



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**COMPORTAMIENTO DE LOS
METALES EMPLEADOS EN
TRATAMIENTOS AGRÍCOLAS
EN MESOCOSMOS DE
SEDIMENTOS DE HUMEDALES
SALINOS**

Alumno/a: Juan Francisco Piqueras Toharias

Junio, 2024



Trabajo Fin de Grado

COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EMPLEADOS EN TRATAMIENTOS AGRÍCOLAS EN MESOCOSMOS DE SEDIMENTOS DE HUMEDALES SALINOS



Alumno/a: Juan Francisco Piqueras Toharias

Jaén, Junio, 2024

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
3. OBJETIVOS.....	8
4. MATERIALES.....	9
4.1. Materiales de los mesocosmos.....	9
4.2. Construcción de los mesocosmos.....	10
4.3. Producto agroquímico añadido.....	12
4.4. Muestreo de los mesocosmos.....	14
5. MÉTODOS.....	16
5.1. Parámetros físico-químicos.....	16
5.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	16
5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	18
5.4. Análisis químico.....	19
6. RESULTADOS.....	21
6.1. Parámetros físico-químicos.....	21
6.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	23
6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
6.4. Análisis químico.....	28
7. DISCUSIÓN.....	31
8. CONCLUSIONES.....	35
9. BIBLIOGRAFÍA/REFERENCIAS.....	36
10. ANEXO.....	40

1. RESUMEN/ABSTRACT.

RESUMEN: Las áreas protegidas como los humedales se ven afectadas por la acumulación de metales vertidos durante tratamientos agrícolas y se necesita de estudios experimentales que ayuden a vislumbrar la movilidad y potencial toxicidad de los mismos. La experimentación a nivel de mesocosmos de sedimentos naturales expuestos a contaminantes con nanopartículas de Cu permitirá conocer cómo interaccionan con los componentes del sedimento. A través de la medida de parámetros físico-químicos, espectroscopía de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis químico, se logrará la caracterización cristalográfica, mineralógica y geoquímica de las fases neoformadas durante los experimentos de mesocosmos de sedimentos de humedales salinos provenientes de la provincia de Jaén. Los resultados sugieren tres rutas de acumulación de Cu que involucran reacciones en disolución y actividad de microorganismos, favorecidos por las condiciones adecuadas para desestabilización y transporte de las nanopartículas de Cu.

ABSTRACT: Protected areas such as wetlands are affected by the accumulation of metals discharged during agricultural treatments and experimental studies are needed to help glimpse their mobility and potential toxicity. Experimentation at the mesocosm level of natural sediments exposed to contaminants with Cu nanoparticles will allow to understand how they interact with the sediment components. Through the measurement of physical-chemical parameters, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and chemical analysis, the crystallographic, mineralogical and geochemical characterization of the neoformed phases will be achieved during the experiments of mesocosms of saline wetland sediments from the province of Jaén. The results suggest three Cu accumulation routes that involve reactions in solution and microorganism activity, favoured by the appropriate conditions for destabilization and transport of Cu nanoparticles.

2. INTRODUCCIÓN.

El uso de agroquímicos se encuentra bastante generalizado debido a su capacidad de conseguir una mejora en el crecimiento de las plantas y un aumento en el rendimiento de los cultivos. Pero, como productos químicos que son, deben ser usados con precaución ya que pueden llegar a dañar no solo el ecosistema donde se vierten, sino que, a través de los medios de transporte naturales, estos pueden llegar a lugares donde se concentran, pudiendo ser aún más perjudiciales para el entorno ([Medina Ruiz, Jiménez Millán, Abad y Jiménez Espinosa, 2024](#)). El transporte y acumulación de estos productos está controlado por variables medioambientales como: pH, potencial electroquímico, fuerza iónica en disolución, contenido en materia orgánica (MO) y presencia de ácidos húmicos, entre otros; lo que significa que las zonas donde se depositan los sedimentos de los lugares con mayor actividad agraria son especialmente sensibles a la acumulación de contaminantes ([Medina Ruiz, Jiménez Millán, Abad y Jiménez Espinosa, 2024](#)).

Los nanomateriales naturales han estado siempre presentes en la Tierra desde sus inicios, pero la creación por parte del humano de nanomateriales artificiales ha cambiado el equilibrio natural de los nanomateriales en el planeta. Independientemente de su origen, su forma, tamaño, composición química y estructura atómica son propiedades fundamentales que hacen distintos a los nanomateriales del resto de materiales existentes en la Tierra ([Hochella Jr. et al., 2019](#)). Históricamente, debido a la falta del desarrollo en ciencia y tecnología, los nanomateriales no han podido ser estudiados a detalle hasta hace un par de décadas, cuando estos compuestos han empezado a tener impactos en el sistema Tierra, incluyendo la ecología y la sociedad humana, siendo entonces estudiados rigurosamente. De hecho, se sabe que los nanomateriales juegan un papel importante, pero no totalmente entendido, en las dinámicas de la Tierra, desde la escala atómica hasta planetaria ([Hochella Jr. et al., 2019](#)). Este hecho motiva la necesidad de aprender cómo reconocer roles específicos de todo tipo de nanomateriales en el complejo sistema Tierra. La meta actual es este

entendimiento a través de modelos de los procesos y la historia de la Tierra, además de conocer los impactos presentes y futuros que los nanomateriales pueden causar al medio ambiente y a la salud humana (Hochella Jr. et al., 2019).

La rápida industrialización y el desarrollo tecnológico han cambiado las concentraciones y la distribución de los metales en la superficie y el subsuelo del planeta. Como resultado, los metales son contaminantes ambientales generalizados y preocupantes, ya que no pueden biodegradarse ni destruirse (Jing y Kjellerup, 2018). Además, el desarrollo de las tecnologías de nanomateriales ha sido de gran importancia en la industria agroquímica y el uso de nanopartículas ha sido rápidamente incorporado a las prácticas agroquímicas. El uso extendido de estas sustancias incrementa su exposición al medio ambiente, por lo que se debe entender cuál es el destino de estas nanopartículas (Medina Ruiz, Jiménez Millán, Abad y Jiménez Espinosa, 2024). Actualmente, comprender las transformaciones que sufren las nanopartículas en sistemas ambientales complejos es una larga tarea de investigación que tiene el fin de predecir el destino de las nanopartículas metálicas en estos sistemas. (Medina Ruiz, Jiménez Millán, Abad y Jiménez Espinosa, 2024). Este estudio se centra en el destino de nanomateriales diseñados basados en metales, emitidos por productos agroquímicos, en los sedimentos de mesocosmos de humedales salinos de la provincia de Jaén.

Hoy en día, la contaminación por metales debido a las prácticas agroquímicas causa un gran impacto ambiental, ya que, al acumularse, estos elementos afectan a la salud de los cultivos y a la biodiversidad del área. Además, los metales pueden contaminar las fuentes de agua cercanas a las zonas agrícolas, afectando tanto a la vida acuática como al suministro de agua para consumo humano y riego. Esta contaminación de los acuíferos suele ser persistente y difícil de eliminar (Rodrigues Alves, Rodrigues Dos Reis y Lupino Grato, 2016).

Existen muchos metales que son tóxicos y pueden acumularse en sistemas biológicos. Por ejemplo, el Cu es un nutriente esencial en bajas concentraciones, pero el exceso de Cu es tóxico para los peces y altamente tóxico para muchas especies de invertebrados acuáticos. Los estudios indican que una concentración constante de Cu en el ambiente acuático puede causar daños en distintos órganos de estos seres vivos (Jing y Kjellerup, 2018). Además, el exceso de Cu puede ser una poderosa toxina para el cuerpo humano causando síntomas de varios tipos de enfermedades inmunes, fatiga, agotamiento suprarrenal, depresión y Alzheimer (Jing y Kjellerup, 2018). Las especies tóxicas de Cu incluyen $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y CuCO_3 . Por otro lado, el Cu^{2+} como ion está ampliamente presente en el medio acuático y se considera la más tóxica de las especies de Cu disueltas (Jing y Kjellerup, 2018).

Hay 13 metales y metaloides en el medio ambiente que son considerados contaminantes prioritarios: Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn (Jing y Kjellerup, 2018), de los cuales varios son utilizados en productos agroquímicos basados en metales. Existen numerosos tipos de productos agroquímicos y estos deben ser clasificados: Por un lado, se encuentran los fertilizantes, fitorreguladores y nutrientes esenciales; por otro lado, están los pesticidas. Estos últimos a su vez se clasifican en insecticidas (incluyen nematocidas, acaricidas, molusquicidas, rodenticidas, repelentes, atractantes, quimioesterilizantes, etc.) herbicidas (incluyen reguladores del crecimiento, defoliantes, desecantes, etc.) y fungicidas (incluyen bactericidas, viricidas, etc.) (Singh y Merchant, 2017). El cultivo del olivo mediterráneo, cultivo principal de la provincia de Jaén, se ha visto seriamente afectado por el cambio climático, lo que ha motivado aún más el uso de agroquímicos para poder mantener la productividad, resultando en potenciales riesgos ambientales (Medina Ruiz, Jiménez Millán, Abad y Jiménez Espinosa, 2024).

Los elementos principales requeridos por el árbol del olivo son N, P, K, Mg, Ca y S como macronutrientes; y Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B y Cl como micronutrientes (Kailis y Harris, 2007). De entre estos elementos se ha elegido al Cu para su

estudio, justificándose esta elección por ser tanto potencial contaminante ([Jing y Kjellerup, 2018](#)), como nutriente esencial del olivo ([Kailis y Harris, 2007](#)).

El principal medio de transporte de los elementos metálicos es el agua, donde son transportados disueltos en forma de iones o simplemente suspendidos en la disolución en forma de partículas. A través de los sistemas naturales de drenaje (escorrentía, redes fluviales superficiales y subterráneas) estos metales llegan a los humedales donde sedimentan y pasan gran parte del tiempo. Por ello, los humedales son bastante sensibles a la acumulación de metales ([Ramsar Convention Secretariat, 2010](#)). Según la definición de la convención Ramsar de la UNESCO:

Son humedales las extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de aguas, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda de seis metros. Adicionalmente los humedales podrán incluir sus zonas ribereñas o costeras adyacentes, así como las islas o extensiones de agua marina de una profundidad superior a los seis metros en marea baja, cuando se encuentren dentro del humedal.

Los humedales son ecosistemas muy valiosos conocidos por su gran biodiversidad y son considerados como patrimonio natural que debe ser protegido. Al tratarse de zonas de transición entre ecosistemas terrestres y acuáticos, los humedales influyen en gran parte en la evolución de los recursos hídricos, la dinámica ecológica y la economía de la región, principalmente la agrícola y ganadera ([Tarazona Díaz, 2019](#)).

Los humedales son ecosistemas complejos y existe una gran variedad de humedales que tienen características muy diferentes unos de otros. Atendiendo

también al convenio Ramsar, se clasifican los humedales en las siguientes categorías:

Tabla 2.1. Sistema Ramsar de clasificación de humedales. Fuente: [Ramsar, 2018](#).

Clase	Tipo de agua	Tipo	
Marino/Costeros	Salina	Permanente	
		Costas	
	Salina o salobre	Intermareal	
		Lagoons	
		Aguas estuarinas	
	Dulce	Lagoons	
Salina, salobre o dulce	Subterránea		
Continenciales	Dulce	Agua fluyendo	Permanente
			Estacional/Intermitente
		Lagos/Charcas	
		Pantanos	Sobre suelos orgánicos
			Sobre suelos de turba
			Sobre suelos inorgánicos o de turba
	Salinas, salobres o alcalinas	Lagos	
		Pantanos/Charcas	
	Dulces, salinas, salobres o alcalinas	Geotermiales	
Subterráneas			
Artificiales			

Andalucía posee el Patrimonio de humedales más rico, variado y mejor conservado del Estado español y de la Unión Europea. Si bien en número la comunidad andaluza alberga alrededor del 17% de los humedales españoles, en superficie Andalucía mantiene aproximadamente el 56% de la extensión total de las áreas inundables ([CSMAEA, 2005](#)). La provincia de Jaén cuenta con un total de 18 humedales según el Inventario de Humedales de Andalucía (IHA) y de entre ellos han sido seleccionadas las Lagunas de Brujuelo y Cirueña ([código IHA: IHA616005](#)) como ejemplos de humedales continentales salinos de donde obtener los materiales para el experimento de este trabajo ([CSMAEA, 2007](#)).

Los humedales son medios complejos difíciles de caracterizar individualmente y esto dificulta su estudio, por lo que es interesante modelizar el comportamiento

experimental a escala de mesocosmos para que reproduzcan a escala media su comportamiento (Avellan et al., 2020). En un mesocosmos se intentan emular las condiciones de un entorno natural de manera controlada, pero añadiéndole el factor de alteración natural al encontrarse en el exterior (Avellan et al., 2020). Los estudios que se hacen en mesocosmos no se controlan tanto como un experimento de laboratorio, donde el humano domina sobre las variables del experimento; pero tampoco se deja al libre albedrío como se haría en un trabajo de campo, donde el humano solo interviene para su estudio (Avellan et al., 2020).

El tamaño de un mesocosmos depende del estudio que se vaya a llevar a cabo, ya que puede incluir mayor o menor parte del ecosistema a estudiar. Un ejemplo de mesocosmos como el que se va a utilizar en este trabajo es el que se ilustra en la siguiente figura (Avellan et al., 2020):

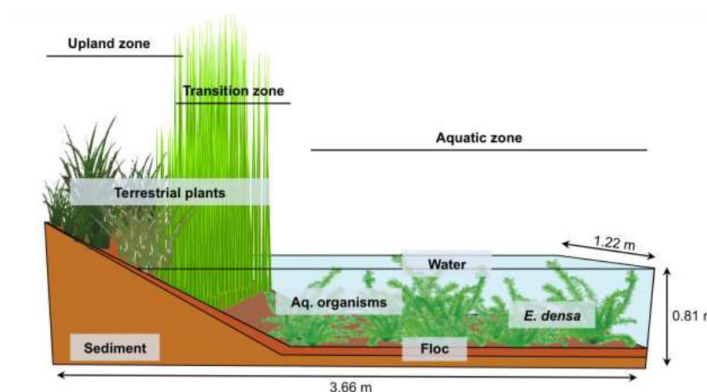


Figura 2.1. Diagrama del humedal de agua dulce simulado, presentando una zona de tierras altas, una zona de transición (parcialmente inundada) y una zona acuática (inundada). Fuente: Avellan et al. (2020).

