

BIODISPONIBILIDAD DE METALES EN SUELOS Y ACUMULACIÓN EN PLANTAS EN EL ÁREA DE TRÁS-OS-MONTES (NE PORTUGAL): INFLUENCIA DEL MATERIAL ORIGINAL

J. DIEZ LÁZARO, P. KIDD, C. MONTERROSO

Dpto. de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago. edcarmel@lugo.usc.es

Abstract. Phytoremediation techniques are now considered to be promising alternatives to conventional techniques for the remediation of metal contaminated soils. Further biogeochemical surveys and plant screenings are necessary in order to identify new species for such applications. The influence of soil forming rocks on heavy metal contents, fractionation and bioavailability in soils, as well as on heavy metal accumulation in plant, was studied in this paper. Rocks, soils and plants from six sites with several lithologies (serpentinites, peridotites, granulites, migmatites, and schists) of the Trás-os-Montes region (NE Portugal) were sampled. Total contents of Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, and Pb were analyzed. Additionally, both metal fractionation and metal bioavailability were determined in soil samples. Metal accumulation in plants was compared with the Ni hyperaccumulator *Alyssum serpyllifolium* Desf subsp. *Lusitanicum*, an endemic species from the region. Ultrabasic rocks, specially serpentinite, showed the highest concentration of Ni, Cr y Co, basic rocks (granulites) showed the highest concentration of Cu, Zn, and Mn, and acid rocks (schist) showed the highest concentration of Pb. Total content of these metals in soil samples was related with metals in parent rock, but this was not true for metal bioavailability. Heavy metal uptake and accumulation in plant depended on the plant species and edaphic conditions at its provenance. Three species (*C. ladanifer*, *L. stoechas*, y *T. mastichina*) showed an ability to bioaccumulate the metals Cr, Mn and Zn in their aboveground parts, so that they could have potential for phytoremediation technologies such as phytoextraction.

Key words. Biogeochemistry of heavy metal, bioavailability, phytoremediation, serpentinitic soils

Resumen. Actualmente se reconoce que las técnicas de *fitocorrección* (uso de plantas para la descontaminación de suelos) son alternativas prometedoras a las técnicas clásicas de limpieza de suelos contaminados con metales pesados. Sin embargo, el avance de estas técnicas todavía requiere la realización de estudios biogeoquímicos y la búsqueda de nuevas especies vegetales adecuadas para este propósito. En este trabajo se estudia la influencia del material de partida sobre el contenido, fraccionamiento y biodisponibilidad de metales pesados en suelos y su acumulación en plantas. Para ello se recogieron muestras de roca, suelos y plantas en seis localizaciones del área de Tras Os Montes (NE Portugal) con distintas litologías (serpentinitas, peridotitas, granulitas, migmatitas y esquistos). En todas las muestras se analizó el contenido total de Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Zn y Pb y en las de suelos se realizó, además, un fraccionamiento químico de estos metales y se determinó su biodisponibilidad. La acumulación de metales por las plantas se comparó con *Alyssum serpyllifolium* Desf subsp. *Lusitanicum*, una planta hiperacumuladora de Ni endémica de esta región. Las mayores concentraciones de Ni, Cr y Co se asociaban con las rocas de composición ultrabásica, especialmente las que presentaban rasgos de serpentinización; Cu, Zn y Mn se asociaban con las rocas de composición básica (granulitas) y Pb con las rocas ácidas, especialmente con

los esquistos. El contenido total de estos metales en el suelo, pero no su biodisponibilidad, reflejaba de forma general el contenido metálico en los materiales originales. Los patrones de absorción y acumulación de estos metales en planta variaban en función de la especie vegetal y de las condiciones edáficas de su procedencia. Tres de las especies estudiadas (*C. ladanifer*, *L. stoechas*, y *T. mastichina*) presentaban la capacidad de acumular Cr, Mn y Zn en su biomasa aérea, lo que sugiere que podrían ser consideradas para su uso en *fitoextracción* en suelos contaminados con estos metales.

Palabras clave. Biogeoquímica de metales pesados, biodisponibilidad, fitocorrección, suelos sobre serpentinitas.

INTRODUCCIÓN

La geoquímica de las rocas ejerce el control primario en el contenido y distribución de los metales pesados en la mayor parte de la superficie terrestre, con notables excepciones en las áreas contaminadas por la actividad humana (industrial, minera o agrícola). Durante la alteración de las rocas, los metales son transferidos a los suelos, pudiéndose acumular localmente en algunas zonas. Así, diferentes minerales fácilmente alterables como olivino, hornblenda o augita, frecuentes en rocas ígneas y metamórficas, transfieren al suelo cantidades importantes de Mn, Co, Ni, Cu y Zn; la alteración de rocas ultrabásicas, como serpentinitas, libera grandes cantidades de Cr, Ni y, en menor medida, Co (Ross, 1994). Adicionalmente, la vegetación juega un importante papel importante en el ciclo global de los metales.

La absorción de los metales por las plantas depende de su biodisponibilidad en el suelo y, particularmente de su reposición a partir de las fracciones menos biodisponibles (McGrath *et al.*, 1997). Los metales se distribuyen en el suelo entre fracciones con distinto grado de labilidad: cambiables, ligados a materia orgánica, a óxidos de hierro y manganeso y a estructuras minerales. El equilibrio dinámico que se establece entre estas fracciones determina su movilidad y biodisponibilidad, siendo el pH, el Eh y la cantidad y tipo de coloides del suelo (materia orgánica, arcillas y óxidos) los factores edáficos más importantes en su control (Korcak y Fanning, 1985; Miner *et al.*, 1997; Weng *et*

al., 2001). Adicionalmente, la planta puede modificar las condiciones de la rizosfera a través de procesos como la producción de exudados radiculares o la alteración del pH (Morel, 1997, Adriano *et al.*, 2001, Adamo *et al.*, 2002).

La colonización vegetal de los suelos ricos en metales depende de la capacidad de las plantas para desarrollar mecanismos de tolerancia (Ernst, 1990). Muchas especies toleran las elevadas concentraciones de metales en el suelo porque restringen su absorción y/o translocación hacia las hojas (estrategia de exclusión); sin embargo, otras los absorben y acumulan activamente en su biomasa aérea (estrategia acumuladora), lo que requiere una fisiología altamente especializada (Baker y Walter, 1990). Se han reconocido diferentes grados de acumulación metálica, desde pequeñas elevaciones sobre el nivel de fondo hasta respuestas extremas, en las que el metal llega a exceder el 1% de la materia seca de la planta. Brooks *et al.* (1977) fueron los primeros en utilizar el término *planta hiperacumuladora* para referirse a plantas capaces de acumular >1000 mg Ni kg⁻¹ de materia seca. El término se redefinió posteriormente para designar plantas que acumulaban >10000 mg kg⁻¹ de Mn y Zn, >1000 mg kg⁻¹ de Co, Cu, Ni y Pb y >100 mg kg⁻¹ de Cd (Baker *et al.*, 2000). Hasta la actualidad, se han identificado aproximadamente 400 especies hiperacumuladoras, de las que la mayor parte son endémicas de suelos serpentínicos y acumulan Ni (Brooks, 1998).

Chaney (1983) sugirió la idea de utilizar plantas *hiperacumuladoras* para la limpieza

de suelos contaminados con metales, a través de su cultivo y posterior siega (*fitoextracción*). Esta idea fue desarrollada en las últimas dos décadas y actualmente se reconoce que las técnicas de *fitocorrección*, basadas en el uso de plantas (*fitoremediación*), son alternativas prometedoras a las técnicas clásicas de descontaminación, más costosas y agresivas (Cunningham *et al.*, 1995). Sin embargo, se conocen pocas especies hiperacumuladoras (representan menos del 0.2% de las angiospermas) y la gran mayoría posee un crecimiento lento y una biomasa escasa (Cunningham *et al.*, 1995; Baker *et al.*, 2000). Básicamente, la capacidad fitoextractora de una planta depende de la concentración del metal de interés en su parte cosechable y de la cantidad de biomasa producida, por lo que el uso efectivo de la mayor parte de las plantas hiperacumuladoras es limitado. Para superar esta limitación se ha propuesto el uso de plantas tolerantes con menor contenido metálico en su biomasa aérea, pero con mayor productividad. Por ejemplo, se ha demostrado que especies arbóreas de crecimiento rápido (*Salix*, *Populus*) y cultivos de alta productividad (*Brasita*, *Helianthus*) pueden ser utilizados para fitoextracción de metales, ya que su elevada biomasa puede compensar su menor acumulación metálica (Greger y Landberg, 1999, Robinson *et al.*, 2000). A pesar de la gran dedicación al tema, todavía son pocas las plantas estudiadas para su uso en *fitoremediación* y siguen siendo necesarios nuevos estudios geobotánicos y búsquedas adicionales de especies con este objetivo.

