

INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES DEL SUELO EN LA FIJACIÓN Y MOVILIDAD DE ZN Y CD

Jesús I. Estévez; Luisa Andrade; Purificación Marcet Y María J. Montero

Dep. Biología Vegetal y Ciencia Del Suelo. Universidad de Vigo. Ap. 874. 36200 Vigo.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la producción industrial de Zn, Cd, y sus compuestos ha aumentado considerablemente y, con ello, las emisiones al suelo. Las fuentes más importantes de contaminación por estos metales son la minería y fundición de Pb y Zn y las grandes aplicaciones de lodos residuales durante largos períodos de tiempo y para el Cd, su uso en plásticos, anticorrosivos y otros productos industriales aumenta la posibilidad de impactos negativos.

El Cd y el Zn pueden llegar a las plantas y de ahí pasar al resto de la cadena trófica. Son elementos bastante móviles, por lo que es deseable reducir su concentración en cultivos a niveles inferiores a los fitotóxicos, porque los síntomas sólo aparecen con cantidades de Cd muy superiores a las recomendadas para consumo animal o humano (Ewers, 1991; Mench y Martin, 1991).

La textura, sobre todo los contenidos de arcilla (Archer y Hogdson, 1987; Pérez Carreras, 1992), y la materia orgánica tienen un papel fundamental en la dinámica de los metales pesados en los suelos, junto con la capacidad de intercambio catiónico, ya que pueden estar en forma intercambiable o ser fijados irreversiblemente a la fracción arcilla (Reddy y Perkins, 1974).

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es analizar la fijación y movilidad, en distintos suelos, de diversas cantidades de Zn, Cd o de ambos metales que se han añadido en forma catiónica que es el más frecuente modo de entrada al suelo, a través de vertidos residuales o deposiciones atmosféricas.

MATERIAL Y MÉTODOS

La experiencia se realizó con tres suelos (S1: fluvisol úmbrico, desarrollado sobre coluvios de granito; S2: regosol úmbrico, desarrollado sobre granito y S3: cambisol húmico, desarrollado sobre sedimentos arcillosos) en los que las acciones desarrolladas por el hombre son las derivadas del manejo de bosques, sin aplicación de fertilizantes. De estos suelos se tomó el horizonte A, cuyas características figuran en la [Tabla 1](#), que se secó al aire y tamizó por malla de luz de 2 mm.

La experiencia se realizó en cilindros de PVC de 11 cm de diámetro por 40 de altura que se cerraron en su parte inferior con tela de lino, recubierta de un disco de papel de filtro. En ellos se introdujo la cantidad de suelo necesaria para reproducir la altura del horizonte en el campo.

El Cd y el Zn se aplicaron a través de disoluciones 0,5M de CdCl₂, ZnCl₂ o mezcla de ambas, con tres tratamientos distintos, correspondientes a 50 mg/kg de Cd (T1), 100 mg /kg de Zn (T2) y 50 mg/kg de Cd y 100 mg/kg de Zn (T3). Se evitó la entrada al sistema de nitratos, fosfatos u otra forma química que afectase al contenido de nutrientes y que pudiese interferir en la fijación o movilidad de los metales objeto de estudio (El Kherbawy y Sanders, 1984; Eriksson; 1990).

La adición se realizó en pequeñas dosis de 45 ml semanales a lo largo de tres meses; intentando reflejar en el laboratorio la recepción por los suelos de un vertido contaminante y recogiendo, en placa Petri de plástico, las aguas de drenaje para su análisis. Para esta incorporación se reguló la velocidad de paso de la disolución al suelo haciendo que fuese de 5 ml.minuto⁻¹. Los metales añadidos se dejaron incorporar a los suelos durante tres meses; manteniéndolos a capacidad de campo con agua destilada y recogiendo también el agua de drenaje. En todos los casos se realizó comparación con un control, para cada tipo de suelo, en el que la experiencia se efectuó de modo idéntico, salvo la incorporación de las diferentes dosis de Cd y Zn. De cada tratamiento y tipo de suelo se han efectuado tres réplicas. Se retiró el suelo de los cilindros y se dividió en 3 secciones iguales (superior, media e inferior); siendo el criterio de separación la altura de la columna de suelo en el interior del cilindro. Se dejaron secar al aire y, una vez secas, se utilizaron para realizar las determinaciones analíticas.

