

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA



**VALORES DE FONDO DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE
LA PROVINCIA DE GRANADA**

**BACKGROUND LEVELS OF TRACE ELEMENTS IN SOILS OF
GRANADA (SOUTHERN SPAIN)**

TESIS DOCTORAL

María Díez Ortiz



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Departamento de Edafología y Química Agrícola

**VALORES DE FONDO DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE LA
PROVINCIA DE GRANADA**

*Memoria presentada por la doctoranda María Díez Ortiz, para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Ambientales por la Universidad de Granada.*

Fdo. María Díez Ortiz

*Francisco Martín Peinado, Profesor asociado de la Universidad de Granada, como co-
director del trabajo da el visto bueno a la presente Memoria de Tesis doctoral.*

*Carlos F. Dorronsoro Fernández, Catedrático de la Universidad de Granada, como co-
director del trabajo da el visto bueno a la presente Memoria de Tesis doctoral.*

*Mariano Simón Torres, Catedrático de la Universidad de Almería, como co-director del
trabajo da el visto bueno a la presente Memoria de Tesis doctoral.*

Fdo. Francisco J. Martín Peinado

Fdo. Carlos F. Dorronsoro Fernández

Fdo. Mariano Simón Torres

Granada, 2006

Agradecimientos

Esta página empezó el día que por primera vez entré en el Departamento de Edafología y Química Agrícola, a cuyos miembros va dedicado este trabajo por ser cada uno de ellos parte fundamental de él.

En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Inés García Fernández el haber confiado en mí y dejar que la siguiera en el laboratorio para aprender desde el principio. Y después creer en mí y apoyarme en todo; ser amiga y estar ahí; quererme y hacer que me sintiera parte de su familia.

Por supuesto, al profesor Francisco Martín Peinado, por ser codirector de mi tesis, y una de las mejores personas que conozco; ayudarme siempre y aclararme todas las dudas que surgían; por su capacidad de explicar todo lo que sabe y disfrutar con el “juego” de la investigación y así hacer que esto parezca sencillo. Por ayudarme y entenderme.

Al profesor Mariano Simón Torres, por “despertar” el interés por la Edafología en los estudiantes de carreras como la mía, Ciencias Ambientales. Por saber tanto y tener la capacidad de transmitirlo. Por sus clases, su entusiasmo...Y más tarde, por darme la oportunidad de entrar en el laboratorio y enseñarme gran parte de lo que sé. Y ahora, por dedicarme su tiempo, sus sabios consejos y ser una persona a la que le gustan las cosas claras.

Al profesor Carlos Dorronsoro Fernández, codirector de mi tesis. En primer lugar, por “avivar” el gusanillo por el estudio del suelo con su capacidad didáctica, imágenes y diapositivas. E igualmente por sus esfuerzos por “hacer entender y amenizar la ciencia del suelo con las nuevas tecnologías”. Él sabe ver más allá de las cosas que están ahí, las fotografías, y las aplica a la enseñanza. Mi agradecimiento, por dejarme entrar en el departamento, dedicarme su tiempo y preocuparse por mí. Por sus “discursos”...

Por supuesto, quiero agradecer al profesor D. José Aguilar Ruiz, su confianza y útiles consejos durante todo este tiempo. Por ser para mí un ejemplo de fortaleza y dedicación, por estar pendiente de lo que cada uno necesita, en todo momento. Por cuidar de que la *maquina* marche...por sus ganas.

A él como a los demás, por lo buenas personas que son, y hacerme sentir que están *conmigo* cuando están conmigo.

Quisiera también agradecer su ayuda y disponibilidad siempre a la profesora Emilia Fernández Ondoño, por sus consejos, su confianza y ser mi amiga.

A Manuela Rodrigo Mena, Manoli, por hacerme sentir en casa desde el primer momento. Y después, por su cariño y minuciosidad en la preparación de las láminas delgadas. Por hacer que el laboratorio sea lo que es. Por la persona especial que es...para mi, una amiga. Ah, y porque siga buscándome ese amigo especial...

A Encarnación Ramírez, por ser una de esas personas con las que *hablo el mismo idioma* y ayudarme en todo lo que he necesitado siempre. Vuelve pronto.

A Ángel Iriarte, por la ayuda en todo lo relacionado con mi beca, por su amistad. Al profesor D. Enrique Barahona, por permitirme trabajar en la unidad asociada. A Mossy, por los papeleos durante estos cuatro años.

Al resto de profesores del departamento Javier, Manolo, Antonio, Cayetano y Juan. A este último por su cariño y demás popotitos.

A mis compañeros en este tiempo, primero Irene y Pablo, que me ayudaron en los primeros momentos; Marlon, por todo lo que hemos compartido. Manolo, por hacer las cosas más amenas. Sin olvidarme de Carmen Rocío, Verónica, Magda y Saná. Y ahora, Olga y Saioa, que han aligerado la “carga” en el último momento...

A Gonso, por ser un buen amigo y su alegría. A Migue, por ser especial y preguntar qué hay detrás de *esos suspensivos*. A Virgi, Angu, por aguantar mis agobios, mantenerme al día de todo y quererme, a Mariam, MCarmen, Nuria y MJose que están ahí. A la gente de Cabra, los primeros en preguntar qué es la Edafología.

A la gente de Murcia, en especial a Ramón Ballester, Inma, Montse, Caty y Rosa que me escucharon y pasaron por alto mis dudas.

Y como no, a Macarena por su sonrisa y hacerme ver las cosas más claras, a ella y a Pablo por apoyarme. A Rocío, por enseñarme siempre la importancia de sonreír y conocerme mejor que nadie. Y por supuesto, a mi madre, por ser mi ejemplo, por su ayuda y dedicación desinteresada, por aguantarme todo siempre, porque por su esfuerzo y cariño hoy he llegado aquí. A mi padre, por su empuje siempre, su bondad y ser mi ejemplo a seguir en el trato humano. Al resto de mi familia, en especial a José A. que nos hizo mirar más allá, mis abuelas por animarme, a Ana y a MCarmen que siempre están ahí en todos los papeles, a Juanjo por su novela...

Me gustaría agradecer al Departamento de Suelos de la Universidad de Aberdeen (Escocia), el permitirme realizar la estancia que hace posible que esta tesis tenga la mención de europea. Muy en especial, al profesor Graeme Paton, por acogerme como un miembro más de su equipo y permitirme trabajar en él durante mi estancia. Por financiar mis experiencias en el laboratorio y enseñarme un poco más de la ciencia del suelo con sus salidas al campo. Por su tiempo y su cariño durante mi estancia allí. A Julian Dawson por todo lo que me enseñó de ciencia e inglés, por las conversaciones y todo lo que compartió conmigo. A Lucy Lau, por las horas en el Lean-Too y sobretodo por ser mi amiga. A CJ por estar ahí por mí, siempre, a Ayako, Paul por sus consejos y ese libro, a Verónica, Philip, Dorys, Cyril por ser mis amigos.

Finalmente agradezco a la **Unidad Asociada “Edafología y Ordenación del territorio”**, constituida por el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Estación Experimental del Zaidín y el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada el permitirme trabajar en este proyecto, y al Ministerio de Educación y Ciencia por su ayuda económica a través del Programa de Formación de Doctores en el marco de las Unidades asociadas entre Universidades y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

To my scottish mates:

To the Soil Department of the University of Aberdeen (Scotland), I would like to express my deep appreciation for my stay there, which has given my thesis a larger European context. Very special thanks goes to Professor Graeme Paton for receiving me as a member of his research team and for so ably directing my work during my stay. For financing of my experiments in the laboratory and for teaching me more about soil science through field excursions. And for devoting time to my work and for providing warmth throughout my stay.

Also, I am indebted to Julian Dawson for all that he taught me about science and English, for the conversations, and all that he shared with me. I am grateful to Lucy Lau for the hours in the Lean-To and those talks, for supporting me and for being a friend. And I thank CJ for being there for me, always; Ayako, and Paul for their advice and for the book; Veronica, Philip, Dorys, and Cyril for being my friends.

A mis padres
Rocío y Macarena

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

| | |
|--|---|
| 1.1. Valores de fondo..... | 2 |
| 1.2. Métodos de Determinación de Valores de fondo..... | 5 |
| 1.3. Tendencias Actuales en el Estudio de Suelos Contaminados..... | 7 |
| 1.4. Marco Legislativo de Suelos Contaminados..... | 8 |

2. OBJETIVOS..... 16

3. FACTORES FORMADORES

| | |
|--------------------------------|----|
| 3.1. Geología y Litología..... | 19 |
| 3.2. Relieve..... | 24 |
| 3.3. Clima..... | 28 |
| 3.4. Vegetación..... | 36 |

4. MATERIALES Y MÉTODOS

| | |
|--|----|
| 4.1. Diseño del Muestreo..... | 47 |
| 4.2. Métodos analíticos..... | 52 |
| 4.3. Ensayos de toxicidad..... | 54 |
| 4.3.1. <i>Test en fase sólida</i> | 54 |
| 4.3.2. <i>Test en fase líquida</i> | 55 |
| 4.4. Métodos estadísticos..... | 57 |
| 4.5. Elaboración de Mapas..... | 59 |

5. RESULTADOS

| | |
|--|----|
| 5.1. PROVINCIA DE GRANADA..... | 61 |
| 5.1.1. Carbonatos, pH y elementos traza..... | 61 |
| 5.1.1.1. <i>Contenido en CaCO₃ y pH</i> | 61 |
| 5.1.1.2. <i>Contenido en elementos trazas</i> | 62 |
| 5.1.1.3. <i>Relación entre % CaCO₃, pH y concentración de elementos traza</i> | 64 |
| 5.1.1.4. <i>Diferencias de concentración de los elementos traza en profundidad</i> | 66 |

| | |
|--|-----|
| 5.1.2. Valores de fondo y Niveles de referencia de elementos traza | |
| 5.1.2.1. <i>Arsénico</i> | 75 |
| 5.1.2.2. <i>Cobalto</i> | 83 |
| 5.1.2.3. <i>Cobre</i> | 89 |
| 5.1.2.4. <i>Cromo</i> | 96 |
| 5.1.2.5. <i>Níquel</i> | 104 |
| 5.1.2.6. <i>Plomo</i> | 111 |
| 5.1.2.7. <i>Cinc</i> | 119 |
| | |
| 5.2. ZONA MINERA DE ALQUIFE | |
| 5.2.1. La minería..... | 128 |
| 5.2.2. Caracterización de los suelos..... | 131 |
| 5.2.3. Elementos traza..... | 134 |
| 5.2.3.1. <i>Subpoblaciones y patrones de distribución de los elementos traza</i> | 140 |
| 5.2.4. Solubilidad y Biodisponibilidad de elementos traza..... | 146 |
| 5.2.5. Análisis de toxicidad de los suelos..... | 151 |
| 5.2.5.1 <i>Ensayos de toxicidad en fase líquida (solución del suelo)</i> | 151 |
| 5.2.5.2 <i>Ensayos de toxicidad en fase sólida</i> | 156 |
| | |
| 6. CONSIDERACIONES GENERALES | 160 |
| | |
| 7. CONCLUSIONES | 166 |
| | |
| 8. EXTENDED ABSTRACT | 169 |
| 8.1. GENERAL CONSIDERATIONS..... | 170 |
| 8.1.1. Background levels of trace elements in Granada soils..... | 170 |
| 8.1.2. Soils from Alquife mine..... | 173 |
| 8.2. CONCLUSIONS..... | 175 |
| | |
| 9. BIBLIOGRAFÍA | 178 |

1. INTRODUCCIÓN

«... La naturaleza no revela sus misterios de una vez para siempre.»

Séneca. Cuestiones naturales, libro 7, siglo I

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo por elementos traza se ha producido desde la antigüedad y afecta sobre todo a aquellos países que han desarrollado, desde los comienzos de la revolución industrial, actividades de extracción y concentración de minerales, actividades industriales relacionadas con la obtención de energía en sentido amplio, así como actividades agrícolas y ganaderas en las que el empleo de productos fitosanitarios y los residuos generados aceleran este proceso de degradación química.

Ante esta situación existe hoy en día, una creciente inquietud por parte de gobiernos y miembros de la comunidad científica de definir unos criterios fiables de calidad de un suelo. Los *valores de fondo de elementos traza en suelos* (no contaminados) es en este sentido de gran interés, ya que permite establecer la calidad de un suelo y, por extensión, del ecosistema (Davies, 1983; De Temmerman et al., 1984; Davies and Wixson, 1985; Mc-Grath, 1986; Crock et al., 1992; Tobias et al., 1997); al tiempo que posibilita la adopción de criterios adecuados en las labores de limpieza y remediación de suelos contaminados (Fleischhauer and Korte, 1990).

A diferencia de las sustancias artificiales, los elementos traza están presentes en la corteza terrestre de forma natural, por lo que su distribución en los suelos vendrá condicionada por la concentración natural del material original (*background geoquímico*) y por aportes antrópicos actuales o pasados. Estos aportes se suman al contenido basal de los suelos, pudiendo cambiar su estado de equilibrio. Entendemos por *elementos traza* aquellos elementos esenciales para diversos sistemas biológicos, que se encuentran en pequeñas cantidades y que pasan a ser tóxicos a partir de un determinado umbral de concentración. Es éste el caso del arsénico, boro, cobalto, cromo, cobre, molibdeno, manganeso, níquel, selenio y cinc. Dentro de la denominación de elementos traza se engloban tanto metales pesados como metales ligeros o no metales. Se consideran *metales pesados* aquellos elementos metálicos que tiene una densidad igual o superior a 6 gr/cm³ cuando están en forma elemental (Kabata-Pendias y Pendias, 1992) o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos o alcalinotérreos).

La razón de la atención que reciben los elementos traza (denominación que adoptamos a partir de ahora) radica en su enorme impacto medioambiental. Se trata de elementos acumulativos y no biodegradables. Su incremento global debido a la actividad humana es cada vez más frecuente en zonas agroindustriales, dando lugar así a *procesos de*

contaminación del suelo y a otros problemas ambientales derivados de su toxicidad potencial frente a microorganismos, plantas, animales y seres humanos (Beth J., 1996). Entendemos por *suelo contaminado* aquél que presenta concentraciones de un elemento superiores a su capacidad de amortiguación, pudiendo producir efectos nocivos sobre la estructura y funcionamiento del ecosistema del que forma parte. En general, la investigación de suelos contaminados, debido a los elevados desembolsos económicos que conlleva, requiere de estrategias que permitan optimizar los recursos disponibles. En este sentido, los valores de fondo constituyen una herramienta útil al actuar como elemento de criba en el proceso de evaluación de la contaminación de suelos.

Este trabajo presenta los resultados obtenidos, por diferentes métodos de cálculo estadísticos, en la determinación de los *valores de fondo* de elementos traza en los suelos de la provincia de Granada, así como en la caracterización de la contaminación de los suelos asociados a aquellas zonas detectadas como “potencialmente contaminadas”.

1.1. Valores de fondo

El crecimiento en la preocupación por el estado del medioambiente ha convertido en referentes importantes términos como “background geoquímico”, “valores de fondo” y “niveles de referencia”, siendo cada vez mayor el número de estudios realizados sobre sustancias contaminantes del agua, suelo y atmósfera. En este sentido, existe una amplia bibliografía de estos términos, aunque en la mayoría de los casos, son usados con bastante imprecisión y es difícil encontrar definiciones claras y consensuadas.

El término “*background*” fue acuñado por primera vez por los geoquímicos, para diferenciar concentraciones de un elemento o compuesto en la matriz de la roca desprovista de enriquecimientos, de las que se presentaban en las partes de ésta con anomalías positivas. Aquí el término background de un elemento es empleado como “*background geoquímico*”, equivalente a ausencia de anomalías y no necesariamente equivalente a bajas concentraciones del mismo (Hawkes and Webb, 1962).

Diversos autores han diferenciado entre términos como concentración natural y antropogénica (Breckenridge and Crockett, 1995). Entendiendo por *background natural*, la concentración natural de un elemento en un suelo sin influencia antropogénica (Gough, 1993). Posteriormente, ante la práctica imposibilidad de encontrar suelos vírgenes (dado el creciente aporte de elementos traza al medio, su transporte a largas

distancias y persistencia), diversos autores proponen el uso de términos como *niveles de fondo o base* (*baseline concentrations*, Gough et al, 1993) o el límite superior de las concentraciones de fondo (*valor umbral o threshold value*) para establecer concentraciones de un elemento con un grado de confianza significativo (Dudka et al, 1995). Los *niveles base o de fondo* son definidos como la concentración de un elemento para una región y en un período de tiempo dado (tal y como se encuentran en el momento de realizar la toma de muestras) (Salminen and Tarvainen, 1997). Estos términos son, sin embargo, discutidos por otros autores que consideran que expresiones como “nivel base o fondo” conducen a la idea de “valor único” (Reimann, 2005).

En el contexto medioambiental, la formación de un suelo o edafogénesis es el resultado de la interacción de cinco factores formadores: *clima, organismos, relieve, material original y tiempo* (Jenny, 1941). Estos factores, a través de los procesos edafogénéticos que inducen, determinan la evolución del suelo desde un estado inicial o inmaduro hasta un estado de madurez o de equilibrio dinámico. En este proceso de evolución, como un parámetro más, el contenido en elementos traza de un suelo no contaminado aparece influenciado principalmente por el material original, así como por los procesos físicos, químicos y/o biológicos que lo condicionan. Por otra parte, dado que los factores formadores también regulan los procesos geomorfológicos de creación del relieve, los suelos están íntimamente relacionados con las superficies geomorfológicas sobre las que se desarrollan, por lo que se puede afirmar que la evolución del paisaje está estrechamente relacionada con el desarrollo de los suelos (McFadden y Kneupfer, 1990). Por tanto, la *población de fondo* de un determinado elemento en los suelos de una región vendría condicionado tanto por su *background geoquímico* (cantidad de elemento aportada por el material de partida) como por los procesos propios de formación del suelo y la dinámica general del medio con el que el suelo interacciona como sistema abierto (foco y receptor).

En este sentido, en los suelos de una región encontraremos valores de concentración en elementos trazas significativamente diferentes, entre los cuales se establece un gradiente de concentraciones que dependerá de su *background geoquímico*, los factores y procesos edafogénéticos que lo condicionan y su interacción con el resto de elementos del paisaje. Con los matices e hipótesis que se plantearán más adelante, en este trabajo se empleará el término *valores de fondo o población de fondo* como el rango de concentraciones de un elemento en suelos que responden a esta dinámica general del medio, y el *nivel de*

referencia, límite superior de esta población de fondo, es utilizado como una medida relativa que permite diferenciar valores anómalos, que posteriormente deberán ser identificados y analizados en detalle.

El hecho de que los elementos traza de un suelo no contaminado procedan exclusivamente de la roca que lo origina, unido a la migración natural de los elementos entre los diferentes compartimentos del medio (gradientes y flujos geoquímicos, y/o las barreras geoquímicas), hace que los diferentes sustratos condicionen distintos valores de estos elementos en los suelos. Por tanto, obtener un valor “global” de fondo para una población válido para suelos y sedimentos, es por el momento un “artificio” (Reimann y Filzmoser, 2000; Steiger y otros 1996). En este sentido, definir, como se ha hecho en la mayoría de las legislaciones, un único valor para una nación, ha conducido en ocasiones 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). Resulta especialmente llamativo que, en la gran mayoría de las normativas oficiales, estos niveles se establezcan sobre la concentración total de metales, cuando en la actualidad se sabe que lo que realmente va a regir la toxicidad de un metal es su movilidad, concretamente su biodisponibilidad (Tarvainen y Kallio, 2002).

Aspectos como la adecuación de los sistemas de muestreo y la uniformidad en las técnicas de análisis empleadas resultan, además, fundamentales en este tipo de estudios. En este sentido, en la literatura encontramos recopilaciones de concentraciones de elementos traza a escala global en los principales compartimentos ambientales (Bowen, 1979), que aún hoy en día son empleados como referente. Cuando estos datos son comparados con aquellos recogidos en publicaciones más recientes, éstos últimos son en la mayoría de los casos inferiores (Bruland, 1983; Reimann y Caritat, 1998). Este aparente “descenso” es explicado, casi exclusivamente, por el incremento en la preocupación de la comunidad científica de realizar muestreos cada vez más detallados y mejorar las técnicas de análisis; así como por el hecho, de que en el pasado los estudios de contaminación no hayan recibido la suficiente atención por parte de los investigadores (Gasparon, 1998; Patterson y Settle, 1976; Zhang y otros 1995). En definitiva, las diferentes referencias y regulaciones sobre las concentraciones de metales pesados y otros elementos tóxicos en suelos, deben ser consideradas “con carácter provisional” y se irán ajustando conforme avancen los conocimientos.

1.2. Métodos de Determinación de Valores de Fondo

Para definir los valores de fondo de elementos traza en suelos se han empleado diferentes aproximaciones. En algunos casos, como se ha mencionado anteriormente, se han adoptado como referencia los niveles “normales” aportados por la bibliografía (Leita et al., 1989); esta extrapolación de datos resulta discutible, incluso dentro de los suelos de una misma región.

En otras ocasiones estos rangos, han sido establecidos a partir de controles muestreados en zonas apartadas de posibles fuentes de contaminación. De Temmerman et al. (1984) usan esta aproximación para establecer los niveles normales de algunos elementos traza en suelos de Bélgica. El Gobierno holandés usa este método para definir valores de fondo de metales pesados (“Dutch list”, A-values) a partir del estudio de los niveles encontrados en suelos de reservas naturales (Leget, 1992).

Son mayoría los autores que se basan en aproximaciones estadísticas para establecer los valores de fondo de elementos contaminantes en los suelos de una región. Así, en algunos países (Holanda, Suiza, Bélgica, USA) se han utilizado ecuaciones de regresión entre determinadas propiedades de los suelos y las máximas concentraciones en metales pesados y elementos asociados para declarar un suelo como no contaminado. Autores como Tack et al. (1995) realizan análisis de regresión, tomando el porcentaje de arcilla y el contenido en carbono orgánico como variables para estimar las concentraciones de fondo de elementos traza en la región de Flandes, Bélgica. Este mismo método es usado por Kabata-Pendias y Krakowiak (1995) para calcular los valores de fondo de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos minerales superficiales.

En general, los diferentes métodos estadísticos persiguen estimar aquellos valores de una población que se salen del comportamiento “normal” de la misma (*outliers*) debido, presumiblemente, a procesos de contaminación. Estos “outliers” o valores anómalos son estadísticamente definidos como valores pertenecientes a una población diferente, y originados por otro proceso o fuente como la contaminación (Hampel et al., 1986; Barnett y Lewis, 1994). En algunos casos se ha aceptado que el valor del 95 percentil (en alguna ocasión se ha rebajado al 90) puede resultar un buen criterio (Chen et al., 1999; Kabata Pendias y Pendias, 2001). En otros casos, se ha utilizado la concentración media de los suelos y la desviación estándar, $\text{media} \pm 2$ desviación estándar para el cálculo de

los límites de la concentración “normal” de una población (Hawkes and Webb, 1962; IHOBE, 1993; Kabata Pendias, 2001; Reaves and Berrow, 1984; Crock et al., 1992).

Dado que estos procedimientos pueden estar fuertemente influenciados por los valores extremos de la distribución de los datos, o pueden no ser válidos en los casos en que se presente más de una población, son varios los autores que plantean alternativas como la eliminación de valores extremos por simple observación numérica (con el grado de subjetividad que supone) o la previa transformación logarítmica de los datos. Otros autores proponen el uso de estimadores más robustos frente a estos valores extremos, como la mediana y la desviación absoluta de la mediana (medmed) o el uso de diagramas de caja para la identificación de valores extremos (Tukey, 1977). Por otra parte, métodos como la llamada “función de distribución calculada” definida por Matschullat et al. (2000) o el empleo de gráficos de probabilidad (probability plots) descritos por Lepeltier (1969), Parslow (1974), Sinclair (1974) y Reimann et al., (2005), permiten establecer niveles de fondo en una región de estudio cuando están presentes suelos con valores anómalos. Autores como Martley et al. (2004), se basan en el cálculo de la función de distribución calculada para estudiar la distribución de metales pesados en suelos cercanos a la zona industrial de Port Kembla, (Australia).

Los llamados gráficos de probabilidad han sido generalmente usados por los geoquímicos, para analizar poblaciones de datos y tratar de diferenciar valores anómalos que definan la presencia de explotaciones importantes desde un punto de vista económico. Esta técnica fue descrita por Davies (1983), que usó este procedimiento para estimar concentraciones normales de plomo en suelos de Gran Bretaña y los niveles de fondo de Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos de Missouri (Davies and Wixson, 1985). McGrath (1986) estableció el contenido normal de plomo en suelos de Inglaterra y Gales. Otros autores como Fleischhauer y Korte (1990) lo han usado para definir criterios de limpieza y los valores de fondo de algunos elementos traza en suelos del área metropolitana de Kansas City, Missouri. Tobias et al. (1997) usan los gráficos de probabilidad para establecer los niveles de referencia de algunos elementos traza en suelos de zonas agroindustriales cercanas a Barcelona, NE España.

En resumen, en la medida en que la concentración de un determinado elemento en el suelo depende de los procesos físicos, químicos y biológicos que lo afectan, no es viable establecer unos valores de fondo universales; siendo más práctico utilizar diferentes niveles en función del tipo de suelo, uso del terreno y situación geográfica (Breckenridge

& Crockett, 1995). Indiscutiblemente, cuanto mayor sea el conocimiento de los factores formadores y de las propiedades de los suelos en una región, mayor precisión se podrá alcanzar en la caracterización de los valores de fondo de sus suelos. Por tanto, la propuesta de valores de fondo generales aplicables a todas las situaciones de un país, debería ser completada con otros rangos o valores más específicos de aplicación local que evalúen los usos de los suelos y las características medioambientales de las distintas regiones. Estos últimos serán más difíciles de calcular y de aplicar, pero sus resultados más reales.

1.3. Tendencias Actuales en el Estudio de Suelos Contaminados

En la actualidad, son muy numerosos los estudios sobre metales pesados en suelos y abarcan un gran número de aspectos. En los últimos años, a medida que se han ido completado los estudios de caracterización del estado de contaminación de los suelos, han adquirido especial importancia aquellas propuestas basadas en el análisis del riesgo que pueden representar para el conjunto del ecosistema.

El estudio de las interacciones entre metales y organismos ha puesto de manifiesto que mucho más importante que el contenido total, es la distribución, forma o especie en que se presenta el elemento en el suelo. En esta línea la importancia adquirida por la "especiación" (Bernhard, et al. 1986) obligó al desarrollo de un gran número de técnicas de análisis químico, seguidas en algunos casos por estudios de modelización y más recientemente por la realización de ensayos de ecotoxicidad en laboratorio y en campo. Entre las técnicas de especiación, cabría destacar la utilización de diferentes extractantes que suministran información acerca de la forma en que se presenta un determinado elemento o especie (*soluble en agua, cambiante, ligado a la materia orgánica, adsorbido, ocluido, etc.*) frente a las extracciones químicas secuenciales (BCR, *Bureau Community of Reference*) que comprenden cuatro fracciones de extracción: *metal en forma de iones intercambiables y carbonatos, metal asociado a los óxidos de hierro y manganeso, metal ligado a la materia orgánica y la fase residual o litogénica.*

Más recientemente, los ensayos de toxicidad surgen como técnicas rápidas, reproducibles y poco costosas que permiten detectar la presencia de compuestos tóxicos, como metales pesados o compuestos orgánicos, así como el riesgo biológico y ecológico que conllevan (Brohon et al., 2001). Estos análisis están basados en el comportamiento de un

organismo o grupo de organismos frente a cualquier sustancia fisiológicamente activa o de actividad desconocida (Reish y Oshida, 1987), permitiendo comparar la toxicidad de diferentes compuestos y conocer la sensibilidad de las diversas especies a través de los efectos producidos. Farré y Barceló (2003) recogen una revisión de algunos de los tests utilizados actualmente en diferentes organismos, de entre los que destacan crustáceos, algas, peces, ratas, especies vegetales y microorganismos.

De entre todos ellos, destacan los ensayos basados en el uso de bacterias, los cuales son sencillos, rentables y reproducibles. Están basados en el uso de bacterias como organismo indicador (*bacterial biosensor*) y se pueden agrupar en cinco categorías: a) basados en medidas de crecimiento de la población bacteriana, b) basados en la tasa de consumo de sustratos, c) basados en medidas de respiración, d) basados en medidas de luminiscencia de ATP, y e) basados en medidas de inhibición de la bioluminiscencia. Entre las especies utilizadas en los ensayos de inhibición de la bioluminiscencia destacan *Vibrio fischeri*, *Vibrio harveyi* y *Pseudomonas fluorescens*; mientras que *Escherichia coli* y *Pseudomonas putida* han sido generalmente utilizadas en los ensayos de inhibición metabólica. Son varios los ensayos de luminiscencia desarrollados para la detección de contaminantes (Paton et al., 1995, 1997; Tothill y Turner, 1996), uno de los más conocidos es MicrotoxTM (Bulich et al., 1981). Una nueva generación de ensayos ha surgido recientemente, en los cuales, bacterias propias de medio terrestres como *Escherichia coli* han sido alteradas genéticamente con genes *lux* tomados de *Vibrio fischeri* (Ratray et al., 1990). Estos genes informan de la actividad metabólica del organismo, de manera que las medidas de luminiscencia serán indicativas de cambios en la actividad metabólica celular.

1.4. Marco Legislativo de Suelos Contaminados

La preocupación sobre los efectos de la contaminación de los suelos es relativamente reciente, muy posterior a la consideración de las repercusiones medioambientales de las actividades humanas sobre el aire y sobre el agua. Este retraso tiene probablemente mucho que ver con la dinámica intrínsecamente lenta de los contaminantes en el suelo, en virtud de la cual las relaciones causa-efecto no son tan evidentes como en el agua y en el aire. Así, el suelo era considerado como un medio con capacidad prácticamente ilimitada para almacenar y ser depósito último de residuos contaminantes, sin originar, al

menos de forma inmediata, efectos nocivos. Sin embargo, algunos episodios con consecuencias trágicas para la población, tales como el de Love Canal en los EE.UU., (población en la que emisiones procedentes de vertidos tóxicos acumulados en el suelo provocaron gran número de abortos y raras enfermedades en la población infantil), vinieron a poner en evidencia lo erróneo de tal suposición y la relativa facilidad con que la carga contaminante en un suelo puede ser liberada y llega a afectar a la salud de las personas (Martín, 1998).

Hoy en día, los suelos contaminados están incluidos como asunto prioritario en las agendas ambientales de los países desarrollados. En 1972, la Carta Europea de Suelos del Consejo de Europa reconoció los suelos como recurso no renovable o de muy lenta regeneración, que necesitan una especial protección para evitar tanto su destrucción o degradación, como su contaminación por aporte de sustancias tóxicas. Hasta 1986 no se produce la primera Directiva Europea dedicada específicamente a la protección de los suelos: [Directiva 86/278](#) sobre aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas. También en 1986 se establecen formalmente en Berlín las bases científicas para la protección del suelo (Scientific Basis for Soil Protection in the European Community), y es a partir de ese año cuando comienza a considerarse la importancia del suelo en los programas de Acción de la Unión Europea en materia de medioambiente.

El establecimiento de una política de protección del suelo en Europa se ha planteado como un proceso gradual con distintas etapas. La primera de ellas corresponde a la identificación del problema. La segunda, actualmente vigente, formula las directrices básicas de esta política, a la vez que establece los mecanismos de ejecución y posterior evaluación de los resultados. Tareas, estas últimas, que constituirán la tercera fase. El resultado de la primera etapa fue la Comunicación “Hacia una estrategia temática para la protección del suelo” presentada en abril de 2002 [COM (2002) 179] y finalmente, aprobada el pasado 22 de septiembre de 2006 por la Comisión Europea (<http://ec.europa.eu/comm/environment/soil/index.htm>). Esta Comunicación define el suelo como un sistema complejo, de mutua interdependencia entre sus componentes abióticos (partículas minerales, materia orgánica, agua y aire) y bióticos (organismos que lo habitan), que interactúa con el hombre.

En la situación actual podemos afirmar que, a nivel de la Comunidad Europea, no hay unos criterios oficiales para definir un suelo contaminado, aunque sí hay desarrollados muchos programas para elaborar listados de sitios potencialmente contaminados en todos

los estados miembros. La contaminación del suelo (Ferguson, 1999) es considerada directa o indirectamente en varias normativas referentes a la calidad del aire, del agua y del medio ambiente en general ([Directiva 75/442/CEE](#) sobre residuos; [Directiva 86/278/CEE](#) sobre lodos de depuradora; [Directiva 91/156/CEE](#) sobre residuos; [Directiva 91/271/CEE](#) sobre tratamientos de aguas residuales; [Directiva 96/61/CEE](#) de control de industria y ganadería; [Directiva 199/31/CEE](#) sobre vertederos; [Directiva 91/676/CEE](#) de protección de las aguas frente a contaminación producida por nitratos).

En definitiva, las diferentes políticas de protección de suelo tienen unas líneas de actuación comunes: *identificar suelos contaminados, establecer unos niveles guía de máximos tolerables en función de los usos del suelo, evaluar los riesgos y establecer líneas de actuación para la remediación*. [Aguilar et al. \(1999\)](#) recogen una amplia revisión bibliográfica con las principales regulaciones existentes a nivel de la Unión Europea que aparece resumida en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Regulaciones existentes a nivel de la Unión Europea.

Table 1.1. Existing regulation in Europe.

| Miembro de la Unión Europea | Tipo de publicación | Características | Criterios base |
|-----------------------------|--|--|---|
| Alemania | Ley de protección del suelo "Federal Soil Conservation Act" de 1998/99 | Niveles de referencia y de intervención, diferentes usos del suelo. | Criterios toxicológicos: dosis de referencia para ingestión o inhalación, tiempos de exposición, periodo de actividad potencial, riesgos, ... (Bieber et al., 1999). |
| Austria | - Actuaciones locales - Normativa "Austrian Standard ONORM S 2088-2" | - Criterios generales de evaluación de suelos contaminados (Muller y Schamann, 1999). - Estudios locales. | - Características geológicas - Usos de suelo con especial atención a las zonas más sensibles como áreas de juego o zonas residenciales. |
| Bélgica | Flandes: Normativa "Soil Remediation Decree" del organismo "Public Waste Agency of Flander". | Regula: - Declaración de un suelo contaminado, - Obligatoriedad o la recomendación para su limpieza. | - Exhaustiva investigación del suelo y su entorno, naturaleza de la contaminación, concentración, extensión, procedencia, variabilidad espacial, potencial de migración. - Valoración de los riesgos para el hombre, los animales, las plantas y el ecosistema en general. |

Tabla 1.1. Regulaciones existentes a nivel de la Unión Europea (continuación)

Table 1.1. Existing regulation in Europe (continuation)

| Miembro de la Unión Europea | Tipo de publicación | Características | Criterios base |
|-----------------------------|--|---|--|
| Dinamarca | 1983 - Aparición del Decreto "Contaminated Sites Act". 1998 - Ley reguladora la "Guideline on Remediation of Contaminated Sites". | Regula: - Manejo de suelos contaminados: campaña de campo, métodos de exploración, descripción y recolección de muestras, características ambientales. | Criterios de evaluación (con niveles de fondo y de calidad) para 50 contaminantes de los suelos basados en la toxicidad para el hombre (Edelgaard y Dahlstrom, 1999). |
| Holanda | País pionero en contaminación. - 1994: Ley sobre contaminación de suelos. - Principio ALARA ("As Low As Reasonably Achievable"). | Establecimiento de niveles de referencia y de intervención (Nivel C) por unos procedimientos rigurosos referente de las normativas de muchos países europeos. | 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. Niveles de intervención: en función de los riesgos toxicológicos para la salud humana y el medio ambiente. Para ello se tienen en cuenta el porcentaje de vegetales consumidos. |
| Inglaterra | - "Estrategia global del suelo en desarrollo" - 1990: Decreto para protección del suelo. - Guías para controlar los riesgos para la salud humana por exposición en varios escenarios | Valores de referencia y de intervención para los contaminantes más comunes | Dosis de ingestión/inhalación máxima tolerable. Riesgos toxicológicos y características de los suelos, tales como tipo, pH, materia orgánica y arcilla (Herbert, 1999). |

La mayoría de estas políticas de protección ambiental están basadas en niveles guía, aunque en la práctica se encuentran muchas divergencias tanto en su definición como en los valores concretos establecidos. En general, se definen tres tipos de niveles con un grado de exigencia creciente: 1) *Nivel de referencia* (equivalente a términos como reference, target o baseline level) definido como la máxima concentración de un elemento químico en el suelo sin que se produzcan efectos no deseables en el mismo; 2) *Nivel de investigación* (threshold values) o concentración a partir de la cual empiezan a aparecer efectos potencialmente nocivos a un nivel "tolerable"; 3) *Nivel de intervención* (equivalente a remediation, action, or cleanup values), en el que el suelo se encuentra en un estado de contaminación tal en el que son necesarias medidas de recuperación.

En los últimos años existe la tendencia de calcular estos niveles utilizando criterios toxicológicos y ecotoxicológicos. Para ello se definen unos escenarios de uso (agrícola, industrial, residencial y zonas naturales), unas rutas de exposición (ingestión del suelo, contacto dérmico, inhalación de partículas y compuestos volátiles, e ingestión de alimentos) y unas dosis máximas tolerables. En esta línea están actuando la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América y los Ministerios de Medio Ambiente de Holanda (NMHPPE) y Alemania. Para calcular los correspondientes umbrales se utilizan expresiones matemáticas que incluyen factores que representan la peligrosidad, el tiempo de exposición, la frecuencia, el peso del organismo, la toxicidad del elemento, el riesgo, etc.

En España, hasta la promulgación de la [Ley de Residuos 10/1998](#) de 21 de abril, no se disponía de ninguna norma legal que permitiera proteger los suelos contra la contaminación y, en el caso de los ya contaminados, identificarlos y caracterizarlos. El 14 de enero de 2005 se aprueba 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 el artículo 2, en su apartado j, se define suelo contaminado como: *“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 expresa”*. Este Real Decreto cubre algunas de las lagunas jurídicas y dota a la actual regulación estatal en materia de suelos contaminados de los instrumentos necesarios para su efectiva aplicación. En ésta se establece la lista de actividades consideradas como contaminadoras potenciales del suelo, al tiempo que define la metodología aplicable para la caracterización y clasificación de los suelos como contaminados, así como para la cuantificación del riesgo. Así mismo incluye una lista de sustancias que se consideran contaminantes, para las cuales se establece un criterio de cálculo de los Niveles Genéricos de Referencia (NGR), valores en los que se basará la decisión de declarar un suelo como contaminado o no contaminado. Se define NGR (artículo 2) como: *“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 de este Real Decreto. Estas sustancias y sus NGR quedan agrupados en razón de su peligrosidad

para la salud humana (Anexo V) y para los ecosistemas (Anexo VI). En el artículo 6 se delega a las Comunidades Autónomas la definición de los NGR, así como la caracterización química de los suelos en relación a la sustancia o sustancias, incluidas en los anexos V y VI, u otras no incluidas en los mismos.

Hasta ahora, la única comunidad autónoma que ha desarrollado el RD en forma de ley autonómica es la Comunidad Autónoma del País Vasco (CAPV), que publicó la Ley 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo. Entre una serie de cambios del contenido en comparación con el RD, la ley de la CAPV ha desarrollado los niveles genéricos de referencia para los metales. Otros aspectos a destacar en la Ley de la CAPV son el hecho de que al cesar una actividad potencialmente contaminante del suelo, el propietario debe iniciar una investigación de los suelos en un plazo máximo de dos meses a contar desde el cese definitivo de la actividad, o la necesidad de informar a las autoridades ambientales en el caso de que se realice un movimiento de tierras o se amplíe una actividad potencialmente contaminante. En esta misma comunidad, el [IHOBE](#) (Sociedad Pública de Gestión Ambiental) publicó, en 1993, una amplia monografía sobre la contaminación del suelo, en la que se definen tres umbrales de peligrosidad para los elementos traza contaminantes, teniendo en cuenta algunas propiedades de los suelos (contenidos en materia orgánica y arcilla) y sus usos: área de juego infantil, residencial con huerta, residencial, parque, industrial/comercial.

En la Comunidad Autónoma de Madrid, la Consejería de Medio Ambiente y el Instituto Geológico y Minero de España ([De Miguel et al., 2002](#)) han establecido los niveles de referencia para los suelos de esta Comunidad, tomando la cota superior del percentil 99 con un 95% de confianza. La Comunidad Catalana publica en 1997 una guía para la evaluación de la contaminación del suelo ([Busquets, 1997](#)), en la que se establecen los criterios provisionales para la definición de suelo contaminado. Se definen unos valores guía para la evaluación de un suelo contaminado y unos valores genéricos que se establecen mediante la evaluación de riesgo aplicada a proteger el caso más desfavorable. Si se superan los Criterios Provisionales de Calidad del Suelo, se trata de una situación de alerta que hay que caracterizar adecuadamente mediante una análisis profundo de la situación y, sólo después de realizar esta investigación, se estará en condiciones de decidir si hay que emprender acciones de recuperación.

En Andalucía, dando cumplimiento al artículo 27.1 de la [ley 10/98](#) Básica de Residuos, en 1999 la Consejería de Medio Ambiente publica una metodología provisional para la

declaración de un suelo contaminado por metales pesados y elementos traza (Aguilar et al, 1999). En esta normativa se describe el sistema de muestreo, se regulan los métodos de análisis y se establecen una serie de umbrales de control para los siguientes elementos traza: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl y Zn. Basándose en las normativas existentes en diversos países se definen unos niveles guía según el tipo de uso del suelo. Para los suelos agrícolas se definen 4 niveles: *de referencia, de investigación recomendable, de investigación obligatoria y de intervención*. Los valores finales se modulan en función del pH para aquellos elementos con una movilidad fuertemente afectada por este parámetro. Se establecen también niveles de intervención para los suelos de parques naturales y de áreas residenciales. Por último, coincidiendo con la fecha de realización de esta memoria, el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada ha presentado, tras un convenio con la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, el informe final relativo a los “Niveles de Elementos Traza en Suelos de Andalucía”. Este informe servirá de base a lo establecido en el artículo 6 de [Real Decreto 9/2005](#), que define a las Comunidades Autónomas como órgano competente en la determinación de los niveles genéricos de referencia.

2. OBJETIVOS

*"Two roads diverged in a wood,
and I took the one less traveled by,
and that has made all the difference."*

Robert Frost, The Road not Taken.

2. OBJETIVOS

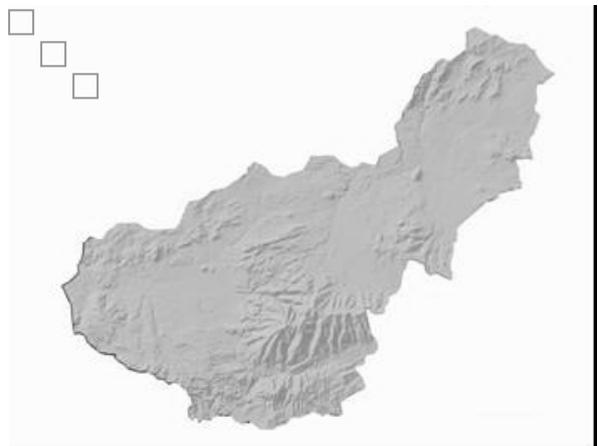
La presente Memoria de Tesis Doctoral se encuadra dentro del proyecto “*Definición de niveles genéricos de referencia para elementos traza en la comunidad andaluza y procedimiento de evaluación de emplazamientos afectados por este tipo de contaminantes*” financiado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y llevado a cabo por el departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada, junto a las Universidades de Sevilla y Huelva; por lo que su objetivo básico es el de contribuir al conocimiento de los niveles de referencia del contenido total de elementos traza en los suelos de la Comunidad Autónoma de Andalucía.

El principal objetivo sería poder comparar los contenidos totales en elementos traza de los suelos de Andalucía con los niveles de referencia para, de esta forma, poder diferenciar las áreas no contaminadas de las contaminadas. La importancia de dicha delimitación radicaría en que las áreas contaminadas serían potencialmente tóxicas para los organismos que las habitan incluido el hombre. No obstante, en la estimación de los valores de fondo se utilizan diferentes métodos estadísticos, cuyos resultados pueden ser muy distintos en función de la amplitud y diversidad del área estudiada y de la impronta que han dejado en ella las actividades antrópicas; mientras que, el que se superen los niveles de referencia de uno o varios elementos traza en una determinada área no implica necesariamente toxicidad, lo que dependerá de que dichos elementos estén o no en formas biodisponibles.

Dado que la Provincia de Granada, ámbito de esta Tesis Doctoral, está caracterizada por una gran variedad de ecosistemas y se ha visto afectada desde muy antiguo por actividades mineras, constituye una región válida para investigar los aspectos anteriormente mencionados. Por tanto, los objetivos concretos que nos planteamos fueron: a) contrastar los métodos más utilizados en la estimación de los valores de fondo, comparando sus resultados a la luz de los factores formadores y procesos edáficos que condicionan la evolución de sus suelos y, en lo posible, seleccionar el más o los más adecuados; b) estimar los valores de fondo de los elementos traza en los suelos de la provincia, a partir de dichos métodos; y c) seleccionar un área en la que se superasen los niveles de referencia de esta población de fondo y determinar de forma mucho más

detallada la distribución cualitativa y cuantitativa de los elementos traza en sus suelos, así como su toxicidad.

3. FACTORES FORMADORES



“Soil connects all the other parts of our natural environment”...

3. FACTORES FORMADORES

Desde un punto de vista geográfico la zona de estudio se localiza en el sureste de la Península Ibérica, cuyos factores formadores pasamos a describir en este apartado.

3.1. Geología y Litología

La estructura geológica de la provincia de Granada es resultado de los movimientos habidos durante el Terciario entre las placas tectónicas ibérica y africana, dinámica que forma parte de la orogenia alpina. El proceso se inició hace unos 190 millones de años, cuando se fracturó la placa ibérica y tuvo lugar la reestructuración del mar miocénico y la emersión de distintas alineaciones montañosas, al tiempo que se configuraron una serie de pasillos y áreas deprimidas de las que progresivamente se iría retirando el mar. La geotectónica cuaternaria supuso un levantamiento generalizado de Andalucía, una intensa actuación de procesos erosivo-deposicionales y un encajamiento de la red hidrográfica actual (Sanz de Galdeano y Vera, 1992).

Como resultado de esa tectónica se individualizaron en Andalucía tres grandes unidades morfoestructurales: Sierra Morena, Depresión del Guadalquivir y Cordilleras Béticas, de las que Granada sólo participa en la última de ellas. Las Cordilleras Béticas constituyen un vasto conjunto de alineaciones montañosas en disposición casi paralela, y con una orientación general SO-NE, que se extienden por el sur de la península Ibérica desde Gibraltar hasta Alicante. Estas alineaciones se subdividen, de Norte a Sur, en *Zonas Externas* (antiguo borde continental de la placa ibérica) y *Zonas Internas* (dominios pertenecientes a la placa africana). Una de las consecuencias de esa situación se refleja en la litología. Los materiales de ambos dominios son diferentes para cada etapa de su evolución y, además, mientras que los de las Zonas Externas son sedimentarios, los de las Zonas Internas están muy metamorfizados. Esta complejidad estructural y litológica se manifiesta en la diversidad de unidades que aparecen en unas y otras zonas de esta gran cordillera, pudiéndose establecer las siguientes unidades básicas:

Zonas Externas: Están caracterizadas por una cobertera plegada y despegada del zócalo a nivel triásico, en la que se desarrollan mantos de corrimiento y cabalgamientos. Esta cobertera abarca términos que van desde el Triásico hasta el Mioceno medio. Los sistemas montañosos que pertenecen a estas zonas abarcan en nuestra provincia un

amplio espacio, ocupando sobre todo su mitad septentrional, siendo las sierras más destacables las de Parapanda, Montillana, Arana, Castril, Orce y la Sagra.

Dentro de las Zonas Externas podemos diferenciar dos grandes dominios:

- Zona Prebética: Caracterizada por facies marinas someras, depositadas a lo largo del Mesozoico. Las litologías dominantes son materiales carbonatados (calizas, dolomías y margas), que se encuentran formando pliegues, fracturas, escamas y algunos mantos de corrimiento. La actuación de los procesos geomorfológicos subsiguientes ha permitido finalmente el desarrollo de una gran variedad de formas kársticas (lapiaces, dolinas, simas, grutas, etc.).
- Zona Subbética: Caracterizada por facies marinas profundas, depositadas desde el Mioceno al Paleógeno. Predominan igualmente materiales carbonatados (margas, calizas y calizas margosas), aunque la presencia de calcarenitas y areniscas es frecuente, sobretodo durante el Paleógeno. La actuación del proceso orogénico iniciado en el Cretácico generó una complicada estructura de cabalgamientos y mantos de corrimiento.

Zonas Internas: Constituyen un dominio paleogeográfico diferente en el que sus materiales se han visto comprimidos, plegados, y desplazados durante la Orogenia Alpina, creando una gran complejidad estructural de mantos de corrimiento y unidades desplazadas. Los términos más antiguos afloraron en el Triásico, y están caracterizados por un metamorfismo generalizado. El relieve más destacable de esta zona lo constituye Sierra Nevada, aunque resaltan también otras sierras como las de Baza, Huétor, Contraviesa, Lújar, Almiar y Tejeda.

Dentro de esta complicada estructura geológica de mantos de corrimiento, se pueden distinguir tres grandes complejos estructurales superpuestos que se denominan:

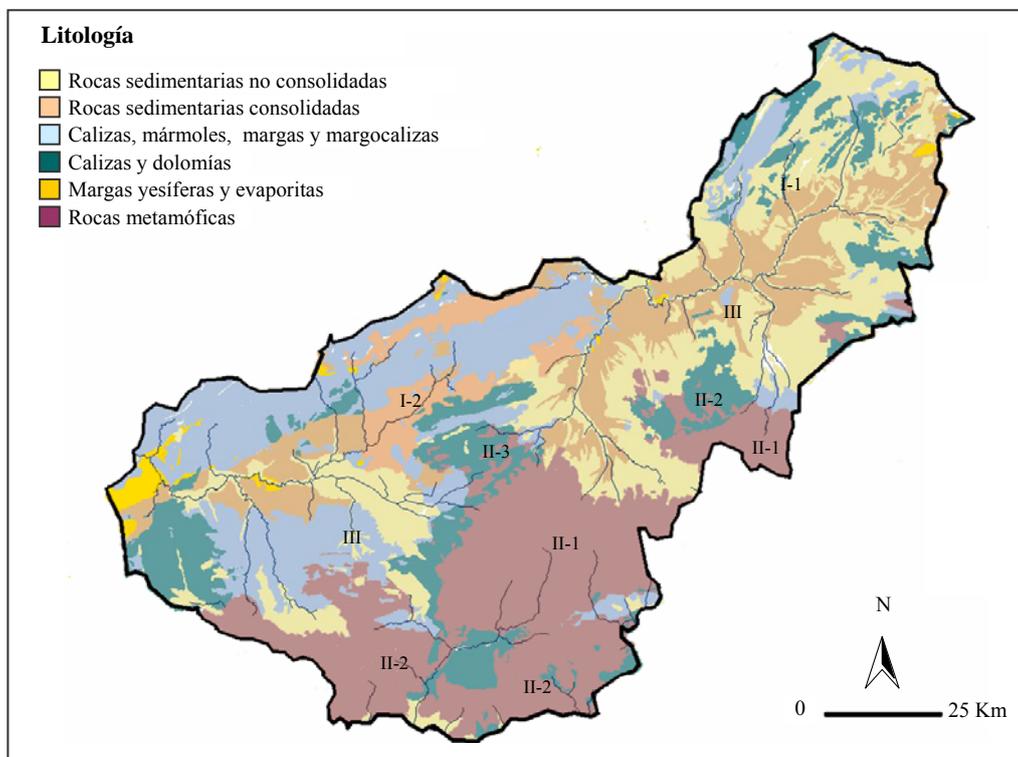
- Nevado-Filábride: Constituye el núcleo de Sierra Nevada y son materiales de edad Paleozoica afectados por la orogenia antealpina y predominio de litologías silíceas. Aparecen formando mantos de corrimiento originados después del Triásico, siendo los más destacables el manto del Veleta (con predominio de micaesquistos y cuarcitas) y el del Mulhacén (con litologías más variadas, tales como, mármoles, gneis, micaesquistos, serpentinas, etc.)
- Alpujárride: Constituido por varias unidades alóctonas cabalgantes que comprenden fundamentalmente dos conjuntos litoestratigráficos, uno inferior de

composición detrítica y otro superior carbonático. El inferior está constituido por materiales silicatados (micaesquistos, cuarcitas y filitas), que van del Paleozoico al Triásico y que se vieron afectados por las deformaciones de la orogenia alpina. En el conjunto superior los materiales son en general calizas y dolomías Triásicas, con tramos de calizas margosas, dolomías, mármoles y calcoesquistos.

- **Maláguide:** Comprende materiales de edad Paleozoica a Triásica. La tectónica alpina propiamente dicha se desarrolló durante el Terciario y creó una estructura general alóctona y cabalgante sobre el complejo Alpujárride. Sólo aflora en nuestra provincia en una franja estrecha situada al sur de Sierra Arana. Los materiales más antiguos son pizarras, arenas y conglomerados, mientras que los del Trías presentan composición dolomítica dominante.

Figura 3.1. Mapa geológico y litológico de la provincia de Granada; con indicación de las Zonas Externas ((I-1) Zona prebética, (I-2) Zona subbética), Zonas Internas (Complejo Nevado filabride (II-1), Alpujárride (II-2) y Maláguide (II-3)) y Depresiones intramontañosas (III).

Figure 3.1. Geological and lithological map of the province of Granada; indicating External Zones ((I-1) Prebetic Zone, (I-2) Subbetic Zone), Internal Zones (Nevado filabride (II-1), Alpujarride (II-2) and Malaguide (II-3) Complexes) and intramountain Basins (III).



Una vez emergidas las Cordilleras Béticas, en el Mioceno medio quedaron un conjunto de áreas deprimidas en las que se depositaron materiales neógenos posteriores a la Orogenia Alpina. Entre las zonas externas e internas de la cordillera se configuraron las denominadas *Depresiones Intramontañas*, representadas en nuestra provincia por las depresiones de Granada, Guadix, Baza y Huéscar. La sedimentación en las mismas fue en principio marina (Tortonense), luego lacustre (Messiniense), para pasar finalmente a continental.

En este sector se encuentran los depósitos de la Depresión de Granada donde los materiales del Mioceno medio son todavía marinos (conglomerados, areniscas, limos, margas, etc.), que van pasando progresivamente a lacustres (calizas, conglomerados) y a continentales (arcillas, limos, arenas, conglomerados, etc.), destacando entre éstos los terrenos aluviales transportados y depositados por el río Genil, que atraviesa la depresión de Este a Oeste y que están en la base de los fértiles suelos de vega de la comarca. En otros lugares de la cuenca, las formaciones conservan una disposición tabular como ocurre, hacia el sur de la depresión con las calizas pontienses del área de Salar, los conglomerados pliocuaternarios de Moraleda de Zafayona o las calcarenitas de Alhama.

Hacia el este, sin embargo, el contacto con Sierra Nevada obliga a una disposición más quebrada de las formaciones postorogénicas que constituyen lomas elevadas acarcavadas y potentes conos de deyección a la salida de los valles serranos hacia la depresión, como son los casos de la formación de Pinos Genil o los conos de la Zubia.

Las depresiones de Guadix, Baza y Huéscar, se caracterizan por amplias extensiones de conglomerados y costras carbonatadas en los sectores en contacto con las alineaciones montañas. Hacia el interior de estas depresiones, se extiende una gran formación de conglomerados, arenas, lutitas y calizas: fluviales en el sector occidental y lacustres en el oriental. El fondo de estas áreas deprimidas está cubierto por los terrenos aluviales de los ríos que recorren estas comarcas.

Finalmente, cabe señalar los afloramientos de materiales neógenos del surco alpujarreño que separa Sierra Nevada de las sierras litorales de Lújar y La Contraviesa. Se trata de isleos de rocas mio-pliocenas (conglomerados, arenas, limos, arcillas) situadas en torno a Órgiva, Cádiar y Ugíjar. El resto de los materiales recientes lo forman los aluviones del río Guadalfeo, que atraviesa el área de un extremo a otro. Entre Sierra Nevada y las sierras de Almirajara y Las Guájaras se dibuja una otra zona deprimida constituida por la

fosa tectónica del Valle de Lecrín con una litología de margas, calizas, calizas arenosas, areniscas y conglomerados, así como materiales aluviales de los ríos Dúrcal e Ízbor.

A principios del Pleistoceno gran parte del territorio andaluz sufrió un levantamiento del que no estuvieron exentos los relieves de nuestra provincia. Como consecuencia del mismo hubo un encajamiento generalizado de la red hidrográfica junto al depósito en algunos sectores (Guadix, Baza) de importantes volúmenes de sedimentos, como ya se ha comentado. Desde entonces la geodinámica general de nuestra región pasó a estar sometida a un régimen compresivo como lo demuestran el desarrollo de numerosas fallas originado por una elevada actividad sísmica.