En la región de Tras Os Montes (NE Portugal) se encuentra una extensa área serpentinitica, cuya ecología ha sido extensivamente estudiada y, entre las especies endémicas encontradas, ha sido identificada una planta hiperacumuladora *Alyssum serpyllifolium* Desf subsp. *Lusitanicum* Dudley y P.Silva (Brooks, 1987, Menezes de Sequeira y Pinto da Silva, 1992). No existen, sin

embargo, estudios de detalle que relacionen la composición química de las plantas con las características geoquímicas de los suelos desarrollados sobre la enorme variedad litológica de la zona, lo que podría ayudar a entender mejor los patrones de absorción y acumulación de metales por las plantas y a identificar especies o poblaciones tolerantes y/o acumuladoras válidas para su uso en *fitoextracción*. Por tanto, se ha planteado este estudio con los siguientes objetivos: i) determinar el contenido, biodisponibilidad y especiación de metales en los suelos desarrollados sobre rocas serpentiniticas y no serpentiniticas en el área de Trás-Os-Montes (NE Portugal), ii) investigar las estrategias de absorción, transporte y acumulación de metales en las especies vegetales que se desarrollan de forma natural en ésta área, y iii) evaluar el posible uso de estas plantas como especies fitoextractoras.

MATERIAL Y MÉTODOS

Área de estudio y toma de muestras

La zona de Tras Os Montes se sitúa en una de las áreas geológicamente más complejas del NW peninsular. La geología de esta región está dominada por el macizo máfico/ultramáfico polimetamórfico de Bragança, con gabros, serpentinitas, eclogitas, anfíbolitas y granulitas, y por una compleja imbricación de mantos de cabalgamiento. Envolvente al macizo aparece una secuencia para-autóctona, con predominio de esquistos, y rocas afines, del Silúrico y del Devónico y la presencia de cuarcitas, anfíbolitas, migmatitas y vulcanitas metamórficas (Iglesias *et al.*, 1983, Ribeiro *et al.*, 1990, Pereira, 1997, Meirelles, 2000). El clima de la región es Mediterráneo, variando desde Mediterráneo húmedo hasta variantes más áridas (Menezes de Sequeira y Pinto da Silva, 1992); en Bragança la temperatura media anual es de 12.4 °C y precipitación media anual es de 720 mm (Carballeira *et al.*, 1983).

Utilizando el material geológico como factor de variación se localizaron seis áreas de estudio en un transecto de 33 Km entre Samil y Vinhais, denominadas a partir de ahora como S, UB, B, M, SC1 y SC2 (Figura 1). En las localizaciones S y UB el material original estaba formado por rocas de naturaleza ultrabásica (principalmente peridotitas) fuertemente serpentinizadas en S (serpentinitas). En la localidad B dominaban rocas básicas (anfibilolitas y granulitas) y en las localizaciones M y SC (SC1, SC2) dominaban rocas de naturaleza ácida (migmatitas y esquistos, respectivamente). De acuerdo con la FAO (1998), los suelos dominantes

eran Leptosoles húmicos en S, Leptosoles órtico-eútricos en UB y en B y Leptosoles órtico-dístricos en M, SC1 y SC2. Los puntos de muestreo fueron situados, dentro de lo posible, en posiciones topográficas similares (altitud, pendiente, orientación) y buscando el máximo número de especies comunes en las asociaciones vegetales. En cada localización se recogieron muestras de suelos (horizonte A) y plantas representativas de la región durante dos campañas de muestreo (Julio de 2000 y Mayo de 2001). Se recogieron, además, muestras representativas del material geológico dominante en cada punto, excepto en el punto UB.

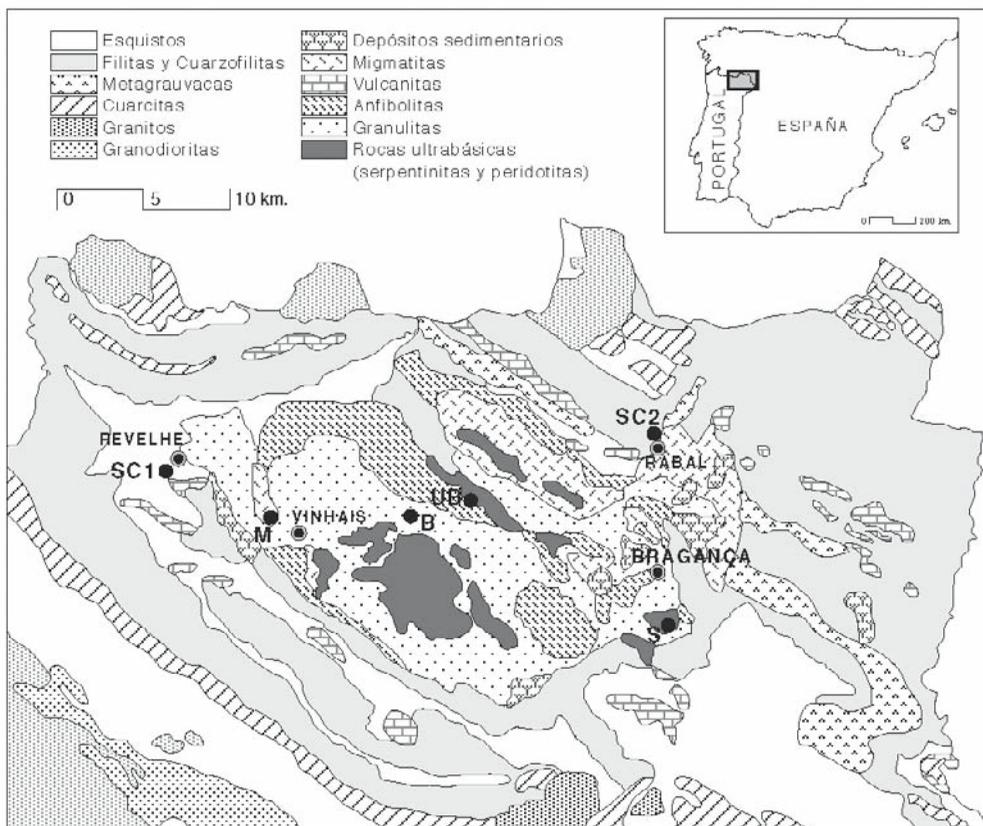


FIGURA 1. Mapa geológico simplificado de la región de Tras Os Montes (NE de Portugal) en el que se muestra la localización de los lugares de estudio.

Análisis de suelos y plantas

En las muestras de roca se analizó el contenido total de Al, Fe, Si, Ca, Mg, Na, K, Mn, Cr, Ni, Co, Zn y Pb por espectrofotometría de absorción/emisión atómica de llama (Perkin-Elmer 2380, Norwalk, CT) después de su fusión alcalina con metaborato de litio (Automatic Fluxer FX-200, LECO Co., ST Joseph, MI USA). Para la determinación de Pb fue necesario el uso de cámara de grafito (Perkin-Elmer 4110 ZL Norwalk, CT).

Las muestras de suelo (3 a 10 réplicas en cada lugar de estudio) se secaron al aire y los análisis se realizaron en la fracción < 2 mm. Se determinó el pH en agua y pH en KCl 0.1 M (relación suelo:disolución de 1:2,5) y el contenido de C y N, con un analizador LECO CHN-1000 (LECO Corp., St Joseph, MI). Los cationes de cambio se extrajeron con NH₄Cl 1N (Peech *et al.*, 1947) y en el extracto se midió Ca, Mg, Na, K y Al por espectrofotometría de absorción/

emisión atómica de llama (Perkin-Elmer 2380, Norwalk, CT) y H⁺ por titulación con valorador automático (Crison Instruments TT2022, Alella, España). El contenido total de metales (Mn_T, Ni_T, Cr_T, Co_T, Cu_T, Zn_T y Pb_T) fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica de llama, tras digestión ácida (HNO₃+HCl+HF) de la muestra molida en horno microondas. Igualmente se determinó el contenido biodisponible de estos metales (Mn_{EDTA}, Ni_{EDTA}, Cr_{EDTA}, Co_{EDTA}, Cu_{EDTA}, Zn_{EDTA} y Pb_{EDTA}) tras la extracción del suelo con EDTA 0.05 M (Ure *et al.* 1993). Finalmente se hizo un fraccionamiento químico completo de los metales, definido operacionalmente mediante una modificación del esquema seguido por Berti y Jacobs (1996). Este esquema distingue seis fracciones: cambiante (CAMB), óxidos de Mn (OxMn), orgánica (MO), óxidos amorfos de Fe (FeAm), óxidos cristalinos de Fe (FeCr) y fracción residual (RES) (Tabla 1).

