

Esperanza Álvarez Rodríguez

Contaminación por oligoelementos en sistemas forestales

Recibido: 4 Septiembre 2004/ Aceptado: 16 Octubre 2004
© IBADER- Universidade de Santiago de Compostela 2004

Introducción

Todos los cambios introducidos por el hombre perturban el equilibrio natural de un ecosistema, que se ha formado a lo largo del tiempo mediante el cambio evolutivo. Así, mientras las modificaciones geológicas y biológicas de la superficie terrestre han sido muy lentas, los cambios introducidos y/o estimulados por el hombre se han acumulado con extremada rapidez. Aunque la influencia del hombre sobre la biosfera data del período neolítico, el problema del deterioro de los ecosistemas por la contaminación ha aumentado a un ritmo alarmante durante los dos últimos decenios.

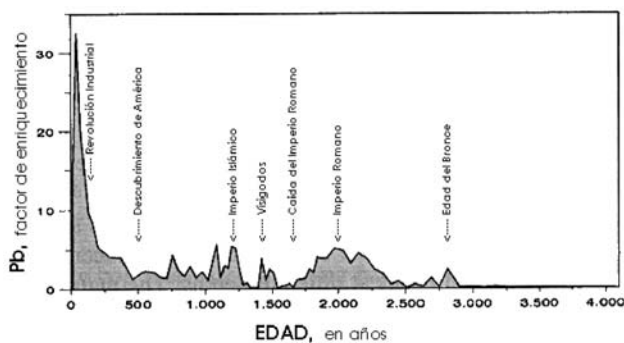


Figura 1.- Enriquecimiento de Histosoles en Pb en diferentes períodos de la historia (Martínez Cortizas et al., 1997)

La evolución de la contaminación producida por diferentes compuestos en los últimos años es muy variable. Algunos, como los radiactivos y los aportes atmosféricos de formas

ácidas de azufre parecen tener una clara tendencia a la disminución, otros, como los metales pesados, parecen estabilizados, mientras que otros, fundamentalmente los organoclorados, formas de nitrógeno acidificantes y/o eutrofizantes, derivados del petróleo y contaminaciones de origen biológico, no cesan de aumentar (Fig. 2).

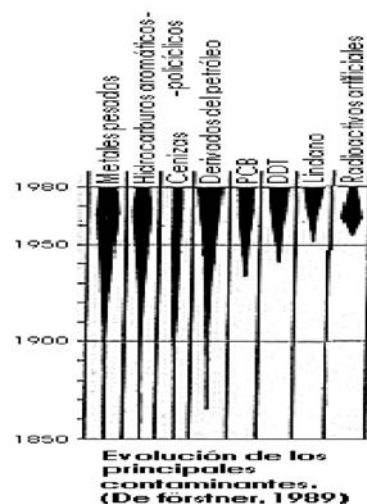


Figura 2

El consumo energético y de minerales por parte del hombre es la causa principal de la contaminación química de la biosfera. La mayor parte de la contaminación del aire se debe a la combustión de carbón y otros combustibles fósiles, así como a la fundición del hierro y de metales no ferrosos; sin embargo, los hornillos domésticos, la combustión de leña y los incendios forestales también contribuyen mucho a la contaminación local. Los desechos de las actividades humanas no son los únicos factores de la contaminación general del aire; también deben tenerse en cuenta algunas fuentes naturales como el polvo producido por la erosión eólica, las erupciones volcánicas, o el

proceso de concentración y toxicidad que muestran determinados elementos metálicos, presentes en los minerales primarios de rocas serpentinizadas (Cr, Ni, Cu, Mn); a medida que avanza el proceso de edafogénesis se produce el paso de estos elementos desde los minerales primarios a especies de mayor actividad. Por tanto, la existencia de una fuerte toxicidad para muchas plantas sólo se manifiesta a partir de un cierto grado de evolución del suelo y es máxima en condiciones tropicales húmedas.

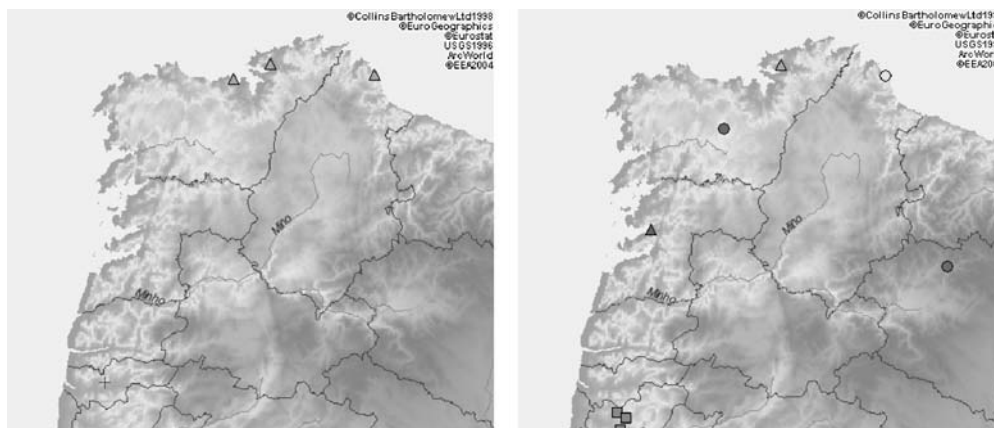
Todos los contaminantes químicos, de cualquier procedencia, acaban por llegar a la superficie terrestre, y su acción futura dependerá de las propiedades químicas y físicas del suelo que los recibe. A menudo se advierte que los suelos están afectados simultáneamente por varios contaminantes químicos (dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, fluoruro de hidrógeno) muchas veces acompañados por precipitación ácida. De todos los contaminantes químicos, se considera que el dióxido de azufre (SO₂), los complejos oxidantes (O₃, NO₂ y PAN, peroxiacetilnitratos), los hidrocarburos y los oligoelementos son los más importantes del punto de vista ecológico, biológico y sanitario. En este caso nos vamos a centrar en la contaminación por oligoelementos (F y metales pesados) en vegetación forestal, suelos y aguas.

Contaminación por oligoelementos

La presencia en el suelo de oligocontaminantes tiene su origen en fuentes industriales, urbanas y mineras, fertilizantes, plaguicidas, cenizas y escorias de combustión y materiales transportados por las aguas residuales y por el aire.

En Galicia existen varias industrias que son fuente de contaminación por oligoelementos (mapa 1). Una de ellas es el complejo industrial Alúmina-Aluminio perteneciente al grupo ALCOA, situado en los municipios de Cervo y Xove, en la costa norte de la provincia de Lugo. La actividad de esta factoría consiste en la producción de aluminio primario por proceso electrolítico. Para ello, el complejo cuenta con dos plantas, la planta de alúmina, en la que se obtiene alúmina (Al₂O₃) a partir de la bauxita, y la planta de aluminio, en la que se obtiene aluminio a partir de alúmina, mediante un proceso electrolítico. En la tabla 1 se recogen las principales emisiones de ambas plantas.

Además se generan barros rojos o estériles de bauxita con baja concentración de alúmina extraíble (8,9% aproximadamente). La producción anual de barros es del orden de las 650000 toneladas.



Mapa 1.- Emisiones de flúor (izquierda) y cobre (derecha) por distintos complejos industriales de Galicia

Planta de Alúmina		Planta de Aluminio	
Sustancia	Cantidad (kg/año)	Sustancia	Cantidad (kg/año)
F	14500	F	232000
Cu	73	PFC _s (perfluorocarburos)	8130
Cd	17	CO	157000000
Ni	91	PM10	418000
SO ₂	10000000	SO ₂	3360000
NO ₂	1480000	Cl	16500
CO ₂	831000000		

Tabla 1.- Principales emisiones del complejo industrial Alúmina-Aluminio (Ministerio de Medio Ambiente, 2001)

Las emisiones fluoradas a la atmósfera son principalmente en forma de HF y partículas consistentes fundamentalmente en NaAlF_4 . También se producen emisiones de SO_2 procedentes de la quema de combustibles fósiles. Además, en la obtención de aluminio también se emiten metales pesados a la atmósfera a través de los residuos generados en los procesos primario y secundario de producción de aluminio. En estos residuos se encontraron metales pesados tales como Cr, Ni, Zn, Cu y Cd en las inmediaciones de fábricas de aluminio en Austria (Wenzel, 1990) y el Reino Unido (Healy et al., 2001).

