



Presencia de boratos y fluoruros en suelos del cluster cerámico de Castellón: relación entre niveles totales y solubles

Autor: Natalia Fas Argamasilla

Institución: Universidad Jaume I de Castelló

Otros autores: Carina Gargori (Universidad Jaume I de Castelló); Mario Llusar (Universidad Jaume I de Castelló); Guillermo Monrós (Universidad Jaume I de Castelló)

Resumen

En el presente trabajo se comparan los niveles de boratos y fluoruros en suelos del cluster cerámico de Castellón en función de las características aluviales o calcáreas de los mismos y del entorno industrial de las muestras (predominio de fabricación de fritas G, baldosas T o de ambas T+G). Asimismo se comparan los valores de boratos totales (extracción a reflujo con agua a ebullición de 40 g de suelo secado al aire con 80 ml de agua) y del soluble (extracción con agua durante 20 minutos a temperatura ambiente de 20 g de suelo secado al aire con 100 ml de agua). Se observan tasas superiores a las de suelos no expuestos tanto en boro, procedente de la deposición seca de boratos condensados de las emisiones de la fusión de fritas, como de flúor asociado a las emisiones de la cocción de pastas cerámicas. En las muestras aluviales se observan contenidos superiores de boratos, pero similares en fluoruros, a los suelos de características calcáreas. Las medidas de borato total superan a las de borato soluble en todos los casos y superan a las muestras de zonas no expuestas con mayor intensidad, indicando una retención de boratos en los suelos.

Palabras clave: contaminación industrial, cerámica, fritas, boratos, flúor

1. Introducción, objetivos y experimental.

La provincia de Castellón alberga desde principios de siglo XX, uno de los mayores núcleos de producción cerámica de España, concentrándose en España más del 93% del total de la industria azulejera española y estableciéndose como el principal motor económico de la provincia con la consiguiente concentración industrial. Paralelamente se desarrollan una serie de industrias complementarias de alto valor añadido muy relacionadas con el sector, como es el subsector de fritas, esmaltes y colores y de producción de polvo atomizado. A todas estas emisiones hay que sumar las procedentes del tráfico y de otras fuentes puntuales de menor envergadura (1).

En la actualidad España es uno de los principales productores mundiales de baldosas y fritas cerámicas. Más del 90% de las industrias que integran estos sectores se encuentran concentradas en una zona de apenas 40 km de radio en la provincia de Castellón. El área de la cerámica lo conforman los municipios Xilxes, Nules, Villarreal, Castellón, Onda, Alcora, Ribesalbes, Sant Joan de Moró, Villafamés y Cabanes. En esta área se han instalado unas 250 empresas dedicadas a la producción de baldosas cerámicas, unas 30 de fabricación de esmaltes, fritas y colorantes cerámicos y sobre 60 de maquinaria auxiliar. De 2000 a 2007 la producción de baldosas cerámicas se incrementó en aproximadamente un 50% alcanzando una producción de 600 Mm², posteriormente disminuyó de forma drástica en 2009 hasta los 300 Mm²/año repuntando hasta los 450 Mm²/año en 2013 aumentando los niveles de exportación hasta situarlos en valores superiores al 70% de la producción. El sector de fabricación de fritas ha experimentado una evolución similar.

Las principales emisiones de dicha industria son los NO_x, sobre todo en las friteras y esmalterías que operan a mayores temperaturas. También emiten, CO, CO₂ además de las partículas en suspensión y deposición de condensados entre los que destacan, por específicos, los boratos asociados a la condensación de vapores borácicos emitidos en la fusión de fritas cerámicas y la de fluoruros asociados a la desfluorización de las arcillas en el proceso de cocción de los soportes cerámicos (2,3,4,5). De acuerdo con Aucejo et al., (2) los valores límite de presencia en suelos de boratos y fluoruros se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Concentraciones máximas de Boro y Flúor solubles en suelos (2).

	Boro (mgB/Kg)	Flúor (mgF/Kg)
Normal	0,8-1,29	2
Límite	1,3	-

En el presente trabajo se comparan los niveles de boratos y fluoruros en suelos del cluster cerámico de Castellón en función de las características aluviales o calcáreas de los mismos y del entorno industrial de las muestras (predominio de fabricación de fritas G, baldosas T o de ambas T+G). Asimismo se comparan los valores de boratos totales (extracción a reflujo con agua hirviendo de 40 g de suelo seco al aire con 80 ml de agua durante 5 minutos) y del soluble (extracción con agua durante 20 minutos a temperatura ambiente de 20 g de suelo secado al aire con 100 ml de agua) (6,7,8).

El polígono industrial en Nules forma parte de las áreas litorales libres de montañas de la provincia de Castellón (la segunda de España en altitud media) de llanuras aluviales, muy fértiles. Desde el punto de vista geológico (9) en Castellón se da un total predominio de los materiales de la era Secundaria, excepción hecha de las llanuras litorales. La zona prelitoral es de características calcáreas con porcentajes de carbonatos (en forma de carbonato de calcio) siempre superiores al 10%, en cambio en la zona aluvial la presencia de carbonatos es siempre inferior al 10%.

Para proceder a la toma de las muestras se escogían zonas no cultivadas, con el fin de evitar las posibles interferencias de la fertilización. Los dos o tres primeros centímetros de tierra se desecharon, y se tomaban los siguientes pero sin profundizar más de cinco centímetros. Cada una de las muestras tomadas se guardaba en una bolsa de polietileno convenientemente etiquetada con un número de referencia, lugar de procedencia y fecha del muestreo y se guardaba cerrada.

