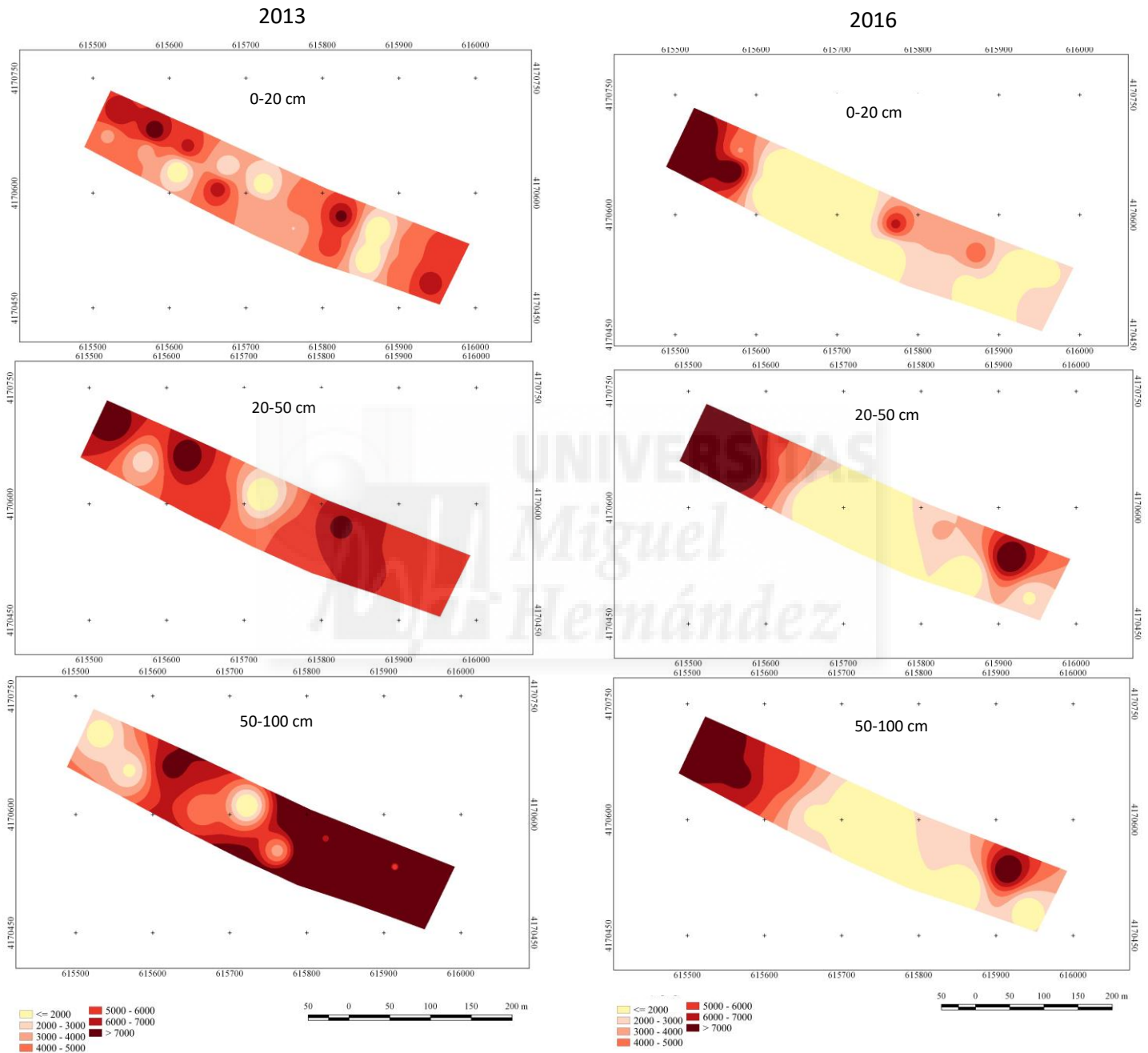


Figura 15. Evolución de la distribución espacial de la concentración de sulfato entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 existe alta heterogeneidad en los niveles de sulfato en el suelo con valores en general por encima de 2500 mg/kg (830 mg/kg de azufre), que indican niveles bastante elevados, sobre todo en profundidad. No se ha observado ninguna relación entre el contenido de sulfato en el suelo y ninguna otra propiedad físico-química analizada. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución no muestran una disminución significativa de las concentraciones de sulfatos en los horizontes muestreados. Con respecto las

asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre los sulfatos y los siguientes parámetros: CE ($r=+0,97$, $p<0,01$), K int. ($r=+0,59$, $p<0,01$), Na int. ($r=+0,76$, $p<0,01$), Ca int. ($r=+0,70$, $p<0,01$), cloruros ($r=+0,81$, $p<0,01$), Cr int. ($r=+0,48$, $p<0,01$) y Cu int. ($r=+0,43$, $p<0,01$). También se registran correlaciones negativas entre los sulfatos y pH ($r=-0,82$, $p<0,01$).