Los estudios en mesocosmos se han utilizado para análisis de riesgos ecológicos, para estudiar los efectos de los nutrientes del sedimento, en investigaciones para el cambio climático, para estudio de comunidades biológicas (de especial interés son el plancton y el fitoplancton), en estudios de la acidificación de masa acuáticas, en estudios de la perturbación del CO₂, etc. En general, se utilizan para evaluar diferentes factores medioambientales a través de la modificación de algún parámetro en concreto (Avellan et al., 2020).

3. OBJETIVOS.

Los tratamientos agrícolas implican el uso de agroquímicos basados en metales y estos compuestos pueden llegar a acumularse en zonas sensibles como los humedales. Estos ecosistemas son complejos debido a que se tratan de zonas con componentes tanto de ecosistemas terrestres como acuáticos. Por ello son difíciles de estudiar y se necesitan de experimentos que ayuden a modelizar el comportamiento de estos medios. Partiendo de esta hipótesis, se describen los objetivos que el presente trabajo tiene, siendo el primero de carácter general y los siguientes de carácter particular:

- Determinar el destino del Cu proporcionado mediante tratamientos agrícolas en medios sensibles desde el punto de vista ambiental modelizados experimentalmente en mesocosmos.
- Identificar las fases neoformadas durante los experimentos de mesocosmos.
- Determinar las reacciones de transformación de los contaminantes.

A este trabajo se le atribuye la obtención de datos mediante las técnicas instrumentales, así como el trabajo posterior de interpretación de los mismos. El trabajo anterior a este, es decir, la recogida de materiales del humedal, la construcción de los mesocosmos y la adición del producto agroquímico, el cultivo de los mismos, la toma de muestras, la medición de parámetros físico-químicos y el análisis químico fue realizado anteriormente por otros compañeros e instituciones. Todos los datos e información necesarios para la redacción de este trabajo fueron facilitados por dichas instituciones y por el tutor en cuestión.

4. MATERIALES.

4.1. Construcción de los mesocosmos.

Para la construcción de los mesocosmos se cavaron varias zanjas con unas dimensiones de aproximadamente $3,66 \times 1,22 \times 0,81 \text{ m}^3$, luego se impermeabilizó el fondo para evitar fugas de material y se logró una estructura de madera tratada para que resista la degradación a la intemperie. Luego se llenaron los mesocosmos con los sedimentos de la Laguna de Brujuelo y con 250 L de agua de la misma laguna de tal manera que en los mesocosmos se debieron distinguir dos zonas hidrológicas: Una zona acuática somera y una zona acuática más profunda (Avellan et al. 2020). En la Figura 4.1.1 se pueden observar estas zonas en uno de los mesocosmos construidos. La delimitación no tiene por qué ser exacta. Existe un gradiente de profundidad debido a la transición desde la orilla hasta las aguas más profunda.



Figura 4.1.1. Ejemplo de uno de los mesocosmos construidos con las dos zonas señaladas.
Fuente: Propia.

Se construyeron un total de cuatro mesocosmos para distintos niveles de producto contaminante añadido dentro del campus de la Universidad de Jaén (Fig. 4.2.2). Las cantidades de producto añadido se comentan en la [Tabla 4.3.1](#).



Figura 4.1.2. Fotografía de los cuatro mesocosmos ubicados en la Universidad de Jaén. Fuente: Propia.

4.2. Materiales de los mesocosmos.

Como materiales para la construcción de los mesocosmos se utilizaron los sedimentos y aguas de la Laguna de Brujuelo. Los sedimentos provienen de rocas de distinta naturaleza como son evaporitas, margas, areniscas, dolomías, calizas, arcillas, etc. que se encuentran alrededor del humedal. Se tratan de materiales de distintas edades, del Mioceno y del Triásico. Las aguas de la laguna son hipersalinas y ricas en materia orgánica (MO) ([Tarazona Díaz, 2019](#)).

Las Lagunas de Brujuelo y Cirueña se tratan de humedales de tipo continental interior salino, pertenecientes al grupo de lagos, lagunas, charcas, esteros y pantanos (naturales); salinas, salobres, alcalinas o dulces; permanentes, estacionales o intermitentes. Su definición genético-funcional es de humedal kárstico de las campiñas y vegas del Guadalquivir, de modelado kárstico y

aluvial, con carácter temporal y alimentación mixta. El humedal se encuadra en una zona de clima Mediterráneo continental, caracterizado por presentar temperaturas medias anuales elevadas, con veranos muy cálidos e inviernos frescos con heladas ocasionales. El humedal posee un bioclima Pluviestacional Oceánico, presentando termotipo mesomediterráneo, con ombrotipo seco (CSMAEA, 2007).

Este complejo lagunar de tipo endorreico se localiza en la Depresión del Guadalquivir donde, mayoritariamente, se encuentran materiales pertenecientes al Complejo Olistostrómico formado durante el Mioceno. De hecho, el origen de esta zona deprimida hay que buscarlo en los procesos de disolución de las evaporitas existentes en los materiales olistostrómicos infrayacentes. En el entorno de las lagunas afloran arcillas con evaporitas triásicas. Además, los yesos y halitas son particularmente abundantes en algunos sectores del área. En la formación olistostrómica se encuentran, además, afloramientos de dolomías triásicas. Discordantes sobre los materiales olistostrómicos hay margas blancas de edad Mioceno que afloran en la parte meridional del área (CSMAEA, 2007).

Se trata de un humedal cuyos aportes hídricos proceden fundamentalmente tanto de la precipitación directa y escorrentía superficial, como de los aportes subterráneos del acuífero subyacente, a lo que se suman los excedentes de riego procedentes de los cultivos de olivar en regadío que ocupan su cuenca. La laguna de Brujuelo constituye un humedal de carácter hipersalino y de aguas semipermanentes. Como otras lagunas de la zona, ha estado expuesta a la roturación de su vaso lacustre y a la sobreexplotación de su acuífero. A 100 metros de ésta se encuentra la laguna de Cirueña, que rebosa el excedente de sus aguas a la anterior a través de un arroyo. Con aguas oligosalinas, se encuentra actualmente colmatada y con un canal de drenaje que restringe el almacenamiento de agua en años lluviosos (CSMAEA, 2007).

4.3. Producto agroquímico añadido.

El producto agroquímico que se añadió es el CUPRA® de la empresa Lainco S.A. (Fig. 4.3.2) y se trata de un fungicida de acción preventiva con poder bacteriostático y que impide el desarrollo de algas. Es un líquido en forma de suspensión concentrada con una composición de oxiclورو de cobre 52% p/v (expresado en Cu). Se trata de una dispersión heterogénea (suspensión) concentrada de nanopartículas de composición $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Algunas de sus características físico-químicas son:

Aspecto	Líquido viscoso azul oscuro
pH (1% en agua)	6 – 7,5
Densidad (a 20°C)	1,65-175 g/ml
Solubilidad	Dispersable en agua

Figura 4.3.1. Propiedades físico-químicas del fungicida CUPRA®. Fuente: Lainco S.A. (2023).



Figura 4.3.2. Envase del fungicida CUPRA® utilizado. Fuente: Propia.

A cada mesocosmos se le añadió un volumen distinto del producto agroquímico de manera que el mesocosmos número 4 se libraría de contaminación mientras que el mesocosmos número 1 sería el más contaminado. Se aplica un volumen creciente desde el mesocosmos 4 hacia el 1 (Tabla 4.3.1).

Tabla 4.3.1. Cantidad de CUPRA® añadido a cada mesocosmos. Fuente: Propia.

Mesocosmos	Volumen CUPRA® añadido (L)
1	0,75
2	0,50
3	0,25
4	0,00

El oxiclорuro de cobre, trihidróxido cloruro de dicobre o trihidróxido cloruro de cobre (II) es un compuesto químico con fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Se puede tratar como un cloruro de cobre (II) hidratado. Es un sólido cristalino verde prácticamente insoluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos. El $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en la naturaleza se encuentra como mineral en cuatro estructuras polimórficas distintas: Atacamita (ortorrómbica), paratacamita (rombohédrica), clinoatacamita y botallackita (monoclínicas) (Anthony, Bideaux, Bladh y Nichols, 2003).

La estructura electrónica de los compuestos de Cu(II) con configuración electrónica $3d^9$ pueden ser descritos convenientemente en términos de la teoría del campo cristalino (TCC). De acuerdo con esta teoría, los números de coordinación más habituales para el Cu(II) son 4, 5 y 6. En concreto, el compuesto $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ presenta una coordinación “4+1+1” donde hay dos átomos de Cu diferentes. En la atacamita, el polimorfo más abundante, existen dos posibles coordinaciones para cada Cu, donde uno de ellos está unido a 4 O a 2,00 Å, 1 O a 2,36 Å y 1 Cl a 2,75 Å; y el otro está unido a 4 O a 2,00 Å y 2 Cl a 2,76 Å (Fig. 4.3.3). Las estructuras octaédricas del Cu(II) presentan característicamente distorsión por efecto Jahn-Teller (Richardson, 1997).

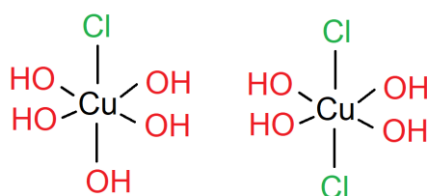
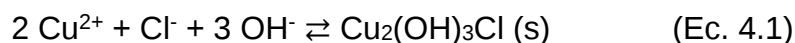
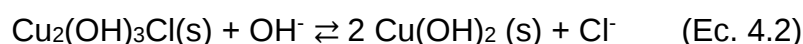


Figura 4.3.3. Coordinaciones del Cu en la atacamita. Fuente: Propia.

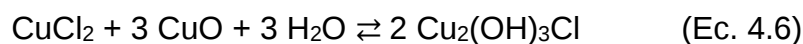
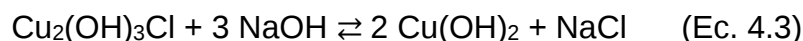
La principal reacción de formación de nanopartículas de trihidróxido cloruro de dicobre es un equilibrio controlado principalmente por la concentración de Cu^{2+} y por el pH (Ec. 4.1).



El efecto del pH es tal que, a valores de pH mayores de 7,5 aproximadamente, el $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ es inestable y se convierte a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Ec. 4.2).



Además, existen bastantes reacciones competitivas entre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, algunas de las cuales son mostradas a continuación (Ecs. 4.3 a 4.6) (Khorshid y Doroodmand, 2022):



4.4. Muestreo de los mesocosmos.

Cada uno de los mesocosmos se muestrearon a tres profundidades distintas y se etiquetaron conforme está descrito en la Tabla 4.4.1. Primero se hizo una medida de parámetros físico-químicos el día 20/05/2022 para los sedimentos y las aguas. Al año siguiente se hicieron medidas de los parámetros físico-químicos *in situ* para las aguas a distintas profundidades (Tabla 4.4.1.) el día 17/02/2023 y para los sedimentos se tomaron muestras a distintas profundidades (Tabla 4.4.1.) entre los días 13/03/2023 y 14/03/2023 y se midieron sus parámetros físico-químicos. Posteriormente, estas muestras tomadas a distintas profundidades de los sedimentos se llevaron para su preparación y análisis instrumental. Debido a la poca profundidad de los sedimentos, las muestras fueron tomadas con bolsas y no con testigos.

Tabla 4.4.1. Etiquetado de las muestras de mesocosmos. Fuente: Propia.

MESOCOSMOS	Orilla	Zona somera	Zona profunda
Más contaminado	MS 1.1	MS 1.2	MS 1.3
Contaminado	MS 2.1	MS 2.2	MS 2.3
Menos contaminado	MS 3.1	MS 3.2	MS 3.3
No contaminado	MS 4.1	MS 4.2	MS 4.3

Las muestras tomadas de la orilla se utilizan como material de referencia ya que no se encuentran contaminadas ni se le ha añadido contaminante. En especial, la muestra de orilla del mesocosmos no contaminado (MS 4.1.) es de especial interés para la comparación de resultados.

5. MÉTODOS.

Se realizó la medida de parámetros físico-químicos tanto de las aguas como de los sedimentos de los mesocosmos. Las muestras de mesocosmos han sido estudiadas mediante dos técnicas analíticas instrumentales: espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se hizo un análisis químico de laboratorio tanto para aguas como para sedimentos.

5.1. Parámetros físico-químicos.

Durante el primer muestreo de los sedimentos se midieron la conductividad y el pH para los sedimentos de la orilla; y LDO (oxígeno disuelto luminiscente), pH, conductividad y temperatura para los sedimentos de la zona profunda. En los dos siguientes muestreos se repitió la medida para los parámetros de la zona profunda. Al año siguiente se midieron los parámetros físico-químicos para las distintas muestras de los mesocosmos. Se tomaron medidas de temperatura, LDO, pH, conductividad, potencial de óxido-reducción (ORP) y alcalinidad para las aguas; y de temperatura, pH y salinidad para los sedimentos. La medida de parámetros físico-químicos *in situ* para las aguas se llevó a cabo utilizando un medidor portátil Hach® de la serie HQ. La medida de parámetros físico-químicos para las muestras de sedimentos se llevó a cabo en el laboratorio.

5.2. Difracción de Rayos X (XRD).

Se ha utilizado la difracción de rayos X para la caracterización mineralógica de las muestras. Esta técnica es utilizada en el estudio de materiales cristalinos ya que cuando se irradia la muestra con rayos X, esta radiación interactúa con la muestra dispersándose en todas direcciones y difractándose solo en unas direcciones determinadas según la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Siendo n un número natural, λ la longitud de onda de los rayos X (en nm), d la distancia entre planos en el cristal (en nm) y Θ el ángulo de difracción de la radiación. Así, se puede correlacionar la intensidad de los rayos X difractados con el ángulo de difracción entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, de donde se puede obtener la lista de espaciados entre los diferentes planos de la red cristalina. Estos espaciados se comparan con una base de datos para así determinar los minerales que posee la muestra (Abad y Velilla, 2018).

El tratamiento de muestra (molido y montaje en el portamuestras) fue hecho por personal autorizado y especializado en la técnica. Se hizo la preparación de muestra de agregados orientados totales (AOT) con el fin de conocer los materiales de las arcillas que componen los sedimentos. El equipo de XRD utilizado se encuentra en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén (Fig. 5.2.1). Las especificaciones técnicas de este equipo se pueden consultar en la página web de referencia de dicha figura.



