

PRESENCIA DE SUELOS DE NATURALEZA SELENIFERA EN LA FACIES EVAPORITICA DE LA REGION DE MADRID.

Moreno, M. J., Cala, V., Jiménez, R.

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

Abstract: Total contents of selenium in the upper level of soils developed under evaporitic materials of Madrid region with different physico-chemical and mineralogical properties, are determined. Se contents determined by total attack of sample (HF-HClO₄-HCl) and aqua regia digestion, are similar. It can suggest that selenium don't appears under residual forms in these soils. It's noticeable the presence of seleniferous soils (Se total > 3 mg/kg) in Arroyo Salinas, Arroyo Ontigola and Seseña-Borox zones, precisely soils that present the higher value of electric conductivity. It was found a significant correlation, to maximum level of signification, between Se aqua regia contents and salinity of the soils.

Resumen: Se determinan los contenidos totales de selenio en horizontes superficiales de suelos de distintas características físico-químicas y mineralógicas desarrollados sobre materiales evaporíticos de la Comunidad Autónoma de Madrid., utilizando diferentes métodos analíticos de disgregación de las muestras: ataque químico total (HF-HClO₄-HCl concs) y digestión con agua regia. Se obtienen valores semejantes según ambas metodologías, lo que indica que el Se en estos suelos no aparece mayoritariamente bajo formas resistentes. Los contenidos en Se más elevados (superiores a 3 mg/kg) aparecen en los suelos que muestran mayores valores de conductividad eléctrica (zonas Arroyo Salinas, Arroyo Ontigola, Seseña-Borox), advirtiéndose una correlación altamente significativa entre los contenidos de Se extraídos con agua regia y la salinidad de los suelos.

Palabras clave: Selenio, suelos salinos, materiales evaporíticos, toxicidad.

INTRODUCCION

El selenio desempeña un importante papel medioambiental debido a su interrelación suelo-planta-animal. Durante la primera mitad del siglo XX el interés despertado por el selenio estaba enfocado casi exclusivamente a aspectos de toxicidad, sin embargo su esencialidad y problemática relacionada con la deficiencia de

este microelemento ha sido puesta de manifiesto más recientemente (Fleming, 1980).

El selenio en suelos puede tener un origen diverso. La principal vía de aparición está constituida por su presencia en el propio material originario. Otras posibles fuentes de selenio en los suelos son la deposición de materiales seleníferos mediante la acción del viento o del agua, la precipitación de materiales transporta-

dos y suspendidos en aguas superficiales o subterráneas, las deposiciones de emanaciones volcánicas así como el aporte de sedimentos derivados de operaciones de minería. En los últimos tiempos se han observado incrementos significativos en los contenidos de selenio en determinadas áreas en las que este elemento es liberado a la atmósfera por efecto de operaciones industriales así como por combustión de determinados carbones (Mayland et al., 1989).

El rango de concentración de selenio para la mayoría de los suelos oscila entre 0.01 y 2 mg/Kg, sin embargo, algunos suelos seleníferos pueden llegar a contener niveles de hasta 38 mg/Kg (Adriano, 1986; Kabata-Pendias, 1984). En suelos naturales, no afectados por agentes contaminantes, la presencia y formas de aparición del selenio en los suelos están condicionadas a factores de muy diversa índole: material originario, vegetación asociada, régimen de oxidación-reducción, pH, actividad biológica, etc.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental la cuantificación de los contenidos totales de selenio en un amplio área de suelos de la región de Madrid, donde la naturaleza de sus materiales geológicos originarios, el régimen climático semiárido y la presencia de vegetación considerada por la bibliografía como acumuladora de Se (géneros *Astragalus* y *Atriplex*) hacen factible la presencia de suelos con contenidos importantes en este elemento

MATERIALES Y METODOS

La zona de estudio esta englobada principalmente dentro de la Comunidad Autónoma de Madrid, aunque algunos puntos de muestreo se sitúan en la provincia de Toledo. Se han seleccionado para el estudio muestras superficiales (tomadas de 0 a 15 cm) de suelos desarrollados sobre superficies geomorfológicas diversas, en su mayoría generadas a partir de materiales margoyesíferos, yesos y carbonatos. Los puntos de muestreo seleccionados aparecen en la Tabla 1.

Las muestras de suelo fueron secadas al aire y pasadas por tamiz de 2 mm. Sobre esta fracción de suelo se efectuaron las siguientes determinaciones: pH (tanto en agua desionizada como en KCl 1N, en relación 1:2.5); conductividad eléctrica (en proporción suelo/agua desionizada, 1:5); materia orgánica, según método propuesto por Walkley y Black (1947); carbonatos equivalentes, mediante neutralización ácida; sulfatos (yeso), mediante el método recomendado por eSoil Conservation Service (1972); textura, según método propuesto por Kilmer y Alexander (1949). La caracterización mineralógica de la fracción menor de 2 mm. fue realizada mediante difracción de rayos X utilizando un difractor Philips PW 1140 con radiación de K_{α} de Cu, filtro de Ni, velocidad de barrido $2^{\circ}/\text{min}$, velocidad de papel 10 mm/min, ranuras de divergencia y de recepción de 1° y 0.3° respectivamente.

La determinación de los contenidos totales de selenio se llevó a cabo en las muestras de suelo finamente pulverizadas., mediante dos métodos de digestión distintos. En primer lugar se efectuó un ataque ácido total de la muestra con mezcla triácida ($\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HCl}$) en caliente en digestor de teflón abierto. Asimismo, con objeto comparativo, se procedió a disolver la muestra con agua regia en recipiente de vidrio, a reflujo, siguiendo la metodología recomendada en las normas NEN 6465, e ISO/DIS 11466, (IHOBE 1994). En ambos casos la determinación instrumental de selenio se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo Perkin-Elmer 4000, con dispositivo de generación de hidruros MHS-20, empleando flujo de argon y borohidruro sódico como agente reductor.

RESULTADOS

Se advierte una gran uniformidad en cuanto a los valores de pH en el conjunto de los suelos estudiados, mostrando un valor medio

Tabla 1.- Localización de los puntos de muestreo.