La muestra fue secada en estufa a 110°C hasta peso constante y se añadió agua en una proporción 1:5 tierra, agua respectivamente (20 g de tierra seca a peso constante mezcladas con 100 mL de agua destilada), se somete a agitación mecánica durante 20 minutos y se filtra al aire. Una vez filtrada la muestra, se sigue añadiendo agua a través del filtro hasta enrasar a 100 mL en un matraz aforado y se transfiere a una botella de plástico, etiquetándola con el número de referencia, la fecha y el lugar de procedencia y se introduce en la nevera para su mejor conservación. Se realiza el análisis por triplicado de pH, conductividad, sodio, dureza total y calcimetría como estudios de control y los específicos de boratos (soluble y total) así como fluoruros solubles (6,7,8). Se han realizado dos campañas una en diciembre de 2013 y otra en junio de 2014 coincidiendo con un periodo de extrema sequía en la zona.

2. Resultados y discusión.

En las Figura 1 y 2 se presentan micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM (siglas del inglés Scanning Electron Microscopy) así como de análisis de mapa de composiciones para Calcio por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDAX) acoplada al microscopio SEM de los suelo número 1 (aluvial) y 9 (calcáreo) previamente tamizados a 60 micras y cubiertos con una capa de grafito por sputtering para su visionado. La comparación de ambas figuras indica el menor tamaño de los agregados y partículas aluviales frente a las calcáreas. Se observa la asociación del calcio con las partículas más grandes en el caso de la muestra aluvial y en la detección en menor proporción alas de la zona calcárea de la Figura 2.

Figura 1. Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM (x500) y de análisis de mapa de composiciones para Calcio por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDAX) del suelo 1.

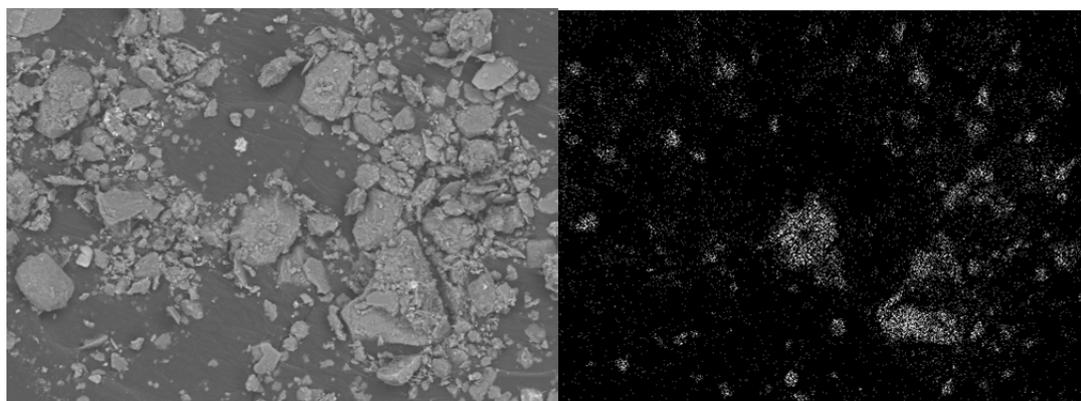
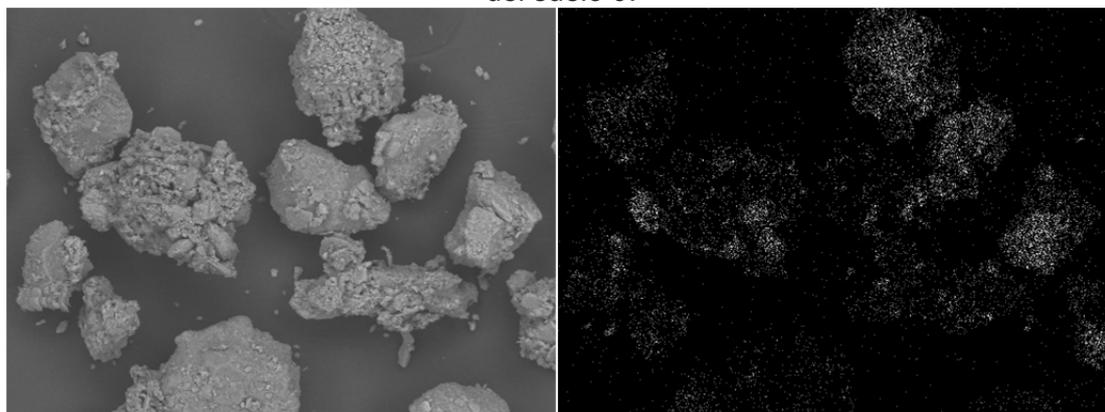


Figura 2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido SEM (x500) y de análisis de mapa de composiciones para Calcio por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDAX) del suelo 9.



Los resultados de las medidas de los diferentes parámetros tanto para suelos aluviales como calcáreos obtenidos en las dos campañas se presentan y discuten a continuación junto con las figuras de contraste de las medidas sodio-conductividad y dureza total-pH en las que solo a modo de ilustración se indica la línea de tendencia ya que no necesariamente presentan linealidad.

2.1. Suelos aluviales (Polígono Nules).

Los resultados en estos suelos que se sitúan en un entorno mixto con presencia tanto de factorías de fusión de fritas (G) junto a factorías de pavimento y revestimiento (T) se presentan en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2. Resultados DICIEMBRE 2013, lluvia en los dos meses anteriores 5,2 l/m².