Por lo que se refiere a los minerales no energéticos, al margen de que estos se exploten o no y de su rentabilidad económica actual, existe un cierto potencial de recursos en relación con el hierro, el plomo, la fluorita o el estroncio. Históricamente, los metales han jugado el papel más relevante en la minería de Granada, destacando el hierro del Marquesado y las Alpujarras y el plomo de las sierras de Lújar y Quéntar. La relevancia que ha tenido la actividad extractiva contrasta, sin embargo, con su escasa repercusión en el desarrollo del sector industrial. Ello se relaciona con las dificultades de explotación en terrenos muy accidentados y, sobre todo, con el protagonismo del capital extranjero en las empresas mineras.

Frente a la decadencia actual de la minería metálica, las explotaciones de mineral de estroncio del Cerro de Montevives y de Escúzar convierten a Granada en un exportador de primer orden a escala mundial. No obstante, aquí se mantienen las constantes de dependencia exterior y escasa transformación, factores que comprometen el futuro de las explotaciones.

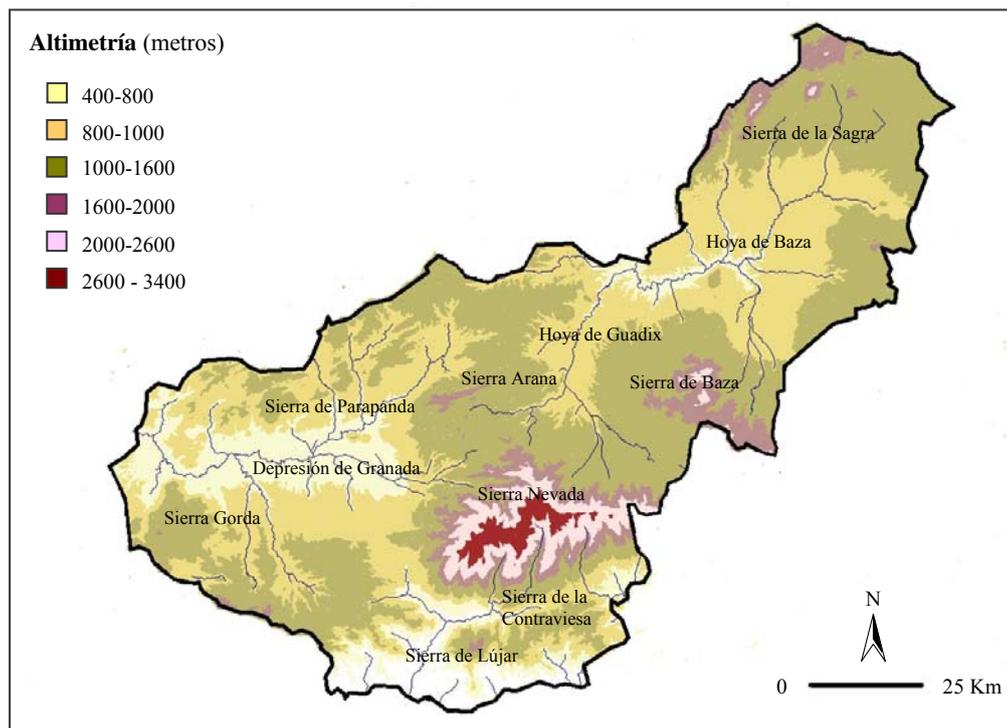
En el panorama de los recursos minerales destaca la riqueza en rocas industriales cuya explotación aumenta al ritmo del desarrollo económico y del crecimiento del sector de la construcción. Las reservas más destacadas son las calizas de Loja, el ágata de Íllora, los travertinos de Huéscar y las arenas dolomíticas del valle de Lecrín, si bien las canteras se difuminan por todo el espacio provincial sin prestar un carácter minero definido a ningún núcleo en particular. De este modo el número de canteras en explotación en la provincia superan con holgura el millar.

3.2. Relieve

La provincia de Granada se encuentra ubicada en el sector más eminente de las Cordilleras Béticas y, de ahí, que una de sus características físicas más sobresalientes sea una elevada altitud media y un claro predominio de los espacios de montaña. No obstante, la existencia de una serie de amplias depresiones intramontañosas que recorren la provincia desde el oeste al noreste, así como de una estrecha fachada litoral, determinan importantes contrastes topográficos. Por lo que se refiere a la **altimetría provincial** destaca el hecho de que ni tan siquiera un 4% del territorio está situado por debajo de los 400 m sobre el nivel del mar. Un 88% está incluido entre los 400 y los 1.600 m, siendo el tramo de los 800-1.200 el que ocupa por sí solo el 50% del territorio provincial. Por encima de 1.600 m sólo encontramos el 8% restante.

Figura 3.2. Mapa de altimetría de la provincia de Granada.

Figure 3.2. Altitude map of Granada province.



El relieve de la provincia de Granada es la expresión de su complejidad geológica, la variedad litológica y la sucesión de sistemas morfoclimáticos que la caracterizan. Se reconocen en la provincia cinco sistemas morfogenéticos que van desde los típicos de las zonas frías de la Tierra (modelado glaciar y periglaciar), hasta los que responden a los procesos propios de ámbitos litorales, pasando por los sistemas morfogenéticos de

dominios templados. Asimismo aparecen sistemas morfogénicos controlados por la litología, como ocurre con el modelado kárstico.

Concretamente, el relieve de la provincia se caracteriza por una serie de alineaciones montañosas y áreas deprimidas que de Norte a Sur se ordenan de la forma siguiente: sierras subbético-prebéticas, depresiones intramontañosas, sierras de la zona interna (penibética interior y litoral) y la costa. Los conjuntos serranos abarcan un mayor porcentaje superficial, reduciéndose las depresiones a una serie de pasillos intramontañosos de diversa amplitud, en tanto que el espacio propiamente litoral se limita a una abrupta franja (Sanz de Galdeano C., 1983).

Conjuntos serranos o sierras

Entre las sierras cabe diferenciar, en primera instancia, *las sierras subbéticas y prebéticas*, que constituyen un conjunto amplio de relieves alomados sobre materiales margosos entre los que sobresalen macizos abruptos de naturaleza calcárea. Entre éstos últimos cabe destacar Sierra Gorda en Loja y las de Parapanda, Campanario, Arana, Castril, La Sagra, Orce, etc. Estos relieves constituyen macizos cuyas vertientes y áreas de cumbres están sujetas a procesos de modelado kárstico tanto internos como externos. Por otra parte, los relieves prebéticos del Nordeste de la provincia presentan un modelado de tipo jurásico, en el que la erosión diferencial ha generado crestas delgadas separadas por depresiones.

Estos ámbitos, se encuentran enmarcados por relieves de media y baja altitud que se corresponden con los materiales de naturaleza margosa, caracterizados por un modelado de laderas suaves, y onduladas. El carácter blando de estas rocas permite que en este sector abunden depresiones amplias, así como pasillos longitudinales y transversales dispuestos entre las principales sierras. Tal es el caso de los pasillos de Loja y Moclín al Suroeste y Pozo Alcón al Nordeste.

El segundo gran conjunto montañoso de la provincia está constituido por las *sierras de las zonas internas (penibéticas)*. La base estructural de dichas alineaciones esta formada por un sistema complejo de unidades desplazadas, cuya disposición ha derivado en la configuración de dos unidades fisiográficas de disposición aproximadamente paralela: una interior y otra litoral. Las montañas de la *penibética interior* constituyen la unidad morfoestructural más eminente de la provincia y está formada por Sierra Nevada y Sierra de Baza.

En Sierra Nevada encontramos morfologías conformes con la estructura geológica, otras controladas por la litología y aquellas que se derivan, más directamente, de los diferentes sistemas morfodinámicos que han dominado a lo largo de su historia. En general, Sierra Nevada constituye una gran bóveda anticlinal de disposición E-O en donde los materiales más antiguos, fundamentalmente micasquistos y cuarcitas del Paleozoico, conforman el núcleo y contienen las mayores elevaciones (Mulhacén 3.481 m, Veleta 3.396 m, Cerro de los Machos 3.324 m, Alcazaba 3.293 m, etc.). Alrededor de este ámbito de alta montaña se disponen, a modo de orla, relieves más modestos de naturaleza calizo-dolomítica triásica que se extiende por el oeste y el sur de la sierra.

Por lo que se refiere a la sierra de Baza, la geomorfología está muy relacionada con las formaciones litológicas. El núcleo de la sierra constituye un tramo carbonatado en donde el relieve es, en general, acusado y está formado por montes aislados más o menos extensos y alineados entre sí, entre los que se encajan barrancos de cursos muy tortuosos. Las laderas se encuentran afectadas por bruscos cambios de pendiente, frecuentes desplomes, desprendimientos, etc. En algunas zonas aparecen dolinas, lapiaces y otras morfologías kársticas que se desarrollan con más entidad en el sector septentrional de la sierra.

La *penibética litoral* constituye la última unidad fisiográfica que se define por su carácter montañoso. Cierra la provincia por el Suroeste y por el Sur, dificultando tanto la influencia marítima como la comunicación entre la costa y el interior. Este conjunto montañoso está formado por una serie de sierras propiamente litorales como son Almjara, Lújar y Contraviesa, así como por otras prelitorales como la vertiente norte de la sierra de Tejeda y las sierras de Guájares y Cázulas. En estas últimas abundan las morfologías abruptas, que caracterizan a los materiales calizo-dolomíticos, en los que tienen lugar procesos más o menos avanzados de karstificación, abundando lapiaces, dolinas e incluso formas mayores como el polje de Zafarraya. El sector propiamente litoral está formado, en un amplio porcentaje, por lomas de esquistos y filitas. El carácter blando y fácilmente deleznable de estos materiales silíceos contribuye a una topografía de formas redondeadas en los interfluvios y de fuertes pendientes en los numerosos barrancos y ramblas que desembocan en el Mediterráneo. En el caso de sierra de Lújar, los esquistos aparecen coronados por un potente afloramiento calizo-dolomítico, que destaca en el conjunto por su mayor altitud.

Depresiones intramontañas

Entre las distintas alineaciones montañosas encontramos grandes y pequeñas áreas deprimidas constituyendo las primeras, las depresiones de Granada, Guadix, Baza y Huéscar y, las segundas, aquellas que separan la alineación costera de la interior, surco alpujarreño y valle de Lecrín.

La depresión de Granada constituye una amplia cuenca de sedimentación postorogénica en la que dominan las llanuras, si bien las formas alomadas ocupan mayoritariamente los bordes de la depresión enlazando con los relieves circundantes. El fondo de la depresión alberga a la Vega de Granada, gran llanura aluvial remodelada por el río Genil y sus afluentes donde sobresalen diversos niveles de terrazas. Más allá del dominio de las morfologías propiamente fluviales, las arcillas, limos rojos y conglomerados del entorno de la vega, presentan un modelado de llanuras y lomas afectadas por procesos morfogenéticos denudativos que en muchas ocasiones han tallado extensos glacis de erosión y glacis mixtos.

Las altiplanicies del Nordeste se caracterizan porque el reciente encajamiento de la red fluvial ha generado una secuencia geomorfológica particular, desde el contacto con la montaña hasta el fondo de los ríos que las atraviesan. En primer lugar, grandes abanicos aluviales y conos de deyección enlazan las vertientes montañosas con las superficies culminantes del antiguo relleno de las depresiones. Estas superficies de suave inclinación constituyen coberteras detríticas y glacis. A continuación encontramos el talud de encajamiento de la red fluvial, cuya morfología responde a un proceso generalizado de arroyada concentrada que ha formado un original paisaje de malas tierras o badlands. Este modelado ha sido posible por la naturaleza deleznable de los materiales, la aridez del clima, las fuertes pendientes creadas y la ausencia de cubierta vegetal. En la zona más interna de las depresiones, los ríos han generado llanos aluviales (vegas de Guadix, Baza, Huéscar) y diversos niveles de terrazas.

Costa

El panorama de la geomorfología provincial se completa con la franja litoral, cuyo aspecto más sobresaliente es su carácter de costa alta escarpada. Dada la proximidad de los relieves montañosos al mar, las formas litorales más frecuentes son los acantilados labrados alternativamente en los micasquitos y en las calizo-dolomías. Entre los espacios acantilados se han modelado pequeñas calas, mientras que las playas más

extensas se sitúan en relación con la desembocadura de ríos y ramblas. Este es el caso de las playas que se han formado en el frente de los deltas de los ríos Guadalfeo y Verde. Algo similar ocurre con las pequeñas flechas de las ramblas de Albuñol, Gualchos y Huarea.

3.3. Clima

La característica más señalada de clima granadino es la diversidad. La variedad morfológica y orográfica explica, en parte, tal diversidad. Pero, además, hay que tener en cuenta la situación de la provincia de Granada respecto a los grandes centros de acción atmosférica, así como su emplazamiento inmediato al Mediterráneo aunque en parte tras la barrera de Sierra Nevada y relieves asociados. Todo ello, y dentro de esa complejidad, hace de Granada un ejemplo típico de clima mediterráneo, aunque en su variedad continental en las comarcas interiores.

Diversidad climática

Más allá de la clasificación de los climas granadinos entre los templado mediterráneos, de gran bondad térmica y marcada sequía estival, en la provincia se pueden observar una importante diversidad de situaciones. La variedad climática del espacio provincial tiene que ver, sobre todo, con el fuerte contraste altitudinal que se establece entre la costa y las cumbres de Sierra Nevada, así como con la disposición de los grandes relieves ([Bosque Maurel, J. 1957](#)).

La estructura orográfica compartimenta el espacio, generando zonas alternativamente expuestas o abrigadas. Esta situación de exposición o abrigo afecta tanto a la influencia de los vientos húmedos del Oeste, como a los vientos fríos del Norte, a las masas cálidas del Mediterráneo o a la radiación solar. La casuística local se manifiesta en los marcados contrastes que los elementos del clima ofrecen en el territorio. Así, por ejemplo, las precipitaciones anuales pueden llegar a descender por debajo de los 300 mm en algunas zonas, pero también superar los 1.000 mm en otras, y las temperaturas medias anuales se mueven entre los 18° C de la costa y los 3,3° C medidos a 2.500 metros de altitud.

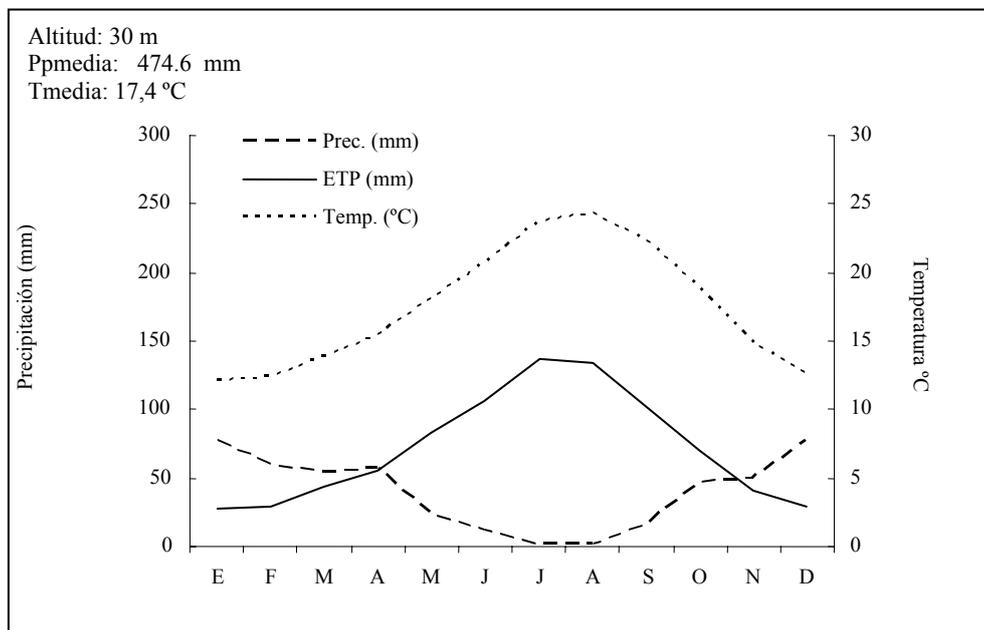
Estas diferencias termopluviométricas permiten una división climática del territorio en una serie de dominios que se ven afectados, en mayor o menor medida, por la continentalidad, la influencia marítima o la altitud. El tipo climático más suave es el

mediterráneo subtropical que afecta a la franja costera, penetrando hacia el interior por el valle del Guadalfeo y parte del valle de Lecrín. Se trata, en realidad, de la porción más oriental de la Costa del Sol andaluza. La templanza de este clima se relaciona con la proximidad del mar, que con su acción termorreguladora propicia una escasa amplitud térmica (13° C). Por otra parte, el macizo de Sierra Nevada ejerce una eficaz protección frente a los vientos fríos del Norte y el emplazamiento de estas vertientes litorales en las laderas meridionales de las sierras Tejeda, Almijara, Lújar y Contraviesa, las convierte en una gran solana. Por todo ello dominan las temperaturas elevadas, siendo el invierno de esta zona el más cálido de la España peninsular, de modo que la temperatura media anual en Almuñecar es de 17,4° C y la media de las mínimas de enero es de 8,1° C. De ahí que la zona presente una falta absoluta de nieves y heladas. Por su parte, el verano es muy caluroso y pueden llegar a superarse los 25° C de media en agosto.

En el litoral granadino coinciden además unos volúmenes pluviométricos muy escasos (475 mm en Almuñecar) que descienden paulatinamente hacia el este. El régimen pluviométrico muestra un máximo a final de otoño-invierno y un segundo máximo en primavera. Por lo demás, las lluvias, caracterizadas por una acusada torrencialidad, se registran en un escaso número de días (60), lo que implica un elevado promedio de horas de sol que se estima entre 2.800 y 3.000 al año. Dentro de la escasez general de precipitaciones el gradiente de disminución, que presentan de Oeste a Este, implica que el límite oriental de la costa granadina acusa ya una degradación semiárida que la aproxima a la variante marítima subdesértica del litoral almeriense.

Figura 3.3. Ficha climática correspondiente a la estación meteorológica de Almuñecar.

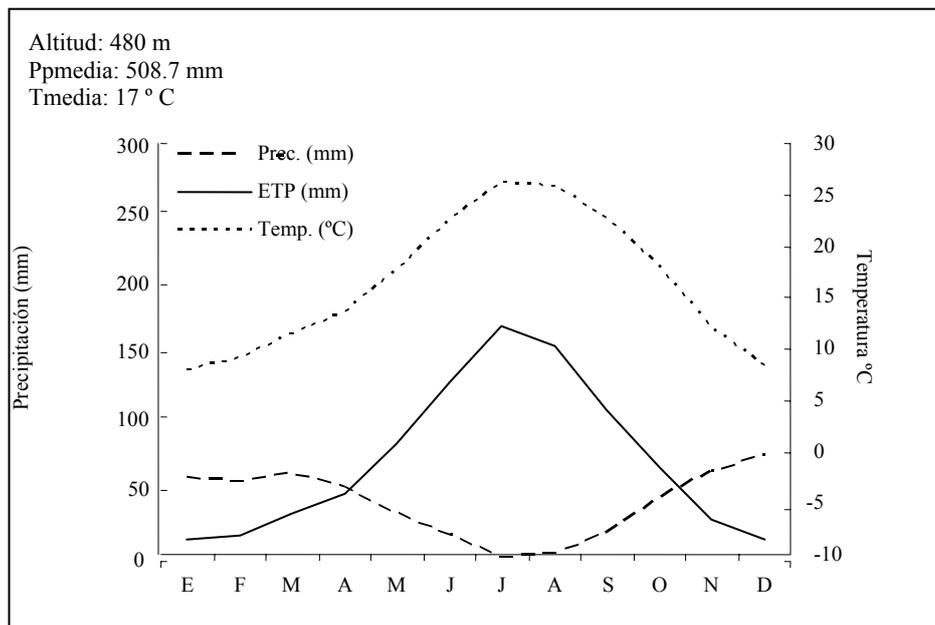
Figure 3.3. Climate graph of the weather station based in Almuñecar.



El segundo tipo climático es el *mediterráneo templado de matiz continental*, que ocupa la porción occidental de la provincia. Aquí la influencia marítima se difumina, de modo que se acusan fuertes amplitudes térmicas anuales (17,2° C en Loja y 18° C en Granada). No obstante, se puede hablar de semicontinentalidad en tanto que la región se encuentra relativamente abierta a los vientos del Atlántico, responsables de unos volúmenes pluviométricos que permiten clasificar a las sierras subbéticas como subhúmedas y a la depresión granadina como seca. El verano es caluroso y seco con un elevado número de días despejados. El invierno es largo y frío, ya que, al quedar sometida la zona a la influencia de los vientos fríos del Norte, las temperaturas de enero se sitúan en torno a los 7° C y las mínimas caen por debajo de los 0° C (-2,6° C en Granada). Las precipitaciones oscilan entre los 450 y los 600 mm y se recogen a finales de otoño-invierno y en primavera. Los días de lluvia oscilan entre los 60 y 80 al año y los índices de insolación superan las 2.800 horas anuales.

Figura 3.4. Ficha climática correspondiente al municipio de Loja.

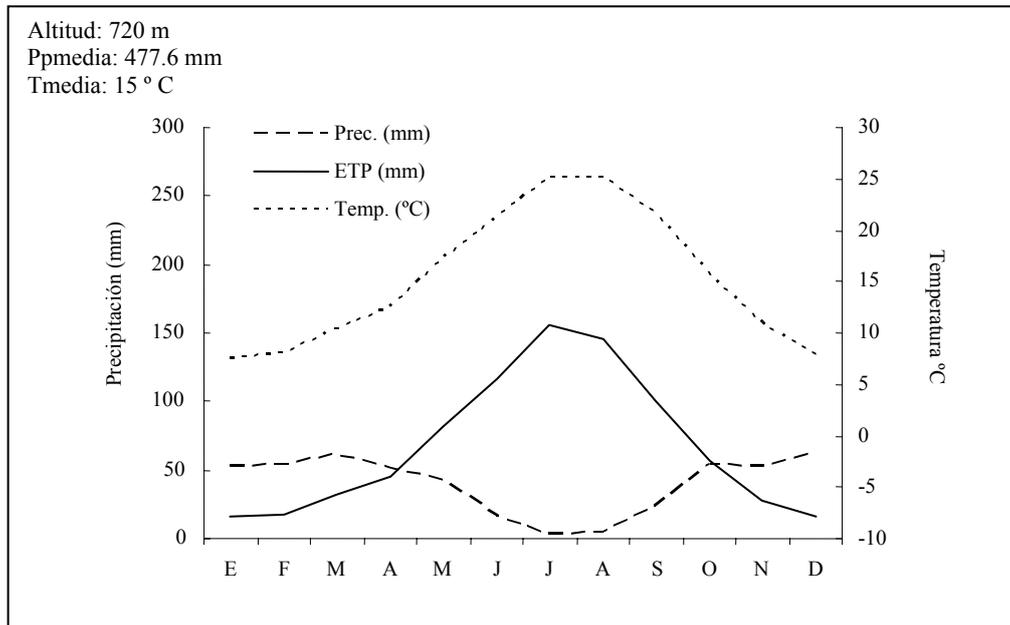
Figure 3.4. Climate graph of the weather station based in Loja.



Fuente: Instituto Nacional de Meteorología

Figura 3.5. Ficha climática de la provincia de Granada.

Figure 3.5. Climate graph of Granada province.

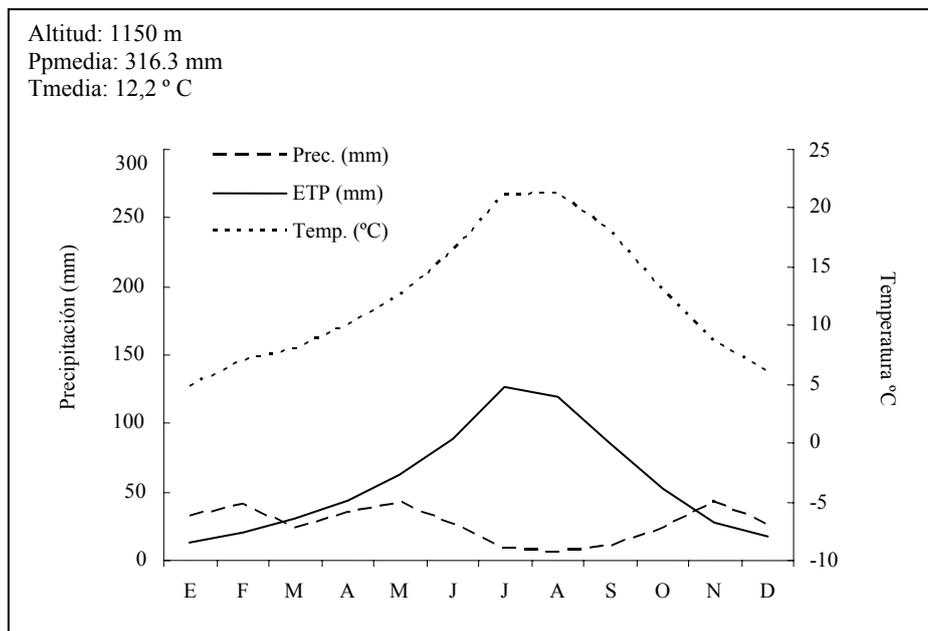


Fuente: Instituto Nacional de Meteorología

La porción oriental de la cadena subbética y las depresiones intramontañosas constituyen una amplia región definida por un tipo de *clima mediterráneo continental*, más extremo que el definido anteriormente por estar más alejada de la influencia atlántica, igualmente abrigada por las Zonas Internas respecto al Mediterráneo y más abierta a las masas frías del Norte. A ello se suma una elevada altitud media que contribuye a configurar un invierno particularmente riguroso. En Guadix, la media de enero se sitúa por debajo de los 6° C, y en Baza de los 3,9°, siendo muy frecuentes las heladas entre noviembre y marzo ya que pueden producirse de 30 a 90 días al año. El verano es cálido pudiéndose alcanzar los 25° C en julio, de modo que la amplitud térmica anual se sitúa en los 21° C.

Figura 3.6. Ficha climática correspondiente a Alquife, Minas del Marquesado.

Figure 3.6. Climate graph of the weather station based in Alquife, Marquesado Mines.



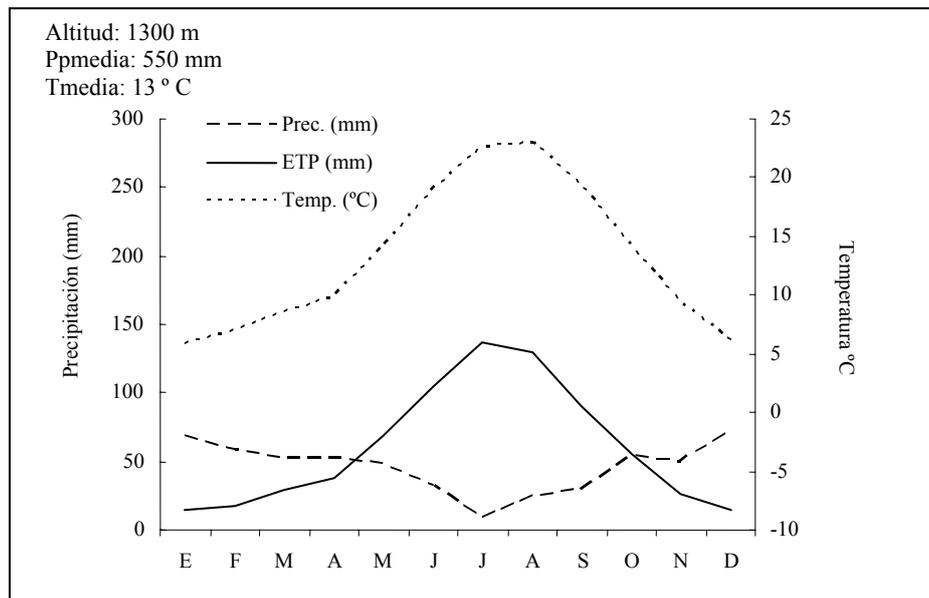
Fuente: Instituto Nacional de Meteorología

Por otra parte, las precipitaciones descienden considerablemente en las tierras altas de Guadix, Baza y Huéscar, con volúmenes medios de 299 mm en Guadix o 382 mm en Baza. Las altiplanicies del Nordeste tienen, pues, caracteres comunes con el Sudeste español y, en particular, con Murcia y Almería. El reparto de la lluvia es semejante al de la depresión granadina, si bien aquí se acentúa aún más la importancia de las lluvias de primavera y los registros del verano son ligeramente superiores en virtud de las tormentas convectivas que se producen en julio y agosto.

Por último, cabría señalar una *variedad climática de montaña* que afectaría básicamente a las cumbres de las Sierras Gorda, Tejeda y Almirajara, al macizo de Sierra Nevada y Arana, a la sierra de Baza y al conjunto de las sierras de Castril, La Sagra y Guillimona. En estas sierras los veranos son cortos y las temperaturas resultan moderadas. Por el contrario, los inviernos se alargan (desde octubre a abril en el caso de Sierra Nevada) y se muestran muy rigurosos.

Figura 3.7. Ficha climática correspondiente a la Sierra de Castril.

Figure 3.7. Climate graph of the weather station based in Sierra de Castril.



Fuente: Instituto Nacional de Meteorología

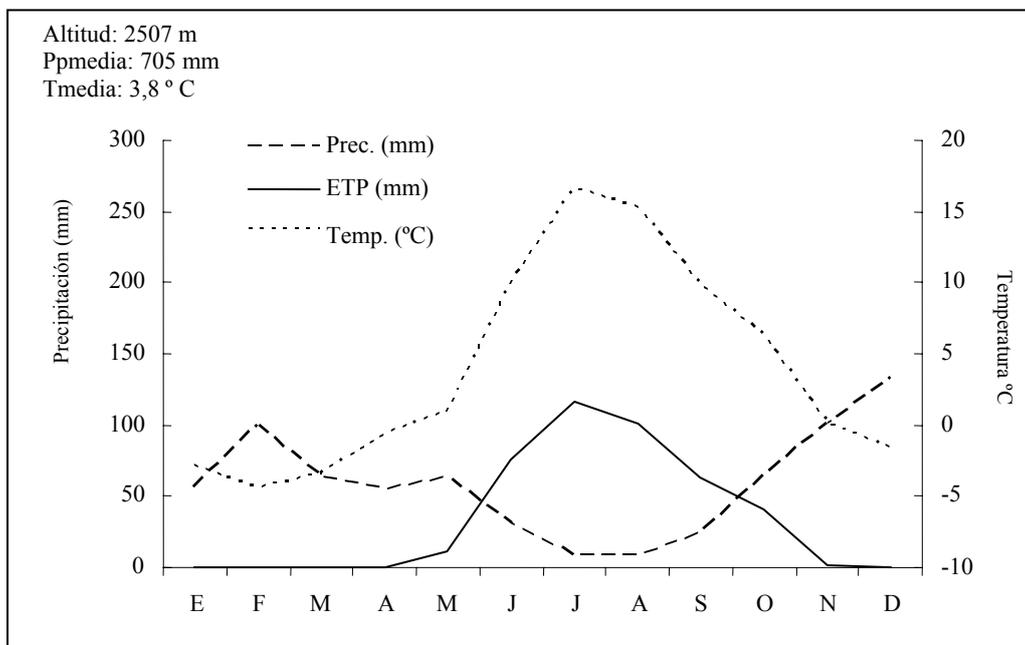
Las montañas se comportan, además, como islas húmedas, ya que las precipitaciones pueden superar los 700 mm e incluso los 1.000 mm en Sierra Nevada, Sierra Gorda y en La Sagra. Por lo demás, los espacios serranos componen un mosaico climático muy complicado, dado que al escalonamiento altitudinal se superpone la disimetría de solanas y umbrías, así como el juego de vertientes abiertas o no a los flujos atlánticos. Dentro de esta diversidad es importante destacar el hecho de que en el marco de las sierras granadinas se reconocen tanto tipos climáticos de media como de alta montaña, puesto que las cumbres de Sierra Gorda, Tejeda, Arana, Baza, Castril, La Sagra y en mayor medida de Sierra Nevada, presentan un clima oro-mediterráneo e, incluso, crioro-mediterráneo en el caso nevadense. La distribución altitudinal de los pisos bioclimáticos difiere además entre exposiciones solanas y umbrías, de forma que los límites entre pisos pueden situarse más de 300 m por encima en las exposiciones más iluminadas. En cualquier caso, el frío limita aquí fuertemente el desarrollo vegetal, y activa toda una serie de procesos ligados al hielo-deshielo que afectan al modelado de las vertientes y a la evolución de los suelos.

Por otra parte, las precipitaciones permiten hablar en las sierras de ombroclimas húmedos, siendo además la nieve un fenómeno habitual. Particularmente las vertientes

occidentales de las Sierras Nevada, Tejeda, Gorda, Parapanda, Arana, Baza, Castril y La Sagra se benefician de mayores registros pluviométricos, pues se sitúan a barlovento de los flujos húmedos.

Figura 3.8. Ficha climática correspondiente a Sierra Nevada.

Figure 3.8. Climate graph of the weather station based in Sierra Nevada.



Fuente: Instituto Nacional de Meteorología

Las precipitaciones y su distribución

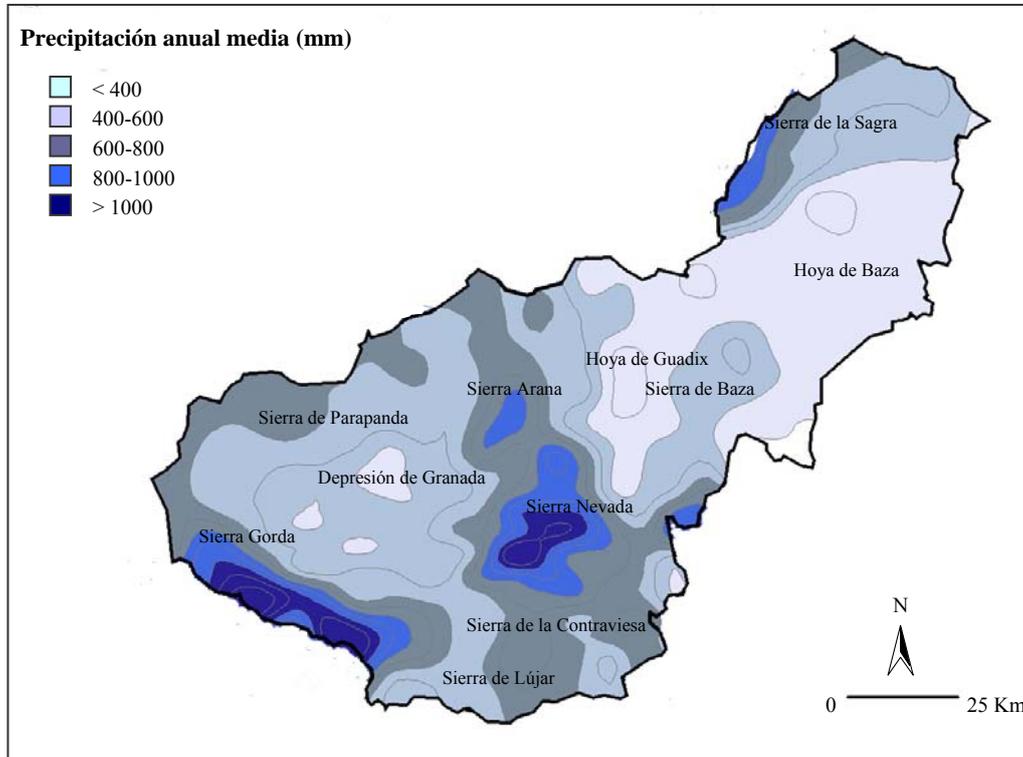
El clima granadino viene determinado y caracterizado por sus elementos climáticos, entre los que tienen especial significación las precipitaciones. El mapa de isoyetas muestra la distribución de la precipitación anual y permite establecer la existencia de dominios pluviométricos muy diferentes:

- El dominio más lluvioso (800 a 1.000 mm) se corresponde con las cumbres de las sierras más elevadas y mejor expuestas: sierra de la Sagra, Sierra Gorda de Loja, Sierra de Aljara y Sierra Nevada en su porción occidental.
- Un segundo dominio se configura cuando el relieve no es tan elevado o la orientación de las alineaciones montañosas no resulta tan proclive a la obstaculización de las perturbaciones. El volumen de lluvia sigue siendo importante, pero se sitúa entre los 600 y los 800 mm de precipitación. Las áreas afectadas corresponden a las laderas medias de los macizos montañosos antes mencionados, así como a las sierras de Lújar, Contraviesa

y Arana y a la comarca de Los Montes, que incluye a las sierras subbéticas de menor altura.

Figura 3.9. Precipitaciones medias anuales en la provincia de Granada.

Figure 3.9. Mean annual precipitation in the province of Granada.



– En el tercer dominio se encuadran la depresión granadina, la costa y buena parte de las sierras litorales, así como la sierra de Baza que, pese a su altitud, se ve afectada negativamente por el efecto de sombra pluviométrica que proyecta sobre ella Sierra Nevada. Las precipitaciones se mueven aquí entre los 400 y los 600 mm, ya que el relieve no contribuye en general a potenciar la acción de las perturbaciones frontales.

– Con lluvias inferiores a los 400 mm encontramos a las comarcas que integran la depresión intramontañosa de Guadix-Baza-Huércar. Se trata de una amplia zona de ombroclima semiárido, cuyos registros pueden descender por debajo de los 300 mm en las hoyas de Baza y Guadix, participando, por tanto, de los rasgos de aridez propios del Sureste ibérico. Varios son los factores que hacen a las altiplanicies orientales el ámbito más seco de la provincia, la lejanía al mar, el aislamiento que le proporcionan las montañas limítrofes y el gradiente Oeste-Este de la influencia atlántica.

Si nos referimos ahora al reparto de las precipitaciones a lo largo del año, vemos cómo los regímenes de precipitación de las distintas localidades presentan rasgos comunes y también comportamientos singulares. Lo más significativo es la sequía estival que afecta por igual a toda la provincia, incluyendo a los enclaves serranos más lluviosos. Las precipitaciones del verano alcanzan un escaso 7% del total anual como término medio. Los casos extremos los encontraríamos, por un lado, en la costa, donde la participación de las lluvias estivales se mueve en torno al 3%, y, por otro, en las comarcas del Noreste con cifras situadas en torno al 11%.

Otra nota dominante para el conjunto de la provincia es el carácter húmedo de los inviernos, en tanto que los meses de diciembre y enero forman parte del trimestre más lluvioso del año en la gran mayoría de las comarcas granadinas. La secuencia de los tres meses consecutivos con mayor volumen de precipitaciones permite hacer al menos dos consideraciones generales. En primer lugar, la secuencia más común es la de noviembre-diciembre-enero que afecta sobre todo al occidente y sur de la provincia. En este caso, a las lluvias de invierno se une el papel relevante de las de otoño, que en la vertiente mediterránea se relaciona con mecanismos mediterráneos tales como las gotas frías de gran capacidad pluviométrica. En segundo término, destaca la importancia de la primavera en la composición del trimestre más lluvioso en el centro y este provincial, resultado de las perturbaciones del frente polar y de la aparición de mecanismos convectivos y de inestabilidad, favorecidos por el fuerte calentamiento del suelo. Así, en la ciudad de Granada, la secuencia de los tres meses más húmedos sería, febrero-marzo-abril; en Guadix, marzo-abril-mayo; y en Baza, enero-febrero-marzo.

3.4. Vegetación

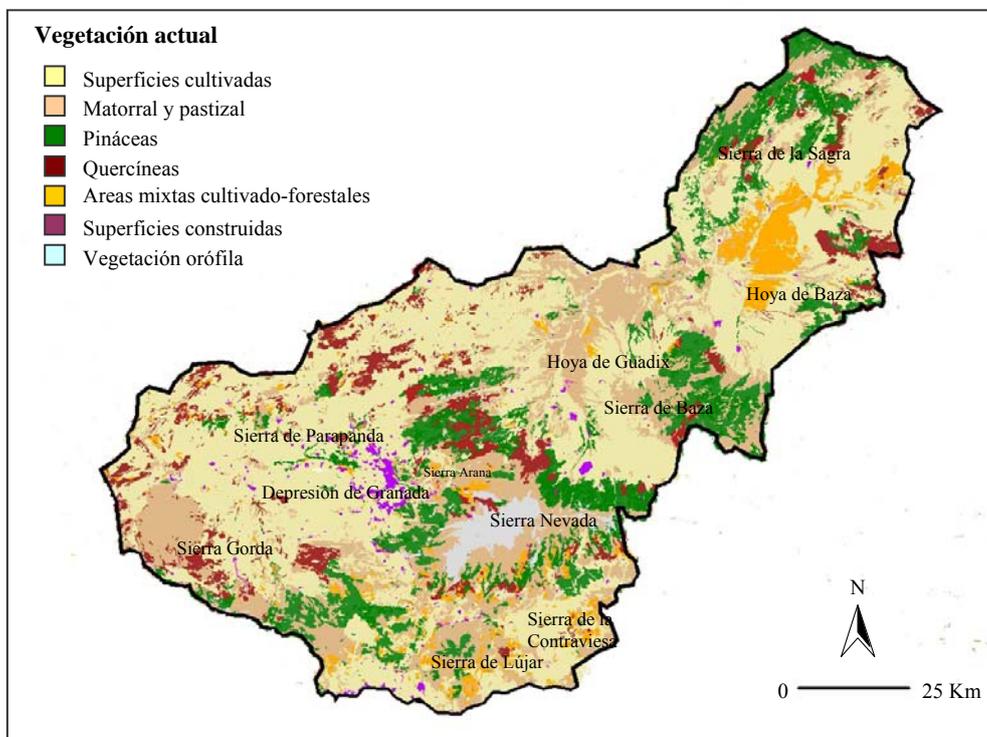
La influencia del suelo y el clima en la vegetación es considerable, aunque no lo es menos la permanente presencia humana. Al formar parte de la España seca, el paisaje vegetal granadino se caracteriza por el predominio de las formaciones esclerófilas tanto arbustivas como arbóreas. Únicamente, la altitud junto a la proximidad al Mediterráneo, introducen cambios esenciales que implican la aparición de paisajes que son excepcionales en Andalucía. Por último, la acción antrópica destruyendo la vegetación espontánea y ocasionando o acelerando su degradación, pero también introduciendo

especies y formaciones nuevas, implica matices más o menos locales, pero muy dignos de consideración.

Quizás el hecho más llamativo del mapa de las grandes formaciones vegetales actuales en la provincia de Granada, es la amplitud del efecto desencadenado por la acción humana en el paisaje. La intensidad de la transformación inducida por el hombre en la vegetación primigenia se manifiesta en la gran extensión de los terrenos agrícolas, en la sustitución de la clímax arbóreo por comunidades seriales de matorral y pastizal o en la aparición de formaciones arbóreas no autóctonas constituidas de forma mayoritaria por coníferas, siendo así que los bosques climácicos presentan hoy una escasísima representación en la provincia. Se observa, además, que los espacios ocupados por la vegetación natural son aquellos en los que las características del sustrato, lo extremado del clima o las dificultades de acceso, no han permitido una influencia humana tan intensa. De ahí que, en general, las montañas constituyan reservas para el desarrollo de diversos paisajes vegetales, en tanto que se trata de espacios que imponen fuertes limitaciones a la ocupación humana.

Figura 3.10. Mapa de vegetación actual en la provincia de Granada.

Figure 3.10. Current vegetation map of the province of Granada.



La provincia de Granada está integrada en la región biogeográfica “mediterránea” (subregión “mediterránea occidental”) distribuyéndose muy desigualmente en las provincias “béticas” y “murciano-almeriense”. El escaso espacio ocupado por esta última provincia, una estrecha franja litoral entre la Rábida y Calahonda, convierten a la provincia “bética” en la base del desarrollo de la vegetación granadina. En ella, aparte del sector “nevadense”, el “alpujarro-gadoreense” (coincidente con Sierra Nevada), y el “subbético” (comarcas de Los Montes y Loja), dominan los sectores “guadiciano-bacense”, correspondiente en líneas generales a las Altiplanicies y las Hoyas de Guadix, Baza y Huéscar, y el “malacitano-almijareense”, que se extiende sobre la depresión de Granada, la zona de Alhama y toda el área costera entre Motril y Almuñecar. Estos espacios, favorecidos por el relieve, muestran una diferenciación altitudinal en cinco pisos básicos: termomediterráneo, mesomediterráneo, supramediterráneo, oromediterráneo y crioromediterráneo (Rivas Martínez, S., 1987).

La formación vegetal más extendida por toda la provincia es la típicamente mediterránea constituida por asociaciones de especies esclerófilas y perennifolias, verdes todo el año gracias a sus pequeñas hojas duras y coriáceas, las más adecuadas para evitar la transpiración y poder resistir los largos períodos estivales de sequía e intensa evaporación (Valle, 2003). Se trata además de una vegetación predominantemente leñosa, de tallo cubierto de una espesa y resistente corteza lignítica y apoyada en un sistema radicular ampliamente ramificado y con un radio de acción considerable que, a menudo, rebasa en amplitud a la parte aérea de la planta, consiguiendo así una mayor intensidad en el aprovechamiento de las aguas subterráneas. Tales características relacionan en especial esta formación principal con el piso “mesomediterráneo” que se extiende entre un límite inferior de 600-800 metros y otro superior de 1300-1600 metros.

Quercíneas

Originariamente, el paisaje vegetal estaba dominado por asociaciones arborescentes diversas, pero con un claro predominio de los “quercetum” y, en especial, de la encina (*Quercus rotundifolia*) y el alcornoque (*Quercus súber*), aunque este último por sus específicas exigencias en suelo y clima, aparecía limitado a determinadas comarcas. Los encinares debieron constituir la vegetación ampliamente dominante de la provincia, ya que, por su gran plasticidad ecológica, pueden adaptarse a los distintos tipos de suelos y a las diferentes variedades termoclimáticas de los ámbitos altitudinalmente bajos y medios granadinos.

De este modo, la encina puede aparecer en todo el territorio provincial desde los 200 a los 1.800 m, llegando a los 2.000 m en Sierra Nevada y en las sierras costeras de Lújar y Tejada. Pero estos bosques han sido secularmente roturados para obtener campos de cultivo, madera, leña o pastos. A veces, la ocupación agraria ha sido tan intensa que se han reducido las superficies forestales en beneficio de cultivos claramente marginales. Además, los encinares se han visto mermados por los incendios y por unas reforestaciones que han marginado de forma sistemática a las especies autóctonas en favor de las coníferas. En la actualidad, los encinares constituyen masas reducidas y más o menos compactas que se reparten por el conjunto del ámbito provincial. En la mayor parte de los casos se trata de bosquetes o pequeños rodales situados en las laderas medias de las montañas e, incluso, de formaciones de monte bajo con algunas encinas de porte arbóreo. A veces, en las umbrías y barrancadas de las sierras calizas de La Sagra, Tejada-Almijara o Baza, las encinas conviven o dejan paso al quejigal-aceral.

Entre las quercíneas, también los robles melojos constituyen pequeños bosques con un grado de conservación aceptable. En Sierra Nevada varios melojares “adehesados”, tales como el de San Jerónimo, San Juan, Camarate, Calvario y los alpujarreños de Lanjarón, Cañar, Poqueira y Trevélez, ocupan los suelos más profundos de los barrancos y de las laderas especialmente húmedas y, en sierra Arana, encontramos el pequeño bosquete en recuperación de Fuente Fría. Por su parte, los alcornoques tienen una representación mucho menor, ya que se limitan a los de Haza del Lino, sobre las “lastras” silíceas de la solana de la Sierra de la Contraviesa (entre los 800 y los 1300 metros se presenta este importante alcornocal, el de mayor altitud de España y de Europa y uno de los más meridionales de Europa; [Camacho Olmedo, 1995](#)); los de la Alcaicería en Alhama de Granada y los de sierra de Lújar. En su conjunto, las formaciones de quercíneas apenas suponen el 8% de la superficie provincial y no más del 16,3% del espacio ocupado por la vegetación natural.

Pináceas

Los diferentes tipos de pinos han sido muy favorecidos por la acción del hombre, tanto por su interés maderero como ambiental. Las coníferas se han utilizado ampliamente para reforestar las laderas con objeto de prevenir los efectos catastróficos de las avenidas torrenciales –es el caso del valle alpujarreño del río Lanjarón– y evitar los procesos de erosión del suelo y aterramiento de los pantanos. El ejemplo más emblemático de este tipo de política hidrológico-forestal es el de la cuenca vertiente del Guadiana Menor.

Desde el litoral hasta los 1.000 m, aproximadamente, la especie más abundante es el pino carrasco (*Pinus halepensis*). En posiciones más elevadas, y hasta los 1.800 m, aparecen importantes extensiones de pinares de *Pinus halepensis* y *Pinus pinaster*, así como de pino silvestre en su variedad “*nevadensis*” muy extendido en Sierra Nevada. Sólo algunos rodales de pino silvestre (*Pinus nigra*) proceden todavía de la conservación de los bosques ancestrales, si bien se reducen al sector del Trevenque y Collado de Matas Verdes y a las cumbres de la sierra de Baza. Los pinares ocupan hoy el 18% de la superficie provincial y, lo que es más significativo, el 36,6% del conjunto de la vegetación natural.

Matorral y pastizal

Si consideramos en su conjunto a todas las formaciones de matorral y pastizal, incluyendo las que constituyen la vegetación orófila de las cumbres más elevadas, su porcentaje asciende al 21,8% de la superficie provincial y al 46,1% de la vegetación natural. En su gran mayoría estas formaciones son el resultado de la fuerte degradación que han sufrido las comunidades climácicas por efecto de la intervención humana. El monte bajo arbustivo, el matorral y el pastizal corresponden a diversas comunidades subseriales que representan diferentes estadios de degradación o recuperación de la climax potencial, por lo que podemos encontrar chaparrales constituidos por vegetación arbustiva de escasa talla y gran diseminación, retamares con retama común, aulagas o hiniestas, tomillares con lavandas, salvias y romero o formaciones esteparias de esparto características de las zonas más áridas de Guadix o Baza.

Sólo en las cumbres más elevadas de las sierras las comunidades de matorral y pastizal constituyen la vegetación climax, dadas las condiciones ambientales extremas de estos emplazamientos se trata de piornales, tomillares de altura y borreguiles que, en su mayoría, mantienen un buen nivel de conservación.

Vegetación riparia

Las comunidades ribereñas de olmedas, saucedas o alamedas presentan un grado de transformación desigual según se trate de los cursos altos de los ríos o de aquellos en los que los márgenes aluviales se hacen más extensos. En las cabeceras de las principales cuencas, podemos encontrar todavía múltiples tramos que conservan su estructura original. En otros tramos las comunidades han sido alteradas por contacto y “contaminación” con áreas cultivadas, de modo que se observa una disminución de las

especies ribereñas arbustivas y una mayor densidad de la masa arbórea por plantación de especies originarias o cultivadas como el castaño. En las vegas aluviales es frecuente la eliminación casi total de la formación original y la plantación de álamos blancos o de chopos. Estos últimos invaden buena parte de las vegas de Granada y Guadix.

Áreas cultivadas y otros

Si consideramos las superficies cultivadas y mixtas (cultivadas-forestales), éstas ocupan la mitad del espacio provincial. Los cultivos se sitúan en su gran mayoría sobre los terrenos coincidentes con los pisos termo-, meso- y supramediterráneo y, especialmente, con el dominio del área potencial de las diferentes series del encinar. La práctica totalidad de los espacios llanos y alomados de las depresiones y pasillos intramontañosos constituyen terrenos agrícolas, pero también muchas de las laderas medias de sustrato silíceo, como ocurre en las comarcas alpujarreñas o en la sierra de la Contraviesa. Por su parte, en la zona más árida de las depresiones del Noreste aparecen extensos secanos en los altiplanos de Guadix y Baza, mientras que en los terrenos erosivos generados por el encajamiento del Guadiana Menor, las formaciones esteparias son dominantes y sólo en las proximidades de los cauces aparecen cultivos en regadío.

Las superficies sustraídas por completo al desarrollo vegetal corresponden mayoritariamente a los espacios urbanizados cuya representación más notable coincide con el área metropolitana de la capital granadina. La expansión de las superficies edificadas y de la red de infraestructuras se hace a costa del espacio agrario de la vega, donde aún persisten algunos elementos vegetales de carácter espontáneo al borde de los caminos, en las lindes de los campos y en el borde de las acequias.

Vegetación potencial

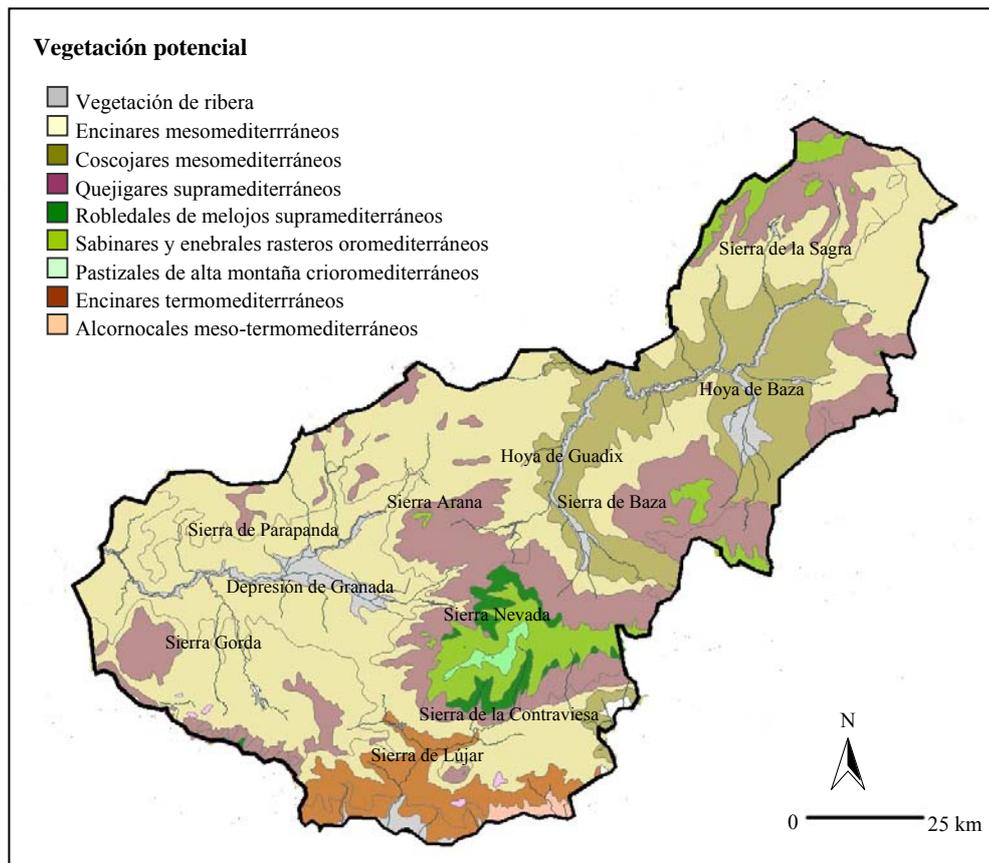
La combinación de las formas del relieve, de la naturaleza de las rocas y del clima determina el potencial ecológico del medio natural granadino y, por tanto, las posibilidades que se ofrecen a la explotación biológica del terreno. En concreto, el desarrollo de las comunidades vegetales aparece asociado a la existencia de bioclimas altitudinalmente diferenciados, en cada uno de los cuales reinan unas condiciones térmicas diferentes. Cada piso bioclimático incluye diferentes tipos de ombroclima (de “ombros” = lluvia), a la vez que litologías diversas, alternativamente silíceas o calizas, propiciándose de este modo un importante grado de diversificación vegetal. El gran salto altitudinal que supone en la provincia de Granada, el paso desde la costa hasta las

mayores altitudes peninsulares significa la sucesión, en un espacio corto, de los cinco dominios bioclimáticos definidos para la España mediterránea.

Bioclima termomediterráneo. Este dominio, circunscrito en lo fundamental a la costa, se caracteriza por una temperatura media anual de 17° C y unas mínimas medias del mes más frío que superan los 5° C. Las heladas prácticamente no existen y las precipitaciones oscilan entre los 350 y los 600 mm. Se extiende desde el litoral hasta los 1.000 m en Almirajara o Lújar y constituye el área potencial del encinar basófilo (*Quercus rotundifolia*), con acebuches (*Olea europaea*), palmitos (*Chamaerops humilis*) y algarrobos (*Ceratonia siliqua*), si bien la vegetación espontánea actual presenta un claro dominio del matorral. Se trata de formaciones arbustivas termófilas que incluyen al palmito, la carrasca, la coscoja (*Quercus coccifera*), la esparraguera (*Asparagus albul*), la retama (*Genista clavata*) o la adelfa (*Nerium oleander*) ligada a los suelos más húmedos de los ríos y ramblas.

Figura 3.11. Mapa de vegetación potencial en la provincia de Granada.

Figure 3.11. Map of potential vegetation for the province of Granada.



A partir del cabo Sacratif el ombroclima es semiárido y aparece una formación más aclarada con presencia del arto (*Maytenus senegalensis*), el lentisco (*Pistacia lentiscus*) o el espino negro (*Ramnus lycioides*). Los árboles se limitan a los pinos de alepo (*Pinus halepensis*) y a individuos aislados de algarrobo silvestre (*Ceratonia silicua*) o chaparros, donde las condiciones ambientales son más favorables, si bien es más frecuente la aparición de ámbitos más degradados con desarrollo de formaciones esteparias de tomillar.