LOCALIDAD	COORDENADAS	MATERIAL GEOLOGICO	SUELO
Cerro de los Angeles	30TVK491730-33	Arenas micáceas, margas yesíferas.	Regosoles calcáricos
Cerro Cantueña	30TVK362558-61	Calizas margosas y arenas feldespáticas	Calcisoles pétricos Regosoles y cambisoles calcáricos
Cerro de Pinto	30TVK423544-47	Arenas micáceas, margas y yesos	Regosoles calcáricos Calcisoles háplicos
Orusco- Carabaña	30TVK802575-576-578	Margas yesíferas, calizas	Regosoles gypsíferos Regosoles calcáricos
Seseña-Borox	30TVK404320-405316	Margas yesíferas, arcillas bicolores	Calcisoles háplicos Regosoles gypsíferos Solonchak háplicos.
Arroyo Salinas	30TVK456302-459299-465299	Margas yesíferas, yesos	Solonchack háplicos Regosoles calcáricos
Arroyo Ontígola	30TVK475303-498298-505294	Margas yesíferas, yesos, arcillas.	Regosoles gypsíferos Regosoles calcáricos
Cavina	30TVK439258	Margas yesíferas, calizas	Cambisoles calcáricos

entre 8 y 8.6, a excepción de la zona de Cerro Cantueña (valor medio 7.7). Texturalmente pueden clasificarse en conjunto como arcillosos o arcillo-arenosos. (FAO, 1990). La heterogeneidad en los contenidos de materia orgánica parece estar determinada por la presencia o ausencia de vegetación, es decir la densidad de la cubierta vegetal, así como de las diferentes especies que se desarrollan sobre cada uno de los suelos.

Los contenidos en sulfatos, carbonatos junto con los de conductividad eléctrica, son los parámetros edáficos que presentan mayor diferenciación entre las zonas, poniendo de manifiesto la influencia de los materiales litológicos

sobre los suelos. Destacan Seseña-Borox, Arroyo Ontígola y Arroyo Salinas, como las zonas con mayor contenido en sulfato, bajo forma de yeso, y conductividad eléctrica, mientras que los suelos situados en el Cerro de Pinto ostentan los mayores contenidos en carbonato.

Los diagramas en polvo reflejan la existencia de difracciones netas, acompañadas en ocasiones de algunas muy débiles. Cuarzo, feldespatos y calcita, así como nesquehonita y mirabilita aparecen netamente diferenciados con reflexiones agudas (Fig. 1), indicadoras de muy buenas cristalizaciones. Por el contrario los filosilicatos en general muestran unas reflexiones mas anchas y de poca intensidad

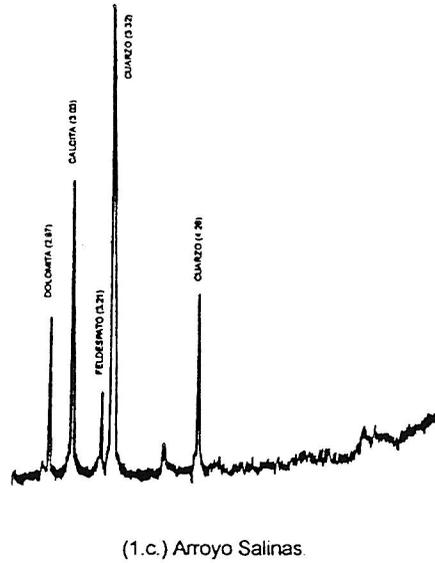
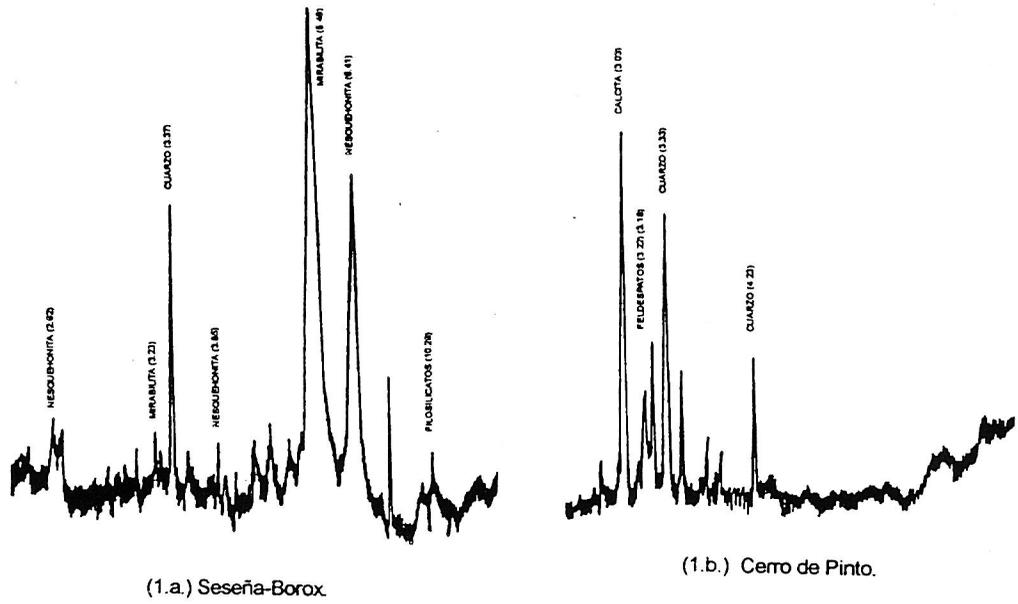


Fig. 1.- Difractogramas de polvo de muestras de suelo representativas. (1.a.) Seseña-Borox. (1.b.) Cerro de Pinto. (1.c.) Arroyo Salinas.

TABLA 2.- Características generales de los suelos. Valores medios por zonas, desviación estandar (s.d.) y coeficiente de variación (c.v.)