Figura 5.2.1. Equipo de difracción de rayos X de la Universidad de Jaén. Fuente: <https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/dx03-difractometro-de-rayos-x-polvo-2>

El programa utilizado para el análisis de los difractogramas de rayos X obtenidos fue Profex XRD versión 5.2.8. Se trata de un programa de código abierto utilizado para identificación de fases, cuantificación de fases y refinamiento de estructuras, además de contar con gran cantidad de funciones útiles ([Döbelin y Kleeberg, 2015](#)).

5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Esta técnica instrumental permite, además de la identificación mineral, la caracterización textural a escala micrométrica y la asociación y deducción de aspectos genéticos de la muestra. Esta técnica se basa en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre un área de la muestra. Los electrones del haz son previamente acelerados por campos eléctricos y adquieren una alta energía (5-30 KeV). Al impactar el haz en la superficie de la muestra, se generan principalmente electrones retrodispersados (e_1) y electrones secundarios (e_2), dicha energía es recogida por detectores internos que la transforman en imágenes y datos. El detector de electrones retrodispersados permite obtener imágenes (BSE) a escala micrométrica en grises. El detector de electrones secundarios proporciona la topografía de la superficie. El detector de energía dispersiva (EDS), detecta los rayos X generados y permite obtener análisis de la composición química de las muestras ([Abad y Velilla, 2018](#)).

Al igual que para XRD, el tratamiento de muestra (metalización) fue hecho por personal autorizado y especializado en la técnica. El equipo de SEM utilizado se encuentra en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica (CICT) de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Jaén (Fig. 5.3.1). Las especificaciones técnicas de este equipo se pueden consultar en la página web de referencia de dicha figura.



Figura 5.3.1. Microscopio electrónico de Barrido de la Universidad de Jaén (izquierda). Fuente: <https://www.ujaen.es/servicios/scail/recursos/me03-microscopio-electronico-de-barrido-2>. Vista frontal del SEM (derecha). Fuente: Propia.

5.4. Análisis químicos.

Las muestras de sedimentos se enviaron a los laboratorios de la compañía canadiense ACTLABS, reconocidos alrededor del mundo como líderes en pruebas analíticas y servicios de desarrollo en los mercados de agricultura, ciencias biológicas, minerales, medio ambiente, ciencia forense y pruebas de materiales. Se le solicitó el análisis de las muestras de mesocosmos a través de métodos de análisis químico de muestras total y del contenido en carbono orgánico (Tabla 5.4.1.).

Tabla 5.4.1. Lista de técnicas analíticas utilizadas por ACTLABS. Fuente: <https://actlabs.com/wp-content/uploads/2023/03/Actlabs-Schedule-of-Services-EURO-2023.pdf>

Técnica	Especies analizadas
FUS-ICP	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Ba, Be, Bi, Cs, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Nb, Sr, V, Y, Zr
GRAV	LOI (pérdida por ignición)
INAA	Au, As, Br, Co, Cr, Hg, Ir, Sb, Sc, Se, W
MULT INAA/ TD-ICP	Ag, Zn
TD-ICP	Cd, Cu , Ni, Pb, S
FUS-MS	Rb, Sn, Ta, Th, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tl, Tm, Yb, Lu
PPXRF	Ga, Pb, Sn, Nb, Rb

IR	C (orgánico)
CS	C (total)

El elemento de interés en este trabajo (Cu) fue analizado utilizando Plasma Acoplado por Inducción con Digestión Total de la muestra (TD-ICP, Total Digestion-Inductively Coupled Plasma).

Un análisis químico de las aguas de los mesocosmos antes y después del experimento fue llevado a cabo utilizando cromatografía de intercambio iónico (IEC) para especies mayoritarios y Plasma Acoplado por Inducción con Espectrometría de Masas (ICP-MS) para especies minoritarias (Cifuentes, Jiménez Espinosa, Quevedo y Jiménez Millán, 2021). Este análisis se hizo en la Universidad de Jaén utilizando el ICP-MS del CICT/SCAI y los laboratorios de investigación (Tabla 5.4.2.).

Tabla 5.4.2. Lista de técnicas y especies analizadas en las aguas. Fuente: Propia.

Técnica	Especies analizadas
IEC	Br ⁻ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , F ⁻ , HCO ₃ ⁻ , K ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
ICP-MS	Al, Cu, Fe, Mn, Si, Zn

6. RESULTADOS.

6.1. Parámetros físico-químicos.

En la [Tabla 6.1.1](#) se muestran los parámetros físico-químicos de los sedimentos sin contaminar, de manera que se miden el pH y la conductividad eléctrica en mS/cm para cada mesocosmos. Estos presentan un pH promedio de 7,98 y una CE promedio de 1,52 mS/cm. Como es lógico, todos los mesocosmos sin contaminar presentan características similares, debido a que fueron contruidos de las misma manera y con los mismos materiales.

Tabla 6.1.1. Parámetros físico-químicos de los sedimentos sin contaminar (20/05/2022). Fuente: Propia.

Mesocosmos	pH	CE (mS/cm)
1	7,86	1,40
2	7,88	1,69
3	8,06	1,53
4	8,13	1,47

En la [Tabla 6.1.2](#) se muestran los parámetros físico-químicos de los sedimentos contaminados para cada muestra de mesocosmos. La tendencia que siguen todos los mesocosmos es tal que, al aumentar su profundidad, aumenta su salinidad y disminuye su pH. En promedio, los mesocosmos presentan una tendencia similar para el pH y la salinidad, siendo los valores más altos los del MS 2 y los más bajos los del MS 4.

Tabla 6.1.2. Parámetros físico-químicos de los sedimentos contaminados (13/03/2023 y 14/03/2024). Fuente: Propia.

Nombre	T (°C)	pH	Salinidad (g/L NaCl)
MS 1.1	13,2	8,11	0,71
MS 1.2	13,8	7,91	1,66
MS 1.3	13,2	7,88	1,66
MS 2.1	12,4	8,36	0,93
MS 2.2	16,1	7,92	1,61
MS 2.3	15,8	7,90	1,81

MS 3.1	9,90	8,13	0,32
MS 3.2	14,6	7,92	1,69
MS 3.3	13,7	7,76	2,09
MS 4.1	13,0	8,29	0,64
MS 4.2	16,6	7,82	1,55
MS 4.3	17,8	7,50	1,77

En la [Tabla 6.1.3](#) se muestran los parámetros físico-químicos de las aguas sin contaminar, de manera que se miden LDO en mg/L, pH, conductividad eléctrica en mS/cm y temperatura en °C en la zona profunda de cada mesocosmos. Estas presentan las siguientes características promedio: LDO de 6,04 mg/L, pH de 8,14, CE de 21,17 mS/cm y temperatura de 20,3°C. Como es lógico, todos los mesocosmos sin contaminar presentan características similares.

Tabla 6.1.3. Parámetros físico-químicos de las aguas sin contaminar (20/05/2022). Fuente: Propia.

Mesocosmos	LDO (mg/L)	pH	CE (mS/cm)	T (°C)
1	5,67	7,98	16,27	21,5
2	5,80	8,12	28,00	19,5
3	5,99	8,13	24,40	19,8
4	6,68	8,31	16,01	20,4

En la [Tabla 6.1.4](#) se muestran los parámetros físico-químicos de las aguas contaminadas para cada muestra de mesocosmos. Se observa que, para los MS 1 y 2, al aumentar el volumen de contaminante añadido disminuye el pH, aumenta el ORP y aumenta la alcalinidad. Los niveles de LDO crecen al aportar el contaminante a las aguas y realizarse el experimento. La alcalinidad del MS 4.3 es extrañamente pequeña. Por lo general se presentan aguas alcalinas (pH > 8,3) y salinas (CE > 6,3 mS/cm).

Tabla 6.1.4. Parámetros físico-químicos de las aguas contaminadas (17/02/2023). Fuente: Propia.

Nombre	T (°C)	LDO (mg/L)	pH	CE (mS/cm)	ORP (mV)	Alcalinidad (mg/L)
M1.1	11,7	12,31	9,01	6,37	175,7	34,83
M1.2	12,0	9,15	8,63	7,25	154,0	38,43
M1.3	11,4	11,36	8,83	7,02	154,0	50,44
M2.1	12,3	12,99	8,90	7,94	185,0	36,03
M2.2	12,9	10,95	8,70	9,27	168,5	51,64
M2.3	14,5	6,79	8,36	12,56	146,6	98,48
M3.1	13,5	15,51	9,31	7,57	122,0	14,41
M3.2	13,5	24,67	9,33	9,74	125,0	37,23
M3.3	13,6	20,65	9,50	7,88	119,6	22,82
M4.1	14,0	13,48	9,32	6,54	116,4	12,01
M4.2	15,3	14,48	9,29	6,97	124,0	18,02
M4.3	14,7	13,07	9,36	6,71	106,6	3,60

6.2. Difracción de Rayos X (XRD).

Los minerales detectados con el programa Profex, con sus espaciados basales calculados en Å, son calcita (3,04 Å), dolomita (2,88 Å), cuarzo (3,34 Å), moscovita (9,90 Å), clorita (14,30 Å), caolinita (7,17 Å) y yeso (7,60 Å) (Tarazona Díaz, 2019). En todos los difractogramas se ha detectado la moscovita en vez de la illita ya que se tratan de minerales estructuralmente similares, diferenciándose en que la illita es deficiente en K (Bergaya, Theng y Lagaly, 2006). Al trabajar con una preparación de muestra diferente a la de los datos de las muestras de la base de datos que utiliza el programa, la moscovita se adapta mejor a los difractogramas que la illita. La preparación de muestras que se hizo fue de agregado orientado total y el programa utiliza datos de polvo desorientado.

Las discrepancias entre la intensidad de las líneas de los minerales encontrados y los picos de los difractogramas se deben también a esa diferencia entre la preparación de muestra y la base de datos del programa utilizado. Sin embargo, este hecho no afecta al análisis cualitativo para la identificación de minerales presentes en las arcillas (aunque sí afectaría si se hiciera un análisis cuantitativo).

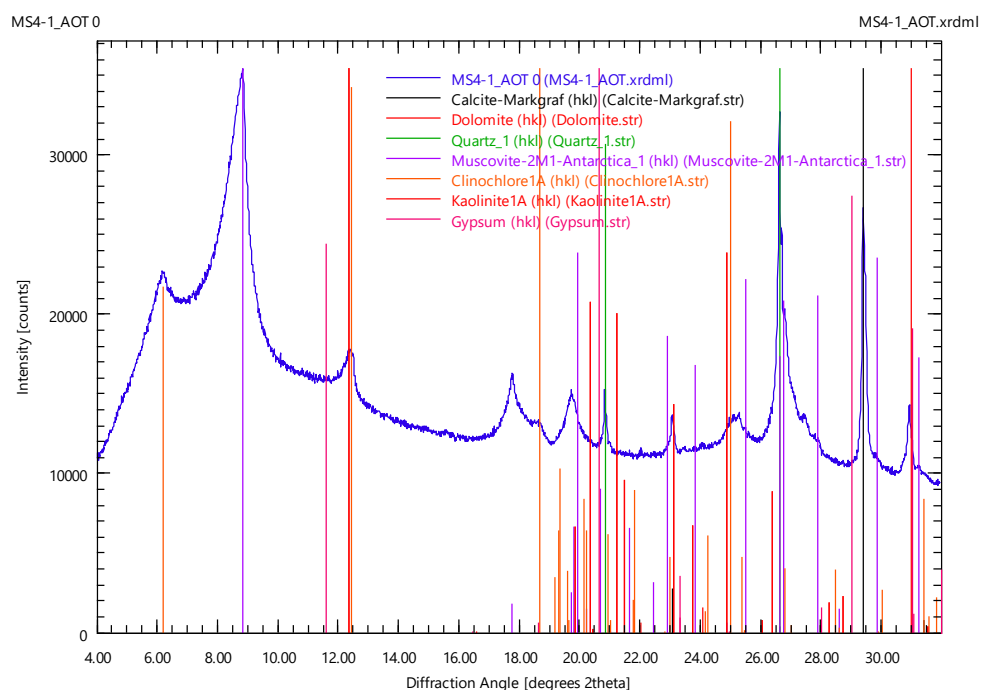


Figura 6.2.1. Ejemplo: Difractograma de la muestra de mesocosmos 4.1. Fuente: Propia.

No se han detectado cambios significativos entre los difractogramas de las muestras de mesocosmos debido a que todos los mesocosmos utilizan los mismos materiales y por ello presentan los mismos minerales. Los 12 difractogramas están expuestos en el capítulo 10. ANEXO. La técnica de XRD no es sensible a la adición del Cu y formación de sus minerales debido a que se encuentran en pequeña proporción comparado con los minerales mayoritarios de las arcillas.

6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Con la técnica de SEM se han observado tres tipo de acumulaciones de Cu distintas: Deposición de partículas de CUPRA® (Fig. 6.3A y 6.3B), acumulación de Cu en la MO (Fig. 6.3D) y crecimiento de cristales de sulfuro de cobre (Fig. 6.3F a 6.3J).

