

# **Estudio de la variabilidad estacional en la movilidad de los metales pesados en suelos de cultivo mediante técnicas liximétricas.**

Benito Lacalle Pareja 1. Paloma Fernández del Pino Navarro 2. Paloma González García 3. Anselmo Romero Limón 4

1. Universidad San Pablo. CEU. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Boadilla del Monte 28668. Madrid.

2. Universidad San Pablo. CEU. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Boadilla del Monte 28668. Madrid.

3. Universidad San Pablo. CEU. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Boadilla del Monte 28668, Madrid.

4. Universidad San Pablo. CEU. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas. Boadilla del Monte 28668.Madrid.

## **Resumen**

Expuestos tres suelos (Cambisoles, Luvisoles y Fluvisoles) con clara vocación agrícola a la contaminación de cinco metales (Cromo, Cobre, Niquel, Plomo y Zinc) se observa que su respuesta al movimiento a su través es muy semejante en Cambisoles y Luvisoles, y totalmente diferente en Fluvisoles. La técnica utilizada es la liximétrica y el criterio de evaluación ha sido el cuadrado de la diferencia euclídea entre las concentraciones. Apareciendo diferencias cuando interviene el Fluvisol que sobrepasan en 6000 veces al comportamiento semejante entre Cambisol y Luvisol.

Por medio de estudios de autocorrelaciones la migración de los metales a través de suelos Fluvisol muestra una variación estacional en los resultados, con una probabilidad  $> 95\%$ . Hecho que no presentan los otros dos suelos.

## **Objetivos y Tipos de Suelos**

Queremos determinar si existe una variación estacional en el desplazamiento de los metales pesados añadidos a un suelo, como contaminantes. Y también, si este componente temporal se manifiesta de igual modo para distintos tipos de suelos y diversos metales.

Para ello elegimos tres tipos de suelos: Luvisoles, Cambisoles y Fluvisoles, que representan aproximadamente los 2/3 del suelo de la Comunidad de Madrid.

Los Cambisoles son los de mayor extensión, 282.600 Ha. (35,55%), siendo uno de los grupos de mayor representación y extensión al desarrollarse sobre todo tipo de material geológico, pero sobre todo, a partir de litologías ácidas. El suelo estudiado corresponde a un Cambisol eútrico, con un horizonte A ócrito y un grado de saturación de al menos el 50% en los primeros 20-50 centímetros. No siendo calcáreos dentro de esta profundidad. Tienen un horizonte cámbico con coloración parda sin tendencia al rojo y carencia de propiedad gléicas en una profundidad de 100 centímetros a partir de la superficie (Monturiol et al. 1990).

Los Luvisoles son los suelos, que junto con los Cambisoles, tienen mayor representación en la Comunidad de Madrid, y son los de más clara vocación agrícola, dedicándose desde hace mucho tiempo al cultivo cerealístico. Los suelos estudiados corresponden a Luvisoles háplicos, muy diferentes del resto de los Luvisoles. Son los Luvisoles que teniendo como todos ellos un horizonte argílico, no presentan coloraciones tendentes al rojo, ni en su morfología muestran un horizonte cálcico en las primeras 125 cm., ni poseen propiedades hidromórficas en una profundidad de 100 cm. Ocupan 173.000 Ha (21,75%). (Monturiol et al. 1990).

Por último los Fluvisoles, que son suelos poco evolucionados edáficamente, ya que se desarrollan sobre depósitos aluviales recientes. Los eútricos estudiados tienen un grado de saturación en base de al menos el 50% en los primeros 20-50 cm., pero no son calcáreos dentro de estos límites. La extensión que representan estos suelos en el conjunto de la Comunidad es pequeña, 53.000 Ha (6,68%), pero de enorme importancia económica (Monturiol et al. 1990). [Fig. 1](#)

## Metodología

El mecanismo ha sido estudiar las variaciones de concentración que sufren los metales traza elegidos (Cr, Cu, Ni, Zn y Pb) en su recorrido, desde que son introducidos en el suelo hasta que llegan al acuífero. La técnica empleada es la liximétrica.

Para cada suelo se han empleado dos lisímetros. En uno de ellos se ha colocado un suelo natural y en el otro se ha añadido una contaminación inducida por el vertido controlado de cierta cantidad de metal (2 litros con 1000 mg/l). Las condiciones de los lisímetros se han equiparado a las del suelo natural, es decir, se han mantenido al aire, pero cubiertos,

para controlar la cantidad de agua añadida. Durante un año se añadieron 190 litros de agua, lo que equivale según la medida de la boca del lisímetro a  $960 \text{ l/m}^2/\text{año}$ .

El agua utilizada para el lavado fue MilliQ plus 185, en sustitución del agua de lluvia.