ZONA		pH	C.E. (dS/m)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	M.O. (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	CO ₃ ²⁻ (%)
Cerro Almodovar	media	8.3	0.2	46	16	38	3.0	0.1	8.3
	s.d.	0.2	0.05	24.5	5.5	24.3	2.9	0.06	8.5
	c.v. (%)	3.2	20.8	53.6	33.5	64.3	98.7	41.1	101.9
Cerro Los Angeles	media	8.0	0.2	56	17	27	8.7	0.2	15.7
	s.d.	0.2	0.00	6.0	6.4	11.8	3.1	0.0	8.5
	c.v. (%)	2.6	0.00	10.8	37.6	44.3	36.0	0.0	53.9
Cerro Cantueña	media	7.7	0.2	33	21	47	6.6	0.1	3.3
	s.d.	0.4	0.08	5.2	4.9	8.7	2.7	0.04	3.1
	c.v. (%)	5.2	33.3	15.9	23.7	18.7	41.4	30.8	94.2
Cerro Pinto	media	8.3	0.3	25	24	51	3.6	0.3	31.4
	s.d.	0.2	0.05	3.1	9.3	9.8	1.8	0.1	3.2
	c.v. (%)	2.8	15.6	12.4	39.1	19.2	49.7	37.9	10.2
Orusco-Carabafia	media	8.3	0.8	41	24	35	3.9	0.6	27.5
	s.d.	0.3	0.8	13.8	1.7	14.8	3.5	0.5	9.3
	c.v. (%)	3.4	100.0	33.3	7.1	42.5	89.7	83.3	33.8
Seseña-Borox	media	8.2	2.2	51	15	34	2.8	7.2	7.4
	s.d.	0.1	0.8	7.6	10.6	16.0	1.9	2.8	6.5
	c.v. (%)	1.2	37.3	15.0	68.9	47.2	66.9	38.3	88.9
Arroyo Salinas	media	8.6	1.8	29	10	61	2.3	2.4	18.7
	s.d.	0.3	2.5	15.8	3.4	18.6	2.3	3.9	6.4
	c.v. (%)	3.5	141.8	54.4	34.4	30.5	100.0	160.7	34.1
Arroyo Ontígola	media	8.2	1.5	43	25	33	3.4	5.9	23.9
	s.d.	0.2	0.8	11.7	7.2	12.6	1.5	4.6	12.8
	c.v. (%)	2.4	51.7	27.2	29.3	38.6	42.4	77.2	53.4
Cavina	media	8.2	0.6	56	37	7	7.8	0.3	23.4
	s.d.	0.2	0.3	1.8	8.5	6.7	4.3	0.2	10.2
	c.v. (%)	2.6	46.7	3.2	23.0	95.3	55.7	59.2	43.4

tratándose de micas más o menos abiertas (ilitas) acompañadas en ocasiones de esmectitas.

Como primera aproximación, cabe citar que existen variaciones mineralógicas en las muestras, aunque se pueden establecer ciertas seme-

janzas entre ellas. Así, se distingue un grupo de suelos Seseña-Borox, Cavina y Cantueña donde además de calcita, feldespatos, cuarzo y filosilicatos aparecen claramente diferenciados nesquehonita y mirabilita, de acuerdo con

Gumuzzio et al, 1982. Otro grupo lo constituyen los suelos situados en los cerros de los Ángeles, Almodovar y Pinto con predominancia de cuarzo, feldspatos, illita y esmectita, acompañando la calcita. El tercer grupo está constituido por los suelos situados en las proximidades de los arroyos Ontígola y Salinas que muestran abundante calcita, cuarzo y dolomita, acompañados de pequeños contenidos en filosilicatos.

Como rasgo significativo es destacable la presencia de nesquehonita, mineral de importante significado geoquímico, ya que si bien solo ha sido citado excepcionalmente, se opina que éste sólo se encuentra en condiciones alcalinas típicas y muy ricas en Mg (zonas áridas o semiáridas).

Igualmente cabe destacar la presencia de

mirabita, como posible fuente de selenio en estos suelos. Presser (1994), atribuye la presencia de selenio en suelos California, con características semejantes a las presentadas por estos suelos, a la incorporación del anión SeO_4^{2-} en las redes minerales de sulfatos sódicos tipo mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), e hydroglauberita ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Según dicho autor las estructuras de estos minerales hidratados pueden incorporar el anión selenato, mecanismo puesto también de manifiesto por White y Dubrousky (1994), actuando como barreras geológicas temporales para el selenio.

Los contenidos medios de selenio por zonas determinados según ambos procedimientos analíticos, se expresan en la Tabla 3.

TABLA 3- Contenidos de Se (mg/kg) extraídos mediante ataque total triácido y agua regia.

ZONA	ATAQUE TOTAL			AGUA REGIA		
	MEDIA	S.D.	RANGO	MEDIA	S.D.	RANGO
Cerro Almodovar	0.12	0.07	0.04-0.30	0.18	0.06	0.09-0.24
Cerro Los Angeles	0.22	0.02	0.20-0.24	0.16	0.02	0.13-0.15
Cerro Cantueña	0.24	0.04	0.18-0.27	0.31	0.09	0.18-0.47
Cerro Pinto	0.19	0.11	0.10-0.26	0.13	0.08	0.08-0.27
Orusco-Carabaña	0.15	0.05	0.08-0.23	0.10	0.03	0.06-0.15
Seseña-Borox	0.08	0.04	0.06-0.19	0.16	0.14	0.07-0.52
Arroyo Salinas	1.02	1.48	0.26-3.24	1.24	1.96	0.26-4.27
Arroyo Ontígola	0.56	1.27	0.08-4.38	0.30	0.21	0.10-0.59
Cavina	0.12	0.04	0.10-0.15	0.34	0.15	0.23-0.44

Destacan los contenidos elevados que presentan algunos suelos ubicados en las zonas de Arroyo Salinas y Arroyo Ontígola (4.17, 3.24 y 4.38 mg/kg), así como otros suelos que pertenecen a esas mismas zonas y a Seseña-Borox, con contenidos importantes en este elemento (0.52, 0.79 y 0.59 mg/kg). Kubota y Allaway (1972) y Purves (1985) consideran suelos potencialmente tóxicos de naturaleza selenífera a aquellos cuyos contenidos totales de Se sean superiores a 0.50 mg/kg. En base a estos valores puede constatar la existencia en la zona de estudio de suelos seleníferos, con el agravante de que su potencial toxicidad puede verse incrementada por la importante presencia de Se bajo formas de fácil disponibilidad (Neal et al., 1987; Fio y Fujii, 1991), favorecidas por las condiciones climáticas semiáridas de la región y la basicidad del medio.

Los contenidos medios de Se por zonas determinados según los dos procedimientos analíticos de digestión de la muestra, Tabla 3, han sido calculados excluyendo los valores máximos expuestos anteriormente. A nivel medio, los contenidos de selenio de estos suelos son bastante homogéneos, estimándose sus valores medios en un rango entre 0.13 mg/kg- y 0.34 mg/kg para contenidos de selenio determinados con digestión con agua regia, entre 0.08 mg/kg y 0.29 mg/kg para contenidos de selenio determinados mediante ataque total.

