

INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y MINERALÓGICAS EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SUELOS DE CULTIVO.

Victoria Cala Rivero, Montserrat De La Flor, M., Raquel Vigil de la Villa Mencía.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid

Abstract: A sequential extraction procedure according to Tessier *et al.* (1979) is carried out to compare the distribution of Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn, in cultivated soils with different physico-chemical and mineralogical characteristics.

Residual fraction is the main one of all metals. Furthermore, several association tendencies with different bond strengths among metals and determined components of these soil are noticed.

In the more carbonated soils, the influence of carbonate is clear so in FII (carbonate fraction) as in FIII (Fe/Mn oxides fraction). This fact shows the lack of selectivity of the reactants employed in these fractionation techniques.

Resumen: Se ha realizado un estudio de fraccionamiento secuencial químico de acuerdo con Tessier *et al.* (1979) con objeto de evaluar la distribución de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en suelos de cultivo de distintas características físico-químicas y mineralógicas.

La fracción residual es mayoritaria para todos los metales estudiados. Además se observan tendencias de asociación de diferente fortaleza de enlace entre los metales y determinados constituyentes de estos suelos. Se han obtenido correlaciones significativas entre distintas formas de Cd y Ni con carbonatos; de Cr y Pb con óxidos de hierro; de Cu con óxidos de hierro y materia orgánica, y de Zn con arcilla.

En los suelos más carbonatados, la influencia del carbonato se hace patente tanto en la FII (fracción carbonatada) como en la FIII (asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso), lo que demuestra la falta de selectividad de los extractantes utilizados en este procedimiento.

Palabras clave: Metales pesados, distribución, carbonatos.

INTRODUCCION

Las metodologías de fraccionamiento secuencial químico de metales pesados en suelos (Tessier *et al.*, 1979), son utilizadas como procedimiento analítico adecuado para caracterizar las distintas formas de asociación de estos

elementos a los componentes del medio edáfico. Por ello pueden ser consideradas un buen instrumento para estimar la biodisponibilidad, movilidad y reactividad química de los metales pesados en suelos.

Sin embargo han sido numerosas las críticas a estos procedimientos analíticos, estando

centradas principalmente en la falta de selectividad de los reactivos extractantes y la posterior redistribución de los metales una vez extraídos de las distintas fracciones (Kheboian y Bauer, 1987; Nirel y Morel, 1990). Ello sugiere que las denominaciones de las fracciones de metal obtenidas en estos métodos de especiación no deban considerarse una aproximación real a las formas en que dichos elementos se encuentran en el suelo.

Por todo ello cada vez existe mayor unanimidad al considerar que esta metodología analítica proporciona información válida sobre las distintas energías de enlace de los metales con las distintas fases sólidas del suelo, en lugar de definir asociaciones taxativas de estos metales con las distintas fracciones definidas en el procedimiento.

En el presente trabajo se estudia la influencia de las características físico-químicas y mineralógicas de suelos de cultivo de naturaleza carbonatada sobre la tendencia de distribución de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en las distintas fracciones del procedimiento de fraccionamiento secuencial químico propuesto por Tessier *et al.* (1979).

MATERIALES Y METODOS

El presente estudio se realizó sobre suelos de cultivo pertenecientes al aluvial del río Jarama (desde Ciempozuelos hasta su confluencia con el río Tajo) y las vegas de los ríos Tajo y Tajuña encuadrados dentro de la Hoja Geológica 605 «Aranjuez». Estos suelos se han dedicado desde antiguo al cultivo y han sido sometidos durante los últimos tiempos a riegos con aguas de bajo nivel de calidad, sobre todo las procedentes del Canal del Jarama y los ríos Jarama y Tajo (Cala y Rodríguez, 1983).

Los valores medios y desviación estándar de diversas características físico-químicas determinadas en estos suelos aparecen en la Tabla 1. El pH de estos suelos fue medido en suspensión suelo-agua desionizada en relación 1:2. El

carbono orgánico oxidable fue determinado según método de Walkey-Black; los carbonatos totales alcalinotérreos mediante neutralización ácida. El análisis granulométrico, previa dispersión en ultrasonidos, fue realizado según método de Boyoucos. El contenido en yeso mediante extracción con acetona. El contenido en óxidos de hierro amorfos fue determinado mediante extracción con oxalato amónico-ácido oxálico, en oscuridad; los óxidos de hierro de mayor grado de cristalinidad fueron extraídos a continuación con citrato-bicarbonato-ditionito sódicos.