El flúor que emiten diversas industrias (además de las fábricas de aluminio, las fábricas de ladrillos y de vidrio y las de fertilizantes fosfatados), es de los contaminantes comunes presentes en el aire el más fitotóxico. Penetra en el interior de la planta a través de los estomas en forma de gas y puede producir la muerte celular (Haiduti et al., 1993). Es fácilmente asimilable por las plantas cuando se presenta en los suelos en forma soluble.

En el año 1997, hemos iniciado un estudio sobre el estado de la vegetación forestal, las aguas y los suelos en las inmediaciones del complejo Alúmina-Aluminio de San Ciprián, en un radio de 3 km, centrándonos fundamentalmente en F y metales pesados (Gago et al., 2001, 2002, 2003 a y b; Del Río et al., 2003; Romar et al., 2004).

Vegetación forestal

Para la realización de este estudio se han tomado muestras foliares en los alrededores de la fábrica de aluminio de San Ciprián y se han analizado sin lavar y una vez lavadas. Los resultados muestran unas concentraciones de flúor más elevadas en las muestras sin lavar que en las que fueron lavadas, tanto en pino como en eucalipto, y estas concentraciones disminuyen con la distancia a la fábrica,

siendo, a partir de 2 km, similares a los que registran las muestras que fueron tomadas fuera del área de influencia de la factoría (muestras control) (Figs. 3 y 4). Valores de 30 mg kg^{-1} en planta son aceptados, normalmente, como límite por encima del cual se puede considerar que existen indicios de contaminación (Larsen y Widdowson, 1971). No obstante, el tipo de especie es determinante, ya que la sensibilidad a este elemento varía ínter específicamente (Haiduti et al, 1993). Por lo general, son las coníferas y en concreto las resinosas las especies forestales que son más sensibles al F (Vike and Håbjørg, 1995). Las muestras situadas a una distancia de la factoría inferior a 2 km presentan valores de flúor muy superiores a 30 mg kg^{-1} , 6 veces más elevados en las hojas de eucalipto y 4 en las de pino (en términos medios) (Fig. 3).

La concentración de metales pesados (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Co y Pb) en hojas de pino y eucalipto muestran una variación similar a la señalada para F, mayor concentración en hojas sin lavar y disminución de la misma a medida que aumenta la distancia a la fábrica (se muestra la Fig. 4 para Zn). El Fe puede provenir de los residuos de bauxita, que contiene principalmente minerales de aluminio (Gibbsita, Boehmita, Diaspora, Halloysita, Caolinita), pero también contiene, en un 11% aproximadamente, distintos minerales de Fe (Hematita, Goethita, Magnetita, Siderita e Ilmenita). De la bauxita se extrae el óxido de aluminio mientras que los otros componentes (óxidos de Fe y de Si) son precipitados y separados por un proceso de filtración. Estos residuos se depositan en una balsa de lodos. El Zn, como los otros metales pesados, puede proceder de la quema de combustibles fósiles para generar calor en la planta de vapor y de calcinación, en el proceso de obtención de alúmina, y de hornos de fundición y fabricación de ánodos, en el proceso de producción de aluminio. También pueden proceder del reciclado de materiales que se lleva a cabo en la fábrica.

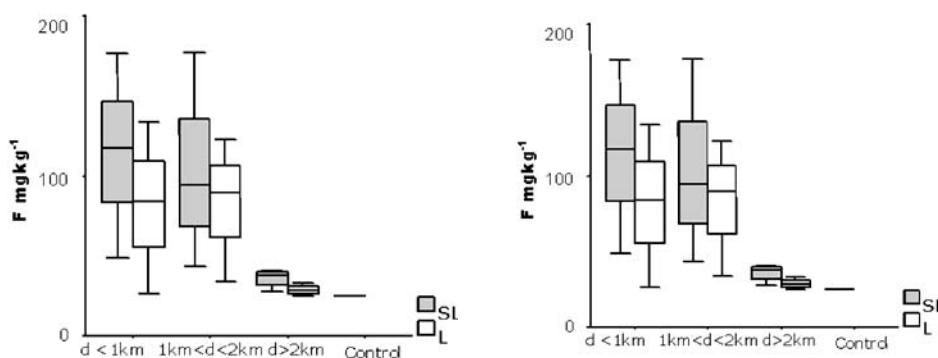


Figura 3.-Concentración de F en hojas de eucalipto (izquierda) y pino en función de la distancia a la fábrica (SL: muestra sin lavar; L: muestra lavada)

Aunque las plantas controlan la absorción de algunos elementos químicos mediante reacciones fisiológicas adecuadas, son receptoras pasivas de los oligoelementos absorbidos por las raíces y de los que llegan en las precipitaciones. La vegetación de las inmediaciones de

esta fábrica de Al está sujeta a deposición atmosférica de oligoelementos directamente en la superficie vegetal, como lo demuestra la mayor concentración de oligocontaminantes en muestras sin lavar en relación a las lavadas. Muchos de los oligoelementos son esenciales para el crecimiento, pero

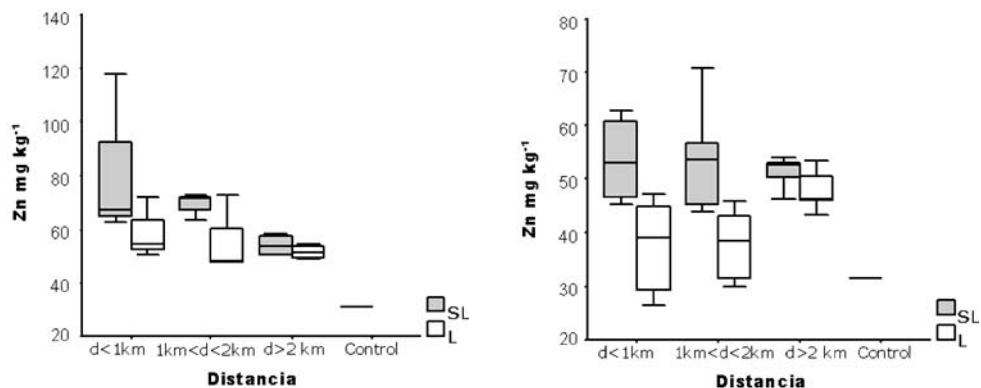


Figura 4.-Concentración de Zn en hojas de eucalipto (izquierda) y pino (derecha) en función de la distancia a la fábrica (SL: muestra sin lavar; L: muestra lavada)

pueden producir efectos tóxicos en el metabolismo vegetal si se encuentran en concentraciones elevadas. Las reacciones básicas relacionadas con los efectos tóxicos del exceso de oligoelementos, tanto en organismos animales como vegetales, se asocian con cambios en la permeabilidad de las membranas celulares, reacciones con los grupos tiol que provocan la desnaturalización de las

proteínas, sustitución de iones esenciales, y ocupación de lugares para conseguir los compuestos químicos esenciales.

Las plantas son capaces de desarrollar mecanismos de tolerancia a la agresión de los oligoelementos, sin embargo su estado y productividad pueden reducirse mucho. Las Figuras 5, 6 y 7 muestran los efectos generalizados de las concentraciones de oligoelementos en la disolución del suelo sobre el rendimiento y el contenido de metales de los tejidos vegetales.