4.13. Concentración de Cr total:

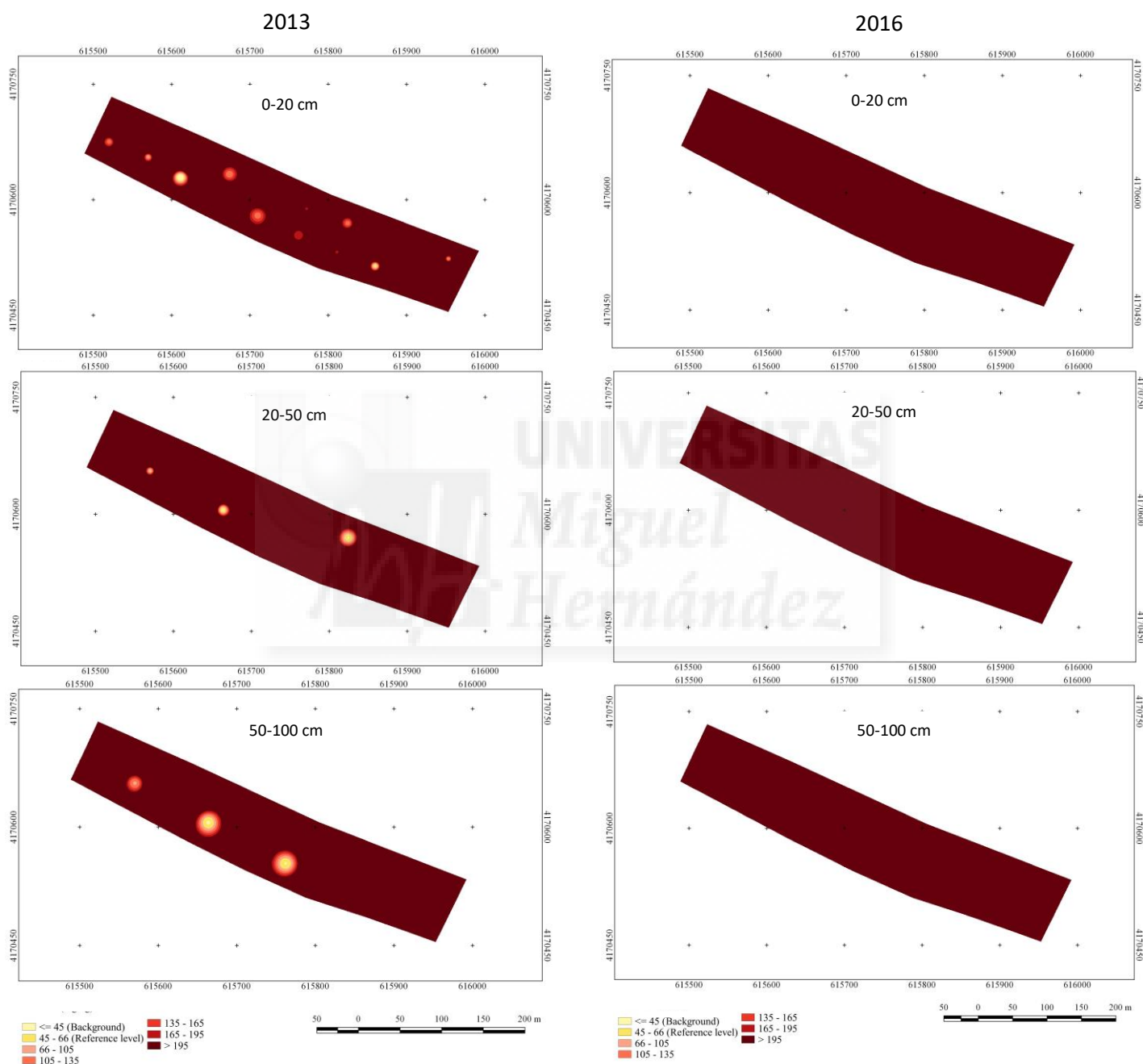


Figura 16. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cr total entre los años 2013 y 2016.

La concentración total de Cr en el año 2013 supera los NGR (66 mg/kg) en gran parte del tramo del cauce del río en las tres profundidades muestreadas, indicando contaminación del sedimento hasta 100 cm de profundidad. Los mayores niveles de este metal se encuentran entre 50-100 m de profundidad. En el año 2016 las concentraciones de Cr total apenas han sufrido variaciones. Estadísticamente sólo se registran concentraciones de Cr total

significativamente mayores en el horizonte de 0-20 cm, en el resto de horizontes no se registran variaciones significativas entre los años 2013 y 2016. El Cr no muestra una dependencia tan directa con el pH, siendo también móvil con valores de pH >8. Lo que condiciona con mayor intensidad la movilidad del cromo es su estado de oxidación, siendo el Cr (VI) altamente móvil y tóxico, pero el Cr (III) presenta muy baja movilidad y disponibilidad al ser fuertemente retenido por las partículas del suelo. La mayor proporción del Cr en los suelos se encuentra en forma reducida (Cr (III)), con muy baja biodisponibilidad, como se pone de manifiesto en este estudio sobre los suelos del Rio Guadalentín. No obstante, en medios alcalinos y en condiciones aerobias como las que se dan en el lecho del Guadalentín, puede ocurrir la oxidación del Cr (III) a Cr (VI). Esta oxidación es más intensa a temperaturas altas. Se ha observado además en diferentes trabajos consultados que la oxidación de Cr (III) a Cr (VI) suele ser frecuente en suelos alcalinos, pobres en materia orgánica y con alto contenido en humedad. Los suelos del cauce fluvial estudiado presentan pH alcalino y bajo contenido en materia orgánica, por lo que en épocas de lluvia y altas temperaturas se puede producir la oxidación del Cr (III) mayoritario a Cr (VI), favoreciendo su movilidad y por tanto su lavado con las aguas de escorrentía y lixiviación. Las variaciones registradas pueden ser debidas a procesos de movilidad, un aumento de la disponibilidad de las diferentes fracciones, la retención del Cr por el suelo debido al pH básico, lo que le impide pasar a otras fracciones y ser extraído por las plantas. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el Cr total y el CO ($r=+0,41$, $p<0,01$), NT ($r=+0,53$, $p<0,01$) y los cationes intercambiables ($r=+0,44$ (Na) y $r=+0,47$ (K) y $r=+0,51$ (Ca) con $p<0,01$) al igual que para Zn total, además de la CE ($r=+0,49$, $p<0,01$). Se registra una correlación negativa entre el Cr total y el pH ($r=-0,37$, $p<0,05$). Las concentraciones observadas por el momento nos indican que el grado de eliminación de cromo total en suelo por la vegetación fitoextractora implantada es bajo, el cual ha podido verse afectado por las condiciones de sequía que ha tenido que soportar la vegetación implantada superviviente en el año 2015 (viéndose afectado su desarrollo vegetativo), un nivel alto de pH el cual retiene el Cr en el suelo incapacitando la acción extractoras de las especies vegetales. Para el aumento de la capacidad extractora de estas plantas se pueden realizar adición de enmiendas orgánicas y agentes quelantes las cuales incrementan el contenido de materia orgánica, o plantar junto con las especies fitoextractoras otras especies fijadoras de N como las leguminosas, las cuales potenciarán la acción de las especies fitoextractoras mediante el aporte de N que es un nutriente esencial de las plantas, acidificando el suelo, con lo que el metal estará más biodisponible y menos retenido en el suelo con lo que será más fácil su extracción, varios trabajos apoyan estas prácticas para la mejora de resultados en el campo de la fitorremediación (Shakoor *et al.*, 2014; Guo y Cutright, 2015).