En base a los valores umbral establecidos por Tan et al (1994), que clasifica los contenidos de Se en suelos en función de su potencial micronutriente para las plantas, se puede indicar, en líneas generales, que los suelos de estudio están encuadrados dentro del grupo de los considerados como «adecuados». No obstante, según este criterio, hay que destacar la existencia de suelos con contenidos «deficitarios» en selenio, que aparecen ubicados en las zonas de Seseña-Borox y Orusco-Carabaña.

Al evaluar los datos reflejados en la tabla 3, pueden observarse ligeras diferencias entre los contenidos de selenio determinados con una y otra metodología de digestión de la muestra,

poniéndose de manifiesto una mayor recuperación de selenio en las muestras digeridas con agua regia respecto a las sometidas a ataque total. Este hecho podría justificarse por las propias características de las metodologías utilizadas. La disolución de las muestras con agua regia además de realizarse a reflujo requiere un menor tiempo de digestión, con lo cual se minimizan las posibles pérdidas de selenio por volatilización respecto al método de ataque total. La digestión total de la muestra, además de ser un método más agresivo y de efectuarse en digestor abierto, necesita un mayor tiempo hasta lograr la disgregación total del suelo, por lo que las pérdidas por volatilización son previsiblemente superiores.

A pesar de estas pequeñas diferencias, los contenidos totales determinados por ambos métodos pueden considerarse bastante semejantes, con algunas excepciones localizadas preferentemente en los suelos de las zonas de Cerro Los Ángeles, Cerro de Pinto, Orusco-Carabaña y Colmenar de Oreja. Ello podría indicar que en el área de estudio el selenio no aparece asociado de forma importante a fracciones resistentes del suelo como son, inclusiones en materiales silicatados, oclusiones en óxidos metálicos, etc., que implicarían una mayor fortaleza de enlace y requerirían ataques químicos más agresivos para su total liberación.

Dado que los suelos estudiados no presentan ningún signo externo de contaminación por selenio, y con objeto de establecer la posible relación entre los contenidos en este elemento y las características de estos suelos, se realizó un estudio de correlación entre todos los parámetros físico-químicos y contenidos de selenio determinados con ambas metodologías. Los contenidos de selenio extraídos con agua regia aparecen correlacionados al máximo nivel de significación ($r=0.500$, $P<=0.001$) con la conductividad eléctrica. Ello indicaría una alta relación entre el selenio extraído con agua regia y la salinidad de estos suelos.

La naturaleza yesífera de gran parte de los suelos estudiados podría presuponer la asocia-

ción de selenio a los yesos. Sin embargo, los contenidos en selenio extraídos con agua regia y el yeso de estos suelos presentan una cierta tendencia de relación pero no muestran correlación significativa ($r=0.209$; $P(0.089)$), lo cual indicaría que el selenio en estos suelos no se encuentra asociado de forma directa a los yesos sino probablemente a sales procedentes de la alteración de los mismos, de acuerdo con lo expuesto por Presser (1994). Wu (1994) encontró relaciones semejantes entre selenio y salinidad han sido en suelos de naturaleza selenífera de Kesterson Reservoir (USA), zona que presenta unas características climáticas y geológicas parecidas a las aquí estudiadas.

CONCLUSIONES

Se pone de manifiesto la existencia de un grupo de suelos que presenta contenidos elevados (alrededor de 4 mg/kg), lo que permite hablar, sin lugar a dudas, de la existencia de suelos seleníferos en la región de Madrid. A nivel medio, y excluyendo los contenidos de los suelos seleníferos, el conjunto de suelos estudiados pueden ser considerados con contenidos adecuados de cara a su potencial micronutriente.

En general, los contenidos de Se determinados según los dos métodos de digestión de las muestras, pueden considerarse semejantes, lo cual indicaría que el Se en estos suelos no aparece fuertemente retenido en los constituyentes de los mismos.

Los contenidos de selenio extraídos con agua regia aparecen correlacionados al máximo nivel de significación, con la conductividad eléctrica. Dada la escasa evolución edáfica escasa de estos suelos puede considerarse la naturaleza del material de partida junto con la intervención del régimen semiárido, y en definitiva el entorno geoquímico en cada punto, las condiciones que originen la acumulación de sales, auténtico factor que controla el nivel de concentración de selenio en estos suelos.

BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO, D.C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag Inc. New York.
- FAO-UNESCO (1990). Mapa Mundial de Suelos. Leyenda revisada. World Soil Resources Report, 60. F.A.O. Roma.
- FIO, J.L., FUJII, R., DEVEREL, S.J. (1991). Selenium mobility and distribution in irrigated and nonirrigated alluvial soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 55: 1313-1320.
- FLEMING, G.A. (1980). Essential micronutrientes. I. Iodine and Selenium. En "Applied Soil Trace Elements". Davies, B.E. (Eds), 5:215-234. John Wiley and Sons. Ltd. New York.
- GUMUZZIO, J.; BATLLE, J.; CASAS, J. (1982). Mineralogical Composition of Salt Efflorescences in a Typic Salorthid, Spain. Geoderma, 28:39-51.
- IHOBE (1994). Guías metodológicas de Investigación de la Contaminación del Suelo. Análisis Químico. Gobierno Vasco.
- KABATA-PENDIAS, A. (1984). Trace elements in soils and plantas. C.R.C. Press. Inc. Florida.
- KUBOTA, J. ALLAWAY, W.H. (1972). Geographic distribution of trace element problems. En "Micronutrientes en Agricultura." Mortvedt, J.J., Giordano, P.M., Lindsay, W.L. (Eds). Soil Sci. Soc. of America. Madison.
- MAYLAND, H.F., JAMES, L.F., PANTER, K.E., SONDERGGER, J.L. (1989). Selenium in Seleniferous Environments. En "Selenium in the Agriculture and the Environment", Jacobs, L.W. (Eds). 15-50. S.S.S.A. Special Publication nº 23.
- MUNSELL SOIL COLOR CHARTS (1994)(Revised Edition). Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation.
- NEAL, R.H., SPOSITO, G. (1989). Selenate adsorption on alluvial soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 1161-1165.
- PRESSER, T. S. (1994). Geologic Origin and Pathway of Selenium from the California