Se han realizado análisis granulométrico según el método internacional (Day, 1965); pH en agua y KCl; Eh; M.O. (Walkley y Black, 1934); capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) como suma de bases extraíbles con NH₄Cl 1 M (Peech et al., 1947) y Al extraíble con KCl 1 M (Lin y Coleman, 1967) y determinación del contenido total y asimilable de Zn y Cd por espectrofotometría de absorción atómica, previo ataque ácido con HNO₃, HF

y HCl en horno de microondas, y extracción con acetato amónico 1M a pH 7, respectivamente.

Todos los datos obtenidos fueron tratados con un programa estadístico SPSS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los horizontes A de los suelos seleccionados presentan diferencias texturales, de porosidad, en la capacidad de intercambio catiónico efectiva y en el contenido de materia orgánica, lo que les confiere diferente potencial de adsorción y fijación de los aportes que reciban ([Tabla 1](#)).

Lo más destacable, en el poder adsorbente potencial de los metales añadidos, son un contenido muy superior de materia orgánica en el suelo S3 que es casi cuatro veces mayor que en S1 y S2, lo cual indica mayor capacidad de adsorción y complejación para casi iguales valores de pH. También la capacidad de intercambio catiónico, sobre todo la suma de las bases de cambio que es mayor, prácticamente el doble, en S3 que en S2 y S1, permite suponer que en dicho suelo el Zn y el Cd serán más fácilmente adsorbidos, por intercambio, que en los otros dos.

Tratamiento T1. Los resultados obtenidos al analizar cada una de las secciones en las que se dividió el horizonte superficial de los tres suelos confirman el mayor poder fijador del suelo S3 ([fig.1](#)) que adsorbe la totalidad del Cd aportado. Este es retenido totalmente en la capa superficial, sin movilización alguna hacia profundidades inferiores.

El S2 y S3, también retienen todo el Cd añadido, pero la movilidad es superior, en S2 una parte emigra hacia el sector intermedio, aunque sin llegar al más profundo ([Fig. 1](#)). En este suelo, y en cualquiera de los dos sectores superiores, el porcentaje del contenido total en forma asimilable es mayor que en la capa superficial del S1 (39,88 y 34% respectivamente), lo cual confirma esta mayor movilidad. En el S1 el Cd se reparte a lo largo del perfil, aunque concentrándose ligeramente en la zona superficial. Además el contenido asimilable representa, en cada uno de los tres sectores, más del 50% del total, lo cual indica que la fijación es menos intensa. El análisis estadístico confirma este dato, no se encuentran diferencias significativas en el contenido de Cd en función de la profundidad.

Tratamiento T2. Los resultados obtenidos indican que, al igual que en el caso del T1, el suelo con menor poder adsorbente, y donde el Zn es más móvil, es el S1 ([Fig. 2](#)). Es retenido mayoritariamente en la zona superficial, lo que coincide con diversas fuentes bibliográficas que indican que los suelos fijan

Zn⁺² preferentemente a otros cationes (Bogacz et al., 1991; Bogacz, 1993). Este suelo retiene todo el Zn aportado; aunque movilizando parte del mismo hacia capas subsuperficiales.

De la cantidad adsorbida en cada uno de los tres sectores, la mayor parte está en forma fuertemente fijada, lo que coincide con datos de diversos autores (Guadalix y Pardo, 1995) que indican que es retenido mucho más fuertemente que el Cd (Spark et al, 1995). Así, en la capa superficial solamente un 9,02% del total está en forma disponible, en la intermedia un 13,3% y en la inferior un 7,9%.

El suelo S2 ([Fig. 2](#)) retiene la totalidad del Zn aportado, pero con mayor adsorción en la zona superficial. Las proporciones, en cada sector, en forma asimilable (8,21; 4,29 y 0,8% respectivamente) muestran, respecto al S1, una fijación más intensa, lo cual está relacionado con el mayor contenido de materia orgánica de este suelo (Hattori, 1992).

El S3 es el suelo que presenta mayor adsorción superficial y menor movilidad del Zn añadido ([Fig. 2](#)). En él se fija la totalidad del aportado, y preferentemente en el sector superficial. Esta fijación es muy intensa, ya que solamente una parte muy pequeña (5,85; 1,24 y 0,67% del contenido total, respectivamente para cada uno de los sectores) está en forma asimilable. Estos valores son mucho menores que los correspondientes en los otros dos suelos, lo cual confirma la influencia de la composición de este suelo y de las propiedades que de ella derivan, en la capacidad de adsorber e inmovilizar el Zn aportado, tal y como ha sido señalado por diversos autores (Bityukova, 1994; Lorenz et al., 1994).