4.14. Concentración de Cr int:

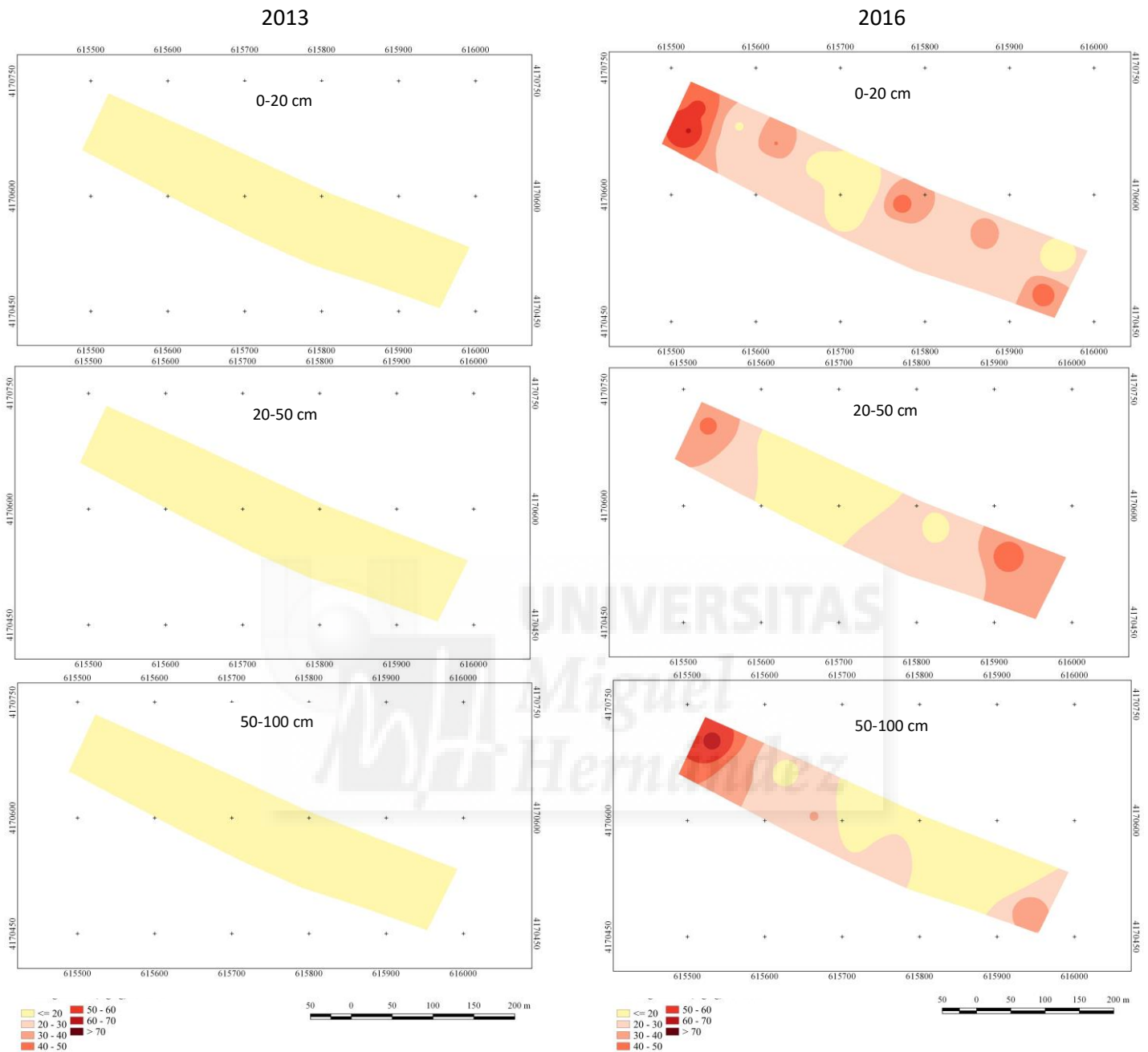


Figura 17. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cr int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013, la fracción intercambiable de Cr es bastante baja y muestra una distribución totalmente homogénea con concentraciones ≥ 20 mg/kg. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran un aumento significativo de las concentraciones de Cr int. en todos los horizontes muestreados (0-20 cm, 20-50 cm y 50-100 cm), este fenómeno puede ser debido a la acción de las plantas las cuales mediante las raíces consiguen crear las condiciones para que el Cr pase de estar retenido en el suelo a intercambiable lo cual significa que una parte de nuestro contenido de Cr está pasando de forma retenida a biodisponible para las plantas las cuales podrán extraer esta parte. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre el Cr int. y la CE ($r=+0,57$, $p<0,01$), K int. ($r=+0,63$, $p<0,01$), Ca int. ($r=+0,44$, $p<0,01$), y una correlación negativa con el pH ($r=-0,41$, $p<0,01$). el aumento en la fracción

intercambiable muestra un primer paso para la realización de la extracción del Cr, pudiendo gran parte de este pasar de estar retenido en el suelo a estar soluble y poder ser absorbido por la planta.