Los minerales presentes en fracción arcilla fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, en un equipo Phillips PW1140, realizándose posteriormente un análisis semicuantitativo (Tabla 2), según método propuesto por Shultz (1964).

La totalidad de las muestras de suelo fueron sometidas al procedimiento de extracción secuencial química de metales pesados en cinco fracciones: FI (soluble y/o de cambio), FII (asociada a carbonatos), FIII (asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn), FIV (asociada a materia orgánica) y FV (residual), de acuerdo con Tessier *et al.* (1979). Dicho procedimiento fue ligeramente modificado con objeto de procurar una destrucción completa del residuo del suelo en la etapa final (FV), mediante digestión con ácidos concentrados HF-HNO₃-HClO₄. Las muestras fueron lavadas después de cada etapa con agua bidestilada. Las concentraciones de metales fueron determinadas con posterioridad a la extracción en cada etapa del fraccionamiento por espectrofotometría de absorción atómica, en un equipo Perkin-Elmer 503. Para la determinación de los contenidos de Cd en algunas fracciones, se utilizó cámara de grafito, modelo HGA-74.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los elevados contenidos en carbonato de los suelos de estudio (Tablas 1 y 2) pueden

TABLA 1.- Características físico-químicas. Valores medios por zonas y desviación estandar.

	pH	Cond. dS/cm	Mat. Org. (%)	Carbonatos (%)	Yeso (%)	S.E. (m ² /g)	Arenas (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Ox. Fe. am. (%)	Ox. Fe. ur. (%)
JARAMA	8.0 ± 0.3	0.7 ± 0.8	2.0 ± 0.7	15.9 ± 15.0	3.9 ± 6.6	44.8 ± 11.0	38.0 ± 16.5	36.0 ± 18.0	26.0 ± 15.0	0.09 ± 0.06	0.55 ± 0.16
TAJO	8.1 ± 0.3	0.4 ± 0.2	2.8 ± 0.5	28.7 ± 12.1	0.5 ± 0.3	46.2 ± 12.4	19.0 ± 8.0	36.0 ± 11.0	45.0 ± 10.0	0.10 ± 0.04	0.71 ± 0.20
TAUÑA	8.4 ± 0.2	0.3 ± 0.1	2.3 ± 0.3	37.1 ± 7.7	0.5 ± 0.6	67.5 ± 19.7	12.0 ± 12.0	27.7 ± 7.0	61.0 ± 11.0	0.09 ± 0.04	0.50 ± 0.10

TABLA 2.- Análisis mineralógico semicuantitativo (%) de la fracción arcilla. Valores medios por zonas y desviación estandar.

	Cuarzo	Feld. Pot.	Plagioclasa	Yeso	Calcita	Dolomita	Filosilic.	Essecitita	Ilita	Caolinita
JARAMA	9.2 ± 12.6	3.3 ± 3.0	-	1.1 ± 4.2	7.5 ± 5.2	2.6 ± 8.0	76.1 ± 20.3	18.8 ± 12.1	43.3 ± 21.6	13.9 ± 14.0
TAJO	13.0 ± 16.4	1.9 ± 2.1	2.7 ± 2.8	0.3 ± 0.5	17.9 ± 15.1	2.0 ± 2.0	62.2 ± 21.8	11.0 ± 8.3	42.5 ± 17.4	8.7 ± 4.0
TAUÑA	5.0 ± 2.6	1.9 ± 2.1	-	-	15.2 ± 7.6	0.3 ± 0.8	76.0 ± 8.7	15.2 ± 8.2	51.7 ± 5.9	9.2 ± 2.6

suponer un factor importante a la hora de evaluar la distribución de los metales pesados en las distintas fases sólidas de estos suelos, y dificultar la delimitación de las fracciones del procedimiento secuencial químico.

Con objeto de verificar la presencia de los carbonatos en las distintas fases del procedimiento, se realizó un ensayo en paralelo de especiación química en muestras representativas de cada zona de estudio, con contenidos variables en carbonato (dos correspondientes a la vega del Jarama, J1 (3%) y J11 (46,2%), una del Tajo, T4 (37,2%) y otra del Tajuña, Tj3 (41,5%). En ellas, con posterioridad a la extracción de cada fracción, se determinó el contenido en carbonatos. La Tabla 3 muestra la persistencia de un porcentaje apreciable de carbonatos tras finalizar la extracción de la FII (denominada por Tessier *et al.*, 1979 fracción carbonatada), que desaparecen una vez extraída la FIII (asociada a óxidos de Fe y Mn, Tessier *et al.* (1979).