Bioclima mesomediterráneo. En este dominio la temperatura media anual oscila entre los 13° y los 17° y la media de las mínimas del mes más frío entre 8° y 14° C. Las heladas pueden producirse entre noviembre y finales de abril y el ombroclima va desde el seco al subhúmedo. El piso mesomediterráneo es el que alcanza una mayor extensión superficial en el conjunto de la provincia, ya que afecta a las depresiones intrabéticas de Granada-Guadix-Baza-Huéscar y a las laderas bajas de las sierras. Entre los 600 y los 1.600 m se encuentra el área potencial del encinar calizo y acidófilo, así como el del alcornoque (*Quercus suber*), que se ve limitado a determinadas comarcas. El encinar en estado óptimo constituye un bosque denso, casi monoespecífico, acompañado por arbustos de sotobosque, lianas y herbáceas como la peonía (*Paeonia broteroi*), si bien, en posiciones más húmedas predomina el quejigo (*Quercus faginea*). En la actualidad el ámbito potencial de estos bosques se corresponde con las mejores tierras de cultivo, la vegetación espontánea ocupa las tierras marginales y la superficie de estos bosques esclerófilos apenas supone el 10% de la superficie arbolada. Las encinas forman bosquetes abiertos –como los de la sierra de Alhama o de Pera– o subsisten como individuos aislados, en tanto que el alcornoque presenta algunas masas compactas en Tejeda-Almijara y en la sierra de la Contraviesa con el alcornocal del Haza del Lino, donde se conserva milagrosamente relicto gracias a las condensaciones derivadas de las brisas de mar. Dentro de este mismo piso, y en condiciones de semiaridez tales como las que se dan en los altiplanos orientales, la vegetación potencial se limita al coscojal.

Bioclima supramediterráneo. Se corresponde con aquellas zonas con una temperatura media anual que oscila entre los 8° y los 13° C y la media de las mínimas del mes más frío entre -4° y -1° C. Las heladas pueden llegar hasta mayo y las precipitaciones no rebasan los 1.000 mm. El piso supramediterráneo alcanza cotas próximas a los 2.000 m. Sobre estratos básicos la vegetación clímax es el encinar frío, que ocupa las posiciones más secas y cuya degradación conduce a un matorral alto y espinoso de agracejos

(*Berberis hispanica*) y rosales o escaramujos (genero Rosa), en primera instancia, o a un lastonar o tomillar con aulagas (*Ulex parviflorus*), romero (*Rosmarinus officinalis*) y alhucemón (*Lavandula lanata*), cuando la degradación es más intensa. En situación de mayor humedad, como es el caso de las umbrías serranas, aparece el aceral-quejigal (*Acer granatensis* y *Acer monspeliensis*) que se conserva en La Sagra, en Tejeda-Almijara y en la sierra de Baza.

Si el sustrato es ácido, la vegetación potencial correspondería mayoritariamente al melojar. Los bosques de melojos (*Quercus pyrenaica*) constituyen los robledales más meridionales de la Península. Estos bosques subsisten en Sierra Nevada y constituyen formaciones adhesionadas como las del Camarate, las de San Juan, San Jerónimo, Lanjarón o Cádiz. El sotobosque es denso y sus etapas de sustitución conducen a espinales, piornales de rascaviejas (*Adenocarpus decorticans*), de retama negra (*Cytisus*) y jarales (*Cistus laurifolius* y *Halimium viscosum*). En condiciones más xéricas estos terrenos pasan a ser ocupados por encinares silicícolas relativamente pobres en especies.

Bioclimas oro y crioromediterráneo. La vegetación de alta montaña se corresponde a las áreas más elevadas de Sierra Nevada, La Sagra, Baza, Seca, Castril y a enclaves de Almijara y Tejeda. En estos ámbitos, el frío extremo, unido a las condiciones de sequía estival, genera unas condiciones muy desfavorables para el desarrollo vegetal. A ello se suman las fuertes amplitudes térmicas diarias y la frecuencia e intensidad del viento. Sobre los 1.500-1.600 m se encuentra el piso oromediterráneo: su temperatura media anual está entre los 4° y los 8° C y el mes más frío presenta una media de las mínimas entre -7° y -4° C. En estas condiciones, los caducifolios desaparecen y la vegetación autóctona corresponde al Pino albar (*Pinus silvestris* var. *Nevadensis*) acompañado de sabinas rastreras (*Juniperus sabina*), enebros (*Juniperus communis*) y diversos caméfitos espinosos almohadillados. Estos pinares están hoy acantonados en Sierra Nevada (sector del Trevenque) y en la sierra de Baza. Mayor extensión tiene el piornal-enebral con enebros enanos, sabinas y piornos endémicos, como *Genista versicolor*, que ocupa el amplio espacio constituido por las lomas silíceas de Sierra Nevada, generando una formación densa con un alto porcentaje de recubrimiento del suelo.

Esta formación se degrada a los 2.700 m, ya que la temperatura media anual es de 4° C y las mínimas medias del mes más frío inferiores a -7° C. Aparece entonces el pastizal-tomillar crioromediterráneo de la alta montaña nevadense, que se caracteriza por su dureza y discontinuidad. Las herbáceas gramíneas colonizan suelos raquíuticos y

desarrollan mecanismos de adaptación muy específicos. Por eso, la escasez de la cubierta vegetal contrasta aquí con la originalidad de la flora que incluye un gran número de endemismos. Las especies más frecuentes son las gramíneas (*Festuca clementei*, *Festuca pseudoeskia*, *Festuca frigida*, *Trisetum glaciale*) y las también endémicas (*Artemisia granatensis*, manzanilla real, o *Erigeron frigidus*).

A las comunidades zonales se suman aquellas que ligan su desarrollo a la existencia de particularidades locales del medio, tales como la abundante presencia de agua. A esta circunstancia se debe el desarrollo de prados húmedos (Borreguiles) en las cumbres de Sierra Nevada, donde las especies más abundantes son *Nardus stricta*, *Campanula herminii*, *Gentiana alpina*, *Plantago nivalis* (estrella de las nieves), etc. Otras comunidades edafófilas son: las formaciones ribereñas de sauces, fresnos, olmos, álamos, cañaverales, etc, que se reparten por toda la provincia, la flora hidrófila de las lagunas o turberas de Padul y las comunidades gipsófilas de algunas zonas de Guadix-Baza o La Malahá. En el panorama de la vegetación potencial, la diversidad vegetal de la provincia está unida a la riqueza y originalidad florística del macizo de Sierra Nevada. J. Molero Mesa y F. Pérez Raya cifran en 1.987 el número de taxones nevadenses, de los que 176 son endemismos generales y 66 endemismos locales exclusivos. Este elevado número de taxones representa casi un tercio de la flora peninsular y significa en último término que Granada cuenta con la flora más rica y variada de la región mediterránea occidental.

4. MATERIALES Y METODOS

*“How can I stand on the ground every day
and not feel its power? How can I live my life
stepping on this stuff and not wonder at it?”*

*William Bryant Logan,
Dirt-The Ecstatic Skin of the Earth*

4. MATERIALES Y MÉTODOS

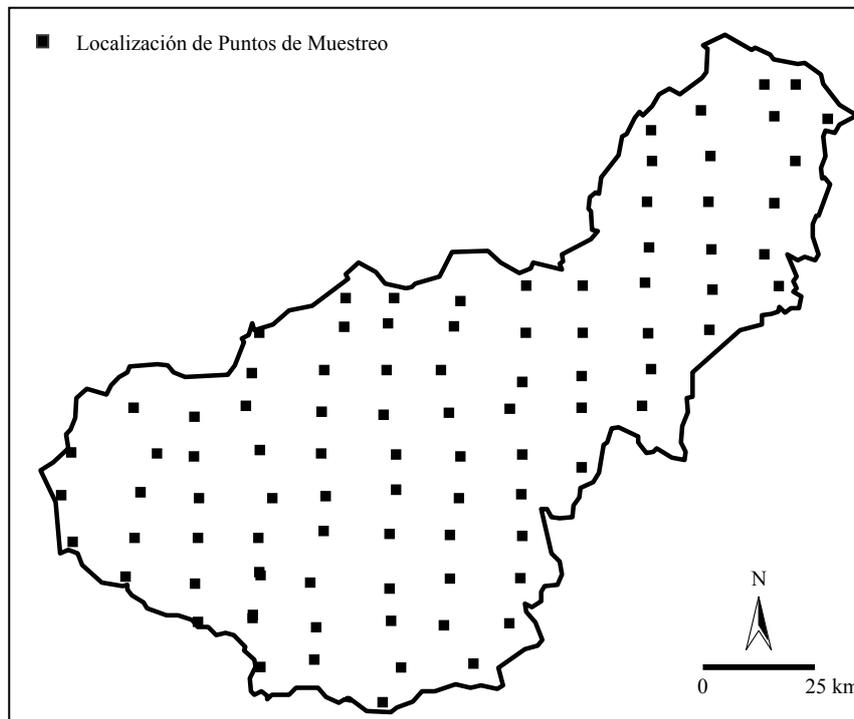
4.1. Diseño del Muestreo

El objetivo principal de cualquier operación de muestreo es la representatividad del medio que se está investigando, de acuerdo con los objetivos de cada fase de investigación y con una fiabilidad conocida (Petersen and Calvin, 1986). Un correcto diseño de la campaña de toma de muestras es condición imprescindible para asegurar la calidad (Klusman, 1980) y correcta interpretación de los resultados obtenidos. Los elementos que se deben contemplar en el diseño de toda estrategia de muestreo son la localización de los puntos de muestreo (modelo de distribución), el número de puntos de muestreo, la profundidad de muestreo, el número de muestras por punto de muestreo, el tamaño de la muestra, las técnicas de muestreo utilizadas y el protocolo de control de calidad de la campaña de toma de muestras (EPA, 1992).

En este trabajo, se ha seguido un muestreo sistemático en rejilla, aunque el marco de la rejilla varía en función del fin que se persigue. El muestreo general de la provincia de Granada, en el que se persigue conocer la población de fondo de los diferentes elementos trazas analizados, se ha diseñado sobre la hoja topográfica de Granada a escala 1:200000 del Mapa Topográfico Nacional (MTN). En dicha hoja, con una superficie total de unos 12.500 km², se dibujo una rejilla cuadrada de unos 11.6 km de lado, quedando dividida la provincia en 93 celdillas de 135 km² aproximadamente. Aproximadamente en el centro de cada celdilla se estableció y georeferenció (mediante GPS) un punto de muestreo (Figura 4.1). En cada uno de los puntos se dibujó un cuadrado de 10 x 10 m de lado y, en los vértices y en el centro del cuadrado, se tomaron muestras de suelos a dos profundidades: 0-20 y 20-40 cm. Las 5 muestras (vértices y centro) tomadas a una misma profundidad se mezclaron para tener una muestra representativa de una superficie de 100 m². Además, en cada punto se tomó una muestra del material original o roca madre (RM). En total se analizaron 273 muestras. Por último, en cada punto se tomaron datos relativos a vegetación, características del relieve y tipo de suelo.

Figura 4.1. Mapa de situación de los 93 puntos de muestreo.

Figure 4.1. Map locating the 93 sampling points.



Este muestreo abarca los diferentes materiales originales presentes en la Provincia de Granada, los cuales podemos agrupar en función de su litología. Así, las Zonas Externas están dominadas por rocas carbonatadas de tipo calizas, mármoles y dolomías; las cuales agruparemos bajo la denominación de *calizas* (17% del área total de la provincia). Las Zonas Internas están dominadas por cuarcitas, mármoles, gneis, y serpentinas; las cuales agruparemos bajo la denominación de *rocas metamórficas* (15 % del área de la provincia). En las depresiones intramontañosas distinguimos: a) margas y limos del mioceno, que agruparemos bajo la denominación de *margas* (23 % del área estudiada); b) depósitos continentales y lacustres datados del mio-plioceno, de composición muy diversa y consistencia pétrea, que agruparemos bajo la denominación de *sedimentos consolidados* (6 % del área total); b) depósitos continentales y lacustres datados del pleistoceno y de consistencia fundamentalmente suelta, que agruparemos bajo la denominación de *sedimentos no consolidados* (31 % del área total); y c) sedimentos depositados en el fondo de las zonas lacustres y generalmente de carácter salino, que agruparemos bajo la denominación de *evaporitas* (8 % del área total). En la tabla 4.1, se

presentan los puntos muestreados en cada una de estas litologías y la clave litológica utilizada en este estudio.

Tabla 4.1. Litología, denominación genérica de cada agrupación de rocas, puntos de muestreo en cada una y clave litológica.

Table 4.1. Lithology, general designation of each rock group, sampling point, and lithological key.

| Litología | Denominación general | Puntos de muestreo | Clave litológica |
|---|---|--------------------|------------------|
| Esquistos, Gneis, Filitas, Calcoesquistos, Pizarras | Rocas metamórficas | 14 | 1 |
| Calizas, Dolomías, Calcarenitas | Calizas | 16 | 2 |
| Margas, margocalizas, limos | Margas | 21 | 3 |
| Margas yesíferas y salobres | Evaporitas | 8 | 4 |
| Arenas, Arcillas, Limos Piedemonte, Rañas, Glacis | Rocas sedimentarias no consolidadas (SNC) | 28 | 5 |
| Conglomerados, Areniscas, Brechas | Rocas sedimentarias consolidadas (SC) | 6 | 6 |

Así mismo, los puntos de muestreo abarcan los principales tipos de suelos desarrollados en la provincia (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Tipos de suelos y puntos de muestreo realizados en ellos.

Table 4.2. Soil type and sampling points.

| (Soil Survey Staff, 1999) | World Reference Base for Soil Resources FAO/ UNESCO, 1998 | Puntos de muestreo |
|---------------------------|--|--------------------|
| | Leptosol lítico/ réndrico | |
| Entisoles | Calcisol háplico | 45 |
| | Fluvisol calcárico | |
| | Regosol calcárico/eútrico | |
| Inceptisoles | Cambisol calcárico / vértico / eútrico | 31 |
| Mollisoles | Kastannozem háplico, Phaeozem háplico | 3 |
| Aridisoles | Solonchak órtico | 1 |
| Alfisoles | Luvisol crómico/calcárico | 7 |

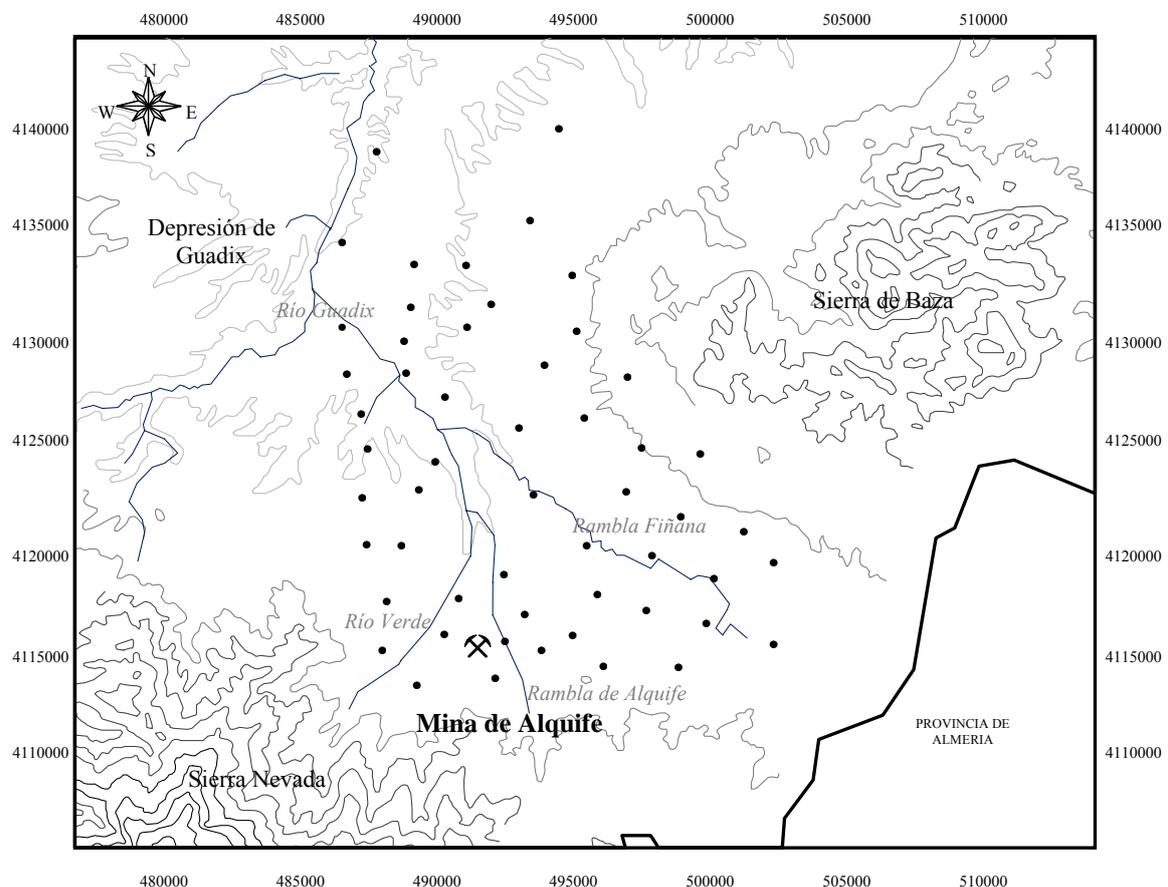
A partir de los resultados de esta primera fase se identificaron los *outliers* o puntos en los que la concentración de uno o varios elementos traza superaba los niveles de referencia

generales de la provincia, pudiendo considerarse como potencialmente contaminados. Con el objetivo de caracterizar estas zonas contaminadas e identificar tanto los contaminantes como el grado en el que éstos podrían entrar en el ambiente circundante (Ford et al. 1983), seleccionamos una de las áreas presumiblemente contaminadas que presentaba una mayor extensión, como son los llanos de Alquife afectados por la explotación mineral del mismo nombre.

En este sector se estableció un sistema de muestreo en rejilla de 2 km de lado, abarcando el conjunto de la zona contaminada así como las zonas aledañas no o poco contaminadas (Figura 4.2). Los puntos de muestreo, 57 en total, se tomaron aproximadamente en el centro de cada celdilla siguiendo la metodología ya expuesta; es decir, cada punto de muestreo se georeferenció (mediante GPS) y en él se dibujo un cuadrado de 10 x 10 m, tomando muestras de suelos en los vértices y en el centro a dos profundidades, de 0-20 y de 20 a 40 cm. Las 5 submuestras tomadas a una misma profundidad se mezclaron para formar una muestra compuesta y representativa de 100 m². Al igual que en el muestreo general, en cada punto se caracterizó el tipo de suelo.

Figura 4.2. Localización de los puntos de muestreo en los llanos de Alquife.

Figure 4.2. Map locating sampling points in the Alquife plain.



Las litologías muestreadas en los llanos de Alquife, al estar localizadas en una depresión intra-montañosa, se corresponden fundamentalmente con sedimentos consolidados (SC) y no consolidados (SNC). No obstante, dentro de ellos se presentan claras diferencias en función de la naturaleza de los materiales, fundamentalmente carbonatados los que proceden de la Sierra de Baza y metamórficos los procedentes de Sierra Nevada.

Así, los SC se asocian a las superficies más antiguas en las que los depósitos procedentes de Sierra Nevada y Sierra de Baza están cementados formando un compacto horizonte petrocálcico. En general, los suelos desarrollados sobre los depósitos procedentes de Sierra Nevada suelen presentar un horizonte Bt rojo por encima del petrocálcico, dándole la categoría de Luvisol cálcico; mientras que los desarrollados sobre los depósitos de Sierra de Baza suelen presentar un Bw y se encuadran en Calcisoles pétricos.

Por su parte, los SNC se asocian a superficies más jóvenes en las que no se suele desarrollar un horizonte petrocálcico. En los depósitos procedentes de Sierra Nevada, formados fundamentalmente por micaesquistos y cuarcitas, los suelos asociados a las superficies más estables siguen desarrollando un horizonte Bt y se clasifican como Luvisoles crómicos o, cuando desarrollan un horizonte cálcico, Luvisoles cálcicos; mientras que en superficies más jóvenes, el horizonte Bt se sustituye por un horizonte Bw y el suelo pasa a clasificarse como Cambisol eútrico. Por último, en las superficies menos estables no se suele desarrollar ningún horizonte de diagnóstico y los suelos se encuadran en la categoría de Regosoles eútricos. En los depósitos procedentes de Sierra de Baza los suelos que presentan un horizonte cálcico se clasifican como Calcisoles háplicos; mientras que en las superficies más jóvenes no se desarrollan horizontes de diagnóstico y el suelo se clasifica como Regosol calcárico.

En las zonas de ramblas, formadas por SNC acumulados por las aguas de escorrentía superficiales, se forman Fluvisoles eútricos en los materiales proceden de Sierra Nevada y Fluvisoles calcáricos en los procedentes de Sierra de Baza.

En la Tabla 4.3 se puede ver el número de puntos de muestreo asociados a cada una de estas litologías y tipo de suelo.

Tabla 4.3. Puntos de muestreo en cada litología y tipo de suelo en los llanos de Alquife.

Table 4.3. Sampling points for each lithology and soil type of the Alquife plain.

| Litología | Procedencia | Suelo | Puntos de muestreo |
|-----------|----------------|-----------------------|--------------------|
| SNC | Sierra Nevada | Luvisoles crómicos | 8 |
| | | Luvisoles cálcico | 2 |
| | | Cambisoles eútricos | 6 |
| | | Regosoles eútricos | 22 |
| | | Fluvisoles eútricos | 2 |
| | Sierra de Baza | Calcisoles háplicos | 11 |
| SC | Sierra Nevada | Regosoles calcáricos | 2 |
| | | Fluvisoles calcáricos | 1 |
| | Sierra de Baza | Calcisoles pétrico | 1 |

4.2. Métodos analíticos

Una vez recogidas en campo, en el laboratorio las muestras de suelo fueron secadas al aire y tamizadas para la obtención de la fracción de tierra fina (< 2mm). La grava (> 2 mm) se lavó, se pesó una vez seca y se determinó su porcentaje. Las muestras de roca fueron, por una parte, incluidas en resina de poliéster para la obtención de las preparaciones microscópicas (láminas delgadas) e identificación por microscopía polarizante con un microscopio Carl Zeiss Axioplan Pol; y por otra, molidas a tamaño de grano fino (<0.05 mm) en un mortero de ágata para la determinación del contenido en elementos traza.

El muestreo, almacenamiento y preparación (tamizado y molienda) de las muestras se llevó a cabo con un adecuado control para prevenir cualquier contaminación accidental de las mismas. Las determinaciones analíticas se llevaron a cabo en la tierra fina.

- *pH*, se realizó según la norma internacional (International Society of Soil Science, ISSS) empleando un electrodo de vidrio (Crison pH/mV meter digit 50l) en una suspensión suelo: agua (pH_{H_2O}) y suelo: KCl 0.1 N (pH_{KCl}) en relación 1:2.5.

- *Carbonato cálcico*, se determinó de acuerdo con el método descrito por Barahona (1984), midiendo en un calcímetro de dos columnas (mercurio y agua) la presión parcial de CO₂ desprendido al reaccionar el carbonato cálcico de una muestra de suelo finamente molida con un ácido fuerte (HCl 1:1).

- *Textura* (análisis granulométrico), se llevó a cabo por el método de la pipeta de Robinson. Tras la destrucción de la materia orgánica (con H₂O₂ diluida) y dispersión de la muestra con hexametáfosfato sódico y agitación mecánica por volteo, llevamos a cabo la separación de las distintas fracciones del suelo por sedimentación. La extracción de las fracciones de limo grueso (50-20 μm), limo fino (20-2 μm) y arcilla (<2 μm) se realizó calculando el tiempo de sedimentación de cada fracción en función de la temperatura de la suspensión (Loveland y Whalley, 1991).
- *Carbono orgánico*, fue determinado por el Método de Tyurin (1951): método volumétrico de oxidación-reducción por retroceso, en el que se oxida la materia orgánica de una muestra de suelo finamente molida con una disolución oxidante compuesta por dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) 0.4 N y ácido sulfúrico concentrado (98%), utilizando sulfato de plata (Ag₂SO₄) como catalizador. A continuación, se valora el exceso de oxidante con Sal de Mohr (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 6H₂O) 0.1 N, utilizando ácido fenilantranílico (C₁₃H₁₁O₂H) como indicador. El contenido en materia orgánica (M.O.) se obtiene multiplicando el contenido en carbono orgánico por 1.724.
- *Superficie específica* (SE), se estimó por el método de Bet (Keeling, 1961) que mide la re-humectación de una muestra de suelo desecada a 110 °C en un desecador con una solución saturada de CaCl₂.
- *Bases y capacidad de cambio*, se determinaron de forma sucesiva según la metodología recomendada por el Servicio de Conservación de Suelos del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (SCS-USDA, 1972). El análisis se realizó en columnas de percolación, utilizando lana de vidrio como obturador; las bases de cambio se extrajeron con acetato amónico 1N a pH 7.0, midiéndose Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica y Na y K por fotometría de llama. La capacidad de cambio se obtuvo saturando posteriormente la muestra de suelo con acetato sódico (1N, pH = 8.2), lavando con alcohol y desplazando el Na fijado con acetato amónico 1N a pH 7.0 y midiéndolo por fotometría de llama.
- *Óxidos de hierro y aluminio amorfos* (Fe_o y Al_o), se extrajeron con una solución de ácido oxálico y oxalato amónico a pH 3 (Schwertmann y Taylor, 1977), mientras que la extracción del *total de óxidos de hierro y aluminio* (formas libres, Fe_d y Al_d) se realizó con ditionito-citrato sódico (Holmgren, 1976). El porcentaje de hierro y aluminio de

estos extractos se midió con un espectrofotómetro de absorción atómica, Varian SpectrAA-220FS.

- *Mineralogía de la fracción arcilla*, se realizó mediante difracción de R-X de agregados orientados, tras tratamientos de calentamiento a 550 °C y solvatación con etilenglicol y con dimetilsulfóxido, en un equipo Philip PW-1700 y utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$. Para el estudio semicuantitativo se han empleado los poderes reflectantes de [Schultz \(1964\)](#) y [Barahona \(1974\)](#). La interpretación los diagramas de difracción R-X se realizó utilizando el programa X Powder ([Martín D.J, 2004](#)).

- *Contenido total en elementos traza* (As, Co, Cr, Cd, Cu, Ni, Mo, Pb y Zn), se determinó previa molienda de las muestras de suelo y roca hasta tamaño de grano inferior a 0.05 mm y digestión ácida ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$). Los elementos traza se midieron mediante ICP-MS en un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000.

- *Especiación de las formas solubles y potencialmente biodisponibles de los elementos traza*. Las formas solubles fueron extraídas mediante una suspensión suelo: agua (1:10). Tras 24 horas en agitación, las suspensiones fueron filtradas, centrifugadas a 3000 r.p.m. y acidificadas con 1% de HNO_3 al 96% antes de su análisis. Las formas potencialmente biodisponibles fueron extraídas mediante una suspensión suelo: NH_4NO_3 1M (1:2.5) que se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente, posteriormente se centrifugó a 3000 r.p.m., se filtró y se acidificó con 1% de HNO_3 al 96% ([Normas DIN 19730, Prueb, 1997](#)). El contenido en elementos trazas en ambos extractos fue analizado mediante ICP-MS en un espectrómetro PE SCIEX ELAN-5000.

4.3. Ensayos de toxicidad

4.3.1. Test en fase sólida. Se realizó de acuerdo con la metodología propuesta por Microtox® ([Microbics Corporation, 1992](#); [Azur Environmental, 1995](#)), aunque con algunas modificaciones: 7 gramos de suelo fueron disueltos en 35 ml del diluyente suministrado (NaCl 3.5 %, solid-phase test diluent) ([Azur Environmental, Carlsbad, CA, USA](#)) y agitado durante 10 minutos. Las bacterias son reconstituidas y colocadas en el bloque incubador (Microtox) en condiciones controladas de temperatura (5°C). Una vez agitada la muestra de suelo, realizamos una dilución seriada de la misma (1:4) e inoculamos la bacteria en cada una de las diluciones realizadas así como en el control (solución diluyente o NaCl 3.5 %). Después de un tiempo de exposición (20 minutos), las

muestras son filtradas (filtros de columna) para separar el suelo de la suspensión de bacterias y, estas últimas son colocadas en nuevas cubetas que serán dispuestas en el analizador para su medida. La señal de luminiscencia de cada cubeta fue medida con el analizador modelo Microtox 500.

Los cálculos fueron realizados de acuerdo al procedimiento propuesto por Microtox, según el cual la ecuación que relaciona concentración con emisión de luz es del tipo:

$$\text{Log } C_i = \text{Log } G + b$$

Donde C_i es la concentración del tóxico i y G es la medida de la atenuación de luz en la muestra respecto al control después de un tiempo de exposición t . Para su cálculo se utiliza la ecuación:

$$G = [(I_0 - I_t) \div I_t]$$

donde I_t es la intensidad de luz emitida por la muestra después de un tiempo t e I_0 la intensidad media emitida por los controles. Calculamos el valor de EC50 (mg l^{-1}) como el valor de C que hace que G valga 1.

Por otra parte, de acuerdo con Ringwood (1997), los resultados obtenidos (EC50 medido, EC50_m) fueron corregidos para obtener el valor EC50 corregido (EC50_c) respecto a la granulometría y la humedad de la muestra de acuerdo con la ecuación:

$$\text{EC50}_c (\text{mg l}^{-1}) = \text{EC50}_m * S^{0.87} / DW$$

donde S (%) es la suma de las fracciones menores de 63 μm (suma de limo grueso + limo fino + arcilla) y DW es la fracción de peso seco de la muestra expresada en tanto por 1.

Con el fin de verificar la conformidad del sistema de medida, tomamos como tóxico de referencia el sulfato de cinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Esta solución estándar de toxicidad conocida fue utilizada como control positivo, siguiendo el procedimiento empleado para el resto de muestras. Los resultados obtenidos ($\text{EC50} = 1.38 \pm 0.12$) fueron similares a los valores de EC50 publicados para este compuesto ($0.6\text{-}2.2 \text{ mg l}^{-1}$; Mowat et al., 2002).

4.3.2. Test en fase líquida. Se evaluó la toxicidad de las soluciones del suelo aplicando dos ensayos basados en organismos diferentes. De un lado Microtox (*Basic Test for aqueous pore extracts*, BT), en el que evaluamos la respuesta de *Vibrio fisheri* y, por otro lado, *Escherichia coli* HB101 pCD607 (Rattray et al., 1990).

- *Microtox - Basis Test for aqueous pore extract (BT)*. Tras la reconstitución de la bacteria (solución reconstituyente facilitada por Azur Environmental), colocamos 500 µl de las soluciones problema en las cubetas dispuestas en el incubador y, junto a cada una de ellas, una cubeta control (500 µl de NaCl 3.5 %). Tras inocular 10 µl de bacteria en estos controles medimos la luz emitida por éstos y registrada como la intensidad del control en el tiempo cero (I_0). A continuación, 500 µl de cada solución problema es transferida a su cubeta control correspondiente a intervalos de tiempo de 20 segundos. La luminiscencia emitida por cada una de ellas fue medida con el Microtox 500 tras 5 y 15 minutos de exposición. El ensayo fue realizado con tres réplicas por muestra problema y el efecto medio en la inhibición de la emisión de luminiscencia producida en cada muestra respecto al control como:

$$I (\text{inhibición}) = (I_0 - I_t) \div I_t$$

donde I_t representa la luminiscencia emitida por cada solución después de 5 y 15 minutos de exposición. De manera que valores de $I=1$ indicaran una disminución del 50 % en la luz emitida respecto al control.

- *Escherichia coli*. El sensor utilizado, *Escherichia coli* HB101 pCD607 (Rattray et al., 1990), presenta genes luxCDABE aislados genéticamente de *Vibrio fischeri*. La reconstitución de *E. Coli* se realizó en agitación durante 1 hora a 200 r.p.m., utilizando una solución de KCl 1M (10 ml) a una temperatura constante de 25 °C (Paton et al., 1997). Estos ensayos fueron realizados en el Departamento de suelos de la Universidad de Aberdeen (Scotland) y las células de *E. Coli* son utilizadas inmediatamente tras su reconstitución. Colocamos 900 µl de las soluciones problema en cada cubeta de incubación, a los que añadiremos una alícuota de 100 µl de células a intervalos de 20 segundos. Después de un tiempo de exposición de 15 minutos, la luminiscencia de las muestras es medida en un luminómetro Jade (Labtech International) a intervalos de 20 segundos a temperatura ambiente. La luminiscencia de tres réplicas fue evaluada para cada muestra y su luminiscencia expresada como porcentaje respecto a la luminiscencia del control (agua destilada).

4.4. Métodos estadísticos

Segun [Tukey \(1977\)](#), el análisis exploratorio de datos puede definirse como “*el conjunto de herramientas gráficas y descriptivas utilizadas para el descubrimiento de patrones de comportamiento en los datos y el establecimiento de hipótesis*”. De este modo, es posible obtener una estructura explicativa de los datos a través de unas técnicas que combinan herramientas de la estadística básica (descriptivos, correlaciones, tablas de frecuencias, etc.) con el análisis multivariante avanzado. El paquete estadístico SPSS versión 12.1 para Windows fue utilizado para el análisis estadístico de los resultados.

Una sistematización básica pasa en primer lugar por el *análisis de la distribución* de estos elementos en suelos. En general, los métodos estadísticos asumen que la distribución de los datos es aproximadamente normal; sin embargo, en la mayoría de los casos la distribución está positivamente sesgada y es la transformación logarítmica la que mejor se ajusta a una *distribución normal* ([Ahrens, 1954](#)). Para comprobar esta hipótesis general de ajuste a una distribución log-normal ([Ahrens, 1954](#)) representaremos los correspondientes histogramas de frecuencias. La aplicación del test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) nos permitirá verificar los ajustes observados en estos histogramas ([Milton y Toscos, 1989](#)).

En el cálculo de valores de fondo de elementos trazas en los suelos, el primer paso es reconocer los valores que corresponden a una distribución regional (fondo) y cuales son los anómalos (“*outliers*”); éstos últimos estarían originados por un proceso o fuente diferente (caso de la contaminación) y, estadísticamente, pertenecerían a una población distinta ([Hampel et al., 1986](#); [Barnett y Lewis, 1994](#)). De entre los numerosos métodos que se han publicado, en este trabajo utilizaremos los que han tenido una mayor difusión y aceptación, como son:

1. La media ± 2 desviación estándar ($M \pm 2sdev$) del conjunto de los datos ([Hawkes and Webb, 1962](#)). Es uno de los métodos más ampliamente utilizados, aunque está fuertemente influenciado por los valores extremos de la distribución de datos y no resulta válido en los casos en los que esté presente más de una población. Estos problemas han tratado de solucionarlos algunos autores eliminando valores extremos por simple observación numérica (lo que supone un grado importante de subjetividad), o bien tratando de minimizar su influencia con la previa transformación logarítmica de los datos.

2. La media ± 2 desviación estándar de la *función de distribución calculada* ($M \pm 2\sigma$; Matschullat et al., 2000). Este método asume que las fuentes antropogénicas de elementos traza tienden a causar un enriquecimiento de los mismos en el medio y, por tanto, una asimetría en su distribución hacia los valores más altos. En este sentido, son las concentraciones más bajas, las que están libres de influencias antropogénicas. Este método no considera algunos procesos provocados por el hombre, como la acidificación de suelos y sedimentos, que conducen a una disminución en la concentración de elementos en el medio. La *función de distribución calculada* de cada elemento traza en el suelo es construida a partir de los valores inferiores a la mediana, obteniendo así la primera mitad de la distribución calculada; la segunda mitad se obtiene de sumar a la mediana su diferencia absoluta a cada uno de los valores de la primera mitad. La población de fondo es calculada a partir de la $M \pm 2\sigma$ de la función resultante.
3. La mediana ± 2 veces la mediana de la desviación absoluta de los datos a la mediana ($Md \pm 2MAD$; Tukey, 1977).
4. Diagramas de caja (Tukey, 1977). Estos diagramas de caja parten del cálculo de los cuartiles y la media. Los *límites superior e inferior* de la distribución se obtienen extendiendo el tercer cuartil por encima y el primer cuartil por debajo, 1.5 veces el recorrido intercuartílico.
5. Por otra parte, en una población compleja en la que se incluyen datos procedentes de suelos desarrollados sobre diferentes combinaciones de factores, junto con suelos afectados por actuaciones antrópicas (con diferentes factores formadores, dinámicas de paisaje y actividades antrópicas), cabe esperar que los datos presenten una distribución multimodal en la que cada moda agruparía a las combinaciones de factores más similares y cuyos datos seguirían o se aproximarían a una distribución normal. Para diferenciar estas modas, las cuales informan sobre los *outliers* de una población, utilizamos los gráficos o curvas de frecuencias relativas acumuladas (RCFC), basados en una aproximación al método de Lepeltier (1969). Los límites de estas poblaciones vienen definidos por dos puntos de inflexión, uno superior y otro inferior, los cuales serían aquellos que delimitan una población con un valor de asimetría (skewness) más próxima a cero (Fleischhauer and Korte, 1990).

4.5. Elaboración de Mapas

El sistema de información geográfica utilizado en la elaboración de los diferentes mapas ha sido el ArcView 3.2. Para la creación de los mapas de distribución de los elementos fue utilizado el sistema de interpolación IDW (Inverse Distance Weighted, Inverso de la distancia ponderada) a partir de los datos de concentración analizados en los diferentes puntos de muestreo. Dicha interpolación es realizada a través de una combinación de tipo lineal de los datos de que se disponen, promediados con un peso que es función del inverso de la distancia. Esto significa que a mayor cercanía del punto de muestreo disponible al punto a interpolar, mayor influencia tendrá dicho dato en su cálculo.

5. RESULTADOS

5.1. PROVINCIA DE GRANADA

“One important thing in science is to discover new ways of thinking about facts”.

Sir William Bragg (1862 - 1942)

5. RESULTADOS

5.1. PROVINCIA DE GRANADA

5.1.1. Carbonatos, pH y elementos traza

5.1.1.1. Contenido en CaCO_3 y pH

Los suelos de la provincia de Granada presentan valores de pH entre 5.80 y 8.92 (media 8.22 ± 0.49), superando un 50 % de las muestras analizadas el valor de 8.37. En cuanto al contenido en carbonato cálcico equivalente, varía entre 0 y 88.50 % (media 35.30 ± 27.3), con un 50 % de muestras con contenidos superiores a 36.35 % (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. pH y contenido en carbonato cálcico (CaCO_3) en los suelos de Granada.

Table 5.1. The pH and calcium carbonate content (CaCO_3) of the soil samples from Granada province.

| | | N | Media | Mediana | sdev | Minimo | Maximo |
|---------------------|---------|----|-------|---------|-------|--------|--------|
| pH | 0-20cm | 93 | 8.20 | 8.35 | 0.48 | 5.80 | 8.70 |
| | 20-40cm | 93 | 8.24 | 8.38 | 0.50 | 5.98 | 8.92 |
| CaCO_3 (%) | 0-20cm | 93 | 34.34 | 36.40 | 26.70 | 0.00 | 81.60 |
| | 20-40cm | 93 | 35.71 | 35.65 | 27.65 | 0.00 | 88.50 |

Las diferencias de las medias de pH y contenido en CaCO_3 en las dos profundidades analizadas de los suelos (0-20 y 20-40 cm) no son estadísticamente significativas ($P > 0.05$). Sin embargo, dichas diferencias llegan a ser significativas ($P < 0.001$) cuando las muestras de suelos se comparan en función de la litología sobre la que se desarrollan, diferenciándose subconjuntos homogéneos a partir de la prueba “post hoc” de Scheffe.

Así, los suelos se agrupan en tres subconjuntos homogéneos cuyos valores medios de pH son significativamente diferentes (Tabla 5.2). Por un lado, los desarrollados sobre materiales metamórficos (menores valores medios de pH); por otro lado, los formados sobre calizas, margas y sedimentos consolidados (con los mayores valores medios de pH); y el tercer subconjunto, con valores de pH intermedios, lo forman los suelos sobre evaporitas y sedimentos no consolidados.

Por su parte, el contenido en CaCO_3 diferencia cuatro subconjuntos cuyos valores medios son significativamente diferentes (Tabla 5.3). Los valores mínimos los presentan los suelos sobre rocas metamórficas, les siguen los desarrollados sobre sedimentos consolidados y no consolidados, a continuación los formados sobre calizas y

evaporitas y, por último, los que presentan mayores contenidos en carbonatos son los suelos desarrollados sobre margas.

Tabla 5.2. Subconjuntos homogéneos (Scheffe) de las muestras de suelo analizadas en función del pH.

Table 5.2. Mean pH values in soil samples of different lithologies. Separated columns indicate homogeneous subsets derived from the Scheffe's post hoc test.

| Litologías | Subconjuntos | | |
|---------------------|--------------|------|------|
| 1 - R. metamórficas | 7.65 | | |
| 4 - Evaporitas | | 8.04 | |
| 5 - SCN | | 8.28 | |
| 2 - Calizas | | | 8.35 |
| 6 - SC | | | 8.41 |
| 3 - Margas | | | 8.48 |

Tabla 5.3. Subconjuntos homogéneos (Scheffe) de las muestras de suelo analizadas en función del % CaCO₃.

Table 5.3. Mean CaCO₃ (%) content in soil samples of different lithologies. Separated columns indicate homogeneous subsets derived from the Scheffe's post hoc test.

| Litologías | Subconjuntos | | | |
|---------------------|--------------|-------|-------|-------|
| 1 - R. metamórficas | 5.88 | | | |
| 6 - SC | | 21.20 | | |
| 5 - SCN | | 31.09 | | |
| 2 - Calizas | | | 39.77 | |
| 4 - Evaporitas | | | 41.91 | |
| 3 - Marga | | | | 60.69 |

5.1.1.2. Contenido en elementos traza

Un resumen de los parámetros estadísticos que caracterizan el contenido en elementos traza de los suelos de la Provincia de Granada, incluido el material original, está recogido en la Tabla 5.4. En general, presentan concentraciones medias de As y Co en torno a 10 mg/kg; mientras que las concentraciones en Cu, Ni y Pb duplican este valor medio, y las de Cr y Zn lo multiplican por 4. Por el contrario, Cd y Mo presentan concentraciones mucho más bajas y sólo un 25 % de las muestras analizadas superan 0.6 mg/kg de cadmio y 3.1 mg/kg de molibdeno.

Con respecto a la distribución de los datos, el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) pone de relieve que la casi totalidad de los elementos analizados no se ajustan a una

distribución normal. Por tanto, se procedió a la transformación logarítmica de los datos, cuya distribución, para la gran mayoría de los elementos, cumple la hipótesis de normalidad o, al menos, se aproxima en mayor medida a ella que la distribución de los datos sin transformar (Tabla 5.5).

Tabla 5.4. Estadísticos descriptivos de los elementos trazas (mg/kg) en los suelos estudiados, incluido el material original.

Table 5.4. Statistical parameters of trace-element concentrations in bedrock and soil samples.

| Estadísticos | As | Cd | Co | Cr | Cu | Mo | Ni | Pb | Zn |
|--------------|-------|-----|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| Media | 13.0 | 0.4 | 9.6 | 49.5 | 21.0 | 1.93 | 23.3 | 28.84 | 48.7 |
| Mediana | 7.9 | 0.0 | 9.0 | 44.0 | 20.4 | 1.86 | 19.8 | 17.1 | 37.1 |
| Sdev. | 17.3 | 0.6 | 6.6 | 32.7 | 11.1 | 1.85 | 15.5 | 72.4 | 56.3 |
| Mínimo | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Máximo | 116.0 | 4.1 | 43.0 | 145.0 | 65.1 | 10.6 | 81.4 | 821.8 | 529.3 |
| 25 p | 4.0 | 0.0 | 5.0 | 25.5 | 12.9 | 0.0 | 11.0 | 8.7 | 13.4 |
| 75 p | 14.9 | 0.6 | 13.0 | 71.0 | 27.4 | 3.1 | 32.0 | 26.7 | 68.6 |

Tabla 5.5. Valor Z del test de Kolmogorov-Smirnov y p (nivel de significación) de las concentraciones de elementos sin transformar y log-transformadas.

Table 5.5. Kolmogorov-Smirnov Z values and significance level (p) for non- and log-transformed data for total trace-element concentrations in soils and bedrock.

| Elemento | Z (K-S)* | p** | Elemento | Z (K-S)* | p** |
|----------|----------|-------|----------|----------|-------|
| As | 3.775 | 0.000 | Log (As) | 0.919 | 0.367 |
| Cd | 4.783 | 0.000 | Log (Cd) | 0.669 | 0.762 |
| Co | 1.748 | 0.004 | Log (Co) | 1.597 | 0.012 |
| Cr | 1.184 | 0.121 | Log (Cr) | 1.328 | 0.059 |
| Cu | 0.840 | 0.480 | Log (Cu) | 1.918 | 0.001 |
| Mo | 3.764 | 0.000 | Log(Mo) | 0.803 | 0.539 |
| Ni | 1.721 | 0.005 | Log (Ni) | 1.100 | 0.177 |
| Pb | 5.549 | 0.000 | Log (Pb) | 1.347 | 0.053 |
| Zn | 3.003 | 0.000 | Log (Zn) | 1.326 | 0.060 |

* El valor de Z se basa en la diferencia absoluta máxima entre las distribuciones acumuladas observada y teórica. ** Si $p < 0.05$, las curvas de distribución difieren de la normalidad.* The value of the Kolmogorov-Smirnov Z is based on the largest absolute difference between the observed and the theoretical cumulative distributions
** Kolmogorov-Smirnov significance levels $p > 0.05$ show that the data best fit an ideal Gaussian (normal) curve.

No obstante, la distribución de los datos sin transformar de algunos elementos (Cr y Cu) se ajusta más a la normalidad que sus correspondientes transformaciones logarítmicas; mientras que la distribución de los datos de Co, tanto sin transformar como log-transformados, no se ajusta a la normalidad. En este último caso, teniendo en cuenta que el valor de Z es menor y el de p mayor en los datos log-transformados (Tabla 5.5), consideraremos que el Co sigue una distribución log-normal. Por tanto, en adelante aceptaremos que las distribuciones de As, Cd, Co, Mo, Ni, Pb y Zn en los suelos estudiados es logarítmica normal, mientras que las concentraciones de Cr y Cu siguen una distribución normal.

5.1.1.3. Relación entre %CaCO₃, pH y concentración de elementos traza

Con el objeto de establecer las posibles relaciones entre los elementos traza y las propiedades de los suelos, llevamos a cabo un análisis de componentes principales (análisis factorial con rotación Varimax), en el que se incluyen, además de las concentraciones totales los elementos, el pH y el %CaCO₃. Los resultados (Tabla 5.6) indican que los elementos se distribuyen en tres factores que explican casi el 75 % de la varianza.

Tabla 5.6. Análisis de componentes principales para el pH, %CaCO₃ y contenido total en elementos traza (mg/kg) de los suelos. Matriz de pesos.

Table 5.6. Principal components analysis of pH values, CaCO₃ contents, and trace elements in soils.

| Variable | F1 | F2 | F3 |
|------------------------|--------|--------|--------|
| pH | -0.103 | -0.015 | 0.738 |
| % CaCO ₃ | -0.562 | -0.144 | 0.648 |
| As | 0.222 | 0.463 | -0.431 |
| Cd | 0.014 | 0.826 | 0.112 |
| Co | 0.891 | 0.187 | -0.240 |
| Cr | 0.846 | 0.111 | -0.415 |
| Cu | 0.853 | 0.154 | 0.111 |
| Mo | -0.126 | 0.067 | 0.690 |
| Ni | 0.851 | 0.158 | -0.414 |
| Pb | 0.128 | 0.938 | 0.043 |
| Zn | 0.373 | 0.836 | -0.236 |
| Varianza acumulada (%) | 46.2 | 64.9 | 74.7 |

El primer factor (F1), explica el 46.2 % de la varianza e indica que Co, Cr, Cu y Ni se comportan de una forma similar y tienden a disminuir claramente al incrementarse el contenido en CaCO₃ del suelo. El segundo factor (F2) incluye al Cd, Pb, Zn y, con menor peso, al As; y aunque en él se incluye también el %CaCO₃ con signo negativo, su peso es pequeño e indica que, si bien pueden estar inversamente relacionados con éste componente del suelo, dicha relación no es muy patente. El tercer factor (F3) indica que el Mo es el único elemento que tiende a incrementarse claramente con el pH y el contenido en CaCO₃ del suelo, al tiempo que está relacionado inversamente con el As, Cr y Ni.

Esta relación entre el pH, % CaCO₃ y contenido total en elementos traza, viene a su vez confirmada por la matriz de correlaciones bivariadas (Tabla 5.7).

Tabla 5.7. Correlaciones bivariadas y nivel de significación (p) entre el pH, %CaCO₃ y concentración (mg/kg) de los diferentes elementos traza analizados.

Table 5.7. Bivariate-correlation coefficients and significance level (p) between pH values, CaCO₃ contents, and trace- element concentrations in soils.

| | pH | CaCO ₃ | As | Cd | Co | Cr | Cu | Mo | Ni | Pb | Zn |
|-------------------|----------|-------------------|---------|----------|---------|---------|----------|--------|---------|--------|----|
| pH | 1 | | | | | | | | | | |
| CaCO ₃ | 0.470** | 1 | | | | | | | | | |
| As | -0.209** | -0.455** | 1 | | | | | | | | |
| Cd | 0.034 | -0.056 | 0.002 | 1 | | | | | | | |
| Co | -0.280** | -0.609** | 0.472** | -0.174** | 1 | | | | | | |
| Cr | -0.355** | -0.752** | 0.423** | -0.260** | 0.860** | 1 | | | | | |
| Cu | -0.122 | -0.364** | 0.122* | 0.121* | 0.360** | 0.263** | 1 | | | | |
| Mo | 0.266** | 0.386** | 0.057 | -0.168** | 0.061 | 0.039 | -0.272** | 1 | | | |
| Ni | -0.358** | -0.738** | 0.465** | -0.201** | 0.874** | 0.943** | 0.341** | -0.031 | 1 | | |
| Pb | -0.030 | -0.171* | 0.365** | 0.478** | 0.272** | 0.208** | 0.187** | 0.109 | 0.243** | 1 | |
| Zn | -0.197** | -0.478** | 0.552** | 0.204** | 0.595** | 0.593** | 0.231** | 0.032 | 0.641** | 0.829* | 1 |

** $p < 0.01$; * $p < 0.05$

Así, se confirma que el Mo es el único elemento que tiende a incrementarse significativamente al aumentar el pH y la concentración de CaCO₃ de los suelos; mientras que el As, Co, Cr, Ni, Pb y Zn están significativa y positivamente relacionados entre sí. Cd está significativa y positivamente relacionado con el Pb, Zn y Cu, y negativamente con Co, Cr y Ni; mientras que el Cu está positiva y significativamente relacionado con Co, Cr, As y Cd, y no está relacionado negativamente con ningún otro

elemento, a excepción del Mo con el que están negativamente relacionados todos los elementos.

5.1.1.4. Diferencias de concentración de los elementos en profundidad

Con objeto de establecer si existen diferencias significativas en las concentraciones medias de los elementos traza de las muestras tomadas a diferentes profundidades y la roca madre (RM), se han realizado las pruebas “post hoc” de Scheffé, que agrupan las muestras en subconjuntos homogéneos con diferencias significativas entre sus medias (Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Subconjuntos homogéneos para el contenido medio en elementos traza (mg/kg) de las muestras de suelo en función de la profundidad y de la roca madre (RM).

Table 5.8. Mean trace-element concentrations in soil samples and bedrock. Separated columns indicated homogeneous subsets derived from the Scheffé's post hoc test.

| Prof. (cm) | As | | Cd | | Co | | Cr | | Cu | | Mo | | Ni | | Pb | | Zn | |
|---------------|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|
| | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | | Subconj | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 0-20 | 15.3 | | 0.25 | | 11.2 | | 59.4 | | 19.6 | | 2.63 | | 27.3 | | 35.3 | | 61.7 | |
| 20-40 | 15.8 | | 0.17 | | 10.7 | | 58.0 | | 19.2 | | 2.61 | | 26.8 | | 33.4 | | 57.2 | |
| RM | 7.34 | | 0.72 | | 6.57 | | 29.7 | | 24.4 | | 0.47 | | 15.2 | | 15.7 | | 25.6 | |

Los resultados indican que no existen diferencias significativas en el contenido medio de elementos traza en los suelos en función de la profundidad, mientras que dichas diferencias sí que son significativas entre los suelos y el material original o roca madre (RM). En general, los procesos de formación y evolución del suelo tienden a concentrar los diferentes elementos analizados, a excepción del Cd y Cu, incrementándose claramente en los horizontes edáficos en relación a la RM. Los procesos de lavado parecen haber afectado fundamentalmente al Cd y al Cu, disminuyendo su concentración en el suelo en relación a la RM. Este lavado podría estar relacionado con la solubilidad relativamente elevada del Cu y, sobre todo, del Cd. No obstante, si el lavado fuese el único proceso que condiciona la distribución de Cd y Cu en los suelos, otros elementos relativamente solubles como el Zn deberían de tener el mismo comportamiento, y no lo tienen; por tanto, otros procesos podrían intervenir en su distribución.

Este incremento de los elementos traza en los horizontes edáficos en relación con la RM fue particularmente importante en los suelos desarrollados sobre calizas y dolomías. Así, en el caso del arsénico (Tabla 5.9) los horizontes edáficos presentaron una concentración media cinco veces superior a la de la RM. Estos resultados, unidos a la relación inversa y significativa ($P < 0.001$) que existe entre la concentración de la mayoría de elementos traza y el contenido en CaCO_3 de las muestras (Tabla 5.7), vienen a confirmar que es el proceso de descarbonatación parcial o total de la RM y el desarrollo de horizontes Bw y Bt, respectivamente, el que parece provocar un mayor incremento en la concentración de determinados elementos en los suelos.

Tabla 5.9. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de arsénico (mg/kg) en las RM y en los suelos (horizontes edáficos) por litologías.

Table 5.9. Statistical parameters of arsenic concentrations (mg/kg) in bedrock and soil samples of different lithologies.

| Litología | Muestras | Media | Máximo | Mínimo | Sdev |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|------|
| Rocas metamórficas | Suelo | 15.42 | 74.30 | 2.86 | 0.36 |
| | RM | 10.91 | 30.13 | 2.10 | 0.40 |
| Calizas y dolomías | Suelo | 9.31 | 26.18 | 0.67 | 0.32 |
| | RM | 1.65 | 7.10 | 0.50 | 0.35 |
| Margas y Margocalizas | Suelo | 5.86 | 17.91 | 1.60 | 0.22 |
| | RM | 2.28 | 1.67 | 0.80 | 0.27 |
| Evaporitas | Suelo | 9.62 | 22.28 | 2.80 | 0.28 |
| | RM | 4.58 | 12.79 | 1.30 | 0.44 |
| SNC | Suelo | 13.37 | 115.88 | 3.40 | 0.40 |
| | RM | 5.51 | 89.54 | 1.20 | 0.45 |
| SC | Suelo | 17.99 | 73.45 | 5.00 | 0.38 |
| | RM | 4.70 | 19.32 | 2.20 | 0.39 |

(SNC: sedimentos no consolidados, unconsolidated sediment; SC: sedimentos consolidados, consolidated sediment).

Lámina 1. Esquistos: Foliación muy marcada originando textura en cinta con niveles de cuarzo y mica (moscovita y biotita) adaptada a los porfidoblastos de granate. Los granates se encuentran intensamente alterados a óxidos de Fe del tipo hematites. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 1. A thin section of a schist rock showing a strong foliation folded into a hematite grain. The minerals are mostly quartz and mica (muscovite and biotite). Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized light (b).

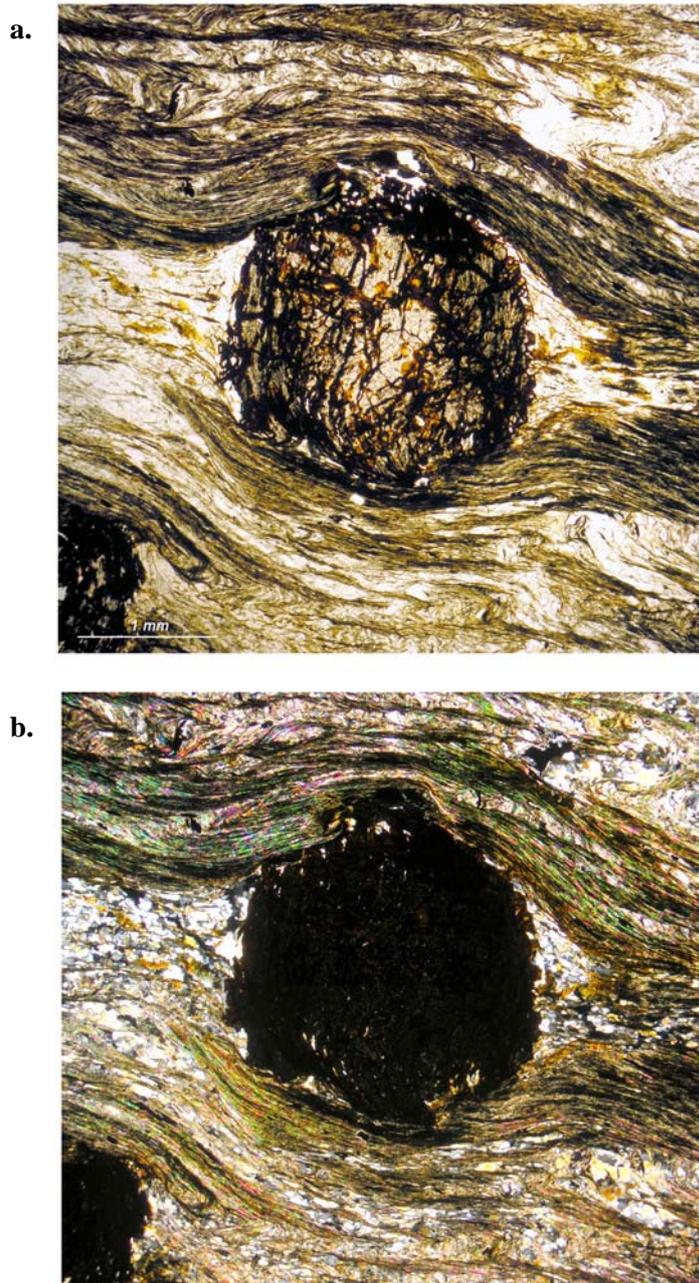


Lámina 2. Pizarra con cuarzo, biotita, moscovita, feldespatos, magnetita, distena y hornblenda.
Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 2. A thin section of a slate rock with quartz, biotite, moscovite, feldespate, magnetite, hornblende and cyanite crystals. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light.

a.



b.