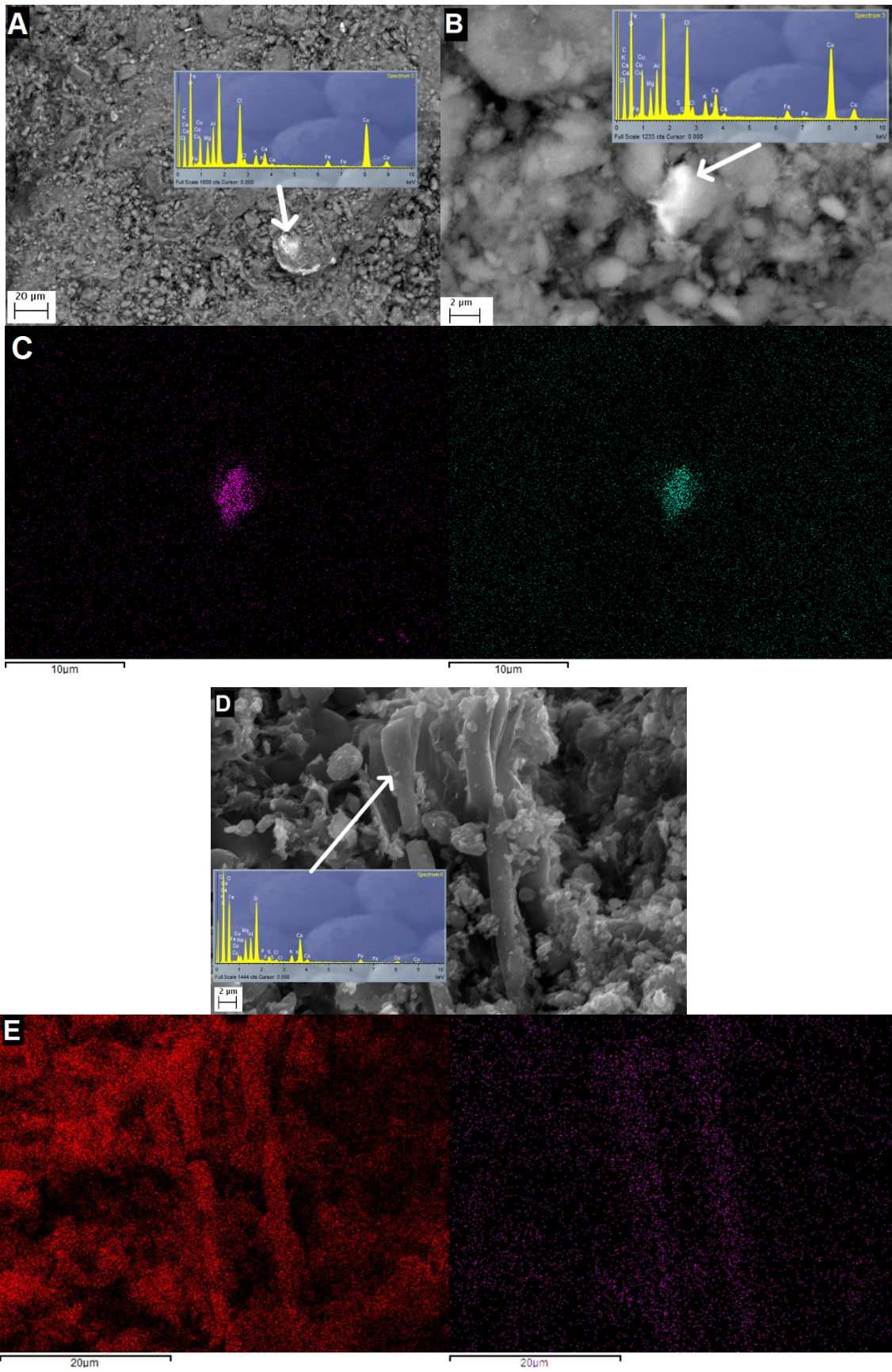
En el mesocosmos 2.2 se encontraron depósitos del producto agroquímico añadido con un tamaño de entre 2 y 10 μm corroborados por los espectros de

espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), de manera que el Cu presenta sus líneas de emisión características a aproximadamente 0,9, 8,0 (K α) y 8,9 keV; el Cl las presenta a 2,6 (K α) y 2,8 keV; y el O a 0,5 keV, indicativo de que se trata del producto CUPRA® (Fig. 6.3A y 6.3B). Se observa también cómo tanto el Cu como el Cl se acumulan en el mismo lugar y con la misma forma (Fig. 6.3C).

De la misma manera se comprobó la acumulación del Cu en las zonas donde existe MO. En la Figura 6.3D se puede ver cómo se encuentra el Cu en la misma zona donde se encuentra lo que parece ser materia vegetal, debido a su morfología y a su alto contenido en C. Esta acumulación se confirma con las imágenes de emisión de EDS ya que coinciden la imagen de Cu y C (Fig. 6.3E). También hay presencia de Cl. El pico de O puede estar asociado a la mezcla con silicatos porque el pico de Si es alto.

Notoriamente aparecen abundantes crecimientos de cristales de sulfuro de cobre con morfología tipo “rosa del desierto” (cristales lenticulares cruzados) (Fig. 6.3F y 6.3G). La composición de sulfuro de cobre se corrobora con los espectros de EDS de igual manera que se hizo con el trihidróxido cloruro de dicobre. En este caso, el S presenta su línea de emisión característica a aproximadamente 2,3 keV (K α). Cu presenta su línea a 0,9 keV (K β) muy acentuada. En la Figura 6.3H se puede observar cómo los cristales crecen dentro de las grietas del relieve de la muestra. En la Figura 6.3I se muestran distintas etapas en el crecimiento de los cristales de sulfuro de cobre y en la Figura 6.3J se observa una formación de cristales totalmente desarrollados con la morfología característica.

Por último, se ha encontrado materia con morfologías finas, alargadas y ramificadas, tipo hebras, típicas de actividad de microorganismos. Se puede presuponer que es una posible evidencia de la misma (Fig. 6.3K). Otras formaciones encontradas en todas las muestras comúnmente son costras superficiales de halita y yeso, granos de barita, óxidos de hierro y diatomeas.



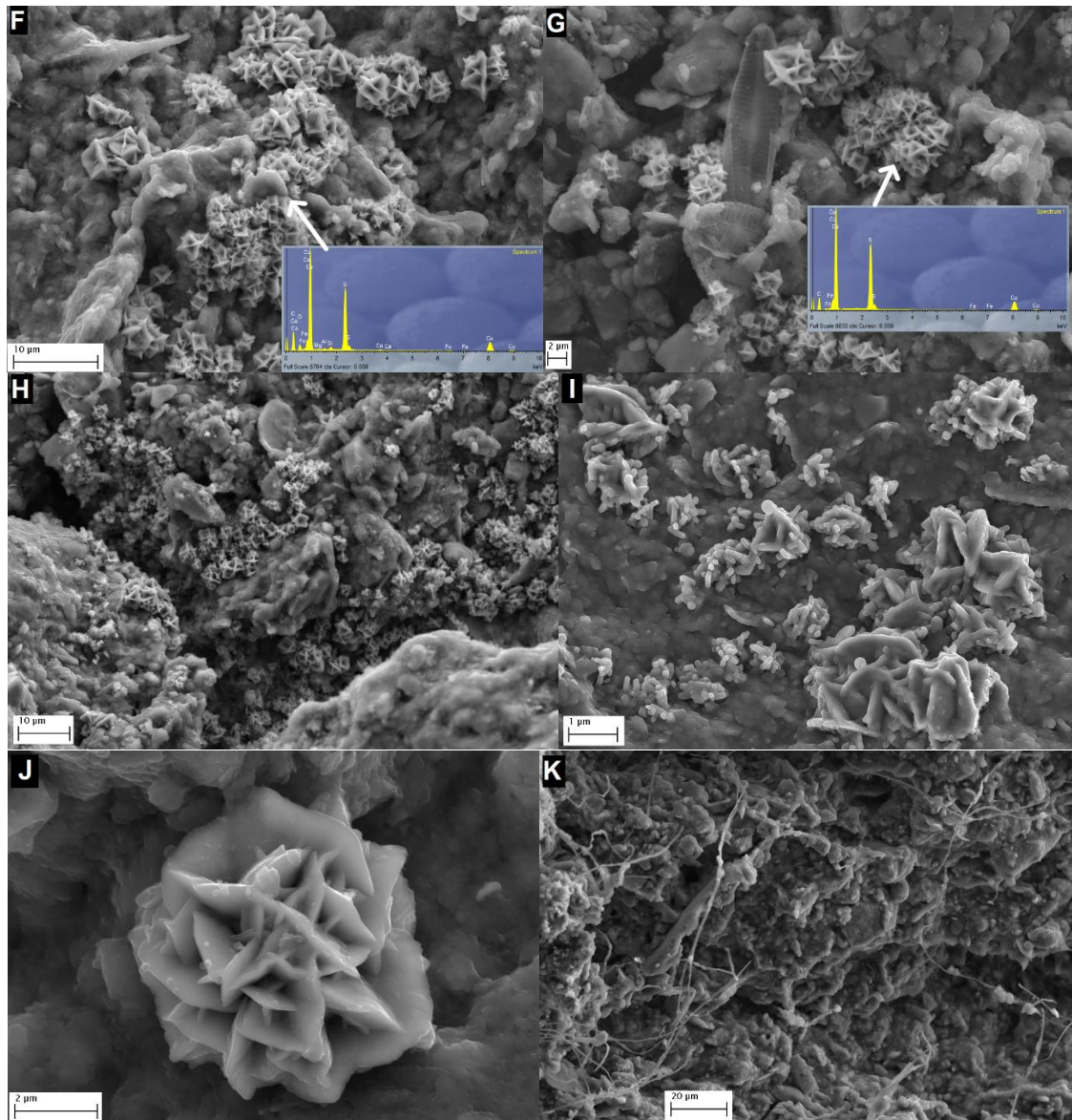


Figura 6.3. A) y B) Imágenes de AsB del MS 2.2 mostrando depósitos de CUPRA®. C) Espectros de EDS con emisión $K\alpha$ para Cu (izquierda) y Cl (derecha) de la imagen B del MS 2.2. D) Imagen de EsB *in lens* del MS 2.2 mostrando absorción de Cu por la MO. E) Espectros de EDS con emisión $K\alpha$ para C (izquierda) y Cu (derecha) de la imagen D del MS 2.2. F) y G) Imagen de SE2 del MS 3.3 mostrando crecimiento de cristales de sulfuro de cobre. H) Imagen de SE2 del MS 3.3 mostrando el crecimiento de cristales de sulfuro de cobre a través de grietas. I) Imagen de SE2 del MS 3.3 mostrando distintas etapas del crecimiento de los cristales. J) Imagen de SE2 del MS 3.3 mostrando la morfología tipo rosa del desierto de uno de los crecimientos. K) Imagen de SE2 del MS 3.3 mostrando morfologías de hebras, producto de posible actividad de microorganismos. Fuente: Propia.

6.4. Análisis químicos.

No todas las especies que aparecen en la [Tabla 5.4.1](#) están representadas en la [Tabla 6.4.1](#), pues resultaría en una tabla demasiado extensa, por lo que se representan solo las especies de interés para este trabajo. La tabla completa con el análisis del resto de las especies se encuentra en el capítulo [10. ANEXO](#).

Tabla 6.4.1. Concentración de Cu ($L_D = 1$ mg/L) y % de C orgánico ($L_D = 0,02\%$) en cada muestra de sedimentos de mesocosmos según el análisis químico. Fuente: Propia.

Nombre	[Cu] (mg/L)	% C Orgánico
MS 1.1	57	1,09
MS 1.2	442	0,94
MS 1.3	135	0,39
MS 2.1	51	0,95
MS 2.2	398	0,89
MS 2.3	161	0,49
MS 3.1	52	0,57
MS 3.2	80	0,46
MS 3.3	115	0,57
MS 4.1	54	0,83
MS 4.2	50	0,61
MS 4.3	47	0,76

Los datos geoquímicos del MS 4.1 muestran la [Cu] y % de C orgánico normales del mesocosmos sin contaminación añadida. Tomándolos como referencia, se puede observar el enriquecimiento en Cu de la parte más profunda de los mesocosmos con respecto a la parte somera, cuya concentración es prácticamente igual que la del material sin contaminar. La [Cu] varía entre 47-442 mg/L, siendo el MS 1.2 el más contaminado, seguidos del 2.2, 2.3, 1.3 y 3.3. Tanto para el MS1 como para el MS2 existe una prominente contaminación en la zona intermedia del mesocosmos, bajando el nivel de contaminación hacia la parte más profunda. En el caso del MS3, este sigue una tendencia creciente desde la parte somera hacia la profunda. En total, MS1 y MS2 presentan una

[Cu] mayor que MS3 y MS4, lo que es lógico, pues se añadieron concentraciones crecientes de producto agroquímico.

Analizando los % de C orgánico, los MS1 y MS2 muestran una disminución hacia la parte más profunda, siendo estos los que mayor diferencia presentan entre su parte más somera y profunda. Por otro lado, los MS3 y MS4 tienen un menor % de C orgánico en la parte intermedia y luego aumenta hacia la parte más profunda. En total, MS1 y MS2 presentan un % de C orgánico mayor que MS3 y MS4.

En resumen, los MS1 y MS2, que son los más contaminados, presentan tendencias similares tanto para la [Cu] como para el % de C orgánico, y los MS3 y MS4 presentan una tendencia similar para el % de C orgánico, pero no para la [Cu]. Esto se puede deber simplemente a la adición extra de Cu que sufre el MS3, la cual no tiene el MS4. Esta tendencia similar puede explicar por qué el aumento de la [Cu] con la profundidad para el MS3 es diferente y menor que para los MS1 y MS2.

En la [Tabla 6.4.2](#) están expuestas las especies analizadas para las aguas, de manera que se puede observar su variación entre el muestreo del año 2022 (sin contaminar) y del años 2023 (contaminado) para cada uno de los mesocosmos. Se han eliminado de la tabla algunas especies de poco interés para este trabajo. La tabla completa con el análisis del resto de las especies se encuentra en el capítulo [10. ANEXO](#).

Tabla 6.4.2. Análisis químico de las aguas sin contaminar (20/05/2022) y contaminadas (17/02/2023). Fuente: Propia.

Fecha	Especie	MS4	MS3	MS2	MS1
20/05/2022	Ca ²⁺ (mg/L)	410,38	550,02	500,21	468,12
17/02/2023		535,22	447,31	514,93	588,52
20/05/2022	Cl ⁻ (mg/L)	2009,01	1875,21	1952,11	2100,03
17/02/2023		2088,75	2189,82	2310,03	2006,47
20/05/2022	Mg ²⁺ (mg/L)	200,89	254,01	237,54	223,11
17/02/2023		254,16	218,97	245,42	271,79
20/05/2022	Na ⁺ (mg/L)	1254,32	1203,77	1222,33	1300,01
17/02/2023		1307,89	1367,21	1430,01	1288,03
20/05/2022	NO ₃ ⁻ (mg/L)	12,36	19,57	15,33	11,25
17/02/2023		16,4	13,47	12,37	20,93
20/05/2022	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1357,01	1878,98	1681,93	1498,23
17/02/2023		1799,66	1479,14	1648,05	2010,5

Se puede decir que las aguas de los mesocosmos son alcalinas ([Na⁺] > 1200 mg/l, [Mg²⁺] > 200 mg/l, [Ca²⁺] > 400 mg/l) y salinas ([Na⁺] > 1200 mg/l, [Cl⁻] > 1800 mg/l); además de ricas en sulfatos ([SO₄²⁻] > 1300 mg/l). Recordando los parámetros físico-químicos, para las aguas sin contaminar eran de pH promedio de 8,14 y CE promedio de 21,17 mS/cm; y para las aguas contaminadas era de pH > 8,3 y CE > 6,3 mS/cm. Con el paso del tiempo ha aumentado el pH (es decir, la alcalinidad) pero se ha reducido bastante la conductividad (es decir, la salinidad). En cuanto a la [SO₄²⁻] y la [NO₃⁻], ambas disminuyen para los MS 2 y 3, mientras que aumentan para los MS 1 y 4.