Muestra	pH	Cond. (μS).	Boro (mg/kg) Solub/Total	Flúor (mg/Kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Dureza Total (mg CaCO ₃ /kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (%CaCO ₃)
2	6,84	390	10/35	1,26	11	49	240	80	2

3	6,87	341	8/16	1,26	7	18	240	60	1,8
4	6,42	1322	15/40	1,90	23	91	810	95	2,3
6	6,89	277	9/22	1,58	12	25	240	60	5,4
7	6,54	854	9/25	0,95	21	51	510	105	2
Ref.	6,75	362	6/8	0,63	15	26	180	100	1.8

Figura 3. Figuras sodio-conductividad y dureza pH, suelos aluviales, DICIEMBRE 2013

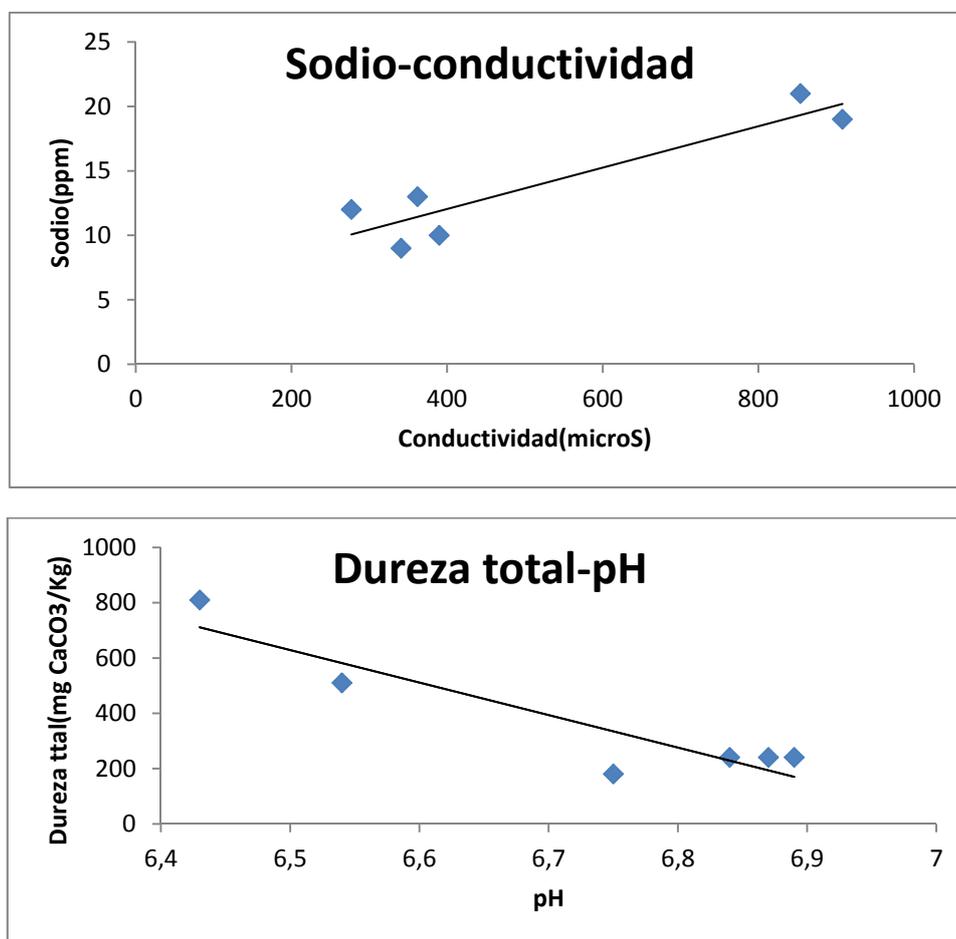


Tabla 3. Resultados JUNIO 2014, lluvia en los dos meses anteriores 4,6 l/m².

Muestra	pH	Cond. (μS).	Boro (mg/kg) Solub/Total	Flúor (mg/Kg)	Dureza Total (mg CaCO ₃ /kg)	Nitratos (mg/Kg)
2	6,52	451	7,6/13	1,9	180	98
3	6,44	420	9,6/16,9	1,9	180	80
4	6,19	1517	5,3/25,5	2,85	720	111
6	6,09	421	3,9/7	1,9	270	100
7	6,35	1053	4,1/10,9	0,95	450	100
Ref.	6,31	605	2,4/9,1	0	270	100

En líneas generales la evolución de las medidas en la zona aluvial con valores medidos de calcimetría entre 1,8% y 8,5% de CaCO₃ indican unos valores consistentes y con las siguientes tendencias generales:

a) Los valores de pH se mantienen siempre ligeramente ácidos (entre 6,1 y 6,8) Estos valores están de acuerdo con la carbonatación del lixiviado en la agitación y la presencia de ácidos húmicos en los suelos francos aluviales.

b) Los valores de conductividad del extracto 1:5 se mantienen en todos los casos entre 200 y 600 microsiemens aunque en algún caso se han obtenido valores extemporáneos superiores a 600 que se han indicado en las tablas.

c) Los valores de sodio se mantienen en el intervalo de 9 y 20 mg/Kg. La línea de tendencia sodio-conductividad, que no necesariamente es lineal, indica que la conductividad de los suelos aumenta en general con la presencia de sodio dando consistencia a las medidas realizadas.

d) Los valores de la dureza total están entre 200 y 500 mgCaCO₃/Kg. La línea de tendencia con el pH indica siempre una ligera disminución de la dureza con el pH que siendo poco significativo (dado que los valores de pH se mueven en un estrecho margen de 6,3-6,8) indicaría que el pH está regulado por otros factores además de la dureza total.

e) Los valores de nitratos están en el entorno de 90 mg/Kg lo que indica que se trata de suelos no cultivados donde los valores serían mucho más altos (14).