TABLA 1. Procedimiento de extracción secuencial usado para el fraccionamiento de los metales en el suelo.

Paso	Fracción	Reactivo	Agitación y temperatura
1	Cambiable	NH ₄ NO ₃ 1 M (pH 4.5)	2 h a 25 °C
2	Oxidos de Mn	NH ₂ OH.HCl 0.1 M en HCl 0.01 M	30 min a 25 °C
3	Orgánica	Na ₄ P ₂ O ₇ 0.1 M	24 h a 25 °C
4	Óxidos amorfos de Fe	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175 M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M	4 h (oscuro) a 25 °C
5	Óxidos cristalinos de Fe	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175 M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.1 M	3 h (UV) en agua hirviendo
6	Residual	Total (digestión con HNO ₃ :HCl:HF) – Pasos (1-5)	

De las plantas dominantes de la zona, se seleccionaron nueve especies representativas, pero no todas estaban presentes en los seis lugares. En este estudio se presentan los resultados de las cuatro especies comunes a todos ellos: *Cistus ladanifer* L subsp. *ladanifer* (Cistaceae), *Cytisus multiflorus* (L'Hér) Sweet (Leguminoseae), *Lavandula stoechas* L. (Lamineceae) y *Thymus mastichina* L. A efectos de comparación también se recogieron individuos de la conocida especie hiperacumuladora de Ni endémica

de los suelos ultramáficos de esta región (S y UB) *Alyssum serpyllifolium* Desf subsp. *Lusitanicum* Dudley y P.Silva. Las plantas recolectadas (3 a 15 réplicas) fueron separadas en raíz, tallo y hojas, lavadas con agua destilada (previamente con EDTA 20 mM en el caso de raíces, Greger y Landberg, 1999), secadas a 45 °C y molidas. Tras su digestión ácida en horno microondas (HNO₃ + HCl) se determinó, como se indicó arriba, el contenido total metales pesados por espectrometría de absorción atómica de llama.

Análisis estadísticos

Para el tratamiento estadístico se utilizó el paquete SPSS 11.5 para Windows de Microsof. Se realizaron análisis de correlación, regresión múltiple y análisis de la varianza (ANOVA), con comparación múltiple de medias utilizando el test de Tukey para tamaños desiguales de muestras. Para obtener homogeneidad de la varianza se hizo una transformación logarítmica cuando fue necesario.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición química de las rocas

La composición química de las rocas recogidas en los lugares de muestreo se presenta en la Tabla 2, junto con la composición media para materiales similares citados en la bibliografía. La composición de la serpentinitas (S) se distingue por su contenido de SiO₂ típicamente bajo (34,23%), bajo contenido de

Al₂O₃, Na₂O, K₂O y CaO y por su elevado contenido de MgO, en comparación con el resto de las rocas analizadas. Esta composición es muy cercana a la descrita para peridotitas serpentinizadas de Galicia (Calvo *et al.*, 1987a). Las rocas básicas (B) destacan por su mayor contenido de CaO, mientras que migmatitas y esquistos (M y SC) destacan por su elevado contenido de SiO₂ (53-62%), típico de rocas ácidas, y por su mayor contenido en K₂O. Comparando con rocas similares, las de este estudio presentan de forma general bajos contenidos de Ca y elevados de Na, probablemente reflejo de la composición del magma original. Con respecto al contenido de metales pesados, las serpentinitas presentan contenidos de Cr₂O₃ (0.33%) y NiO (0.36%) ligeramente superiores a los contenidos medios citados para rocas ultramáficas y un orden de magnitud superiores al resto de los materiales de este estudio. Es en estas rocas donde también se encuentran los mayores niveles

TABLA 2. Contenido medio de elementos en el material original en los distintos puntos de muestreo de este estudio (S = serpentinitas, B = rocas básicas, M = migmatitas, SC = esquistos) y valores medios aportados por Vinogradov (1959).

	S	B	M	SC	Rocas ultrab. ¹	Rocas básicas ²	Rocas ácidas ³	Rocas sedimen. ⁴
SiO ₂	34,23	43,22	53,31	54,13	43,22	48,78	69,11	53,06
Al ₂ O ₃	1,27	17,10	20,21	24,14	5,44	16,55	14,55	19,75
Fe ₂ O ₃	10,00	16,09	9,29	5,20	14,08	12,24	3,86	4,76
MnO	0,14	0,23	0,14	0,05	0,17	0,28	0,15	0,09
MgO	34,82	7,05	4,49	0,88	23,38	7,46	0,93	2,22
CaO	0,16	1,01	0,19	0,003	10,77	9,40	2,21	3,54
Na ₂ O	0,40	13,88	12,33	9,87	0,77	2,62	3,73	0,89
K ₂ O	0,02	0,36	1,65	4,28	0,60	1,00	4,02	2,75
Cr ₂ O ₃	0,33	5,0 10 ⁻²	5,0 10 ⁻²	2,0 10 ⁻²	0,29	4,3 10 ⁻²	3,6 10 ⁻³	2,3 10 ⁻²
NiO	0,36	4,0 10 ⁻²	3,0 10 ⁻²	2,0 10 ⁻²	0,15	2,0 10 ⁻²	1,0 10 ⁻³	1,2 10 ⁻²
CoO	2,7 10 ⁻²	2,2 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	1,5 10 ⁻²	2,5 10 ⁻²	5,7 10 ⁻³	6,3 10 ⁻⁴	2,9 10 ⁻³
CuO	1,2 10 ⁻³	4,4 10 ⁻²	4,3 10 ⁻³	2,9 10 ⁻³	1,0 10 ⁻²	1,7 10 ⁻²	3,7 10 ⁻³	7,1 10 ⁻³
ZnO	5,6 10 ⁻³	1,2 10 ⁻²	9,7 10 ⁻³	8,9 10 ⁻³	6,2 10 ⁻³	1,6 10 ⁻²	7,4 10 ⁻³	9,9 10 ⁻³
PbO	2,2 10 ⁻⁵	1,2 10 ⁻⁴	6,1 10 ⁻⁴	1,7 10 ⁻³	-	8,6 10 ⁻⁴	2,1 10 ⁻⁴	2,1 10 ⁻³
P.P.C	14,43	3,22	1,51	4,81	-	-	-	-

1: Rocas ultrabásicas (dunitas, peridotitas, piroxenitas), 2: Rocas básicas (basaltos, gabros, diabasas, etc.), 3: Rocas ácidas (granitos, riolitas, etc.), 4: Rocas sedimentarias (arcillas y pizarras). Vinogradov, 1959. P.P.C = pérdida por calcinación

de CoO (0.03%). Las rocas serpentínicas de Tras Os Montes se caracterizan por la presencia frecuente de cristales de cromita, lo que justifica la elevada concentración de Cr, y por tener más forsterita (Mg_2SiO_2) que fayelita (Fe_2SiO_4) en el olivino original, lo que explica las elevadas concentraciones de Mg, Ni y Co, asociadas generalmente a la forsterita. Las rocas básicas son las que presentan las mayores concentraciones de MnO, CuO y ZnO, mientras que las rocas ácidas (M y, especialmente, SC) presentan las mayores concentraciones de PbO, que desciende exponencialmente con la transición hacia rocas de composición ultrabásica. El gran paralelismo que se aprecia entre Pb y K (Tabla 2) refleja fielmente el comportamiento geoquímicos de estos dos elementos; es sabido que la cercanía entre sus radios iónicos permite la sustitución isomórfica de K por Pb durante la formación de los minerales primarios.