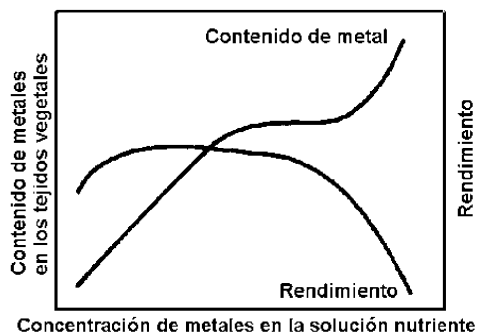


Figura 5.- Efecto de la concentración de oligoelementos metálicos en disolución, sobre el rendimiento y el contenido de metal de las plantas (Kabata-Pendias y Pendías, 1984)

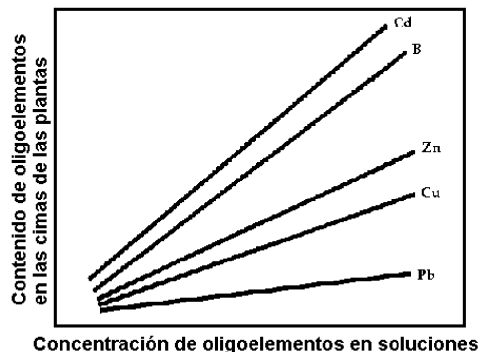


Figura 7.- Absorción de oligoelementos por las plantas, como función de su concentración en disolución (Kabata-Pendias y Pendías, 1984)

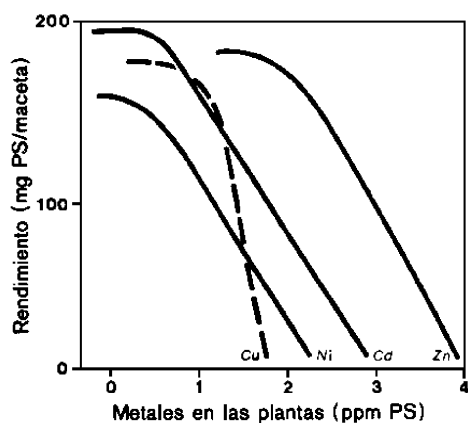


Figura 6.- Reacción de los tejidos de plantas jóvenes de cebada a concentraciones de cuatro metales pesados diferentes. Las concentraciones de metal figuran en potencias de 10. (Beckett et a.l, 1979.)

Agua de escurrido y pluvio lavado

También se han analizado muestras de agua de escurrido y pluvio lavado de árboles situados a varias distancias de la factoría. Los contenidos de flúor total y libre, en todos los muestreos realizados (mensualmente durante un año), son superiores en las aguas recogidas en la zona más próxima a la factoría (Fig. 8), coincidiendo con los valores más elevados obtenidos en las muestras foliares de esta zona y con la mayor diferencia de concentración entre hoja sin lavar y lavada. El F depositado en la vegetación llega al suelo a través de las aguas de pluvio lavado y escurrido.

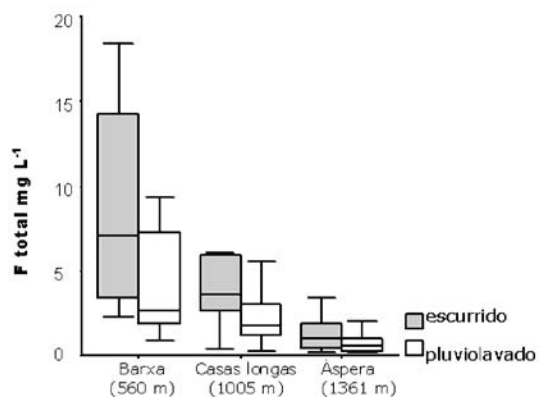


Figura 8.- Valores de F total en aguas de escurrido y pluviolavado en función de la distancia a la fábrica

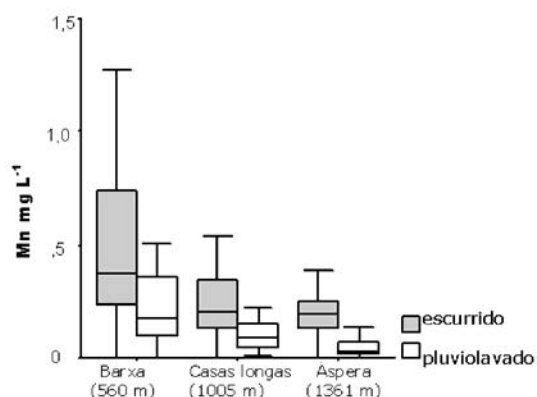


Figura 9.- Valores de Mn en aguas de escurrido y pluviolavado en función de la distancia a la fábrica

En cuanto a los metales pesados en aguas de escurrido y pluviolavado, se observa que en la zona más próxima a la fábrica se obtienen los contenidos más elevados de Mn (Fig. 9) y Zn. Los valores de Mn obtenidos en pluviolavado de eucalipto en la zona de A Barxa son del mismo orden que los señalados por García-Rodeja y Fernández Vega (2001) en la cuenca del Sor, mientras que los de Zn son superiores a los citados por Fernández-Sanjurjo et al. (1998) en esa misma cuenca .

Los valores más elevados de Zn en las aguas de pluviolavado y escurrido de la zona más próxima a la fábrica de Al en relación a la cuenca del Sor coinciden con los contenidos más elevados de SO_4^{2-} que se han encontrado en las proximidades de Alcoa. SO_4^{2-} y Zn van muy asociados a procesos de contaminación por lluvia ácida y ambos iones superan en la zona más próxima al complejo industrial Alúmina-Aluminio los valores encontrados en la cuenca del Sor, afectada por la lluvia ácida de As Pontes.

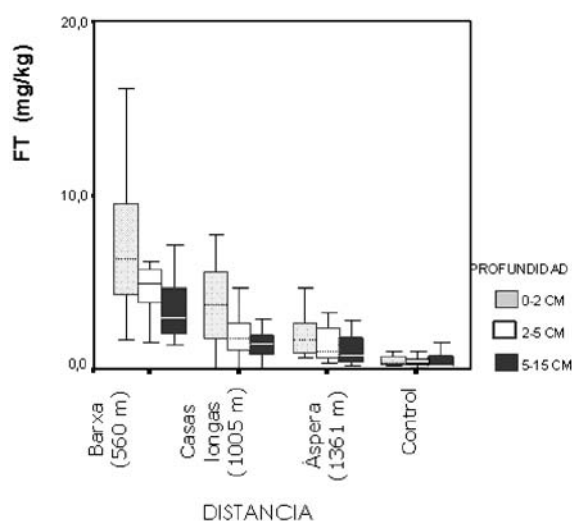


Figura 10a.- F total asimilable extraído con NH_4Cl 1M para diferentes profundidades de suelo, en función de la distancia a la fábrica

Suelo

La concentración de F asimilable extraído con NH_4Cl 1 M y F total y libre en la fase acuosa del suelo también es más elevada en las muestras situadas más cerca de la fábrica de Al (Fig. 10). En los suelos forestales la mayor parte del F en disolución se encuentra ligado al Al, mientras que en los suelos de cultivo la mayoría se encuentra como F libre. El diferente comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que en los suelos forestales el pH es más ácido y por tanto se obtiene una mayor concentración de Al en disolución, éste se une al F en forma de complejos AlF_x^{3-x} , disminuyendo así la fracción de F libre.

En los suelos forestales del entorno de la factoría, los contenidos de F soluble en agua son más elevados en los dos primeros centímetros de profundidad, mientras que en los tomados como control son mayores entre 5 y 15 cm. Esto está relacionado con la deposición de F en superficie en los suelos próximos a la fábrica.