4.15. Concentración de zinc total:

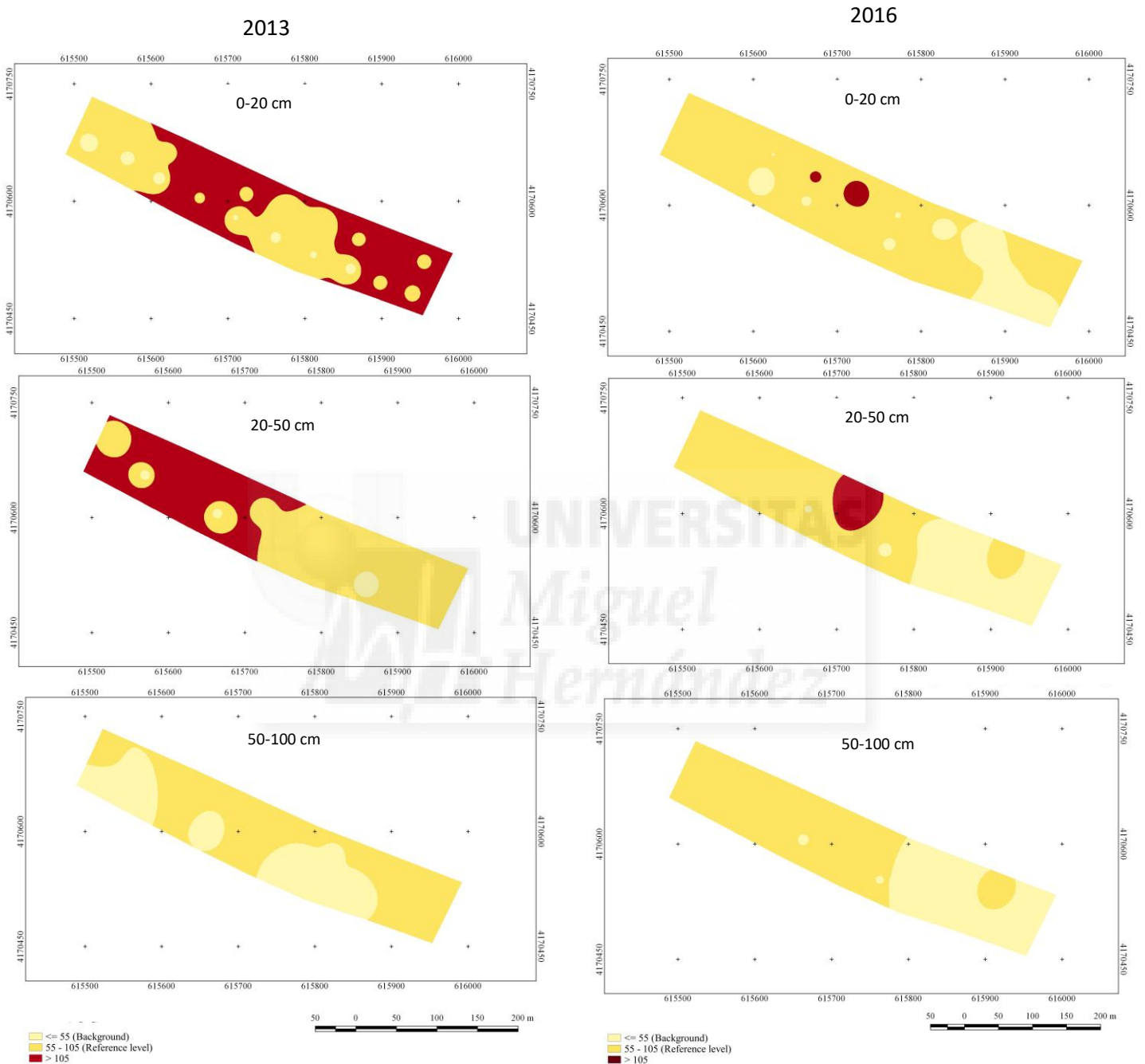


Figura 18. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Zn total entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013: la mayor parte del tramo del cauce fluvial está contaminado con contenidos totales por encima de los NGR (105 mg/kg). No hay contaminación por Zn a profundidades superiores a 50 cm. En el año 2016 solamente queda contaminación por Zn en 2 pequeñas áreas en el margen septentrional. La superficie contaminada por Zn total es menor con respecto al año 2013 como consecuencia de la vegetación fitoextractora implantada en el año 2015, ya que el Zn es un micronutriente esencial de las plantas que necesitan absorber, aunque esta disminución no es estadísticamente significativa en ninguno de los horizontes muestreados. Con respecto las asociaciones entre

el Zn total y el resto de parámetros, se registran correlaciones positivas con el CO ($r=+0,48$, $p<0,01$). El trabajo de McBride y Blasiak (1979) mostró una mayor retención de Zn con el aumento del pH, como es habitual para los cationes metálicos. Sin embargo, cuando el pH aumentó por encima de 7,5 se incrementó la concentración de Zn en solución. Este fenómeno se ha observado en otros estudios cuando los suelos ácidos se ajustaron a $\text{pH} > 7$ (Kuo y Baker, 1980) y se ha atribuido a la solubilización de ligandos complejantes orgánicos que compiten efectivamente con las superficies del suelo para el catión metálico. La mayoría de los grupos funcionales de ligandos complejantes son ácidos débiles, por lo que la estabilidad del complejo metálico es dependiente del pH, con poca asociación en medios ácidos. El grado de asociación aumenta con el pH. Esto junto con que las especies vegetales actúan mejor sobre este metal que sobre los demás explicarían la disminución que se aprecia en los mapas de distribución.