Tratamiento T3. De los resultados obtenidos se deducen características muy diferentes en el poder adsorbente de los tres suelos, así como distinto comportamiento frente a la interacción entre ambos elementos.

El S1 ([Fig. 3](#)) pierde por drenaje un 6,6% del Cd añadido y un 25,6% del Zn. También es en donde la movilidad de ambos elementos es más elevada. Además, se aprecia la interacción entre ambos metales, ya que el Cd es movilizado de modo más intenso hacia zonas profundas que cuando el suelo fue tratado únicamente con este metal. Así pues, se fijan 20 y 10 mg/kg menos en las dos zonas superficiales; siendo el contenido más elevado en la inferior.

Por otra parte, en cada uno de los sectores superiores el contenido de Cd disponible representa un 45,66% del total, frente al 50,67% en el suelo en que se añadió Cd únicamente, mientras que en la zona más profunda la cantidad asimilable es un 56,2% del total, mayor que en el suelo al que no se aportó Zn. Ello indica que la presencia de este elemento influye en la mayor movilidad del Cd hacia zonas más profundas.

Para el Zn también se aprecia mayor movilidad por la presencia de Cd que en el tratamiento T2. De hecho (Fig.4) el contenido es mucho menor en cada uno de los sectores y pierde por drenaje un 25% de la cantidad aportada. La zona superficial contiene alrededor de 70 mg/kg, la intermedia 21 mg/kg y la inferior 10 mg/kg menos que el mismo suelo con el tratamiento T2.

Los contenidos asimilables son menores y representan proporciones ligeramente inferiores, en la zona superior e inferior, del contenido total (9,02 y 7,9% respectivamente). Es pues en este suelo, con menor cantidad de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y de retención de agua, en el que se movilizan más y mejor ambos elementos, de donde se deduce que las características de este suelo contribuyen a la movilidad del ambos metales. También la presencia de cada uno de ellos ejerce efecto sinérgico sobre la movilidad del otro. Esto ha sido demostrado por diversos autores que indican que la complejación de Zn por la materia orgánica, y su fijación por las arcillas, disminuyen al aumentar el contenido de otros metales (Bruemmer et al, 1986). El Zn se moviliza más en este suelo a causa de la presencia de Cd.

En el S2 la capacidad de fijación es mayor, retiene la totalidad del Cd y el Zn añadidos (Fig.4). El Cd se moviliza algo más que el Zn ya que, aunque el contenido total se reparte igualmente entre los dos sectores superficiales con muy pequeñas variaciones respecto al tratamiento T1, la fracción asimilable representa el 40 y 38% respectivamente en el suelo tratado con ambos elementos. Ello indica mayor movilidad, por lo que la presencia de Zn induce mayor disponibilidad de Cd.

El Zn se reparte también entre los tres sectores, tal y como ocurría en el tratamiento T2 (Fig. 4). Sin embargo, la fijación es mayor en la zona superficial, algo menor en la intermedia y prácticamente idéntica en la inferior. La proporción en forma asimilable es 10,84 y 3,2%, respectivamente del contenido total, mientras que en este mismo suelo, con el tratamiento T2, es más alta, lo cual confirma que el Zn se fija algo mas fuertemente en este suelo y contribuye a movilizar el Cd. En todo caso el S2, fija más fuertemente el Zn y Cd que el S1, aunque la adición conjunta de ambos elementos moviliza el Cd y fija de modo más intenso el Zn que cuando se aportaron por separado, lo cual coincide con datos de diferentes suelos contaminados con ambos metales (Haan et al., 1985; Kaunisto y Paavilainem, 1988).