La concentración de metales pesados asimilables es de nuevo superior en los suelos cercanos al complejo

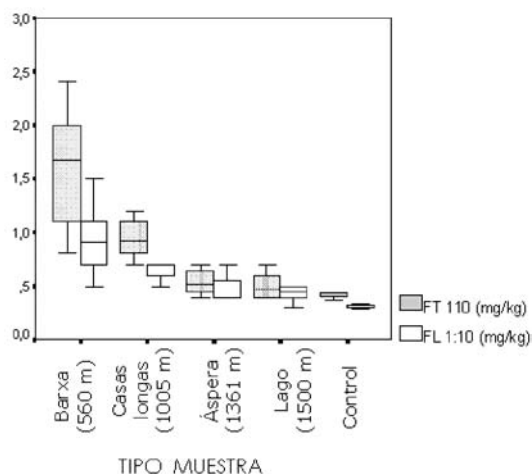


Figura 10b.- F total y libre en el extracto acuosos en la capa más superficial 0-2 cm en función de la distancia a la fábrica

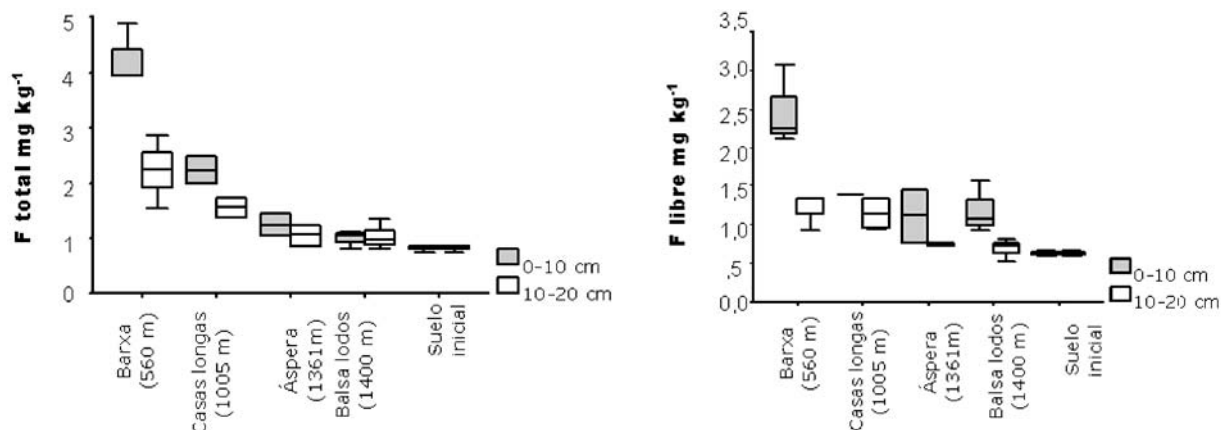


Figura 11.- F total y libre en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

industrial, coincidiendo con lo señalado para la vegetación y las aguas de pluvio lavado y escurrido.

Muestras de suelo introducidas en las proximidades de la fábrica

Una vez que se había visto que la contaminación se centraba en unos 3 km alrededor de la fábrica, se introdujeron en suelos de esta zona, columnas de PVC con suelo natural sobre granito procedente de un área alejada de la influencia de la factoría. Se trataba de estudiar la variación del contenido de F y metales pesados de este suelo sin contaminar, después de pasar seis meses en las proximidades de la factoría; para ello se compararon los contenidos con los iniciales. También se estudió la dinámica de estos elementos con la profundidad.

Las concentraciones de flúor (total y libre) en el extracto acuoso de los suelos introducidos más cerca de la fábrica es del orden de 5 veces superior al que presentaba el suelo inicialmente, en tan solo seis meses (Fig.11). En estas muestras también se observa que el contenido de F total y libre es significativamente más elevado en las capas superficiales, consecuencia de la deposición de F. La elevada capacidad de adsorción de F que presentan los suelos de Galicia derivados de granito (Romar et al., 2004) limita la movilidad del mismo, de ahí que los mayores contenidos de este elemento se detectan en los primeros 10 cm y a partir de ahí el contenido de F baja significativamente.

Los riesgos producidos por los oligocontaminantes son función, entre otros, de la toxicidad y carácter acumulativo de cada elemento, destacando el Hg, Cd, Br, Cs, Rb que presentan índices de bioacumulación superiores a 1, (Kabata-Pendias y Pendias 1985).

El estudio de las interacciones entre metales y organismos indica que mucho más importante que el contenido total de un elemento es su distribución, forma o especie en que se presenta en el suelo. Todos los metales pueden aparecer bien en formas de muy baja asimilabilidad, que, generalmente, se relaciona con el predominio de

compuestos escasamente solubles (sulfuros, hidróxidos, fosfatos,...) o bien en especies más solubles. En algunos elementos incluso hay diferencias muy importantes entre la toxicidad de las distintas formas de oxidación de un mismo elemento, como es el caso de los compuestos de Cr(VI) y Cr(III), Arseniatos y Arsenitos, etc.

Para conocer en qué forma se encuentran los elementos en la fase sólida y las especies presentes en la disolución se han un gran número de técnicas de análisis químico y modelizaciones termodinámicas. Así, la utilización de diferentes extractantes proporciona información acerca de la forma en que se presenta un determinado elemento: soluble en agua, cambiante, ligado a la materia orgánica, adsorbido, ocluido,... o nuevos términos como lábil, no lábil, complejo estable, bioasimilable, etc. Las modelizaciones termodinámicas utilizan la noción de equilibrio y el conocimiento de los mecanismos de reacción, y las constantes por las que se rigen, para calcular la actividad de las diferentes especies en las disoluciones.

En el estudio que se llevó a cabo en los suelos introducidos en las proximidades de la fábrica de aluminio. En el caso de los metales pesados, se diferenció entre contenidos totales, asimilables y solubles.

El contenido de Fe total y biodisponible incrementa significativamente cuando se introducen las muestras en el entorno de la factoría, aumentando, en términos medios, 15 y 7 veces, durante seis meses (Fig.12). En las muestras introducidas en la proximidad de la fábrica el Fe disponible es unas 60 veces menor que el total, mientras que en el suelo inicial la relación Fe total/Fe biodisponible es de 20. Por tanto, del Fe que llega a las muestras próximas a la fábrica, una buena parte no es disponible para las plantas. Los contenidos de Fe significativamente más elevados en relación con el suelo inicial, pueden deberse principalmente a la bauxita que puede llegar al suelo bien directamente, bien a través de las aguas de pluvio lavado y escurrido que aportan parte del Fe depositado en la vegetación, bien por los propios restos vegetales, que en la zona próxima a la factoría tienen mayor contenido en Fe debido a la deposición del mismo.

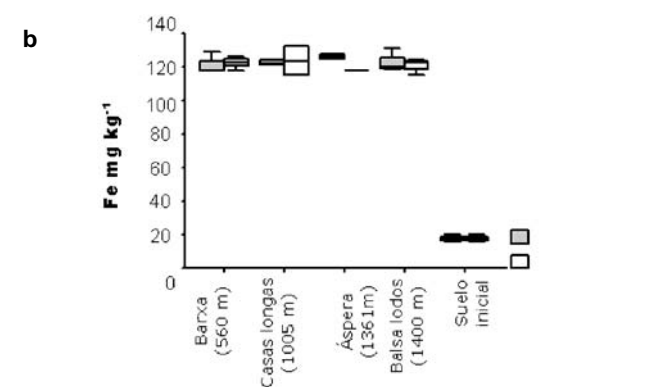
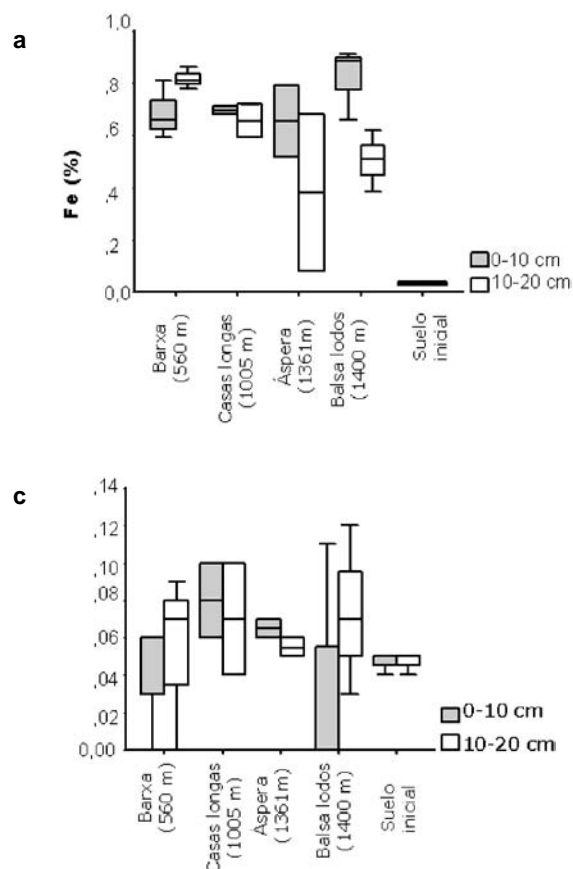


Figura 12.- Fe total (a), disponible (b) y soluble (c) en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

zona más próxima a la factoría. Por tanto en estas dos zonas se produce un incremento no sólo del Mn disponible sino de esta forma en relación al contenido total del elemento.