7. DISCUSIÓN.

Mediante la interpretación de los parámetros físico-químicos y los datos de los análisis químicos tanto para aguas como para sedimentos de los materiales utilizados en este experimento, se deduce que, tanto las aguas como los sedimentos provenientes de la Laguna de Brujuelo, tienen un carácter salino y alcalino, afirmación que se encuentra acorde con la definición tipológica y genético-funcional en ficha del Inventario Andaluz de Humedales (IHA: IHA616005).

Utilizando los resultados de XRD se identifica la composición mineralógica de los sedimentos, la cual se caracteriza por tener un alto contenido de silicatos. La illita, la caolinita y la clorita son los principales minerales arcillosos de los sedimentos (Bergaya, Theng y Lagaly, 2006). Se incluyen granos de cuarzo, feldespatos, fragmentos de MO, agregados de carbonatos (calcita y dolomita) y yeso. En los resultados de SEM también se detectaron costras superficiales de halita y yeso, granos de barita, óxidos de hierro y diatomeas. Estos resultados concuerdan con la caracterización geológica según el IHA: IHA616005 de la Laguna de Brujuelo, la cual indica que la litología es de margas yesíferas, areniscas y calizas; y que los yesos y halitas son particularmente abundantes en algunos sectores del área.

Los resultados obtenidos mediante SEM dan lugar a discutir tres posibles destinos para el Cu en los experimentos de mesocosmos. En primer lugar, las deposiciones de CUPRA®. Uno de los motivos por los que el Cu no se incorpora a las arcillas y hay tan poca precipitación de sales inorgánicas de Cu puede ser debido a que un porcentaje del producto añadido simplemente se deposite por gravedad en el sedimento, sobre la costra de yeso y halita, impidiendo que llegue a interactuar con las arcillas. Además, existen reacciones competitivas entre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que dan lugar equilibrios por los que estas dos especies se mantienen dinámicamente estables dependiendo de las condiciones del

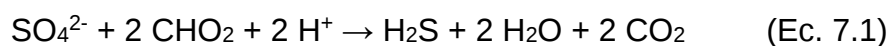
entorno (Ecs. 4.3 a 4.6) (Khorshid y Doroodmand, 2022). Que se hayan encontrado escasos depósitos de este estilo puede ocurrir por que la gran mayoría de Cu se haya movilizado de otras maneras y haya acabado en otro de los posibles destinos. Además, los estudios indican que los microorganismos en el sedimento tienen una mayor capacidad de absorción de metales que otras partículas como minerales arcillosos (Avellan et al., 2020), lo que tendrá importancia más adelante en la discusión.

En segundo lugar, el Cu presenta un fraccionamiento preferente por las fases orgánicas respecto a las fases inorgánicas. Uno de los mecanismos de especiación del Cu lo llevan a cabo los macrófitos de manera natural, donde el Cu puede ser absorbido y almacenado en proteínas (Avellan et al., 2020). La razón por la que el Cu es absorbido por los tejidos de las plantas es porque se trata de un elemento esencial para las mismas, por lo que, en presencia de Cu en el entorno, estas tienden a incorporarlo (Avellan et al., 2020). El Cu^{2+} (Ec. 7.1) puede ser fácilmente asimilado por las plantas a través de sus raíces principalmente, vinculando la aparición de Cu y C orgánico (Fig. 6.3.E) (Hötzer et al., 2011). Esta relación entre Cu y C orgánico también se expresa conforme a los resultados del análisis químico de los sedimentos (Tabla 6.4.1).

En tercer lugar, el crecimiento de cristales de sulfuro de cobre. La formación, transformación y preservación de estos minerales con morfologías específicas en sedimentos de humedales salinos puede producirse como consecuencia de la interacción entre fluidos intersticiales sobresaturados en algunos iones, procesos asociados a la descomposición de MO y la actividad de microorganismos que generan condiciones reductoras en los sedimentos (Tarazona Díaz, 2019).

El proceso de neoformación de sulfuro de cobre se daría de tal manera que primero ocurriría una reducción del SO_4^{2-} generándose sulfuro de hidrógeno (H_2S) (Ec. 7.1). Luego, este sulfuro de hidrógeno puede ser reoxidado

químicamente por O_2 , NO_3^- , óxidos de hierro y manganeso, o biológicamente produciendo de nuevo SO_4^{2-} o especies intermedias de S como azufre elemental, polisulfuros, sulfito, tiosulfato y politionatos, que con la suficiente cantidad de Cu^{2+} en el medio, evolucionarían para formar CuS (Tarazona Díaz, 2019) (Ec. 7.2) . El Cu^{2+} reacciona con H_2S en forma de $Cu(OH)_2$ debido a que los valores de pH de las aguas son suficientemente mayores que 7,5, ocasionando la transformación de $Cu_2(OH)_3Cl$ en $Cu(OH)_2$, forma estable a pH alcalino (Ec. 4.2). No se contempla la reducción de Cu^{2+} (estado de oxidación presente en CUPRA®) a Cu^+ ya que no hay evidencias de compuestos en el sedimento con Cu(I), pero tampoco se puede descartar la posibilidad de que, por algún otro mecanismo, el Cu(II) se hubiera reducido. Esta posibilidad se podría investigar a modo de extensión para el presente trabajo.



Las reacciones de reducción del SO_4^{2-} están asociadas a la acumulación de MO y a la posible acción de los microorganismos. La reducción de sulfatos a compuestos de sulfuro puede estar influenciada por la disponibilidad de MO y la concentración de nitratos (Yuan, Mosley, Fitzpatrick y Marschner, 2015). La adición de MO puede estimular la reducción de sulfatos e incrementar el pH del medio a partir de un umbral (2% v/v de MO). Un factor contribuyente a este umbral es la presencia de compuestos con electrones aceptores, como son los nitratos, que compiten por la MO (Yuan, Mosley, Fitzpatrick y Marschner, 2015). Solo si queda suficiente MO tras la reducción de todos los nitratos del medio, se puede producir la reducción de los sulfatos. Por ello, se necesita mayor cantidad de MO para reducir los sulfatos en medios ricos en nitratos. Por otro lado, una gran abundancia de MO (cantidades >4% v/v) no incrementan la reducción de sulfatos más allá de lo que indican otros factores limitantes como es la propia concentración de sulfatos (Yuan, Mosley, Fitzpatrick y Marschner, 2015).

Utilizando los datos de la [Tabla 6.4.2](#) se corrobora que ciertamente ocurre una disminución de la concentración de SO_4^{2-} en los MS 2 y 3, en los cuales se han encontrado evidencias de los procesos de reducción, además de que también hay una disminución de la concentración de NO_3^- , lo que va acorde con los resultados. Esta reducción del azufre ocurriría presuntamente a través de microorganismos reductores de azufre (SRM) tal y como se encontró evidencia en la [Figura 6.3K](#) (Avellan et al., 2020).

8. CONCLUSIONES.

- Los experimentos de mesocosmos del humedal salino de Brujuelo de la provincia de Jaén han servido para determinar el comportamiento, interacciones y destino del Cu en el sedimento. Se han caracterizado los materiales utilizados para la construcción de los mesocosmos siendo predominantes los materiales arcillosos (illita, caolinita y clorita), además de contener otras fases como cuarzo, feldespatos, fragmentos de MO, agregados de carbonatos (calcita y dolomita), yeso, halita, óxidos de hierro y diatomeas.
- Se ha determinado el destino del Cu proporcionado mediante tratamientos agrícolas en medios sensibles desde el punto de vista ambiental siendo modelizados experimentalmente en estos mesocosmos. Existen tres destinos distintos, siendo el principal la cristalización de CuS. Otros destinos son la acumulación de Cu en MO y la deposición de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (producto agroquímico original).
- Se han identificado las fases neoformadas durante los experimentos de mesocosmos con ayuda de la técnica SEM. Las fases neoformadas están compuestas por el crecimiento de cristales de CuS con morfologías lenticulares cruzadas (tipo “rosa del desierto”).
- Se han determinado las reacciones de transformación del contaminante añadido $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (CUPRA®). Este ha seguido un camino tal que ha acabado transformado en CuS. Este mineral se ha formado gracias a que se han dado las condiciones reductoras de sulfatos (abundante MO y poca concentración de nitratos), que han reducido los sulfatos a sulfuros de hidrógeno, siendo estos reoxidados otra vez a especies intermedias de azufre y, después de reaccionar con el Cu^{2+} del medio, se ha formado el CuS.

9. BIBLIOGRAFÍA/REFERENCIAS.

ABAD, I.; VELILLA, N. (2018), “¿De qué está hecho este material? Una introducción al uso e interpretación de las técnicas básicas de caracterización de los minerales” *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26, 3, pp. 265-273.

ACTIVATION LABORATORIES LTD. – ACTLABS (2023): “Geochemistry Schedule of Services & Fees”: <https://actlabs.com/wp-content/uploads/2023/03/Actlabs-Schedule-of-Services-EURO-2023.pdf>

ANTHONY, J.W.; BIDEAUX, R.A.; BLADH, K.W.; NICHOLS, M.C. (2003): “Volume III: Halides, Hydroxides, Oxides”, *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America.

AVELLAN, A.; SIMONIN, M.; ANDERSON, S.M.; GEITNER, N.K.; BOSSA, N.; SPIELMAN-SUN, E.; BERNHARDT, E.S.; CASTELLON, B.T.; COLMAN, B.P.; COOPER, J.L.; HO, M.; HOCELLA JR., M.F.; HSU-KIM, H.; INOUE, S.; KING, R.S.; LAUGHTON, S.; MATSON, C.W.; PERROTTA, B.G.; RICHARDSON, C.J.; UNRINE, J.M.; WIESNER, M.R.; LOWRY, G.V. (2020): “Differential Reactivity of Copper- and Gold-Based Nanomaterials Controls Their Seasonal Biogeochemical Cycling and Fate in a Freshwater Wetland Mesocosm” *Environmental Science & Technology*, 54, 3, pp. 1533-1544.

BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. (2006): “Developments in Clay Science”, *Handbook of Clay Science*, 1, pp. 4-37.

CIFUENTES, G.R.; JIMÉNEZ ESPINOSA, R.; QUEVEDO, C.P.; JIMÉNEZ MILLÁN, J. (2021): “Damming Induced Natural Attenuation of Hydrothermal Waters by Runoff Freshwater Dilution and Sediment Biogeochemical Transformations (Sochagota Lake, Colombia)”, *Water*, 13, 3445, pp. 5.

CONSEJERÍA DE SOSTENIBILIDAD, MEDIO AMBIENTE Y ECONOMÍA AZUL
– CSMAEA (2005): “Caracterización ambiental de humedales en Andalucía”,
Junta de Andalucía.

CONSEJERÍA DE SOSTENIBILIDAD, MEDIO AMBIENTE Y ECONOMÍA AZUL
– CSMAEA (2007): “Inventario de Humedales de Andalucía (IHA)”, *IHA616005: Lagunas de Brujuelo y Cirueña*, Junta de Andalucía.

DÖBELIN, N.; KLEEGERG, R. (2015): “Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”, *Journal of Applied Crystallography*, 48, pp. 1573-1580.

HOCELLA JR., M.F.; MOGK, D.W.; RANVILLE, J.; ALLEN, I.C.; LUTHER, G.W.; MARR, L.C.; MCGRIL, B.P.; MURAYAMA, M.; QAFOKU, N.P.; ROSSO, K.M.; SAHAI, N.; SCHROEDER, P.A.; VIKESLAND, P.; WESTERHOFF, P.; YANG, Y. (2019): “Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system”, *Science*, 363, 1414, pp. 1-2.

HÖTZER, B.; IVANOV, R.; BRUMBAROVA, T.; BAUER, P.; JUNG, G. (2011): “Visualization of Cu²⁺ uptake and release in plant cells by fluorescence lifetime imaging microscopy”, *The FEBS Journal*, 279, 3, pp. 410-419.

JING, R.; KJELLERUP, B.V. (2018): “Biogeochemical cycling of metals impacting by microbial mobilization and immobilization”, *Journal of Environmental Sciences*, 66, pp. 146-152.

KAILIS, S.; HARRIS, D. (2007): “Producing table olives”, pp. 91-92.

KHORSHID, Z.B.; DOROODMAND, M.M. (2022): "Reusable Extractant and Direct Catalytic Mediation of Water/Oil/Chlorodifluoromethane Nano-Emulsion in Natural Gas Condensate for Efficient Conversion of Chloride Impurities into the Dicopper Chloride Trihydroxide Nanoparticles" *Front. Chem.*, 10, pp. 8-9.

LAINCO S.A. (2023): "Ficha técnica CUPRA® versión 02", pp. 1-4.

MEDINA RUIZ, A.; JIMÉNEZ MILLÁN, J.; ABAD, I.; JIMÉNEZ ESPINOSA, R. (2024): "Anomalous Gold Concentrations in Hypersaline Wetland Sediments (Laguna Honda, South Spain) Caused by Nanoparticles Used in Agricultural Practices: Environmental Transformation", *Toxics*, 12, 223, pp. 1-2.

RAMSAR CONVENTION SECRETARIAT (2010): "Wise use of wetlands (2010 edition)", *Handbook 1: Concepts and approaches for the wise use of wetlands*, Ramsar handbooks for the wise use of wetlands, 1, pp. 49.

RAMSAR CONVENTION SECRETARIAT (2018): "Strategic Framework and guidelines for the future development of the List of Wetlands of International Importance of the Convention on Wetlands (2018 update)", *Handbook 17: Designating Ramsar Sites*, pp. 92-94.

RICHARDSON, H. W. (1997): "Chapter II: Chemistry of Copper", *Handbook of Copper Compounds and Applications*, Marcel Dekker Inc., 71, pp. 16-24.