4.16. Concentración de Zn int:

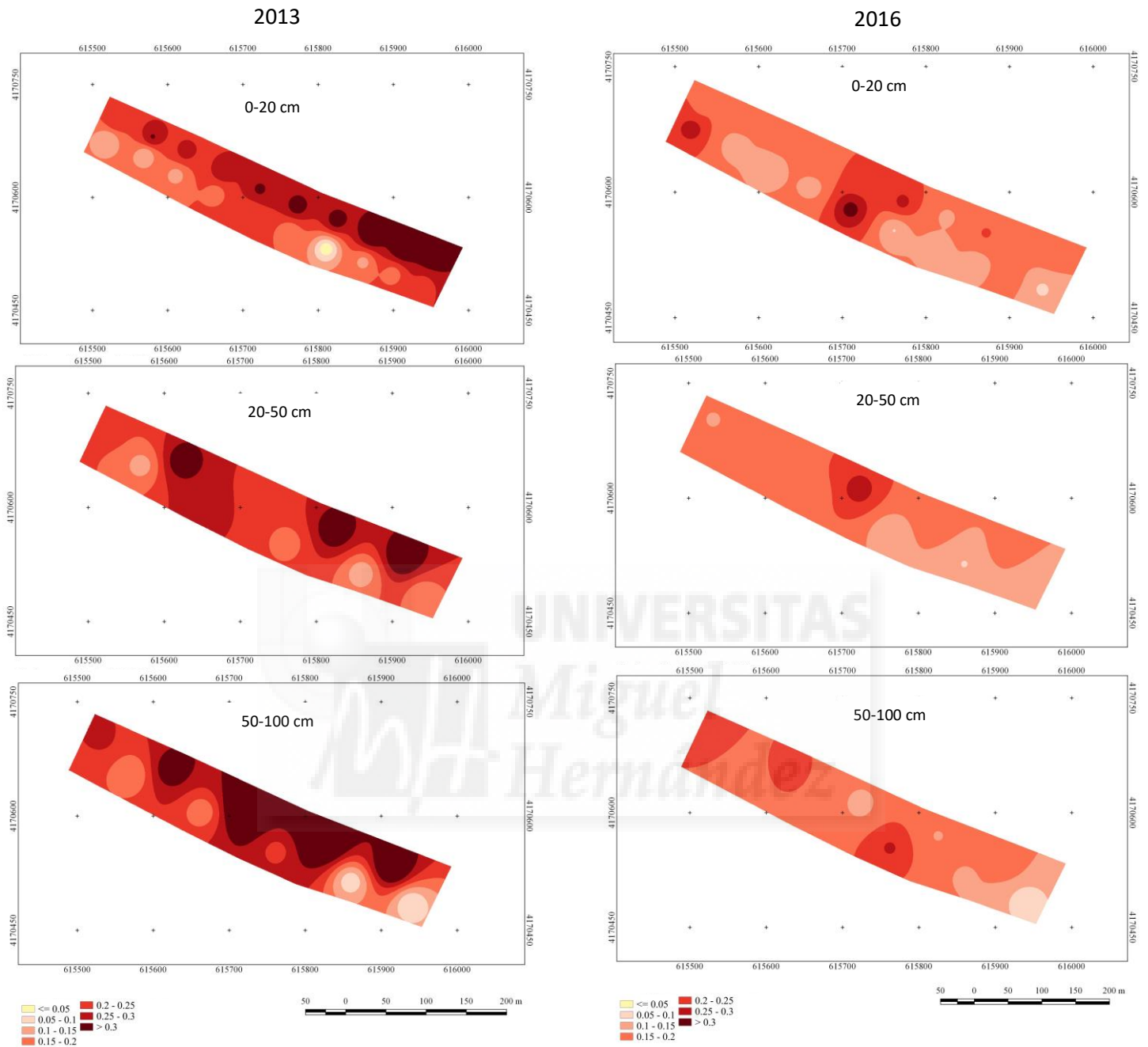


Figura 19. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Zn int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013, la fracción de Zn int. es bastante baja, indicando que la biodisponibilidad potencial de este metal es mayor que la real, y por tanto el Zn está más disponible que el Cr y el Cu a medio-largo plazo. Es importante remarcar, que aunque la concentración de la fracción extraíble de los tres metales es diferente, con una concentración creciente según $Cr < Cu < Zn$, la fracción intercambiable es muy similar en los tres metales, indicando una disponibilidad real similar, y bastante baja. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran un aumento significativo de las concentraciones de Zn int. en el horizonte de 0-20 cm, esto puede ser debido al alcance de la parte radicular de las plantas, ya que esta se hace notar más en el horizonte menos profundo, estas raíces favorecen las condiciones para que el metal pase de estar en forma retenida en el suelo a intercambiable, lo cual lo hace biodisponible para las plantas. No se registran variaciones

significativas de las concentraciones de Zn int. en los horizontes de 20-50 cm y de 50-100 cm. Con respecto a las asociaciones entre parámetros, no se registra ninguna correlación.

4.17. Concentración de Cu total:

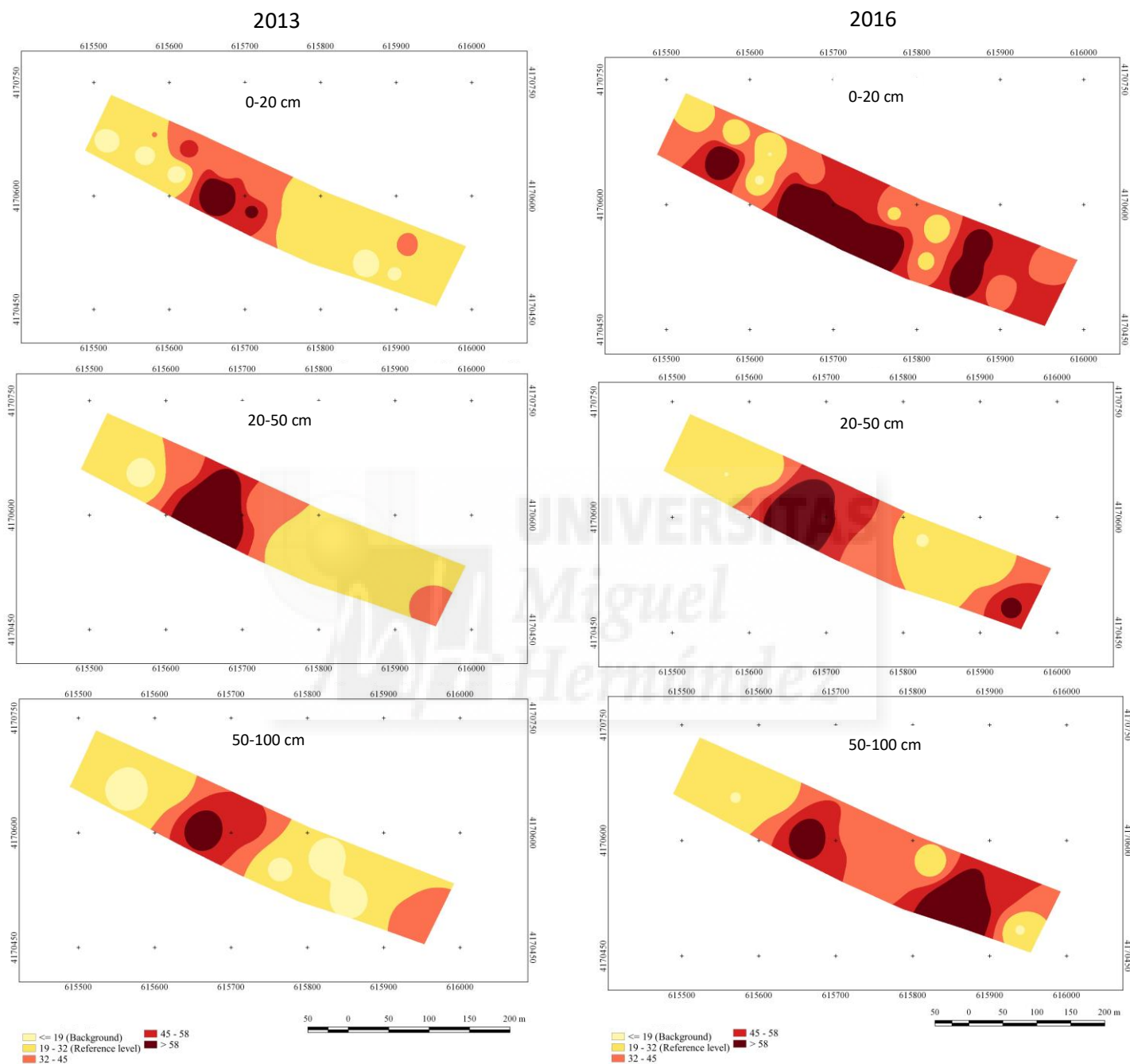


Figura 20. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cu total entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013: la distribución de Cu total es bastante similar y homogénea en toda la superficie del tramo a rehabilitar. Su concentración total se encuentran en el rango de los niveles de fondo de la Región de Murcia excepto en dos áreas donde esta concentración excede los NGR (32 mg/kg), indicando contaminación del suelo hasta 1 m de profundidad. En el año 2016 la distribución espacial de Cu total muestra una mayor superficie (con respecto al año 2013) con concentraciones que rebasan los NGR (32 mg/kg), especialmente en el horizonte de 0-20 cm (superficial) y el horizonte de 50-100 cm. En el horizonte de 20-50 cm la superficie de la sección oriental que