El Mn en el extracto acuoso no es significativamente diferente entre las muestras analizadas (Fig. 13). Esto puede ser debido al control de la solubilidad del Mn mediante mecanismos similares a los señalados para el Fe (Verloo et al., 1980; Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Harter, 1991), pudiendo existir una coprecipitación de ambos elementos (Alloway y Ayres, 1993).

En el caso del Zn, también se observa una influencia de la factoría en el contenido total y biodisponible pero no en el presente en la fase acuosa (Fig. 14). El Zn puede llegar al suelo fundamentalmente a través del agua de lluvia, ya que se observan contenidos más elevados en las muestras de agua de lluvia próximas a la factoría, del agua de pluvio lavado y escurrido y de los restos vegetales, que en esta zona poseen contenidos de Zn más elevados, tal y como hemos comentado.

El hecho de que los contenidos de Zn en la fase líquida del suelo sean bajos se debe a los mecanismos de adsorción y retención. Según Kabata-Pendias y Pendias (1984) los minerales de la arcilla, oxihidróxidos y pH son los factores más importantes en el control de la solubilidad del Zn, mientras que la complejación orgánica y la precipitación como hidróxidos, carbonatos y sulfuros de Zn parecen tener menor importancia. Por otra parte, Lindsay (1972) en estudios sobre adsorción y retención de Zn en los suelos, concluye que los minerales de la arcilla y la materia orgánica presentan una gran capacidad para retener el Zn de la disolución.

En cuanto al contenido de Ni total y biodisponible es significativamente más elevado en las muestras que se introdujeron en las cercanías de la fábrica que en el suelo inicial, incrementando 6 y 2 veces, respectivamente, en un período de seis meses (Fig. 15). La relación Ni total/Ni disponible en el suelo inicial es próxima a 2, mientras que después de seis meses es del orden de 5. Por tanto la mayor parte del Ni que llega a estos suelos se encuentra en forma no disponible.

El contenido de Fe en disolución, no es significativamente diferente entre las muestras iniciales y las que estuvieron seis meses cerca de la fábrica (Fig.12c). En las muestras introducidas cerca de la factoría la relación Fe disponible/Fe en disolución es, en términos medios, de 170, y en el suelo inicial esta relación es del orden de 30. Estas relaciones junto con las ya comentadas de Fe total/Fe disponible para el suelo inicial y las muestras introducidas en el entorno de la factoría, indican que la mayor parte del Fe aportado no está en forma disponible y del que se encuentran en esta última forma, se solubiliza una pequeña cantidad. La presencia de iones metálicos en disolución depende de la concentración de aniones y agentes quelantes en la misma, del pH y potencial redox y de la presencia de superficies de adsorción (Alloway y Ayres, 1993). En el caso del Fe su disponibilidad y su solubilidad está controlada principalmente por reacciones de oxidación y precipitación. Las condiciones muy ácidas y reductoras promueven su solubilización, mientras que las alcalinas y oxidantes favorecen su precipitación, fundamentalmente en forma de óxidos y oxihidróxidos (Verloo et al., 1980; Kabata-Pendias, 1984; Harter, 1991). En los suelos estudiados los procesos de adsorción podrían jugar un papel importante en el control de la solubilidad del Fe.

El contenido de Mn total y biodisponible es 2 y 6 veces superior, respectivamente, en las muestras introducidas durante seis meses cerca de la fábrica en relación con el suelo inicial. La relación Mn total/Mn biodisponible es de 5 en el suelo inicial, mientras que dicha relación es de 2 en la

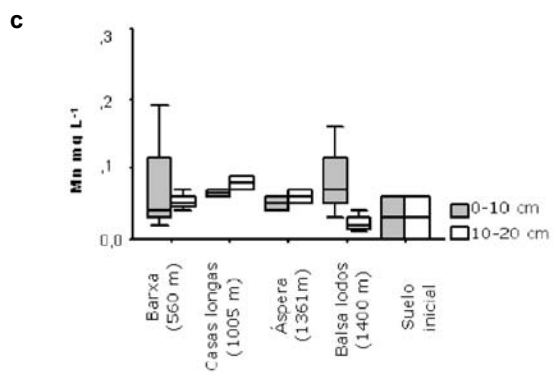
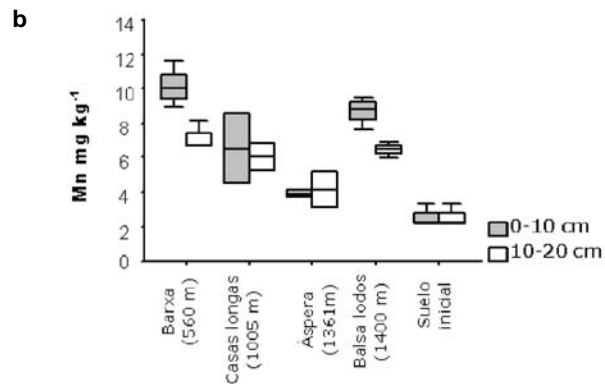
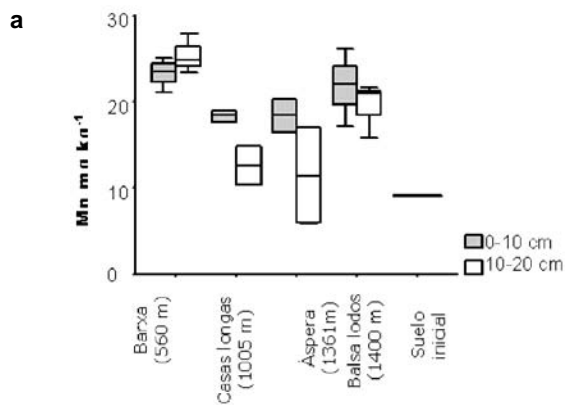


Figura 13.- Mn total (a), disponible (b) y soluble (c), en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

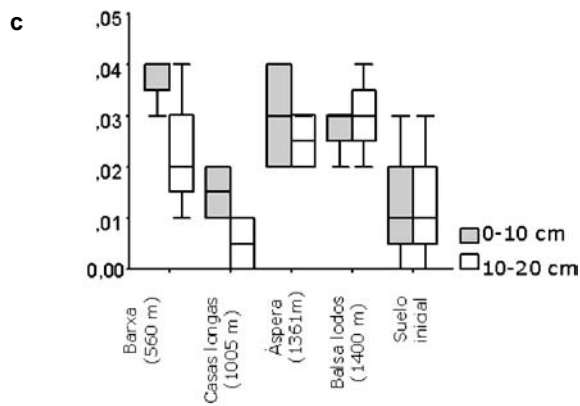
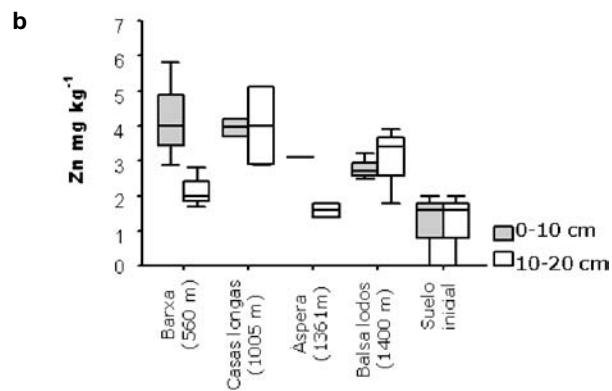
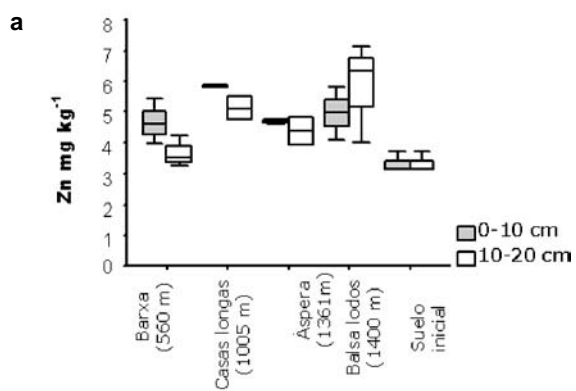