Lámina 3. Caliza micrítica recristalizada a espática. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 3. A thin section of a micritic limestone rock with bedding parallel calcite veins. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light.

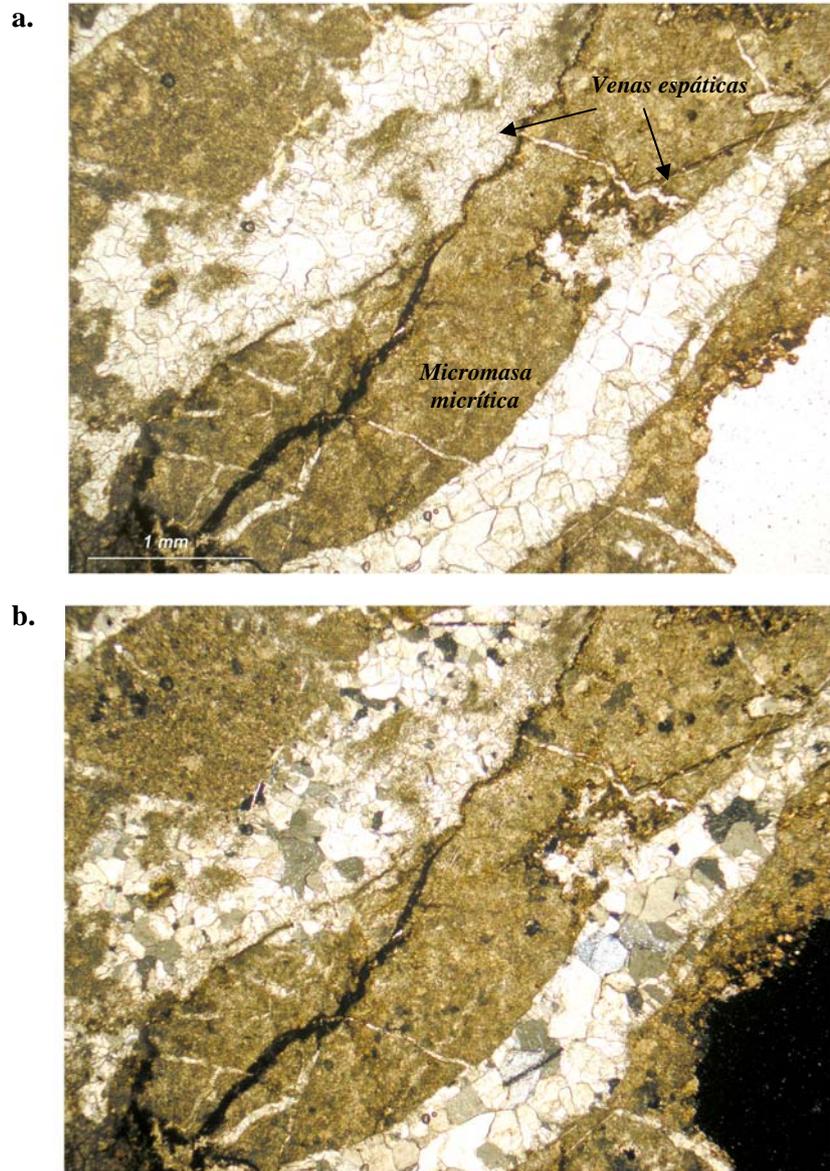
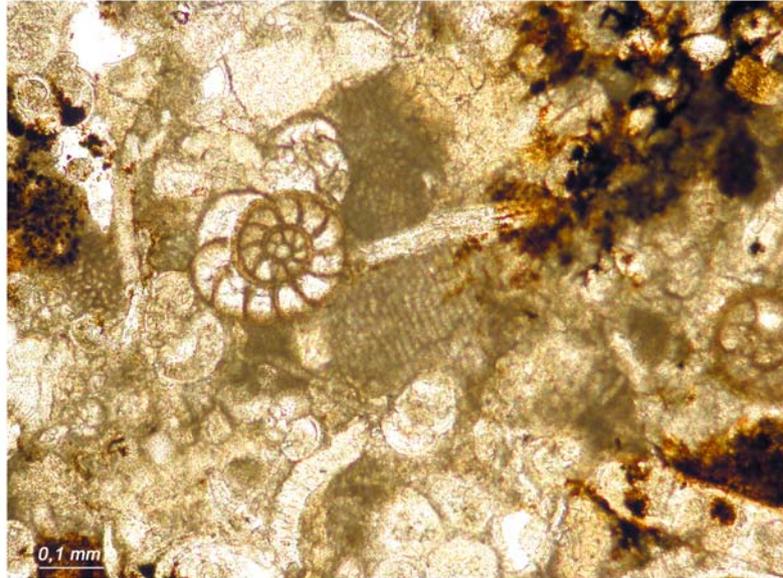


Lámina 4. Caliza micrítica fosilífera. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 4. A thin section of a Fossiliferous Limestone. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light.

a.



b.

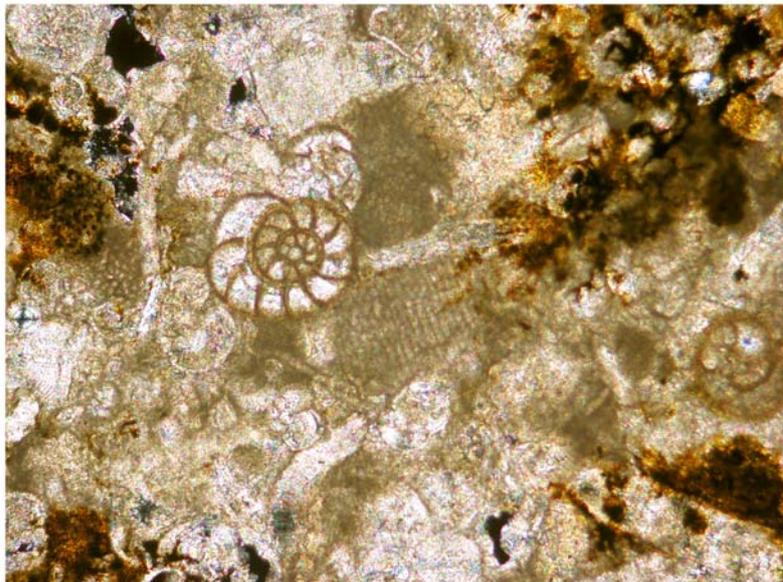
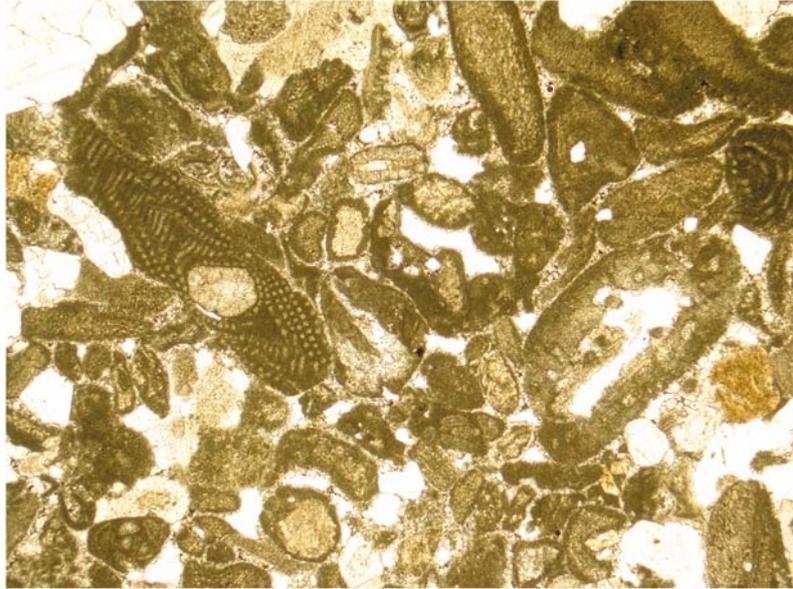


Lámina 5. Caliza pseudos-oolítica. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 5. A thin section of a pseudo-oolitic limestone rock. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light.

a.



b.

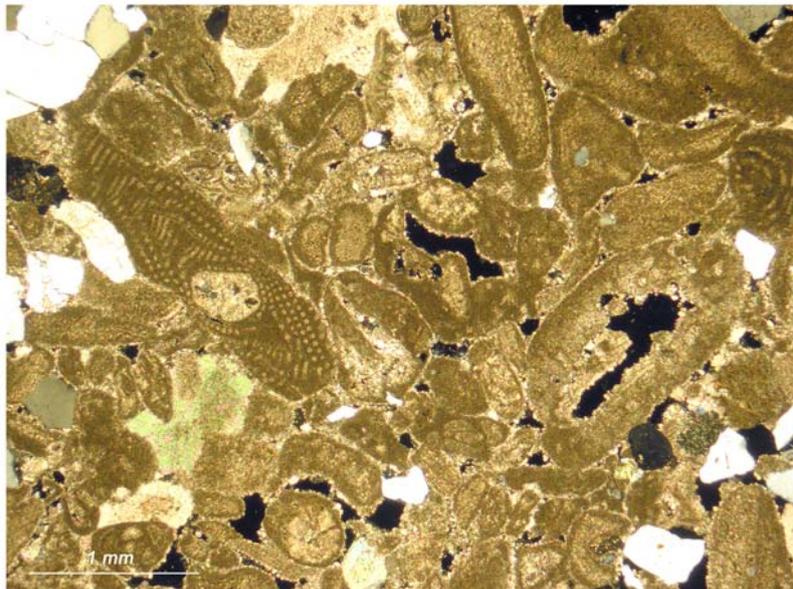
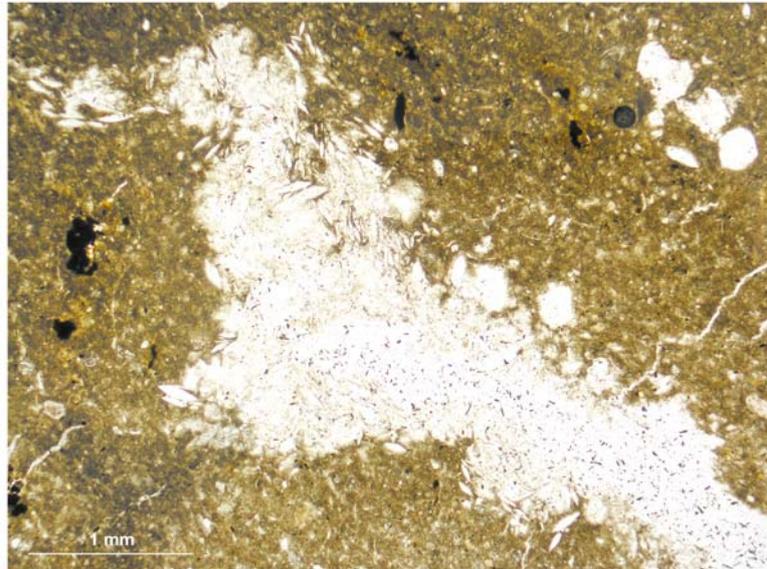


Lámina 6. Evaporita con cristales de yeso. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 6. A thin section of a evaporite rock with lenticular gypsum crystals. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light.

a.



b.

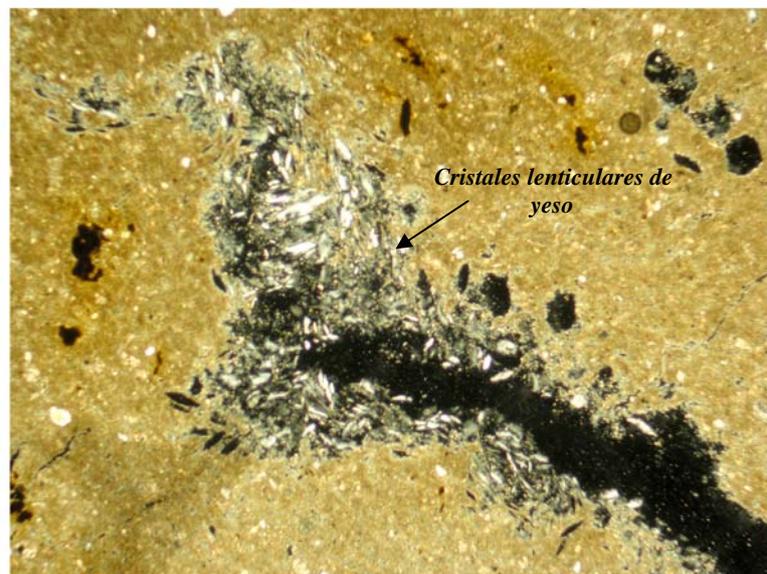
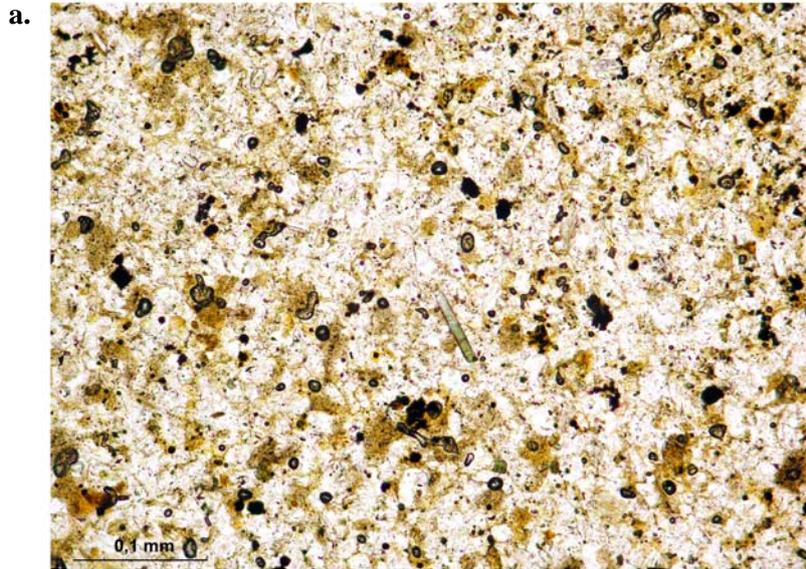


Lámina 7. Arenisca de grano muy fino con clastos de cuarzo junto a cristales de zircón, biotita, magnetita, hematites y clorita en un cemento micáceo. Foto a con sólo polarizador. Foto b con polarizador y analizador cruzados.

Micrograph 7. A thin section of a sandstone rock with lenticular gypsum crystals. Micrograph of thin section in polarized (a) and cross-polarized (b) light



5.1.2. Valores de fondo de elementos traza

Dado que el 50 % de los suelos de la Provincia de Granda no presentaron concentraciones en Mo y Cd por encima de los límites de detección del método analítico utilizado, no fueron considerados en el estudio de los valores de fondo.

5.1.2.1. Arsénico

El arsénico, debido a su elevada toxicidad, es uno de los elementos traza más estudiados. Es un elemento esencial para el desarrollo de algunos organismos (p.e. el hombre) y promueve el crecimiento en ciertos animales. Afortunadamente, sus formas más tóxicas son muy poco frecuentes en los suelos. La movilidad del arsénico en los suelos es mínima y, en medios oxidantes, la forma AsO_4^{3-} es la más abundante, comportándose como un ácido débil que tiende a ser ligando de unión y formar sales insolubles (Bohn et al., 1985). A diferencia de la mayoría de los elementos, las variaciones de pH afectan poco su solubilidad, siendo adsorbido fundamentalmente por los oxihidróxidos de Fe y Al.

Su contenido en las diferentes litologías suele ser muy bajo, oscilando entre 1 y 2 mg/kg en la mayoría de las rocas, aunque pizarras y algunos tipos de arcillas pueden presentar contenidos sensiblemente más altos. En los suelos naturales no contaminados, los valores entre 2 y 5 mg/kg son muy frecuentes. En la mayoría de los países, los niveles de referencia a partir de los cuales se sospecha la existencia de un proceso de contaminación, se sitúan entre 10 y 30 mg/kg. Los niveles de intervención, a partir de los cuales se admite que el suelo se encuentra peligrosamente contaminado, oscilan entre 20 y 300 mg/kg (entre 20 y 50 mg/kg para los suelos de cultivo y entre 50 y 300 mg/kg para las áreas residenciales, comerciales e industriales).

Tabla 5.10. Concentración media y valores mínimos y máximos de arsénico en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

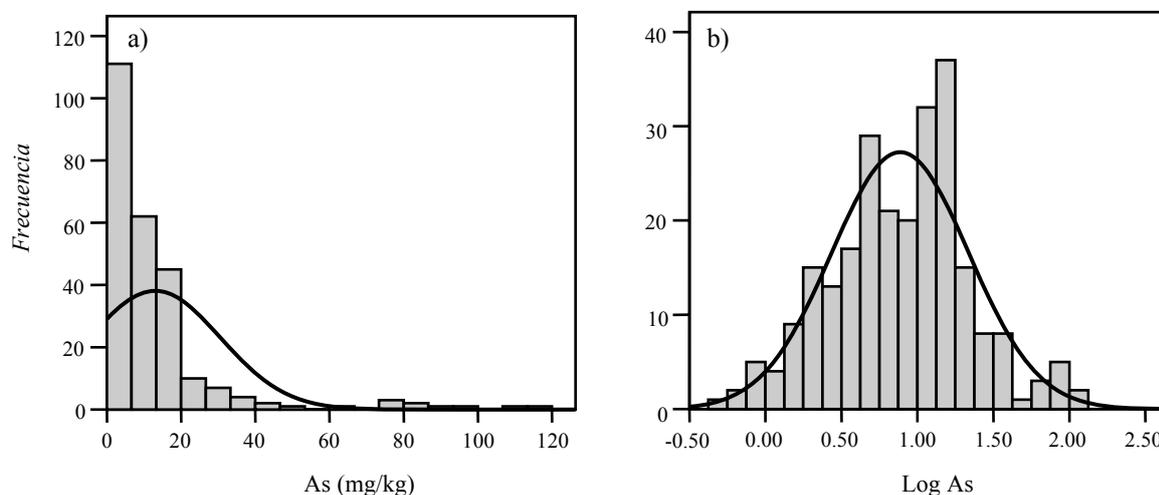
Table 5.10. Mean and range of arsenic concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| España | 5.4 | (1-12) | Jaén (Mengívar, 2001) |
| | 9.9 | (0.4-86.2) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 12 | (0-58.9) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| Europa | <0.05 | -- | Península Kola (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 0.2 | (0.07-0.35) | Rusia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 1.5 | (<0.2-12) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 2.5 | (0.7-8.8) | Noruega (Kabata Pendias, 2001) |
| | 5.6 | (2-10.4) | Bulgaria (Kabata Pendias, 2001) |
| | 11 | (0-230) | Hungría (Odor et al., 1997) |
| | 16 | (4-95) | Gran Bretaña (Kabata Pendias, 2001) |
| | 17 | (1-82) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 41 | (4-197) | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| Otros Países | 6.6 | (0.2-19) | Canadá (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 7 | (<0.1-93) | USA (Kabata Pendias, 2001) |
| | 11 | (0.4-70) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | -- | (0.1-50) | (Alloway, 1995) |
| | 5 | -- | (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 5 | (1-50) | (Bohn et al., 2001) |
| | 5 | (0.1-40) | (Pais y Benton, 1997) |
| | 6 | (0.1-40) | (Bowen, 1979) |
| | 7.2 | (0.1-55) | (Adriano, 2001) |

En la Provincia de Granada, como ya se mencionó anteriormente (Tabla 5.4), el contenido medio de As es de 13 mg/kg y el rango entre 0.5 y 116 mg/kg. Estos valores son comparables a los detectados en otras regiones de España y en otros países (Tabla 5.10), si bien el valor medio en la provincia es inferior al medido en países como Italia, y los valores máximos inferiores a los encontrados en países como Hungría e Italia. La mediana de las concentraciones analizadas (7.9 mg/kg) resultó inferior a la media, y la distribución de frecuencias difiere de la curva de distribución normal con un valor de asimetría de 3.50, siendo la distribución de los datos transformados logarítmicamente la que mejor se ajusta a la normalidad (Figura 5.1), con menor asimetría (0.006) y valores de media (0.89) y mediana (0.91) mucho más próximos entre sí. Por tanto, será la transformación logarítmica de los datos la que utilizemos para establecer los valores de fondo de los suelos en la Provincia de Granada

Figura 5.1. Histogramas y curvas normales de los datos de concentración de As sin transformar y log-transformados en los suelos de la Provincia de Granada.

Figure 5.1. Frequency histograms and normal curves of non- (a) and log- (b) transformed data for total arsenic concentrations in soils and bedrock.



Los resultados obtenidos por los diferentes métodos utilizados (Tabla 5.11), ponen de relieve que la media y desviación estándar de los datos ($M \pm 2sdev$), la función de distribución calculada ($M \pm 2\sigma$) y el diagrama de caja de Tukey, fueron los que dieron un rango más amplio de valores de fondo, con valores del límite superior (LSF) mayores de 60 mg/kg. Este valor excede de los máximos valores encontrados en suelos naturales no contaminados (40 mg/kg; Mandal y Suzuki, 2002). Sin embargo, la población de fondo estimada a partir de la mediana y la desviación absoluta de la mediana ($Md \pm MAD$) quedó comprendida dentro de los límites establecidos por los otros métodos aplicados y el LSF (34.7 mg/kg) resultó ligeramente inferior al valor máximo de los suelos no contaminados.

Tabla 5.11. Parámetros estadísticos de los datos log-transformados de la concentración de As y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo, calculados por los diferentes métodos utilizados. En paréntesis se representan el valor del antilogaritmo.

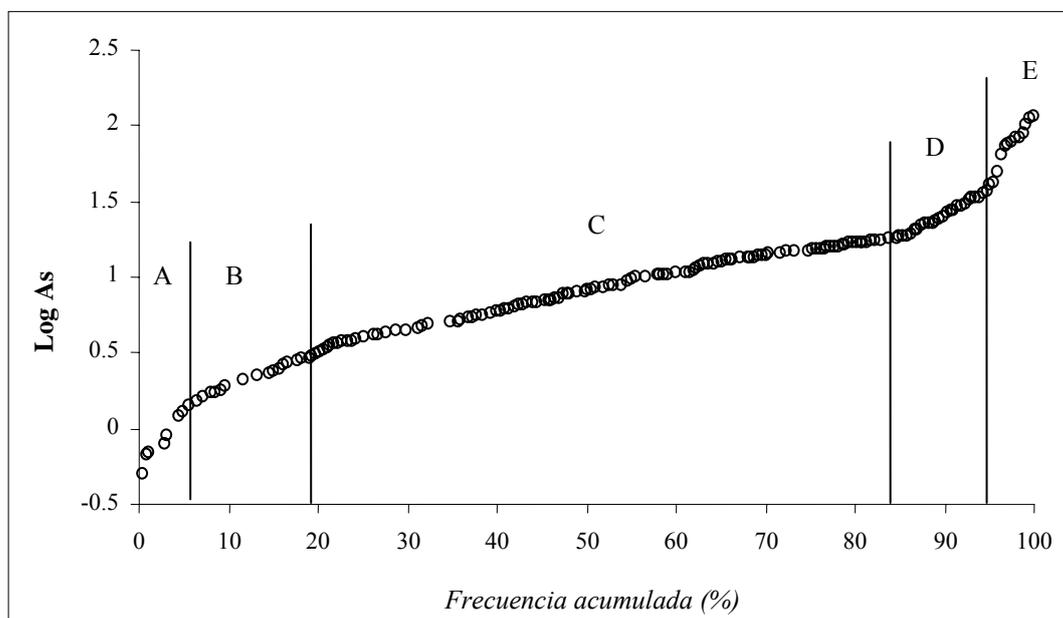
Table 5.11. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of arsenic concentrations (mg/kg) estimated from log-transformed data according to the four methods. The antilog of these values are indicated in parenthesis.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2sdev$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 0.89 (7.76) | 0.92 (8.32) | | |
| Mediana | | | 0.92 (8.32) | |
| sdev. | 0.45 (2.82) | | | |
| σ | | 0.47(2.95) | | |
| MAD | | | 0.31 (2.04) | |
| Percentil 25 | | | | 0.60 (3.98) |
| Percentil 75 | | | | 1.18 (15.1) |
| LIF | -0.01 (0.98) | -0.02 (0.95) | 0.30 (1.99) | -0.27 (0.54) |
| LSF | 1.79 (61.6) | 1.86 (72.4) | 1.54 (34.7) | 2.05 (112.2) |

La curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) refleja el carácter multimodal de la distribución de los datos log-transformados, pudiéndose diferenciar 5 subpoblaciones de datos o patrones de distribución según los cambios en la linealidad o puntos de inflexión de la gráfica, denominadas subpoblaciones A, B, C, D y E (Figura 5.2).

Figura 5.2. Curva de frecuencias relativas acumuladas del logAs y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.2. Relative cumulative frequency curve of log-transformed arsenic, indicating the "threshold points" that separate the different subpopulations.



De acuerdo con [Bauer y Bor \(1995\)](#), las subpoblaciones A ($As < 1.5$ mg/kg) y E ($As > 33.8$ mg/kg), situadas en los extremos de la CFRA, representarían los outliers o conjunto de datos que exceden o sobrepasan los límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo. De manera que, los valores fondo de As en los suelos de la provincia estarían comprendidos entre 1.5 y 33.8 mg/kg, e incluirían los suelos con concentraciones no influenciadas por actividades de origen antrópico ([Reimann, 2005](#)). Los valores del LIF y del LSF establecidos por este método resultaron muy similares a los obtenidos por el método $Md \pm MAD$ (1.99-34.7 mg/kg).

Por tanto, dado que el cálculo de los valores de fondo puede ser empleado para determinar la posible contaminación de los suelos ([Breckenridge and Crockett, 1995](#)), los métodos ($M \pm 2sdev$), ($M \pm 2\sigma$) y el diagrama de caja de Tukey, al obtener un LSF relativamente elevado, muy por encima del máximo valor encontrado en suelos naturales no contaminados, podrían inducir a considerar como suelos naturales a suelos contaminados ([Matschullat et al., 2000](#)). Por el contrario, los límites superiores de la población de fondo o niveles de referencia obtenidos por los métodos $Md \pm 2MAD$ y CFRA, estuvieron próximos, aunque inferiores, al máximo valor de los suelos no contaminados ([Adriano, 2001](#)), por lo que no conducirían al error anterior.

De acuerdo con lo anterior, los límites de la población de fondo definidos por estos dos últimos métodos podrían resultar válidos para estudios generales con fines legislativos; no obstante, la existencia de distintas poblaciones dentro de los límites de esta población, puestas de manifiesto por el método de CFRA, indica que un único rango de valores de fondo podría ser insuficiente en estudios más detallados. Así, el rango que define la población de fondo (1.5 y 33.8 mg/kg) incluye tres subpoblaciones de datos (B, C y D). En cada subpoblación, los datos transformados logarítmicamente se ajustan a la normalidad (Tabla 5.12), al tiempo que el $\log As$ se relaciona lineal y significativamente ($P < 0.001$) con la frecuencia acumulada (FA) según las ecuaciones:

$$\text{Subpoblación B: } \log As = 0.0035 \text{ FA (\%)} + 0.175 \quad r^2 = 0.990$$

$$\text{Subpoblación C: } \log As = 0.0075 \text{ FA (\%)} + 0.549 \quad r^2 = 0.994$$

$$\text{Subpoblación D: } \log As = 0.0024 \text{ FA (\%)} + 1.301 \quad r^2 = 0.968$$

Todos estos resultados indican que cada subpoblación presenta unos valores de fondo característicos, condicionados por una combinación específica de factores y procesos ([Matschullat et al., 2000](#)); por lo que, de acuerdo con autores como [Steiger et al. \(1996\)](#)

y Reimann y Filzmoser (2000), la idea de un fondo generalizado para una región es un artificio estadístico más que una medida de precisión. La distribución en la Provincia de Granada de los rangos de As que caracterizan las diferentes subpoblaciones se puede ver en la Figura 5.3.

Tabla 5.12. Estadísticos descriptivos del As (mg/kg) en las subpoblaciones B, C y D diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA)

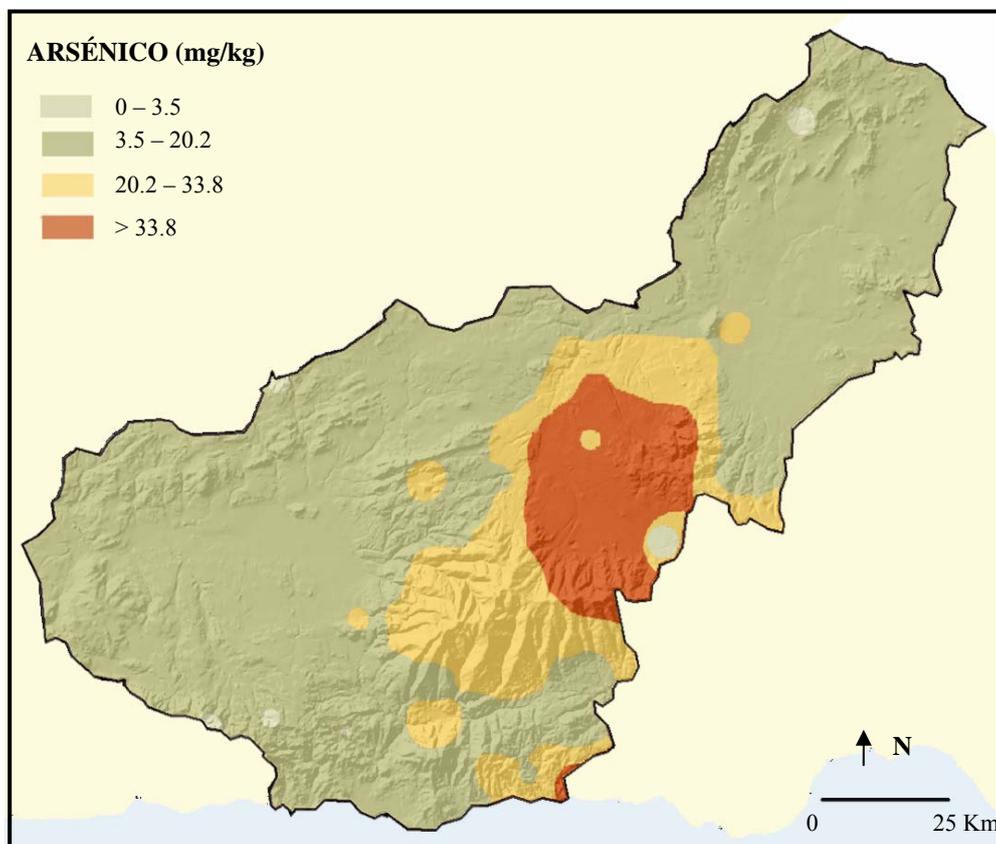
Table 5.12. Statistical parameters of arsenic concentrations (mg/kg) in subpopulations B, C and D differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| <i>Parámetros estadísticos</i> | <i>As (mg/kg)</i> | | |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | <i>Subpoblación B</i> | <i>SubpoblaciónC</i> | <i>Subpoblación D</i> |
| Mínimo | 1.50 | 3.60 | 20.2 |
| Máximo | 3.50 | 19.3 | 33.8 |
| Media | 2.35 | 8.84 | 26.6 |
| Mediana | 2.30 | 9.50 | 27.0 |
| Sdev | 0.10 | 4.59 | 4.21 |
| Asimetría | -0.05 | -0.08 | 0.23 |
| P_{K-S}^* | 0.791 | 0.067 | 0.813 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

Figura 5.3. Distribución de las diferentes subpoblaciones de As en la Provincia de Granada.
 Figure 5.3. Spatial distribution of different arsenic subpopulations in the province of Granada.



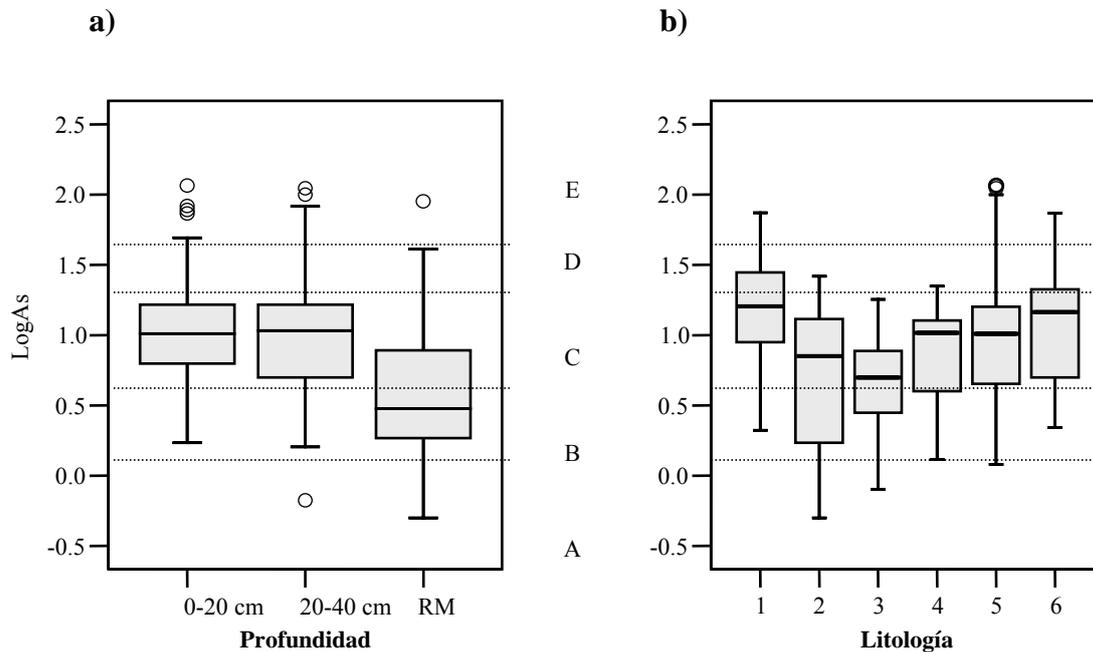
Caracterización de las subpoblaciones

Con objeto de interpretar los factores y procesos que dirigen la formación de estas subpoblaciones, elaboramos los diagramas de caja relativos a la distribución del logAs en función de la profundidad (Figura 5.4a) y de la litología (Figura 5.4b). Los resultados revelan que el 70 % de las muestras de roca madre (RM) se incluyen en las subpoblaciones A y B, de las que el 87% de la subpoblación A y el 47% de las de la subpoblación B se encuadran en el grupo de las calizas. Por el contrario, más del 80% de las muestras incluidas en las subpoblaciones C, D y E se corresponden con muestras de suelos tomadas a las dos profundidades (0-20 y 20-40 cm). La subpoblación C es la que engloba un mayor número de muestras (64% del total), incluyéndose en ella los horizontes edáficos y la RM de todas las litologías, aunque las calizas están escasamente representadas; por lo que se puede decir que es la subpoblación que caracteriza a la mayor parte de la Provincia de Granada. Por último, la mayor parte de los datos

incluidos en la subpoblación D y todos los de la subpoblación E se corresponden con suelos desarrollados sobre rocas metamórficas, sedimentos consolidados (SC) y no consolidados (SNC).

Figura 5.4. Diagramas de caja de los valores de logAs en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores de logAs de las subpoblaciones A, B, C, D y E.

Figure 5.4. Tukey Boxplot of log-transformed arsenic data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C, D and E) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM= roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Si analizamos más detalladamente las muestras que constituyen cada subpoblación, se aprecia que la naturaleza de la RM y el grado de evolución del suelo son fundamentalmente los dos factores que condicionan la concentración de As. Así, el 85 % de las muestras de la subpoblación A son RM de calizas y margas con altos contenidos en CaCO_3 (> 60 %). Un 55 % de las muestras de la subpoblación B estuvo compuesto por RM de calizas, margas y sedimentos no consolidados con altos contenidos en carbonatos, así como por aquellos suelos desarrollados sobre materiales carbonatados débilmente meteorizados; todas ellas con contenidos medios de CaCO_3 en torno al 50 %. La subpoblación C agrupa al 80 % de los suelos desarrollados sobre calizas, margas y evaporitas con contenidos medios en CaCO_3 en torno al 30%; al 60 %

de las RM y suelos desarrollados sobre rocas metamórficas; y al 50% de las RM y suelos formados sobre SC. La subpoblación D, con sólo el 6% del total de muestras analizadas, agrupa fundamentalmente a los horizontes B fuertemente meteorizados y descarbonatados desarrollados sobre calizas, SC, SNC y rocas metamórficas. Por último, todas las muestras de la subpoblación E se corresponden con muestras de suelos situados en los alrededores de las minas de hierro de Alquife y el Conjuero, en los que las altas concentraciones de As encontradas podrían estar asociadas a procesos de contaminación.

De acuerdo con estos resultados, la mayor parte de las rocas y suelos de la provincia presentan concentraciones de As entre 3.5 y 20 mg/kg; mientras que las concentraciones inferiores a 3.5 mg/kg se asocian a RM y suelos poco evolucionados (Entisoles) desarrollados sobre materiales con altos contenidos en CaCO_3 , y las concentraciones comprendidas entre 20 y 33.8 mg/kg a los horizontes B (Bt) de los suelos más evolucionados y descarbonatados. Por tanto, aunque el LSF se establece en torno a 34 mg/kg de As, concentraciones de As > 3.5 mg/kg en suelos poco evolucionados y altamente carbonatados desarrollados sobre calizas y margas, y concentraciones > 20 mg/kg en suelos moderadamente evolucionados desarrollados en todas las litologías, podrían ser indicativas de procesos de contaminación.

5.1.2.2. Cobalto

Se trata de un elemento necesario, en muy bajas concentraciones, para el crecimiento de plantas y animales. En dosis mayores de 25 mg/día es tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1992). Valores altos de Co en suelos pueden impedir la asimilación por las plantas de elementos como Fe y Cu. La disponibilidad del Co en el suelo es muy dependiente del pH. Siendo más móvil conforme el pH desciende (Prueb, 1997). Frecuentemente el Co está contenido o asociado a los minerales de Mn, mostrando ambos elementos un comportamiento similar en los suelos.

Por alteración de los minerales de Co (arseniuros, sulfuros y ciertos silicatos) se liberan los iones Co^{2+} y Co^{3+} que son bastante móviles en medios oxidantes y ácidos. No obstante, el Co no migra normalmente como fase soluble, pues el Co^{2+} y el Co^{3+} son fuertemente adsorbidos por los óxidos de Fe y Mn y por la materia orgánica. Los

quelatos de Co son muy móviles y biodisponibles (Baize, 1997); mientras que los óxidos, hidróxidos y carbonatos de Co son muy insolubles.

El contenido medio representativo de Co en la corteza terrestre es 20-23 mg/kg, correspondiendo los valores más altos a las rocas ígneas ultrabásicas y básicas, como las peridotitas y los gabros (150 mg/kg), y los valores más bajos a las rocas ígneas ácidas como granitos, y a las rocas sedimentarias como areniscas y calizas (1 mg/kg). Los suelos naturales presentan concentraciones medias de 1-300, con valores más frecuentes entre 8 y 16 mg/kg. Los niveles de contaminación empiezan a partir de 10 mg/kg y los umbrales de intervención se sitúan entre 40-240 mg/kg (CMAJA, 1999).

Los suelos y rocas de la provincia de Granada presentan una concentración media en Co de 9.48 mg/kg, con valores que oscilan entre 0 y 43 mg/kg, y un 50 % de los datos con valores superiores a 9 mg/kg (Tabla 5.4). Este contenido medio es comparable al analizado en suelos de otros países y otras regiones de España (Tabla 5.13).

Tabla. 5.13. Concentración media y valores mínimos y máximos de cobalto en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.13. Mean and range of cobalt concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| España | 5.6 | (0.3-28.3) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 7 | (0-45) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| | 9.6 | (0.27-57.7) | País Vasco (IHOBE, 1993) |
| Europa | 2.3 | -- | Dinamarca (Kabata Pendias, 2001) |
| | 3.1 | (1-6.9) | Rumania (Kabata Pendias, 2001) |
| | 4.5 | (<1-33.8) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 8.7 | (1.5-18) | Hungría (Odor et al., 1997) |
| | 9.8 | (0.2-322) | Inglaterra (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 10 | (1-84) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 13.9 | (0-148) | Francia (Baize, 1997) |
| | 14 | (4-275) | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 14.5 | -- | Alemania (Kabata Pendias, 2001) |
| | 17 | (2-58) | Suecia (Kabata Pendias, 2001) |
| 21.5 | (3.8-65) | Bulgaria (Kabata Pendias, 2001) | |
| Otros Países | 12.4 | (5-28) | Canadá (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 9.1 | (<3-70) | USA (Kabata Pendias, 2001) |
| | 10 | (1.3-116) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | 8 | (1-40) | (Bohn et al., 2001) |
| | 8 | (0.05-65) | (Bowen, 1979) |
| | 8 | (0.3-200) | (Allen et al., 1995) |
| | 10 | -- | (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 10 | (1-400) | (Pais y Benton, 1997) |
| | 12 | (1-40) | (Alloway, 1995) |
| | -- | (1-70) | (Ross, 1994) |

Los métodos basados en la $M \pm 2\sigma$ y en el diagrama de caja de Tukey (Tabla 5.14), dieron valores del LSF mayores de 50 mg/kg, más elevados que el valor máximo encontrado en la provincia; mientras que el LSF estimado por los métodos $M \pm 2sdev$ y $Md \pm MAD$ estuvo en torno a 35 mg/kg, dentro del rango de la provincia. No obstante, dado que la media de la provincia está próxima al límite inferior del rango de los valores medios de los suelos no contaminados (8-16 mg/kg; Aubert y Pinta, 1977), los puntos contaminados en Co (*outliers*) deben de ser escasos y los diferentes métodos estiman un LSF no excesivamente diferente, el cual entra dentro del rango de la mayoría de los países.

Tabla 5.14. Parámetros estadísticos de los datos log-transformados de la concentración de Co y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados. En paréntesis se representan el valor del antilogaritmo.

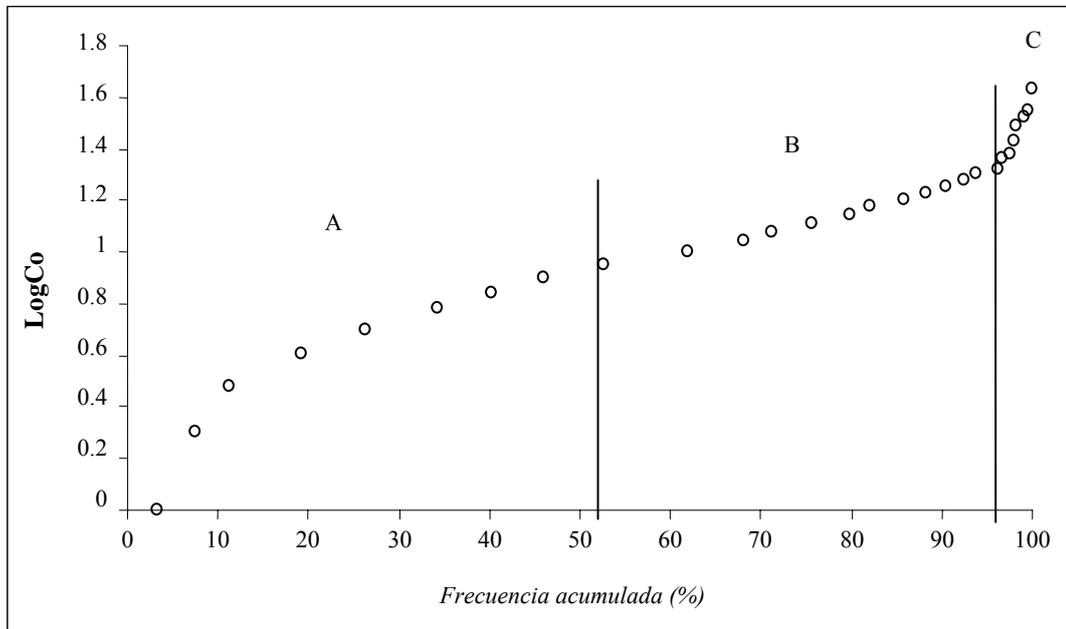
Table 5.14. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of cobalt concentrations (mg/kg) estimated from log-transformed data according to the four methods. The antilog of these values are indicated in parenthesis.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2sdev$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 0.90 (7.94) | 0.95 (8.91) | | |
| Mediana | | | 0.95 (8.91) | |
| Sdev. | 0.32 (2.09) | | | |
| σ | | 0.47 (2.95) | | |
| MAD | | | 0.31 (2.04) | |
| Percentil 25 | | | | 0.70 (5.01) |
| Percentil 75 | | | | 1.11 (12.88) |
| LIF | 0.26 (1.82) | 0.01 (1.02) | 0.33 (2.13) | 0.08 (1.22) |
| LSF | 1.54 (34.67) | 1.89 (77.6) | 1.57 (34.7) | 1.72 (53.08) |

No obstante, la curva CFRA permitió diferenciar tres subpoblaciones de datos diferentes (Figura 5.5), siendo la subpoblación C ($Co > 23$ mg/kg), en el extremo superior de la curva, la que debe de representar a los *outliers* o suelos por encima del LSF. En este caso, el LSF de la concentración en Co en los suelos de la Provincia de Granada sería de 23 mg/kg, claramente inferior a los otros métodos utilizados.

Figura 5.5. Curva de frecuencias relativas acumuladas del logCo y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.5. Relative cumulative frequency curve of log-transformed cobalt, indicating the "threshold points" that separate the different subpopulations.



Dentro del rango de valores de fondo (1-23 mg/kg) se pueden diferenciar dos subpoblaciones: A (1-7 mg Co/kg suelo) y B (7-23 mg Co/kg suelo). En cada una de ellas, los datos transformados logarítmicamente se relacionan con la frecuencia acumulada (FA) según las ecuaciones:

$$\text{Subpoblación A: } \log \text{ Co} = 0.008 \text{ FA (\%)} + 0.1249 \quad r^2 = 0.8643$$

$$\text{Subpoblación B: } \log \text{ Co} = 0.0043 \text{ FA (\%)} + 0.8908 \quad r^2 = 0.9843$$

Por tanto, cada subpoblación (Tabla 5.15) presenta una distribución normal y debe de venir caracterizada por una serie de factores formadores y procesos. La distribución espacial de las diferentes subpoblaciones se puede ver en la Figura 5.6.

Tabla 5.15. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de Co (mg/kg) en las subpoblaciones A y B diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.15. Statistical parameters of cobalt concentrations (mg/kg) in subpopulations A and B differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

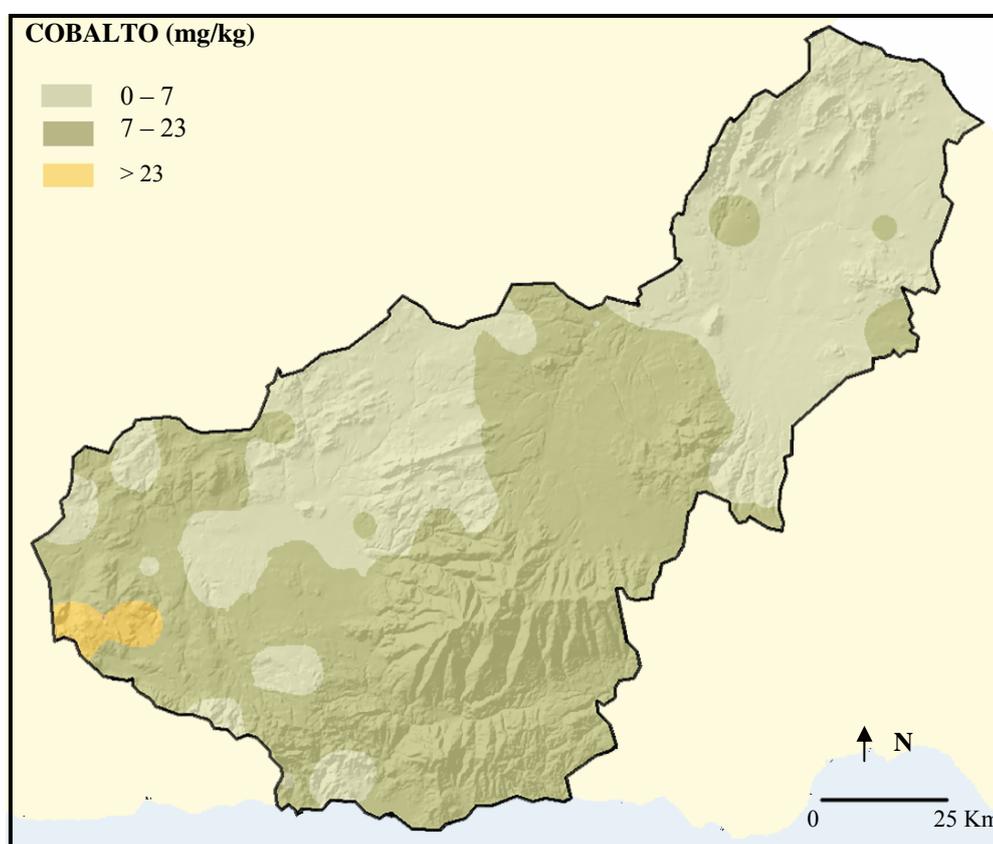
| Parámetros estadísticos | Co (mg/kg) | |
|-------------------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación A | Subpoblación B |
| Mínimo | 1.00 | 10.00 |
| Máximo | 7.00 | 23.00 |
| Media | 4.46 | 13.97 |
| Mediana | 5.00 | 13.00 |
| Sdev | 1.83 | 3.55 |
| Asimetría | -0.36 | 0.63 |
| P _{K-S} * | 0.06 | 0.06 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

Figura 5.6. Distribución areal de las diferentes subpoblaciones de Co en la Provincia de Granada.

Figure 5.6. Spatial distribution of different cobalt subpopulations in the province of Granada.

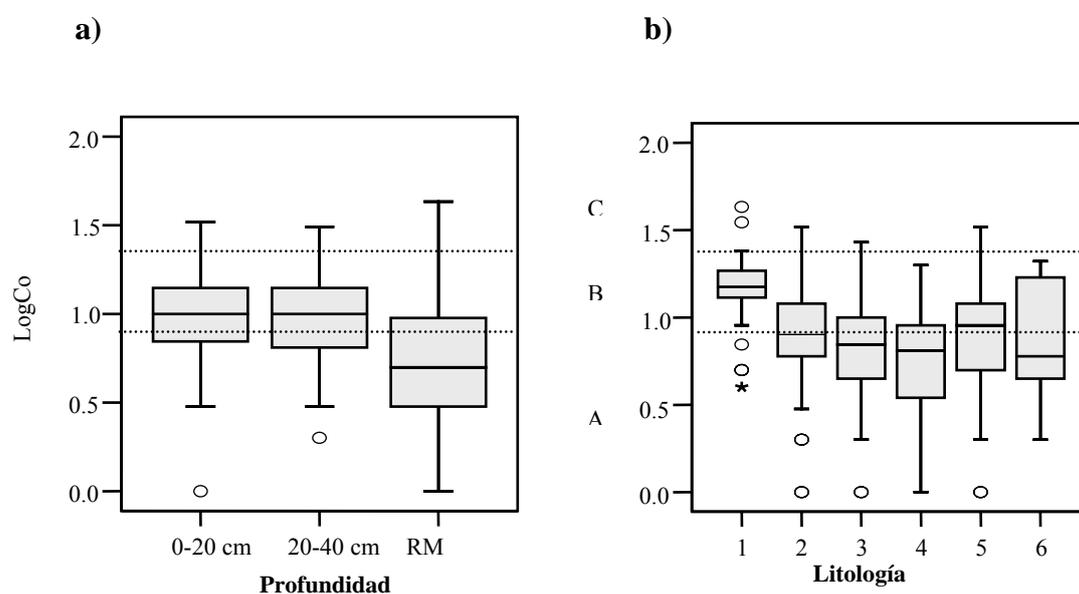


Caracterización de las subpoblaciones

Las subpoblaciones identificadas en CFRA fueron interpretadas de acuerdo a la profundidad (Figura 5-7a) y litología (Figura 5-7b) a partir de los diagramas de caja correspondientes. Un 75 % de las muestras de RM se incluyen en la subpoblación A, mientras que la mayoría de las muestras de suelos se incluyen en la población B. Con respecto a la litología, la subpoblación A incluye de forma mayoritaria a las RM calizas, margas, evaporitas, SC y SNC (75-80 %), así como los suelos desarrollados sobre evaporitas (75 %), margas y calizas (50 %); mientras que la subpoblación B agrupa a casi todos los suelos desarrollados sobre rocas metamórficas y en menor proporción a los suelos formados sobre SC, SNC (50 %), calizas y margas (25 %).

Figura 5.7. Diagramas de caja de los valores de logCo en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores de logCo de las subpoblaciones A, B y C.

Figure 5.7. Tukey Boxplot of log-transformed cobalt data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B and C) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM= roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Por tanto, al igual que ocurría en el caso del As, el grado de evolución del suelo y la litología fueron los dos parámetros que principalmente regulan la concentración de Co. Así la evolución del suelo tiende a incrementar la concentración de Co en los horizontes

edáficos en relación a la RM; mientras que, respecto a la litología, las mayores concentraciones las presentan las muestras desarrolladas sobre rocas metamórficas, con un valor medio (14.13 mg/kg) que es significativamente superior al resto de litologías: margas y margocalizas (3.51 mg/kg), calizas (3.90 mg/kg), evaporitas (4.28 mg/kg), SNC (4.23 mg/kg) y SC (4.28 mg/kg).

El incremento en Co en los horizontes edáficos, con respecto al material original, fue especialmente importante en los suelos formados sobre margas (67 %), SC (65 %), calizas (63 %) y SNC (62 %) y muy bajo en aquellos desarrollados sobre materiales metamórficos (0.69 %); por lo que los procesos de descarbonatación parecen marcar también los mayores incrementos entre los suelos y las rocas. Con respecto a la subpoblación C que incluye los presumibles outliers, se concentran en las inmediaciones del municipio de Loja sobre cuencas cerradas rellenas de sedimentos muy ricos en arcilla.

5.1.2.3. Cobre

El cobre es uno de los más importantes elementos para las plantas y los animales. El exceso de Cu puede producir deficiencia de Zn y viceversa. Las formas asimilables por las plantas son el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ para los suelos ácidos y como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los neutros y alcalinos. El Cu es fuertemente fijado en los suelos y por tanto es un metal muy poco móvil (Baker y Senft, 1995) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997). La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn son los parámetros más importantes para la adsorción del Cu, jugando las arcillas y la capacidad de cambio un papel mucho menos activo. Los ácidos húmicos y fúlvicos se unen fuertemente al Cu^{2+} formando quelatos solubles. En general, en los suelos podemos encontrar el Cu como: iones solubles, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, formando complejos orgánicos estables, adsorbido por los óxidos de Mn, Fe y Al, adsorbido por la materia orgánica y por las arcillas, y formando parte de las estructuras de los minerales.

En la corteza terrestre se presenta con una concentración media de 45-50 mg/kg (Alloway, 1995; Baize, 1997). En cuanto a las rocas, los contenidos más bajos se presentan en las rocas ígneas ácidas y en las rocas sedimentarias tipo calizas y areniscas, con valores desde los 5,5 mg/kg de las calizas, hasta los 30 mg/kg. Los contenidos de las rocas ígneas básicas, como los basaltos, pueden ascender hasta los 90 mg/kg de

media (Baker y Senft, 1995). En los suelos naturales los valores más frecuentes son de 10-30 mg/kg. Los niveles de referencia se sitúan entre 17-100 mg/kg y los de intervención oscilan entre 100-800, quedando los umbrales para los suelos agrícolas reducidos a 100-200 (CMAJA, 1999).

Los suelos y rocas de la provincia de Granada presentan contenidos medios en cobre de 21 mg/kg, con valores que oscilan entre 0 y 65 mg/kg (Tabla 5.4). Este valor medio resulta superior al presente en suelos de otras zonas de España como País Vasco, Aragón y Madrid, similar al de países como Alemania, Portugal y Escocia, e inferior al encontrado en países como Italia (Tabla 5.16). La mediana de las concentraciones de Cu en los suelos (21.4) resultó similar al de la media y la distribución de frecuencias se ajustó a la normalidad más que los datos transformados logarítmicamente (Tablas 5.4 y 5.5).