El S3, con mayor capacidad de fijación y adsorción, responde frente a la adición conjunta de Zn y Cd con una retención de todo el Cd y Zn añadidos (Fig. 3 y Fig. 4). Así, a diferencia de lo ocurrido con el tratamiento T1 el Cd se distribuye entre los dos primeros sectores, lo cual indica mayor movilidad debida a la presencia de Zn (Alloway, 1995; Yaron et al., 1996). Los datos disponibles sobre la influencia del Zn en la movilidad del Cd son contradictorios, algunos autores señalan que cantidades pequeñas de Zn

reducen la disponibilidad y bioasimilabilidad de Cd (Smilde et al., 1992; Oliver et al., 1994), otros indican lo contrario (Boekhold, 1992; Lorenz et al., 1994) y todos demuestran el papel fundamental de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad de ambos elementos (Fagbami, 1995; Yaron et al., 1996).

La cantidad asimilable representa, en la zona superficial, un 25,5% del total, igual que con el tratamiento T1, mientras que en la zona intermedia es un 21,74%, lo que indica mayor movilidad en presencia de Zn. (Alloway, 1995; Yaron et al., 1996).

La retención de Zn también varía respecto al tratamiento T2. Mientras que en la zona subsuperficial se fija menor cantidad (14,5 mg/kg menos), en el sector más profundo se fija más. Además, la proporción del contenido total en forma asimilable es prácticamente igual que en el suelo tratado únicamente con Zn (6,4 y 1,83%), lo que confirma la mayor retención en presencia de Cd (Haan et al., 1985; Bruemmer et al., 1986). Se vuelve a constatar en este suelo que la presencia conjunta de ambos elementos aumenta la movilidad del Cd y la fijación del Zn.

El análisis estadístico, realizado con datos de las características generales de los suelos, pone de manifiesto que la acidez, debida a las formas activas de Al, influye en la capacidad de intercambio catiónico efectiva, factor muy importante para la fijación de Zn y Cd. Así, en todos ellos existe correlación negativa entre Al intercambiable y la suma de bases cambiables ($r = -0,59$, $-0,40$ y $-0,41$ para S1, S2 y S3, respectivamente). Ello indica que, a medida que aumenta el contenido de Al en el complejo de cambio disminuye el contenido en bases y, por tanto, la capacidad para adsorber, por intercambio, el Zn y Cd aportados. El suelo S3, con menor porcentaje de saturación de Al en el complejo de cambio, es el que fija más Zn y Cd y donde se lixivian con menor intensidad a causa de la menor acidez debida a las formas activas de Al.

Del análisis de varianza para suelo, profundidad del sector, tratamiento y contenido asimilable se deduce distinto comportamiento de los tres suelos frente a los diferentes tratamientos aplicados. Para los contenidos asimilables en función de la profundidad en los distintos suelos, se crean dos subgrupos, S1 y S2 por un lado, y el S3 por otro. Las características de los suelos explican esta agrupación, ya que el S3 supera a los otros dos en la capacidad de retención de los metales, con mayor poder adsorbente por sus diferencias en características físicas y químicas.

El análisis de regresión para contenidos asimilables de Cd y Zn en función de suelo, profundidad del sector y tratamiento aplicado indica una alta correlación entre ambos ($R=0,97649$) para el tratamiento T3, de donde

se deduce que el contenido de Zn asimilable se puede considerar como muy buen predictor del de Cd asimilable en suelos que reciban ambos metales.

CONCLUSIONES

Se ha constatado la gran influencia de las propiedades de los suelos en la retención de Zn, Cd o la mezcla de ambos. El suelo con mayor contenido de materia orgánica, textura más fina, mayor capacidad de intercambio catiónico efectiva y menor porcentaje de saturación de aluminio en el complejo de cambio es el que fija con mayor intensidad ambos elementos.

La movilidad del Cd a lo largo del horizonte es mayor que la del Zn en cualquiera de los suelos estudiados. La presencia de Zn favorece la movilidad y disponibilidad de Cd.

BIBLIOGRAFÍA

Archer, F.C.; Hogdson, I.H. (1987): Trace elements survey in England and Wales. *J. Soil Sci.*, 38, 421-431.

Alloway, B.J., (1995): *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional. Londres. 370 pp.

Bitjukova, L., (1994): Heavy metals in the soils of Tallinn (Estonia) and its suburbs. *Geomicrobiology J.*, 11, 285-298.

Boekhold, S., (1992): Field scale behaviour of Cd in soil. CIP. Gegevens Koninklijke Bibliotheek. Den Haag. Netherlands.

Bogacz, W., (1993): Influence of soil properties on the distribution of Zn in Polish Soils. *Geomicrobiology J.*, 11, 299-308.