Figura 14.- Zn total (a), disponible (b) y soluble (c), en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

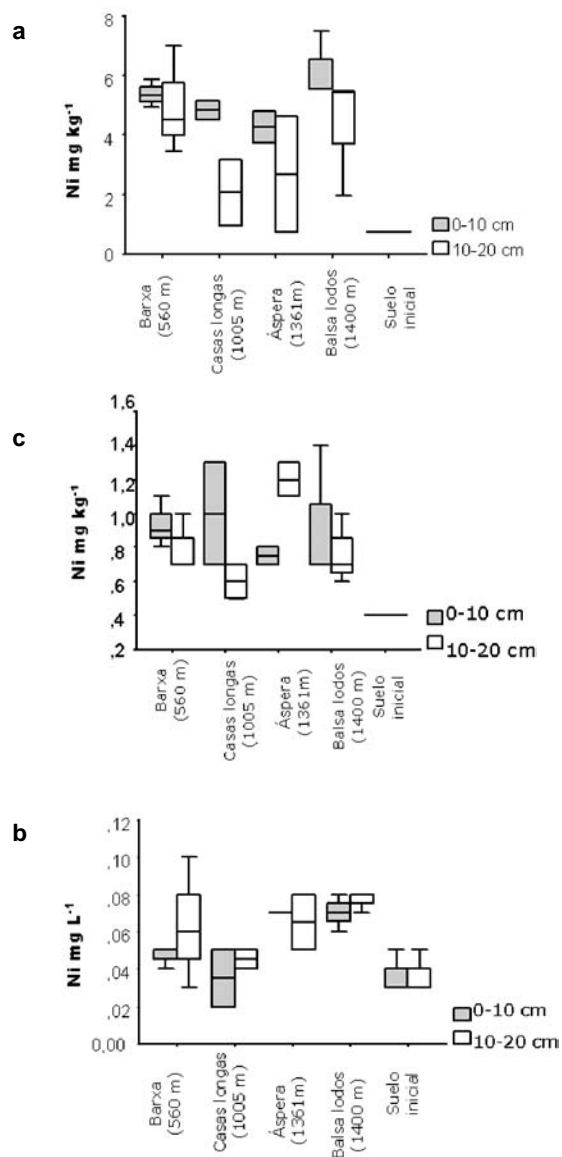


Figura 15.- Ni total (a), disponible (b) y soluble (c), en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

En cuanto al Ni en la fase líquida, los contenidos son siempre menores de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ y no se observaron diferencias significativas entre las muestras. El Ni presenta una gran movilidad y es relativamente estable en disoluciones acuosas. Algunos autores señalan que es un elemento que presenta muy poca afinidad por la materia orgánica (Adams y Sanders, 1984), mientras que otros indican lo contrario (Bloomfiel, 1981; Karapanagiotis et al., 1991). Las muestras del presente estudio tienen contenidos elevados de materia orgánica (10%), que podría intervenir en la complejación de este elemento.

El Cu total y el biodisponible aumentan 2 veces en las muestras introducidas seis meses cerca de la factoría con respecto al suelo inicial (Fig. 16). La relación entre Cu

total/Cu biodisponible es de 3 en el suelo inicial y del orden de 4 en los suelos introducidos en el entorno de la factoría. Por tanto, se observa también en el Cu que, pese a que se obtienen mayores contenidos de Cu total en estas últimas muestras, se trata de un Cu que está en su mayor parte, en forma no disponible. El contenido más elevado, que se obtiene en las muestras próximas a la fábrica, coincide con mayores contenidos de este elemento en la vegetación y en aguas de pluvio lavado y escurrido del área de influencia de la industria de aluminio.

En disolución no se detectó ni en el suelo inicial ni en las muestras introducidas en el entorno de la factoría. La fracción orgánica del suelo presenta muchos lugares de adsorción específica para el Cu (Mc Lauren y Crawford, 1973; Kadlee y Keolian, 1986), debido principalmente a la gran capacidad de este ión para formar complejos de "esfera interna" en un amplio rango de valores de pH (Mc Bridge, 1981). También los minerales del suelo son capaces de adsorber Cu de la disolución, proceso que depende de la carga superficial del adsorbente, que en muchos casos es dependiente del pH.

Los mayores contenidos de Cu se ha encontrado adsorbido a óxidos de Fe y Mn (hematita, goethita), hidróxidos de Fe y Al no cristalinos y minerales de arcilla (Kabata-Pendias y Pendias, 1984). En la retención del Cu también pueden estar involucrados procesos de oclusión y coprecipitación. Algunos minerales del suelo también pueden incorporar Cu en sus estructuras; esta sería la forma más estable de Cu en el suelo. Alguno de estos mecanismos puede ser responsable de que no se detecte Cu en la fase líquida de estos suelos.

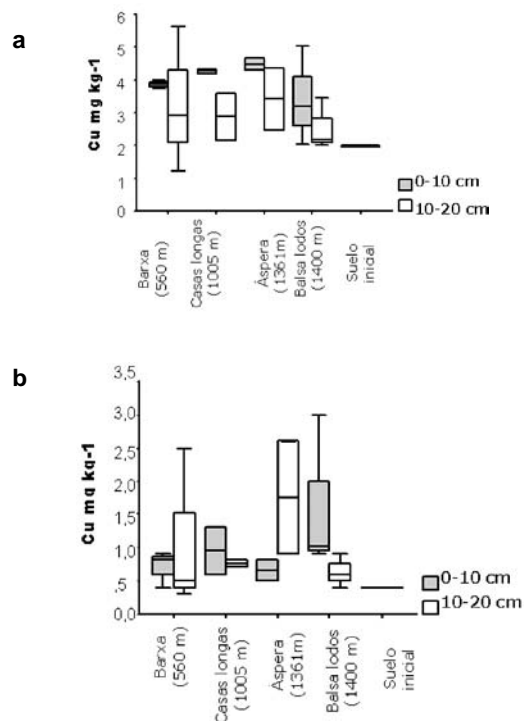


Figura 16.- Cu total (a) y disponible (b) en el suelo inicial y en las muestras introducidas seis meses a distintas distancias de la fábrica de Al

No se detectaron contenidos de Cd, Cr, Pb ni Co en las muestras estudiadas.

A partir de diferentes estudios se han realizado predicciones acerca de la movilidad de los elementos metálicos en diferentes condiciones, pudiendo afirmarse que son fuertemente retenidas en las capas superficiales de la mayoría de los suelos. La movilización, cuando se produce, es debida fundamentalmente a su presencia en forma particulada, adsorbidos sobre los coloides (procesos de erosión, dispersión) o por cambios drásticos de la solubilidad debidos a modificaciones del pH.

Aguas superficiales

En las aguas superficiales no se observan diferencias significativas en la concentración de F en relación con la distancia a la fábrica de Al. Esto implica que el suelo adsorbe el F que le llega e impide que este elemento pase a las aguas superficiales, de ahí que no encontremos en estas últimas, diferencias en los valores de F entre zonas que reciben más flúor y las que reciben menos.

En relación con la adsorción de F por los suelos, hemos estudiado este proceso en suelos forestales de Galicia desarrollados sobre diferentes materiales de partida (Romar et al., 2004). Los resultados indican que los suelos que presentan una mayor adsorción de F son los desarrollados sobre granito (material que predomina en las inmediaciones de la fábrica de aluminio) y anfibolita y la menor adsorción se obtiene en suelos sobre esquistos de Villalba, pizarras y serpentinitas (Fig. 17). En todos los casos los horizontes A presentan una mayor adsorción de F que los B (Fig. 18).

La adsorción de F en los suelos forestales de Galicia está correlacionada negativamente con el valor de pH ($r = -0,56$) y positivamente con el pH en NaF ($r = 0,78$), con Al con oxalato amónico ($r = 0,75$) y con la materia orgánica ($r = 0,57$) (Fig. 19). La mayor adsorción de F a pH ácido se puede relacionar con la presencia de cargas positivas en los componentes de carga variable del suelo (no cristalinos y materia orgánica).