Mención aparte y más detallada corresponde al seguimiento de los contaminantes específicos asociados a la industria cerámica y que se discute a continuación.

A partir de los datos de las tablas anteriores es importante indicar que en polígono a estudio aparecen, como ya se ha indicado anteriormente, plantas de fabricación de baldosas esmaltadas (T), de fritas y esmaltes cerámicos (G) pero también una planta de transferencia de productos borácicos. En otros estudios anteriores los valores de las muestras 1 y 2 presentan valores anormalmente altos que se fueron asociados con las actividades en la planta de distribución de productos borácicos. Por otro lado en la posición de la muestra 1 se realizaron obras de transformación y edificación en el terreno por lo que en estas campañas no aparece esta muestra 1 y en cambio, dado el carácter local de las emisiones en 1 y 2, se recogieron otras dos muestras (la 6 y 7) en el mismo entorno.

Los resultados de las Tablas anteriores para el boro se presentan en la Tabla 4 junto con la representación de su evolución en el transcurso del año.

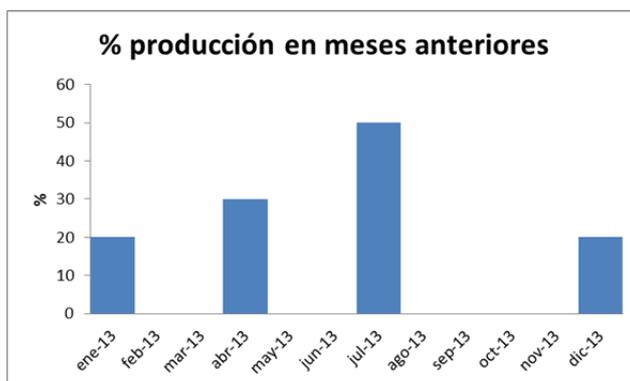
Tabla 4. Medida de boro soluble y total en suelos aluviales.

Muestra	Boro soluble (mg/Kg)		Boro Total (mg/Kg)	
	CAMPAÑA Diciembre 2013	CAMPAÑA Junio 2014	CAMPAÑA Diciembre 2013	CAMPAÑA Junio 2014
2	10	7	35	13
3	8	9,6	16	16,9
4	15	5,3	40	25,5
6	9	3,9	22	7
7	9	4,1	25	10,9
Promedio	10,4	6,0	27,6	14,7

Se detecta un descenso tanto en boro soluble como en boro total de diciembre a junio. En el caso del flúor hay un pequeño aumento desde un valor promedio en estos suelos de 1,4 mgF/Kg a 1,9.

El aumento de flúor se puede asociar con el aumento de la producción de baldosas en el intervalo analizado de acuerdo con los datos de elaboración propia de la Figura 4, con las paradas de Agosto-Septiembre previos a Cersaie (la principal feria del sector en Bolonia) y de diciembre-enero por Navidades a la espera de Cevisama (la segunda feria sectorial en Valencia). Sin embargo, el descenso de boro no es fácilmente explicable en periodos secos como el analizado (5,12,13) y sólo se entiende por las fluctuaciones asociadas a la presencia de empresas distribuidoras de productos borácicos en esta zona ya detectados en anteriores estudios (14).

Figura 4. Evolución de la producción de baldosas y fritas en el clúster de Castellón (elaboración propia).



2.2. Suelos calcáreos (Polígono Castellón-Alcora).

Con el fin de comparar los resultados de la zona aluvial de Nules con la zona calcárea del clúster se presentan en las Tablas 5 y 6 los datos del Polígono Castellón-Alcora desglosados en función del entorno industrial: T= predominio de industria de Baldosas esmaltadas, T+G=baldosas y fritas, G=predominio de industria de fritas y esmaltes cerámicos junto con las figuras de contraste habituales de sodio-conductividad y dureza pH (Figura 5). Del estudio de los datos de las Tablas 5 y 6 se evidencian algunas diferencias en los parámetros generales con la zona aluvial:

a) en general los valores de calcimetría en esta zona están siempre por encima del 10% de CaCO_3 evidenciando su carácter fuertemente calizo en contraste con los suelos francos aluviales del polígono de Nules.

b) a pesar de lo anterior el pH del extracto 1:5 de estos suelos es ligeramente más ácido presentando valores en el intervalo 6,3-6,9 asociado a la carbonatación durante la agitación y presencia de ácidos húmicos de especies forestales de coníferas, abundantes en este entorno y que acidifican el suelo (15).

c) los valores de dureza son superiores a las de la zona aluvial como cabía esperar del mayor contenido en carbonato de calcio.

d) las tendencias dureza-pH y sodio-conductividad presentan las mismas pautas que las descritas para el suelo aluvial.

e) la presencia de nitratos con tasas del orden de solo 50-100 mg/Kg son similares a la zona aluvial.