- Coast Ranges to the West-Central San Joaquin Valley. En "Selenium in the Environment", Frankenberger, W.T., Benson, S. (Eds.): 139-156. Marcel Dekker, Inc. New York.
- PURVES, D. (1985). Trace-element contamination of the environment (revised edition). Elsevier Science Publishers B. V. Netherlands.
- SOIL CONSERVATION SERVICE (1972). Collecting Soil Samples. USDA, 63 p.
- SOIL SURVEY STAFF (1995). Claves para la Taxonomía de Suelos. Traducción de la VI edición. USDA.
- TAN, J. A.; WANG, W. Y.; WANG, D. C.; HOU, S. F. (1994). Adsorption, Volatilization, and Speciation of Selenium in Different Types of Soils in China. En: "Selenium in the Environment", Frankenberger, J.R., Benson, S. (Eds.): 47-68. Marcel Dekker, Inc. New York, NY
- WU, L. (1994). Selenium Accumulation and Colonization of Plants in Soils with Elevated Selenium and Salinity. En: "Selenium in the Environment", Frankenberger, J.R., Benson, S. (Eds.): 279-236. Marcel Dekker, Inc.. New York.

CINÉTICA DE RETENCIÓN DEL Cd EN UN SUELO CALCAREO Y EN UN LODO DE DEPURADORA: MODELIZACIÓN NO LINEAL

R. MORAL*, J. MORENO-CASELLES*, A. PÉREZ-ESPINOSA*, M.D. PÉREZ-MURCIA*, I. GÓMEZ** y J. MATAIX**

* Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, EPS-Orihuela, Ctra Beniel Km 3.2, 03312-Orihuela (Alicante), Spain.

** Departamento de Agroquímica, Universidad de Alicante, Spain.

Abstract: The purpose of this study was to quantify the retention of Cd as a function of interaction time for a calcareous soil (mollisol calcic Haploxeroll) and a sewage sludge. Retention of Cd was quantified using a kinetic method. A theoretical model was developed to fit the experimental results. The proposed model consists of one concurrent, reversible nonlinear reaction and a concurrent irreversible first order reaction. This model is a modification of Amacher et al. (1988) retention kinetic model for Cr and Cd. The nature of the calcareous soil seem to induce a high kinetic order parameter with high contribution of irreversible fixation of Cd. However, sorption of Cd in sewage sludge was weak and with a high degree of reversibility.

Keywords: Cadmium, calcareous soil, kinetic retention, sewage sludge

Resumen: El objetivo de este estudio es la cuantificación de la retención de Cd en un suelo calcáreo (mollisol calcic Haploxeroll) y en un lodo de depuradora en función del tiempo de interacción entre éstos y disoluciones de diferentes concentraciones de Cd. La retención del Cd fue cuantificada usando un método cinético. Se desarrolló un modelo teórico para simular los resultados experimentales obtenidos. Este modelo consiste en una reacción concurrente reversible no lineal y una reacción irreversible de primer orden. Es una modificación del propuesto por Amacher et al (1988) para modelizar el comportamiento cinético a nivel sortivo del Cr y Cd. Las características del suelo calcáreo utilizado parecen condicionar un alto valor en el orden cinético de reacción así como un alto grado de fijación irreversible del Cd. La sorción del Cd en el lodo parece producirse de forma débil y con un alto grado de reversibilidad.

Palabras clave: Cadmio, suelo calizo, cinética de retención, lodo de depuradora

INTRODUCCION

El incremento en la aplicación de sales inorgánicas y materiales residuales como lodos de depuradora puede llegar a ser un problema

grave para los suelos agrícolas (Jackson and Alloway, 1992) debido a que incrementan la entrada de elementos como Ni, Cd y otros metales pesados en los sistemas agrícolas (Navarro et al., 1993). El Cadmio, dentro de ese

grupo de metales pesados, es uno de los más peligrosos debido a su alta movilidad y a las pequeñas concentraciones a las que comienzan a manifestarse sus efectos sobre la salud humana.

Por tanto, la dinámica de estos solutos inorgánicos en el suelo es una cuestión de gran interés medioambiental. Los modelos teóricos utilizados para predecir el comportamiento de estas especies en el suelo han de incluir reacciones del soluto que incidan especialmente en los procesos de retención y liberación de estas especies en las superficies del suelo. En nuestro trabajo, se ha utilizado como base de partida un modelo multireactivo no lineal propuesto por Amacher et al. (1988) para describir la dinámica del cadmio en el suelo y en el lodo de depuradora.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se utilizaron un suelo y un lodo de depuradora como materiales para los ensayos cinéticos. El suelo era un mollisol (calcic Haploxeroll) procedente de Elche (Alicante). El lodo de depuradora procede de la estación depuradora de aguas residuales de Benidorm (Alicante). En la Tabla 1 se muestra la caracterización del suelo, para la fracción menor de 2 mm de diámetro, y del lodo de depuradora.

Los experimentos cinéticos de retención fueron desarrollados mediante interacción entre 0.4000 g de suelo o lodo de depuradora y 40.0 mL de disoluciones de diferentes concentraciones en Cd ($C_0 = 20, 40, 60, 80$ y 100 mg Cd/L) haciendo uso de un agitador GFL mod. D 3006 Burgwedel-1 a 120 rpm y 20 °C. Se recogieron muestras a diferentes tiempos de interacción (5, 15, 30, 45, 60, 120, 360, 1440, 2880 y 4320 min.). Después de cada tiempo de interacción, la suspensión se centrifugó a 7000 rpm durante 3 minutos con una centrifuga Sigma 4K10 a 20 °C. El contenido de Cd en el sobrenadante se analizó por espectroscopía de absorción atómica (Perkin-Elmer 2100 HGA 700). Cada interacción es la media de cuatro

replicaciones. El Cd adsorbido se calculó como la diferencia entre el contenido presente en la disolución inicial y el determinado para cada tiempo de interacción en las muestras.

Modelo teórico

El modelo teórico que se utilizó para el establecimiento de la cinética de retención/adsorción en los dos sustratos se basa en una modificación del modelo multireactivo propuesto por Amacher et al. (1988) cuyo diagrama se observa en la Figura 1.