Las aguas superficiales de toda la zona presentan contenidos de metales pesados similares a los registrados en zonas no contaminadas. Por tanto, el suelo está

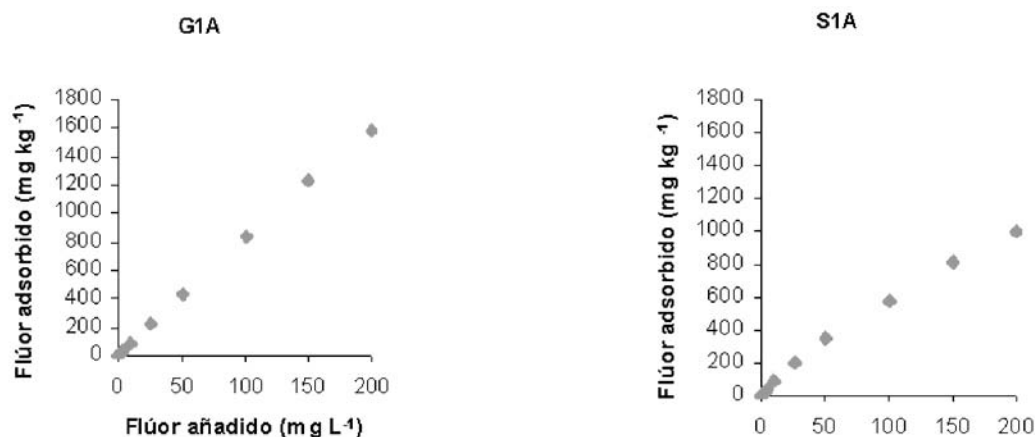


Figura 17.- Adsorción de F en un horizonte A de granito (G1A) y serpentinita (S1A)

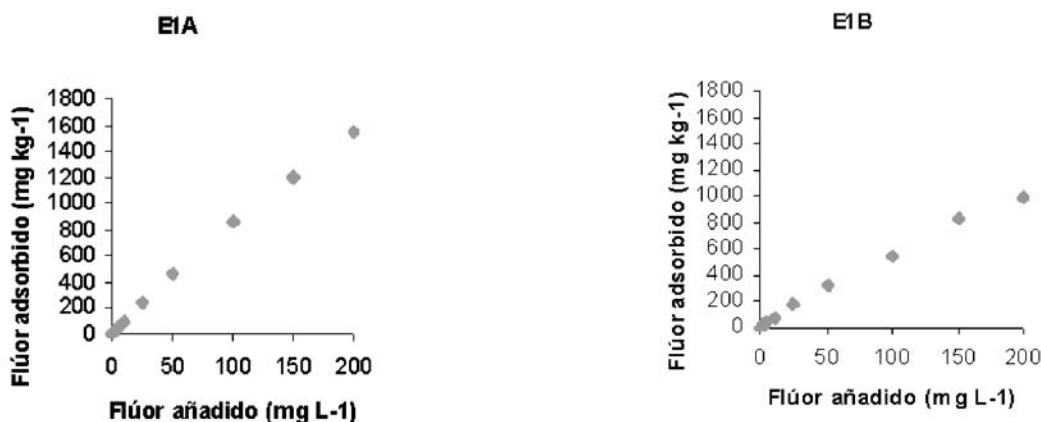


Figura 18.- Adsorción de F en horizonte A (E1A) y horizonte B (E1B) de suelos sobre esquistos de Villalba

ejerciendo un papel fundamental impidiendo que los metales pesados alcancen las aguas superficiales. El conjunto de las propiedades físicas (fundamentalmente la estructura porosa), químicas (debidas a la presencia de superficies de gran reactividad) y biológicas (alta actividad metabólica) hacen del suelo un sistema clave en el control de los ciclos biogeoquímicos superficiales, en los que actúa como un reactor complejo, capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización o inactivación, almacenamiento y regulación de la concentración en disolución y de la movilidad de un gran número de sustancias, con lo que sirve como una barrera protectora de otros medios más sensibles, como los hidrológicos y los biológicos. El suelo puede actuar simultáneamente sobre compuestos orgánicos e inorgánicos, aniones y cationes, ácidos y bases, oxidantes y reductores, metales pesados y ligeros, sales, partículas coloidales, microorganismos, etc., presentando diferencias significativas según la composición

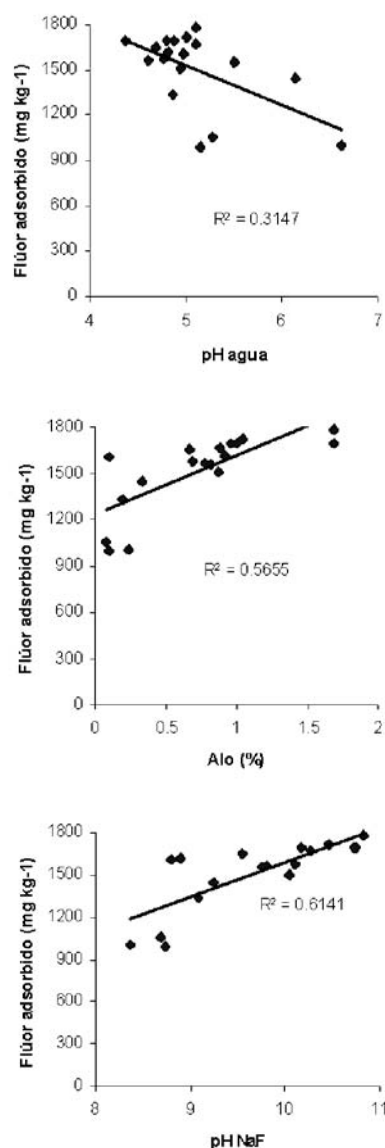


Figura 19.- Relación del F adsorbido con el pH en agua, Al no cristalino (Alo) y pH en NaF

y espesor del suelo, la naturaleza de sus componentes activos y las condiciones del medio en que se encuentra. El efecto protector de los suelos frente a los contaminantes está relacionado con su capacidad amortiguadora que puede ser definida como la capacidad que tiene un suelo de eliminar o mitigar los efectos negativos de un determinado contaminante. La inactivación puede producirse a través de la formación de enlaces entre las sustancias contaminantes y los componentes del suelo, por procesos de insolubilización o bien transformándolas en otras sustancias menor grado de toxicidad. Con frecuencia, intervienen simultáneamente varios tipos de reacciones en el control de los contaminantes del suelo, entre las que pueden citarse: reacciones de precipitación-disolución, ácido-base, de oxidación-reducción, de adsorción-desorción, de complejación y procesos metabólicos. El resultado global es que la mayoría de los suelos presentan una elevada capacidad de depuración. Se pueden citar algunos ejemplos. Así, los suelos aluminicos de Galicia (Umbrisoles, Regosoles y Leptosoles úmbricos), caracterizados por presentar un bajo pH (4.5) y una elevada proporción y diversidad de compuestos aluminicos de gran actividad, disponen de mecanismos que les permiten controlar la calidad de las aguas superficiales al bloquear la salida de una gran parte de los fosfatos, fluoruros, sulfatos, aluminio, arcillas y materia orgánica en el suelo (Calvo de Anta y Macías, 1993), con lo que se mantiene la calidad de las aguas superficiales. En otros tipos de suelos los mecanismos de interacción con los contaminantes son diferentes, pero la capacidad depuradora o de sumidero, con mayor o menor intensidad, es una propiedad bien conocida y utilizada de los suelos.

De todas formas, es necesario tener en cuenta que esta capacidad tiene un límite diferente para cada tipo de suelo y condiciones. Cuando se alcanza ese límite el suelo deja de ser eficaz e incluso puede funcionar como una "fuente" de sustancias peligrosas para los organismos del suelo o de otros medios relacionados con él. Ejemplos de estas situaciones son bien conocidos, pudiendo citarse la absorción y acumulación de metales pesados en las plantas que crecen en suelos con elevadas concentraciones de formas bioasimilables (Barber, 1984), la eutrofización de arroyos, fuentes y aguas freáticas en áreas con exceso de abonado nitrogenado y fosforado o el funcionamiento actual de los suelos del entorno de Chicago como fuente de PCBs a la atmósfera (Standley & Hites, 1991) entre otros muchos ejemplos.