Por último, la evolución de los valores medio de boro (soluble y total) así como de flúor se presentan en la Tabla 6 y se representa en la Figura 6. Se observa el seguimiento de algunas tendencias ya observadas en el anteriores trabajos con la misma localización de muestras (12,13,14):

a) con respecto a los valores normales: se observa que en general los valores detectados superan los valores normales tanto de boro como de flúor (Tabla 1).

b) con respecto al tipo de entorno industrial del suelo: se observa la diferencia entre los suelos en entorno con predominio de producción de baldosas T, donde la presencia de boro es inferior y el de producción de fritas cerámicas, que presentan valores de boro más altos, aunque como ocurre en la campaña de Junio los valores del entorno de fritas y de del mix fritas y baldosas se invierte. El flúor presenta valores similares en los tres casos y relativamente bajos en diciembre aunque en junio los valores indican una mayor presencia de flúor en los entornos de baldosas como en otros estudios y campañas (12,13,14).

c) con respecto al tipo de suelo: la comparación de los resultados de esta zona calcárea y la zona aluvial debe hacerse en términos del entorno T+G ya que en la zona de Nules se da la mezcla de plantas de producción de baldosas esmaltadas y de fritas cerámicas. Se observa que para el boro soluble la concentración promedio medida es superior en la zona aluvial de Nules en Diciembre 2013 (10,4 mg/Kg en Nules frente a 7 mg/Kg de Castellón-Alcora), diferencia que se reduce en junio (6 frente a 5) lo que se podría asociar con el efecto local de la presencia de empresas de distribución de materiales borácicos, ya que el efecto lavado incluso sería inferior en la zona calcárea al comparar las precipitaciones de los observatorios guía (5,2 l/m² en Burriana y solo 0,6 en Penyeta Roja en los dos meses anteriores), aunque en junio se detectan lluvias un poco más significativas en la zona calcárea (21,6 l/m² frente a 4,6). En lo que respecta a Flúor los valores detectados en la zona aluvial de flúor lixiviable son similares aunque superiores en la zona calcárea y relativamente bajos (en torno a 2 mgF/Kg), la ralentización de la producción y la inertización del flúor no lixiviable en forma de fluoruro de calcio o de compuestos de intercalación en el complejo arcilloso del suelo explicarían este resultado.

d) en relación con la campaña, se observa que en junio se produce una disminución significativa generalizada del boro y un aumento no tan significativo de los valores de flúor lixiviable (Figura 6). El aumento de flúor en periodo seco observado entre las dos campañas, está de acuerdo con la literatura, sin embargo la disminución de boro (más significativa en la zona calcárea) no estaría de acuerdo con las secuencias de relativa acumulación de boro en periodos secos.

Por último y como aspecto destacado del estudio, se observa que los valores totales de boro siguen las mismas pautas que el boro soluble (Figura 7), sin embargo en los suelos más calcáreos (del 5 al 10 en la Figura 7) presentan las diferencias más acusada lo que indicaría una mayor capacidad de acumulación de los suelos más calcáreos. Las medidas de borato total superan a las de borato soluble en todos los casos y superan a las muestras de zonas no expuestas en mayor intensidad indicando una retención de boratos en los suelos.

3. Conclusiones.

Del estudio realizado se dependen las siguientes conclusiones:

a) Los estudios de contraste de sodio-conductividad y dureza-pH indican tendencias adecuadas que permiten dar consistencia a los valores obtenidos en los suelos analizados.

b) La presencia de nitratos, del orden de del orden de solo 50-100 mg/Kg, es similar en ambos ambientes (aluvial o calcáreo).

c) El pH del extracto 1:5 de estos suelos es ligeramente más ácido presentando valores en el intervalo 6,3-6,9 asociado a la carbonatación durante la agitación y presencia de ácidos húmicos de especies forestales de coníferas abundantes en este entorno y que acidifican el suelo (15).

d) los valores de dureza son superiores a las de la zona aluvial como cabía esperar del mayor contenido en carbonato de calcio.

e) En lo que respecta a la presencia de boratos y fluoruros se detectan tasas elevadas tanto de flúor como de boro lixiviable en los suelos del distrito cerámico de Castellón tanto en suelos aluviales litorales (Nules) como prelitorales calcáreos (Castellón-Alcora). Se detecta el seguimiento de tendencias ya observadas en el anteriores trabajos con la misma localización de muestras (12,13,14):

Tabla 5. Resultados campaña DICIEMBRE 2013, lluvia en los dos meses anteriores 0,6 l/m² en observatorio Penyeta Roja, el más cercano al polígono estudiado (Castellón-Alcora) desglosados en función del entorno industrial: T=Baldosas, T+G=baldosas y fritas, G=predominio de industria de fritas.