En este modelo teórico se asume que el soluto, en nuestro caso cadmio, está presente en el suelo en fase líquida en la disolución del suelo (C) y en tres fases que representan al soluto retenido por el suelo (S_1 , S_2 y S_{irr}) donde C y S se expresan en mg/L y mg/Kg respectivamente. Los procesos de retención/liberación se representan por dos reacciones reversibles y una irreversible. El soluto en la disolución del suelo se supone que reacciona rápida y reversiblemente con S_1 , lenta y reversiblemente con S_2 e irreversiblemente con S_{irr} .

La reacción entre C y S_1 se puede expresar por:

$$\rho \left(\frac{\partial S_1}{\partial t} \right) = \Theta k_1 C^n - \rho k_2 S_1$$

donde k_1 y k_2 son las constantes directa e inversa (min^{-1}), ρ es la densidad del suelo (Mg m^{-3}) y Θ el contenido de agua ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$). El parámetro n es el orden de la reacción.

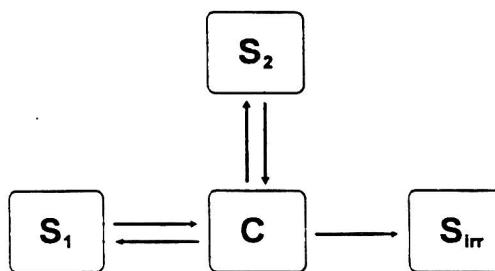


Figura 1. Esquema del modelo cinético propuesto.

Tabla 1. Características del suelo y del lodo de depuradora.

Propiedad		suelo ^a	lodo ^b
pH (1/5 extracto acuoso)		7.7	6.2
C.E. (1/5 extracto acuoso)	μS/cm	453	5510
Arena	%	42	--
Limo	%	30	--
Arcilla	%	28	--
CaCO ₃ total eq.	%	62	--
CaCO ₃ activo eq.	%	15.3	--
Materia orgánica oxidable	%	2.45	57
N - Kjeldahl	g/Kg	1.4	30
P	g/Kg	0.036	17
K	g/Kg	0.29	1.7
Ca	g/Kg	5.31	66
Mg	g/Kg	0.64	7
Na	g/Kg	0.53	0.04
Fe	mg/Kg	1.8	2300
Cu	mg/Kg	3.5	270
Mn	mg/Kg	3	123
Zn	mg/Kg	7.8	235
Cd	mg/Kg	nd	0.5

nd: Contenido de Cd por debajo de nivel de detección en EAA-cámara de grafito.

a - K, Ca, Mg y Na determinado en extracto de acetato amónico 1N y Fe, Mn, Cu, Zn y Cd determinado en extracto mediante disolución de Lindsay-Norwell.

b - Composición elemental determinada mediante digestión nítrica de la muestra en microondas.

La reacción entre C y S₂ se puede expresar por:

$$\rho(\partial S_2 / \partial t) = \Theta k_3 C^m - \rho k_4 S_2$$

donde k₃ y k₄ son las constantes directa e inversa (min⁻¹), y el parámetro m es el orden de la reacción. La reacción entre C y S₂ es similar a la reacción entre C y S₁, salvo por el hecho de que las magnitudes de las constantes k₃ y k₄ son menores que k₁ y k₂, debido a que se considera la ecuación C-S₂ reversible pero más lenta que la establecida entre C y S₁. Los órdenes de reacción n y m no necesitan ser iguales.

La reacción entre C y S_{irr} se puede representar por:

$$\rho(\partial S_{irr} / \partial t) = \Theta k_{irr} C$$

donde k_{irr} es la constante de la retención irreversible (min⁻¹), por tanto S_{irr} representa el término de retención irreversible.

La optimización se realizó mediante el método Simplex flexible (Himmelblau, 1968)

con integración por el método de Runge-Kutta de 4º orden.

La función objetivo (F.O.) se definió como sigue:

$$FO = \sum \left(\frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp} + x_{cal}} \right)^2$$

Se estableció el coeficiente de variación (C.V.) expresado como porcentaje definido como:

$$CV = \sqrt{\frac{\sum (x_{exp} - x_{cal})^2}{N - P}} \cdot \frac{100}{\bar{x}_{exp}}$$

donde N es el número de puntos experimentales y P el número de parámetros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 2 y 3 se representan las

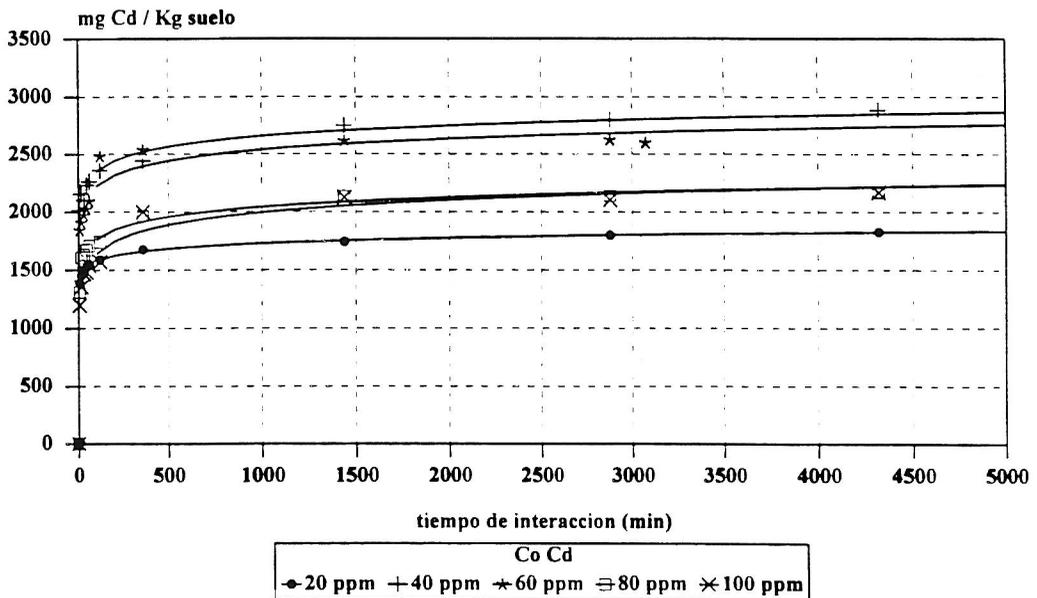


Figura 2. Cinética de retención de Cd en el suelo.