Características de los suelos

Como era de esperar, se encontraron diferencias sistemáticas en las propiedades y la composición química de los suelos desarrollados sobre los diferentes materiales geológicos (Tabla 3). Los suelos en S y UB se caracterizan por presentar reacción cercana a la neutralidad ($pH_{H_2O} = 6,0-6,5$), dominio de Mg en el complejo de cambio y baja relación Ca/Mg. Los valores de Ca/Mg eran inferiores a 1 en los suelos S, típicos de suelos derivados de rocas fuertemente serpentinizados (Brooks, 1987). El pH desciende ligeramente en los suelos sobre rocas básicas (B) y mucho más en los suelos sobre rocas ácidas (M y SC), al tiempo que se va modificando la composición del complejo de cambio. El Ca es el catión mayoritario en los suelos B, mientras que el Al, y en menor medida el H^+ , tiene una importancia creciente en los suelos M y SC, habiéndose obtenido valores puntuales de saturación de Al en el complejo de cambio superiores al 75%.

Igualmente, el contenido total de metales estaba fuertemente condicionado por la naturaleza del material geológico (Tabla 3). Concordante con la composición química de las rocas, Cr_T , Ni_T y Co_T alcanzan sus mayores concentraciones en los suelos ultrabásicos, principalmente en los suelos S (hasta 6000, 3000 y 214 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente), valores que corroboran los presentados anteriormente por Menezes de Sequeira y Pinto da Silva (1992). Por el contrario, la concentración de estos metales son muy bajas en los suelos sobre rocas ácidas, pero es en éstos donde se alcanzan las mayores concentraciones de Pb_T (hasta 82 $mg\ kg^{-1}$ en SC2). Los suelos B presentan concentraciones intermedias de Cr_T , Ni_T y Co_T , pero las mayores concentraciones de Cu_T y Zn_T (hasta 280 y 127 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente). No hay tendencias claras para el Mn_T , aunque en M es significativamente menor ($P < 0.05$) que en resto de los suelos estudiados.

En concordancia con los resultados obtenidos en estudios realizados en áreas serpentínicas de Galicia (Calvo *et al.*, 1987b), el fraccionamiento químico (Fig. 2) indica que la mayor parte de los metales se acumula en la fracción residual, lo que es especialmente marcado para el Cr (Cr_{RES} supera el 95% del Cr_T). Niquel y Co tienen un origen común, pero su fraccionamiento refleja la diferenciación que se produce a través de los procesos edáficos. De las fracciones no residuales, el Ni se asocia preferentemente a los óxidos de Fe (aunque en S hay cantidades importantes de todas las fracciones no residuales), mientras que el Co lo hace a los óxidos de Mn. El fraccionamiento también pone de manifiesto la afinidad del Cu por la materia orgánica ($Cu_{M.O}$ llega a suponer un 20% Cu_T en S), y la del Zn por los óxidos de Fe. Para Pb y Mn, la fracción residual sigue siendo la dominante, pero se encuentran cantidades importantes de estos dos metales asociadas a óxidos amorfos de Fe y a óxidos de Mn. Adicionalmente, aunque la concentración metálica en posicio-

TABLA 3. Valores medios (\pm SE, $n=3-10$) de distintas propiedades del suelo (horizontes A) de los seis lugares de estudio. S=serpentinias UB=ultrabásicas, B=básicas, M=migmatitas, SC=esquistos. Las letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas para las medias ($P<0,01$, $\alpha=0,05$).

	S	UB	B	M	SC1	SC2
pH _{H2O}	6,5 \pm 0,1 c	6,0 \pm 0,2 bc	5,8 \pm 0,3 b	5,0 \pm 0,1 a	4,8 \pm 0,1 a	4,7 \pm 0,0 a
pH _{KCl}	5,5 \pm 0,1 c	5,3 \pm 0,0 c	5,1 \pm 0,1 c	4,5 \pm 0,1 b	4,5 \pm 0,2 b	3,8 \pm 0,1 a
C, %	2,17 \pm 0,22 ab	1,79 \pm 0,14 ab	3,35 \pm 1,18 b	0,86 \pm 0,15 a	2,25 \pm 0,42 a	1,65 \pm 0,42 ab
N, %	0,19 \pm 0,03 ab	0,11 \pm 0,01 ab	0,21 \pm 0,09 b	0,05 \pm 0,02 a	0,14 \pm 0,03 a	0,15 \pm 0,04 ab
Cationes de cambio (NH ₄ Cl, 1N), cmol _c kg ⁻¹						
Ca ²⁺	6,34 \pm 0,53 b	5,61 \pm 0,07 b	19,99 \pm 1,97 c	2,39 \pm 0,31 a	1,13 \pm 0,48 a	5,80 \pm 1,47 b
Mg ²⁺	9,24 \pm 0,93 c	3,66 \pm 0,18 b	3,26 \pm 0,61 b	0,80 \pm 0,06 a	0,59 \pm 0,32 a	0,99 \pm 0,34 a
Na ⁺	0,03 \pm 0,01 a	0,05 \pm 0,00 a	0,01 \pm 0,01 a	0,01 \pm 0,01 a	0,04 \pm 0,01 a	0,01 \pm 0,00 a
K ⁺	0,29 \pm 0,04 ab	0,19 \pm 0,04 a	0,37 \pm 0,09 ab	0,44 \pm 0,11 ab	0,34 \pm 0,06 ab	0,45 \pm 0,08 b
Al ³⁺	—	—	—	0,75 \pm 0,14 a	1,93 \pm 0,35 ab	1,36 \pm 0,70 b
H ⁺	—	—	—	0,08 \pm 0,02 a	0,21 \pm 0,07 ab	0,30 \pm 0,13 b
CIC	15,91 \pm 1,34 c	9,51 \pm 0,25 b	23,62 \pm 3,75 d	4,47 \pm 0,58 a	4,24 \pm 0,5 a	8,89 \pm 1,05 ab
Ca/Mg	0,7 \pm 0,1 a	1,5 \pm 0,1 ab	6,9 \pm 1,5 c	3,0 \pm 0,2 b	2,4 \pm 0,4 ab	6,7 \pm 1,2 c
Concentración total de metales, mg kg ⁻¹						
Mn _T	2451 \pm 149 c	1857 \pm 38 b	2197 \pm 96 bc	642 \pm 18 a	2596 \pm 186 c	1667 \pm 333 b
Cr _T	4384 \pm 364 c	1277 \pm 63 b	305 \pm 29 a	165 \pm 7 a	192 \pm 8 a	160 \pm 30 a
Ni _T	1574 \pm 199 c	963 \pm 22 b	124 \pm 13 a	65 \pm 2 a	73 \pm 4 a	62 \pm 14 a
Co _T	180 \pm 5 c	94 \pm 1 b	95 \pm 3 b	49 \pm 2 a	57 \pm 4 a	50 \pm 0 a
Cu _T	150 \pm 27 b	53 \pm 3 a	260 \pm 11 c	30 \pm 0 a	54 \pm 2 a	37 \pm 7 a
Zn _T	88 \pm 3 b	72 \pm 2,3 a	116 \pm 4 c	68 \pm 3 a	91 \pm 3 b	83 \pm 3 b
Pb _T	21 \pm 2 a	18 \pm 1 a	23 \pm 4 a	20 \pm 0 a	40 \pm 2 b	77 \pm 5 c
Concentración de metales biodisponibles, mg kg ⁻¹						
Mn _{EDTA}	64,8 \pm 7,0 a	65 \pm 9,7 a	92,1 \pm 29,5 ab	69,1 \pm 10,4 a	109,1 \pm 18,5 ab	155,2 \pm 19,2 b
Cr _{EDTA}	6,1 \pm 0,8 bc	7,6 \pm 0,5 c	2,5 \pm 0,5 ab	1,3 \pm 0,1 a	2,5 \pm 0,4 ab	2,4 \pm 0,2 ab
Ni _{EDTA}	117,5 \pm 11,0 b	11,7 \pm 0,1 ab	1,9 \pm 0,3 a	1,3 \pm 0,0 a	1,6 \pm 0,1 a	2,5 \pm 0,1 a
Co _{EDTA}	2,4 \pm 0,3 a	1,4 \pm 0,1 a	1,9 \pm 0,4 a	1,1 \pm 0,1 a	1,3 \pm 0,1 a	1,8 \pm 0,3 a
Cu _{EDTA}	23,9 \pm 4,9 b	3,8 \pm 0,2 ab	11,2 \pm 4,3 ab	1,4 \pm 0,1 a	4,0 \pm 0,2 ab	2,9 \pm 0,4 ab
Zn _{EDTA}	1,5 \pm 0,1 a	0,8 \pm 0,0 a	2,5 \pm 1,0 ab	0,7 \pm 0,1 a	0,9 \pm 0,0 a	4,4 \pm 0,8 b
Pb _{EDTA}	—	—	—	—	5,0 \pm 0,2 b	13,1 \pm 1,0 c