Muestra	pH	Condu. c. (μS).	Boro (mg/kg) Soluble/Total	Flúor (mg/Kg)	Na (mg/kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (%CaCO ₃)
1(T)	6,28	1134	7/13	1,3	15	630	80	10,1
2(T)	6,68	284	6/13	2,5	8	270	80	6,3
3(T)	6,48	565	5/12	0,95	13	450	105	7,4
6(T)	6,72	278	5/16	1,6	10	270	95	22,2
10(T)	6,52	480	6/20	0,95	10	360	105	23,9

Muestra	pH	Conduc. (μS)	Boro (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Na (mg/kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (%CaCO ₃)
4(T+G)	6,69	297	5/8	0,6	9	360	75	21,1
7(T+G)	6,64	362	9/18	1,3	11	180	100	24,5
9(T+G)	6,43	318	7/23	1,9	72	360	90	10

Muestra	pH	Conduc. (μS)	Boro (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Na (mg/kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (%CaCO ₃)
5(G)	6,69	270	6/11	0,95	10	180	100	18,8
8(G)	6,32	523	10/17	2,9	11	360	95	8,7

Figura 5. Figuras sodio-conductividad y dureza pH, suelos calcáreos, DICIEMBRE 2013

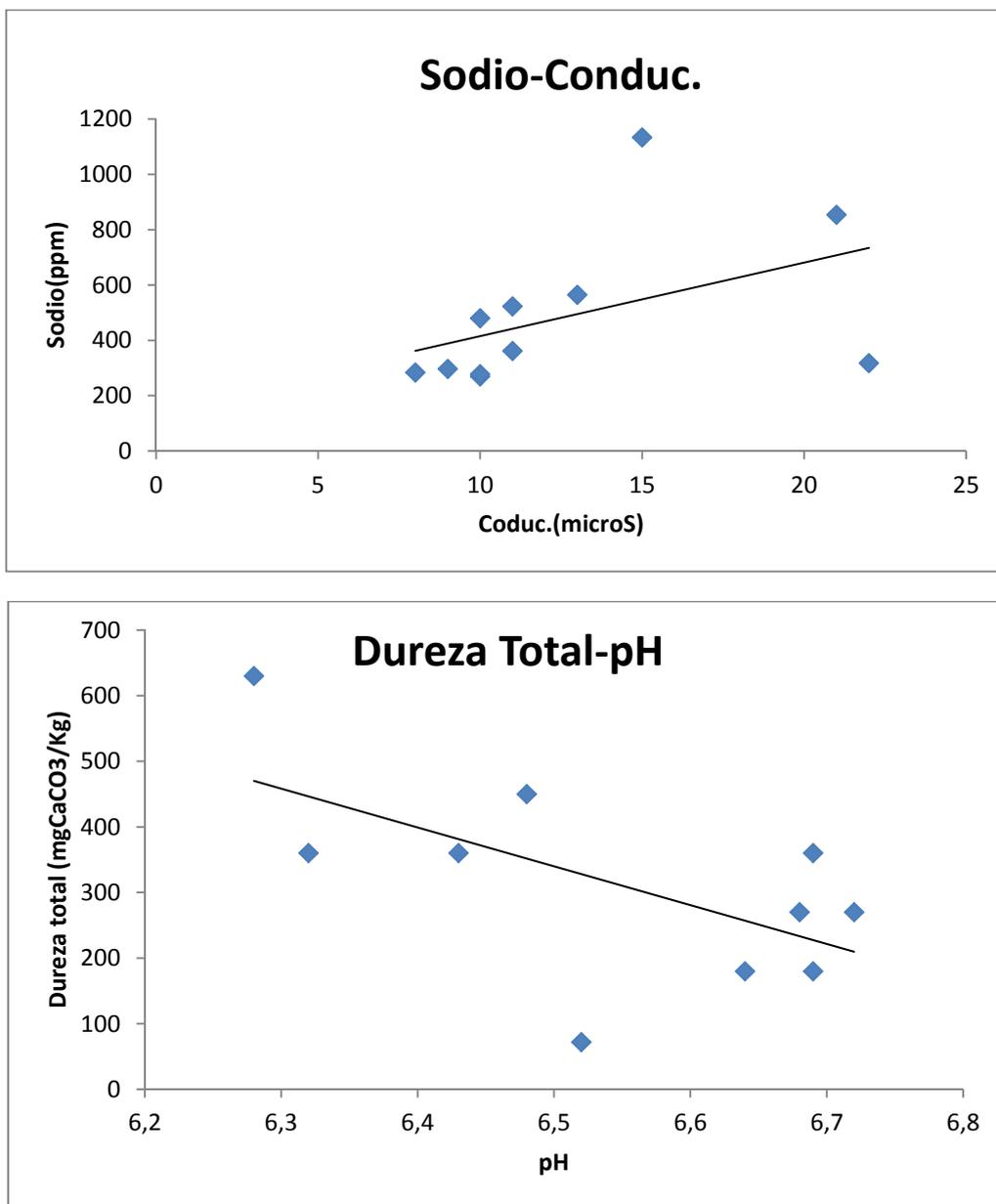


Tabla 6. Resultados campaña JUNIO 2014, lluvia en los dos meses anteriores 21,6 l/m² en observatorio Penyeta Roja, el más cercano al polígono estudiado Castellón-Alcora) desglosados en función del entorno industrial: T=Baldosas, T+G=baldosas y fritas, G=predominio de industria de fritas.

Muestra	pH	Cond. (μS).	Boro (mg/kg) Soluble/Total	Flúor (mg/Kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)
1(T)	6,54	569	2,0/5,9	4,75	90	15,8
2(T)	6,96	666	1,7/5,2	3,8	72	15,9
3(T)	6,89	816	1,2/5,8	2,85	108	20,5
6(T)	6,54	657	1,3/5	2,85	90	19,4
10(T)	6,57	673	8,9/11,4	0,95	72	20,6

Muestra	pH	Conduc (μS)	Boro (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)
4(T+G)	6,62	696	1,9/4,4	0,95	90	15,0
7(T+G)	6,7	892	6,7/9,0	11,4	90	20,1
9(T+G)	6,49	876	7,0/13,1	3,8	72	17,5

Muestra	pH	Conduc. (μS)	Boro (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)
5(G)	6,67	560	1,2/4,5	1,9	54	19,6
8(G)	6,76	953	2,9/12,9	2,85	90	18,5

Tabla 7. Promedio de medidas de flúor, boro soluble y total en suelos calcáreos.