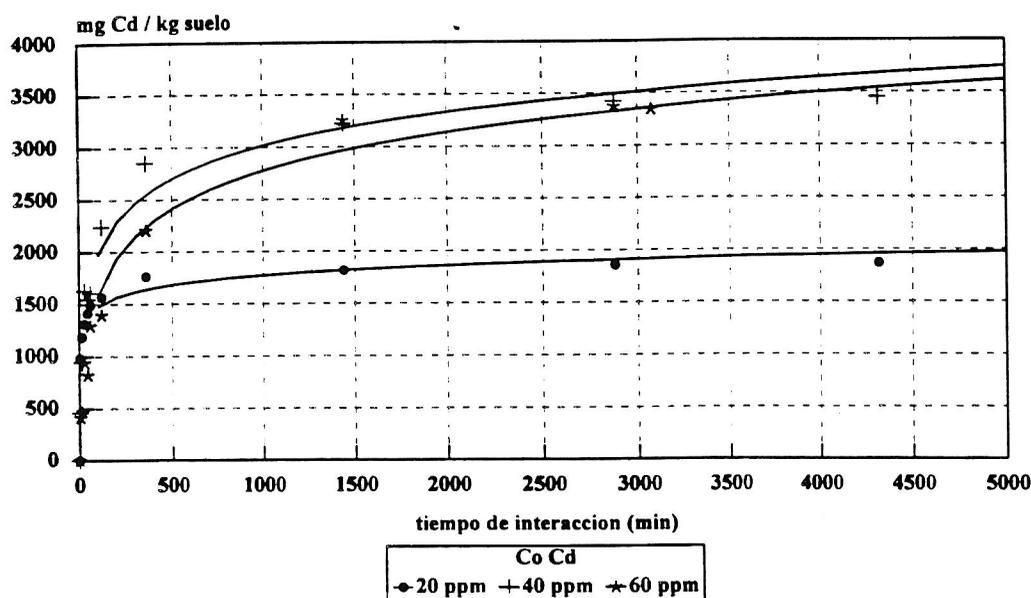


Figura 3. Cinética de retención del Cd en el lodo de depuradora

isotermas cinéticas de retención de Cd experimentales obtenidas para el suelo y el lodo de depuradora respectivamente. Se observa una alta tasa de retención del Cd para el suelo, independientemente de la concentración inicial de la disolución de interacción. Para el lodo de depuradora, se muestra un proceso menos rápido respecto a la sorción del contaminante.

De la aplicación del modelo teórico propuesto (Figura 1), se obtuvieron los valores de los diferentes parámetros cinéticos en una primera aproximación. Se observó que las constantes cinéticas correspondientes a la interacción entre C y S_2 , k_3 y k_4 , poseían un orden de magnitud mucho menor que k_1 , k_2 o k_{irr} para todas las concentraciones iniciales de Cd tanto para el suelo como para el lodo de depuradora y por tanto pueden ser despreciadas (k_3 y k_4 se situaron en torno a $10^{-20} \text{ min}^{-1}$). Este resultado en la aplicación del modelo inicial, implica una simplificación del modelo, pues comprobaremos que utilizando únicamente las fases teóricas C , S_1 y S_{irr} se pueden obtener unos ajustes

muy satisfactorios entre los resultados experimentales y la simulación del modelo.

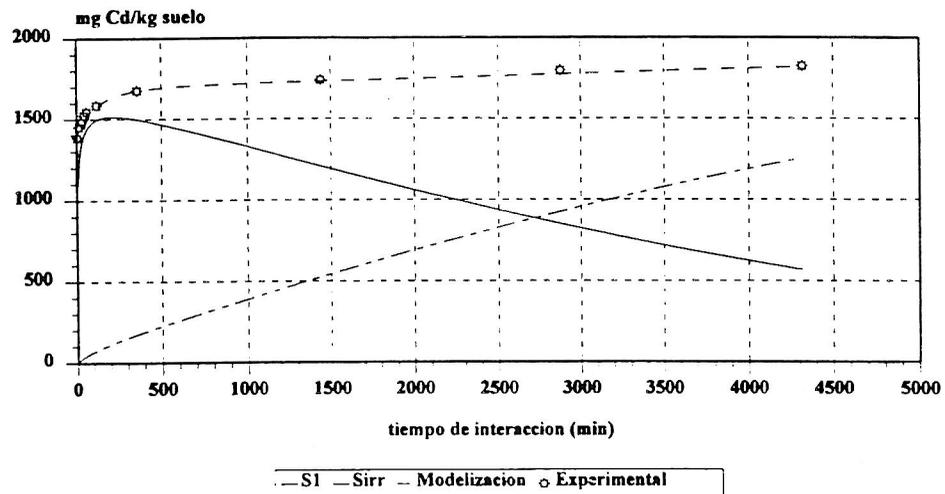
Este nuevo modelo simplificado obtiene una buena aproximación con respecto a los resultados experimentales. El ajuste entre los valores modelizados y los experimentales se determinó mediante el coeficiente de variación (C.V.), y sólo en un caso este parámetro estadístico fue mayor del 5 % (Tabla 2). En la Figura 4 se muestra para el caso concreto de la isoterma cinética obtenida, para una concentración inicial de 20 ppm de Cd, la correlación existente entre los valores experimentales y los obtenidos a través de la simulación mediante el modelo simplificado.

Los parámetros k_1 , k_2 , k_{irr} y n obtenidos por simulación se muestran en la Tabla 2. Se puede observar que n posee un valor aproximadamente constante, independientemente de la concentración inicial de Cd y de que se trate del suelo o del lodo de depuradora.