Los resultados del procedimiento de extracción secuencial química de los distintos metales pesados, aparecen representados a nivel de medias aritméticas en la Fig. 1.

La fracción residual (FV) es mayoritaria para la totalidad de los metales estudiados. El significado real de esta fracción es complejo, ya que las formas extraídas en dicha fracción pueden tener un procedencia diversa. Junto al origen litogénico (metales incorporados a las redes cristalinas, principalmente silicatadas (Hickey y Kittrick, 1984; Sposito, 1989), en esta fracción deben ser consideradas otro tipo de asociaciones de los metales con fuertes energías de enlace a los constituyentes del suelo. Así, pueden producirse

procesos de transformación de formas metálicas más lábiles a otras menos extraíbles, mediante mecanismos de adsorción superficial a óxidos amorfos en fase gradual de envejecimiento (Tuin y Teels, 1990), por incorporación a las estructuras minerales tras lenta difusión (Sheppard y Thibault, 1992), o por formación de precipitados insolubles que incluso puede ser provocada en los propios procedimientos analíticos de extracción (Martin, 1987).

La distribución de los diversos metales en fracciones más lábiles, que implican asociaciones de menor energía de enlace, confirma la distinta influencia de los constituyentes más reactivos de estos suelos en la retención de cada metal.

El contenido y naturaleza de los carbonatos parece un factor determinante en la distribución de Cd y Ni. Diversos autores han puesto de manifiesto la tendencia de asociación del Cd hacia los carbonatos del suelo mediante diversos mecanismos tales como competencia con cationes calcio en sitios de intercambio (Pickering *et al.*, 1982) o por formación de solución sólida superficial entre CaCO_3 y CdCO_3 (Papadopoulos y Rowell, 1988). La amplia variedad de fuerzas de enlace que pueden derivarse de estas asociaciones justifica la importante presencia de Cd en fracciones II y III del procedimiento secuencial (Fig. 2). Madrid y Barrientos (1992) manifiestan que la adsorción de Cd sobre óxidos minerales es el proceso principal de retención de este metal en suelos carbonatados; sin embargo, en vista de que los carbonatos del suelo persisten hasta finalizar la extracción de la fracción III, cabe suponer una

Tabla 3.- Contenidos en carbonato (%) en muestras de suelo sometidas a fraccionamiento secuencial.

	Muestra inicial	Residuo FII	Residuo FIII
J1	3.0	2.0	-
J11	46.2	30.0	-
T1	37.2	21.5	-
Tj3	41.5	23.7	-