RODRIGUES ALVES, L.; RODRIGUES DOS REIS, A; LUPINO GRATÃO, P. (2016): "Heavy metals in agricultural soils: from plants to our daily life (a review)" *Científica*, 44, 3, pp. 346-347.

SERVICIOS CENTRALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN (SCAI): “DX03 Difractómetro de rayos X polvo 2”, Universidad de Jaén: <https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/dx03-difractometro-de-rayos-x-polvo-2>

SERVICIOS CENTRALES DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN (SCAI): “ME03-Microscopio electrónico de barrido 2”, Universidad de Jaén: <https://www.ujaen.es/servicios/scai/recursos/me03-microscopio-electronico-de-barrido-2>

SINGH, K.N.; MERCHANT, K. (2017): “The agrochemical industry”, *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, pp. 709-711.

TARAZONA DÍAZ, B.N. (2019): “Estudio de las relaciones minerales y de la interacción agua-roca en el humedal salino de Brujuelo (provincia de Jaén)”, pp. 3-60.

YUAN, C.; MOSLEY, L.M.; FITZPATRICK, R.; MARSCHNER, P. (2015): “Amount of organic matter required to induce sulfate reduction in sulfuric material after re-flooding is affected by soil nitrate concentration”, *Journal of Environmental Management*, 151, pp. 437-442.

10. ANEXO.

Tabla 10.1. Tabla completa del análisis químico de las muestras de mesocosmos de los sedimentos. Referente a la [Tabla 6.4.1](#). Fuente: Propia.

Analyte Symbol	Unit Symbol	Detection Limit	Analysis Method	MS 1.1	MS 1.2	MS 1.3	MS 2.1	MS 2.2	MS 2.3	MS 3.1	MS 3.2	MS 3.3	MS 4.1	MS 4.2	MS 4.3
SiO2	%	0.01	FUS-ICP	37.33	37.56	37.73	36.36	35.38	37.43	38.52	39.43	38.89	38.41	38.41	35.89
Al2O3	%	0.01	FUS-ICP	11.46	12.01	11.8	12.05	11.48	12.04	11.71	12.55	11.92	11.95	11.95	11.98
Fe2O3(T)	%	0.01	FUS-ICP	5.2	5	5.07	5.14	4.95	5.18	5.06	5.32	5.05	5.27	5.09	4.9
MnO	%	0.005	FUS-ICP	0.065	0.069	0.067	0.065	0.068	0.071	0.074	0.073	0.067	0.075	0.073	0.064
CaO	%	0.01	FUS-ICP	6.34	6.55	6.57	6.57	6.64	6.64	6.29	6.97	6.43	6.78	6.67	6.66
MgO	%	0.01	FUS-ICP	12.32	12.67	12.8	12.8	11.9	12.13	12.56	11.3	12.39	11.82	11.82	14.21
K2O	%	0.005	FUS-ICP	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
Na2O	%	0.01	FUS-ICP	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35	3.35
PO4	%	0.001	FUS-ICP	0.587	0.587	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584	0.584
LOI	%	0.01	GRAV	0.18	0.19	0.2	0.2	0.24	0.2	0.19	0.2	0.21	0.18	0.18	0.18
Total	%	0.01	FUS-ICP	21.3	20.2	21.03	22.46	22.43	21.14	20.38	19	21.24	19.88	20.04	19.47
Au	ppb	1	INAA	98.38	98.65	99.88	99.09	98.53	99.63	100	99.8	99.74	99.87	99.54	98.47
Ag	ppm	0.5	MULTI-NAA/ICP	6	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	2	<1	<1
As	ppm	1	INAA	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ba	ppm	1	FUS-ICP	8	8	8	9	8	10	11	10	7	9	9	8
Be	ppm	1	FUS-ICP	430	453	462	455	439	460	453	479	455	472	478	452
Bi	ppm	0.1	FUS-MS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Br	ppm	0.5	INAA	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
Cd	ppm	0.5	ICP	14.2	7.9	7.9	6.4	7.5	8.4	6.2	6.4	8.3	8.8	6.5	8.1
Co	ppm	0.1	INAA	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cr	ppm	0.1	INAA	15.2	15.1	15.1	14.6	11.9	14.6	11.9	14.6	11.9	14.6	11.9	14.6
Cu	ppm	0.1	FUS-MS	6.7	7.0	7.1	6.7	6.7	7.0	6.7	6.7	7.0	6.7	6.7	7.0
Cu	ppm	1	ICP	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
Ca	ppm	1	FUS-MS	57	442	115	388	161	161	52	80	115	54	50	47
Ga	ppm	1	FUS-MS	17	15	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Ge	ppm	0.5	FUS-MS	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Hf	ppm	0.1	FUS-MS	2.8	3.1	3.2	3	3	3.2	3.2	3.4	3.1	3.2	3.2	3.3
Hg	ppm	0.1	INAA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
In	ppm	0.1	FUS-MS	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ir	ppb	1	INAA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mo	ppm	2	FUS-MS	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Nb	ppm	0.2	FUS-MS	11.2	12.3	12.5	12.5	12	12.6	12	13	12	12.3	12	12.2
Ni	ppm	1	ICP	36	35	35	36	34	37	35	37	34	37	36	33
Pb	ppm	5	ICP	16	13	13	12	12	14	10	15	10	14	13	13
Re	ppm	0.01	FUS-MS	0.14	0.23	0.25	0.13	0.24	0.14	0.25	0.14	0.25	0.14	0.25	0.14
S	%	0.01	INAA	0.64	0.63	0.62	0.63	0.64	0.63	0.64	0.63	0.64	0.63	0.64	0.63
Se	ppm	0.01	INAA	12.3	12.6	12.3	12.4	12.1	13.3	12.8	12.9	12.4	12.2	11.9	12.1
Sb	ppm	0.5	INAA	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Sn	ppm	1	FUS-MS	802	992	974	816	819	901	1022	860	1000	958	997	972
Sr	ppm	2	FUS-ICP	0.88	0.83	0.84	0.88	0.79	0.84	0.8	0.87	0.8	0.8	0.81	0.77
Ta	ppm	0.05	FUS-MS	7.88	7.95	8.09	8.04	7.88	7.88	7.98	8.17	7.88	7.96	7.79	7.64
U	ppm	0.01	FUS-MS	2.38	2.42	2.48	2.45	2.47	2.35	2.37	2.45	2.34	2.45	2.44	2.33
V	ppm	5	FUS-ICP	97	96	96	97	95	97	97	101	93	101	88	91
W	ppm	1	INAA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Y	ppm	1	FUS-ICP	17	19	19	19	19	19	18	20	19	19	19	18
Zn	ppm	1	MULTI-NAA/ICP	57	59	55	55	55	56	54	56	53	56	54	54
Zr	ppm	0.05	FUS-ICP	103	114	113	107	107	112	115	119	111	114	115	113
Al	ppm	0.05	FUS-MS	25.9	27.1	27.9	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	27.8
Ca	ppm	0.05	FUS-MS	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
Fe	ppm	0.01	FUS-MS	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86	5.86
Pb	ppm	0.05	FUS-MS	22.3	21.8	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
Nd	ppm	0.01	FUS-MS	4.24	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19
Sm	ppm	0.005	FUS-MS	0.922	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918	0.918
Eu	ppm	0.01	FUS-MS	3.78	4.05	4.04	4.03	3.87	4.05	3.87	4.18	3.74	4.18	3.89	3.86
Gd	ppm	0.01	FUS-MS	0.58	0.61	0.61	0.6	0.58	0.62	0.6	0.65	0.59	0.62	0.61	0.58
Tb	ppm	0.01	FUS-MS	3.49	3.67	3.67	3.66	3.54	3.66	3.54	3.77	3.47	3.58	3.72	3.55
Dy	ppm	0.01	FUS-MS	0.67	0.7	0.7	0.71	0.68	0.69	0.71	0.75	0.69	0.7	0.69	0.7
Ho	ppm	0.01	FUS-MS	1.95	2.02	2.03	1.92	2.02	2.02	2.07	2.17	2.05	2	2.03	2
Er	ppm	0.05	FUS-MS	0.35	0.33	0.33	0.32	0.32	0.3	0.4	0.35	0.25	0.37	0.32	0.28
Ti	ppm	0.005	FUS-MS	0.283	0.282	0.287	0.278	0.281	0.285	0.291	0.311	0.29	0.286	0.301	0.283
Yb	ppm	0.01	FUS-MS	1.72	1.85	1.87	1.82	1.84	1.88	1.83	1.97	1.83	1.97	1.83	1.82
Lu	ppm	0.002	FUS-MS	0.253	0.285	0.283	0.299	0.282	0.284	0.289	0.306	0.274	0.293	0.281	0.256
Nb	ppm	5	ICP	10.25	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48	11.48
Co	ppm	0.01	ICP	10	14	12	12	11	8	6	13	11	6	6	13
Pa	ppm	5	ICP	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Sn	ppm	1	ICP	16	16	17	17	17	16	15	14	15	16	15	14
Nb	ppm	2	ICP	106	105	100	102	102	100	97	105	96	105	88	95
C-TOTAL	%	0.01	CS	3.82	3.43	3.45	3.32	3.38	3.24	3.53	3.44	3.34	3.42	3.38	3.86
C-Organic(HC+lean)	%	0.02	IR	1.09	0.94	0.99	0.95	0.89	0.49	0.57	0.46	0.57	0.83	0.81	0.76

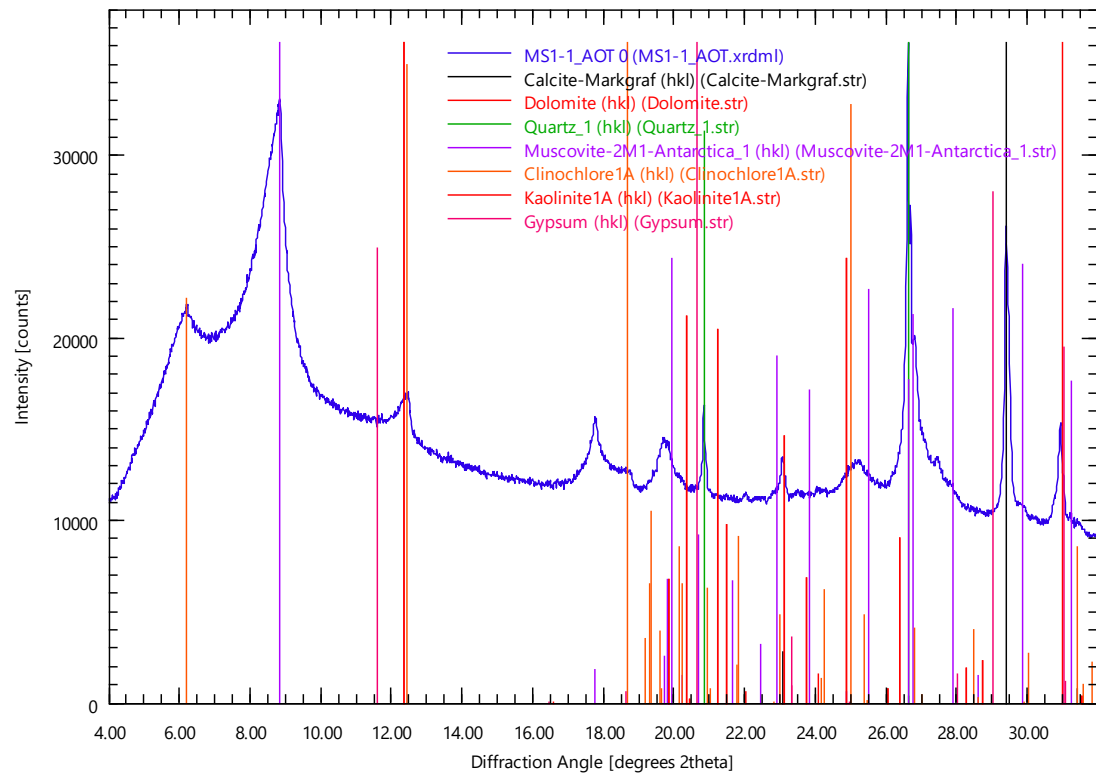
Tabla 10.2. Tabla completa del análisis químico de las aguas sin contaminar (20/05/2022) y contaminadas (17/02/2023). Referente a la [Tabla 6.4.2](#). Fuente: Propia.