Según las consideraciones anteriores, se puede definir como "suelo contaminado" aquél que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias y, como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera y/o los organismos. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que causan cambios en sus propiedades físicas, químicas y/o biológicas (Macías, 1993).

Debe señalarse que la propia característica de amortiguación de los suelos es uno de los principales problemas a la hora de percibir los daños, ya que éstos sólo

se reconocen cuando el suelo ya ha perdido su capacidad protectora y se ha convertido en una fuente de contaminantes, de ahí que el proceso sea más impredecible que la contaminación de organismos, aguas o atmósfera y que, cuando se produce, lo hace después de períodos más o menos largos de latencia. La expresión de “*bomba química de acción retardada*” alude a este problema.

En la definición anterior, la presencia de contaminantes no es suficiente para calificar a un suelo como contaminado, sino que sus niveles deben ser superiores a los máximos admisibles sin que se produzcan modificaciones significativas. Este concepto conduce directamente a los de “sensibilidad”, “vulnerabilidad”, “cargas críticas”, que ponen de manifiesto las importantes diferencias de comportamiento de los suelos frente a una misma cantidad de contaminante y supera la frecuente utilización de los denominados “umbrales generales de toxicidad” para la estimación de los impactos potenciales y la planificación de las actividades permitidas y prohibidas en cada tipo de espacio. La sensibilidad puede definirse por la velocidad con que se producen los cambios secuenciales en las propiedades del suelo en respuesta al impacto de un determinado contaminante. Se trata de un concepto relacionado con la capacidad amortiguadora del suelo. A mayor capacidad menor sensibilidad.

El concepto de cargas críticas, similar al de “dosis máxima tolerable”, es próximo al anterior. Se define por “la cantidad máxima de un determinado compuesto que puede ser aportada a un suelo sin que se produzcan en él cambios químicos que originen efectos nocivos sobre la estructura y función del ecosistema” (Hettelingh et al., 1991). La determinación de las cargas críticas de diferentes sustancias (SO_4^{2-} , H^+ , NO_3^- , O_3 , metales pesados,...) es en la actualidad uno de los campos de trabajo de un gran número de investigadores en toda Europa. En Galicia están trabajando desde hace unos años en este tema el equipo de Calvo R. y Macías, M.

Bibliografía

Adams T. M.C.M., Sanders, J.R. (1984). The effect of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal-loaded sewage sludge. *Environmental Pollution (series B)* 8, 85-99.

Alloway, B. J., Ayres, D.C. (1993). *Chemical Principles of environmental pollution*, Glasgow, Chapman & Hall.

Barber, S.A. (1984) *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. John Wiley & Sons, New York

Beckett, P.H.T., Davis, R.D., Brindeley, P. (1979). The disposal of sewage sludge unto farmland: the scope of the problem of toxic elements. *Wat. Pollution Control*, 78, 419-425

Bloomfield, C. (1981). The translocation of metals in soils. En: *The Chemistry of Soil Processes*, Greenland, D.J. and Hayes, M.H.B. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 463 pp.

Calvo de Anta R., Macías, F. (1993). Rôle des processus pédogénétiques dans le maintien de la qualité des eaux superficielles en zones tempérées humides. Exemple des sols acides sur roches granitiques et schisteuses de la Galice (NW-Espagne). *C. R. Atad. Sci. Paris*, t 316, Serie II, 799-805.

Del Río, B., Gago, C., Alvarez, E., Fernández-Marcos, M.L., Fernández-Sanjurjo, M.J. (2003). Heavy metals in Eucalyptus stemflow and throughfall waters, rainwater and surface waters near an aluminium smelter in Galicia, NW Spain. 7th International Conference in the Biochemistry of Trace Elements. ICOBTE. Upsala, Suecia, 15-19 Junio, 2003

Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez, E., Fernández Vega, V., García-Rodeja, E. (1998). Chemistry of soil solutions under different kinds of vegetation in the vicinity of a thermal power station. *Environmental Pollution*, 101, 131-142

Gago, C., Del Río, B., Fernández-Marcos, M.L., Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez, E. (2003a). Heavy metals content of Eucalyptus and Pine leaves in the area surrounding and aluminium smelter (Galicia, NW Spain). 7th International Conference in the Biochemistry of Trace Elements. ICOBTE Upsala, Suecia, 15-19 Junio, 2003

Gago, C., Del Río, B, Fernández-Marcos, M.L., Fernández-Sanjurjo, M.J., Alvarez, E. (2003b). Variations in the content of various forms of heavy metals in soil columns introduced into soil surrounding an alumina-aluminium plant. 7th International Conference in the Biochemistry of Trace Elements. ICOBTE. Upsala, Suecia, 15-19 Junio, 2003.

Gago, C., Alvarez, E., Fernández Marcos, M.L. (2001). Comparison of methods for fluoride extraction from forest and cropped soils in the vicinity of an aluminium smelter in Galicia (NW Spain). *Comm. in Soil Sci. and Plant Analysis* 32, 2503- 2510.

Gago, C., Fernández Marcos, M.L., Alvarez, E. (2002). Aqueous aluminium species in forest soils affected by fluoride emissions from an aluminium smelter in NW Spain. *Fluoride* 35, 1-12.

García-Rodeja, E., Fernández Vega, V. (2001). Efectos de la deposición ácida sobre suelos y aguas superficiales de la cuenca alta del río Sor. XXII Reunión Nacional de la Sociedad Española de la Ciencia del suelo, 141-150 pp.

Haidouti, C. (1993). Fluorine adsorption behaviour in alkali soils: Relative roles of pH and sodicity. *Soil Sci.* 133, 364.

Harter, R.D. (1991). Micronutrients adsorption-desorption reactions in soils. En: *Micronutrients in Agriculture*, SSSA Book Series, nº 4, USA, 59-87 pp.

Healy, J., Brandley, S.D., Northage, C., Scobbie, E. (2001). Inhalation exposure in secondary aluminium smelting. *Annals of Occupational Hygiene*. 45(3), 217-225.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1984). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, FL, CRC. Press

Kadlec, R.H., Keoleian, G.A. (1986). Metal ion exchange on peat. En: *Peat and water*. C.H. Fuchman (ed.) Elsevier Applied Science Publ. Ltd. Oxford, England

- Karapanagiotis, N.K., Sterritt, R.M., Lester, J.N. (1991). Heavy metal complexation in sludge-amended soil. The role of organic matter in metal retention. *Environmental technology* 12, 1107-1116.
- Larsen, S., Widdowson, A.E. (1971). Soil fluorine. *J. Soil Sci.* 22, 210-211.
- Macías, F. (1993). Contaminación de Suelos. Algunos hechos y perspectivas. V Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio. Roque Ortiz Silla (Ed).
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra, X., Novoa, J.C., García-Rodeja, E. (1997). Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by peat bog of Penido Vello (NW Spain). *Water Air and Soil Pollution* 100 (3-4), 387-403.
- Mcbride, M.B. (1981). Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. En: *Copper in soils and plants*. Loneragan et al. (ed.). Academic Press, Sydney, Australia.
- Mc Laren, R.G., Crawford, D.V. (1973). Studies on soil copper (II) : The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil Sci.* 24, 443-452.
- Romar, A., Gago, C., Feranández Marcos, M.L., Alvarez, E. Adsorção de fluoreto em alguns solos naturais da Galiza (Espanha) . *Revista de Ciências Agrarias da Sociedade Portuguesa da Ciencia do Solo* (en prensa).
- Standley, L.J., Hites, R.A. (1991). Chlorinated Organic Contaminants in the Atmosphere. En *Organic Contaminants in the Environment*. Ed. by C. Jones. Elsevier, 1-31 pp.
- Verloo, M.L., Kiekens, Cottenie, A. (1980). Distribution patterns of essential and no essential trace elements in the soil-soil solution systems. *Pedologie*, 30, 163-175
- Vike, E., Habjorg, A. (1995). Variation in fluoride content and leaf injury on plants associated with three aluminium smelters in Norway. *The Science of Total Environment* 163, 25-34.
- Wenzel, W.W. (1990). Effects of fluorine and heavy metal pollution in the vicinity of an aluminium smelter o their functions. Tesis. Universitaet fuer Bodenkultur Wien.