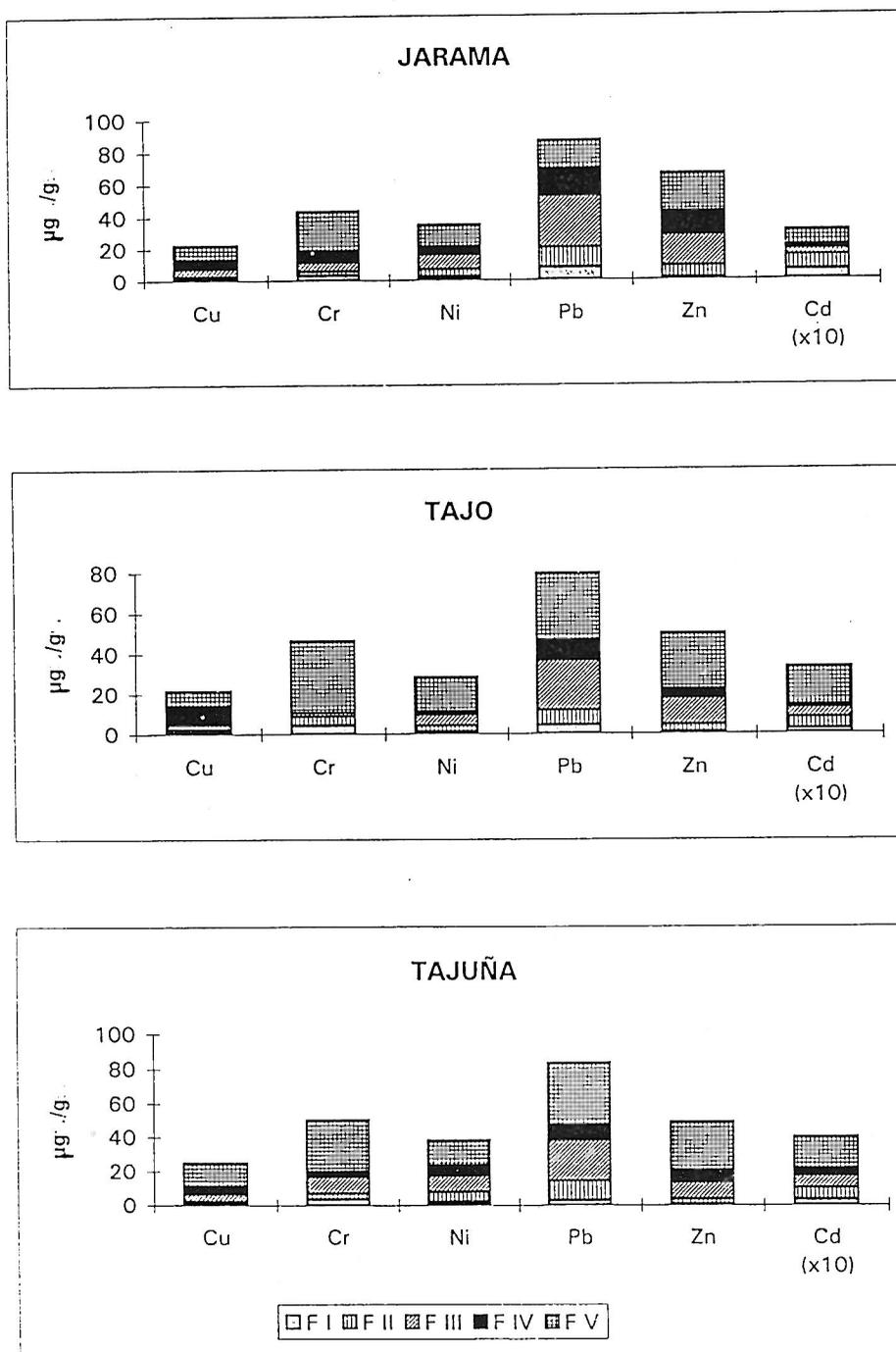


Figura 1.- Distribución de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn(µg/g) y Cd (µg/g x 10) en suelos de las vegas del Jarama, Tajo y Tajuña.

coexistencia de ambos componentes del suelo como responsables de la retención del cadmio en esta fracción. El análisis de correlación (Tabla 4) parece sin embargo confirmar la mayor influencia del carbonato.

Asimismo el níquel presenta importantes contenidos en aquellas fracciones con influencia de los carbonatos (FII y FIII), (Fig. 2). Las correlaciones significativas obtenidas (Tabla 4) confirman la tendencia de asociación de este metal hacia los carbonatos del suelo puesta de manifiesto por Hickey *et al.*, (1984), y Lake *et al.* (1984).

Una significativa proporción del cobre presente en estos suelos se asocia a la fracción IV, que define según Tessier *et al.* (1979) las formas de metal asociadas a la materia orgánica. Esta tendencia de asociación ha sido atribuida a la gran estabilidad y afinidad del cobre hacia la formación de complejos orgánicos (Miller *et*

al. 1983). Sin embargo Le Riche y Weir (1963), y McLaren y Crawford (1973), entre otros, han indicado que la adsorción sobre óxidos de hierro puede ejercer un importante control sobre los niveles de cobre en el suelo.

En estos suelos se observa una presencia mayoritaria de cobre en las tres últimas fracciones (FIII, FIV y FV), que pueden suponer asociaciones de diferentes energías de enlace: adsorción y/o difusión sobre óxidos de hierro, complejación con materia orgánica y presencia en redes cristalinas, hecho confirmado por las correlaciones obtenidas entre los contenidos de cobre extraídos en distintas fracciones y dichos constituyentes del suelo (Tabla 5).

El cromo muestra, en relación al resto de los metales pesados aquí estudiados, la mayor tendencia a aparecer en fracción residual, alcanzando en los suelos de la vega del Tajo un 76 por ciento del contenido total (Fig. 1).