Bogacz, W., Chamcham, S. y Roszyk, E., (1991): Accumulation of heavy metals in the soils and plants of one of the quarters of Wroclaw. *Polish J. Sol Sci.*, XXIV/1, 31-34.

Bruemmer, G.J., Gerth, J. y Herms, U., (1986): Heavy metals species. Mobility and Availability in soils. *Z. Pflanz Bodenk.*, 149, 382-398.

Day, P.R. (1965): Particle size analysis . En *Methods of Soil Analysis*, Vol. 1, 545-567 pp. de. C.A Black .Madison, WI: American Society of Agronomy.

El Kherbawy, M.I. y Sanders, J.R., (1984): Effects of pH and phosphate status of a silty clay loam on manganese, zinc and copper concentrations in soil fractions and in clover. *J. Sci. Food Agric.*, 35, 733-739.

Erikson, J.E., (1990): Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium. *Water, Air, Soil Pollut.*, 49, 355-368.

Ewers, U., (1991): Standards, Guidelines and Legislative Regulations Concerning Metals and their Compounds. In *Metals and their Compounds in the Environment*, ed. E. Merian. VCH, Weinheim, 687-711.

Fagbami, A., Afayi, S.O. y Ali, E.M., (1995): Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical dry rainforest of southwestern Nigeria. 2 Micronutrients, Zn and Cu. *Soil Sci.*, 139, 6, 531-537.

Guadalix, M.E. y Pardo, M.T., (1995): Zinc sorption by acid tropical soils as affected by cultivation. *Env. J. Soil Sci.* 46, 317-322.

Haan, S. de, Rethfeld, H. y Driel, W. van (1985): Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils depending on their clay and humus content and cation exchange capacity. *Institut voor Bodemvruchbaarheid. Agricultural Centre, Münster. Rapport 9-85*, 42 pp.

Hattori, H., (1992): Influence of heavy metals on soil microbial activities. *Soil. Sci Plant Nutr.*, 38(1), 93-100.

Kaunisto, S. y Paavilainem, E., (1988): Nutrient stores in old drainage areas and growth of stands. *Communications Instituti Forestalis Fennice*, 145. Helsinki.

Lorenz, S.E., Hamon, R.E., Mc Grath, S.P., Holm, P.E. y Christensen, T.H., (1994): Application of fertilizer cations affect Cd and Zn concentrations in soil solutions and uptake by plants. *Eur. J. Soil. Sci.*, 45, 159-165.

Lin, C; Coleman, N.T. (1967): The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24, 224-226.

Mench, M. y Martin, E., (1991): In *Heavy Metals in Soils*, ed. Alloway, B.J., (1995). Blackie Academic & Professional. Londres.

Oliver, D.P., Hannam, R., Tiller, K.G., Wilhelm, N.S., Merry, R.H. y Cozens, G.D., (1994): The effects of Zn fertilization on Cadmium concentration in wheat grain. *J. Environm. Qual.*, 23, 705-711.

Peech, M.; Alexander, M.T.; Dean, L.; Reed, J.F. (1947): *Methods of soil analysis for soil fertility investigations*. U.S. Ed. Agr. Cir. 757.

Pérez Carreras, L. (1992): *Influencia de los parámetros edáficos en los contenidos de metales pesados en suelos de cultivo de la Comunidad de Madrid*. Ed. Universidad Complutense de Madrid. 498 pp.

Reddy, M.R.; Perkins, H.F. (1974): Fixation of Zn by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am.* 38, 229-231.

Smilde, K.W., Luit, B. van y Driel, W. van, (1992): The extraction by soil and absorption by plants of applied Zinc and Cadmium. *Plant and Soil*, 143, 233-238.

Spark, K.M., Wells, J.D. y Jonson, B.B., (1995): Characterizing trace elements adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 633-640.

Yaron, B., Calvet, R. y Prost, R, (1996): *Soil pollution. Processes and dynamics.* Springer-Verlag, Berlin. 310 pp.

Figuras y Tablas.