Tabla 5.16. Concentración media y valores mínimos y máximos de cobre en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.16. Mean and range of copper concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| España | 9.5 | (1.01-89.6) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 10 | (0.7-58.2) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| | 13 | (2.76-38.9) | País Vasco (IHOBE, 1993) |
| | 20 | (2-53) | Torres, Jaén (Mengívar, 2001) |
| Europa | 6.3 | -- | Polonia (Baize, 1997) |
| | 8.5 | -- | Suecia (Adriano, 2001) |
| | 13 | -- | Dinamarca (Adriano, 2001) |
| | 13 | -- | Francia (Adriano, 2001) |
| | 14 | (2-193) | Suecia (Adriano, 2001) |
| | 15 | (<1-54.8) | Finlandia (Reimann y Caritat 1998) |
| | 17 | -- | Austria, Bélgica (Adriano, 2001) |
| | 18 | (1.2-1508) | Inglaterra y Gales (Adriano, 2001) |
| | 19 | -- | Holanda (Adriano, 2001) |
| | 19 | -- | Noruega (Adriano, 2001) |
| | 21 | (1-245) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 22 | -- | Alemania (Adriano, 2001) |
| | 23 | -- | Escocia (Adriano, 2001) |
| | 24 | (7-200) | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| 25 | (3.9-400) | Hungría (Odor et al., 1997) | |
| -- | (23-100) | Checoslovaquia (Kabata Pendias, 2001) | |
| Otros países | 22 | (5-50) | Canadá (Kabata Pendias, 2001) |
| | 26 | (3-300) | USA (Kabata Pendias, 2001) |
| | 28 | (1-60) | Rusia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 43 | (4.4-176) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | 11 | -- | (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 12 | (<1 – 390) | (Allen et al., 1995) |
| | 20 | (2.0-100) | (Pais y Benton, 1997; Bohn et al., 2001) |
| | 26 | (2-250) | (Alloway, 1995) |
| | 30 | -- | (Azcue, 1993) |
| | 30 | (2-250) | (Bowen, 1979) |
| | -- | (2-100) | (Ross, 1994) |

Los valores de los límites la población de fondo de Cu, obtenidos por los diferentes métodos, aparecen recogidos en la Tabla 5.17. El diagrama de caja de Tukey dio el valor más elevado del LSF (51.04 mg/kg), mientras que los métodos $M \pm 2sdev$, $M \pm 2\sigma$ y $Md \pm MAD$ dieron valores del LSF muy próximos entre si (43.78, 41.65 y 36.56, respectivamente), comparables a los valores de Cu en suelos normales no contaminados (0-40 mg/kg; Alloway, 1995).

Tabla 5.17. Parámetros estadísticos de los datos originales de la concentración de Cu y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados.

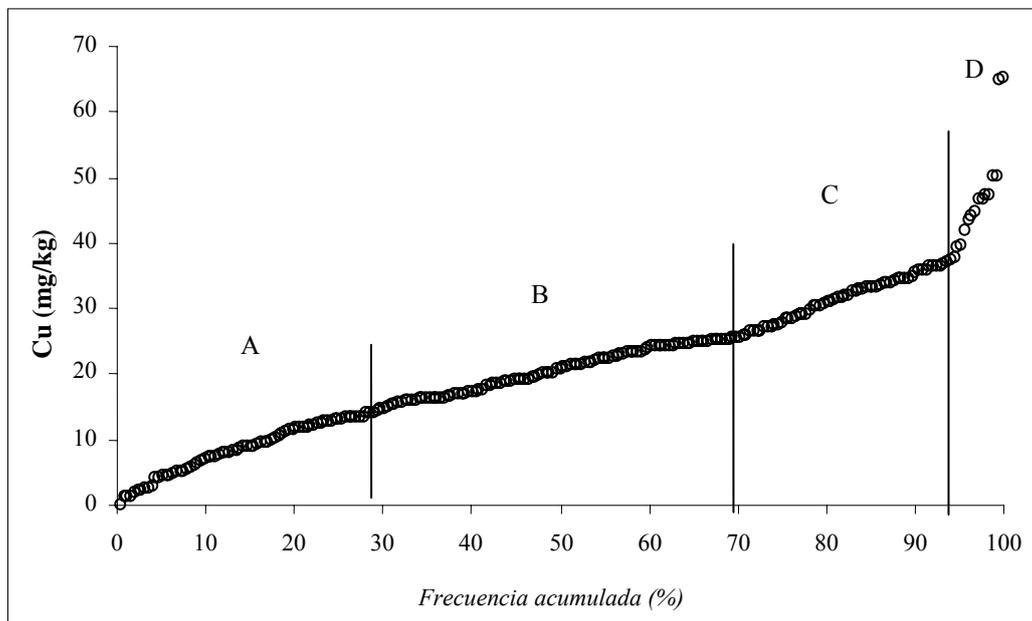
Table 5.17. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of copper concentrations (mg/kg) estimated from original data according to the four methods.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2sdev$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 21.00 | 21.01 | | |
| Mediana | | | 21.40 | |
| Sdev. | 11.39 | 10.32 | | |
| σ | | | | |
| MAD | | | 7.58 | |
| Percentil 25 | | | | 13.06 |
| Percentil 75 | | | | 28.25 |
| LIF | -1.78 | 0.36 | 6.24 | -9.73 |
| LSF | 43.78 | 41.65 | 36.56 | 51.04 |

La CFRA permitió diferenciar cuatro subpoblaciones de datos: A, B, C y D (Figura 5.8), siendo la subpoblación D ($Cu > 40$ mg/kg) la que representa los *outliers*, quedando el rango de fondo de Cu comprendido entre 1 y 40 mg/kg. Por lo tanto, el LSF establecido por los métodos $M \pm 2sdev$, $M \pm 2\sigma$, $Md \pm MAD$ y la CFRA es muy similar y se sitúa en torno a 40 mg de Cu / kg de suelo.

Figura 5.8. Curva de frecuencias relativas acumuladas del Cu y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.8. Relative cumulative frequency curve of copper, indicating the “threshold points” that separate the different subpopulations.



Dentro de los límites de la población de fondo, la CFRA diferencia 3 subpoblaciones de datos (A, B y C) en las que la concentración de Cu esta lineal y significativamente ($P < 0.001$) relacionada con la frecuencia acumulada (FA):

$$\text{Subpoblación A: Cu} = 0.1242 \text{ FA (\%)} + 1.332 \quad r^2 = 0.984$$

$$\text{Subpoblación B: Cu} = 0.1328 \text{ FA (\%)} + 13.123 \quad r^2 = 0.993$$

$$\text{Subpoblación C: Cu} = 0.1138 \text{ FA (\%)} + 26.198 \quad r^2 = 0.993$$

Los datos de cada subpoblación se ajustan a la normalidad (Tabla 5.18), por lo que al igual que los elementos anteriores, cada una de ellas debe de estar condicionada por una determinada combinación de factores y procesos.

Tabla 5.18. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de Cu (mg/kg) en las subpoblaciones A, B y C diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.18. Statistical parameters of copper concentrations (mg/kg) in subpopulations A, B and C differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| Parámetros estadísticos | Cu (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación A | Subpoblación B | Subpoblación C |
| Mínimo | 0.00 | 13.01 | 26.44 |
| Máximo | 12.99 | 25.58 | 40 |
| Media | 7.64 | 19.82 | 31.98 |
| Mediana | 8.07 | 19.76 | 32.53 |
| Sdev | 3.64 | 3.87 | 3.32 |
| Asimetría | -0.30 | -0.10 | -0.13 |
| P _{K-S} * | 0.690 | 0.260 | 0.598 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

La distribución areal en la provincia de Granada de las diferentes subpoblaciones se muestran en la Figura 5.9; mientras que los diagramas de caja de la concentración de Cu en función de la profundidad de muestreo (Figura 5.10a) y litología de los suelos (Figura 5.10b) nos sirvieron para interpretar las diferentes subpoblaciones.

Figura 5.9. Distribución areal de las diferentes subpoblaciones de Cu en la Provincia de Granada.

Figure 5.9. Spatial distribution of different copper subpopulations in the province of Granada.

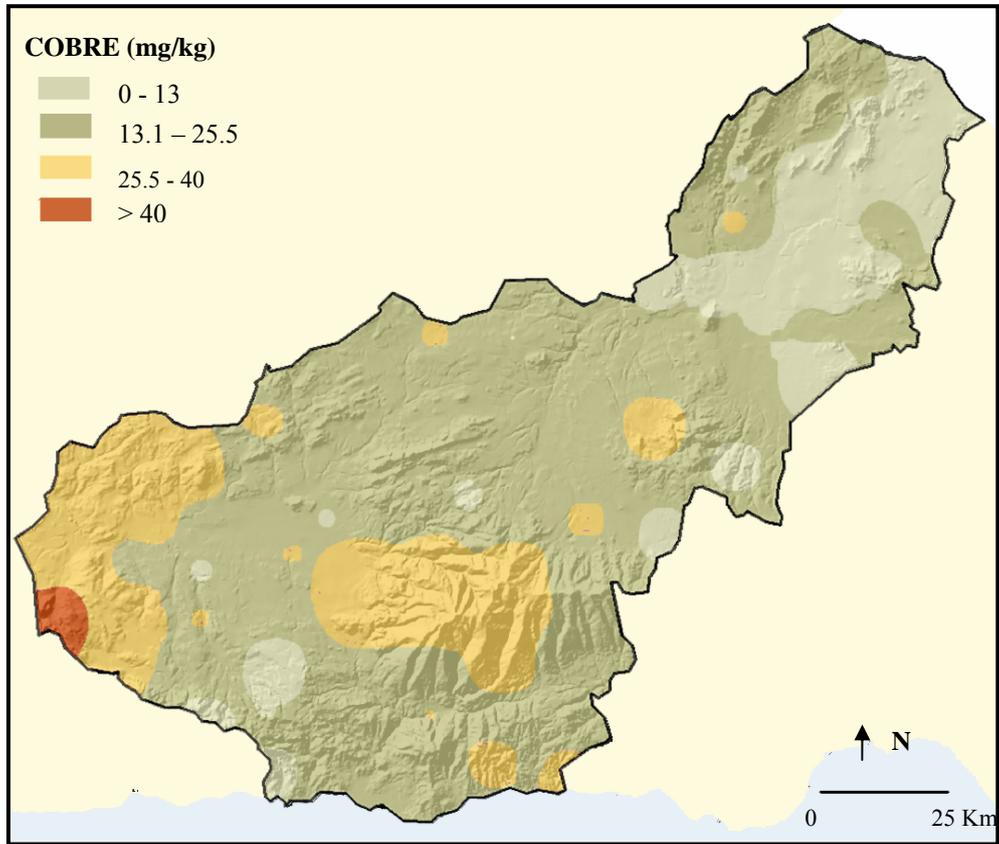
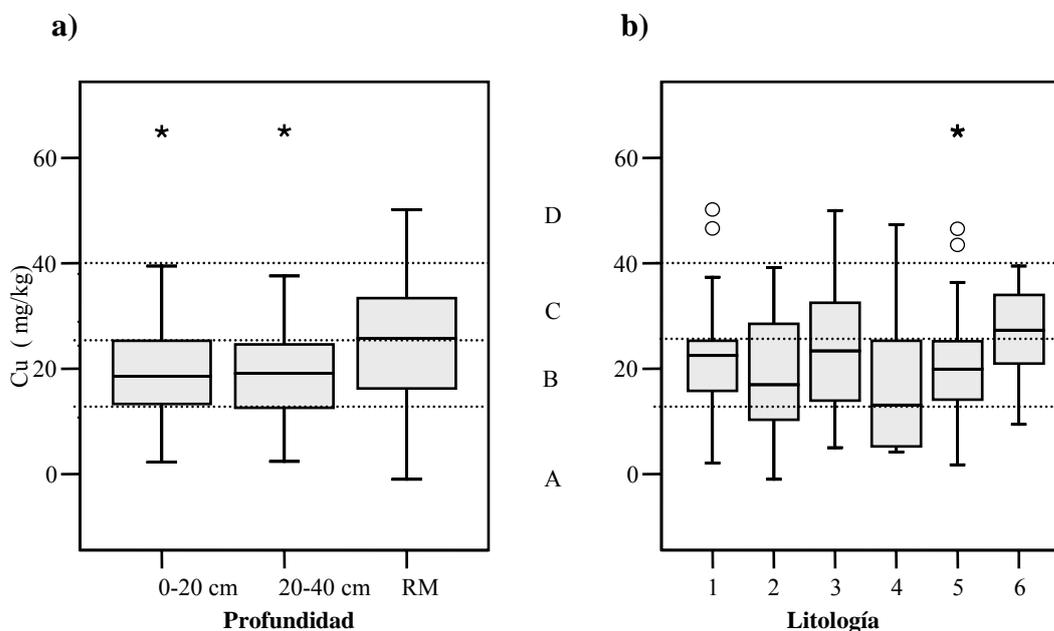


Figura 5.10. Diagramas de caja de las concentraciones de Cu en función de la profundidad (a) y de la litología (b) y su relación las subpoblaciones.

Figure 5.10. Tukey Boxplot of copper data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C and D) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM= roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Así, a diferencia de lo que ocurre con el resto de elementos traza, el contenido medio de Cu (24.4 mg/kg) en el material original (RM) es significativamente superior ($P < 0.001$) al analizado en los horizontes edáficos (en torno a 19.5 mg/kg); mientras que las diferencias entre las distintas litologías son menos marcadas y no son estadísticamente significativas, aunque se puede establecer la siguiente secuencia de menor a mayor concentración de Cu: calizas y dolomías < evaporitas < SNC < metamórficas < SC < margas y margocalizas. La mayoría de las muestras, en las que se incluyen suelos y materiales originales de todas las litologías, se agrupan en la población B, mientras que los *outliers* (subpoblación D), al igual que el Co, se localizan en las inmediaciones del municipio de Loja (oeste de la Provincia de Granada) sobre cuencas cerradas rellenas de sedimentos muy ricos en arcilla.

5.1.2.4. Cromo

El Cr puede presentarse bajo diferentes estados de oxidación en los suelos (Cr^{3+} y Cr^{6+}), siendo el Cr^{3+} el más estable (McGrath, 1995). El Cr^{3+} es poco tóxico y relativamente inmóvil, mientras que el Cr^{6+} es muy tóxico y se mueve con facilidad en los suelos porosos con pH de moderado a alto (Baize, 1997). La movilidad del Cr aumenta al disminuir el pH, aunque es mucho menos sensible a las variaciones del pH que el Pb, Zn, Cd y Co (Prueb, 1997). El Cr (IV) existe como anión y es un oxidante fuerte, con una marcada tendencia a reducirse en presencia de materia orgánica y de óxidos de Mn (Bohn et al., 1985).

En la corteza terrestre se presenta con una composición media de 100 mg/kg, siendo mucho más abundante en las rocas ígneas ultramáficas como serpentinas (que puede llegar a casi 3000 mg/kg) que en las rocas ígneas ácidas y sedimentarias como areniscas y calizas (11-35 mg/kg). En los suelos, los valores más representativos están entre 20-80 mg/kg, pero los contenidos pueden variar mucho en función del material original del que proceda el suelo; por ejemplo, los suelos desarrollados sobre serpentinas presentan rangos de 100-7000 (McGrath, 1995).

Según un estudio reciente, los suelos de Inglaterra presentan con una media geométrica de 34 mg/kg (McGrath, 1995) y en U.S.A de 37 mg/kg (Shacklette et al., 1984). Existen valores contrastados para los suelos del mundo de 200 mg/kg (Vinogradov, 1959), de 100 a 300 mg/kg (Aubert y Pinta, 1977); y de 10 a 150 mg/kg (NAS, 1974). Estas discrepancias son probablemente debidas a diferencias en el muestreo, protocolos de análisis y tratamiento de datos.

Los suelos de la provincia de Granada presentan un contenido medio en cromo (Cr) de 49.5 mg/kg con valores que oscilan entre 0 y 145 mg/kg (Tabla 5.4). Estos valores son comparables a los analizados en suelos de países como Inglaterra, aunque superiores a los valores medios analizados en otras regiones de España como Madrid, Aragón o el País Vasco (Tabla 5.19).

Tabla 5.19. Concentración media y valores mínimos y máximos de cromo en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.19. Mean and range of chromium concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| España | 44 | (9-99) | Jaén (Mengívar, 2001) |
| | 15 | (1.0-88.4) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 21 | (2.3-95.9) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| Europa | 15 | -- | Dinamarca (Kabata Pendias, 2001) |
| | 19 | (<5-86) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 20 | -- | Austria (Adriano, 2001) |
| | 20 | (4-68) | Polonia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 25 | (2.7-470) | Hungría (Odor et al., 1997) |
| | 25 | -- | Holanda (Adriano, 2001) |
| | 26 | (1-336) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 28 | (7-57) | Alemania (Kabata Pendias, 2001) |
| | 29 | -- | Francia (Baize, 1997) |
| | 30 | -- | Suiza (Baize, 1997) |
| | 39 | (11-389) | Suecia (Zhang et al., 1998) |
| | 44 | -- | Inglaterra (Reimann y Caritat 1998) |
| | 55 | -- | Alemania (Kabata Pendias, 2001) |
| | 90 | -- | Bélgica (Adriano, 2001) |
| | 100 | -- | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| 110 | -- | Noruega (Adriano, 2001) | |
| 150 | -- | Escocia (Adriano, 2001) | |
| Otros Países | 50 | (11.6-189) | Canadá (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 50 | (7-1500) | USA (Kabata Pendias, 2001) |
| | 50 | (3.5-810) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | 70 | (5-1500) | (Bowen, 1979) |
| | 84 | (5-1500) | (Alloway, 1995) |
| | -- | (5-1000) | (Ross, 1994) |
| | 70 | -- | (Azcue, 1993) |
| | 80 | -- | (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 20 | (5-1000) | (Bohn et al., 2001) |
| | 40 | (10-150) | (Adriano, 2001) |
| | 50 | (0. - 1500) | (Allen et al., 1995) |
| | 65 | (5-1000) | (Pais y Benton, 1997) |
| | 70 | (5-1500) | (Bowen, 1979) |

Al igual que el Cu, la distribución de los datos se ajusta más a la normalidad que la transformación logarítmica de los mismos (Tabla 5.5), por lo que serán los datos sin transformar los que utilizemos en el cálculo de los límites de la población de fondo. Los valores de fondo de Cr obtenidos por los métodos basados en $M \pm 2s_{dev}$ y el diagrama de caja de Tukey fueron los más amplios, con valores del LSF > 115 mg/kg (Tabla 5.20). Estos valores, si exceptuamos las rocas ultramáficas, son superiores a los niveles

generales en suelos naturales no contaminados (20-80 mg/kg; Adriano, 2001). Los LSF estimados por los métodos $M \pm 2\sigma$ y $Md \pm MAD$, aunque fueron ligeramente inferiores, siguen siendo superiores a los niveles de suelos no contaminados.

Tabla 5.20. Parámetros estadísticos de la concentración de Cr y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados.

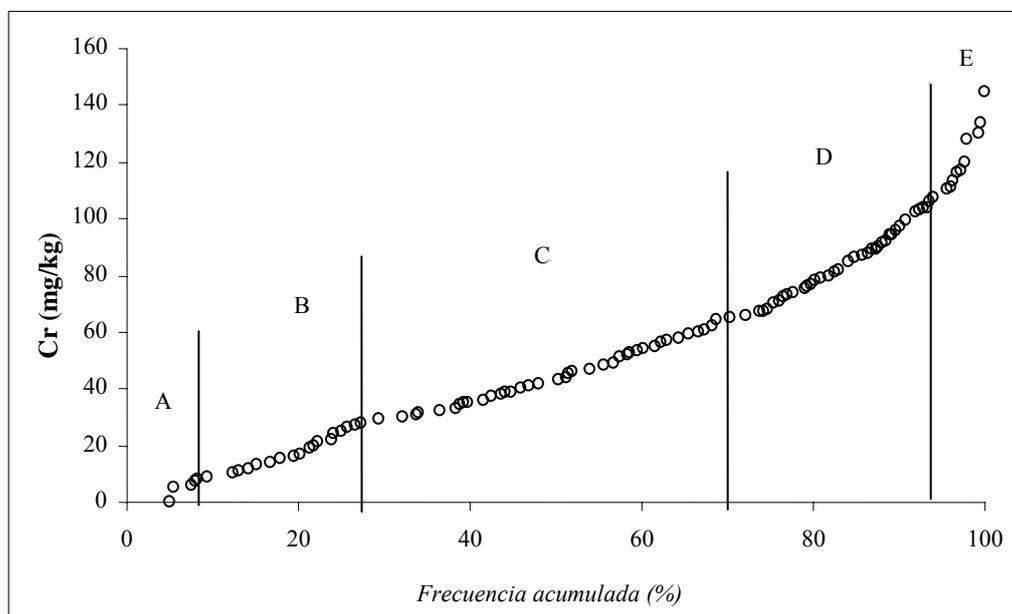
Table 5.20. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of Cr concentrations (mg/kg) estimated from original data according to the four methods.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2sdev$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 48.91 | 43.0 | | |
| Mediana | | | 43.0 | |
| Sdev. | 33.21 | 22.40 | | |
| σ | | | | |
| MAD | | | 27.0 | |
| Percentil 25 | | | | 25.25 |
| Percentil 75 | | | | 70 |
| LIF | -17.51 | -1.80 | -11 | -41.87 |
| LSF | 115.33 | 87.8 | 97.0 | 137.12 |

De forma similar, la curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA), establece como outliers (subpoblación E) las muestras con contenidos superiores a 110 mg Cr / kg de suelo (Figura 5.11). Por tanto, el LSF de la concentración de Cr en los suelos de la Provincia de Granada parece situarse ligeramente por encima de nivel máximo encontrado en los suelos no contaminados (80 mg/kg), de forma que, si establecemos la media de los métodos $M \pm 2\sigma$, $Md \pm 2MAD$ y CFRA, estaría en torno a 100 mg/kg. Si seguimos, al igual que en los elementos anteriores, el método de la curva de frecuencias relativas acumuladas, se diferencian 5 subpoblaciones (A, B, C, D y E) de las que la subpoblaciones A ($Cr < 5$ mg/kg) y E ($Cr > 110$ mg/kg), en los extremos de la curva, vendrían a representar los outliers o valores anómalos en el conjunto de datos analizados; de forma que los límites de la población de fondo de Cr en los suelos de la Provincia de Granada estarían comprendidos entre 5 mg/kg (LIF) y 110 mg/kg (LSF)

Figura 5.11. Curva de frecuencias relativas acumuladas de Cr y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.11. Relative cumulative frequency curve of chromium, indicating the “threshold points” that separate the different subpopulations.



Dentro del rango de valores que caracterizan los valores fondo de Cr, se diferencian tres subpoblaciones (B, C y D) cuyos datos están relacionados linealmente con la frecuencia acumulada (FA) y muestran una distribución normal (Tabla 5.21), por lo que cada subpoblación tiene unos valores de fondo característico que deben de venir condicionados por una particular combinación de factores y procesos.

$$\text{Subpoblación B: } Cr = 0.2357 \text{ FA (\%)} + 5.8483 \quad r^2 = 0.979$$

$$\text{Subpoblación C: } Cr = 0.4121 \text{ FA (\%)} + 23.705 \quad r^2 = 0.989$$

$$\text{Subpoblación D: } Cr = 0.3604 \text{ FA (\%)} + 60.596 \quad r^2 = 0.991$$

Tabla 5.21. Estadísticos descriptivos de Cr (mg/kg) en las subpoblaciones B, C y D diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.21. Statistical parameters of chromium concentrations (mg/kg) in subpopulations B, C and D differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| Parámetros estadísticos | Cr (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación B | Subpoblación C | Subpoblación D |
| Mínimo | 5 | 29 | 66 |
| Máximo | 29 | 66 | 110 |
| Media | 18.40 | 45.04 | 81.63 |
| Mediana | 16.50 | 43.00 | 81.00 |
| Sdev | 6.57 | 11.69 | 6.65 |
| Asimetría | 0.27 | 0.28 | 0.28 |
| P _{K-S} * | 0.305 | 0.321 | 0.674 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

La caracterización de las diferentes subpoblaciones del Cu se ha realizado a la luz de su distribución areal (Figura 5.11) y del diagrama de caja de las concentraciones en función de la profundidad (Figura 5.12a) y litología (Figura 5.12b).

Figura 5.11. Distribución areal de las diferentes subpoblaciones de Cr en la provincia de Granada.

Figure 5.11. Spatial distribution of different chromium subpopulations in the province of Granada.

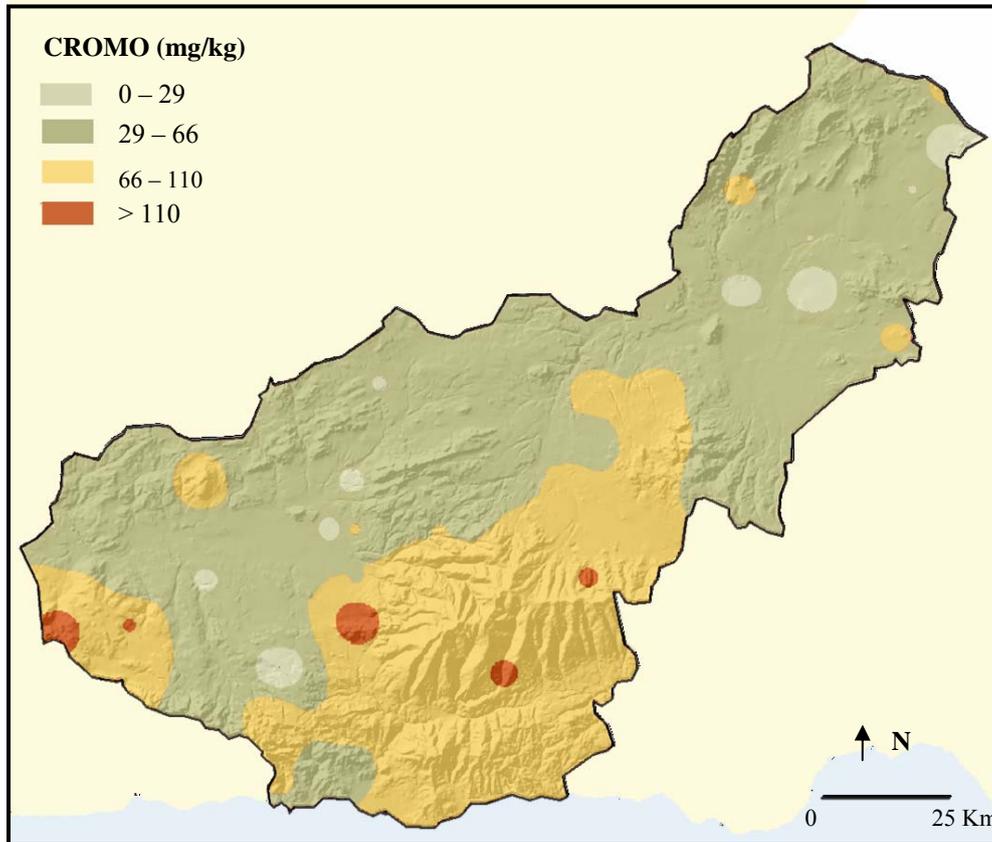
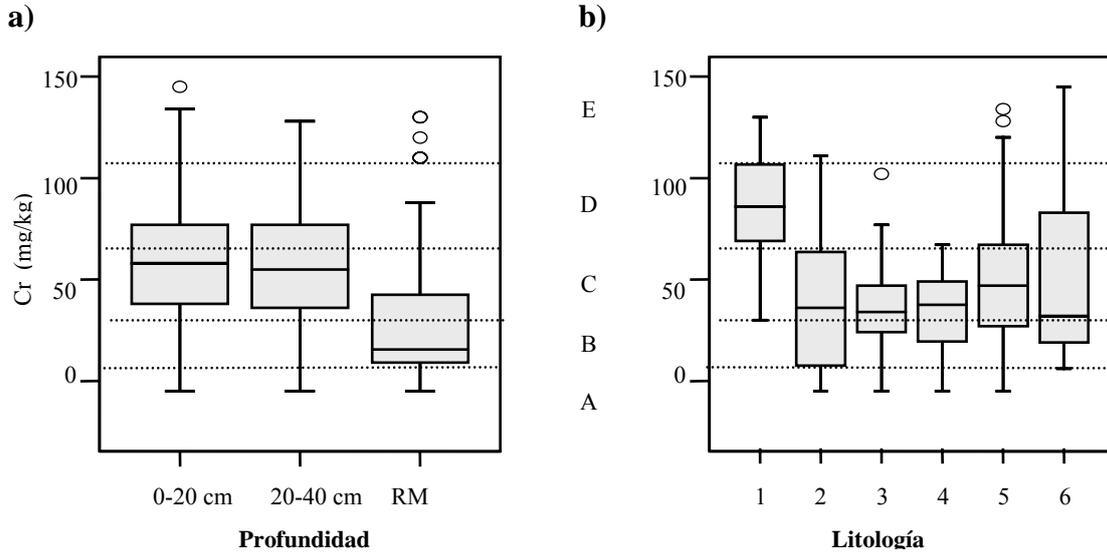


Figura 5.12. Diagramas de caja de la concentración de Cr en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores de Cu de las subpoblaciones.

Figure 5.12. Tukey Boxplot of chromium data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C, D and E) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM= roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Así, la evolución del suelo incrementa clara y significativamente ($P < 0.001$) la concentración de Cr en los horizontes edáficos en relación a la RM, aunque determinadas rocas metamórficas tienen contenidos en Cr superiores al LSF. Al igual que los demás elementos que incrementan su concentración en los horizontes edáficos, el proceso de decarbonatación es el que principalmente incrementa la concentración de Cr en los suelos (Tabla 5.22), siendo dicho incremento mucho mayor (hasta cinco veces más) en los suelos desarrollados sobre materiales calizos que en los desarrollados sobre materiales metamórficos.

Tabla 5.22. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de cromo (mg/kg) en las RM y en los horizontes edáficos (suelos) por litologías.

Table 5.22. Statistical parameters of chromium concentrations (mg/kg) in bedrock and soil samples of different lithologies.

| Litología | Muestras | Media | Máximo | Mínimo | Sdev |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|-------|
| R. metamórficas | Suelo | 85.31 | 117.00 | 30.00 | 19.16 |
| | RM | 82.38 | 130.00 | 30.00 | 39.82 |
| Calizas y dolomías | Suelo | 56.18 | 111.00 | 0.00 | 30.65 |
| | RM | 10.00 | 53.00 | 0.00 | 17.47 |
| Margas y Margocalizas | Suelo | 44.89 | 102.00 | 24.00 | 16.50 |
| | RM | 19.35 | 49.00 | 0.00 | 12.25 |
| Rocas evaporitas | Suelo | 38.50 | 67.00 | 14.00 | 17.07 |
| | RM | 27.33 | 55.00 | 0.00 | 23.43 |
| SNC | Suelo | 60.17 | 134.00 | 16.00 | 25.28 |
| | RM | 26.00 | 120.00 | 0.00 | 29.52 |
| SC | Suelo | 67.60 | 145.00 | 22.00 | 40.26 |
| | RM | 17.80 | 43.00 | 6.00 | 14.60 |

(SNC: sedimentos no consolidados, unconsolidated sediment; SC: sedimentos consolidados, consolidated sediment).

Con respecto a la litología, las muestras desarrolladas sobre materiales metamórficos son las que presentan las mayores concentraciones de Cr, con un valor medio significativamente más elevado que la media de las otras litologías, y la mayoría de ellas se encuadran en la subpoblación D (66-110 mg Cr / kg suelo); mientras que las evaporitas y margas apenas tienen representación en esta subpoblación. La subpoblación C (29-66 mg/kg) es la que engloba en mayor número de muestras, estando representadas en ella todas las litologías, aunque las metamórficas son las menos abundantes; mientras que la subpoblación B (10-29 mg/kg) incluye las RM de los sedimentos consolidados y no consolidados, así como las muestras fuertemente carbonatadas de calizas, margas y evaporitas. La subpoblación A, con los menores contenidos en Cr, incluye las RM con contenidos más elevados en CaCO_3 y en ella no están representados ni los materiales metamórficos ni los sedimentos consolidados. Por último, la población E, los *outliers*, incluye algunos de los suelos más evolucionados desarrollados sobre rocas metamórficas y sedimentos consolidados, así como

sedimentos no consolidados de cuencas cerradas (proximidades de Loja) muy ricos en arcillas. Por tanto, suelos escasa o medianamente evolucionados desarrollados sobre rocas carbonatadas no deberían superar los 66 mg Cr / kg de suelo; en caso contrario podrían considerarse como suelos contaminados.

5.1.2.5. Níquel

Es considerado un elemento esencial para los organismos del suelo. El contenido medio en la corteza terrestre es de 80 mg/kg. Las rocas ultramáficas, como las serpentinas y peridotitas presentan unos contenidos muy altos, del orden de 2000 mg/kg, mientras que en las ígneas ácidas, como los granitos, estas proporciones bajan hasta los 0.5 mg/kg (Alloway, 1995).

En suelos no contaminados las concentraciones son muy variables dependiendo del tipo de material original. En la bibliografía se encuentran valores entre 1 y 1000 e incluso llegan a los 7000 mg/kg (Brooks, 1987). Los valores más usuales están entre 10-40 mg/kg (Alloway, 1995). Los niveles de referencia varían entre 10 y 50 mg/kg y los de intervención entre 70 y 700 mg/kg, limitándose entre 70-210 mg/kg para los suelos agrícolas (CMAJA, 1999).

El contenido medio de níquel de los suelos de la provincia es de 23.3 mg/kg, con un mínimo de 0 y un máximo de 81.4 mg/kg (Tabla 5.4). Este valor medio es superior al analizado en regiones como Madrid y países como Dinamarca o Polonia, aunque comparable al analizado en suelos de Aragón o países como Portugal, Inglaterra o Austria (Tabla 5.23). Los datos transformados logarítmicamente se ajustaron mejor a una distribución normal que aquellos sin transformar (Tabla 5.5), por lo que serán los que utilizemos para establecer la estimación de la población de fondo.

De los métodos estadísticos aplicados en la estimación del fondo, $M \pm 2sdev$, $M \pm 2\sigma$ y el diagrama de caja de Tukey dieron un rango muy amplio, con un LSF > 85 mg/kg que es mayor que la máxima concentración de Ni encontrada en los suelos de la Provincia de Granada (81.4 mg/kg) y duplica el límite superior de los suelos sin anomalías (40 mg/kg; Alloway, 1995). Por el contrario, los límites de la población de fondo estimados por $Md \pm MAD$ dieron un rango más estrecho (6.92 - 57.54 mg/kg) y LSF, aunque más elevado, estuvo mucho más próximo al máximo de los suelos sin anomalías.

Tabla 5.23. Concentración media y valores mínimos y máximos de níquel en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.23. Mean and range of nickel concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| España | 9 | (0.1-41.3) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 17 | (1.99-101.5) | País Vasco (IHOBE, 1993) |
| | 19 | (2.3-210) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| | 20 | (4-46) | Torres, Jaén (Mengivar, 2001) |
| Europa | 8 | -- | Dinamarca (Adriano, 2001) |
| | 8.1 | (<2-60.1) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 8.5 | (<2-148) | Noruega (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 9 | (1.3-68) | Polonia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 12 | (2-204) | Suecia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 14 | (5-3240) | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 15 | (5-25) | Rumania (Kabata Pendias, 2001) |
| | 16 | -- | Holanda (Adriano, 2001) |
| | 19 | -- | Alemania (Adriano, 2001) |
| | 21 | (6-38) | Austria (Adriano, 2001) |
| | 22 | (1-880) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 23 | (0.8-440) | Inglaterra (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 30 | -- | Suiza (Baize, 1997) |
| | 33 | -- | Bélgica (Adriano, 2001) |
| | 35 | -- | Francia (Adriano, 2001) |
| | 38 | -- | Escocia (Adriano, 2001) |
| Otros países | 20 | -- | Canadá (Kabata Pendias, 2001) |
| | 20 | -- | Madagascar (Kabata Pendias, 2001) |
| | 24 | (0.7-269) | USA (Holgrem et al., 1993) |
| | 27 | -- | China (Adriano, 2001) |
| | 28 | (2-660) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | 10-1000 | -- | (Ross, 1994) |
| | 20 | -- | (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 20 | (5-500) | (Adriano, 2001) |
| | 25 | (0.1 – 1520) | (Allen et al., 1995) |
| | 34 | (2-1000) | (Alloway, 1995) |
| | 40 | (10-1000) | (Pais y Benton, 1997; Bohn et al., 2001) |
| | 50 | -- | (Azcue, 1993) |
| | 50 | (2-750) | (Bowen, 1979) |

El gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) del Ni destaca por su linealidad y la dificultad de estimar los *outliers*. No obstante, si los límites de las subpoblaciones los estimamos en función de que agrupen el conjunto de datos cuya distribución se ajuste mejor a la normalidad, se pueden diferenciar cuatro subpoblaciones o modas denominadas A, B, C y D (Figura 5.13).

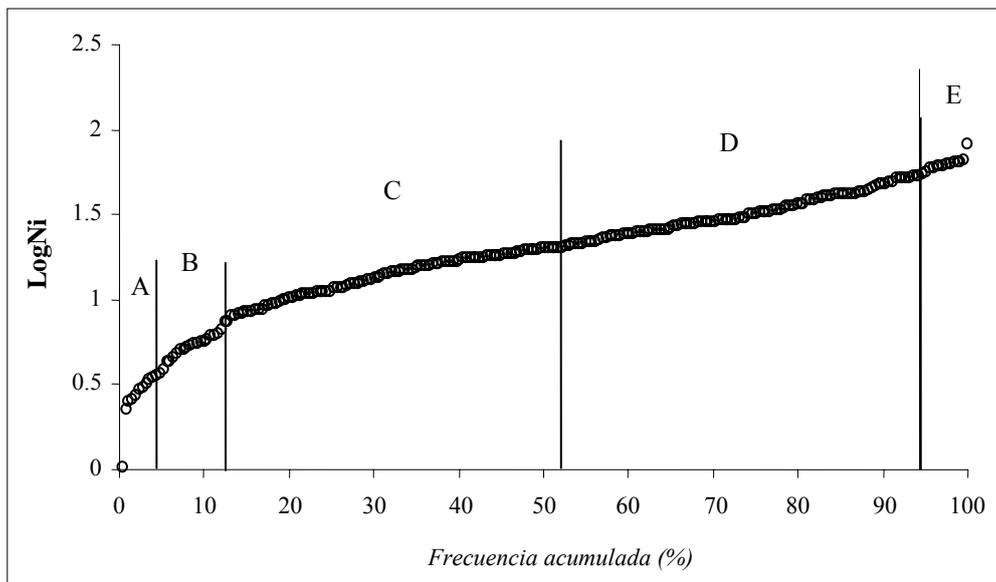
Tabla 5.24. Parámetros estadísticos de los datos log-transformados de la concentración de Ni y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados. En paréntesis se representan el valor del antilogaritmo.

Table 5.24. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of nickel concentrations (mg/kg) estimated from log-transformed data according to the four methods. The antilog of these values are indicated in parenthesis.

| Parámetros estadísticos | M±2sdev | M±2σ | Md±2MAD | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------|
| Media | 1.26 (18.20) | 1.30 (19.95) | | |
| Mediana | | | 1.30 (19.95) | |
| Sdev. | 0.34 (2.18) | 0.40 (2.51) | | |
| σ | | | | |
| MAD | | | 0.23 (1.70) | |
| Percentil 25 | | | | 1.06 (11.48) |
| Percentil 75 | | | | 1.51 (32.36) |
| LIF | 0.58 (3.80) | 0.5 (3.16) | 0.84 (6.92) | 0.38 (2.43) |
| LSF | 1.94 (87.09) | 2.1 (125.89) | 1.76 (57.54) | 2.18 (153.11) |

Figura 5.13. Curva de frecuencias relativas acumuladas del logNi y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad

Figure 5.13. Relative cumulative frequency curve of log-transformed nickel, indicating the “threshold points” that separate the different subpopulations.



Las subpoblaciones A ($Ni < 3.0$ mg/kg) y E ($Ni > 55.9$ mg/kg), en los extremos superior e inferior de la curva, representarían anomalías dentro del conjunto de los suelos de la región; por lo que los valores fondo de Ni quedarían comprendidos entre estos valores.

El valor del LSF así estimado (55.9 mg/kg), resultó similar al estimado por el método $Md \pm MAD$ (57.5 mg/kg), y ambos comparables a las concentraciones máximas de Ni en suelos naturales no contaminados.

La CFRA permitió diferenciar, dentro del rango de los valores de fondo, tres subpoblaciones (B, C y D) cuyos datos están lineal y significativamente relacionados con la frecuencia acumulada (FA) mediante las ecuaciones:

$$\text{Población B: } \log Ni = 0.0038 \text{ FA (\%)} + 0.4767 \quad r^2 = 0.966$$

$$\text{Población C: } \log Ni = 0.0056 \text{ FA (\%)} + 0.8821 \quad r^2 = 0.983$$

$$\text{Población D: } \log Ni = 0.0046 \text{ FA (\%)} + 1.2585 \quad r^2 = 0.988$$

al tiempo que los datos de cada una de ellas muestran una distribución que se ajusta a la normalidad (Tabla 5.25), indicando que cada subpoblación debe de estar regulada por una particular combinación de factores y procesos.

Tabla 5.25. Estadísticos descriptivos del Ni (mg/kg) en las subpoblaciones B, C y D diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.25. Statistical parameters of nickel concentrations (mg/kg) in subpopulations B, C and D differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| Parámetros estadísticos | Ni (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación B | Subpoblación C | Subpoblación D |
| Mínimo | 2.98 | 7.42 | 19.54 |
| Máximo | 7.37 | 19.23 | 55.90 |
| Media | 4.86 | 13.44 | 32.05 |
| Mediana | 5.12 | 13.42 | 29.11 |
| Sdev | 1.21 | 3.44 | 9.97 |
| Asimetría | 0.03 | -0.01 | 0.65 |
| P_{K-S}^* | 0.852 | 0.249 | 0.32 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

La distribución areal de las distintas subpoblaciones en la Provincia de Granada (Figura 5.14) y el diagrama de caja de las concentraciones en función de la profundidad (Figura

5.15a) y litología (Figura 5.12b), nos ha permitido hacer una caracterización de las diferentes subpoblaciones del Ni.

Así, al igual que ocurre con la mayoría de los elementos traza, el proceso de edafización tiende a incrementar el contenido en Ni en el suelo en relación a la RM, con diferencias entre las medias que son estadísticamente significativas. También su relación con la litología es muy similar a la del As o a la del Cr, por poner algunos ejemplos.

Figura 5.14. Distribución de las diferentes subpoblaciones de Ni en la Provincia de Granada

Figure 5.14. Spatial distribution of different nickel subpopulations (mg/kg) in the province of Granada.

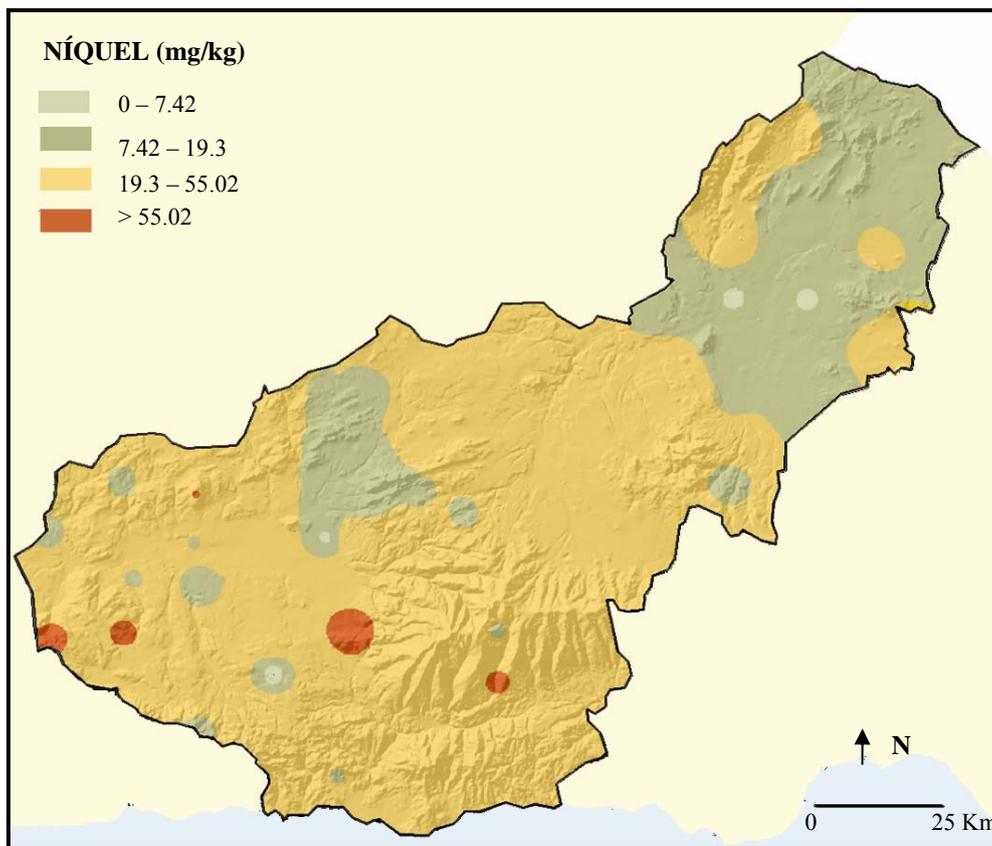
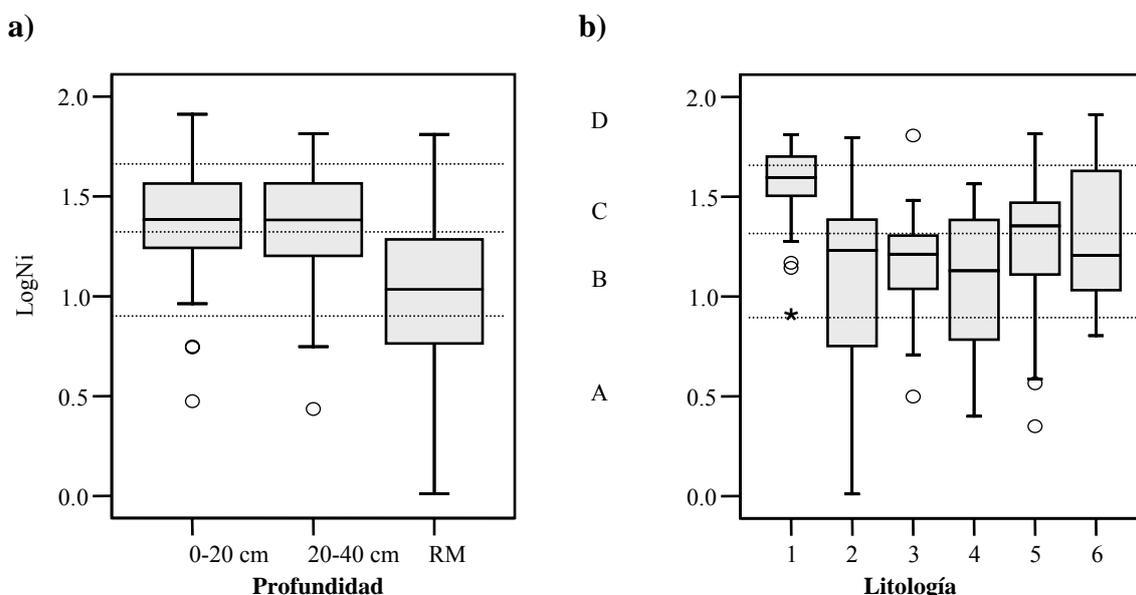


Figura 5.15. Diagramas de caja de los valores de $\log Ni$ en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores de $\log Ni$ de las subpoblaciones.

Figure 5.15. Tukey Boxplot of log-transformed nickel data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C and D) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: 1 = 0-20 cm, 2 = 20-40 cm, 3 = roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Así, la subpoblación A incluye fundamentalmente la RM de calizas, margas, evaporitas y SNC con contenido muy elevados en $CaCO_3$, así como algunas muestras de suelos muy poco evolucionados y altamente carbonatados de estos mismos materiales. La subpoblación B, que incluye el mayor número de muestras, agrupa a los suelos formados sobre los materiales anteriores y a gran parte de los suelos formados sobre sedimentos consolidados; mientras que la población C, situada en el límite superior del rango de fondo, agrupa a casi todas las rocas metamórficas y suelos desarrollados sobre ellas, así como a los horizontes más evolucionados desarrollados sobre los otros materiales. Por último, la subpoblación D, que representa los outliers, incluye los suelos más evolucionados desarrollados sobre rocas metamórficas, calizas y sedimentos consolidados, así como sedimentos no consolidados de cuencas cerradas (proximidades de Loja) muy ricos en arcillas.

Por tanto, también en el caso del Ni, el grado de evolución del suelo y la litología son los principales condicionantes de su distribución; al tiempo que el proceso de descarbonatación del material es el que condiciona un mayor incremento en los suelos en relación a la RM, llegándose a multiplicar por más de tres la concentración media de Ni en los suelos desarrollados sobre calizas en relación a la RM (Tabla 5.26). También en éste caso, concentraciones superiores a 20 mg/kg en RM y suelos con elevados contenidos en CaCO₃ podrían indicar contaminación.

Tabla 5.26. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de níquel (mg/kg) en las RM y horizontes edáficos de las muestras por litologías.

Table 5.26. Statistical parameters of nickel concentrations (mg/kg) in bedrock and soil samples of different lithologies.

| Litología | Muestras | Media | Máximo | Mínimo | Sdev |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|------|
| R. metamórficas | Suelo | 38.90 | 63.53 | 13.90 | 0.14 |
| | RM | 30.90 | 64.71 | 8.13 | 0.27 |
| Calizas y dolomías | Suelo | 19.86 | 62.52 | 2.73 | 0.33 |
| | RM | 5.28 | 23.28 | 1.03 | 0.37 |
| Margas y Margocalizas | Suelo | 18.97 | 63.97 | 9.75 | 0.16 |
| | RM | 9.42 | 17.50 | 3.16 | 0.20 |
| Rocas evaporitas | Suelo | 12.97 | 36.73 | 5.55 | 0.29 |
| | RM | 10.28 | 33.42 | 2.51 | 0.46 |
| SNC | Suelo | 26.12 | 65.16 | 10.23 | 0.19 |
| | RM | 10.54 | 58.61 | 2.24 | 0.35 |
| SC | Suelo | 29.65 | 81.47 | 10.50 | 0.32 |
| | RM | 11.14 | 27.10 | 6.35 | 0.24 |

(SNC: sedimentos no consolidados, unconsolidated sediment; SC: sedimentos consolidados, consolidated sediment).

5.1.2.6. Plomo

Se trata de un metal pesado carente de acciones benéficas para los organismos. Se presenta en suelos bajo las formas de Pb^{2+} y Pb^{4+} , especialmente la primera. Su biodisponibilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo, aumentando al disminuir el pH y siendo especialmente móvil a pHs extremadamente ácidos (Prueb, 1997). Los compuestos de Fe, Mn y Al presentan una fuerte capacidad de adsorber Pb. Con la materia orgánica forma complejos estables a pH altos, representando los quelatos de Pb un alto porcentaje entre las especies solubles del Pb. Tiene una fuerte tendencia a unirse a los fosfatos para formar compuestos insolubles (Alloway, 1995).

Es un elemento escaso en las rocas (1-20 mg/kg), con un promedio de 14 mg/kg. En suelos se encuentran amplios rangos, de 2-16000 mg/kg, siendo de 10-50 mg/kg los valores más normales. Los niveles de referencia, se sitúan entre 40 y 550 mg/kg, mientras que los de intervención van de 60 a 2500 mg/kg; de 60 a 200 mg/kg para la actividad agrícola (CMAJA, 1999). Existe pues una fuerte disparidad de criterios para definir los umbrales tóxicos de este elemento.

En los suelos de la provincia el contenido medio en plomo es de 28.8 mg/kg, con un mínimo de 0 y un máximo de 821.8 mg/kg (Tabla 5.4). Este valor medio es superior al analizado en otras regiones de España como Madrid y Aragón (Tabla 5.27), aunque similar al de países como Italia o Portugal. El valor medio dista bastante de la mediana (17.41 mg/kg), lo que unido a la elevada asimetría (8.83), confirma que la población de datos no se ajusta a una distribución normal. Como se señaló anteriormente (Tabla 5.5), la prueba de K-S permitió comprobar que los valores de Pb en los suelos siguen una distribución logarítmica-normal, con un valor de asimetría de 0.94 y un valor medio (1.26) más próximo a la mediana (1.27); por lo que serán los datos transformados logarítmicamente los que utilizaremos en la estimación de los valores de fondo.

Tabla 5.27. Concentración media y valores mínimos y máximos de plomo en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.27. Mean and range of lead concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| España | 8.3 | (0-146) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| | 16 | (3.1-290.6) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 23 | (7-73) | Torres, Jaén (Mengívar, 2001) |
| | 25 | (2.2-159) | País Vasco (IHOBE, 1993) |
| Europa | 7.5 | (<5-43.2) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 7.9 | (2.4-24.5) | Rusia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 16 | (2-364) | Suecia (Adriano, 2001) |
| | 18 | (5-286) | Polonia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 26 | (4-81) | Italia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 29 | (21-33) | Austria (Kabata Pendias, 2001) |
| | 30 | -- | Francia (Adriano, 2001) |
| | 32 | (0-460) | Holanda (Adriano, 2001) |
| | 38 | -- | Bélgica (Adriano, 2001) |
| | 49 | -- | Inglaterra y Gales (Adriano, 2001) |
| | 56 | -- | Alemania (Kabata Pendias, 2001) |
| Otros países | 26 | (<10-70) | USA (Kabata Pendias, 2001) |
| | 27 | -- | China (Adriano, 2001) |
| | 35 | (5-189) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| | 46 | (2-888) | Canadá (Reimann y Caritat, 1998) |
| Nivel mundial | 10 | (2 / 200) | (Bohn et al., 2001) |
| | 15 | (1 – 890) | (Allen et al., 1995) |
| | 29 | (2-300) | (Alloway, 1995) |
| | 32 | (2 –200) | (Pais y Benton, 1997) |
| | 35 | -- | (Azcue, 1993) |
| | 35 | (2-300) | (Bowen, 1979) |
| | -- | (2-200) | (Ross, 1994) |
| | -- | (2-300) | (Adriano, 2001) |

El LSF estimado por los métodos $M \pm 2s_{dev}$, $M \pm 2\sigma$ y el diagrama de caja de Tukey fue superior a 95 mg/kg (Tabla 5.28), claramente más elevado que el valor máximo encontrado en los suelos naturales no contaminados (84 mg/kg; McBride, 1994); mientras que el LSF estimado por el método $Md \pm MAD$ fue de 45.6 mg/kg, el cual entra dentro del rango de los suelos no contaminados.

Tabla 5.28. Parámetros estadísticos de los datos log-transformados de la concentración de Pb y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados. En paréntesis se representan el valor del antilogaritmo.

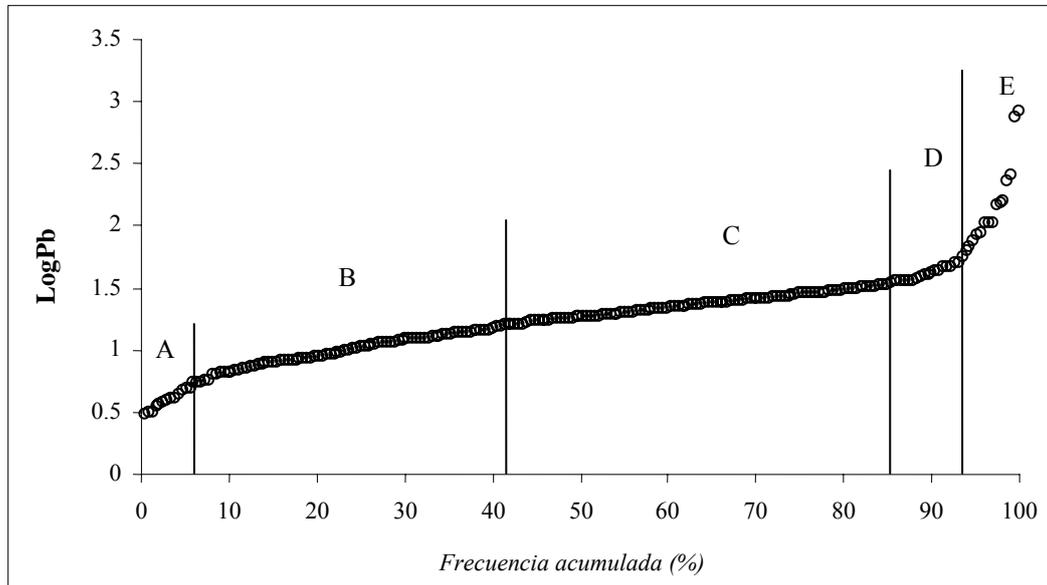
Table 5.28. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of lead concentrations (mg/kg) estimated from log-transformed data according to the four methods. The antilog of these values are indicated in parenthesis.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2sdev$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 1.26 (18.20) | 1.27 (18.62) | | |
| Mediana | | | 1.27 (18.62) | |
| Sdev. | 0.37 (2.34) | 0.35 (2.24) | | |
| σ | | | | |
| MAD | | | 0.204 (1.59) | |
| Percentil 25 | | | | 1.03 (10.71) |
| Percentil 75 | | | | 1.45 (28.18) |
| LIF | 0.52 (3.31) | 0.57 (3.71) | 0.86 (7.27) | 0.4 (2.51) |
| LSF | 2.00 (100.0) | 1.97 (93.32) | 1.68 (47.64) | 2.08 (120.23) |

La curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) diferencia cinco subpoblaciones (Figura 5.16). Las subpoblaciones A ($Pb < 5.5$ mg/kg) y E ($Pb > 50.12$ mg/kg), en los extremos de la curva, representan los *outliers*, de forma que la población de fondo de las concentraciones Pb estaría comprendida entre 5 y 50 mg/kg. Este LSF (50 mg/kg) está muy próximo al estimado por el método $Md \pm MAD$ (Tabla 5.28) y ambos comparables a los valores de Pb más frecuentes en suelos no contaminados propuestos en la bibliografía (10-50 mg/kg). Por tanto, podemos considerar que el LSF del Pb en la Provincia de Granada se sitúa en trono a 50 mg/kg.