— = no detectado. Límites de detección: Al³⁺=0,02 cmol_c kg⁻¹, H⁺=0,01 cmol_c kg⁻¹, Pb_{EDTA}= 0,25mg kg⁻¹

nes de cambio tiene una importancia relativa escasa, se han encontrado cantidades apreciables de Ni_{CAMB}, Cr_{CAMB} y Cu_{CAMB} en los suelos S y UB (con máximos de 30, 6 y 11 mg kg⁻¹, respectivamente) y de Mn_{CAMB} y Zn_{CAMB} en los suelos B, M y SC (hasta 105 y 35 mg kg⁻¹, respectivamente), encontrándose para éstos últimos una elevada correlación con el pH del suelo ($r = -0,73$ y $r = -0,74$, $p < 0,001$, respectivamente).

La biodisponibilidad de los metales, estimada a partir de la extracción con EDTA (Tabla 3), es bastante concordante con el fraccionamiento descrito. Las fracciones lábiles, más que el contenido total, son las que expli-

can las variaciones de la concentración de los metales extraídos con EDTA. Así, Mn_{EDTA} y Zn_{EDTA} correlacionan significativamente con Mn_{CAMB} y Zn_{CAMB} ($r=0,63$ y $r=0,73$, respectivamente) y, al igual que éstas, son parcialmente dependientes del pH del suelo, encontrándose las mayores concentraciones en los suelos más ácidos (los valores medios de Mn_{EDTA} y Zn_{EDTA} eran de 155,2 y 4,4 mg Kg⁻¹, respectivamente, en SC2). Las fracciones *Cambiable* y *Oxidos de Mn* acumuladas explicaban, en gran medida, la variación de Ni_{EDTA} y Co_{EDTA}, encontrándose correlaciones significativas Ni_{EDTA}/(Ni_{CAMB}+Ni_{OxMn}) y Co_{EDTA}/(Co_{CAMB}+Ni_{OxMn}) ($r=0,92$ y $0,61$,

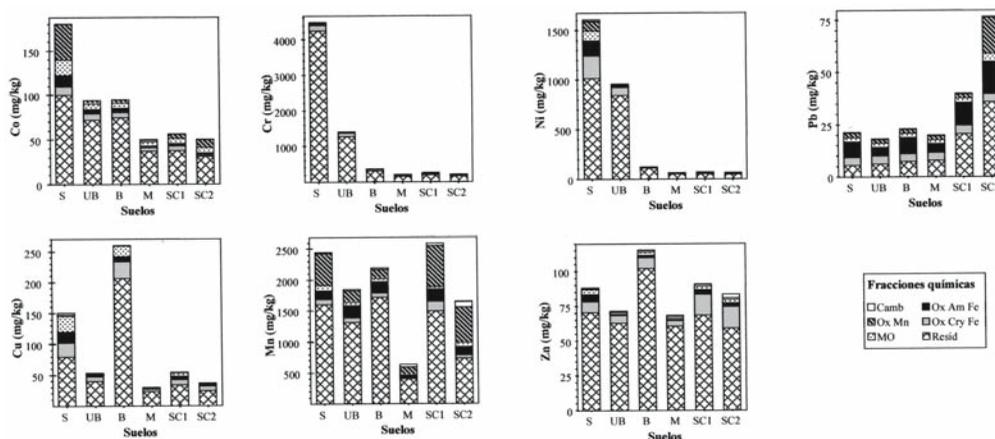


FIGURA 2. Fraccionamiento químico de los metales pesados en los suelos de los seis lugares de estudio. S=serpentinitas UB=ultrabásicas, B=básicas, M=migmatitas, SC=esquistos.

respectivamente). El Ni era el metal más biodisponible en los suelos de S, superando incluso a Mn_{EDTA} , mayoritario en el resto de los suelos. La concentración media de Ni_{EDTA} en los suelos S era 117,5, lo que supone un 7,4% de su contenido total, y desciende exponencialmente en el orden $S \gg UB \gg B, M, SC$. Aunque el Co_{EDTA} también tiende a ser mayor en los S, las concentraciones son muy bajas y las diferencias entre grupos de suelos no son significativas. El Cu_{EDTA} también presenta correlación significativa con $(Cu_{CAM} + Cu_{OxMn})$, pero ésta mejora considerablemente cuando se acumula la fracción orgánica (Cu_{EDTA} vs $\Sigma Cu_{CAM}, Cu_{OxMn}, Cu_{MO}$, $r=0,96$). Las mayores concentraciones de Cu_{EDTA} se han encontrado en los suelos S, donde la fracción orgánica es más importante. La biodisponibilidad relativa del Cr es siempre baja, sólo entre el 0,1% y el 1,5% del Cr total es extraído con EDTA, siendo Cr_{MO} la fracción que más contribuye a ello. En cuanto a Pb_{EDTA} , únicamente se han encontrado cantidades significativas en los suelos sobre esquistos, especialmente en SC2 donde se alcanzan 14 mg kg^{-1} .

Acumulación y transporte de metales en plantas

Los patrones de acumulación y distribución de metales en las plantas variaban significativamente ($P < 0,05$) en función del tipo de metal, la especie vegetal y el origen de la población. En la tabla 4 se presentan los intervalos de concentración metálica en hoja, tallo y raíz de cada especie, agrupando las seis poblaciones. Generalmente, *C. multiflorus* presentaba las menores concentraciones en todas las partes de la planta. Exceptuando a *A. serpyllifolium*, las concentraciones máximas de 27/12/30 mg $Cu\ kg^{-1}$, 128/26/30 mg $Cr\ kg^{-1}$, 2200/467/350 mg $Mn\ kg^{-1}$, 180/50/100 mg $Ni\ kg^{-1}$ y 300/500/240 mg $Zn\ kg^{-1}$ se obtuvieron en hoja/tallo/raíz de *C. ladanifer*, *L. stoechas* y *T. mastichina*. Actualmente se acepta que la concentración total de metales en el suelo no refleja la concentración en los tejidos vegetales y que la fracción biodisponible presenta una elevada correlación con la absorción vegetal (Adriano, 2001). Sin embargo, en este estudio el contenido metálico de la planta no siempre correlacionaba con la fracción metálica del suelo extraíble con EDTA o con la fracción cambiante obtenida en el fraccionamiento secuencial. Sólo

se encontró una buena relación en el caso de Ni y para *C. ladanifer*, *L. stoechas* y *T. mastichina* (Tabla 4), aunque los patrones de acumulación diferían entre especies. La acumulación de Ni en hojas de *C. ladanifer* y *T. mastichina* aumentaba con el incremento de la concentración de Ni disponible (Ni_{EDTA} o Ni_{CAMB}) en los suelos con bajo nivel de Ni, mientras que en los suelos con elevado Ni disponible el contenido de Ni en hojas se mantenía constante (concepto *plateau*). La acumulación de Ni en hoja en *L. stoechas* seguía un patrón diferente, el contenidos de Ni seguía aumentando con el incremento de Ni en el suelo (Tabla 5).