		Horizonte A (S1)	Horizonte A (S2)	Horizonte A (S3)
Características químicas generales y niveles iniciales de Zn y Cd en los suelos	M.O. %	2,97	3,29	11,12
	N %	0,08	0,13	0,45
	P asimilable mg/kg	16,88	23,66	20,89
	pH - H ₂ O	4,78	4,83	4,71
	pH - KCl	4,41	4,41	4,39
	Eh. mV	352	354	355
	Cd total mg/kg	n.d.	n.d.	n.d.
	Cd asimilable mg/kg	n.d.	n.d.	n.d.
	Zn total mg/kg	n.d.	45,76	56,47
	Zn asimilable mg/kg	n.d.	33,67	21,35
Capacidad de intercambio catiónico	Ca cmol/kg	0,21	0,38	0,30
	K cmol/kg	0,05	0,08	0,03
	Mg cmol/kg	0,05	0,07	0,03
	Na cmol/kg	0,07	0,07	0,04
	Al cmol/kg	0,35	0,41	0,73
	CICe cmol/kg	0,73	1,01	1,13
	% saturacion Al	48,51	40,59	64,55
Análisis granulométrico	Arena gruesa %	57,14	32,81	20,57
	Arena fina %	17,89	31,23	26,24
	Limo grueso %	7,33	10,02	13,20
	Limo fino %	6,81	10,98	18,65
	Arcilla %	10,83	14,97	21,33
	Textura	Franco arenosa	Franco arenosa	Franca
Densidad y porosidad	Densidad aparente q/cc	1,37	1,11	0,75
	Densidad real q/cc	2,47	2,41	2,18
	Porosidad %	44,40	53,90	65,70

n.d.: no detectable

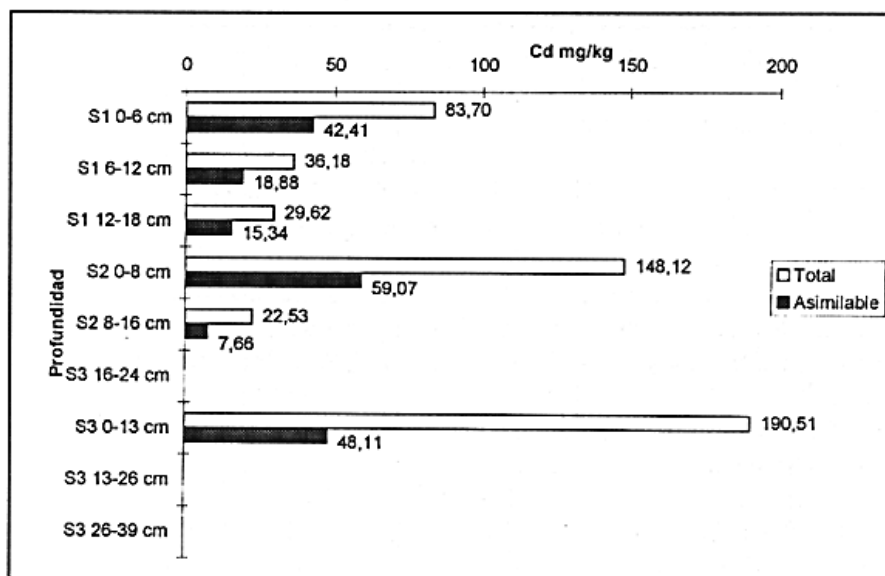


Figura 1. Fijación y movilidad de Cd a lo largo del horizonte superficial de los tres suelos. Tratamiento T1.

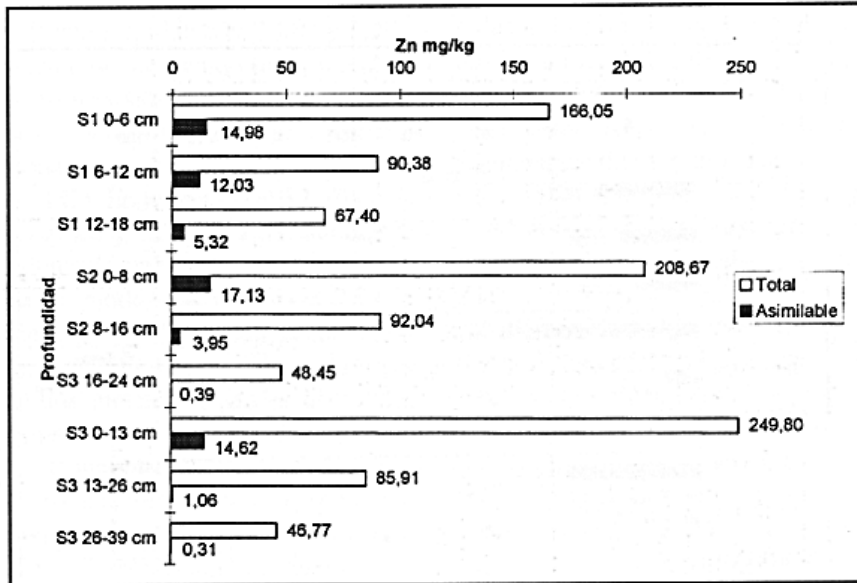


Figura 2. Fijación y movilidad de Zn a lo largo del horizonte superficial de los tres suelos. Tratamiento T2.