Tabla 4.- Coeficientes de correlación entre contenidos de Cd y Ni extraídos en fracciones II y III, y diversos constituyentes de estos suelos. (Jar): vega Jarama; (T): vega Tajo; (Taj) vega Tajuña.

Fracción.	Carbonatos	Ox. Fe am.	Ox. Fe crist.
Cd (II)	0.560* (Jar)	n.s.	n.s.
Cd (III)	0.870*** (T)	n.s.	n.s.
	0.810* (Taj)	n.s.	n.s.
Ni (II)	0.649* (T)	n.s.	n.s.
	0.811* (Taj)	n.s.	n.s.
Ni (III)	0.572* (Jar)	n.s.	n.s.

Tabla 5.- Coeficientes de correlación entre contenidos de cobre extraídos en fracciones III, IV y V, y diversos constituyentes de estos suelos.

Fracción	Ox. Fe am.	Ox. Fe crist.	Mat. Org.	Arcilla
Cu (III)	0.602* (Jar)	n.s.	0.542* (Jar)	n.s.
Cu (IV)	0.810* (Taj)	n.s.	n.s.	n.s.
Cu (V)	n.s.	0.640* (T)	0.604* (Jar)	0.581* (Jar)

Sin embargo para este metal se observa una mayor diferenciación en cuanto a su distribución en las distintas fracciones, en función de su ubicación en cada vega. Así los suelos de la vega del Jarama presentan como tendencia secundaria de asociación la fracción IV, los del Tajuña la III, existiendo una distribución más homogénea en las restantes fracciones en los suelos correspondientes a la vega del Tajo. Admitiendo para este metal que una importante forma de aparición en los suelos sea su asociación con los óxidos de hierro (Sposito, 1989), y en vista de la semejanza en los contenidos totales de cromo en estos suelos (Fig. 1), puede justificarse su diferente comportamiento de distribución en relación con los contenidos en óxidos de hierro y grado de cristalinidad de los mismos en estos suelos (Tabla 1). El estudio de correlaciones parece confirmar esta suposición (Tabla 6).

La fracción preferente de asociación del plomo en los suelos de las vegas del Jarama es la III. En la vega del Tajuña, de naturaleza más arcillosa, este elemento aparece preferentemente en forma residual (FV), confirmando los resultados obtenidos por Tuins y Teels (1990) y Sheppard y Thibault (1992).

El proceso fundamental de retención de plomo en los óxidos metálicos del suelo es el de adsorción, favorecido por los elevados valores del pH en estos suelos (Tabla 1). Se ha comprobado que el catión Pb^{2+} seguido del Cu^{2+} es preferentemente adsorbido por los óxidos de hierro y manganeso del suelo, si bien, debido al gran tamaño de su radio iónico, ocupa sitios de adsorción de bajas energías de enlace (Padmanabhan, 1983). En suelos carbonatados es posible la formación de carbonato de plomo, siendo estable a elevados valores del pH (Lindsay, 1979). Del estudio de correlaciones (Tabla 7) se deducen posibles asociaciones de Pb con los carbonatos y óxidos de hierro de menor grado de cristalinidad.

El zinc en estos suelos aparece de forma generalizada en las fracciones más resistentes, representando los contenidos en FIII, FIV y FV aproximadamente el noventa por ciento del contenido total (Fig. 2). Como consecuencia de tales interacciones, los contenidos de Zn extraídos en FI, formas más biodisponibles, son los más bajos de los elementos estudiados.

Las fracciones que representan las formas más resistentes de este metal se correlacionan

Tabla 6.- Coeficientes de correlación entre contenidos de Cr extraídos en fracciones III y IV, y oxihidróxidos de hierro con distinto grado de cristalinidad.

Fracción	Ox. Fe am.	Ox. Fe crist.
Cr (III)	0.749** (Jar)	n.s.
	0.767* (Taj)	n.s.
Cr (IV)	0.712** (Jar)	n.s.
	0.759* (Taj)	n.s.

Tabla 7.- Coeficientes de correlación entre contenidos de Pb extraídos en fracciones II y III y distintos constituyentes de estos suelos.

Fracción	Carbonatos	Ox. Fe am.	Ox. Fe crist.
Pb (II)	n.s.	n.s.	n.s.
Pb (III)	0.833** (T)	0.584* (Jar)	n.s.
		0.811** (T)	

Tabla 8. Coeficientes de correlación entre contenidos de Zn extraídos en fracciones IV y V y distintos constituyentes de estos suelos.