rebasa los NGR también es superior con respecto al año 2013. Estadísticamente el incremento del año 2013 al 2016 es significativo para el horizonte de 0-20 cm, este aumento en el horizonte más superficial puede ser debido a una mayor influencia por las raíces de las plantas, las cuales ejercen el fenómeno de translocación con lo que pasan de los horizontes más profundos a los más altos, otra causa sería que el suelo siga recibiendo un aporte externo de sustancias contaminantes con dicho metal. Para los horizontes de 20-50 cm y de 50-100 cm las variaciones no son significativas. Por otro lado se registra una correlación negativa entre la concentración de Cu total y la CE ($r=-0,38$, $p<0,05$). El Cu es fuertemente dependiente del pH, su movilidad aumenta al disminuir el pH (kabata-pendias., 2000). El incremento de Cu total puede ser debido a un aumento de la disponibilidad de las distintas fracciones de cobre, fenómenos de evotranspiración que afectan al contenido de sales, otros factores.



4.18. Concentración de Cu int:

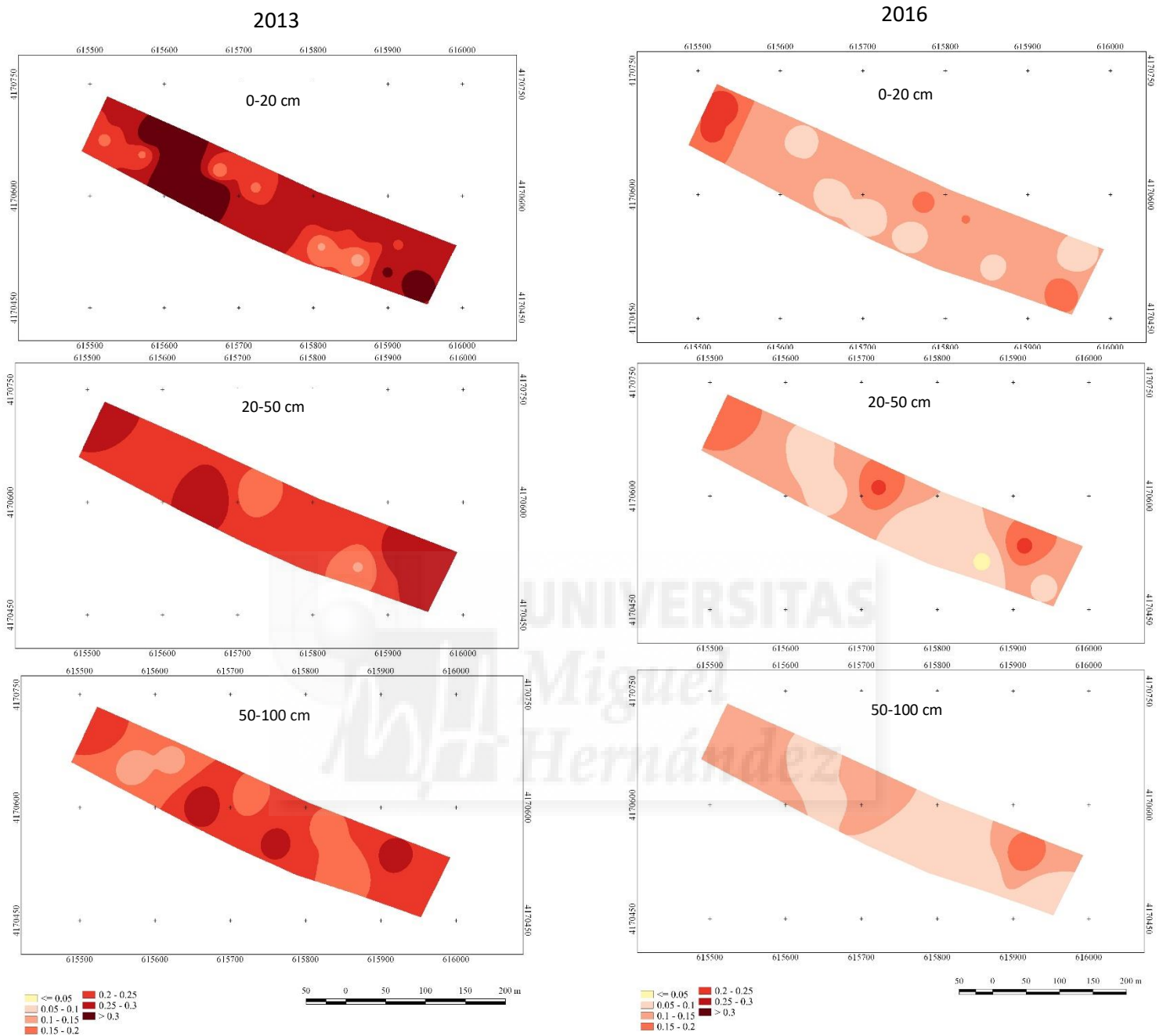


Figura 21. Evolución de la distribución espacial de la concentración de Cu int. entre los años 2013 y 2016.