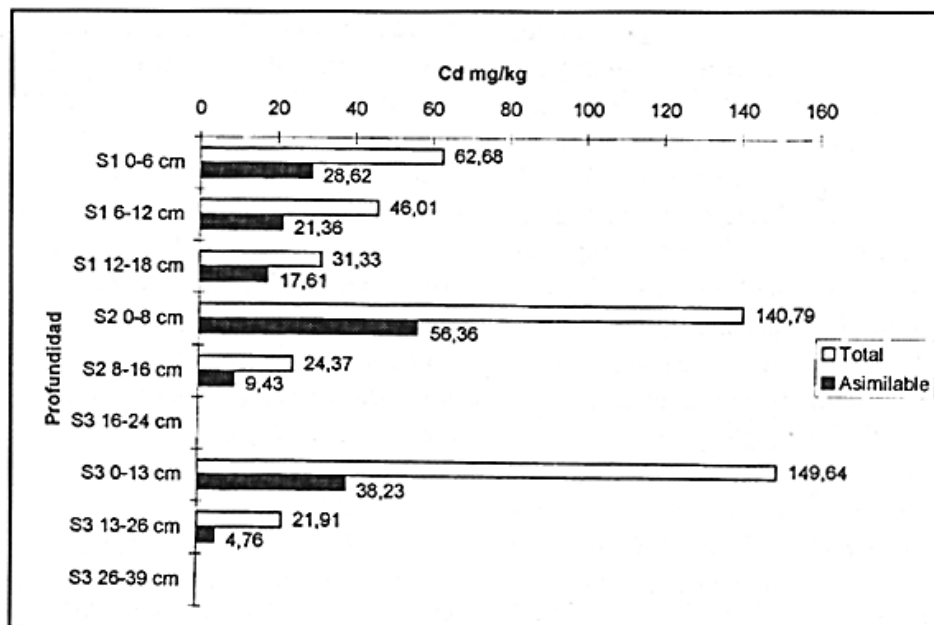


Figura 3. Fijación y movilidad de Cd a lo largo del horizonte superficial de los tres suelos. Tratamiento T3.

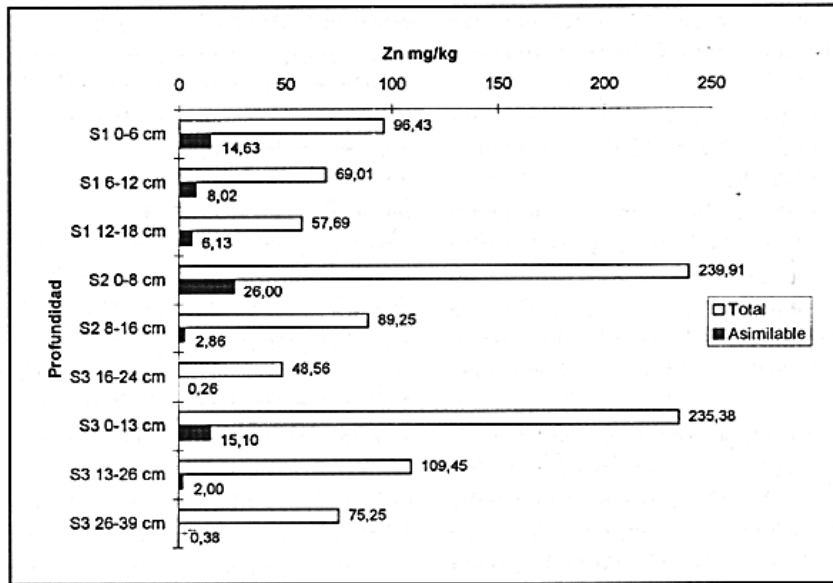


Figura 4. Fijación y movilidad de Zn lo largo del horizonte superficial de los tres suelos. Tratamiento T3.