Las poblaciones procedentes de los lugares S y UB presentaban concentraciones significativamente mayores ($P < 0,05$) de Ni y Cr (sólo UB) en hoja, tallo y raíz (Fig. 3). Como se esperaba, las mayores concentraciones de Ni se obtuvieron en *A. serpyllifolium*, con valores medios de 8150 y 2307 mg Ni kg⁻¹ en hoja para las poblaciones de S y UB, respectivamente (Tabla 4), valores sensiblemente superiores al de 1000 mg kg⁻¹ utilizado por Baker *et al.* (2000) para definir la *hiperacumulación* de Ni. En una planta individual

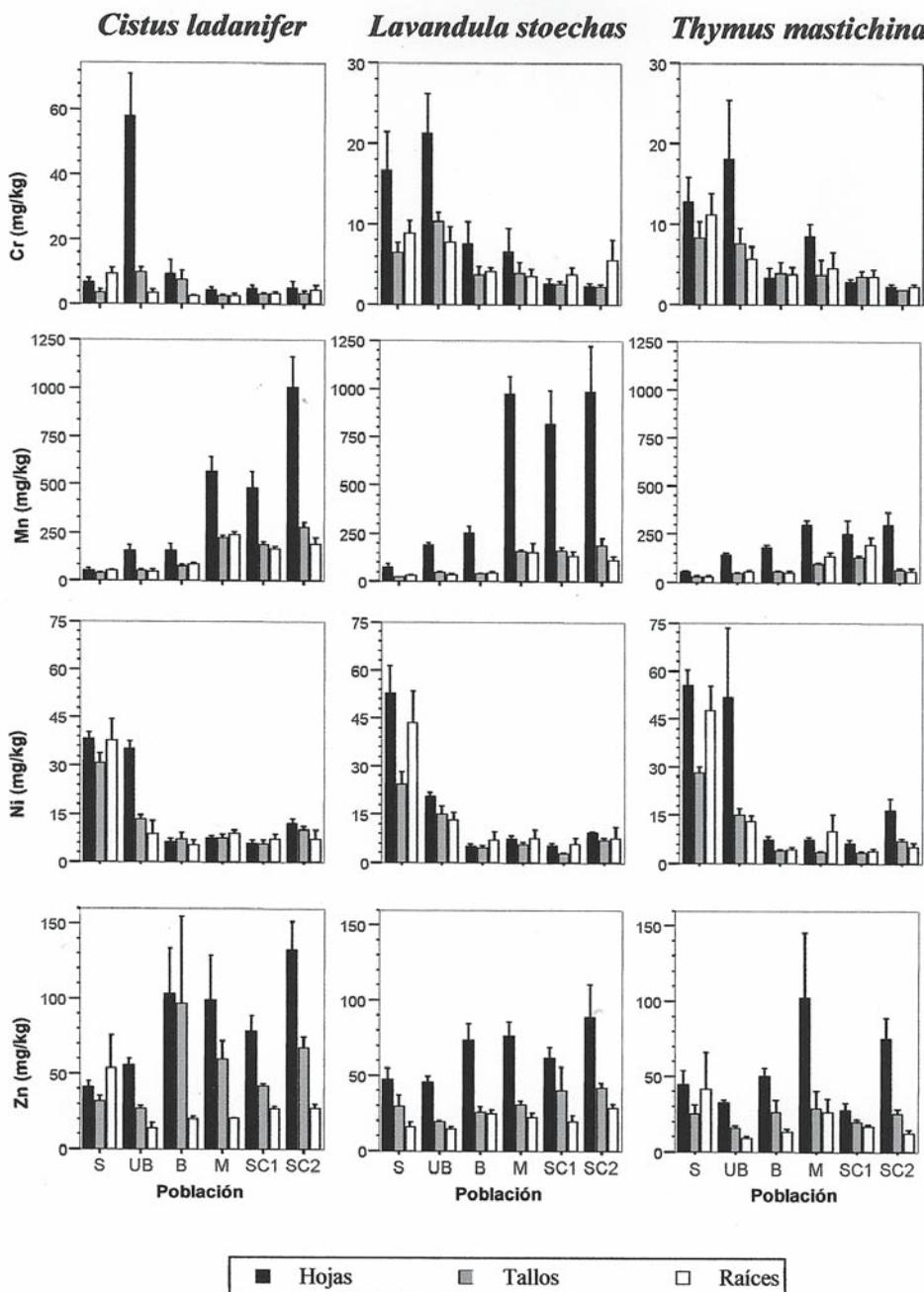
de la población S se midieron 31200 mg Ni kg⁻¹ en hoja, lo que representa una concentración al menos 170 veces mayor que el resto de las especies estudiadas. Los valores de Ni en hoja de *A. serpyllifolium* desarrollado sobre los suelos S corroboran los obtenidos por Menezes de Sequeira y Pinto da Silva (1992, concentración media de 8650 mg Ni kg⁻¹ en hoja) para la misma especie y lugar. La concentración de Ni en hoja en el resto de las especies se sitúa en el intervalo de 5 a 100 mg kg⁻¹ propuesto por Reeves *et al.* (1983) para plantas desarrolladas en suelos ultramáficos. Para estas plantas Brooks (1998) propuso una concentración media de 20 mg Ni kg⁻¹, valor considerablemente menor que las concentraciones medias en hoja obtenidas en las poblaciones S de *C. ladanifer* (38 mg kg⁻¹), *L. stoechas* (53 mg kg⁻¹) y *T. mastichina* (56 mg kg⁻¹). Para el Cr, Barceló y Poschenrieder (1997) propusieron una concentración media en hoja de 45 mg kg⁻¹ en plantas desarrolladas en suelos ultramáficos, siendo raros los contenidos superiores a 100 mg kg⁻¹ (Brooks, 1987). En este estudio encontramos hasta 81 mg Cr kg⁻¹ en las poblaciones UB de *C. ladanifer* (Fig. 3), valores similares a los

TABLA 4. Concentraciones mínimas y máximas (mg kg⁻¹) de Cr, Cu, Mn, Ni y Zn en hojas, tallos y raíces de las especies vegetales estudiadas. Valores de las seis poblaciones de cada especie.

	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
	mg kg ⁻¹				
Hoja					
<i>A. serpyllifolium</i>	5,0 - 27,0	3,0 - 18,0	50,0 - 180	670 - 31200	10,0 - 255
<i>C. ladanifer</i>	1,8 - 128	2,5 - 15,0	20,0 - 2000	3,0 - 50,0	30,0 - 300
<i>C. multiflorum</i>	0,4 - 20,0	2,5 - 8,0	60,0 - 440	0,6 - 17,0	10,0 - 20,0
<i>L. stoechas</i>	1,6 - 51,0	3,0 - 27,5	40,0 - 2200	2,5 - 95,0	30,0 - 170
<i>T. mastichina</i>	2,4 - 55,5	5,5 - 19,0	21,5 - 485	4,0 - 180	17,5 - 145
Tallo					
<i>A. serpyllifolium</i>	2,5 - 34,0	2,5 - 12,0	20,0 - 85,0	150 - 4500	13,0 - 140
<i>C. ladanifer</i>	2,5 - 26,0	3,0 - 11,0	30,0 - 467	2,0 - 50,0	15,5 - 500
<i>C. multiflorum</i>	0,7 - 5,0	3,0 - 6,5	27,5 - 270	0,6 - 7,5	7,5 - 20,0
<i>L. stoechas</i>	1,2 - 17,0	4,5 - 11,2	15,5 - 325	2,5 - 40,0	15,0 - 165
<i>T. mastichina</i>	2,5 - 19,0	4,5 - 10,5	14,5 - 145	2,5 - 35,0	8,0 - 65,0
Raíz*					
<i>A. serpyllifolium</i>	3,3 - 19,0	2,5 - 9,0	10,0 - 80,0	90,0 - 2340	15,0 - 70,0
<i>C. ladanifer</i>	1,4 - 17,0	2,5 - 15,0	25,0 - 350	1,6 - 75,0	5,5 - 140
<i>L. stoechas</i>	1,8 - 20,0	3,5 - 16,0	12,5 - 340	0,8 - 80,0	8,0 - 44,5
<i>T. mastichina</i>	2,5 - 30,0	5,5 - 25,0	14,5 - 235	2,5 - 100	4,0 - 240

*, no hay muestras de raíz de *C. multiflorum*

FIGURA 3. Valores medios (\pm SE, n=3-10) de la concentración de Cr, Mn, Ni y Zn en los distintos órganos vegetales de *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas* y *Thymus mastichina* procedentes de los seis lugares de estudio (poblaciones). S=serpentinitas UB=ultrabásicas, B=básicas, M=migmatitas, SC=esquistos.



obtenidos por Vergnano Gambi *et al.* (1982) para *Thlaspi rotundifolium*, un hiperacumulador de Ni, y significativamente mayores que los de *A. serpyllifolium* de este estudio (18 mg Cr kg⁻¹).