Promedio de Muestras	Flúor (mgF/Kg)		Boro soluble (mgB/Kg)		Boro Total (mgB/Kg)	
	CAMPAÑA Diciembre 2013	CAMPAÑA Junio 2014	CAMPAÑA Diciembre 2013	CAMPAÑA Junio 2014	CAMPAÑA Diciembre 2013	CAMPAÑA Junio 2014
Aluvial T+G	1,4	1,9	10,4	6,0	27,6	14,7
Calcáreo T	1,5	3,0	5,8	3,0	14,8	6,7
Calcáreo T+G	1,3	5,4	7	5,2	16,3	8,8
Calcáreo G	1,9	2,4	8	2,1	14,0	8,7

Figura 6. Evolución de los valores promedio de boro (soluble y total) y flúor en los tres tipos de entorno de la Tabla 6 y de los suelos aluviales.

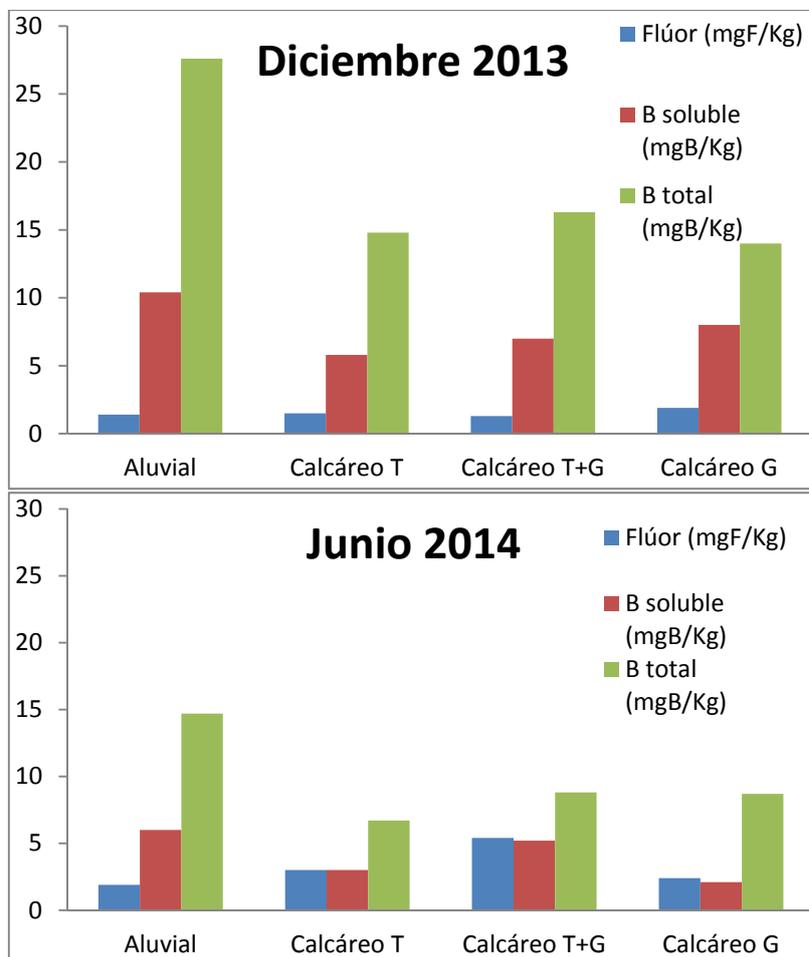
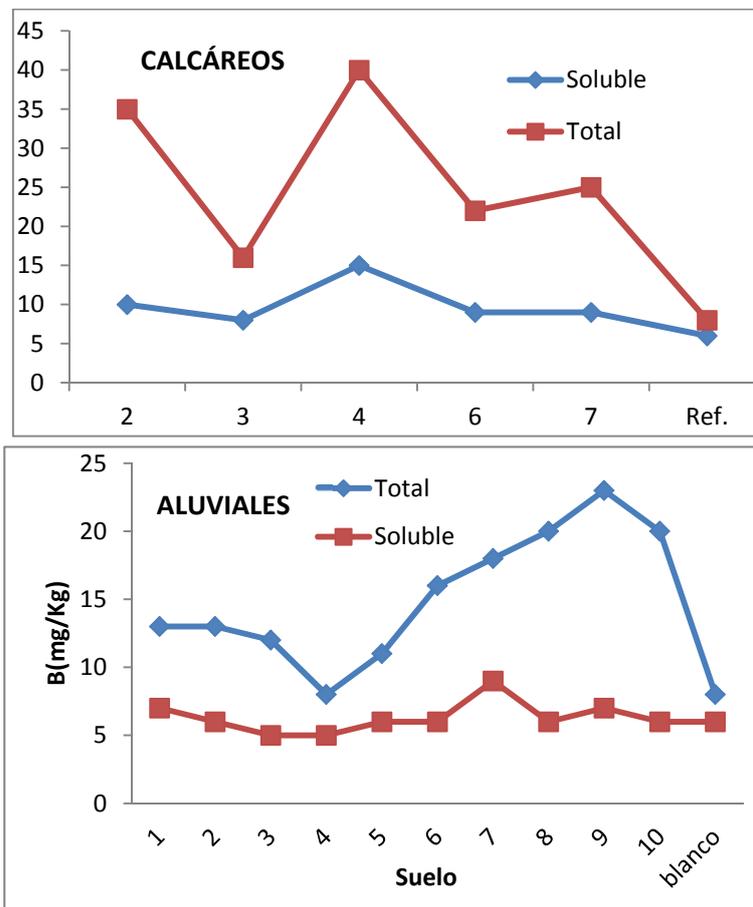


Figura 7. Comparación entre las medidas de boro soluble y boro total en los suelos calcáreos en la campaña DICIEMBRE 2013.