Figura 5.16. Curva de frecuencias relativas acumuladas del logPb y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.16. Relative cumulative frequency curve of log-transformed lead, indicating the "threshold points" that separate the different subpopulations.



Dentro de los límites de la población de fondo, la CFRA diferencia 3 subpoblaciones en las que la concentración de Pb está lineal y significativamente ($P < 0.001$) relacionada con la frecuencia acumulada (FA):

$$\text{Subpoblación B: } \log \text{ Pb} = 0.0025 \text{ FA (\%)} + 0.9529 \quad r^2 = 0.983$$

$$\text{Subpoblación C: } \log \text{ Pb} = 0.0033 \text{ FA (\%)} + 1.2034 \quad r^2 = 0.996$$

$$\text{Subpoblación D: } \log \text{ Pb} = 0.0017 \text{ FA (\%)} + 1.5249 \quad r^2 = 0.939$$

y sus datos muestran una distribución logarítmica normal (Tabla 5.29). Por tanto, cada subpoblación debe de estar condicionada por una determinada combinación de factores y procesos.

Tabla 5.29. Estadísticos descriptivos de la concentración de Pb en las subpoblaciones B, C y D diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.29. Statistical parameters of lead concentrations (mg/kg) in subpopulations B, C and D differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| Parámetros estadísticos | Pb (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación B | Subpoblación C | Subpoblación D |
| Mínimo | 5.50 | 15.48 | 36.31 |
| Máximo | 14.96 | 36.31 | 50.12 |
| Media | 9.64 | 23.06 | 41.69 |
| Mediana | 9.77 | 22.91 | 40.74 |
| Sdev | 1.32 | 1.26 | 1.12 |
| Asimetría | -0.33 | 0.38 | 0.58 |
| P _{K-S} * | 0.316 | 0.505 | 0.775 |

* P_{K-S} = Nivel de significación obtenido por el test Kolmogorov-Smirnov, valores > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

Al igual que con los anteriores elementos, la caracterización de las diferentes subpoblaciones del Pb se ha realizado a partir de su distribución areal en la Provincia de Granada (Figura 5.17) y del diagrama de caja de las concentraciones de Pb en función de la profundidad (Figura 5.18a) y litología (Figura 5.18b).

Figura 5.17. Distribución de las diferentes subpoblaciones de Pb en la Provincia de Granada.
Figure 5.17. Spatial distribution of different lead subpopulations in the province of Granada.

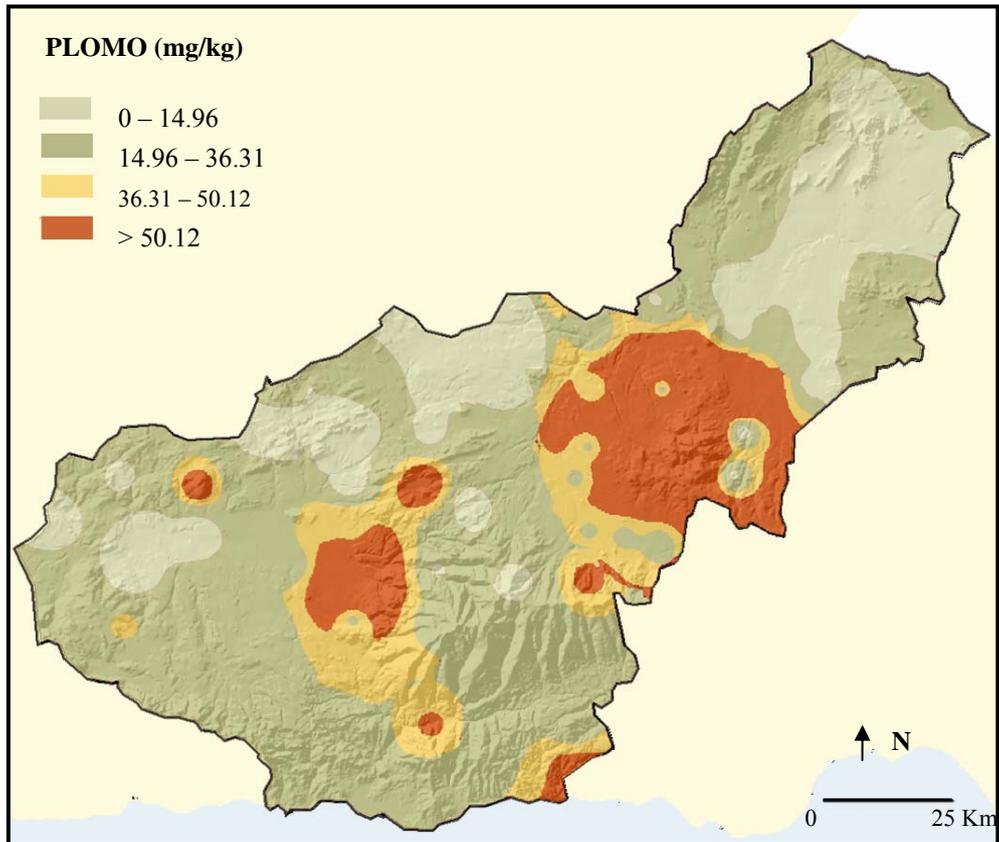
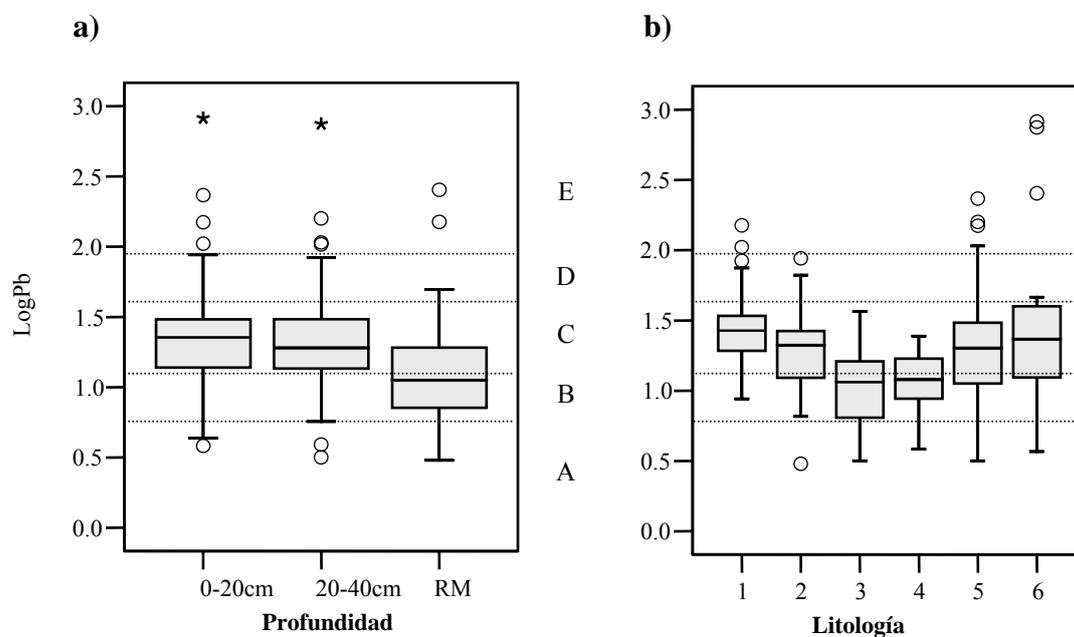


Figura 5.18. Diagramas de caja del logPb en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores del logPb de las subpoblaciones.

Figure 5.18. Tukey Boxplot of log-transformed lead data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrocks, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C, D and E) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM = roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

También en el caso del Pb, los procesos de edafización tienden a incrementar su concentración en los suelos en relación con la RM, con diferencias entre las medias que son estadísticamente significativas; siendo el proceso de descarbonatación el que induce un mayor incremento en los suelos, llegando a alcanzar el Pb una concentración media en los suelos superior al doble de la concentración media en las RM altamente carbonatadas (Tabla 5.30).

Tabla 5.30. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de plomo (mg/kg) en las RM y horizontes edáficos de las muestras por litologías.

Table 5.30. Statistical parameters of lead concentrations (mg/kg) in bedrock and soil samples of different lithologies.

| Litología | Muestras | Media | Máximo | Mínimo | Sdev |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|------|
| R. metamórficas | Suelo | 30.48 | 105.20 | 13.24 | 0.22 |
| | RM | 23.33 | 150.31 | 8.73 | 0.31 |
| Calizas y dolomías | Suelo | 24.89 | 87.50 | 8.30 | 0.24 |
| | RM | 9.68 | 20.75 | 3.02 | 0.25 |
| Margas y Margocalizas | Suelo | 11.32 | 36.56 | 3.17 | 0.26 |
| | RM | 7.24 | 15.45 | 3.50 | 0.19 |
| Rocas evaporitas | Suelo | 11.61 | 24.15 | 3.83 | 0.22 |
| | RM | 12.02 | 24.43 | 6.30 | 0.22 |
| SNC | Suelo | 25.06 | 232.81 | 6.68 | 0.32 |
| | RM | 11.43 | 49.77 | 3.16 | 0.32 |
| SC | Suelo | 49.43 | 821.84 | 11.61 | 0.66 |
| | RM | 16.29 | 254.10 | 3.68 | 0.71 |

(SNC: sedimentos no consolidados, unconsolidated sediment; SC: sedimentos consolidados, consolidated sediment).

Igualmente, su relación con la litología es muy similar a la de la mayoría de los otros elementos estudiados. Así, en las subpoblaciones A y B, con concentraciones de Pb inferior a 15 mg/kg, se incluyen mayoritariamente las RM con altos contenidos en CaCO₃ como margas, evaporitas, sedimentos consolidados y no consolidados, y calizas. Un hecho a destacar es que la meteorización incrementa rápidamente la concentración del Pb en los suelos, incluso en los que el contenido en CaCO₃ es relativamente elevado, de forma que la gran mayoría de los suelos desarrollados sobre estos materiales se incluyen, junto con los suelos y RM de los materiales metamórficos, en la subpoblación B con concentraciones de Pb entre 15 y 36 mg/kg. Esta subpoblación B es la que contiene el mayor número de muestras y vendría a ser la que mejor caracteriza a la Provincia de Granada. Las muestras de los suelos más evolucionados desarrollados sobre materiales metamórficos, calizas y sedimentos consolidados y no consolidados se incluyen en la subpoblación C, con concentraciones de Pb entre 36 y 50 mg/kg. Por tanto, el tipo de roca y grado de evolución del suelo son los que fundamentalmente condicionan la distribución de la población de fondo de plomo en la provincia. Por

último, la subpoblación D, los outliers, se localiza básicamente en torno a los grandes núcleos de población (ciudades de Granada, Baza y Guadix) y a las zonas mineras como Alquife, lo que la asocia a la contaminación tanto por denso tráfico (Davies, 1997; Bloemen et al., 1995; Alloway, 1995) como por actividades mineras.

5.1.2.7. Cinc

La forma soluble del Zn es el Zn^{2+} . Parte de él puede ser adsorbido por las arcillas, la materia orgánica y los hidróxidos de Fe y Al. La solubilidad de los distintos compuestos de Zn es muy variable y depende de las concentraciones de SO_4 , CO_2 , H_4SiO_4 , Fe^{3+} y fosfatos. Cuando la solución se satura precipita con hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y con otros aniones, como los humatos; pero en general, la unión al complejo de cambio es más estable que cualquier compuesto mineral. Su comportamiento geoquímico está ligado al Cd.

Su biodisponibilidad está fuertemente influenciada por el pH del suelo, siendo mucho más móvil en los suelos ácidos que en los neutros y alcalinos (Prueb, 1997). Su adsorción aumenta con el contenido en arcilla y materia orgánica debido a que son los parámetros del suelo que condicionan las cargas eléctricas negativas (capacidad de intercambio catiónico).

Es considerado como un elemento esencial para los organismos. Es poco tóxico, pero en cantidades >350 mg/kg puede ocasionar retrasos en el crecimiento de la planta. En la corteza terrestre se presenta con unos contenidos medios de 80 mg/kg que puede variar ampliamente en función del tipo de roca: ígneas = 50-100 mg/kg, arcillas = 120 mg/kg y areniscas y calizas = 20-30 mg/kg. Valores normales para suelos están comprendidos entre 10 y 100 mg/kg. Los niveles de referencias entre 60 y 300 mg/kg y los de intervención entre 120 y 3000 que para uso agrícola se restringen entre 120 y 700 mg/kg (CMAJA, 1999).

En los suelos y rocas de la Provincia de Granada, el cinc presenta una concentración media de 48.7 mg /kg, con un rango entre 0 y 530 mg /kg (Tabla 5.4). Este valor medio es ligeramente inferior al de otras regiones de España como el País Vasco y países como Rusia o Hungría, pero superior al de regiones como Madrid y países como Francia (Tabla 5.31); mientras que el rango es claramente superior al de Madrid, Jaén o países como Rusia, Italia o Bulgaria y se aproxima al de Aragón, USA o Japón.

Tabla 5.31. Concentración media y valores mínimos y máximos de cinc en suelos de España, Europa, otros países y a nivel mundial.

Table 5.31. Mean and range of zinc concentrations in soils from Spain, Europe, another countries and worldwide.

| | Concentración media (mg/kg) | Rango de Concentraciones | Localización (autor) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| España | 35 | (2-65) | Torres, Jaén (Mengivar, 2001) |
| | 39 | (3.3-165.1) | Madrid (De Miguel et al., 2002) |
| | 56 | (6.5-619.5) | Aragón (Navas y Machín, 2002) |
| | 64 | (3.56-218) | País Vasco (IHOBE, 1993) |
| Europa | 16 | - | Francia (Baize, 1997) |
| | 57 | - | Bélgica (Adriano, 2001) |
| | 82 | 5-3648 | Inglaterra y Gales (Adriano, 2001) |
| | 62 | - | Suiza (Baize, 1997) |
| | 78 | (47-139) | Rusia (Kabata Pendias, 2001) |
| | 22 | (<1-129) | Finlandia (Reimann y Caritat, 1998) |
| | 60 | - | Noruega (Adriano, 2001) |
| | 65 | (39-99) | Bulgaria (Kabata Pendias, 2001) |
| | 79 | (4-900) | Hungría (Odor et al., 1997) |
| | 59 | (5-738) | Portugal (Ferreira et al., 2001) |
| | 68 | (16.157) | Italia (Adriano, 2001) |
| | 58 | - | Escocia (Adriano, 2001) |
| Otros países | 57 | (20-210) | Canadá (Kabata Pendias, 2001) |
| | 53 | (3-264) | USA (Holgrem et al, 1993) |
| | 86 | (10-622) | Japón (Kabata Pendias, 2001) |
| Nivel mundial | 10-300 | - | (Ross, 1994; Alloway, 1995) |
| | 50 | 10-300 | (Pais y Benton, 1997) |

La curva de distribución de cinc presenta una elevada asimetría (4.42), siendo los datos transformados logarítmicamente los que mejor se ajustan a la normalidad (Tabla 5.5), por lo que serán estos los que utilizemos en la estimación de la población de fondo.

Los límites de la población de fondo estimados por el método $M \pm 2\sigma$ y el diagrama de caja de Tukey fueron los más amplios (Tabla 5.32), con valores del LSF por encima 400 mg/kg; le sigue el método $M \pm 2sdev$ con un rango entre 6.16 y 245.47 mg/kg. Estos métodos estiman un LSF superior a los niveles de referencia establecidos para suelos de regiones como Andalucía (200 mg/kg; CMAJA, 1999) y Cataluña (178 mg/kg; Busquets, 1997). Por el contrario, el método $Md \pm MAD$ estimó un rango entre 14.1 y 154.88 mg/kg, que está comprendido entre los rangos estimados por los métodos anteriores y cuyo LSF está por debajo de los niveles de referencia anteriores.

Tabla 5.32. Parámetros estadísticos de los datos log-transformados de la concentración de Zn y límites inferior (LIF) y superior (LSF) de la población de fondo calculados por los diferentes métodos utilizados. En paréntesis se representan el valor del antilogaritmo.

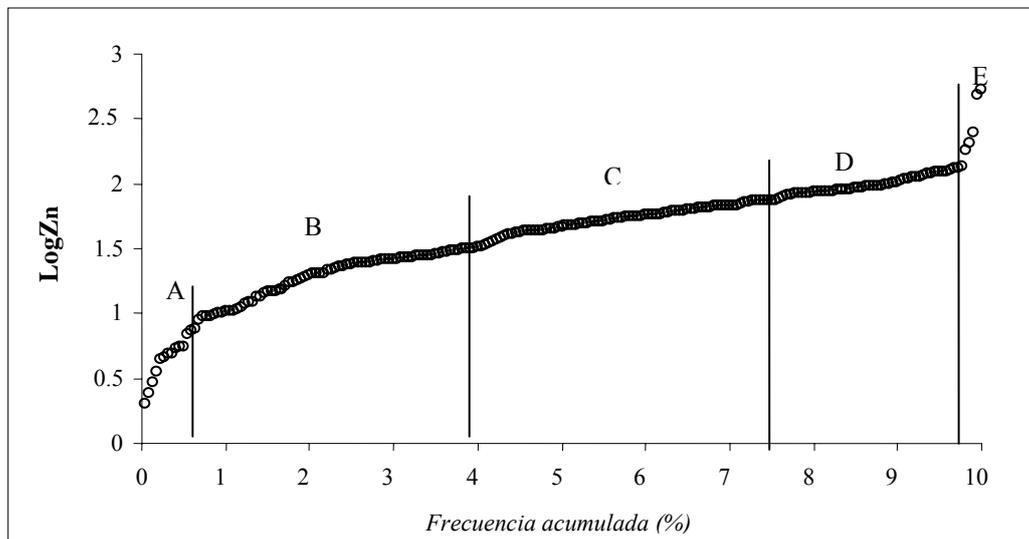
Table 5.32. Lower (LIF) and upper (LSF) limits of the background of zinc concentrations (mg/kg) estimated from log-transformed data according to the four methods. The antilog of these values are indicated in parenthesis.

| Parámetros estadísticos | $M \pm 2s_{dev}$ | $M \pm 2\sigma$ | $Md \pm 2MAD$ | Inner fences (Tukey Boxplot) |
|-------------------------|------------------|-----------------|---------------|------------------------------|
| Media | 1.59 (38.90) | 1.67 | | |
| Mediana | | | 1.67 | |
| Sdev. | 0.40 (2.51) | 0.50 | | |
| σ | | | | |
| MAD | | | 0.26 | |
| Percentil 25 | | | | 1.379 |
| Percentil 75 | | | | 1.870 |
| LIF | 0.79 (6.16) | 0.67 (4.67) | 1.15 (14.13) | 0.643 (4.39) |
| LSF | 2.39 (245.47) | 2.67 (467.73) | 2.19 (154.88) | 2.60 (404.11) |

La curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) diferencia 5 subpoblaciones (Figura 5.19), siendo las subpoblaciones A (< 5.5 mg/kg) y E (> 134.9 mg/kg) las que representarían los outliers, por lo que la población de fondo de Zn estaría comprendido entre 5.5 y 135 mg/kg. Por tanto, este método estima un LSF próximo al método $Md \pm 2MAD$; no obstante, dado que en los elementos anteriores hemos seguido preferentemente el método de la CFRA, consideraremos que el LSF de la concentración de Zn en la Provincia de Granada es de 135 mg/kg.

Figura 5.19. Curva de frecuencias relativas acumuladas del logZn y límites de cada subpoblación en función de los puntos de inflexión de la linealidad.

Figure 5.19. Relative cumulative frequency curve of log-transformed zinc, indicating the "threshold points" that separate the different subpopulations.



Dentro del rango de los valores de fondo de Zn, la CFRA diferencia tres subpoblaciones (B, C y D) en las que las concentraciones de Zn están relacionadas lineal y significativamente ($P < 0.001$) con la frecuencia acumulada (FA) mediante las ecuaciones:

| | | |
|-----------------|--|----------------|
| Subpoblación B: | $\log \text{Zn} = 0.0063 \text{ FA (\%)} + 0.9582$ | $r^2 = 0.9339$ |
| Subpoblación C: | $\log \text{Zn} = 0.0032 \text{ FA (\%)} + 1.5688$ | $r^2 = 0.9795$ |
| Subpoblación D: | $\log \text{Zn} = 0.0009 \text{ FA (\%)} + 1.9008$ | $r^2 = 0.9733$ |

Igualmente, sus datos muestran una distribución próxima a la normalidad (Tabla 5.33); por lo que vendrían condicionadas por una determinada combinación de factores y procesos.

Tabla 5.33. Estadísticos descriptivos del Zn (mg/kg) en las subpoblaciones B, C y D diferenciadas en el gráfico de frecuencias relativas acumuladas (CFRA).

Table 5.33. Statistical parameters of zinc concentrations (mg/kg) in subpopulations B, C and D differentiated by means of relative cumulative frequency curve (RCFC).

| Parámetros estadísticos | Zn (mg/kg) | | |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Subpoblación B | Subpoblación C | Subpoblación D |
| Mínimo | 5.5 | 32.4 | 75.9 |
| Máximo | 32.4 | 75.9 | 134.9 |
| Media | 18.6 | 53.7 | 97.7 |
| Mediana | 21.9 | 54.8 | 95.3 |
| Sdev | 0.20 | 0.09 | 0.06 |
| Asimetría | -0.73 | -0.34 | 0.05 |
| P _{K-S} * | 0.06 | 0.74 | 0.34 |

* P_{K-S} > 0.05 indican una distribución normal de los datos.

* P_{K-S} = Kolmogorov-Smirnov test, values > 0.05 indicate normal distribution curves.

De forma similar a los anteriores elementos, la caracterización de las diferentes subpoblaciones del Zn se realizó a partir de su distribución areal en la Provincia de Granada (Figura 5.20) y del diagrama de caja de las concentraciones de Pb en función de la profundidad (Figura 5.21a) y litología (Figura 5.21b).

Figura 5.20. Distribución de las diferentes subpoblaciones de Zn en la Provincia de Granada.
Figure 5.20. Spatial distribution of different zinc subpopulations in the province of Granada

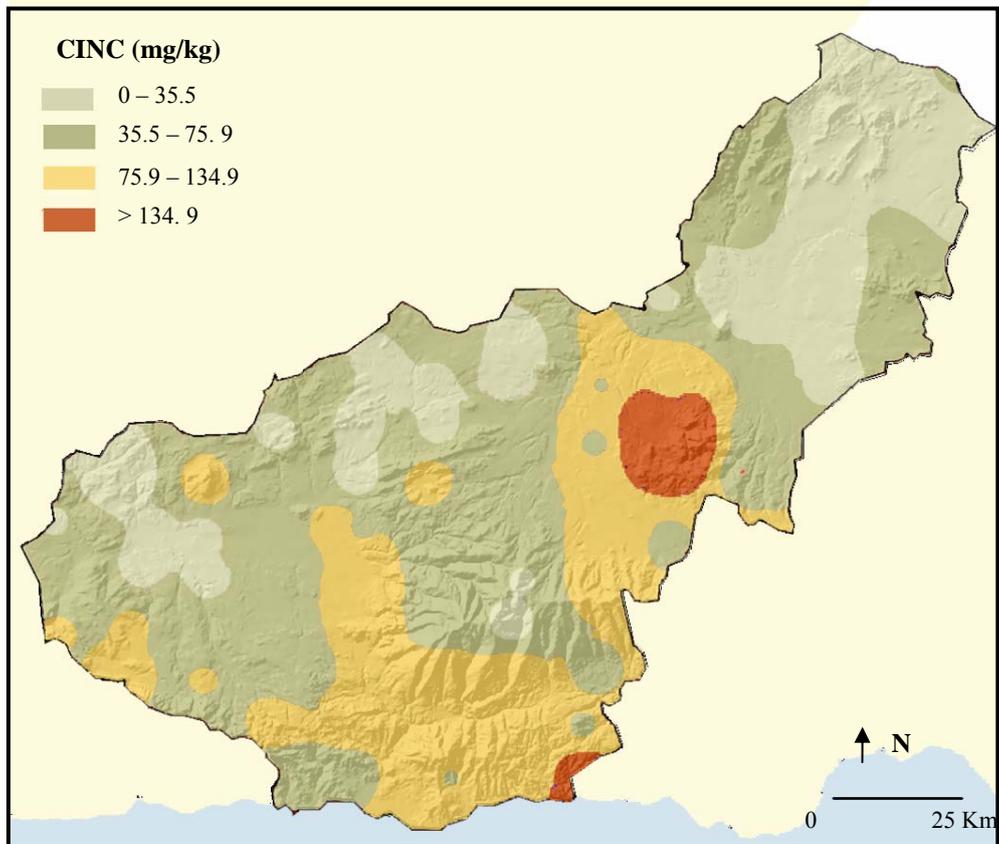
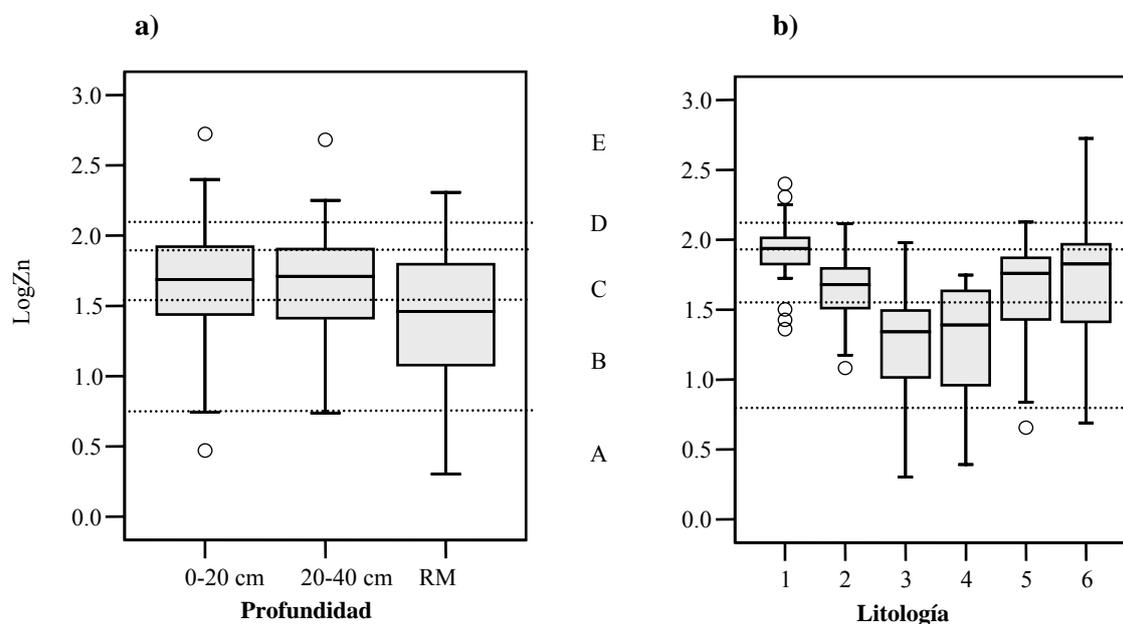


Figura 5.21 . Diagramas de caja del $\log Z_n$ en función de la profundidad (a) y de la litología (b). Se muestra la relación con los valores de $\log Z_n$ de las subpoblaciones.

Figure 5.21. Tukey Boxplot of log-transformed zinc data against: a) depth of samples (soil samples at 0-20, 20-40 cm and bedrock, RM), and b) lithology (1 = micaschists, 2 = limestones, 3 = marls, 4 = evaporites, 5 = unconsolidated sediments, 6 = consolidated sediments). Relationship of boxplot with subpopulations (A, B, C, D and E) of data set identified in RCFC are shown.



Profundidad: RM = roca madre; Litología: 1 = rocas metamórficas, 2= calizas, 3= margas, 4 = evaporitas, 5 = sedimentos no consolidados, 6 = sedimentos consolidados.

Al igual que la mayoría de los elementos anteriores, los procesos de edafización tienden a incrementar la concentración de Zn en los suelos en relación con la RM, con diferencias entre las medias que son estadísticamente significativas; siendo el proceso de descarbonatación el que de nuevo induce un mayor incremento en los suelos; de forma que, en los materiales altamente carbonatados, la concentración media del Zn en los suelos llega a ser más de dos veces la de la RM (Tabla 5.34).

Tabla 5.34. Estadísticos descriptivos de las concentraciones de cinc (mg/kg) en las RM y horizontes edáficos de las muestras por litologías.

Table 5.34. Statistical parameters of zinc concentrations (mg/kg) in bedrock and soil samples of different lithologies.

| Litología | Muestras | Media | Máximo | Mínimo | Sdev |
|-----------------------|----------|-------|--------|--------|------|
| R. metamórficas | Suelo | 88.92 | 251.19 | 31.77 | 0.17 |
| | RM | 70.31 | 202.77 | 22.86 | 0.25 |
| Calizas y dolomías | Suelo | 51.17 | 129.72 | 14.93 | 0.24 |
| | RM | 25.64 | 57.81 | 12.08 | 0.27 |
| Margas y Margocalizas | Suelo | 21.93 | 95.28 | 2.95 | 0.30 |
| | RM | 8.87 | 31.05 | 2.00 | 0.38 |
| Rocas evaporitas | Suelo | 20.32 | 55.98 | 5.47 | 0.34 |
| | RM | 12.65 | 48.08 | 2.47 | 0.58 |
| SNC | Suelo | 53.95 | 133.66 | 10.47 | 0.26 |
| | RM | 27.86 | 105.44 | 4.53 | 0.42 |
| SC | Suelo | 69.50 | 529.66 | 15.42 | 0.54 |
| | RM | 25.35 | 120.78 | 4.91 | 0.70 |

(SNC: sedimentos no consolidados, unconsolidated sediment; SC: sedimentos consolidados, consolidated sediment).

Con respecto a la litología, la subpoblación A (< 5.5 mg Zn / kg suelo) incluye a la RM de evaporitas y margas que, en general son los materiales con menores contenidos en Zn. Las RM de calizas y sedimentos consolidados y no consolidados, así como la mayoría de los suelos desarrollados sobre margas y evaporitas se encuadran en la subpoblación B (entre 5.5 y 32.4 mg Zn / kg suelo). La subpoblación C (entre 32.4 y 75.9 mg Zn / kg suelo) incluye a la mayoría de los suelos desarrollados sobre calizas y sedimentos consolidados y no consolidados, así como a la mayoría de las rocas metamórficas y de los suelos menos desarrollados formados sobre ellas; mientras que la subpoblación D (entre 75.9 y 134.9 mg Zn / kg suelo) agrupa a los suelos más evolucionados desarrollados sobre los mismos materiales que la población C. Por tanto, el material original y el grado de evolución del suelo vuelven a ser los principales parámetros que condicionan la distribución del Zn y, si bien el LSF es de 135 mg/kg, suelos medianamente evolucionados sobre materiales altamente carbonatados con concentraciones de Zn por encima de 76 mg/kg podrían indicar contaminación. Por último, la subpoblación C (> 135 mg/kg) agrupa a los outliers que se localizan fundamentalmente en las zonas cercanas a Alquife y a otros pequeños enclaves mineros que se reparten por la provincia.

5. RESULTADOS

5.2. ZONA MINERA DE ALQUIFE



Las alteraciones en el medio imputables a labores mineras exteriores pueden afectar a la atmósfera (gases y polvo), las aguas (cursos superficiales y acuíferos), los suelos (por mera ocupación o por contaminación), la flora y la fauna, los procesos geofísicos (erosión, sedimentación, sismicidad, subsidencia, inundación...) y la morfología del paisaje (cortas, huecos, escombreras y balsas).

La “majestuosa” escombrera de Alquife, no es ajena al destacado lugar que ocupa en la provincia de Granada en el contexto andaluz, por lo que respecta a las superficies que suman estas acumulaciones de tierras: el segundo, después de Huelva, con casi cuatro kilómetros cuadrados. Además del impacto visual que afecta a las características intrínsecas del paisaje, su proximidad al Espacio Natural Protegido de Sierra de Huétor y al Parque Nacional de Sierra Nevada permite clasificar el impacto ambiental generado como “importante” o “muy importante” (Cohen, 1992).

5.2. ZONA MINERA DE ALQUIFE

5.2.1. La minería

Los yacimientos mineros de Alquife ya se conocían en la época romana. En el siglo XVIII existían en Jeres dos fábricas de hierro que producían 1.500 arrobas anuales, así como numerosas ferrerías menores en Huéneja, Aldeire y Lanteira (Madoz P., 1987). Entre 1850 y 1908 fueron los únicos yacimientos explotados en la región. En 1847, Alquife era el municipio más pequeño en superficie y en población de todos los de la comarca, sólo tenía 546 habitantes (Madoz P., 1987). A partir de este momento, el desarrollo de la minería en la comarca fue incrementándose progresivamente.

La primera empresa “Sociedad de Minas de Hierro del Marquesado”, de capital fundamentalmente francés, fue transferida a la escocesa “The Alquife Mines & Railway Co.”. Sus primeros trabajos tuvieron lugar en 1895, mediante minas subterráneas de elevado costo y escasa producción. Dicha producción tenía su salida por el puerto de Almería, a través del ramal construido en 1899 que enlazaba la zona minera con la línea Linares-Almería. La búsqueda de nuevas explotaciones continuó hasta 1929, año en que se hizo cargo de las concesiones la Compañía Mokta-el-Hadid. La guerra civil interrumpió las explotaciones, que se reanudaron en 1947, mediante una gigantesca cantera a cielo abierto que, tras un largo período de trabajos previos, consiguió colocar a la compañía en el primer lugar de la producción granadina y en uno de los primeros de España (Cohen A., 2002).

Foto 1. Llanos de Alquife con escombrera de la mina de Alquife al fondo (izquierda). Línea férrea para el transporte del mineral a Almería (derecha).

Photo 1. Alquife area showing the mining dumps in the background of the photo (left). Railway line to transport the iron minerals to Almeria (right).



Sus avatares fueron muchos, hasta que en 1953 “Altos Hornos de Vizcaya” pudo adquirir todas las acciones de la empresa, nacionalizando así las explotaciones e iniciando seguidamente una intensa campaña de prospecciones y sondeos en una superficie de unas 22.000 hectáreas. En la comarca llegaron a existir 33 concesiones ferríferas con una superficie de 1.984 hectáreas, que empleaban como media a unos 1.600 obreros. Así, durante los primeros años de la segunda mitad del siglo XX, Alquife experimentó uno de los máximos incrementos poblacionales de la provincia y uno de los principales incrementos por municipio de toda Andalucía Oriental, llegando a alcanzar en 1960 los 2390 habitantes (Cohen A., 1987).

En 1975, gracias al estudio de un gran número de sondeos realizados por la Compañía Andaluza de Minas, se puso de manifiesto que la mineralización está constituida por óxidos, oxihidróxidos y carbonatos de Fe con una marcada diferenciación espacial entre ellos. Se pueden distinguir tres zonas muy bien diferenciadas (Figura 5.22), caracterizadas cada una de ellas por el predominio casi absoluto de una especie mineralógica determinada. La zona 1 está constituida básicamente por siderita, la zona 2 por goethita y la zona 3 por hematites. La zona 1 aparece siempre en las partes inferiores de la mineralización y sólo a profundidades relativamente grandes. Encima de ellas, se superponen las zonas 2 y 3 por este orden. En muchas áreas estas dos últimas son las únicas existentes.

Figura 5.22. Distribución en vertical de las zonas mineralógicas: Siderita (1), Goethita (2) y Hematites (3). Minerales de hierro en yacimiento de Alquife (Torres Ruiz, 1980, 1983).

Figure 5.22. Vertical distribution of mineralogical facies: Siderite (1), Goethite (2) y Hematite (3). (Torres Ruiz, 1980,1983).

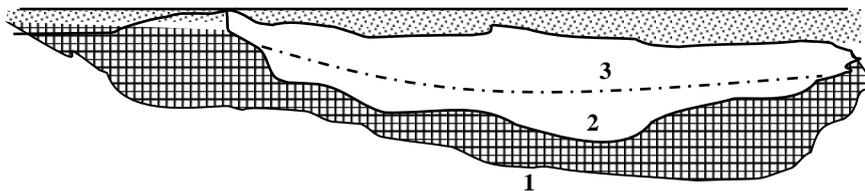


Foto 2. Tajo de la gran cantera de Alquife (izquierda) y zona inundada de la gran cantera de Andaluza de minas, en la actualidad (derecha).

Photo 2. Gash of the mine side (left) and flooded area in Alquife mine, at the present (right).



Foto 3. Área de tratamiento de mineral en la explotación de Andaluza de minas (izquierda), en la actualidad. Corta marginal que secciona galerías de los primitivos trabajos subterráneos (derecha).

Photo 3. Mineral processing area in Alquife mine (left). Ancient galleries for underground exploration (right).



Foto 4. Paso del ferrocarril por el poblado de Alquife, al fondo silo del mineral (izquierda). Tolvas para la carga de los vagones del ferrocarril minero (derecha).

Photo 4. Railway line for transportation of the minerals (left) and hopper of the minerals (right).



5.2.2. Caracterización de los suelos

Como ya hemos mencionado, los suelos de la zona de Alquife se desarrollan sobre sedimentos consolidados y no consolidados procedentes tanto de Sierra Nevada (constituidos fundamentalmente por rocas metamórficas) como de Sierra de Baza (constituidos básicamente por materiales carbonatados). Por tanto, a priori, el origen del sedimento debe de condicionar las propiedades de los suelos. Si analizamos mediante el Modelo Lineal General Multivariante, las propiedades de los suelos de ambas procedencias (Tabla 5.35), se aprecia que únicamente los valores medios de pH, el contenido en CaCO_3 y las diferentes formas de hierro muestran diferencias significativas ($P < 0.05$); mientras que la capacidad de intercambio de cationes (CIC), el grado de saturación del complejo de cambio, la superficie específica y los contenidos en carbono orgánico y arcilla, no difieren significativamente.

Tabla 5.35. Valores medios de algunos parámetros de los suelos de Alquife en función de la procedencia del sedimento sobre el que se desarrollan, y grado de significación entre medias.

Table 5.35. Mean values of soil properties according to the origin of their parent material. The significance (P) of the difference between means are indicated.

| <i>Propiedades</i> | <i>Sierra Nevada</i> | <i>Sierra de Baza</i> | <i>Significación (P)</i> |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| CIC (cmol _c /kg) | 12.1 | 8.3 | 0.441 |
| Saturación (%) | 82.8 | 100 | 0.084 |
| SE (m ² /g) | 24.3 | 28.9 | 0.331 |
| CO (%) | 0.96 | 0.90 | 0.695 |
| pH | 7.86 | 8.38 | 0.048 |
| CaCO ₃ (%) | 1.2 | 29.6 | <0.001 |
| Arcilla (%) | 15.2 | 16.8 | 0.519 |
| Fe _t (%) | 5.37 | 3.48 | <0.001 |
| Fe _d (%) | 1.50 | 0.96 | <0.001 |
| Fe _o (%) | 0.12 | 0.05 | 0.005 |

CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico; SE = Superficie Específica; CO = Carbono Orgánico;

Fe_t = Hierro total; Fe_d = Total de óxidos de hierro; Fe_o = Óxidos de hierro amorfo.

Si se compara la profundidad de la muestra (entre 0-20 y 20-40 cm), ésta no marca diferencias significativas en las distintas propiedades analizadas. Con respecto al tipo de suelo, no se han encontrado diferencias significativas en los valores medios de las propiedades de Cambisoles y Regosoles eútricos, por un lado, ni en las de los Calcisoles y Regosoles calcáricos, por otro; por lo que se consideraran como grupos de suelos homogéneos. Teniendo en cuenta este hecho, las diferencias entre las medias de los

diferentes tipos de suelos pueden ser más o menos marcadas en función de la propiedad de que se trate.

Así, la prueba “post hoc” de Scheffe pone de relieve que, el contenido total en hierro (Fe_t) forma tres subconjuntos homogéneos de suelos con diferencias significativas entre sus medias (Tabla 5.36). Por un lado los Fluvisoles, que tienen los mayores contenidos medios, seguidos de los Luvisoles y Cambisoles y Regosoles eútricos con valores intermedios y, finalmente, los Calcisoles y Regosoles calcáricos con los menores contenidos en Fe_t . El total de óxidos (Fe_d) diferencia sólo dos subconjuntos homogéneos, por un lado los Luvisoles y Cambisoles y Regosoles eútricos, con los mayores contenidos, y, por otro lado, los Fluvisoles con los menores contenidos; mientras que los Calcisoles y Regosoles calcáricos, con concentraciones intermedias, no presentan diferencias significativas con ninguno de los otros suelos. Un comportamiento similar tienen los óxidos amorfos (Fe_o), aunque en este caso los Luvisoles, que siguen presentando los mayores valores medios, muestran diferencias significativas con los Calcisoles, Regosoles calcáricos y Fluvisoles que son los más pobres en las formas amorfas de hierro; mientras que los Cambisoles y Regosoles eútricos muestran valores intermedios y no presenta diferencias significativas con ninguno de los otros suelos.

Tabla 5.36. Subconjuntos homogéneos para los valores medios de las distintas formas de hierro en función del tipo de suelo.

Table 5.36. Mean iron forms (Fe_t , Fe_d , Fe_o) concentrations in different types of soils. Separated columns indicated homogeneous subsets derived from the Scheffe's post hoc test.

| Suelos | % Fe_t | | | % Fe_d | | % Fe_o | |
|------------------------------------|--------------|------|------|--------------|------|--------------|-------|
| | Subconjuntos | | | Subconjuntos | | Subconjuntos | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Luvisoles | 5.21 | | | 1.51 | | 0.141 | |
| Cambisoles y Regosoles eútricos | 5.37 | | | 1.35 | | 0.096 | 0.096 |
| Regosoles calcáricos | | | | | | | |
| Calcisoles háplicos | | 3.37 | | 1.09 | 1.09 | | 0.060 |
| Calcisoles pétricos | | | | | | | |
| Fluvisoles | | | 6.94 | | 0.75 | | 0.042 |

El contenido medio en arcilla (Tabla 5.37) muestra diferencias significativas entre los Luvisoles, Calcisoles y Regosoles calcáricos por un lado, con los valores más altos, y los Fluvisoles y Cambisoles y Regosoles eútricos por otro; mientras que el contenido en $CaCO_3$, presenta un valor medio significativamente mucho más alto en Calcisoles y

Regosoles calcáricos que en los demás suelos, y el pH sólo difiere significativamente entre Luvisoles, con los valores más bajos, y los Fluvisoles, Calcisoles y Regosoles calcáricos, con los valores más elevados.

Tabla 5.37. Subconjuntos homogéneos para los valores medios de arcilla, CaCO₃ y pH en función del tipo de suelo.

Table 5.37. Percentage of clays, pH values, and CaCO₃ content in different types of soils. Separated columns indicated homogeneous subsets derived from the Scheffe's post hoc test.

| Suelos | % Arcilla | | % CaCO ₃ | | pH | |
|------------------------------------|--------------|------|---------------------|------|--------------|-----|
| | Subconjuntos | | Subconjuntos | | Subconjuntos | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Luvisoles | 21.4 | | 1.7 | | 7.7 | |
| Cambisoles y Regosoles eútricos | | 12.2 | 1.9 | | 8.2 | 8.2 |
| Regosoles calcáricos | | | | | | |
| Calcisoles háplicos | 19.6 | | | 30.4 | | 8.4 |
| Calcisoles pétricos | | | | | | |
| Fluvisoles | | 10.5 | 7.9 | | | 8.4 |

Independientemente de que existan o no diferencias entre las medias de las propiedades de los suelos, dichas propiedades están significativamente ($P < 0.01$) correlacionadas entre sí. Éste es el caso del total de óxidos de hierro (Fe_d), la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido en CaCO₃, que están relacionados con el contenido en las partículas más finas mediante las ecuaciones:

$$\text{Fe}_d (\%) = 0.025 \% \text{ Arcilla} + 0.056 \% \text{ Limo fino} \quad r^2 = 0.885$$

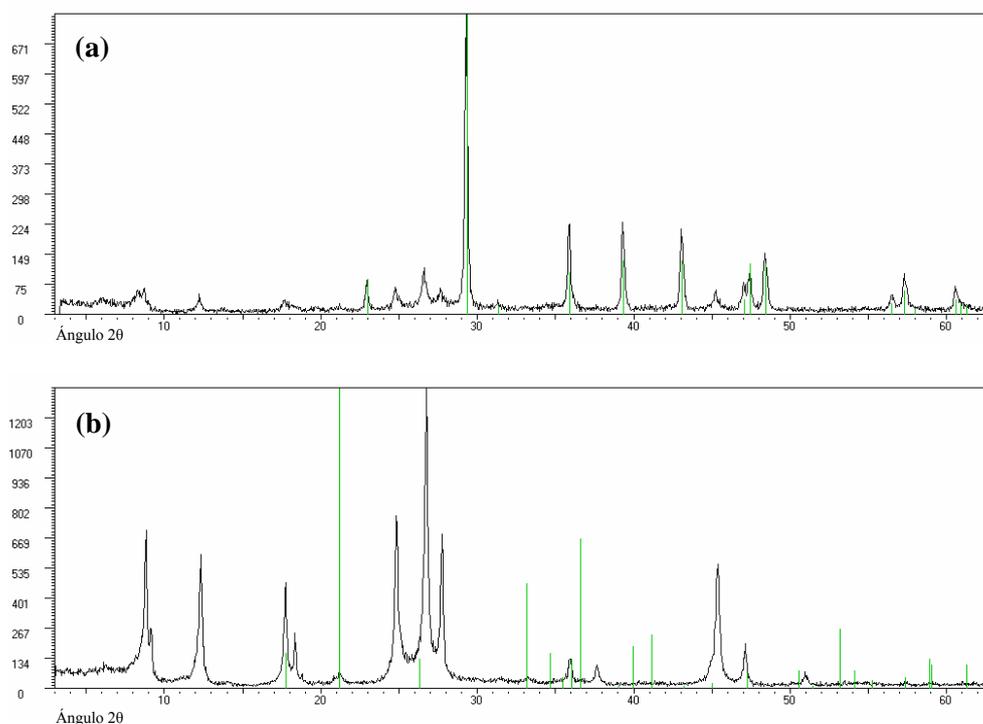
$$\text{CIC (cmol}_c \text{ /kg)} = 0.171 \% \text{ Arcilla} + 0.051 \% \text{ Limo fino} \quad r^2 = 0.517$$

$$\text{CaCO}_3 (\%) = 0.415 (\% \text{ Limo fino} + \% \text{ Arcilla}) \quad r^2 = 0.436$$

Con respecto a los minerales de la fracción arcilla, el análisis semicuantitativo mediante difracción de R-X muestra la secuencia, de mayor a menor abundancia: illita (57 %) > caolinita (22 %) ~ paragonita (18 %) > cloritas ~ esmectitas. Asociados a las arcilla encontramos otros minerales entre los que destacan óxidos de hierro como la goetita (α -FeOOH) en los suelos desarrollados fundamentalmente en los sedimentos de Sierra Nevada, y calcita en los desarrollados en los sedimentos de Sierra de Baza (Figura 5.23).

Figura 5.23. Diagramas de difracción de R-X de la fracción arcilla de dos muestras de suelos (0-20 cm) desarrollados sobre sedimentos de Sierra de Baza (a), con picos de calcita marcados en verde, y Sierra Nevada (b), con picos de goetita marcados en verde.

Figure 5.23. X-Ray diffractograms of clay minerals in soil samples (0-20 cm) derived from Sierra de Baza' sediment (a, with calcite peaks shown in green lines) and Sierra Nevada's sediment (b, with goethite peaks shown in green lines).



5.2.3. Elementos traza

Los suelos de la zona minera de Alquife presentan concentraciones totales medias superiores a 65 mg/kg en arsénico, cromo y cinc; entre 25-40 mg/kg en níquel, plomo y cobre; y 14 mg/kg en cobalto (Tabla 5.38). La concentración media de As casi duplica el límite superior de los valores de fondo (LSF) de la Provincia, superando dicho nivel el 69% de las muestras analizadas; mientras que sólo el 9% de las muestras superan el LSF de Cu, y únicamente el 5% o menos superan el LSF de Ni, Pb, Cr, Co y Zn. Por tanto, se puede afirmar que los suelos de Alquife están contaminados fundamentalmente en As, por lo que le dedicaremos mayor atención a este elemento.

Tabla 5.38. Estadísticos descriptivos de los elementos traza en los suelos de Alquife, límite superior de los valores de fondo en la Provincia de Granada [LSF(PG)] y porcentaje de suelos de Alquife que superan dicho límite [% > LSF (PG)].

Table 5.38. Descriptive statistics of trace element contents of soil samples in Alquife. The upper limits of background concentrations of each element for Granada soils [LSF(PG)] and the percentage of outliers [% > LSF (PG)] are indicated.

| Estadísticos | As | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|--------------|-------|------|-------|------|------|------|-------|
| Media | 66.0 | 14.0 | 67.5 | 26.4 | 35.4 | 28.7 | 74.0 |
| Mediana | 60.0 | 14.0 | 69.0 | 27.8 | 36.7 | 25.9 | 75.7 |
| Sdev | 48.0 | 3.8 | 19.9 | 11.1 | 13.1 | 13.4 | 28.3 |
| Mínimo | 2.70 | 5.0 | 25.0 | 6.1 | 0.43 | 13.1 | 0.43 |
| Máximo | 249.0 | 24.0 | 115.0 | 59.9 | 66.9 | 99.5 | 140.0 |
| p25 | 27.9 | 12.0 | 53.0 | 17.8 | 25.1 | 22.3 | 55.1 |
| p75 | 84.9 | 17.0 | 83.0 | 34.7 | 45.1 | 32.7 | 93.5 |
| LSF (PG) | 33.8 | 23.0 | 110.0 | 40.0 | 56.0 | 50.0 | 135.0 |
| % > LSF (PG) | 69 | 0.9 | 1.8 | 9 | 5 | 4 | 2 |

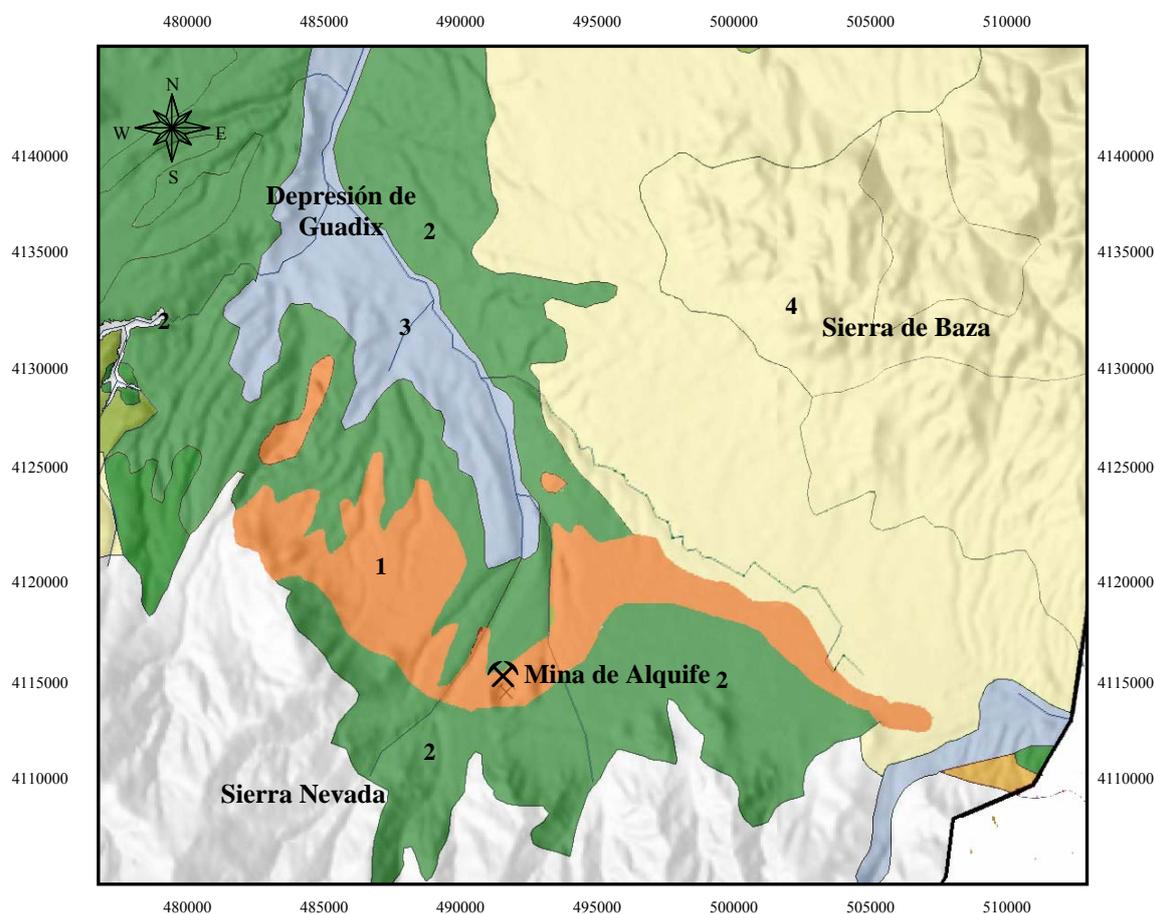
SDev = Desviación Estándar

En general, no existen diferencias significativas entre los valores medios de los diferentes elementos en función de la profundidad de la muestra (0-20 y 20-40 cm). Esto puede estar relacionado con el hecho de que, en su mayoría, se trata de suelos cultivados en los que, el laboreo puede haber provocado una cierta homogeneidad de los primeros 40 cm del suelo (Martley et. al., 2004; Cartwright et. al., 1976).

Si establecemos las diferencias entre las medias en función del origen de los sedimentos sobre los que se forman los suelos (Figura 5.24), el análisis lineal multivariante revela que existen para todos los elementos traza diferencias significativas ($P < 0.05$), siendo los suelos desarrollados sobre los sedimentos de Sierra Nevada los que presentan los valores medios más elevados (Tabla 5.39).

Figura 5.24. Mapa de suelos de la zona de Alquife y origen del sedimento sobre el que se desarrollan.

Figure 5.24. Soil map of Alquife and the origin of their parent material: Sierra Nevada: 1 = Chromic Luvisols and Calcic Luvisols, 2 = Eutric Cambisol and Eutric Regosols, 3 = Fluvisol; Sierra de Baza: 4 = Calcisols, Calcaric Regosols.



Sedimentos de Sierra Nevada: 1 = Luvisoles crómicos y luvisoles cálcicos, 2 = Cambisoles eútricos, Regosoles eútricos, 3 = Fluvisoles; Sedimentos de Sierra de Baza: 4 = Calcisoles, Regosoles calcáricos.

Tabla 5.39. Valores medios de elementos traza en los suelos de Alquife en función del origen del sedimento sobre el que se desarrollan, y grado de significación entre las medias.

Table 5.39. Mean values of trace element contents according to the origin of their parent material. The significance (*P*) of the difference between means are indicated.

| Elemento (mg/kg) | Sierra Nevada | Sierra de Baza | Significación (<i>P</i>) |
|------------------|---------------|----------------|----------------------------|
| As | 89.9 | 29.5 | <0.001 |
| Co | 15.4 | 11.8 | <0.001 |
| Cu | 32.9 | 16.3 | <0.001 |
| Ni | 42.8 | 24.1 | <0.001 |
| Cr | 77.7 | 51.1 | <0.001 |
| Pb | 31.5 | 25.2 | 0.016 |
| Zn | 89.8 | 49.9 | <0.001 |

Con respecto al tipo de suelo (Tabla 5.40), la prueba “post hoc” de Scheffe no establece diferencias significativas, a excepción del arsénico, en los suelos desarrollados sobre un mismo tipo de sedimento (Luvisoles, Cambisoles y Regosoles eútricos, y Fluvisoles desarrollados fundamentalmente sobre sedimentos de Sierra Nevada; y Calcisoles y Regosoles calcáricos, desarrollados sobre sedimentos de Sierra de Baza). En el caso del arsénico, los suelos formados sobre sedimentos de Sierra Nevada, presentan diferencias significativas entre las medias de Fluvisoles, con los menores contenidos medios, y Cambisoles y Regosoles eútricos, con los mayores; mientras que los Luvisoles, presentan medias con valores intermedios no significativamente diferentes de los suelos anteriores.

Tabla 5.40. Subconjuntos homogéneos para los valores medios de diferentes elementos traza (mg/kg) en función del tipo de suelo.