La evolución de k_1 y k_2 en función de C_0 parece sugerir que el Cd es más fácilmente

Tabla 2. Parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos mediante el modelo simplificado

Material	Concent. inicial C_0 mg Cd L ⁻¹	k_1 min ⁻¹	k_2 min ⁻¹	k_{irr} min ⁻¹	n
Suelo	20	5,833 E-03	3,348 E-04	3,755 E-01	4,40
	40	3,910 E-05	6,270 E-03	1,519 E-01	5,00
	60	1,312 E-08	1,628 E-03	4,007 E-03	5,00
	80	1,675 E-07	8,741 E-03	2,949 E-03	4,84
	100	9,120 E-08	1,040 E-02	2,114 E-03	4,69
Lodo	20	4,4802	8,506 E-03	4,369 E-02	0,67
	40	1,5616	5,589 E-03	2,947 E-02	0,69
	60	0,8963	3,844 E-03	2,918 E-03	0,64
Material	Concent. inicial C_0 mg Cd L ⁻¹	\bar{X}_{exp} mg Kg ⁻¹	F.O.	C.V. (%)	
Suelo	20	1625	1,07 E-04	0,74	
	40	2443	1,71 E-03	1,95	
	60	2315	1,29 E-03	1,36	
	80	1862	6,03 E-03	3,71	
	100	1754	1,33 E-02	5,33	
Lodo	20	1584	1,14 E-02	3,64	
	40	2323	7,03 E-03	2,52	
	60	1898	1,36 E-02	3,71	

Figura 4. Modificación de la cinética de retención del Cd para el suelo (C_0 Cd 20 mg/l)

liberado cuanto mayor es C_0 pues k_1 desciende a medida que aumenta la concentración inicial de Cd y k_2 aumenta con C_0 siendo $k_2 > k_1$. Si existe un rango de posiciones de retención con diferentes afinidades o intensidades de anclaje para el Cd, aquellas posiciones que manifiesten una alta afinidad se rellenan antes a menores C_0 . A medida que C_0 se incrementa, las posiciones de retención con menor afinidad son ocupadas siendo el Cd presente en estas posiciones más fácilmente liberado.

Las características del suelo calcáreo utilizado parecen condicionar un alto valor en el orden de reacción "n". Los suelos calcáreos poseen una gran afinidad de retención con respecto al Cd (Cavallaro and Bride, 1978, Estañ et al., 1987). Este hecho se manifiesta, en el modelo simplificado propuesto, en un alto valor de k_{irr} que indica la importancia de la fijación irreversible del Cd, disminuyendo el valor de este parámetro cinético a medida que C_0 aumenta y se saturan las posiciones de alta afinidad. Amacher et al. (1988) postulan que la retención irreversible está asociada a difusión interna, precipitación o coprecipitación (De Haan et al., 1987). Estos procesos fueron usados por Aringhieri et al. (1985) para justificar que las cinéticas de retención de Cd y Cu no pueden ser modelizadas mediante una única reacción simple reversible de segundo orden.

Hay mecanismos teóricos que pueden suponer una explicación a los datos obtenidos. La reacción reversible rápida puede ser asumida como un intercambio iónico inespecífico (Harter and Sehnann, 1983); por otro lado, la reacción reversible lenta puede asociarse a reacciones de sorción específica en las superficies activas del suelo. Existe por tanto una concepción paralela entre esta descripción y la teoría de Sposito (1984) de los complejos de esfera interna y externa.

Para el lodo de depuradora, la interacción con el Cd, a nivel cinético, es muy diferente a la observada para el suelo (Randle and Hartman, 1987). El orden cinético de reacción n para el lodo es menor que el obtenido para el suelo. La

reacción cinética reversible es la que posee un mayor peso en la dinámica del Cd para este residuo orgánico. Hemos encontrado que la sorción del Cd en el lodo posee una componente de tipo irreversible muy pequeña, siendo la interacción C- S_1 la más importante como se observa en las magnitudes de las constantes cinéticas $k_1 \gg k_2 > k_{irr}$. Este hecho puede estar asociado a que la interacción predominante entre la materia orgánica del lodo de depuradora y el Cd sea de tipo débil.

Como conclusión, el comportamiento respecto a la retención/liberación del Cd tanto en el suelo calcáreo utilizado como en el lodo de depuradora puede explicarse mediante un modelo simplificado, respecto al propuesto por Amacher et al. (1988), que se esquematiza en la figura 5, donde la reacción entre S_1 y C puede ser no lineal. El orden de reacción para la reacción reversible se situó en torno a 5 para el suelo calcáreo y aproximadamente 0.7 para el lodo de depuradora. El orden de reacción para la reacción entre las fases S_{irr} y C fue la unidad para suelo y lodo. Este modelo simplificado puede constituir una sencilla y rápida aproximación para el conocimiento de la dinámica del Cd en el medio agrícola.

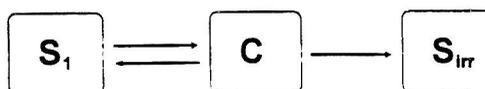


Figura 5. Esquema simplificado del modelo cinético.

BIBLIOGRAFÍA

- Amacher, M.C.; Selim, H.M. y Iskandar, I.K. (1988). Kinetics of Chromium (VI) and Cadmium in soils: a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 398-408.
- Aringhieri, R.; Carrai, P. y Petruzzelli, G. (1985). Kinetics of Cu and Cd adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.* 139: 197-204.

- Cavallaro N. y McBride M. (1979). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Am. J.* 42: 550-556.
- De Haan F.A.M.; Van Der Zee S.E.A.T.M. y Van Riemsdijk, G. (1987). The role of soil chemistry and soil physics in protecting soil quality: variability of sorption and transport of cadmium as an example. *Neth. J. Agri. Sci.*, 35: 347-359.
- Estañ M.T.; Bolarín M.C. y Guillén M.G. (1987). Adsorción de Cd en suelos calizos. Estimación de parámetros de diversas isotermas por métodos de regresión no lineal. *Agrochimica* 31: 500-509.
- Harter R.P. y Seemann R.J. (1983). Use of kinetics for the study of exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 666-669.
- Himmelblau, D.M. 1968. Process Analysis Statistical Methods, Ed. John Wiley and Sons, New York (USA).
- Jackson A.P. y Alloway B.J. (1992). The transfer of cadmium from agricultural soils to the human food chain. In "Biochemistry of trace metals". Adriano D. (editor). Pags. 109-158. Ed. CRC Press Inc., Boca Raton (USA).
- Navarro Pedreño, J.; Gomez, I. y Mataix, J. (1993). Ciclos biogeoquímicos de oligoelementos metálicos. In «Metales en sistemas biológicos». A. Mas and J.M. Azcue (editors). Chapter 13, pags. 297-324. Ed. P.P.U., Barcelona (Spain).
- Randle K. y Hartman E.H. (1987). Applications of the continuous flow stirred cell (CFSC) technique to adsorption of Zn, Cd and Hg on humic acids. *Geoderma*, 40: 281-296.
- Sposito G. (1984). The surface chemistry of soils. Ed. Oxford University Press, Oxford (UK).