- respecto al tipo de entorno industrial del suelo (fritas G, baldosas T o mezcla de ambos T+G): se observa la diferencia entre los suelos en entorno con predominio de producción de baldosas T donde la presencia de boro es inferior y el de producción de fritas cerámicas que presentan valores de boro más altos. El flúor presenta valores similares en los tres casos y relativamente bajos en diciembre aunque en junio los valores indican una mayor presencia de flúor en los entornos de baldosas como en otros estudios y campañas.

- respecto al tipo de suelo: para el boro soluble la concentración promedio medida es superior en la zona aluvial de Nules en Diciembre 2013 (10,4 mg/Kg en Nules frente a 7 mg/Kg de Castellón-Alcora), diferencia que se reduce en junio (6 frente a 5) lo que se podría asociar con el efecto local de la presencia de empresas de distribución de materiales borácicos ya que el efecto lavado incluso sería inferior en la zona calcárea al comparar las precipitaciones de los observatorios guía (5,2 l/m² en Burriana y solo 0,6 en Penyeta Roja en los dos meses anteriores) aunque en junio se detectan lluvias un poco

más significativas en la zona calcárea (21,6 l/m² frente a 4,6). En lo que respecta a Flúor los valores detectados en la zona aluvial de flúor lixiviable son similares aunque superiores en la zona calcárea y relativamente bajos (en torno a 2 mg/Kg), la ralentización de la producción y la inertización del flúor no lixiviable en forma de fluoruro de calcio o de compuestos de intercalación en el complejo arcilloso del suelo explicarían este resultado.

- respecto de la evolución de boro soluble y total: los valores totales de boro siguen las mismas pautas que el boro soluble, sin embargo en los suelos más calcáreos (del 5 al 10 en la Figura 7) presentan las diferencias más acusadas lo que indicaría una mayor capacidad de acumulación de los suelos más calcáreos.

Agradecimientos: los autores agradecen la financiación al “*Ministerio de Economía y Competitividad*” (Proyecto MAT2012-36988-C02-01)

Referencias.

- [1] (a) Industrial districts and innovation: the case of the Spanish ceramic tiles industry." *Entrepreneurship and Regional Development* 14(4) (2002) 317-35, F. Morales, (b) Aspectos de Química Inorgánica Sostenible en la Cerámica Plana Vidriada: Boratos y Fluoruros, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I 2006, S. Sorlí,.
- [2] (a) A. Aucejo, J Ferrer, C Gabaldón, P Marzal, P Seco. Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*.94(1997) 349-360. (b) R. Keren, and F.T Bingham. Boron in water, soils, and plants. *Adv. SoilSci.* 1(1985) 229–276.
- [3] W. Vickery, A. Moreno, E. Monfort. Influencia de las materias primas borácicas en las emisiones de los hornos de fusión de fritas, *Qualicer* 98(205-214).
- [4] USEPA (1997) *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources*, fourth edition, AP-42. Section 11.3 Bricks and Related Clay products. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC, USA.
- [5] R. Galindo, N. Fas, C. Gargori, S. Cerro, G. Monrós, Dynamics of fluoride and borate in soils exposed to the emission of the ceramic industry of tiles and glazes, 14th EuCheMs International Conference on Chemistry and the Environment, PS14, Barcelona 2013.
- [6] S Blagojević, M Jakovljević and Radulović Mirjana Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica, *Journal of Agricultural Sciences* 47(2002)1-8.
- [7] F.T Bingham, Boron, pp. 431-447 in A. L. Page (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI. (1982).
- [8] S Goldberg, HS Forster Boron sorption on calcareous soils and reference calcites, *Soil Science* 152(4) (1991) 304-310.

[11] (a) V.SosBaynat, T. Sanfeliu, Geología de la Provincia de Castellón. Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Castellón. 1983, (b) J.F. MateuBellés, El Norte del País Valenciano: Geomorfología litoral y prelitoral. Universidad de Valencia. 1982

[12] S. Sorlí, A García, MC Grañana, J Calbo, MA Tena, G Monrós (2002) Minimisation of fluorine emissions in the ceramic industry, Qualicer 2002, Pos.19-22. (www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0232050e.pdf)

[13] S. Sorlí, P Benet, J Calbo, MA Tena, G Monrós (2004) Minimizing borate emissions in the ceramic industry, Qualicer 2004, Pos.73-76 (<http://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0432150e.pdf>).

[14] N. Fas, E. García, S. Cerro, C. Gargori, G. Monrós, Effect of soil characteristics on the dynamics of boron and fluorine in the soils of the ceramic cluster of Castellón., LIII Congreso de la Real Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (ISBN 978-84-695-8729-4).

[15] L. Augusto, J Ranger, D. Binkley and A. Rothe; Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. Ann. Sci. For. 59 (2002) 233-253.