Fracción	Ox. Fe am.	Ox. Fe crist.	Arcilla	Ilita	Dolomita
Zn (IV)	n.s.	0.810** (T)	0.810** (T)	0.810** (T)	0.630* (T)
Zn (V)	0.774** (Jar)	n.s.	0.606* (Jar)	n.s.	n.s.

fundamentalmente con los óxidos de hierro de menor y mayor grado de cristalinidad, así como con los contenidos en fracciones más finas de estos suelos (Tabla 8).

Es destacable la correlación entre las formas de Zn extraídas en FIV y dolomita, en los suelos de la vega del Tajo, suelos en los que este mineral tiene una importante presencia (Tabla 7). Esta asociación podría ser indicativa de los procesos de adsorción de Zn en la superficie de la dolomita manifestada por Jurinak y Bauer (1956).

La correlación significativa entre las formas de Zn extraídas en fracción IV y la ilita parece confirmar la afinidad de este metal hacia la adsorción en este filosilicato, ya apuntada por Reddy *et al.* (1974) en suelos con valores de pH comprendidos entre 7.4 y 8.2.

CONCLUSIONES

La distribución de metales pesados en las distintas fracciones del procedimiento secuencial químico empleado no debe entenderse como una asociación taxativa entre el metal extraído en cada fracción y los componentes definidos en la misma. Más bien debe considerarse consecuencia de una liberación progresiva de metales unidos a los distintos constituyentes con diferentes energías de enlace, o formando precipitados con distinto grado de solubilidad. Ello tiene una especial incidencia en suelos de naturaleza carbonatada en los que se observa una manifiesta falta de selectividad de los reactivos extractantes empleados en fracción II (carbonatada según Tessier *et al.* (1979).

BIBLIOGRAFIA

- CALA, V., RODRÍGUEZ, J. (1983). Distribución zonal y estacional de metales pesados en las aguas de confluencia de los ríos Jarama y Tajo. *Actas V Cong. Nal. Química y Tecnol. del Agua.*, 443-451.
- GRUEBEL, K.A., DAVIS, J.A., LECKIE, J.O. (1988). The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 390-397.
- HICKEY, M.G., KITTRICK, J.A. (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Envir. Qual.* 13, 372-376.
- JURINAK, J.J., BAUER, N. (1956). Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite type minerals. *Soil Sci. Soc. Proc.* 466-471.
- KHEBOIAN, C., BAUER, C.F. (1987). Accuracy of selective adsorption procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417-1423.
- LAKE, D.L., KIRK, P.W.W., LESTER, J.N. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils: a review. *J. Environ. Qual.* 13, 2-9.
- LERICHE, H.H., WEIE, A.H. (1963). A method of studying trace elements in soil fractions. *J. Soil Sci.* 14, 225-235.
- LINDSAY, W.L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons. New York. 449 p.
- MADRID, L., DÍAZ-BARRIENTOS, E. (1992). Influence of carbonate on the

- reaction of heavy metals in soils. *J. Soil Sci.* 43, 709-721.
- MARTIN, J.M. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marin. Chem.* 22, 313-341.
- MCLAREN, R.G., CRAWFORD, D.V. (1973). Studies of soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24, 172-181.
- NIREL, P.M., MOREL, F.M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.* 24, 1055-1056.
- PADAMANABAHM, M. (1983). Comparative study of the adsorption desorption behaviour of Cu(II), Zn(II), Co(II) and Pb(II) at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil Res.* 21: 515-525.
- PAPADOPOULOS, P., ROWELL, D.L. (1988). The reaction of Cd with calcium carbonate surface. *J. Soil Sci.* 40: 39-48.
- PICKERING, W.F. (1982). Extraction of copper, lead, zinc and cadmium sorbed on calcium carbonate. *Water, Air and Soil Poll.* 20, 299-309.
- REDDY, M.R., PERKINS, H.F. (1974). Fixation of Zn by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. P.* 38: 229-230.
- SCHULTZ, L.G. (1964). Cuantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 391 c, 31 p.
- SHEPPARD, M.J., THIBAUT, D.H. (1992). Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 415-423.
- SPOSITO, G. (1989). *The chemistry of soils.* Oxford University Press. New York. 234 p.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- TUIN, B.J.W., TEELS, M. (1990). Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Envir. Techn.* 11, 935-948.