Table 5.40. Mean trace-element concentrations in different types of soils. Separated columns indicated homogeneous subsets derived from the Scheffe's post hoc test.

| Suelos | As | | Co | | Cr | | Cu | | Zn | |
|---------------------------------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|-------|
| | Subconjuntos | | Subconjuntos | | Subconjuntos | | Subconjuntos | | Subconjuntos | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | |
| Luvisoles | 71.6 | 71.6 | | 14.3 | 14.3 | 75.3 | | 34.4 | | 88.0 |
| Cambisoles y Regos. eútricos | | 102.4 | | 15.9 | | 78.3 | | 32.5 | | 89.1 |
| Regosoles calcáricos | | | 25.9 | | 11.8 | | 51.5 | | 16.3 | 48.9 |
| Calc. háplicos | | | | | | | | | | |
| Calc. pétricos | | | | | | | | | | |
| Fluvisoles | 59.5 | | 59.5 | 15.3 | | 78.0 | | 29.4 | | 103.2 |

Con el objeto de establecer, las posibles relaciones entre los elementos traza y las propiedades de los suelos llevamos a cabo la determinación de componentes principales mediante un análisis factorial con rotación Varimax (Tabla 5.41). Casi todos los elementos traza se incluyen en el primer factor (F1), junto con el contenido total en Fe y sus diferentes óxidos con signo positivo, y el contenido en carbonatos y grado de saturación con signo negativo; indicando que, el hierro y los elementos traza tienden a distribuirse conjuntamente en el paisaje, al tiempo que el contenido en CaCO_3 y el grado de saturación tienden a disminuir su concentración. El segundo factor (F2) sólo incluye, con pesos relativamente elevados, al Cu y Pb, junto con la superficie específica y el contenido en carbono orgánico y arcilla; indicando que estos elementos, además de

redistribuirse conjuntamente con el Fe, tienden a adsorberse en la superficie de las partículas. El tercer factor (F3) indica que, el Co tiende a ser adsorbido también por las cargas eléctricas negativas del suelo; mientras que, el cuarto factor (F4) apunta a que el pH, la superficie específica y grado de saturación tienden a favorecer la concentración de As.

Tabla 5.41. Análisis de componentes principales incluyendo las propiedades de los suelos y contenido total en elementos traza. Matriz de pesos. Rotación Varimax.

Table 5.41. Principal components analysis of soil properties and trace elements with Varimax rotation.

| Variable | Factores | | | |
|----------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | F1 | F2 | F3 | F4 |
| CIC (cmol _c /kg) | 0.243 | 0.145 | 0.889 | -0.152 |
| SE (m ² /gr) | -0.257 | 0.687 | 0.444 | 0.413 |
| % Saturación | -0.518 | 0.151 | -0.551 | 0.551 |
| % CO | 0.020 | 0.732 | -0.148 | -0.046 |
| pH (H ₂ O) | -0.284 | -0.453 | 0.148 | 0.591 |
| CaCO ₃ | -0.884 | -0.055 | 0.098 | -0.046 |
| % Arcilla | -0.178 | 0.795 | 0.191 | 0.249 |
| %Fe _d | 0.896 | 0.029 | -0.001 | 0.065 |
| %Fe _o | 0.599 | 0.524 | -0.301 | -0.279 |
| %Fe _t | 0.892 | -0.196 | 0.028 | 0.076 |
| As (mg/kg) | 0.660 | -0.054 | -0.113 | 0.347 |
| Co (mg/kg) | 0.766 | -0.215 | 0.405 | 0.104 |
| Cr (mg/kg) | 0.902 | 0.058 | 0.171 | 0.056 |
| Cu (mg/kg) | 0.735 | 0.364 | -0.111 | 0.251 |
| Ni (mg/kg) | 0.931 | -0.147 | -0.092 | 0.187 |
| Pb (mg/kg) | 0.472 | 0.334 | -0.260 | -0.298 |
| Zn (mg/kg) | 0.903 | -0.152 | -0.183 | 0.071 |
| Varianza explicada acumulada (%) | 38.2 | 52.1 | 65.6 | 77.7 |

CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico; SE = Superficie Específica; CO = Carbono Orgánico; Fe_t = Hierro total; Fe_d= Total de óxidos de hierro; Fe_o= Óxidos de hierro amorfo.

Dado que, tanto en el conjunto de los suelos de la Provincia de Granada como en el sector de Alquife, existe una relación significativa ($P < 0.001$) e inversa entre la concentración en elementos traza y el contenido en CaCO₃, la comparación de ambas rectas de regresión podría utilizarse para estimar el grado de contaminación de los suelos de Alquife.

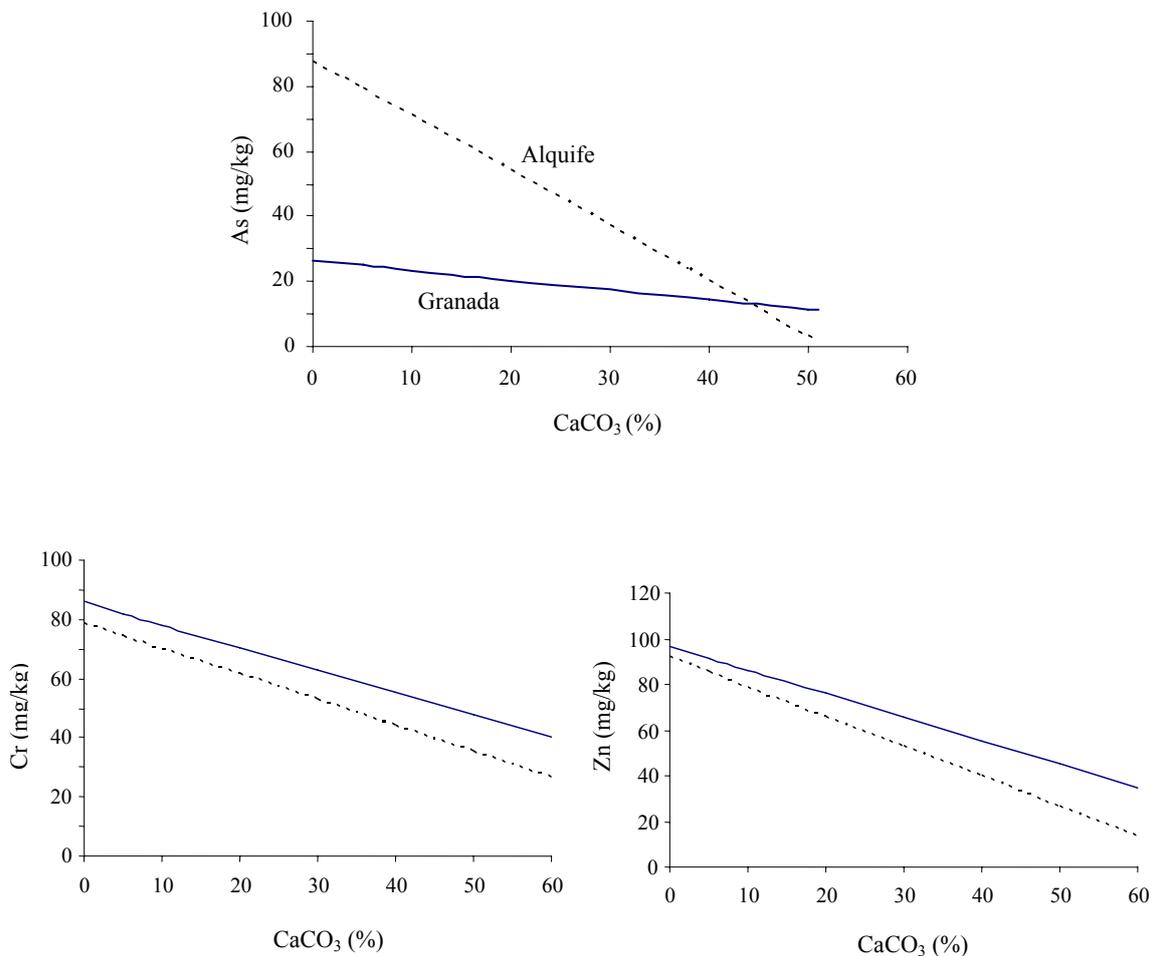
Así, por ejemplo, la recta de regresión de la concentración en As de los suelos de Alquife es:

$$\text{As (mg/kg)} = 87.70 - 1.689 \text{ CaCO}_3 (\%)$$

Si esta recta se compara gráficamente con la obtenida en los suelos de Granada (Figura 5.25), se aprecia que los suelos de Alquife con contenidos de $\text{CaCO}_3 < 45\%$ muestran contenidos en As superiores a los del conjunto de la Provincia de Granada. Por tanto, no se puede descartar que estos suelos, aunque no alcancen el LSF de As de la provincia, presenten un cierto grado de contaminación. Por el contrario, muestran contenidos en Zn y Cr inferiores a los encontrados en los suelos del conjunto de la provincia; por lo que, se podría considerar que los suelos carbonatados de Alquife no están contaminados en estos elementos.

Figura 5.25. Relación entre la concentración de As, Cr y Zn y el contenido en CaCO_3 en los suelos de la Provincia de Granada y los Llanos de Alquife.

Figure 5.25. Arsenic, Chromium, and Zinc concentrations (mg/kg) versus CaCO_3 contents in soils of Granada province and Alquife area.

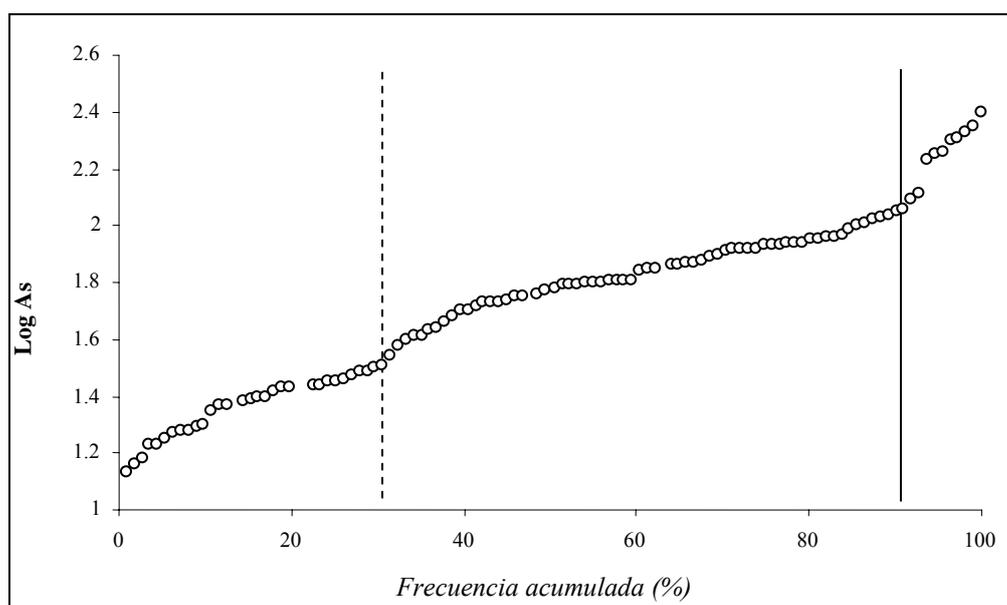


5.2.3.1. Subpoblaciones y patrones de distribución de los elementos traza

En el caso del arsénico, que como ya hemos puesto de manifiesto es el elemento más contaminante de los suelos de Alquife, la última parte de la curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA), en torno al percentil 90, presenta un fuerte cambio de pendiente (Figura 5.26, línea continua); lo que indicaría, de acuerdo con [Bauer y Bor \(1995\)](#), que únicamente el 10% de las muestras se comportan como *outliers* atribuibles a un proceso de contaminación. No obstante, al tratarse de un área en la que la mayoría de las muestras se presentan contaminadas, cabría hacer una importante matización a la consideración anterior. Así, los *outliers* no representarían a los suelos contaminados sino a los suelos más contaminados de un área ya de por sí contaminada. Si se sigue analizando la CFRA, en torno al percentil 30 (Figura 5.26, línea discontinua), aunque menos patente, se presenta un nuevo cambio en la pendiente de curva, el cual viene a coincidir con el porcentaje de muestras que no superan el límite superior de la población de fondo (LSF) establecido para la Provincia de Granada (31%; Tabla 5.38); por tanto, sería este punto de la curva el que marcaría la diferencia entre los suelos potencialmente no contaminados (por debajo de él) de los potencialmente contaminados o verdaderos *outliers* (por encima de él).

Figura 5.26. Curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) del LogAs de los suelos en la zona minera de Alquife. Línea discontinua (---) separa las muestras que superan el LSF de As en los suelos de Granada, línea continua (—) identifica los outliers de esta población.

Figure 5.26. Relative cumulative frequency curve of log-transformed arsenic of soils in Alquife mine soils, indicating As values higher than the calculated upper limit of As background in Granada Soils (---) and the outliers of the dataset. (—).

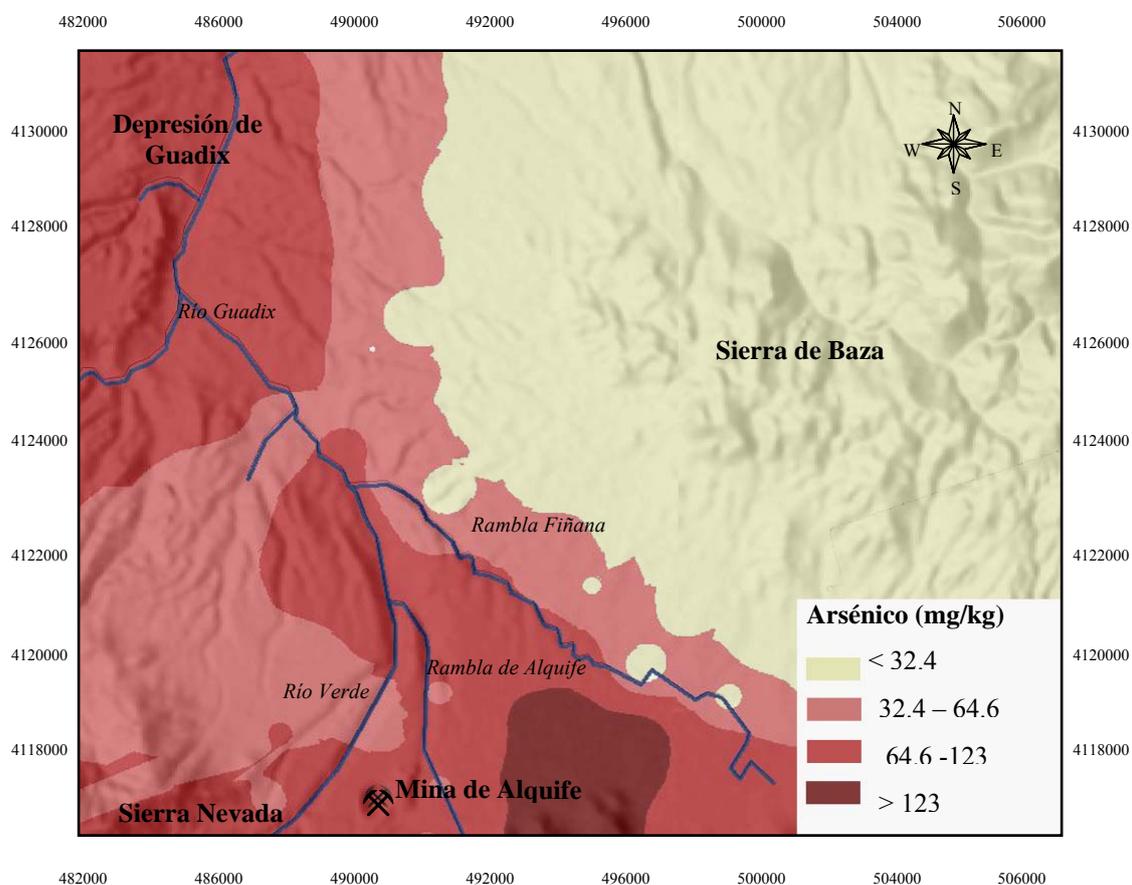


No obstante, dentro de los suelos potencialmente no contaminados (primera parte de la CFRA) se agrupan los suelos con altos contenidos en CaCO_3 (media = 31.5%, rango = 5.2 – 56.1%) cuyas concentraciones en As (rango = 13.5 – 32.4 mg/kg), aunque están por debajo del LSF de As del conjunto de los suelos de la provincia, están muy por encima del LSF de los suelos con altos contenidos en CaCO_3 ; por lo que, de acuerdo con lo que hemos expuesto anteriormente, estos suelos muestran también un cierto grado de contaminación, especialmente aquellos con contenidos en $\text{CaCO}_3 < 45\%$. En consecuencia, si bien las CFRA son una herramienta muy útil para establecer dentro de una población de datos, diferentes subpoblaciones con comportamientos más homogéneos, sus resultados hay que analizarlos con mucho cuidado. Únicamente partiendo de mega-poblaciones, concretando sus macro-poblaciones, las meso-poblaciones de sus macro-poblaciones y así sucesivamente, se podrán obtener conclusiones que serán tanto más válidas, cuanto más amplia y generalizada sea la población de partida.

La distribución espacial de las tres subpoblaciones diferenciadas a partir de la CFRA (Figura 5.27), confirma que la subpoblación con menores concentraciones de As (< 32.4 mg/kg) se asocia a los suelos desarrollados sobre los sedimentos procedentes de Sierra de Baza (Calcisoles y Regosoles calcáricos); mientras que, las subpoblaciones con mayores contenidos en As (> 32.4 mg/kg) se asocian a los suelos desarrollados sobre los sedimentos procedentes de Sierra Nevada. Dentro de estos últimos, la subpoblación con contenidos particularmente altos en As (> 123 mg/kg) se localiza de forma puntual al este de la mina de Alquife y sus suelos se incluyen mayoritariamente en Cambisoles y Regosoles eútricos, tal y como revela el diagrama de caja de la distribución de As en función del tipo de suelo (Figura 5.28).

Figura 5.27. Distribución espacial de diferentes rangos de concentraciones de As en la zona minera de Alquife.

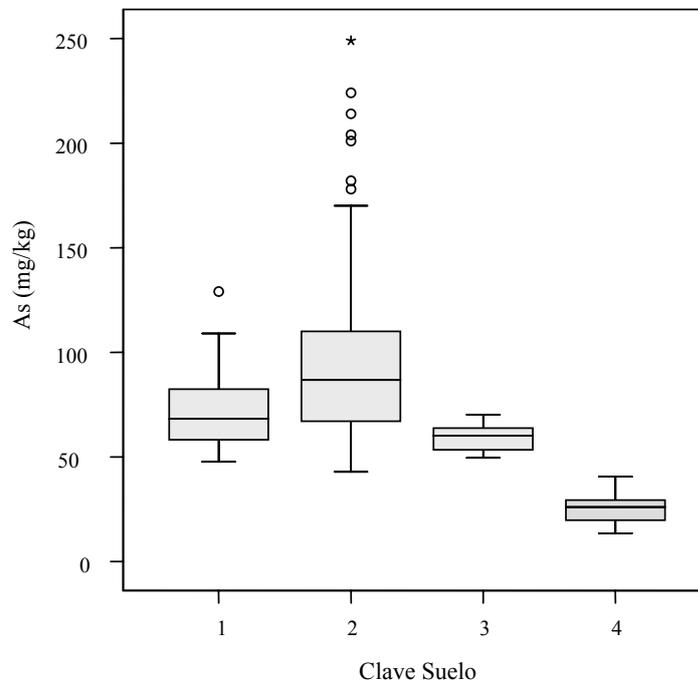
Figure 5.27. Spatial distribution of different arsenic ranges in the Alquife mine's area.



Si la subpoblación con concentraciones en As entre 32.4 y 123 mg/kg, la dividimos en dos basándonos en el pequeño salto que se produce en la CFRA en torno al percentil 60 (Figura 5.26), se aprecia que la subpoblación entre 64.6 y 123 mg/kg ocupa la mayor parte de los sedimentos de Sierra Nevada, mientras que la subpoblación entre 32.4 y 64.6 mg As/kg suelo tiende a distribuirse a lo largo del contacto entre ambos sedimentos y se introduce en los sedimentos de Sierra Nevada a través, presumiblemente, de zonas que han podido sufrir un proceso de erosión de suelos más intenso (Figura 5.27).

Figura 5.28. Diagrama de caja de distribución del As en función del tipo de suelo (1 = Luvisoles crómicos y luvisoles cálcicos, 2 = Cambisoles eútricos y Regosoles eútricos, 3 = Fluvisoles; 4 = Calcisoles y Regosoles calcáricos).

Figure 5.28. Box plot of arsenic concentrations in different types of soils (1 = Chromic Luvisols and Calcic Luvisols, 2 = Eutric Cambisol and Eutric Regosols, 3 = Fluvisol; 4 = Calcisols and Calcaric Regosols).



Por tanto, de acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la histórica actividad minera ha contaminado en arsénico la práctica totalidad de los suelos de la depresión de Alquife. No obstante, el menor contenido en As de los sedimentos procedentes de Sierra de Baza (materiales calizos) y, probablemente, su mayor distanciamiento de las zonas mineras, han condicionado que la concentración final de sus suelos esté por debajo del LSF de la Provincia de Granada. Por el contrario, el mayor contenido en As de los sedimentos de Sierra Nevada (materiales metamórficos) y su mayor proximidad a las zonas mineras (tanto a la mina de Alquife como a los numerosos focos mineros que aparecen al sur y oeste de dicha mina), han condicionado que sus suelos superen el LSF de la Provincia de Granada. En la mayoría de los casos la concentración de As (mg/kg) es mayor o igual a 2LSB y, sólo en el contacto entre ambos sedimentos o en las áreas más erosionadas de los sedimentos de Sierra Nevada, la concentración de As es menor a 2LSB. Un caso especial lo constituye la población con concentración de As > 123 mg/kg, que aparece en una área aislada al este de la mina de Alquife (Figura 5.27), lo que no parece venir justificado ni por la naturaleza del sedimento, ni por el tipo de suelo, ni por la proximidad a la zona minera. La explicación podría estar en el aporte de

residuos mineros a la zona, aunque no hemos encontrado ningún escrito que avale dicha hipótesis; no obstante, hemos podido constatar que en la actualidad se están acumulando residuos mineros en las proximidades de la localidad cercana de La Calahorra, por lo que esta práctica también podría haberse llevado a cabo en el pasado.

Con respecto a los demás elementos traza, su distribución en la zona de Alquife (Figuras 5.29 y 5.30) indica que los escasos outliers se localizan en la zona más contaminada en arsénico situada al este de la mina, lo que de alguna forma viene a confirmar que se trata de un área en la que debieron de acumularse residuos mineros que incrementaron la concentración en todos los elementos traza analizados.

Figura 5.29. Distribución areal de Zn en la zona de Alquife.

Figure 5.29. Spatial distribution of Zn concentrations (mg/kg) in the Alquife mine's area.

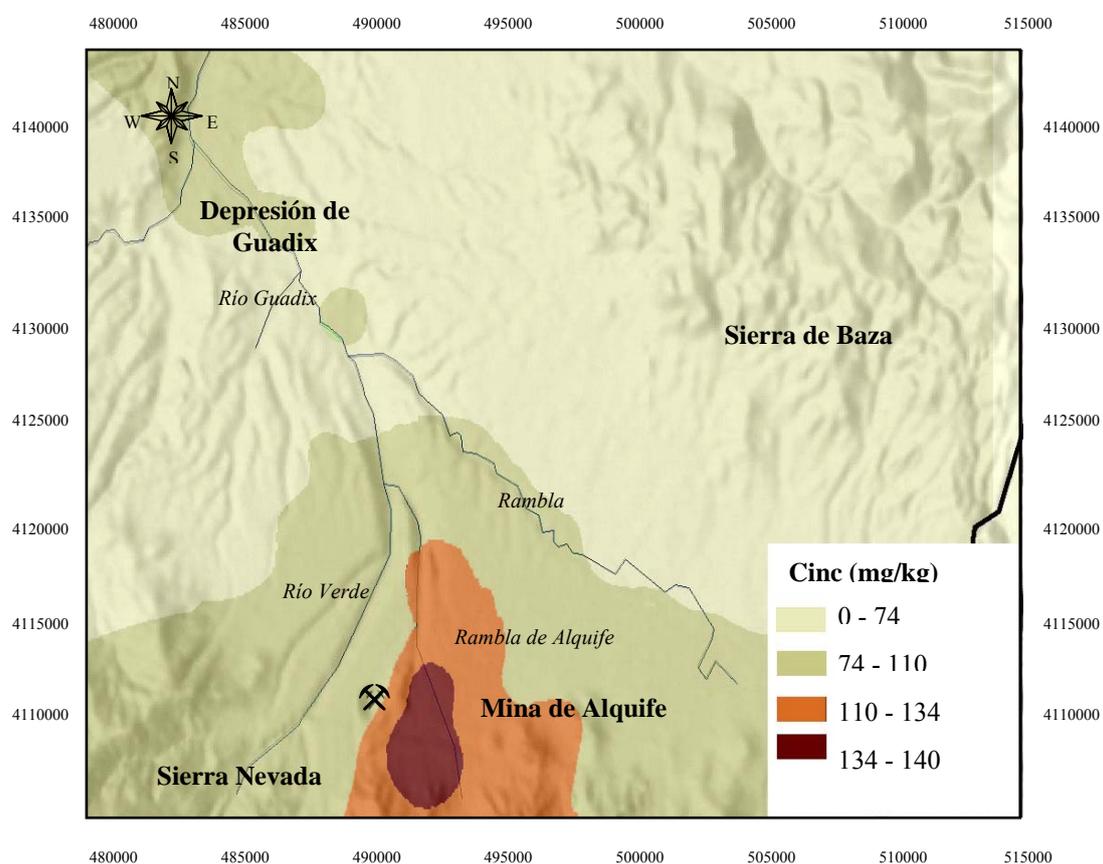
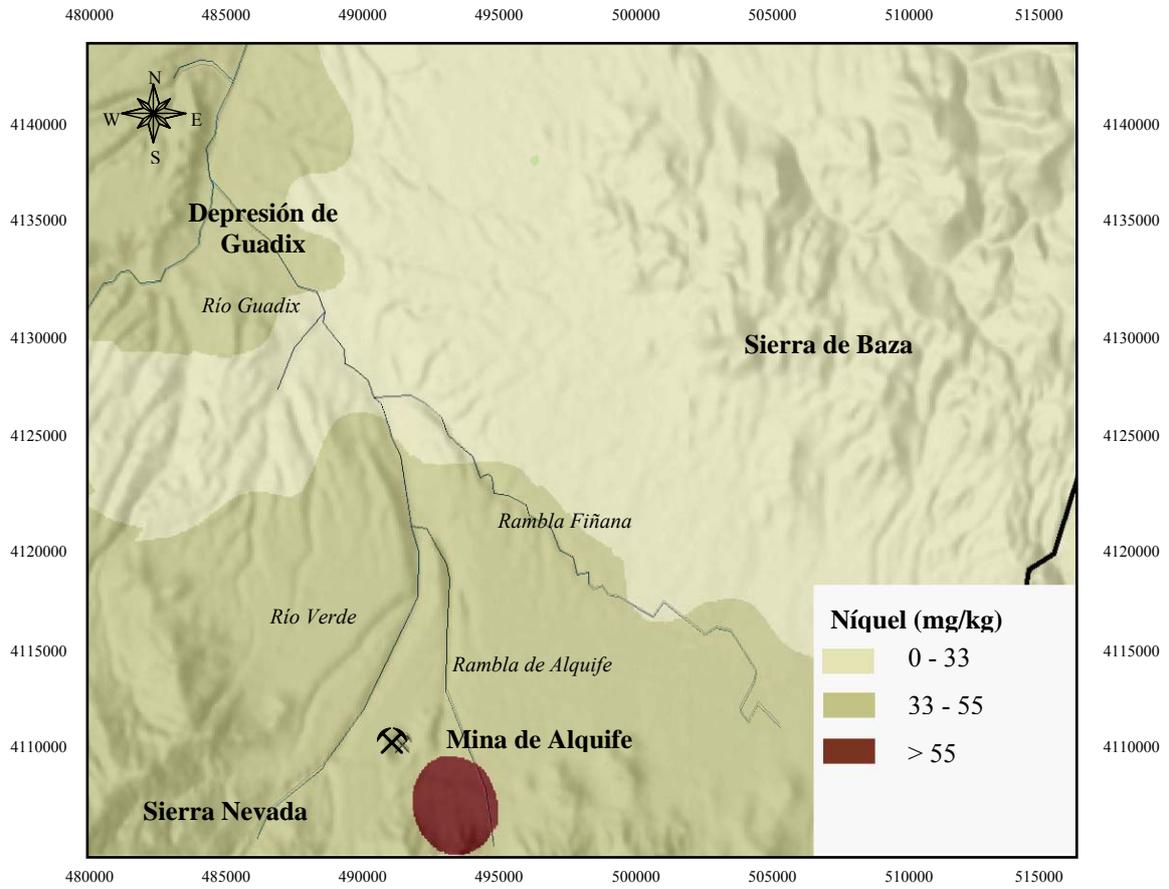


Figura 5.30. Distribución areal de Ni en la zona de Alquife.

Figure 5.30. Spatial distribution of Ni concentrations (mg/kg) in the Alquife mine's area.



5.2.4. Solubilidad y biodisponibilidad de los elementos traza.

Las concentraciones de elementos traza solubles (Si) y biodisponibles (Bi) extraíbles con NH_4NO_3 (Normas DIN 19730; Prueb, 1997), en los suelos de Alquife están recogidas en la Tabla 5.42.

Tabla 5.42. Concentraciones de elementos traza solubles en agua (S) y extraíbles con NH_4NO_3 (B) en los suelos de la zona de Alquife.

Table 5.42. Water-soluble (S) and NH_4NO_3 extractable (B) trace elements in soils from Alquife mine area.

| Elemento traza (mg/kg) | Media | Mínimo | Máximo |
|------------------------|-------|--------|--------|
| SAs | 0.105 | 0.003 | 0.318 |
| BAs | 0.012 | 0.000 | 0.103 |
| SCo | 0.034 | 0.001 | 0.155 |
| BCo | 0.034 | 0.000 | 1.000 |
| SCr | 0.014 | 0.000 | 0.072 |
| BCr | 0.016 | 0.000 | 0.048 |
| SCu | 0.078 | 0.000 | 0.311 |
| BCu | 0.002 | 0.000 | 0.038 |
| SNi | 0.033 | 0.002 | 0.158 |
| BNi | 0.066 | 0.000 | 1.910 |
| SPb | 0.084 | 0.000 | 0.369 |
| BPb | 0.013 | 0.000 | 0.207 |
| SZn | 0.121 | 0.000 | 0.503 |
| BZn | 0.153 | 0.000 | 0.872 |

En general, el Zn fue el elemento más soluble, con una media de SZn de 0.121 mg/kg, seguido por el As. Al mismo tiempo, el Zn fue el elemento que presentó una mayor extracción con NH_4NO_3 , con un valor medio de 0.153 mg/kg. Si comparamos estos valores, con los niveles de toxicidad establecidos en el caso de los solubles, y con los de referencia e intervención en el caso de los biodisponibles (Tabla 5.43), se aprecia que la media de As, Co y Cr soluble está claramente por encima del valor considerado como tóxico; mientras que en el caso de la biodisponibilidad, la media de todos los elementos extraídos con NH_4NO_3 está por debajo de los niveles de intervención, superando sólo dichos niveles los valores máximos de As, Co y Ni. Por tanto, los suelos de Alquife, además de presentar, como hemos visto, elevadas concentraciones de As total, éste se presenta en forma relativamente soluble superando niveles, presumiblemente tóxicos.

Tabla 5.43. Niveles tóxicos de elementos traza en la solución del suelo (mg/kg) (Bohn et al., 1985; Ewers., 1991) y niveles de referencia (NR) e intervención (NI) de fases extraíbles con NH_4NO_3 (Prueb et al., 1997).

Table 5.43. Toxic concentrations of trace elements in soil solution (mg/kg) (Bohn et al. 1985; Ewers. 1991) and action and threshold values for mobile trace elements (NH_4NO_3) in soils based on the German national standard DIN 19730 (NR) (NI) (Prueb et al. 1997).

| Elemento traza (mg/kg) | | As | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|--|----|-----------|----------|------------|----------|-------|----------|-------|
| Solución suelo | | 0.04 | 0.004 | 0.0004 | 1 | 0.2 | 1 | 1 |
| Extraíble con NH_4NO_3 | NR | 0.05-0.06 | 0.02-0.5 | 0.015-0.05 | 0.25-0.4 | 0.2-1 | 0.0003-3 | 0.1-5 |
| | NI | 0.1 | 0.5 | 0.05 | 1 | 1 | 3 | 5 |

A fin de conocer los parámetros que influyen en la mayor o menor movilidad y disponibilidad de los elementos traza en el medio, llevamos a cabo un análisis de componentes principales con rotación Varimax, en el que se incluyen las propiedades de los suelos y las concentraciones totales, solubles y biodisponibles de cada elemento (Tabla 5.44). Dicho análisis diferencia seis factores que explican casi el 83% de la varianza. El factor 1 (F1) explica el 31% de la varianza e indica que las formas solubles de As y Co están directamente relacionadas con el contenido total en dichos elementos y con las distintas formas de hierro; e inversamente, con el contenido en CaCO_3 y los parámetros relacionados con él, como Ca^{2+} de cambio y suma de bases de cambio. También se incluyen en este factor, el contenido total en Cr, Cu, Ni y Zn. Por tanto, Fe, As, Co, Cr, Cu, Ni y Zn tienden a distribuirse conjuntamente en el paisaje y, en el caso del As y Co, sus formas solubles se incrementan en función del contenido total; mientras que, a igualdad de contenido total, las fracciones solubles de As y Co tienden a disminuir al incrementarse en el suelo el contenido en carbonatos.

Tabla 5.44. Análisis de componentes principales incluyendo propiedades de los suelos y concentraciones totales, solubles y biodisponibles de elementos traza. Matriz de pesos con rotación Varimax en la que sólo se incluyen los factores con peso > 0.5.

Table 5.44. Principal components analysis of soil properties and total, water-soluble and NH_4NO_3 extractable trace elements with Varimax rotation. Only rotated factor loadings greater than 0.5 are shown.

| Variable | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|--|--------|--------|--------|-------|--------|-------|
| Ca^{2+} (cmol _c /kg) | -0.786 | | | | | |
| S (cmol _c /kg) | -0.759 | | | | | |
| Saturación (%) | | | -0.607 | | 0.616 | |
| pH _{H2O} | | -0.865 | | | | |
| CaCO_3 (%) | -0.872 | | | | | |
| Arcilla (%) | | | | | | 0.865 |
| Fe_t (%) | 0.833 | | | | | |
| Fe_d (%) | 0.886 | | | | | |
| Fe_o (%) | 0.553 | | | | | 0.509 |
| TAs (mg/kg) | 0.838 | | | | | |
| SAs | 0.749 | | | | | |
| BA _s | | | | 0.793 | | |
| TC _o (mg/kg) | 0.715 | | | | | |
| SC _o | 0.513 | | 0.770 | | | |
| BC _o | | 0.982 | | | | |
| TC _r (mg/kg) | 0.765 | | | | | |
| SC _r | | | 0.861 | | | |
| BC _r | | | | | 0.572 | |
| TC _u (mg/kg) | 0.671 | | | 0.579 | | |
| SC _u | | | | | | 0.515 |
| BC _u | | | | 0.879 | | |
| TNi (mg/kg) | 0.968 | | | | | |
| SNi | | | 0.861 | | | |
| BNi | | 0.982 | | | | |
| TPb (mg/kg) | | | | | | |
| SPb | | | 0.718 | | | |
| BPb | | | | | -0.700 | |
| TZn (mg/kg) | 0.913 | | | | | |
| SZn | | | 0.664 | | | |
| BZn | | 0.923 | | | | |
| Varianza acumulada (%) | 31.0 | 45.4 | 59.9 | 68.8 | 75.8 | 82.7 |

Ca^{2+} = Calcio de cambio; S = Suma de bases de cambio; Fe_t = Hierro total; Fe_d = Total de óxidos de hierro; Fe_o = Óxidos de hierro amorfo.

El factor 2 (F2) indica que el incremento en el pH del suelo tiende a disminuir la fracción biodisponible de Co, Ni y Zn; mientras que, el F3 apunta a una disminución de la fracción soluble del Co, Cr, Ni, Pb y Zn al aumentar el grado de saturación del suelo. El F4 señala una relación directa entre las formas biodisponibles de As y Cu, al tiempo

que el Cu biodisponible tiende a incrementarse, al aumentar el Cu total. El F5, revela que el incremento en el grado de saturación del suelo tiende a disminuir la fracción biodisponible de Pb y a aumentar la del Cr; mientras que el F6, indica que el contenido en arcilla y en óxidos de hierro amorfos (Fe_o) del suelo favorece la solubilidad del Cu.

La matriz de correlación entre estos mismos componentes (Tabla 5.45) viene a confirmar los resultados anteriores. Así, la fracción soluble de As se incrementa significativamente al aumentar el As total y tiende a disminuir al incrementarse el contenido en $CaCO_3$ y los parámetros asociados a él, como Ca^{2+} de cambio y suma de bases; mientras que, el As biodisponible no está significativamente relacionado ni con el contenido total ni con ningún otro parámetro. El Co tiene un comportamiento muy similar al As, aunque sus formas biodisponibles tienden a disminuir al aumentar el pH del suelo. El Cr soluble está directamente relacionado con el total e inversamente con el grado de saturación del suelo; mientras que, las formas biodisponibles disminuyen al incrementarse el contenido en Fe. El Cu soluble sigue un comportamiento similar al As y Co, mientras que las formas biodisponibles se incrementan al aumentar el Cu total. El Ni soluble tiende a disminuir con el $CaCO_3$ y a incrementarse con las formas amorfas de los óxidos de hierro, mientras que las biodisponibles disminuyen claramente al aumentar el pH del suelo. El Pb soluble tiene un comportamiento similar al As, mientras que las formas biodisponibles se incrementan con el contenido total en Pb y en arcilla. Por último, el Zn soluble se incrementa con el contenido total en hierro y disminuye al aumentar el grado de saturación del suelo; mientras que las formas biodisponibles, al igual que el Co y Ni, disminuyen al aumentar el pH del suelo.

Algunas de las regresiones simples y múltiples más significativas ($P < 0.001$), de las fracciones solubles y biodisponibles de los elementos traza se exponen a continuación:

$$SAs \text{ (mg/kg)} = 0.014 Fe_d \text{ (\%)} + 0.01 TAs \text{ (mg/kg)} - 0.001 CaCO_3 \text{ (\%)} \quad r^2 = 0.862$$

$$SCo \text{ (mg/kg)} = 0.006 Fe_d \text{ (\%)} + 0.003 TCo \text{ (mg/kg)} - 0.001 CaCO_3 \text{ (\%)} \quad r^2 = 0.713$$

$$SCu \text{ (mg/kg)} = 0.018 Fe_d \text{ (\%)} + 0.003 TCu \text{ (mg/kg)} - 0.001 CaCO_3 \text{ (\%)} \quad r^2 = 0.677$$

$$SPb \text{ (mg/kg)} = 0.048 Fe_d \text{ (\%)} + 0.002 TPb \text{ (mg/kg)} - 0.002 CaCO_3 \text{ (\%)} \quad r^2 = 0.736$$

$$BNi \text{ (mg/kg)} = -0.442 \text{ pH} + 3.612 \quad r^2 = 0.681$$

$$BCo \text{ (mg/kg)} = -0.232 \text{ pH} + 1.892 \quad r^2 = 0.681$$

$$BZn \text{ (mg/kg)} = -0.166 \text{ pH} + 1.527 \quad r^2 = 0.559$$

Tabla 5.45. Matriz de correlación entre las concentraciones solubles y biodisponibles de elementos traza con las propiedades de los suelos y las concentraciones totales de elementos presentes en los suelos. Sólo los coeficientes de correlación de Pearson mayores de 0.4 aparecen indicados.

Table 5.45. Correlation matrix between water-soluble, NH_4NO_3 extractable concentrations and soil properties and total elements contents. Only Pearson correlation coefficients greater than or equal to 0.4 are shown.

| | Soluble (mg/kg) | | | | | | | Extraíbles con NH_4NO_3 (mg/kg) | | | | | | |
|--|-----------------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|---|----|---------|--------|----------|---------|----------|
| | As | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | As | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
| Ca^{2+} (cmol _c /kg) | -0.625** | -0.564** | | | | -0.573** | -0.429* | | | | | | | |
| S (cmol _c /kg) | -0.595** | -0.538** | | -0.398* | | -0.557** | -0.438* | | | | | | | |
| Saturación (%) | | -0.503** | -0.508** | -0.475** | -0.461* | -0.542** | -0.562** | | | | | | | |
| pH _{H2O} | | | | -0.408* | | | | -0.796** | | | | -0.817** | | -0.747** |
| CaCO_3 (%) | -0.585** | -0.511** | | -0.448** | -0.409* | -0.433* | | | | | | | | |
| Arcilla (%) | | | | | | | | | | | | | | 0.415* |
| Fe_t (%) | 0.578** | 0.570** | | 0.507* | | 0.610** | 0.548** | | | -0.438* | | | | |
| Fe_d (%) | 0.629** | 0.518** | | 0.428* | | 0.489** | | | | | | | | |
| Fe_o (%) | 0.525** | | | 0.627** | 0.449* | 0.575** | | | | | | | | |
| TAs (mg/kg) | 0.801** | 0.443* | | | | | | | | | | | | |
| TCo (mg/kg) | | 0.464* | | | | | | | | | | | | |
| TCr (mg/kg) | 0.445* | 0.479** | 0.463* | 0.551** | 0.453 | | | | | | | | | |
| TCu (mg/kg) | | | | | | | | | | | 0.473* | | | |
| TNi (mg/kg) | 0.668** | 0.577** | | 0.533** | 0.416* | 0.522** | 0.397* | | | | | | | |
| TPb (mg/kg) | | | | | | | | | | | | | 0.856** | |
| TZn (mg/kg) | | | | | | | | | | | | | 0.838** | |

* $P < 0.05$.

** $P < 0.01$.

5.2.5. Análisis de toxicidad de los suelos

Para el análisis de toxicidad seleccionamos las muestras entre 0 y 20 cm de 22 suelos con diferentes concentraciones de elementos traza, en los que llevamos a cabo ensayos en fase líquida y sólida.

5.2.5.1 Ensayos de toxicidad en fase líquida (solución del suelo)

Las concentraciones solubles de As, Cr, Co, Cu, Ni, Pb y Zn (mg/l) en las muestras seleccionadas aparecen en la Tabla 5.46.

Tabla 5.46. Concentración de elementos traza (mg/l) en la solución del suelo (1:2) de aquellos seleccionados para análisis de toxicidad.

Table 5.46. Water-soluble Cr, Co, Cu, Zn, As, Ni and Pb concentrations (mg/l) in soil solutions (1:2) for those samples selected for toxicity tests.

| Muestra | AsS (mg/l) | CrS (mg/l) | CoS (mg/l) | CuS (mg/l) | NiS (mg/l) | PbS (mg/l) | ZnS (mg/l) |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 26 | 0.022 | 0.004 | 0.011 | 0.016 | 0.009 | 0.018 | 0.000 |
| 27 | 0.024 | 0.004 | 0.004 | 0.062 | 0.009 | 0.020 | 0.000 |
| 31 | 0.013 | 0.001 | 0.008 | 0.021 | 0.004 | 0.017 | 0.031 |
| 34 | 0.042 | 0.004 | 0.010 | 0.041 | 0.010 | 0.060 | 0.049 |
| 36 | 0.043 | 0.003 | 0.012 | 0.050 | 0.010 | 0.049 | 0.101 |
| 38 | 0.041 | 0.001 | 0.010 | 0.043 | 0.008 | 0.025 | 0.031 |
| 39 | 0.031 | 0.004 | 0.012 | 0.011 | 0.007 | 0.038 | 0.038 |
| 40 | 0.064 | 0.001 | 0.011 | 0.008 | 0.007 | 0.021 | 0.030 |
| 41 | 0.040 | 0.014 | 0.024 | 0.054 | 0.032 | 0.074 | 0.074 |
| 42 | 0.007 | 0.005 | 0.001 | 0.009 | 0.004 | 0.004 | 0.012 |
| 43 | 0.004 | 0.000 | 0.001 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.033 |
| 46 | 0.047 | 0.002 | 0.013 | 0.010 | 0.008 | 0.019 | 0.024 |
| 47 | 0.004 | 0.000 | 0.002 | 0.010 | 0.005 | 0.011 | 0.033 |
| 49 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.014 |
| 50 | 0.007 | 0.001 | 0.001 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.011 |
| 52 | 0.014 | 0.000 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.012 | 0.035 |
| 53 | 0.047 | 0.004 | 0.009 | 0.013 | 0.007 | 0.015 | 0.024 |
| 54 | 0.037 | 0.011 | 0.031 | 0.023 | 0.020 | 0.043 | 0.043 |
| 56 | 0.019 | 0.010 | 0.016 | 0.017 | 0.010 | 0.020 | 0.061 |
| 66 | 0.014 | 0.000 | 0.001 | 0.010 | 0.002 | 0.001 | 0.016 |
| 77 | 0.032 | 0.002 | 0.003 | 0.015 | 0.006 | 0.013 | 0.028 |
| 80 | 0.007 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.015 |

La respuesta de *E. Coli*, expresada como porcentaje de luminiscencia que presenta la muestra respecto al control (agua destilada Mili-Q), indica que las soluciones de los suelos resultaron poco tóxicas para *E. Coli*, de manera que sólo una muestra (26) llegó a alcanzar un porcentaje de intensidad de luz ($I_{E.coli}$) inferior al 50 % respecto a la emitida

por el control (Tabla 5.47). La mayoría de las muestras presentaron valores de $I_{E.coli}$ comprendidos entre el 75-85 % indicativos de una baja toxicidad, y sólo en cuatro muestras la bacteria presentó una cierta sensibilidad, alcanzándose valores comprendidos entre el 60 y 75 %.

Tabla 5.47. Valores de inhibición de luminiscencia para *E. Coli* y *Vibrio fischeri*.

Table 5.47. Bioluminescence levels expressed by the two biosensor (*E. Coli* and *Vibrio fischeri*) for the soil samples.

| Muestra | $I_{E.coli}$ (Luminiscencia % del Control)* | I_5^{**} | I_{15}^{**} |
|---------|---|------------|---------------|
| 26 | 38.70 | 2.30 | 5.41 |
| 27 | 83.43 | 1.72 | 2.12 |
| 31 | 91.53 | 1.30 | 1.73 |
| 34 | 91.40 | 1.37 | 1.70 |
| 36 | 89.15 | 1.22 | 1.72 |
| 38 | 76.75 | 1.21 | 1.37 |
| 39 | 69.78 | 1.13 | 1.55 |
| 40 | 83.05 | 1.16 | 1.44 |
| 41 | 78.56 | 2.24 | 2.69 |
| 42 | 76.62 | 1.23 | 1.40 |
| 43 | 74.35 | 1.24 | 1.63 |
| 46 | 78.27 | 1.38 | 1.74 |
| 47 | 85.64 | 1.53 | 1.71 |
| 49 | 84.12 | 1.26 | 1.48 |
| 50 | 78.34 | 1.12 | 1.31 |
| 52 | 84.62 | 1.37 | 1.58 |
| 53 | 79.79 | 1.54 | 1.69 |
| 54 | 81.08 | 1.42 | 1.70 |
| 56 | 81.11 | 1.64 | 1.85 |
| 66 | 104.46 | 1.11 | 1.26 |
| 77 | 110.20 | 2.66 | 2.89 |
| 80 | 103.29 | 1.28 | 1.48 |

* *E. Coli*: los valores de inhibición de la luminiscencia se expresan como porcentaje respecto al control (media de tres repeticiones).

** *V. Fisheri*: Los valores de inhibición de la luminiscencia (I) se estiman por la ecuación: $I = I_0 - I_t / I_0$, donde I_0 es la luminiscencia en el tiempo 0 y I_t es la luminiscencia en los tiempos $t = 5$ y 15 minutos.

* *E. Coli* values (mean of three values expressed as a percentage in relation to the control) expressed by this biosensor for soil solution samples.

** *V. Fisheri* inhibition values were recorded as $Inhibition = I_0 - I_t / I_0$ where I_0 is the luminiscence of the cell in time 0 and I_t is the luminiscence of the sample in $t = 5$ and 15 minutes.

Con respecto al ensayo de toxicidad mediante Microtox (*V. fischeri*) los valores de disminución de luminiscencia (I) estuvieron comprendidos entre 1.11 y 2.65 tras cinco minutos de exposición (I_5) y entre 1.25 – 5.41 tras 15 minutos de exposición (I_{15}) (Tabla 5.47). El que el valor de I sea superior a 1 en todos los casos, sería indicativo de

una disminución de la luminiscencia, con respecto al control, superior al 50 %. No obstante, dado que se trata de una bacteria de ambiente salino (en el cual se determina el valor de I_0) el valor de I en agua destilada también es superior a 1, por lo que dicho valor no se debe de interpretar como un efecto tóxico superior al 50 %; más bien sería indicativo, únicamente, del efecto tóxico que sobre *Vibrio fisheri* presentaron unas muestras respecto a otras.

Con objeto de analizar el efecto de la salinidad de la solución en la disminución de la luminiscencia de *Vibrio fisheri*, realizamos las pruebas de toxicidad en soluciones de agua pura (Milli-Q) a las que se adicionaron cantidades crecientes de NaCl (%), midiendo la CE, la CE calculada (EC_c) y la fuerza iónica de cada solución según el método de Simón et al. (1994). Los valores de $I_{5'}$ e $I_{15'}$ de dichas soluciones están recogidos en la Tabla 5.48.

Tabla 5.48. Respuesta de *Vibrio fisheri* en análisis realizados con soluciones de NaCl (%) y valores de conductividad eléctrica calculada (EC_c , dS/m) de cada una de ellas.

Table 5.48. Response of *Vibrio fisheri* to NaCl solutions (%) after 5 and 15 minutes of exposure. The calculated electrical conductivity (EC_c , dS/m) values are also presented.

| % NaCl | EC_c (dS/m) | $I_{5'}$ | $I_{15'}$ |
|--------|---------------|----------|-----------|
| 0 | 0.002 | 1.426 | 1.767 |
| 0.1 | 2.547 | 1.052 | 1.298 |
| 0.15 | 3.830 | 1.000 | 1.209 |
| 0.2 | 5.005 | 0.890 | 1.125 |
| 0.3 | 7.560 | 0.783 | 1.008 |
| 0.35 | 8.660 | 0.733 | 1.006 |
| 0.4 | 9.960 | 0.690 | 0.918 |
| 0.45 | 11.060 | 0.697 | 0.949 |
| 0.5 | 11.910 | 0.698 | 0.878 |
| 0.55 | 13.000 | 0.588 | 0.747 |
| 0.6 | 14.400 | 0.628 | 0.798 |
| 0.65 | 15.700 | 0.534 | 0.718 |
| 1 | 23.320 | 0.417 | 0.557 |
| 1.5 | 37.800 | 0.272 | 0.380 |
| 2 | 51.300 | 0.140 | 0.199 |
| 2.5 | 62.300 | 0.062 | 0.075 |
| 3 | 73.550 | 0.117 | 0.077 |
| 3.5 | 90.600 | 0.112 | 0.052 |
| 4 | 100.100 | 0.116 | 0.065 |

$I_{5'}$, $I_{15'}$: Valores de inhibición de luminiscencia en *Vibrio fisheri* medido con Microtox, tras tiempos de exposición de 5 y 15 minutos.

$I_{5'}$, $I_{15'}$: *V. Fisheri* inhibition values recorded after 5 and 15 minutes of exposure.

La ecuación que relaciona los valores de $I_{15'}$ y los de CE_c fue:

$$I_{15'} = 1.335 e^{-0.0359CE_c}$$

Igualmente, para conocer el efecto del pH en la luminiscencia de *Vibrio fisheri*, preparamos soluciones con diferentes pH adicionando al agua Milli-Q diferentes cantidades de HCl y NaOH. El pH de las soluciones, la CE (dS/m) y los valores de $I_{15'}$ están recogidos en la Tabla 5.49. Así mismo, los valores de $I_{15'}$ fueron corregidos en función de la CE_c de cada solución ($I_{15'c}$).

*Tabla 5.49. Conductividad eléctrica calculada (CE_c , dS/m) y respuesta de *Vibrio fisheri* en soluciones de pH creciente tras 15 minutos de exposición. Valores de $I_{15'}$ corregidos en función de CE_c ($I_{15'c}$).*

*Table 5.49. Response of *Vibrio fisheri* ($I_{15'}$) to pH titration curve solutions (different pH values solution) and calculated electrical conductivity values (CE_c , dS/m). Inhibition values corrected for CE_c ($I_{15'c}$) are also shown.*

| pH | CE (dS/m) | $I_{15'}$ | $I_{15'c}$ |
|-------|-----------|-----------|------------|
| 10.82 | 0.140 | 9.097 | 7.364 |
| 9.27 | 0.060 | 1.377 | 0.000 |
| 7.35 | 0.065 | 1.635 | 0.000 |
| 5.88 | 0.082 | 1.420 | 0.000 |
| 4.80 | 0.044 | 2.013 | 0.258 |
| 3.45 | 0.193 | 5.839 | 4.118 |

De acuerdo con estos resultados, la inhibición de la luminiscencia sería del 100% en soluciones de $pH \leq 2.6$. Cuando el pH de la solución estuviese comprendido entre 3.5 y 5.4, el valor de $I_{15'}$ vendría dado por la ecuación:

$$I_{15'c} = 1.2458 pH^2 - 13.137 pH + 34.612 \quad r^2=0.99$$

Entre pH 5.4 y 9.3 el efecto de la inhibición de la luminiscencia es nulo o inapreciable; mientras que a $pH > 9.5$ la inhibición se incrementa hasta alcanzar el 50% a $pH= 9.5$ y el 90% a $pH = 10.8$.

Por tanto, estos resultados indican que para que las medidas de luminiscencia sean comparables, las soluciones problema deben de tener un pH comprendido entre 5.5 y 9.3, una CE_c entre 62.3 y 100.1 dS/m, o una fuerza iónica entre 0.51 y 0.82 (mol/l). En caso contrario, sería necesario corregir los valores de $I_{15'}$ de acuerdo con las ecuaciones anteriores.

Los valores $I_{15'}$ corregidos en función de la CE_c y pH de cada solución problema (Tabla 5.50) indican que únicamente las muestras 26, 41 y 77, con valores de $I_{15'}$ corregido próximo o superior a 1, serían potencialmente tóxicas para *Vibrio fisheri*.

Por tanto, podemos decir que los ensayos indican una baja toxicidad de las soluciones de los suelos para *E. coli* y *Vibrio fisheri*. De manera que sólo la muestra 26 resultó significativamente tóxica para ambos organismos. Un contenido relativamente elevado en Ni soluble y un pH < 6.0, son los únicos parámetros que pueden justificar la mayor toxicidad de la muestra 26, ya que no encontramos ninguna otra relación entre la concentración de los distintos elementos solubles y los valores de $I_{15'}$. Probablemente, el efecto de la acidez venga dado por la especiación y mayor toxicidad de los elementos traza en solución (Villaescusa et al., 1997; Fulladosa et al., 2004).

Tabla 5.50. Valores de inhibición de luminiscencia para *Vibrio fisheri* corregidas en función del pH y la CEC de las soluciones del suelo.

Table 5.50. Luminiscence inhibition values corrected for CE_c (dS/m) and pH values.

| Muestra | pH | CE_c (dS/m) | $I_{15'}$ | $I_{15'c}$ | CEc y pH |
|---------|------|---------------|-----------|------------|----------|
| 26 | 5.06 | 0.353 | 5.41 | | 3.69 |
| 27 | 6.34 | 0.234 | 2.12 | | 0.41 |
| 31 | 7.37 | 0.320 | 1.73 | | 0.03 |
| 34 | 7.57 | 0.312 | 1.70 | | 0.00 |
| 36 | 7.71 | 0.279 | 1.72 | | 0.02 |
| 38 | 7.81 | 0.287 | 1.37 | | 0.00 |
| 39 | 7.93 | 0.219 | 1.55 | | 0.00 |
| 40 | 7.87 | 0.373 | 1.44 | | 0.00 |
| 41 | 7.91 | 0.261 | 2.69 | | 0.98 |
| 42 | 8.19 | 0.318 | 1.40 | | 0.00 |
| 43 | 8.06 | 0.339 | 1.63 | | 0.00 |
| 46 | 8.06 | 0.332 | 1.74 | | 0.05 |
| 47 | 8.04 | 0.504 | 1.71 | | 0.05 |
| 49 | 8.16 | 0.457 | 1.48 | | 0.00 |
| 50 | 8.38 | 0.718 | 1.31 | | 0.00 |
| 52 | 8.24 | 0.390 | 1.58 | | 0.00 |
| 53 | 8.20 | 0.331 | 1.69 | | 0.00 |
| 54 | 8.15 | 0.192 | 1.70 | | 0.00 |
| 56 | 8.03 | 0.226 | 1.85 | | 0.00 |
| 66 | 7.97 | 0.497 | 1.26 | | 0.00 |
| 77 | 8.18 | 0.646 | 2.89 | | 1.27 |
| 80 | 8.09 | 0.293 | 1.48 | | 0.00 |

5.2.5.2 Ensayos de toxicidad en fase sólida

Con respecto al test en fase líquida, el test en fase sólida presenta la ventaja de permitir la determinación de la toxicidad total (debido tanto a tóxicos solubles como insolubles) como consecuencia del contacto directo entre los constituyentes de la muestra y los organismos del ensayo (Guzella, 1998).