Las concentraciones de Mn en planta (*C. ladanifer*, *L. stoechas* y *T. Mastichina*) eran significativamente mayores en las poblaciones procedentes los suelos sobre rocas ácidas (M, SC1 y SC2, P<0,05). En *C. ladanifer* y *L. stoechas* procedentes de SC2 se obtuvieron concentraciones de 2000 y 2200 mg Mn kg⁻¹, el doble del contenido medio de Mn propuesto por Brooks (1998) para plantas desarrolladas en suelos metalíferos (1000 mg Mn kg⁻¹). Para el Zn, no siempre se encontraron diferencias significativas entre poblaciones, aunque las plantas desarrolladas en B, M y, particularmente, SC2 tendían a acumular

más Zn en su biomasa aérea que el resto de las poblaciones. Las mayores concentraciones de Zn se encontraron en *C. ladanifer*, con máximos de 300 mg kg⁻¹ y 500 mg kg⁻¹ en hoja y tallo, respectivamente (Tabla 5). En *A. serpyllifolium*, *L. stoechas* y *T. mastichina* las concentraciones máximas de Zn eran del mismo orden (145-255 mg kg⁻¹ en hoja y 65-165 mg kg⁻¹ en tallo), excediendo, generalmente, la concentración crítica de toxicidad para muchas especies vegetales (100 mg kg⁻¹ según Adriano *et al.* 2001). En el suelo, la concentración total de Mn no tenía una tendencia clara en función del material original y la concentración de Ni_T era significativamente mayor en los suelos sobre rocas básicas (Tabla 3), sin embargo su la biodisponibilidad de estos dos metales era significativamente mayor en SC2.

TABLA 5. Ecuaciones de las curvas que relacionan el contenido de Ni en hoja y suelo (extraído con EDTA y NH₄NO₃) para *C. ladanifer*, *T. mastichina* y *L. stoechas*.

Extractante	Ecuación	R ²
EDTA		
<i>Cistus ladanifer</i>	$\ln(y) = 3.75 - 2.72/x$	0,95
<i>Lavandula stoechas</i>	$y = 7.98 + 0.05x^{1.5}$	0,91
<i>Thymus mastichina</i>	$y^{0.5} = 2.61 + 1.02 \ln(x)$	0,94
NH ₄ NO ₃		
<i>Cistus ladanifer</i>	$y = 43.60 - 8.92/x$	0,87
<i>Lavandula stoechas</i>	$y = 69.92 - 82.53\exp^{-x}$	0,84
<i>Thymus mastichina</i>	$\ln(y) = 4.05 - 0.43/x$	0,94

La concentración de Cu era generalmente baja en todas las especies y poblaciones, con valores medios entre 5 y 30 mg kg⁻¹, intervalo considerado como normal (Kabata-Pendias y Pendias, 1992) y por debajo del nivel crítico de toxicidad de 30 mg kg⁻¹ (Marschner, 1995). La concentración Co y Pb en planta era, en la mayoría de los casos, inferior al límite de detección (< 2,5 mg kg⁻¹).

El transporte de los metales en la planta se refleja en las relaciones de concentración hoja:raíz (H:R) (Tabla 6). Con pocas excepciones, la concentración de metales en hoja era mayor que la concentración correspondiente en raíz. Como rasgo característico de

las plantas hiperacumuladoras, *A. serpyllifolium* mostraba acumulación de Ni en su biomasa aérea, encontrándose relaciones medias Ni_{HOJA}:Ni_{RAIZ} de 10,6 (entre 1,1 y 38,1) y 11,9 (5,6-19,5) en las poblaciones S y UB, respectivamente. En el resto de las especies las relaciones medias Ni_{HOJA}:Ni_{RAIZ} estaban generalmente entre 1 y 3, con la excepción de las poblaciones UB de *C. ladanifer* y *T. mastichina*, especies que mostraron las mayores translocaciones de Ni hacia las hojas (valores de Ni_{HOJA}:Ni_{RAIZ} entre 1,1 y 14,0 y entre 1,2 y 16,4, respectivamente). *A. serpyllifolium* también translocaba Mn y Zn a su biomasa aérea, como reflejaban los valores medios de

Mn_{HOJA}:Mn_{RAIZ} de 3,9 y 5,6 y de Zn_{HOJA}:Zn_{RAIZ} de 1,3 y 1,9 en las poblaciones S y UB, respectivamente. Sin embargo, el transporte de Zn era hasta 4 veces mayor en el resto de las especies estudiadas, lo que era más evidente en *C. ladanifer* para la que la relación Zn_{HOJA}:Zn_{RAIZ} era frecuentemente superior a 5 (Tabla 6). Adicionalmente, en las poblaciones de serpentinias (S), la transferencia de Zn del suelo a la planta (Zn_{raíz}:Zn_{EDTA}) era significativamente mayor en *C. ladanifer* (36,3) y *T. mastichina* (27,9) que en *A. serpyllifolium* (18,5).

La capacidad de translocar metales desde las raíces a las hojas es una característica básica en las plantas para que puedan ser utilizadas para técnicas de fitoextracción. En este estudio esta característica también se cumplía para metales que generalmente se acumulan en la raíz, como Cr o Cu (Kabata-Pedias y Pendias, 1992). Las relacio-

nes Cr_{HOJA}:Cr_{RAIZ} eran <1 en las poblaciones S de *C. ladanifer*, en las poblaciones SC1 y SC2 de *L. stoechas* y en las poblaciones B y SC1 de *T. mastichina*. La relación Cu_{HOJA}:Cu_{RAIZ} también era <1 en la población SC1 de *T. mastichina*. Estas relaciones sugieren un mecanismo de exclusión para la tolerancia a metales en estas poblaciones. Por el contrario, *A. serpyllifolium*, *C. ladanifer*, *L. stoechas*, y *T. mastichina* eran capaces de translocar eficientemente estos dos metales (Metal_{HOJA}:Metal_{RAIZ} > 1). En las poblaciones UB de *C. ladanifer*, *L. stoechas* y *T. mastichina* el transporte de Cr a las hojas era considerablemente mayor (al menos el doble) que en las mismas poblaciones de *A. serpyllifolium* (Cr_{HOJA}:Cr_{RAIZ} de 1,6). La población UB de *C. ladanifer* presentaba el transporte más eficaz de los dos metales (Cr_{HOJA}:Cr_{RAIZ} de 12,4 y Cr_{HOJA}:Cr_{RAIZ} de 2,9) (Tabla 6).

TABLA 6. Valores medios de la relación Metal_{HOJA}:Metal_{RAIZ} en las seis poblaciones de *Cistus ladanifer*, *Lavandula stoechas* y *Thymus mastichina*. S=serpentinias UB=ultrabásicas, B=básicas, M=migmatitas, SC=esquistos.

Population	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
<i>Cistus ladanifer</i>					
S	0,9	1,3	1,2	1,2	1,8
UB	12,4	2,9	5,6	6,8	6,5
B	3,1	2,0	2,0	2,0	5,1
M	1,5	1,7	2,4	0,9	6,8
SC1	1,7	2,0	2,6	1,3	2,7
SC2	1,7	2,4	6,9	3,4	5,3
<i>Lavandula stoechas</i>					
S	4,6	1,5	2,6	1,6	3,4
UB	3,0	2,0	5,7	1,8	3,4
B	2,0	1,3	6,5	1,2	3,1
M	2,6	1,6	9,9	2,7	3,7
SC1	0,8	1,8	8,2	1,3	3,6
SC2	0,7	1,5	9,9	2,2	3,5
<i>Thymus mastichina</i>					
S	1,5	1,1	2,3	1,4	2,6
UB	3,2	1,1	3,2	4,6	4,2
B	1,0	1,0	3,8	1,9	3,9
M	2,2	1,1	2,3	0,9	3,7
SC1	0,8	0,8	1,6	1,9	1,7
SC2	1,0	1,3	6,2	3,0	5,8

CONCLUSIONES

La gran variedad geoquímica de las rocas de la región de Tras Os Montes juega un importante papel en el contenido y fraccionamiento de los metales pesados en el suelo y en su acumulación por las plantas. De los metales estudiados, las mayores concentraciones de Ni, Cr y Co se asociaban con las rocas de composición ultrabásica, especialmente las que presentaban rasgos de serpentinización; Cu, Zn y Mn se asociaba con las rocas de composición básica (granulitas) y Pb con las rocas ácidas, especialmente con los esquistos y rocas afines. El contenido total de estos metales en el suelo, pero no su biodisponibilidad, reflejaba de forma general el contenido metálico en los materiales originales. De los metales asociados a rocas ultrabásicas, sólo el Ni presentaba una elevada biodisponibilidad en los suelos derivados de serpentinitas; el contenido de Cr biodisponible era siempre muy bajo y, en contraste con su contenido total, era relativamente mayor en los suelos sobre rocas ultrabásicas no serpentinizadas; no se obtuvieron diferencias significativas de Co biodisponible entre los distintos suelos. A diferencia del contenido total en suelos y rocas, la mayor concentración de Cu biodisponible se encontró en los suelos sobre serpentinitas, mientras que de Mn y Zn en los suelos sobre esquistos.