En el año 2013 la fracción de Cu int. es aproximadamente 10 veces más baja que la fracción total, indicando que la disponibilidad temporal es mayor, y por tanto el Cu puede estar más disponible que el Cr a medio-largo plazo. La mayor concentración de Cu int. se encuentra en el horizonte de 0-20 cm, esto puede ser debido al alcance de la parte radicular de las plantas, ya que esta se hace notar más en el horizonte menos profundo, estas raíces favorecen las condiciones para que el metal pase de estar en forma retenida en el suelo a intercambiable, lo cual lo hace biodisponible para las plantas. En el año 2016, tras el periodo de fitoextracción 2013-2016 los mapas de distribución muestran una disminución significativa de las concentraciones de Cu int. en los horizontes de 0-20 cm, de 20-50 cm y de 50-100 cm. Al igual que el año 2013, las mayores concentraciones de Cu int. se detectan en el horizonte de 0-20 cm. Con respecto las asociaciones entre parámetros, se registran correlaciones positivas entre

el Cu int. y el CO ($r=+0,52$, $p<0,01$), NT ($r=+0,57$, $p<0,01$), CE ($r=+0,33$, $p<0,01$), Na int. ($r=+0,56$, $p<0,01$) y Ca int. ($r=+0,56$, $p<0,01$) y con las fracciones de Cr total ($r=+0,40$, $p<0,01$) y Cr int. ($r=+0,35$, $p<0,05$). Solamente se registra una correlación negativa con el pH ($r=-0,47$, $p<0,01$), es decir, conforme disminuye el cobre intercambiable aumenta el pH, como se verá en el apartado de pH.

En la siguiente tabla podemos observar un resumen de lo explicado anteriormente donde se muestran los parámetros o propiedades físico-químicas analizadas en las diferentes profundidades enfrentando los dos muestreos que tenemos en el tiempo, muestreo 1 (año 2013) y muestreo 2 (año 2016). Representamos un aumento con una flecha hacia arriba junto con un color rojo de la casilla y una disminución con una flecha hacia abajo junto con un color verde de la casilla. Los asteriscos o ns hacen referencia a la significancia estadística entre los valores de los dos muestreos para cada parámetro, nos indicará el nivel de significancia entre el muestreo del año 2013 y el del año 2016.

Tabla 3: Aumento o disminución de las propiedades físico-químicas de los suelos tras el periodo de fitoextracción.

Parámetros	Profundidad					
	0-20 cm		20-50 cm		50-100 cm	
CO	↓	*	—	ns	↓	**
NT	—	ns	—	ns	—	ns
pH	↑	**	↑	*	↑	**
CE	↓	*	↓	*	—	ns
CIC	—	ns	—	ns	—	ns
K int.	—	ns	—	ns	—	ns
Na int.	↑	**	—	ns	—	ns
Mg int.	↓	*	↓	**	↓	*
Ca int.	↓	**	↓	*	—	ns
Cloruros	—	ns	—	ns	—	ns
Nitratos	—	ns	—	ns	—	ns
Sulfatos	—	ns	—	ns	—	ns
Cr total	↑	*	—	ns	—	ns
Cr int.	↑	***	↑	***	↑	***
Zn total	—	ns	—	ns	—	ns
Zn int.	↓	*	—	ns	—	ns
Cu total	↑	*	—	ns	—	ns
Cu int.	↓	***	↓	**	↓	**

Nivel de significancia: ns (no significancia), *** ($p<0,05$), ** ($p<0,01$), * ($p<0,001$)

Tabla 4: Correlaciones entre los diferentes parámetros analizados.

Parámetros	CO	NT	pH	CE	CIC	K int.	Na int.	Mg int.	Ca int.	Cloruros	Nitratos	Sulfatos	Cr total	Cr int.	Zn total	Zn int.	Cu total	Cu int.
CO	1.000																	
NT	0.743	1.000																
pH	-0.538	-0.465	1.000															
CE	0.436	0.329	-0.841	1.000														
CIC	0.173	0.249	-0.188	0.29	1													
K int.	0.423	0.357	-0.541	0.601	0.405	1												
Na int.	0.54	0.576	-0.601	0.835	0.352	0.591	1											
Mg int.	0.04	0.263	-0.259	0.172	0.150	0.448	0.205	1										
Ca int.	0.336	0.321	-0.65	0.671	0.247	0.726	0.526	0.48	1									
Cloruros	0.419	0.441	-0.714	0.886	0.326	0.665	0.877	0.280	0.546	1								
Nitratos	0.649	0.594	-0.529	0.494	0.183	0.391	0.599	-0.018	0.175	0.54	1							
Sulfatos	0.364	0.322	-0.816	0.971	0.248	0.587	0.763	0.170	0.701	0.881	0.398	1						
Cr total	0.41	0.53	-0.372	0.414	0.028	0.44	0.47	0.273	0.444	0.412	0.287	0.378	1					
Cr int.	0.204	0.056	-0.415	0.478	0.205	0.634	0.345	0.260	0.44	0.466	0.301	0.476	0.348	1				
Zn total	0.482	0.622	-0.281	0.215	-0.017	0.044	0.441	0.071	0.243	0.217	0.361	0.169	0.268	-0.323	1			
Zn int.	0.264	0.136	-0.078	0.153	-0.164	-0.110	0.169	-0.146	0.147	-0.016	0.155	0.143	0.305	-0.100	0.419	1		
Cu total	-0.06	0.027	0.252	-0.397	0.051	-0.188	-0.276	0.050	-0.097	0.322	0.317	0.364	0.041	-0.258	0.051	0.052	1	
Cu int.	0.517	0.537	-0.474	0.532	0.116	0.315	0.565	0.176	0.559	0.464	0.45	0.43	0.404	0.351	0.293	0.307	-0.094	1.000

5 – CONCLUSIÓN

A la vista de los resultados obtenidos mediante los análisis realizados sobre las muestras del tramo a estudiar podemos concluir:

- ❖ El grado de extracción de los metales totales Cu, Zn y Cr en el suelo entre los años 2013 y 2016 no es evidente dado el incremento registrado en el Cu total y Cr total en el horizonte rizósferico (0-20 cm), sin encontrar variaciones en los horizontes de 20-50 cm y 50-100 cm. Para el Zn total se encuentra una disminución, aunque no es significativa, este se ve favorecido para pasar de la fracción total a la intercambiable y poder ser extraído por las plantas debido a las propiedades del suelo como el pH básico.
- ❖ Las fracción intercambiables de Cu y Zn disminuyen y las fracción intercambiable de Cr aumentan posiblemente influenciadas por la presencia de las especies de plantas fitoextractivas. Sin embargo, sería necesario contrastar los resultados registrados con futuros muestreos en años sucesivos porque las correlaciones encontradas no son muy notables.
- ❖ El bajo grado de desarrollo de las especies fitoextractivas implantadas en el año 2015 puede ser debido a los bajos niveles de nutrientes, CO y CE, elevados niveles de metales en fracciones no biodisponibles lo que puede provocar toxicidad e impedir el desarrollo de las plantas e incluso llegar a perecer, junto con los factores climáticos como la sequía sufrida. Se hace necesario favorecer el desarrollo vegetal (para aumentar la eficiencia de fitoextracción y eliminación de metales del suelo) mediante la aplicación de riegos, macronutrientes, prácticas de manejo agrícola.
- ❖ Se debería de aumentar la fracción de Cu, Zn y Cr int. Frente a la fracción de Cu, Zn y Cr totales. Este aumento en la fracción intercambiable supondría un mayor grado de eliminación de metales por las plantas, para conseguirlo deberíamos plantear diferentes estrategias como la adicción de enmiendas orgánicas, bajar el pH, integrar especies fijadoras de nitrógeno en el tramo para favorecer el crecimiento de las especies encargadas de extraer los metales. . Sería conveniente e interesante que en proyecciones futuras se aplicaran esta serie de tratamiento al suelo que estamos mencionando en las conclusiones con el fin de elevar el grado de extracción de metales por parte de las plantas y obtener mejores resultados para contrastar con los actuales.