Las concentraciones totales en elementos traza están contenidas en la Tabla 5.51, en la que aparecen marcadas en negrita aquellas concentraciones que superan los valores de fondo de la provincia. Así, la mayor parte de las muestras presentaron valores As por encima del límite superior de la población de fondo; mientras que los demás elementos, o no superan dicho nivel o están muy próximo a él.

Tabla 5.51. Concentraciones de elementos traza (mg/kg) en los suelos seleccionados para el estudio de toxicidad.

Table 5.51. Total trace elements (mg/kg) in soils selected for soil toxicity tests. Those values higher than the upper limits of background concentrations of each element for Granada soils [LSF(PG)] are indicated in bold.

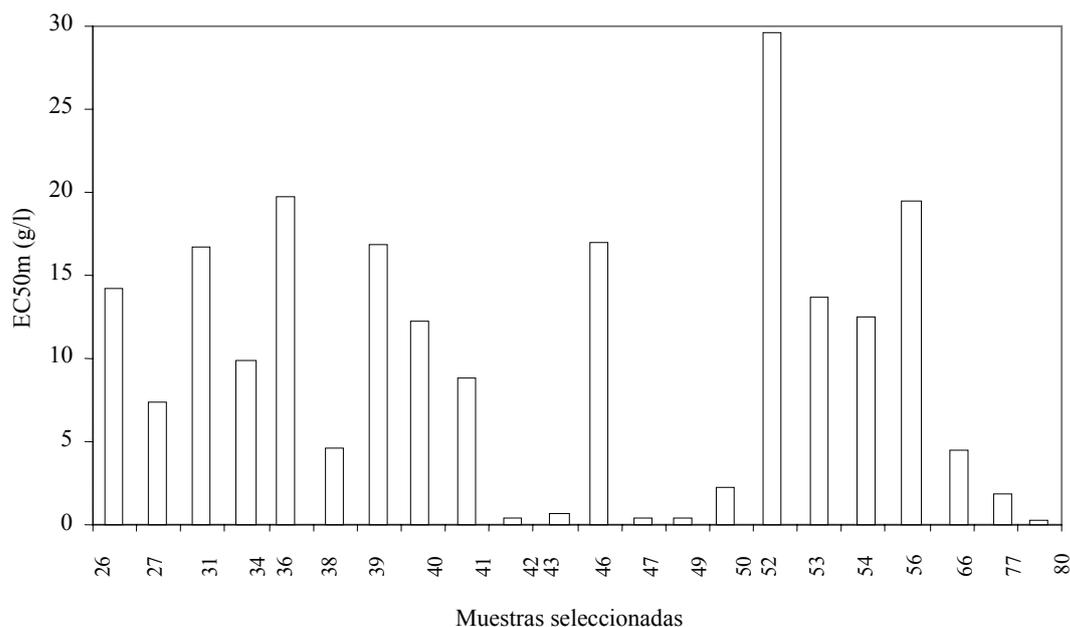
| Muestra | AsT | CoT | CrT | CuT | NiT | PbT | ZnT |
|---------|---------------|--------------|-------|--------------|-------|--------------|--------|
| 26 | 53.10 | 13.00 | 65.00 | 32.97 | 37.14 | 24.80 | 82.30 |
| 27 | 65.00 | 14.00 | 91.00 | 39.82 | 49.52 | 31.98 | 89.55 |
| 31 | 61.30 | 15.00 | 80.00 | 32.53 | 54.10 | 25.61 | 117.23 |
| 34 | 92.70 | 16.00 | 87.00 | 35.97 | 46.17 | 99.53 | 102.32 |
| 36 | 114.00 | 18.00 | 85.00 | 34.27 | 53.96 | 34.37 | 112.60 |
| 38 | 182.00 | 19.00 | 87.00 | 31.57 | 47.54 | 33.20 | 102.25 |
| 39 | 97.00 | 16.00 | 77.00 | 30.29 | 41.27 | 30.37 | 99.57 |
| 40 | 224.00 | 19.00 | 88.00 | 35.78 | 53.81 | 29.58 | 109.05 |
| 41 | 72.90 | 13.00 | 81.00 | 36.24 | 42.31 | 26.71 | 88.46 |
| 42 | 27.10 | 12.00 | 63.00 | 14.08 | 23.74 | 20.18 | 46.34 |
| 43 | 17.80 | 13.00 | 73.00 | 16.77 | 29.96 | 17.58 | 40.85 |
| 46 | 178.00 | 16.00 | 69.00 | 40.52 | 49.28 | 23.56 | 101.70 |
| 47 | 16.80 | 12.00 | 59.00 | 16.71 | 27.01 | 30.91 | 60.25 |
| 49 | 14.40 | 11.00 | 34.00 | 10.10 | 20.90 | 27.44 | 42.15 |
| 50 | 31.90 | 14.00 | 52.00 | 21.42 | 26.67 | 39.06 | 60.10 |
| 52 | 82.60 | 13.00 | 69.00 | 26.11 | 43.77 | 24.46 | 96.30 |
| 53 | 82.40 | 13.00 | 77.00 | 27.19 | 45.64 | 23.82 | 100.78 |
| 54 | 109.00 | 20.00 | 83.00 | 33.67 | 52.89 | 32.17 | 106.96 |
| 56 | 108.00 | 24.00 | 97.00 | 28.67 | 40.44 | 26.51 | 72.69 |
| 66 | 90.70 | 18.00 | 85.00 | 43.86 | 44.73 | 37.97 | 90.59 |
| 77 | 69.80 | 11.00 | 60.00 | 29.76 | 29.57 | 32.21 | 85.17 |
| 80 | 27.50 | 7.00 | 42.00 | 13.34 | 19.52 | 13.41 | 37.48 |

Los valores de EC₅₀ medidos con el Microtox (EC_{50m}) en la fracción sólida del suelo y expresados en g suelo l⁻¹ de solución, indican que son los suelos 38, 42, 43, 47, 49, 50,

66, 77 y 80 los que, al tener valores de $EC50_m$ más bajos (< 5 g/l), son los más tóxicos (Figura 5.52). Dentro de estos suelos se encuentran tanto muestras con altos contenidos en elementos traza, especialmente en As, como muestras en las que ninguno de los elementos traza supera la población de fondo (Tabla 5.51), por lo que no parecen ser dichos elementos los únicos causantes de la toxicidad.

Figura 5.52. Valores de $EC50_m$ (g/l) del test en fase sólida con *Microtox*.

Figure 5.52. Solid-Phase *Microtox* test $EC50$ values (g/l).



Con el fin de comprobar la posible existencia de “falsos positivos” debido a la fijación de las bacterias en la superficie de las partículas finas del suelo, corregimos los valores de $EC50_m$ en función del contenido de la muestra en partículas menores de $63 \mu m$ ($EC50_c$; ver apartado materiales y métodos). De las muestras anteriores, aquellas con valores bajos de $EC50_m$ siguieron presentando los más bajos valores de $EC50_c$ (< 150 g/l), aunque las muestras 38 y 66 experimentaron un cierto incremento y sus valores de $EC50_c$ fueron superiores a 100; en las demás muestras el valor de $EC50_c$ fue inferior a 25 g/l. Por tanto, dado que los valores de $EC50_m$ no se ven apenas afectados por el contenido en elementos finos del suelo, llevamos a cabo las relaciones bivariadas entre el valor de $EC50_m$ y las demás propiedades de los suelos (Tabla 5.53). Los resultados evidencian que es el contenido en $CaCO_3$ el que disminuye significativamente los valores de $EC50_m$, mientras que el contenido en hierro tiende a incrementarlo; no obstante, dada la relación significativa e inversa entre $CaCO_3$ y Fe_t , el efecto positivo de éste último en los valores

de EC50_m podría no ser tal, sino mas bien como consecuencia de la disminución del CaCO₃.

Tabla 5.53. Matriz de correlaciones bivariadas entre EC50_m y las propiedades de los suelos.

Table 5.53. Correlation matrix between EC50_m values and soil properties.

| | EC50 _m (g/l) | pH _{H2O} | CaCO ₃ (%) | CIC (cmolc/kg) | Saturación (%) | SE (m ² /gr) | CO (%) | Fe _t (%) |
|-------------------------|----------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|-----------|------------------------|
| EC50 _c | 1 | | | | | | | |
| pH _{H2O} | -0.134 | 1 | | | | | | |
| CaCO ₃ (%) | -0.688** | 0.349 | 1 | | | | | |
| CIC (cmolc/kg) | 0.184 | -0.028 | -0.157 | 1 | | | | |
| Saturación (%) | -0.313 | 0.335 | 0.385 | -0.691** | 1 | | | |
| SE (m ² /gr) | -0.212 | -0.010 | 0.179 | 0.440* | 0.012 | 1 | | |
| CO (%) | -0.137 | -0.229 | -0.167 | 0.159 | 0.112 | 0.500* | 1 | |
| Fe _t (%) | 0.758** | -0.043 | -0.862** | 0.168 | -0.266 | -0.018 | 0.101 | 1 |

** $P < 0.01$; * $P < 0.05$. CIC = Capacidad de intercambio catiónico; SE = Superficie específica; CO = Carbono orgánico; Fe_t = Hierro total

Por tanto, es el CaCO₃ el que fundamentalmente inhibe la luminiscencia emitida por *Vibrio fisheri*, lo que podría deberse a un recubrimiento de sus células por este constituyente o bien a la fijación de la bacteria a este compuesto; en ambos casos, la filtración de la solución en contacto con el suelo para su medida, conllevaría una pérdida de parte de la población de bacterias inicialmente inoculada en el test y por lo tanto, a una disminución en la emisión de luz medida en Microtox (falsos positivos).

Si eliminamos las muestras que presentan elevados contenidos en CaCO₃ y establecemos las relaciones bivariadas entre los valores de EC50_m y EC50_c con la concentración de los elementos traza, tanto en sus formas totales como solubles, no se aprecia ninguna relación significativa entre ellas; lo que indica que, en los suelos estudiados, ni el contenido total ni las formas solubles de los distintos elementos traza afectan significativamente a la viabilidad de *Vibrio fisheri*.

Por tanto, aunque los suelos presentan altos contenidos en As, incluso en sus formas solubles, no muestran una toxicidad marcada frente a *E. coli* y *V. fisheri*, lo que probablemente haya que atribuir al elevado contenido en hierro de dichos suelos. El hierro tiene una elevada capacidad de adsorber As, lo que unido a que los compuestos de hierro, fundamentalmente óxidos, oxihidróxidos y carbonatos, son estables en condiciones oxidantes, inactivaría el As de forma más o menos permanente, dificultando su paso a la cadena trófica y no afectando de forma patente al ecosistema.

6. CONSIDERACIONES GENERALES

“Tell me and I'll forget. Show me, and I may not remember. Involve me, and I'll understand”.

Native American Proverb

6. CONSIDERACIONES GENERALES

Para establecer los estándares de calidad de los suelos de una región, la determinación de los valores de fondo de elementos potencialmente tóxicos, como los elementos traza, es uno de los primeros pasos a dar, ya que dichos valores permiten estimar el grado de contaminación actual de los suelos y las actuaciones necesarias para su remediación (Crock et al., 1992; Tobias et al., 1997; Fleischhauer and Korte, 1990).

En los suelos, los elementos traza proceden fundamentalmente del material original, mientras que la edafogénesis puede llegar a concentrarlos o a diluirlos; por tanto, el rango de un determinado elemento traza en los suelos de una región puede variar en función de los factores y procesos edafogénéticos que la han afectado a lo largo de su historia, así como por la dinámica general del medio con el que el suelo interacciona como sistema abierto. El rango de concentraciones obtenido por la interacción de todos estos factores y procesos se denomina población de fondo de un determinado elemento traza.

Por otra parte, a estos valores de fondo se pueden sumar otros aportes de origen antrópico que elevan la concentración de los elementos por encima de los niveles de referencia y dan lugar a lo que se conoce como contaminación. No obstante, el continuo aporte antrópico de estos elementos traza al medio natural, su transporte a largas distancias y su persistencia, hacen que en la actualidad sea prácticamente imposible encontrar de suelos “vírgenes” en el sentido de no afectados por la actuación antrópica, al menos en las regiones industrializadas; por lo que en los suelos de estas regiones, aunque sean naturales, subyace una contaminación difusa que es muy difícil de eliminar y que, por consiguiente, se incluye en la estimación de los valores de fondo.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, combinaciones diferentes de factores y procesos podrán dar lugar a valores de fondo diferentes, por lo que cuanto más detallado sea el conocimiento de los suelos de una región mayor precisión se podrá alcanzar en la caracterización de la población de fondo. Así, en regiones amplias con una gran variabilidad de factores y procesos, se obtendrán un fondo con un rango muy amplio, el cual podrá ir concretándose más en la media en que se estudien con más detalle los diferentes ecosistemas y los factores y procesos que los caracterizan.

En este sentido, esta Tesis Doctoral aborda la estimación de los valores de fondo de diferentes elementos traza (arsénico, cobalto, cobre, cromo, níquel, plomo y cinc) en el conjunto de suelos de la provincia de Granada, así como las diferentes combinaciones de procesos y factores que condicionan la formación y evolución de los mismos. Para llevarla a cabo realizamos un muestreo sistemático en rejilla de 93 suelos, en los que se analizó el contenido en elementos a dos profundidades (0-20 y 20-40 cm), así como en la roca madre de cada uno de ellos. Los suelos estudiados (Entisoles, Inceptisoles, Alfisoles, Mollisoles y Aridisoles) se desarrollan sobre una gran variedad de materiales litológicos, entre los que destacan rocas carbonatadas (calizas, mármoles y dolomías) presentes en las Zonas Externas de las cordilleras Béticas, rocas metamórficas dominantes en las Zonas Internas, así como margas, evaporitas, sedimentos consolidados y sedimentos no consolidados presentes en las Depresiones intra-montañas.

Según nuestros resultados, los suelos de la provincia presentan valores medios de pH neutros o alcalinos y contenidos en CaCO_3 muy variables (desde totalmente descarbonatados hasta concentraciones superiores al 50%). Respecto al contenido en elementos traza, las concentraciones medias de As y Co se sitúan en torno a 10 mg/kg; mientras que Cu, Ni y Pb duplican este valor medio, y Cr y Zn lo multiplican por 4; por el contrario, Cd y Mo son elementos minoritarios y sus concentraciones medias son muy inferiores a 10 mg/kg. En general, las concentraciones totales de los elementos traza están significativamente relacionadas entre sí; al tiempo que las poblaciones de datos de Cr y Cu está normalmente distribuida, mientras que las de As, Cd, Co, Mo, Ni, Pb y Zn presentan una distribución logarítmica-normal.

En general, no existen en los suelos diferencias significativas en el contenido de elementos traza en función de la profundidad, probablemente debido a que la mayoría de los suelos están o han estado cultivados, con la consiguiente homogenización de los horizontes superficiales; mientras que las diferencias entre las medias de los suelos y el material original sobre el que se desarrollan sí son significativas. En este sentido, los procesos de descarbonatación y evolución de los horizontes edáficos (horizontes Bw y Bt), son lo que más tienden a incrementar la concentración de elementos traza en relación al material original. También la litología sobre la que se desarrollan los suelos establece diferencias significativas en el contenido en elementos traza, siendo las rocas metamórficas las que muestran las mayores concentraciones medias.

De las cinco aproximaciones estadísticas utilizadas para establecer la población de fondo de los elementos traza en la Provincia de Granada, el límite superior de los valores de fondo calculado a partir de la media y desviación estándar de los datos ($M \pm 2s_{dev}$), de la función de distribución calculada ($M \pm 2\sigma$) y del diagrama de caja de Tukey, es muy elevado y excede de los máximos valores encontrados en suelos naturales no contaminados. Por el contrario, los límites de la población de fondo estimados a partir de la mediana y la desviación absoluta de la mediana ($Md \pm MAD$) y la curva de frecuencias relativas acumuladas (CFRA) se encuentran dentro del rango de los valores característicos de los suelos no contaminados. Dado que estos valores se utilizan como referencia para establecer el límite entre suelos naturales y contaminados, los tres primeros métodos inducirían a considerar como suelos naturales a suelos contaminados; mientras que los dos últimos métodos serían más adecuados en orden a evitar estas interpretaciones erróneas.

De acuerdo con lo anterior, los límites de la población de fondo definidos por los métodos $Md \pm MAD$ y la CFRA serían los que mejor podrían definir el contenido natural de elementos traza en los suelos de una región. En el caso de los suelos de la Provincia de Granada dichos límites fueron: 1.5 – 33.8 mg As / kg, 1.0-23.0 mg Co / kg, 1.0-40.0 mg Cu /kg, 5.0-110.0 mg Cr / kg, 3.0-55.9 mg Ni /kg, 15.0-50.0 mg Pb/kg y 5.5-135.0 mg Zn/kg. No obstante, la CFRA evidencia además la existencia de diferentes poblaciones dentro del rango de la población de fondo, las cuales serían atribuibles a las diferentes combinaciones de factores y procesos que caracterizan a cada sector de la región. Con objeto de interpretar los factores y procesos que dirigen la formación de estas subpoblaciones, el rango de fondo de cada una de ellas se comparó con los diagramas de caja de distribución de cada elemento en función de la litología y grado de evolución de los suelos.

A partir de esta comparación se puso de evidencia que los valores de fondo de la mayoría de los suelos y rocas de la Provincia de Granada fue: 3.5-20 mg As / kg, 7-23 mg Co / kg, 13-25.6 mg Cu / kg, 29-66 mg Cr / kg, 7-20 mg Ni /kg, 15-36 mg Pb / kg y 5.5-76 mg Zn / kg. Únicamente los materiales originales con altos contenidos en $CaCO_3$ y los suelos poco evolucionados (Entisoles) desarrollados sobre ellos presentaron concentraciones por debajo del límite inferior anterior (<3.5 mg As /kg, <7 mg Co/kg, <13 mg Cu /kg, <29 mg Cr /kg, <7 mg Ni /kg, <15 mg Pb /kg y <5.5 mg Zn /kg), y sólo los horizontes Bw de los suelos desarrollados sobre rocas metamórficas (las que

presentan mayores concentraciones en elementos traza) y horizontes Bt de los suelos más evolucionados (Alfisolos) mostraron valores de fondo por encima del límite superior anterior (20-33.8 mg As / kg, 25.5-40 mg Cu / kg, 66-110 mg Cr / kg, 20-55.9 mg Ni / kg, 36-50 mg Pb / kg y 75.9-134.9 mg Zn / kg).

Por otra parte, en el caso del As, Zn y Pb, las muestras identificadas como outliers por la CFRA correspondieron a suelos situados en los alrededores de las minas de hierro de Alquife y el Conjuero; mientras que en el caso del Cr, Co y Ni correspondieron a suelos muy evolucionados (Alfisolos) desarrollados sobre rocas metamórficas, así como a un conjunto de suelos desarrollados sobre cuencas cerradas rellenas de sedimentos no consolidados muy ricos en arcilla (en las proximidades del municipio de Loja, al oeste de la Provincia de Granada).

Con objeto de caracterizar más detalladamente los suelos de una de las zonas potencialmente contaminadas seleccionamos, por su mayor extensión, los llanos de Alquife, afectados desde muy antiguo por actividades mineras. Estos llanos se sitúan en una depresión intra-montañosa localizada en el extremo SE de la Depresión Guadix-Baza, entre Sierra de Baza al norte y Sierra Nevada al sur. Sus suelos se desarrollan sobre sedimentos consolidados y no consolidados de naturaleza carbonatada si proceden de Sierra de Baza y metamórfica si proceden de Sierra Nevada.

En esta depresión muestreamos 57 suelos a dos profundidades (0-20 y 20-40 cm), en los que analizamos el contenido total en elementos traza y sus formas solubles y biodisponibles, así como las propiedades químicas (contenido carbono orgánico, carbonatos, Fe total y óxidos de Fe cristalinos y amorfos), físico-químicas (pH, capacidad de intercambio catiónico y grado de saturación) y físicas (superficie específica y textura) que fundamentalmente intervienen en la fijación de dichos elementos. Por último, analizamos la toxicidad tanto en las muestras de suelos (Test en fase sólida de Microtox) como en la fase líquida (ensayos de inhibición de luminiscencia en dos tipos de organismos *Vibrio fischeri* y *Escherichia coli*).

Con respecto al contenido de elementos traza, las concentraciones medias de As, Cr y Zn fueron superiores 65 mg/kg, las de Ni, Pb y Cu se situaron entre 25 y 40 mg/kg, y las de Co no superaron el valor medio de 14 mg/kg). En general, la concentración de los diferentes elementos traza estuvo significativamente relacionada con las diferentes formas de Fe. Si comparamos dichas concentraciones con los límites superiores de fondo (LSF) establecidos para el conjunto de la Provincia de Granada, se aprecia que casi el

70% de los suelos superaron el LSF de As, mientras que sólo el 9% superaron el LSF de Cu y Zn y únicamente el 5% superaron el LSF de Ni, Pb, Cr y Co. Por tanto, se puede afirmar que los suelos de los llanos de Alquife están contaminados fundamentalmente en As. No obstante, aunque la mayoría de los suelos presentan altos contenidos en arsénico, su toxicidad frente a organismos indicadores como *Escherichia coli* y *V. Fisheri* fue muy baja, probablemente debido a que el As, al igual que los demás elementos traza, se presentan fundamentalmente adsorbidos y fijados por los óxidos de hierro, formando compuestos mas o menos complejos que son relativamente estables y protegen al ecosistema.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

1. El material original y el grado de evolución de los suelos son los principales factores que condicionan los valores de fondo de los elementos trazas en los suelos de la provincia de Granada.
2. Las concentraciones de arsénico, cobalto, níquel, plomo y cinc muestran una distribución log-normal, mientras que la distribución de las concentraciones de cobre y cromo es normal.
3. No existen diferencias significativas en el contenido medio de elementos traza en los suelos en función de la profundidad (0-20 y 20-40 cm), mientras que sí que existen diferencias significativas entre los contenidos medios de los suelos y de los materiales originales.
4. Los procesos de meteorización y descarbonatación del material original son los que fundamentalmente tienden a concentrar los elementos traza en los suelos, especialmente este último que, en litologías altamente carbonatadas, llega a multiplicar por cinco la concentración de As y Cr en los horizontes edáficos en relación al material de partida.
5. El límite superior de la población de fondo obtenido a partir de la mediana y la desviación absoluta de la mediana ($Md \pm 2MAD$), así como de las curvas de frecuencias relativas acumuladas (CFRA), entra dentro del rango de los suelos naturales; mientras que el obtenido a partir de la media y desviación estándar de los datos ($M \pm 2sdev$), de la función de distribución calculada ($M \pm 2\sigma$) y del diagrama de caja de Tukey, es muy elevado y excede de los máximos valores encontrados en suelos naturales no contaminados.
6. Los valores de fondo de los suelos obtenidos a partir de las CFRA fueron: As = 3.5-33.8 mg/kg, Co = 1-23 mg/kg, Cu = 1-40 mg/kg, Cr = 10-110 mg/kg, Ni = 3-55.9 mg/kg, Pb = 5.5-50.12 mg/kg, y Zn = 5.5-134.9 mg/kg.
7. Las CFRA, al diferenciar subpoblaciones de datos caracterizadas por determinadas combinaciones de factores y procesos edafogenéticos, posibilitan una estimación más precisa de la población de fondo de una región.
8. Las concentraciones en elementos traza por encima del límite superior de la población de fondo, si bien implican contaminación, no necesariamente implican

toxicidad. Así, los suelos de los llanos de Alquife, con concentraciones en As muy por encima del límite superior de la población de fondo de la provincia, no resultaron tóxicos frente a organismos indicadores como *Escherichia coli* y *V. Fisheri*; lo que probablemente haya que atribuir al elevado contenido en hierro de dichos suelos capaz de fijar el arsénico en condiciones relativamente estables.

8. EXTEND ABSTRACT

The truth, when really perceived and not simply described, is always a wonder.

(Logan 1995:2)

8. EXTENDED ABSTRACT

This study presents, on one hand, the results found using different statistical methods in estimating the background levels of trace elements in soils of Granada province (S Spain) and, on the other hand, the analysis and characterization of contaminated soils located in one of those areas previously detected as “potentially contaminated”.

The main **objectives** of this study are:

- 1) To assess the As, Cu, Co, Cr, Ni, Pb and Zn background levels in soils from a region in southern Spain (province of Granada), using different approaches. The statistical results will be interpreted in the light of soil-forming factors and processes that influence soil evolution in the study area in order to identify relatively homogeneous subpopulations within the dataset and estimate the background range in each subpopulation.
- 2) A detailed study of soils was conducted in the area influenced by an ancient iron mine, Alquife mine, one of the largest in the province where outlier samples for most of the trace elements studied were identified. The level of the contaminants and their bioavailable fraction were determined by analysing total water-soluble and NH_4NO_3 -extractable trace-element concentrations in these soils. Soil-toxicity tests were performed as a complement to chemical analysis to evaluate the potential risk caused by soil pollution.

8.1. GENERAL CONSIDERATIONS

8.1.1. Background levels of trace elements in Granada soils

The estimation of background levels of trace elements is an essential first step in the analysis of soil pollution, acting as a true reference level for estimating soil quality. More importantly, this information can help in defining areas which need further study because of likely anthropogenic influences (contamination) and in recommending remediation actions (Crock et al., 1992; Tobias et al., 1997; Fleischhauer and Korte, 1990).

Background levels of trace elements in soils are highly dependent on soil-forming factors (parent material, climate, relief, organisms and time) and soil-development processes that lead to the enrichment or depletion of the trace elements in the soil horizons formed in relation to the parent material (Salminen and Tarvainen, 1997; Klassen, 1998; Chen et al., 2001). Consequently, the trace-element content of soils in a region varies widely, due to those soil-forming factors and processes influencing soil evolution and the general dynamic of the landscape in which the soil may interact as an open system.

In regional studies involving several ecosystems with different soil-forming factors, each combination of factors and processes may lead to a specific background range. Knowledge of these factors and processes in a region provides a better estimation of these background ranges.

Geochemical background is defined as the concentration of chemicals in soils without human influence; however, truly uncontaminated soils do not exist in most settings, because of long-range transport and the persistence of contaminants (Chen et al., 2001).

In the present study, this background is defined as natural concentrations of trace elements from parent materials and natural processes that might also show some influence from diffuse anthropogenic sources. This is considered a relative measure to distinguish between natural and anthropogenically influenced trace-element concentrations (outliers) in a set of real samples.

This PhD work aims to assess background levels of trace elements (As, Cu, Co, Cr, Ni, Pb and Zn) in soils of Granada (south-eastern Spain), and to identify those ranges that characterize the combinations of parent materials and degree of soil development in the area.

The province of Granada was divided into 93 uniformly distributed sectors of 135 km² each. Composite soil samples were taken at 0-20 and 20-40 cm depth, and from the bedrock (BR), resulting in three samples per plot (for each plot). The soils studied (Entisols, Inceptisols, Mollisols, Aridisols and Alfisols) occur on a great variety of parent materials: predominantly carbonate materials, e.g., limestones, marbles and dolomites (hereafter “*limestones*”) in the younger External Zone of the Betic Cordillera; metamorphic rocks, e.g., micaschists, quartzites, shales and gneisses (hereafter “*micaschists*”) in the older Internal Zone of this Cordillera; and Miocene silts and marls (hereafter “*marls*”), evaporite rocks, and consolidated as well as unconsolidated sediments deposited in The Neogene Basin (intramontane area).

Our results show that soil pH ranged from neutral to basic with the calcium-carbonate (CaCO₃) content ranging from 0 to more than a 50%. The mean concentrations of trace elements in the soils studied varied greatly: arsenic and cobalt around 10 mg kg⁻¹; copper, nickel, and lead roughly 20 mg kg⁻¹; chromium and zinc about 40 mg kg⁻¹; cadmium and molybdenum (with the lowest mean concentrations) exceeding 0.6 mg Cd kg⁻¹ and 3.1 mg Mo kg⁻¹ in only 25% of the soil samples.

In general, the total trace-element concentrations correlated with each other; moreover, copper (Cu) and chromium (Cr) frequency data displayed a normal distribution curve whereas arsenic (As), cadmium (Cd), cobalt (Co), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb), and zinc (Zn) data were log-normally distributed in the soils studied.

According to our results, trace-element contents did not significantly differ between 0-20 and 20-40 cm. In general, this could be explained by the mixing of the soil layers during cultivation. However, significant differences were observed between soils and BR samples, with higher concentrations in the soil than in BR for all the elements studied, except for copper. In this sense, our results show that decarbonation (decalcification) and evolution processes of the soil horizons are largely responsible for the enrichment of trace elements (in which the development of partially or completely decarbonated Bw and Bt horizons increase these concentrations). Moreover, trace-element concentrations significantly differed between parent materials, with highest concentrations in micaschists.

Of the five procedures investigated, the Tukey boxplot, the mean and standard deviations rule ($M \pm 2sdev$), and the calculated distribution function often delivered broader ranges

with their upper background limit (UBL) value exceeding those values reported for most natural soils. Consequently, all these methods could lead to an underestimation of the number of outliers by incorrectly identifying “true outliers” as natural or uncontaminated soils (Matschullat et al., 2000).

The rest of the methods did not present this drawback. The median (Md) \pm twice the median absolute deviation (Md \pm 2MAD) and Relative Cumulative Frequency Curve (RCFC) methods both provided a narrower background range and UBL values in the range of the natural soils. Thus, they proved to be suitable for estimating the background levels in the study area. The calculated background ranges were: 1.5 – 33.8 mg As kg⁻¹, 1-23 mg Co kg⁻¹, 1-40 mg Cu kg⁻¹, 5-110 mg Cr kg⁻¹, 3-55.9 mg Ni kg⁻¹, 15-50 mg Pb kg⁻¹, and 5.5-135 mg Zn kg⁻¹.

Although the UBLs estimated by these two methods are useful for general studies and regulatory purposes, they are of less value for specific and detailed studies. In the latter cases, the RCFC can discriminate the multimodal character of the data set, allowing the ready identification and segregation of modes (subpopulations) for further analysis (Fleischhauer and Korte, 1990) and detecting extreme outliers as single values (Reimann et al., 2005). Moreover, the RCFCs reflect the multimodal character of the dataset, distinguishing different subpopulations. Each subpopulation would have its characteristic range of concentrations that represent a particular combination of factors and processes (Matschullat et al., 2000). Tukey boxplots were displayed for each element as a tool to interpret the homogeneous subpopulations identified by RCFC in the light of known factors, origin of the samples, or depths of sampling and the lithology for each element.

According to our findings, most parent material and soils of the regions are defined by the following concentrations: 3.5 - 20 mg As kg⁻¹, 7-23 mg Co kg⁻¹, 13-25.6 mg Cu kg⁻¹, 29-66 mg Cr kg⁻¹, 7-20 mg Ni kg⁻¹, 15-36 mg Pb kg⁻¹, and 5.5-76 mg Zn/ kg⁻¹. Meanwhile, highly carbonated materials and very weakly weathered soils developed on them (Entisols) were characterized by contents below the lower limit of the above-mentioned ranges: As < 3.5 mg kg⁻¹, Co < 7 mg kg⁻¹, Cu < 13 mg kg⁻¹, Cr < 29 mg kg⁻¹, Ni < 7.5 mg kg⁻¹, Pb < 36 mg kg⁻¹ and Zn < 76 mg kg⁻¹. The Bt horizon of the most developed soils (Alfisols) and the Bw horizon of the soils developed over metamorphic rocks present ranges of trace-element contents higher than the upper limit of the above-mentioned ranges: 20-33.8 mg As kg⁻¹, 25.5-40 mg Cu kg⁻¹, 66-110 mg Cr kg⁻¹, 20-55.9 mg Ni kg⁻¹, 36-50 mg Pb kg⁻¹, and 75.9-134.9 mg Zn kg⁻¹.

Outliers were identified from background levels by RCFC method. Outliers for high As, Zn, and Pb values were usually located close to two former abandoned iron mines in the province, Alquife and Conjuero mines, where anomalous concentrations may originate both from heavy road traffic and the mine operations. Nickel, chromium, and copper concentrations were higher in the most developed soils formed on metamorphic rocks. In addition, for Ni, Cr, Cu and Co concentrations, a few samples located near closed basins which were filled by clay-rich sediments in the west of the province were identified as outliers.

8.1.2. Soils from Alquife mine

For a thorough examination of the soils located in areas previously detected as “potentially contaminated”, a more detailed study was conducted in the surroundings of a former iron mine, Alquife mine, the largest area where outlier samples were identified for most elements.

The study area is located to the south of the Guadix-Baza depression (an intramontane plain in south-eastern Spain, at 1.150m a.s.l.), which is bound on the north and south by the Sierra de Baza and the Sierra Nevada, respectively. The area belongs to the Betic zone, the most southern part of the Betic Cordillera.

The Alquife, also known as the Marquesado deposit, has been mined since 1895 and for decades was one of the largest in Spain in both reserves and production levels with the main ore minerals being hematite, goethite and siderite (Torres Ruiz, 1980). The Alquife iron-ore deposit crops out along margins of the plain and is covered mainly by Quaternary detrital materials which filled the depression (Aldaya, et al., 1979).

Soils surrounding mine area are formed primarily on consolidated and unconsolidated sediments, calcareous ones from Sierra de Baza, and an metamorphic ones from Sierra Nevada. Soil properties in this area were found to be influenced by the type of parent materials.

Fifty-seven soil samples were taken at two depths (0-20 and 20-40 cm) and analysed for their total, soluble, and NH₄NO₃-extractable As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contents. Other soil characteristics measured to determine their influence on trace element content included: pH; texture; cation-exchange capacity; the percentage of base saturation;

specific surface area; the percentage of total, dithionite-extractable, and oxalate-extractable iron; organic-matter content; and calcium-carbonate content.

As a complement to the chemical analysis and determination of total contaminants, bioassays were used to evaluate the retention and habitat function of soils. The Microtox solid-phase test was performed with *Vibrio fischeri* using soil as a test medium (bulk-soil test), and soil solutions were extracted to perform the Microtox basic test (*Vibrio fischeri* inhibition values) and *Escherichia coli* toxicity test.

In relation to the trace-element content, As, Cr, and Zn concentrations were greater than 65 mg kg^{-1} , whereas Ni, Pb, and Cu content ranged between 25 and 40 mg kg^{-1} , and the Co concentration in the study area was lower than 14 mg kg^{-1} . In general, a stronger correlation was found between trace-element concentrations and Fe content in soils, indicating that these elements are likely to be adsorbed onto Fe oxyhydroxides and oxide minerals and therefore displayed in a similar distribution pattern in the mine area.

Compared with the upper limits of background ranges in Granada soils, some 70 % of the soils studied showed As concentrations greater than the upper limit of the background level in Granada province whereas 9 % of the soils presented Cu and Zn content higher than the UBL in Granada soils and only 5 % of the concentrations of Ni, Pb, Cr, and Co reached values higher than the UBL in the soil samples studied. Thus, mine workings in Alquife area would have contributed to the arsenic contamination in soils around the mine. However, according to our results, the potential toxicity of these soils is very low, even with the high concentrations of arsenic (including its soluble forms). The lack of toxicity found to the organisms tested (*E. coli* and *V. fischeri*), can be attributed to the high iron content of these soils, which would retain the arsenic in relatively stable forms, reducing harmful effects on the environment.

8.2. CONCLUSIONS

1. The results of this work indicate that parent-material composition and pedogenesis processes constitute the main forces influencing the background levels of trace elements in the soils of Granada province (S Spain).
2. Arsenic, cobalt, nickel, lead and zinc concentrations were log-normally distributed in the soils studied whereas the copper and chromium frequency-distribution curve followed a normal distribution.
3. No significant differences in trace-element concentrations were found between soil samples at depths of 0-20 and 20-40 cm. For all studied elements, except Cu, significantly higher concentrations were found in soils than in parent materials. Moreover, metamorphic rocks showed the highest As, Co, Cr, Ni, Pb and Zn concentrations; however, the Cu content revealed small differences among different types of parent materials.
4. Weathering and decarbonation (decalcification) processes are largely responsible for the enrichment of trace elements in soil horizons, where increases were found to be 5-fold higher for As and Cr, 3-fold for Ni concentrations, and two-fold for Pb and Zn concentrations.
5. The background levels based on the Tukey box plot, means and standard deviations of the dataset ($M \pm 2sdev$), and the calculated distribution function ($Mf \pm 2\sigma$) clearly exceeded limits reported for natural soils. However, the median (Md) \pm twice the median absolute deviation ($Md \pm 2MAD$) and Relative Cumulative Frequency Curve (RCFC) were all better suited for estimating background ranges.
6. The limits of the background ranges in Granada province estimated by RCFC, were: As = 3.5-33.8 mg kg⁻¹, Co = 1-23 mg kg⁻¹, Cu = 1-40 mg kg⁻¹, Cr = 10-110 mg kg⁻¹, Ni = 3-55.9 mg kg⁻¹, Pb = 5.5-50.12 mg kg⁻¹, and Zn = 5.5-134.9 mgkg⁻¹.
7. The RCFC proved to be the most accurate method for estimating the range of background data. It not only adequately estimates the background range but also delivers a clear and detailed visualisation of the data distribution and identifies subpopulations with specific background ranges related to combinations of parent materials and degree of soil development.

8. Outlier (i.e. identified as soil samples presenting trace-element contents exceeding its background level) clearly provided evidence of contaminated soil but not toxicity. Thus, soils in Alquife mine area, one of the largest zone in the province of Granada where outliers were identified, registered arsenic concentrations far higher than the upper limit of the background level in other soils of the study area, but were found not to be toxic to *Escherichia coli* or *Vibrio fisheri*. This absence of toxicity could be attributed to the high iron content of these soils, which would retain the arsenic in relatively stable forms, reducing harmful effects on the environment.

9. BIBLIOGRAFIA

*Siempre cambiando pero manteniendo
la estabilidad por encima de todo...*

9. BIBLIOGRAFIA

Ahrens L.H. (1954). The log-normal distribution of the elements. *Geochim Cosmochim Acta.* 5: 49-73.

Adriano D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. Second Edition. Springer-Verlag. 867 p.

Aguilar J., Dorronsoro C., Galán E., Gómez J.L. (1999). Criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente: Junta de Andalucía.

Aldaya F., García-Dueñas V., and Navarro Villa F. (1979). Los mantos alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides: *Acta Geol. Hispánica* (tomo homenaje a Luis Solé i Sabaris); 14: 154-166.

Allen H., Huang CH., Bailey G., Bowers A. (1995). Metal speciation and contamination of soil. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida. 384 pp.

Alloway B.J. (1995). Heavy metals in soils. 2nd edition. Blackie Academic and Professional, London. England.

Aubert H. and Pinta M. (1977). Trace elements in soils, Elsevier, Amsterdam.

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.

Azur Environmental, (1995). Microtox® Basic Solid-Phase Test (Basic SPT), Carlsbad, CA, USA.

Baize D. (1997). Teneur totales en elements traces metalliques dans les sols (France). INRA editions. Paris. Francia.

Baker D.E., Senft J.P. (1995). En: Heavy Metals in soils. Alloway BJ (ed). Capitulo 8. Blackie Academic and Profesional. Londres.

Barahona E. (1974). Arcillas de ladrería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis doctoral. Universidad de Granada.

- Barahona E.** (1984). Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. Determinación de carbonatos totales y caliza activa (Grupo de Trabajo de Normalización de Métodos Analíticos), I Congreso de la Ciencia del Suelo, Madrid, 1, 53-67.
- Barnett V., Lewis T.** (1994). Outliers in statistical data. 3rd edition. New York. Wiley & Sons.
- Bauer I., Bor J.** (1995). Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lößböden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd. Mainzer Geowiss Mitt 24: 47–70.
- Bernhard M., Brinman F.E., Sadler P.J.** (1986). The importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes. Dahlem Konferenzen. Springer Verlag, Berlin, p. 763.
- Beth J.** (1996). Els metalls pesants i elements traza als sòls. 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.
- Bloemen M.L., Markert B., Lieth H.** (1995). The distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in topsoil of Osnabrück in relation to land use. Sci Total Environ 166:137–148.
- Bohn H.I., McNeal B.L., O'Connor G.A.** (1985). Soil Chemistry. Wiley interscience, Wiley, Nueva York.
- Bohn H.I., Brian M.L., O'Connor, G.A.** (2001). Soil chemistry. John Wiley and sons. New York
- Bosque Maurel J.** (1957). "El Clima de Granada", Estudios geográficos, XVIII.
- Bosque Maurel J., Ferrer Rodríguez A.** (1999). Granada, la tierra y sus hombres. Monografías tierras del Sur. Universidad de Granada.
- Bowen H.J.M.** (1979). Environmental chemistry of the elements. New York Academic Press.
- Breckenridge R.P. and 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.

Brohon B., Delolme C. and Gourdon R. (2001). Complementarity of bioassays and microbial activity measurements for the evaluation of hydrocarbon-contaminated soils quality. *Soil Biology and Biochemistry* 33, pp. 883–891.

Brooks RR. (1987). *Serpentine and its Vegetation*. Croom Helm. Londres.

Bruland K.W. (1983). Trace elements in sea water. *Chem Oceanogr* 8: 157–220

Bulich A.A, Isenberg D.L. (1981). Use of luminescent bacterial system for the rapid assessment of aquatic toxicity. *ISA Trans*; 20:29 –33.

Busquets E. (1997). *Elaboratio dels Criteris de Qualitat des Sols a Catalunya*. Junta de Residus. Departament de Medi Ambient. Generalitat de Catalunya.

Camacho Olmedo M.T. (1995). *Cartografía de los paisajes erosivos de la Sierra de la Contraviesa (Provincias de Granada y Almería)*, Granada, Universidad y Diputación Provincial de Granada.

Cartwright B., Merry R.H. and Tiller K.G. (1976). Heavy metal contamination of soils around a lead smelter at Port Pirie, South Australia. *Australian Journal of Soil Research* 15(1): 69 – 81.

Chen M., Ma L.Q. and Harris W.G. (1999). Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *J. Environ. Qual.* 28, 1173-1181.

CMAJA (1999). *Criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía.

Cohen A. (1987). *El Marquesado del Zenete, tierra de minas. Transición al capitalismo y dinámica demográfica (1870-1925)*. Granada. Diputación provincial de Granada.

Cohen A. (2002). *Minas y mineros de Granada. Siglos XIX y XX. Los Libros de la Estrella*. Diputación provincial de Granada.

Crock J.G, Severson R.C, Gough L.P. (1992). Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. *Water Air Soil Pollut*;63:253-271.

Chen M., Ma L.Q. and Harris W.G. (2001). Arsenic concentrations in Florida surface soils: influence of soil type and properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 632-640.

Davies B.E. (1983). A graphical estimation of the normal lead content of some British soils. *Geoderma*; 29:67-75.

Davies B.E. (1997). Heavy metal contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: source identification through statistical data interpretation. *Water, Air, and Soil Pollution* 94, 85-98.

Davies B.E., Wixson B.G. (1985). Trace elements in surface soils from the mineralized area of Madison county, Missouri, USA. *J Soil Sci*; 36:551-570.

De Miguel E., Callaba A., Arranz J.C., Cala V., 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., Hoenig M., Scokart P.O. (1984). Determination of 'normal' and upper limit values of trace elements in soils. *Z Pflanzenernaehr Bodenkd*; 147:687-694.

Directiva 86/278/CEE 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. *Diario Oficial L 181 de 04/07/1986*.

Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos. *Diario Oficial n° L 194 de 25/07/1975 P. 0039 - 0041*

Directiva 91/156/CEE del Consejo, de 18 de marzo de 1991, por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos. *Diario Oficial n° L 078 de 26/03/1991 P. 0032 – 0037*.

Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación. *DOL 257 de 10/10/1996, p. 26/40*.

Directiva 199/31/CEE del Consejo, de 26 de abril de 1999 relativa al vertido de residuos *12L/182 de 16/7/99*.

Directiva 91/676/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. *Doce 375/L, de 31/12/91*.

- Dudka S.** (1993). Baseline concentrations of As, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Ni, and Se in surface soils. *Poland Appl. Geochem.* 2, 23-28.
- Edelgaard I., Dahlstrom K.** (1999). Denmark. En: Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Vol 2. Policy Frameworks. Ed. Ferguson, C. y Kasamas, H. LQM Press. Nottingham NG7 2RD. UK. 29-39.
- EPA U.S.** (1992). Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies, EPA 600-R-92-128. U.S. Agency, Washington, D.C.
- Ewers W.** (1991). Standards, guidelines and legislative regulatory concerning metals and their compounds. 707-711. En: Merian, E. (ed). Metals and their Compounds in the Environment. VCH Publishers. Weinheim. Alemania.
- Farré M., Barceló D.** (2003). Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 22, Number 5, May 2003, pp. 299-310 (12).
- Ferguson C.C.** (1999). Assessing Risk from Contaminated Sites: Policy and Practice in 16 European Countries. *Land Contaminated and Reclamation.* 7(2): 33-54.
- Ferreira A., Inacio M.M., Morgado P., Batista M.J., Ferreira L., Pereira V., Pinto M.S.** (2001). Low-density geochemical mapping in Portugal. *Applied Geochemistry* 16. 1323–1331.
- Fleischhauer H.L., Korte N.** (1990). Formulation of cleanup standards for trace elements with probability plots. *Environ Manage.* 14:95-105.
- Ford P.J., Turina P.J. and Seely D.E.** (1983). Characterization of hazardous waste sites— a methods manual: Available sampling methods. Vol. 2. EPA Rep. 600/4-83-040. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Fulladosa E., Murat J.C., Martínez M. and Villaescusa I.** (2004). Effect of pH on Arsenate and Arsenite Toxicity to Luminescent Bacteria (*Vibrio fischeri*). *Journal Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* Springer New York. 46 (2): 176-182.
- Gasparon M.** (1998). Trace metals in water samples: minimising contamination during handling and storage. *Environ Geol* 34: 207–214.

Gough L.P. (1993). Understanding our fragile environment: lessons from geochemical studies. USGS Circular 1105. Washington, DC, U.S. Gov.

Guzzella L. (1998). Comparison of test procedures for sediment toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* bacteria. *Chemosphere* 37, 2895–2909.

Hampel F.R., Ronchetti E.M., Rousseeuw P.J., Stahel W. (1986). Robust statistics. The approach based on influence functions. New York: John Wiley & Sons.

Hawkes H.E., Webb J.S. (1962). Geochemisry in mineral exploration. Harper Ed., New York., 415 pp.

Herbert S. (1999). United Kingdom. En: Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Vol 2. Policy Frameworks. Ed. Ferguson,C. y Kasamas, H. LQM Press. Nottingham NG7 2RD. UK. 165-176.

Holmgren G.S. (1976). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 210-211.

Holmgren C.G.S, Meyer M.W, Chane R.L y Daniels RB. (1993). *J. Environ. Qual* 22: 335-348.

IHOBE (1993) Investigación de la Contaminación del Suelo. Vol 8. Calidad del suelo. Valores indicativos de evaluación. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco.

Jenny H. (1941). *Factors of Soil Formation*, McGraw-Hill, New York.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1992). *Trace elements in Soils and Plants*. CRC Pr, Boca Raton, FL.

Kabata-Pendias A. and Pendias H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Fla., CRC Press.

Kabata-Pendias A., Krakowiak A. (1995). Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status. In: *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Vol. 1. 398-401.

Keeling P. (1961). The examination of clays by IL/MA: *Transactions of the British Ceramic Society*, 60: 217-224.

- Klassen RA.** (1998). Geological factors affecting the distribution of trace metals in glacial sediments of central Newfoundland. *Environmental Geology*; 33 (2/3): 154– 169.
- Klusman R.W.** (1980). Sampling Designs for Biochemical Baseline Studies in the Colorado Oil Shale Region: A Manual for Practical Application. U.S. Department of Energy. Report DOE/EV/10298-2. 180 pp.
- Leget A.C.** (1992). Soil Quality Standards. Seminar on Contaminated Coils: 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 Pollut*;48:423-433.
- Lepeltier C.** (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ Geol*; 64: 538-550.
- Ley 10/1998**, de 21 de abril, de Residuos. BOE número 96 de 22 de abril de 1998.
- Loveland P.J., Whalley W.R.** (1991). Particle size analysis. In: Smith, K.A., Mullis, Ch.E. (Eds.), *Soil Analysis: Physical Methods*. Marcel Dekker, New York, pp. 271–328.
- Madoz P.** Diccionario geográfico-estadístico-histórico de España y sus posesiones de ultramar (1845-1850), Madrid. En: **Bosque Maurel J.** (1987). Granada, estudio introductorio. Valladolid. Editoriales Andaluzas Reunidas.
- Mandal B.K, Suzuki K.T.** (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*; 58: 201-235.
- Martín J.F.** (1998). La Contaminación de suelos en los EEUU. El Programa Superfund. Terceras Jornadas sobre Suelos Contaminados. Ministerio de Medio Ambiente. Serie Monografías, pp. 31-40.
- Martín J. D.** (2004). Xpowder. A software package for powder X-ray diffraction analysis.
- Martley E., Gulson B.L., Pfeifer H.R.** (2004). Metal concentrations in soils around copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Sci Total Environ*; 325: 113-127.
- Matschullat J, Ottenstein R, Reimann C.** (2000). Geochemical background – can we calculate it?. *Environmental Geology*; 39: (9) 990 – 1000.

- McBride M.B.** (1994). Environmental Chemistry of Soils; Oxford University Press, Inc.
- McFadden and Kneupfer P.L.K.** (1990) Soil geomorphology: the linkage of pedology and superficial processes. In: P.L.K. Kneupfer and L.D. McFadden, Editors, Soils and Landscape Evolution Geomorphology vol. 3, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands, pp. 197–205.
- McGrath S.P.** (1986). The range of metal concentrations in topsoils of England and Wales in relation to soil protection guidelines. Trace substances in environmental health, II. A symposium. Missouri, Columbia: Hemphill D.D., 242-251.
- McGrath S.P., Knight B., Killham K., Preston S., Paton G.I.**, (1999). Assessment of the toxicity of metals in soils amended with sewage sludge using a chemical speciation technique and a lux-based biosensor. Environmental Toxicology and Chemistry 18 (4), 659-663.
- McGrath Sp.** (1995) . En: Heavy Metals in soils. Alloway BJ (ed). Capitulo 7. 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.
- Microbics Corporation**, (1992). Microtox® Manual. A Toxicity Testing Handbook. Carlsbad, CA, USA.
- Milton J.S., Tsokos J.O.** (1989). Estadística para Biología y Ciencias de la Salud, Interamericana. Madrid: McGraw-Hill.
- Mowat F.S., Bundy K.J.** (2002). A mathematical algorithm to identify toxicity and prioritize pollutants in field sediments. Chemosphere 49, 499–513.
- Muller D., Schadmann M.** (1999) Austria. En: Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. Vol 2. Policy Frameworks. Ed. Ferguson, C. y Kasamas, H. LQM Press. Nottingham NG7 2RD. UK. 5-10.
- National Academy of Sciences (NAS).** (1974). Chromium. Washington DC: NAS.
- Navas A., Machín J.** (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (Northeast Spain): controlling factor and environmental implications. Applied Geochemistry 17: 961-973.

Normas DIN 19730 - DIN [Deutsches Institut für Normung Hrsg.] 19730 (1997-06): Extraction of trace elements in soils using ammonium nitrate solution — Beuth Verlag, E DIN 19730: Berlin.

Odor L., Horváth I., Fúgedi U. (1997). Low-density geochemical mapping in Hungary. *J. Geoch. Explor.* 60, 55-66.

Pais I., Benton J.J. (1977). *The Handbook of Trace Elements*. St. Lucie Press. Boca Raton. Florida.

Parslow G.R. (1974). Determination of background and threshold in exploration geochemistry. *J Geochem Explor*;3: 319-336.

Paton G.I., Campbell C.D., Glover L.A., Killham K. (1995). Assessment of bioavailability of heavy metals using lux modified constructs of *Pseudomonas fluorescens*. *Letters in Applied Microbiology* 20, 52-56.

Paton G.I., Palmer G., Burton M., Rattray E.A.S., McGrath S.P., Glover L.A., Killham K. (1997). Development of an acute and chronic ecotoxicity assay using lux-marked *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii*. *Letters in Applied Microbiology* 24, 196-300.

Patterson C.C., Settle D.M. (1976). The reduction of orders of magnitude errors in lead analyses of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection, handling, and analysis. *Nat Bur Stand Spec Publ* 422 : 321–351.

Petersen R.G. and Calvin L.D. (1986). Sampling In A. Klute (ed.) *Methods of Soil Analysis*, Part 1. 2nd Ed. *Agronomy* 9(1): 33-51.

Prueb A. (1997). Action values mobile (NH_4NO_3 -extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730. *Contaminated Soils 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris, 415-423.

Rattray E.A.S., Prosser J.I., Killham K., Glover L.A. (1990). *Applied Environmental Microbiology* 56, 2268 - 3374.

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. nº 15, 18 de enero de 2005.

- Reaves G.A, Berrow M.L.** (1984). Total lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma*;32:1-8.
- Reimann C., de Caritat P.** (1998). Chemicals elements in the environments. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer. New York. (1998) 398 pp.
- Reimann C, Filzmoser P.** (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environ Geol* 2000; 39: 1001-1014.
- Reimann C, Filzmoser P, Garret R.** (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci Total Environ.*; 346: 1-16.
- Ringwood A.H., DeLorenzo M.E., Ross P.E., Holland A.F.** (1997). Interpretation of Microtox solid-phase toxicity tests: the effects of sediment composition. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1135–1140.
- Rivas Martínez, S.** (1987). Memoria del Mapa de series de vegetación de España. ICONA. Madrid.
- Reish D.J., Oshida P.S., Mearns A.J. and Ginn T.C.** (1987). Pollutant effects on saltwater organisms : *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 59(6):572–586. *Deep Sea Research Part B. Oceanographic Literature Review*, Volume 34, Issue 12, 1987, Page 1077.
- Ross S.M.** (1994). *Toxic metals in Soil-Plant Systems.* John Wiley and Sons Ltd.
- Salminen R. and Tarvainen T.** (1997). The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 60, 91-98.
- Sanz de Galdeano C.** (1983). Los accidentes y fracturas principales de las Cordilleras Béticas. *Estudios Geológicos*, 39: 157-165.
- Sanz de Galdeano C. and Vera J.A.** (1992). Stratigraphic record and palaeogeographical context of the Neogene basins in the Betic Cordillera, Spain. *Basin Research*, 4:21-36.
- Schultz L.G.** (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. US. Geological Survey Profesional Paper, 391-C, C1-C31. United States Government Printing Office, Washington, D.C.

Schwertmann and Taylor (1977). U. Schwertmann and R.M. Taylor , Iron oxides. In: J.B. Dixon and S.B. Webb, Editors, Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, pp. 148–180.

Simón M., Cabezas O., García I., and Martínez P. (1994). A new method for the estimation of total dissolved salts in saturation extracts of soils from electrical conductivity. *European Journal of Soil Science*. 45: 153-157.

Simón M., Martín F., Ortiz I., García I., Fernández J., Fernández E., Dorronsoro C., Aguilar J. (2001). Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine. *Science of the Total Environment*; 279: 63–74.

Sinclair A.J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J Geochem Explor*;3: 129-149.

Shacklette H.T.; Boerngen J.G. (1984). Elemental concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States .In USGS Prof. Paper 1270. US Gov. Printing Office, Washington, DC.

Soil Conservation Service, SCS (1972). Soil Survey Laboratory Methods and Procedures for Collecting Soil Samples. USDA, Washington (USA).

Soil Survey Staff, (1999). Soil taxonomy, a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys, 2nd ed.: U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Agriculture Handbook Number 436, 870 p.

Steiger B von, Webster R., Schulin R., Lehmann R. (1996). Mapping heavy metals in polluted soil by disjunctive Kriging . *Environ Pollut* 1996; 94: 205 – 215.

Tack F.M., Martens K., Verloo M.G., Vanmechelen L., Van Rast E. (1995). Estimation of normal background concentrations of trace elements in the Flemish region, Belgium, *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*. Hamburg,:289-292.

Tarvainen T., and Kallio E. (2002). Baselines of certain bioavailable and total heavy metal concentrations in Finland. *Applied Geochemistry*. 17:975.

Tobias F.J, Beth J., Sanchez-Algarra P. (1997). Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. *Water Air Soil Pollution*.

Torres Ruiz J. (1980). Los yacimientos de hierro de la comarca del Marquesado del Zenete: Alquife y Las Piletas (Granada, Cordilleras Béticas). Tesis doctoral, Universidad de Granada.

Torres Ruiz J. (1983). Genesis and Evolution of the Marquesado and Adjacent Iron Deposits, Granada, Spain. *Economic Geology*. Vol. 78; 1657-1673.

Tothill I.E.; Turner A.P.F. (1996). Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, Volume 15, Number 5, May 1996, pp. 178-188(11).

Tukey J.W. (1977). *Exploratory Data Analysis*. Reading: Addison-Wesley, 688pp.

Tyurin I.V. (1951). Analytical procedure for a comparative study of soil humus. *Trudy. Pochr. Inst. Dokuchaeva*, 38, 5.

Valle F. (2003). Mapa de series de vegetación de Andalucía. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.

Villaescusa I., Marti S., Matas C., Martínez M., Ribó J.M. (1997). Chromium toxicity to luminescent bacteria. *Environmental Toxicology Chemistry* 16:871–874.

Vinogradov A.P. (1959) *The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils*, 2nd edn (English translation). Consultants Bureau, New York

Zhang J., Yan J., Zhang Z.F. (1995) Nationwide river chemistry trends in China: Huanghe and Changjiang. *Ambio* 24: 275–279.