Los patrones de absorción y acumulación de estos metales en planta variaban en función de la especie vegetal y de las condiciones edáficas de su procedencia. Tres de las especies de este estudio, presentaban capacidad de acumular Cr, Mn y Zn en su biomasa aérea y de excluir Cu: *C. ladanifer*, *L. stoechas*, y *T. mastichina*. En concordancia con la biodisponibilidad de estos metales en suelo, la acumulación de Mn y Zn era muy acusada en las poblaciones recogidas en los suelos más ácidos (esquistos), mientras que la acumulación de Cr era característica de las poblaciones de los suelos sobre ultrabásicas

(peridotitas). Los resultados de este estudio indican que estas tres especies podrían ser consideradas para su uso en fitoextracción. Además, estas especies están adaptadas a limitaciones ambientales muy severas, como déficit hídrico y nutritivo, temperaturas elevadas y suelos con escaso desarrollo, lo que amplía su interés para la revegetación de suelos contaminados.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por la Xunta de Galicia (proyectos de investigación PGIDT99MA20003 y PGIDT01AGR20001PR) y por la Comunidad Europea (HPMF-CT-2000-00811). Agradecemos la disponibilidad de la Dra. Ana M^a Carvalho del Instituto Politécnico de Bragança para mostrarnos las áreas serpentiniticas Trás Os Montes.

REFERENCIAS

- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., Mchardy, W.J. (2002). Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Pollut.* 137, 95-116.
- Adriano D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. New York: Springer-Verlag.
- Baker A.J.M., McGrath S.P., Reeves R.D., Smith J.A.C. (2000) Metal hyperaccumulator plants: A review of ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. In: Terry N *et al.*, editors. Phytoremediation of contaminated soil and water. Boca Raton, FL: Lewis Publishers. p. 129-158.
- Baker, A.J.M., Walker, P.L. (1990). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. En Shaw, A.J. (ed), *Heavy metals tolerance in plants: Evolutionary*

- aspects, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 156-177.
- Barceló J. y Poschenrieder C. (1997). Chromium in Plants. En: Canali S., Tittarelli F. and Sequi P. (eds), *Chromium Environmental Issues*. Italy: FrancoAngeli, Italy, p.101-129.
- Berti W.R. y Jacobs L.W. (1996). Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *J Environ Qual*, 25: 1025-1032.
- Brooks R.R. (1998). Plants that hyperaccumulate heavy metals. Wallingford, UK: CAB International.
- Brooks R.R. (1987). Serpentine and its vegetation: a multidisciplinary approach. Portland, OR: Dioscorides Press.
- Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., Jafrè, T. (1977). Detection nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *J. Geochem. Explor.*, 7: 49-57.
- Calvo de Anta, R, Alvarez Rodríguez, E., López Mosquera, E. (1987a). Primeros datos sobre la especiación de Cr, Ni y Cu existentes en suelos serpentínicos de Galicia, en: *El suelo, Fertilidad y Fertilizantes*. EFCE Publication Series nº 68, ANQUE, 151-158.
- Calvo, R., Macías, F., Buurman, P. (1987b). Procesos de Alteración y Neoformación mineral en medios serpentínicos de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 11: 161-170.
- Carballeira A., Devesa C., Retuerto R., Santillan E., Ucieda F. (1983). Bioclimatología de Galicia. Conde de Fenosa, La Coruña: Fundación Pedro Barrié de la Maza.
- Chaney, R. L. (1983). Plant uptake of inorganic waste constituents. En: Parr, J. F., Marsh, P. B. y Kla, J. M. (Eds.). *Land Treatment of Hazardous Wastes*. Noyes Data Corp., Park Ridge, pp. 50-76.
- Cunningham, S.D., Berti, W.R., Huang, J.W. (1995). Remediation of contaminated soils and sludges by green plants. En: Hinchey, R.E., Means, J.L., Burris, D.R. (Eds.), *Bioremediation of Inorganics*. Batelle Press, Columbus-Richland, pp. 33-54.
- Ernst, W.H.O. (1990). Mine vegetation in Europe. En: Shaw, A.J. (ed), *Heavy metals tolerance in plants: Evolutionary aspects*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 22-32.
- FAO. (1998). World reference base for soil resources. FAO, Rome: World Soil Resources Reports, No. 84.
- Greger M. y Landberg T. (1999). Use of willow in phytoextraction. *Int J Phytore*, 1:115-123.
- Iglesias, M. P. L., Ribeiro, M. L. y Ribeiro, A. (1983). La interpretación aloctonista de la estructura del Noroeste peninsular. Libro Jubilar J.M. Rios, Geología de España, Inst. Geol. Min., España, 1: 459-467.
- Kabata-Pendias A. y Pendias H. (1992). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Korcak, R. F. y Fanning, D. S. (1985). Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. *Soil Science*, 140: 23-34.
- Marschner, H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. 2nd Edition. Academic Press, New York.
- McGrath, S.P., Shen, Z.G., Zhao, F.J. (1997). Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant Soil* 188, 153-159.
- McGrath S.P., Zhao F.J., Lombi E. (2002). Phytoremediation of metals, metalloids and radionuclides. *Adv Agron*, 75:1-56.
- Meireles, C. (2000). Carta Geológica de Portugal à escala 1: 50.000. Notícia explicativa da Folha 3-D (Espinhosela). Instituto Geológico e Mineiro, Lisboa, 64 p.

- Menezes de Sequeira E. y Pinto da Silva A.R. (1992). Ecology of serpentinized areas of north-east Portugal. En: Roberts B.A. y Proctor J. (Eds). *The ecology of areas with serpentinized rocks*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; pp. 169-197.
- Miner G. S., Gutierrez, R., King, L. D. (1997). Soil factors affecting plant concentrations of cadmium, Copper, and Zinc on sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 26: 989-994.
- Morel, J.L. (1997). Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. En: J Tarradellas, G Bitton and D. Rossel. (Eds.), *Soil Ecotoxicology*. CRC Press Inc., Boca Raton, pp 141-176.
- Peech, M., Alexander, L. T., Dean, L. A., Deed, J. F. (1947). Methods of soils analysis for soil fertility investigations. U. S. D.A. Cir.
- Pereira, D. I. (1997). Sedimentologia e Estratigrafia do Cenozóico de Trás-os-Montes oriental (NE Portugal). Tese de Doutoramento, Univ. Minho, 341 p.
- Reeves R.D., Brooks R.R., Dudley T.R. (1983). Uptake of nickel by species of *Alyssum*, *Bornmuellera* and other genera of old world tribus *Alysseae*. *Taxon*, 32:184-192.
- Ribeiro, A., Pereira, E., Dias, R. (1990). Structure of Centro-Iberian Allochthon in Northern Portugal. In: R. D. Dallmeyer y E. Martinez (Eds): *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer Verlag, Heidelberg, 220-236.
- Robinson B.H., Mills T.M., Petit D., Fung L.E., Green S.R., Clothier B.E. (2000). Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant Soil*, 227:301-306.
- Ross, S. M. (1994). Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems En: Ross, S. M. (Ed.), *Toxic metals in soil-plant systems*. John Wiley & Sons; Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, pp. 3-25.
- Sims J.L.y Patrick W.H. (1978). Distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci Soc Am J*, 42:258-262.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities . *Int. J. Environ. Anal Chem.* 51: 135-151.
- Vergnano Gambi O., Gabbrielli R., Pancaro L. (1982). Nickel, chromium and cobalt in plants from italian serpentine areas. *Acta Oecologica*, 3: 291-306.
- Vinogradov, A. P. (1959). *The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils*. ISBN 59-9231. Consultants Bureau Inc., New York. 209 p.
- Weng, L., Temminghoff, E. J. y Van Riemsdijk, W. H., 2001. Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4436-43.