Fecha	Especie	MS4	MS3	MS2	MS1
20/05/2022	Al (µg/L)	485,32	395,21	421,36	515,52
17/02/2023		422,87	520,01	567,072	450,85
20/05/2022	Br ⁻ (mg/L)	3,02	3,78	3,33	2,99
17/02/2023		3,56	3,29	3,28	4,04
20/05/2022	Ca ²⁺ (mg/L)	410,38	550,02	500,21	468,12
17/02/2023		535,22	447,31	514,93	588,52
20/05/2022	Cl ⁻ (mg/L)	2009,01	1875,21	1952,11	2100,03
17/02/2023		2088,75	2189,82	2310,03	2006,47
20/05/2022	Cu (µg/L)	7,85	9,75	11,01	12,32
17/02/2023		12,11	11,93	17,952	14,5
20/05/2022	F ⁻ (mg/L)	0,85	0,74	0,79	0,78
17/02/2023		0,84	0,93	0,85	0,79
20/05/2022	Fe (µg/L)	956,54	897,89	981,03	874,32
17/02/2023		960,74	1042,63	961,752	1049,7
20/05/2022	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	421,65	542,87	487,24	500,02
17/02/2023		521,34	459,6	550,02	580,87
20/05/2022	K ⁺ (mg/L)	20,36	23,44	24,58	21,82
17/02/2023		26,3	22,19	24,02	25,08
20/05/2022	Li ⁺ (mg/L)	0,25	0,31	0,27	0,33
17/02/2023		0,28	0,27	0,36	0,33
20/05/2022	Mg ²⁺ (mg/L)	200,89	254,01	237,54	223,11
17/02/2023		254,16	218,97	245,42	271,79
20/05/2022	Mn (µg/L)	221,01	198,32	203,78	210,64
17/02/2023		212,2	240,91	231,704	218,04
20/05/2022	Na ⁺ (mg/L)	1254,32	1203,77	1222,33	1300,01
17/02/2023		1307,89	1367,21	1430,01	1288,03
20/05/2022	NH ₄ ⁺ (mg/L)	0,254	0,36	0,45	0,54
17/02/2023		0,48	0,28	0,59	0,38
20/05/2022	NO ₃ ⁻ (mg/L)	12,36	19,57	15,33	11,25
17/02/2023		16,4	13,47	12,37	20,93
20/05/2022	Si (µg/L)	5001,21	4789,99	5097,53	5121,37
17/02/2023		5125,28	5451,32	5633,507	5454,35
20/05/2022	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1357,01	1878,98	1681,93	1498,23
17/02/2023		1799,66	1479,14	1648,05	2010,5
20/05/2022	Zn (µg/L)	15,21	12,56	11,21	10,58
17/02/2023		13,43	16,57	11,638	11,99

Difractogramas de rayos X de las 12 muestras de mesocosmos:

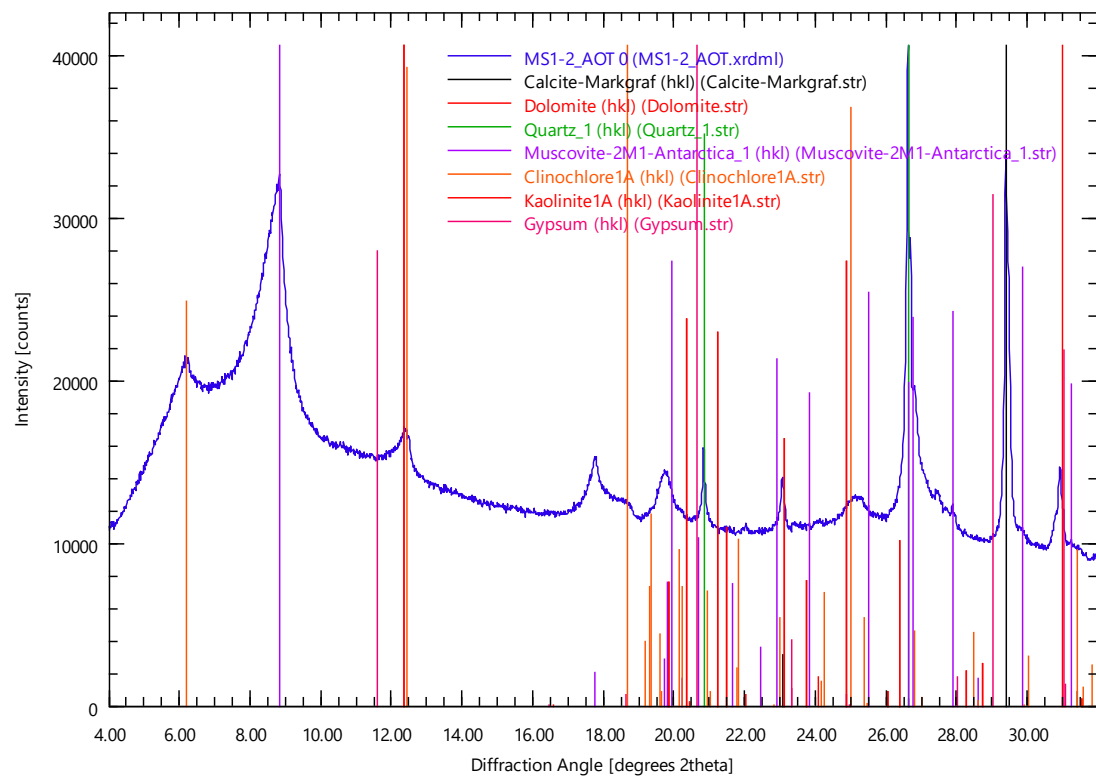
MS1-1_AOT 0

MS1-1_AOT.xrdml



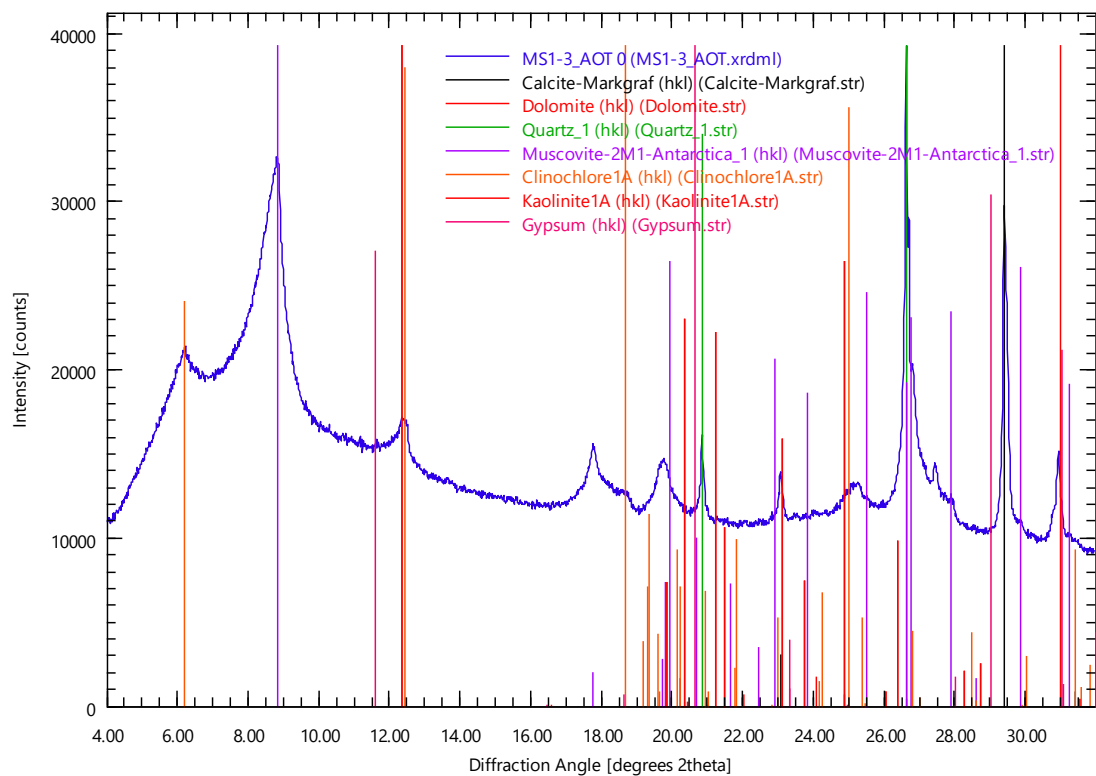
MS1-2_AOT 0

MS1-2_AOT.xrdml



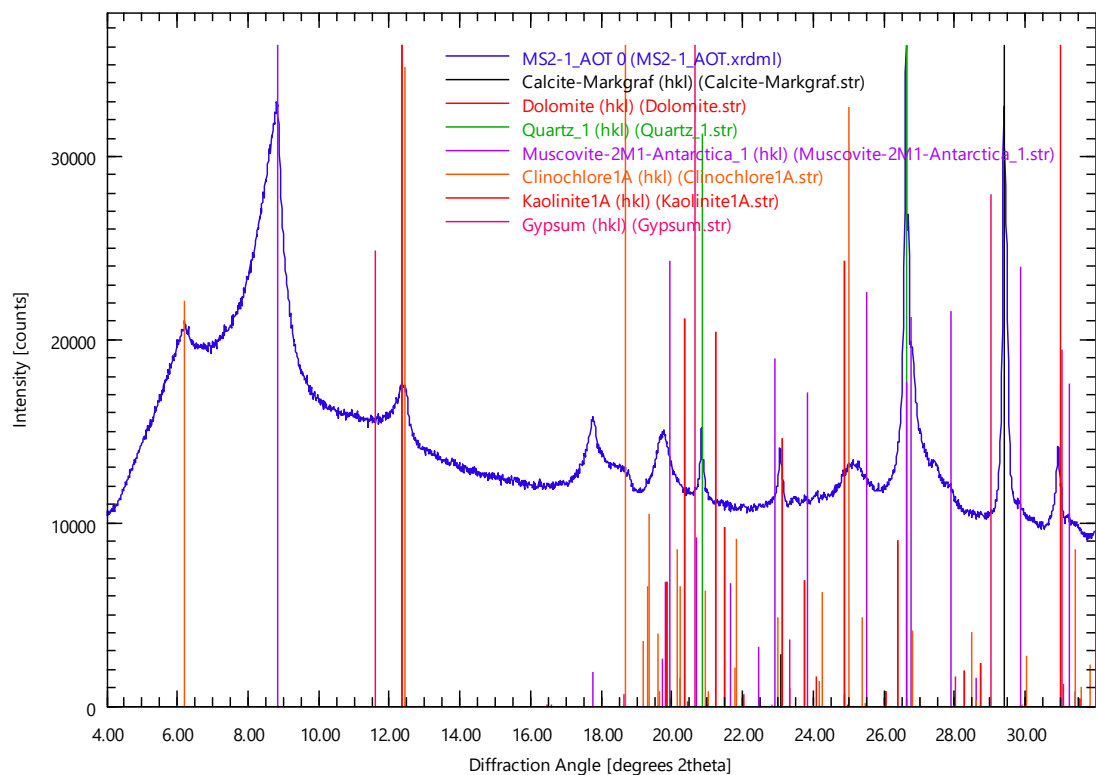
MS1-3_AOT 0

MS1-3_AOT.xrdml



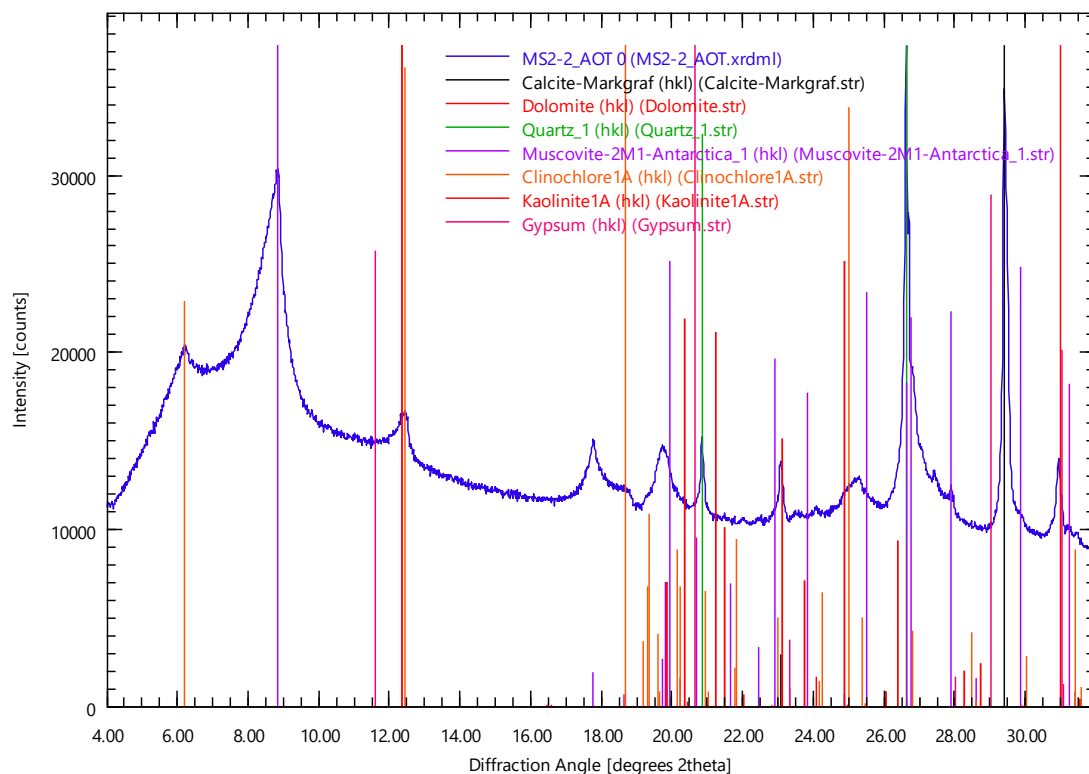
MS2-1_AOT 0

MS2-1_AOT.xrdml



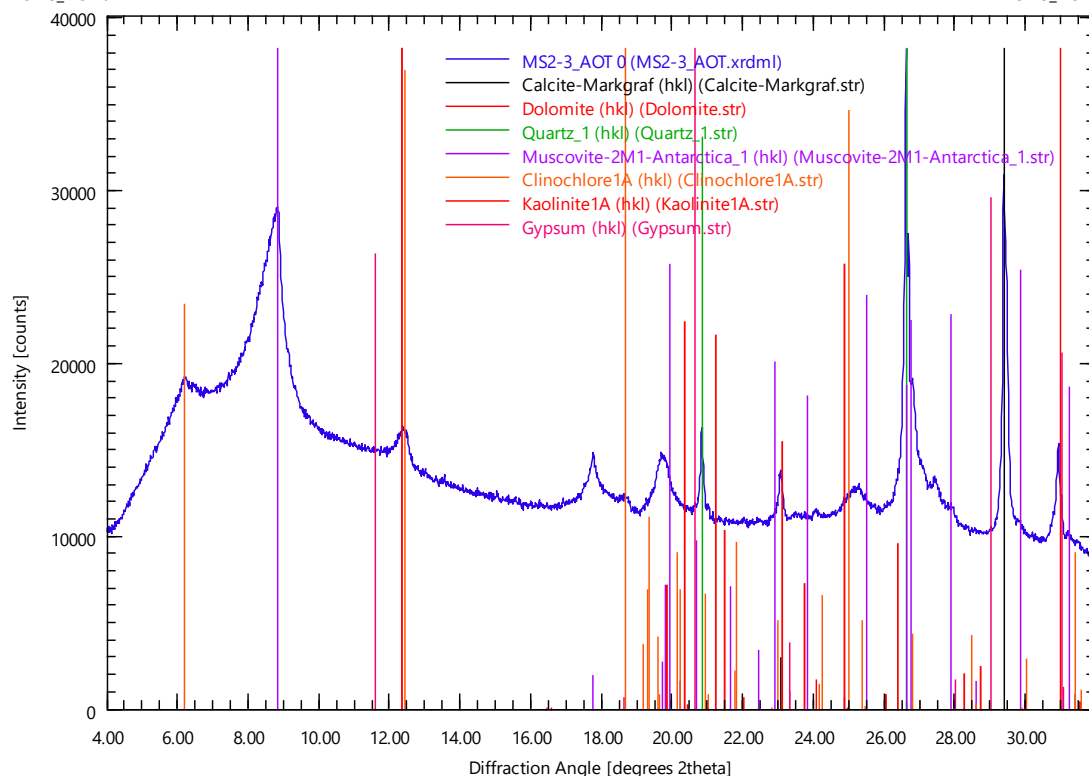
MS2-2_AOT 0

MS2-2_AOT.xrdml



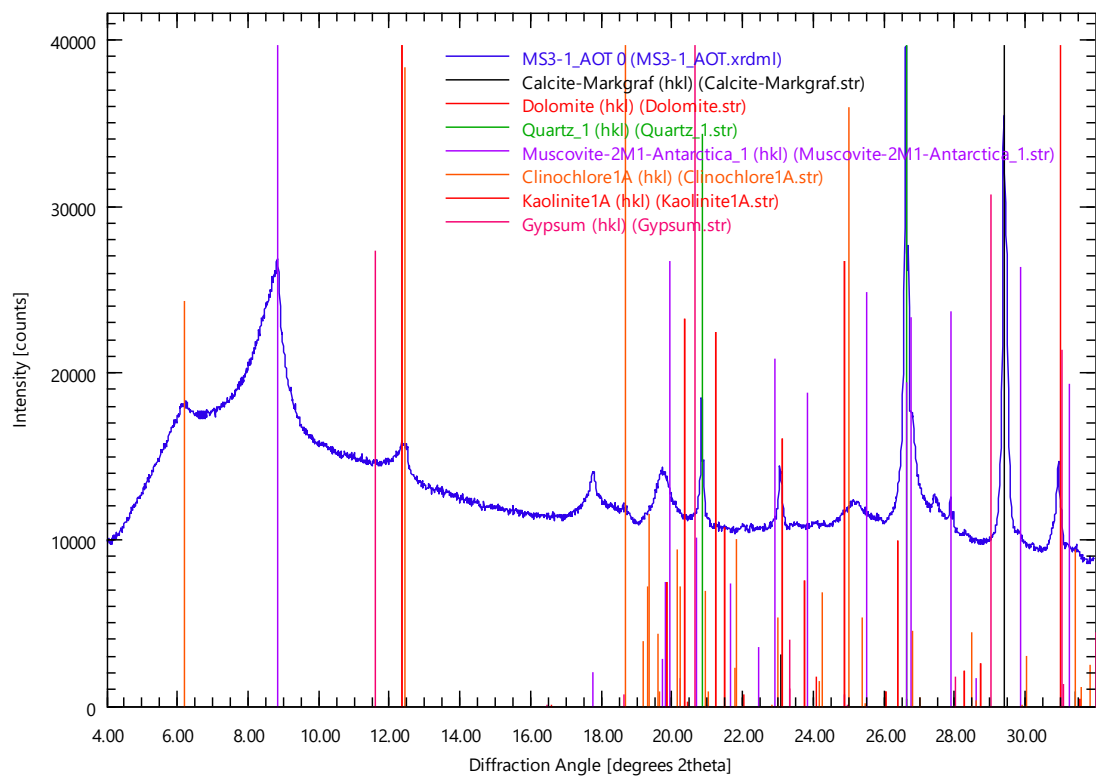
MS2-3_AOT 0

MS2-3_AOT.xrdml



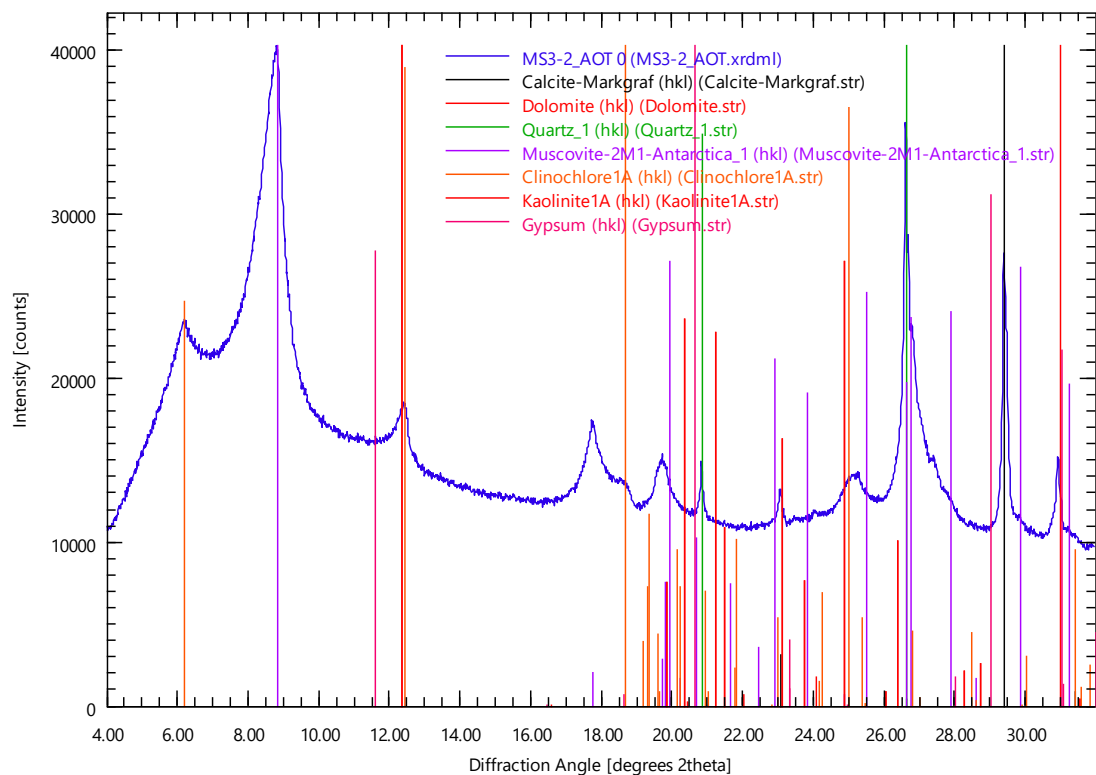
MS3-1_AOT 0

MS3-1_AOT.xrdml



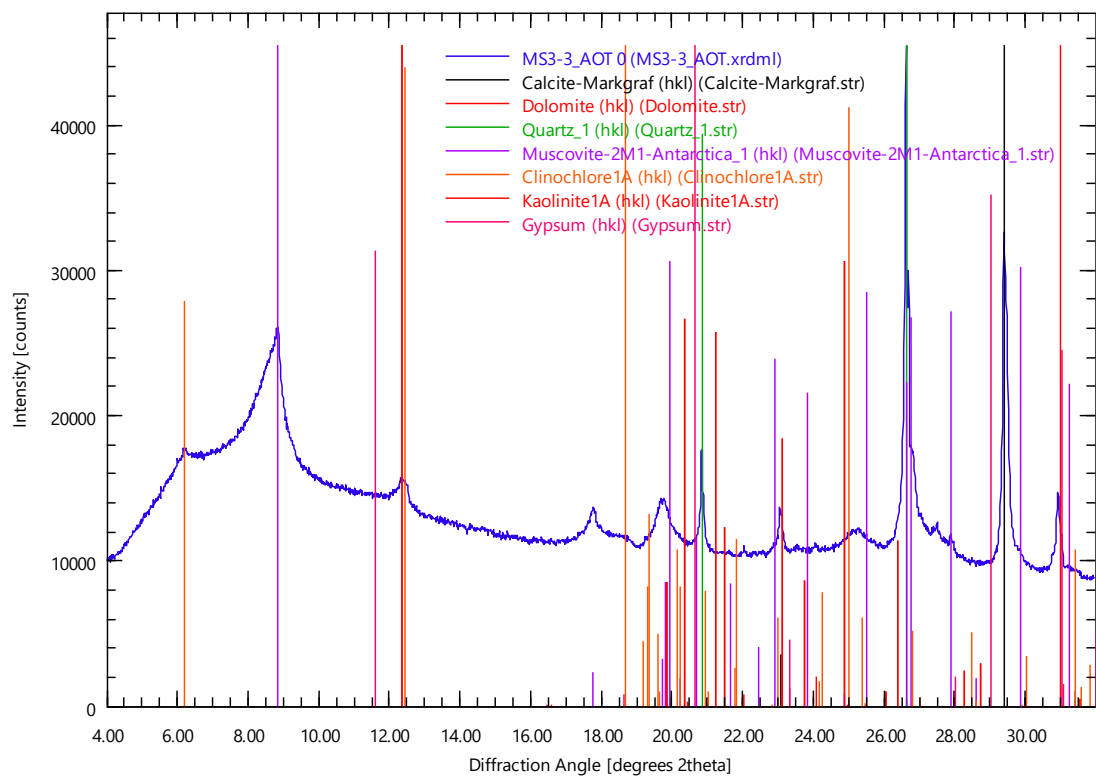
MS3-2_AOT 0

MS3-2_AOT.xrdml



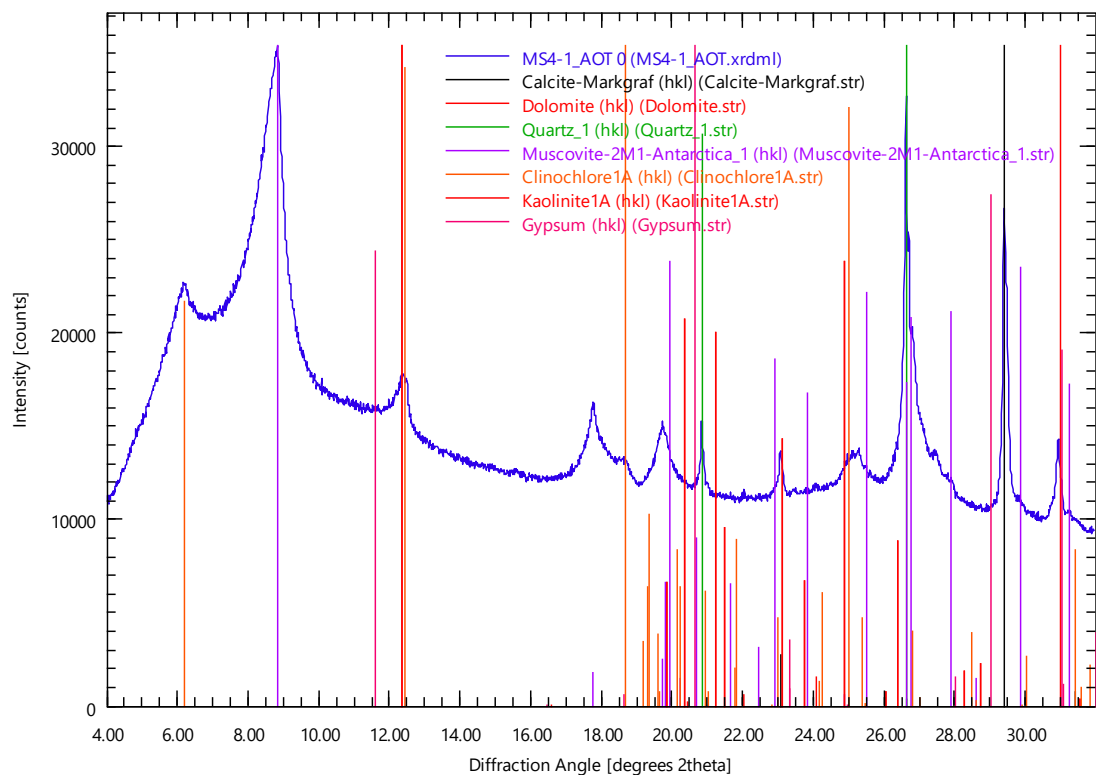
MS3-3_AOT 0

MS3-3_AOT.xrdml



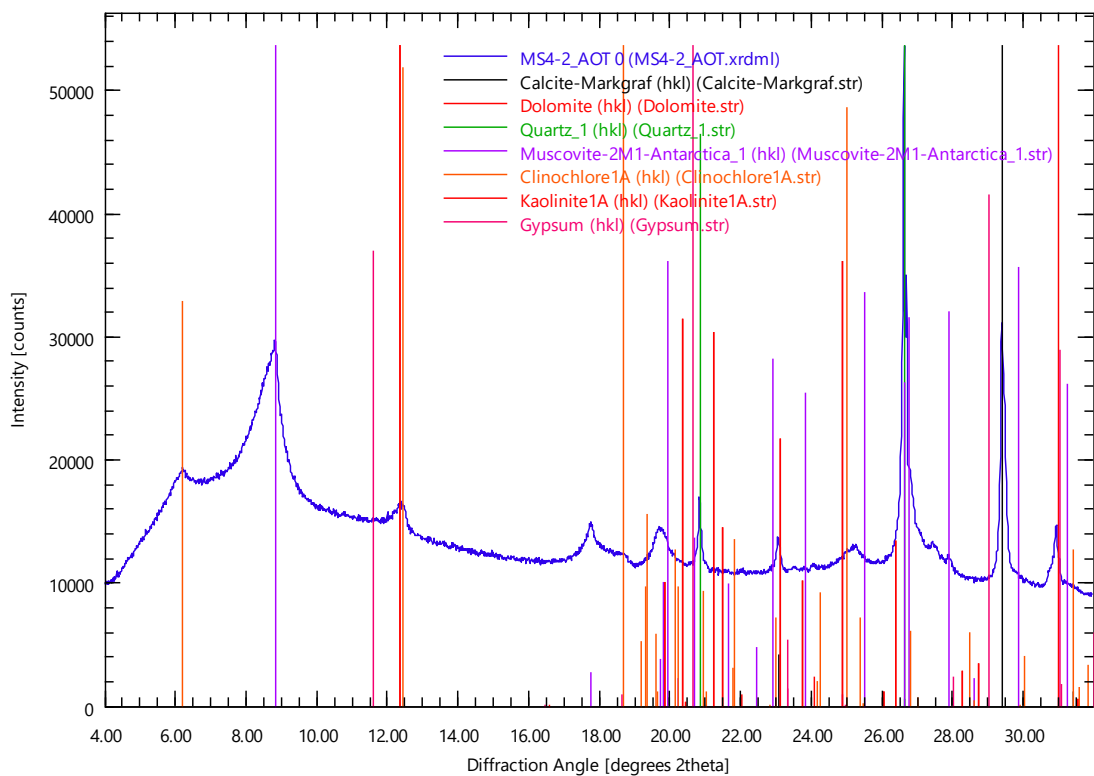
MS4-1_AOT 0

MS4-1_AOT.xrdml



MS4-2_AOT 0

MS4-2_AOT.xrdml



MS4-3_AOT 0

MS4-3_AOT.xrdml