6 – DIFUSIÓN

Como difusión del trabajo, aportamos un póster presentado en un congreso. El póster tiene como título: Rehabilitation of river sediments contaminated by heavy metals from tanning industries using the phytoextraction technique. Como autores: Juan Carlos Beltrá Castillo, Fuensanta García Orenes, José Mora Navarro, Francisco José Murcia Navarro, Raúl Zornoza Belmonte, Ángel Faz Cano y Melisa Gómez-Garrido. El congreso donde fue

presentado fue en el European Geosciences Union General Assembly 2017 (EGU) en las fechas 23-28 abril de 2017 en Viena, Austria. La presentación fue tipo póster.

7 – BIBLIOGRAFÍA.

- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., and Simón, M. 2004a. Remediation of Pb-contaminated soils in the Guadiamar River Basin (SW Spain). *Water, Air, and Soil Pollution*, 151: 323-333.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., and Simón, M. 2004b. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, 132 (3): 395-401.
- Burrough, P.A., McDonnell, R.A. 1998. Creating continuous surfaces from point data. En: Burrough, P.A., Goodchild, M.F., McDonnell, R.A., Switzer, P., Worboys, M. (Eds.), *Principles of Geographic Information Systems*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Castaldi, P., Santona, L., and Melis, P. 2005. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*, 60 (3): 365-371.
- Chen, S. B, Zhu, Y. G., and Ma Y. B. 2006. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* , 134 (1-3): 74-79.
- Doi, M., Warren, G., and Hodson, M. E. 2004. A preliminary investigation into the use of ochre as a remedial amendment in arsenic-contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 20 (12): 2207-2216.
- El-Shakweer, M. H. A., El-Sayad, E. A., and Ejes, M. S. A. 1998. Soil and plant analysis as a guide for interpretation of the improvement efficiency of organic conditioners added to different soils in Egypt. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29: 2067-2088.
- Faz, A.; Martinez Pagán, P.; Acosta, J.A.; Zornoza, R; 2011. Proyecto LIFE11 ENV/ES/506 Rehabilitación de un cauce fluvial contaminado por metales pesados mediante fitoextracción.
- FRTR. 1999c. Soil flushing. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_8.html.
- Hartley, W., Edwards, R., and Lepp, N. W. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131 (3): 495-504.

- J. Tapia et al., (2002), "Estudio de reducción fotocatalizada de cromo hexavalente", Boletín de la Sociedad Chilena de Química, [Artículo electrónico], vol. 47, (no. 4).
- Kalin, R. M. 2004. Engineered passive bioreactive barriers: risk-managing the legacy of industrial soil and groundwater pollution. *Current Opinion in Microbiology*, 7: 227-238.
- Martínez, Pérez. 2007. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Murcia. 304 pp.
- Melisa Gómez-Garrido, Silvia Martínez-Martínez, Ángel Faz Cano, Asuman Büyükkilif-Yanardag, Joselito M Arocena Soil fertility status and nutrients provided to spring barley (*Hordeum distichon* L.) by pig slurry. *Chilean J. Agric. Res.*[online]. 2014, vol. 74, n. 1, pp. 73-82. ISSN 0718-5839. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-58392014000100012>.
- Navarro, M.C.; Pérez-Sirvent, C.; Martínez-Sánchez, M.J.; Vidal, J.; Tovar, P.J.; Bech, J. 2008. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-aridzone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 183-193.
- Pazos, M., Sanromán, M. A., and Cameselle, C. 2006. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity Exchange technique. *Chemosphere*, 62 (5): 817-822.
- Peters, R. W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210.
- Pueyo, M., López-Sanchez, J.F., Rauret, G. 2004. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta* 504, 217–226.
- Raicevic, S., Wright, J. V., Veljkovic, V., and Conca, J. L. 2006. Theoretical stability assessment of uranyl phosphates and apatites: Selection of amendments for in situ remediation of uranium. *The Science of The Total Environment*, 355 (1-3): 13-24.
- Risser, J.A., Baker, D.E. 1990. Testing soils for toxic metals. pp. 275-298. En: Westerman, R. L. (Ed.), *Soil Testing and plant analysis*. Soil Science Society of America Special Publication 3. Madison, Wisconsin.
- Roig, A., Romero, M., Lax, A., Fernández, F.G. 1980. Estudio comparativo de métodos de determinación de capacidad de cambio catiónica en suelos calizos. *Anales de Edafología y Agrobiología* 39, 2021-2032.

- Seaman, J. C, Arey, J. S., and Bertsch, P. M. 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality*, 30: 460-469.
- Tejada, M., and González, J. L. 2005. Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield. *European Journal of Agronomy*, 23: 336-347.
- Van Benschoten, J. E., Matsumoto, R. R., and Young, W. H. 1997. Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *Journal of Environment Engineering (ASCE)*, 123 (3): 217-224.
- Van-Camp, L; Bujarrabal, B., Gentile, A.R.; Jones,R.J.A.; Montanarella, L; Olazabal, C; Selvaradjou, S.K.; 2004. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection EUR 21319 EN/4, 872.
- Zhou, L. X., and Wong, J. W. C. 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environmental Quality*, 30: 878-883.
- Zornoza, R.; Acosta, J.; Faz, A.; Martinez-Martinez, S.; Rosales, R.; Gómez, M.; Murcia, F.J.; Molina, M.E. 2014. Chromium content availability and interactions with soil properties to evaluate the phytoextraction potential in a dry river bed from south east Spain. *International Congress on Phytoremediation of Polluted Soils*. Vigo.