## Diferencias entre suelos (Distancia euclídea)

En las [Tablas I](#) y [II](#) recogemos los valores correspondientes a la salida del lisímetro para los cinco metales en condiciones naturales y contaminadas en los tres suelos, habiéndoles restado el contenido controlado que aporta el agua MilliQ plus 185:

Para estudiar las diferencias entre los suelos vamos a utilizar el cuadrado de la diferencia euclídea entre los valores de las [Tablas I](#) y [II](#) tomados dos a dos (suelo a suelo)

El cuadrado de la diferencia euclídea viene dado por:

Donde:

$a_i$  = son los valores de A (Suelo Cambisol-Fluvisol-Luvisol)

$b_i$  = son los valores de B (los mismos suelos combinados dos a dos).

1-12 = Representan los 12 meses a lo largo de los cuales se realiza el estudio.

Los valores se recogen en la [Tabla III](#):

Se observa que en los casos de las distancias en que aparece Fluvisol son mayores que aquellos en los que no aparece, esto sucede para todos los metales en suelos contaminados y en el Plomo y Niquel en los suelos no contaminados.

La diferencia entre los datos cuando comparamos suelos Cambisol y Luvisol es en general inferior. Esto muestra un comportamiento de Cambisol y Luvisol respecto a la migración de metales pesados a su través muy semejante y totalmente distinto al Fluvisol.

## Variación Estacional

Con los valores de las [Tablas I y II](#) procedemos a su normalización para poder establecer las autocorrelaciones debido a la gran disparidad en el valor numérico de los datos.

Las autocorrelaciones se efectúan para cada suelo con los valores normalizados, considerando los cinco metales estudiados simultáneamente. Manteniendo siempre un tratamiento diferente para suelos contaminados y no contaminados.

De este modo realizamos seis autocorrelaciones que aparecen en las figuras de la [2](#), [3](#), [4](#), [5](#), [6](#) y [7](#).

En los estudios efectuados sobre suelos contaminados podemos observar que para un desfase (lag) de 12 meses los tres suelos presentan siempre un máximo.

Esto nos indica que para los cinco metales se repite la tendencia en todos ellos del mismo modo durante un período de 1 año. Representado la línea punteada el 95% o más en la probabilidad de que esto sea así. Vemos que en los suelos Fluvisol esta tendencia es mucho mayor, quedando los otros dos suelos muy próximos a este límite. En los suelos no contaminados no se observa esta variación estacional, con valores muy lejos de este nivel de significación.

Para confirmar esta tendencia hemos realizado un segundo grupo de cinco autocorrelaciones, ahora solo para los suelos fluvisoles contaminados, que como ya dijimos, son los que presentan mayor tendencia a una variación estacional del movimiento de los cinco metales a su través.

En cada una de ellas hemos procedido de igual modo que en la primera serie, pero eliminando los valores del metal que aparece dando título a cada una de ellas. Los valores no han mostrado ninguna variación con respecto a cuando el estudio incluía los cinco metales.

Esto confirma la tendencia a una variación estacional de los cinco metales con idéntico comportamiento a lo largo del año en su lixiviación en este tipo de suelo después de haber sido añadidos como contaminantes.

Figuras [8](#), [9](#), [10](#), [11](#), y [12](#)

## Conclusiones

Los suelos Fluvisol presentan una capacidad de transmitir metales muy diferente a como los hacen los suelos Cambisol y Fluvisol.

Esta diferencia se incrementa cuando disponen de mayor cantidad de metal, en suelos contaminados, y es especialmente relevante en el Ni y en el Pb.

El estudio a través de la distancia euclídea nos muestra un comportamiento casi idéntico a la hora de transmitir metales en suelos Cambisol y Fluvisol.

Aunque el período de estudio es corto, un año, todos los metales presentan, al ser añadidos a suelos Fluvisol como contaminación, un comportamiento estacional en su movilización, con una probabilidad mayor del 95%

Esta tendencia aunque aparece en los otros dos suelos no es estadísticamente significativa.

## Bibliografía

Cavallaron, n. Y McBride, M.B.(1984) Zinc and Copper sorption and fixation by acid soil clay effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am, J.* 48: 1050-1054.

Cavallaron, N. Y McBride, M:B.(1984) Effect of selective dissolution on charge and surface properties of an acid soil clay. *Clays and clay minerals*, 32: 283-290.

Emmerich, W.E.; Lund, L.J.; Page, A.L. y Chang, A.L. (1982). Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. of Env. Qual.* 11: 178-181.

Harter, R.D. (1983). The effect of soil Ph on adsorption of lead, copper and nickel ions by calcium saturated soil.*Soil Sci. Soc. Am.*J.47: 47-51.

Hickey, M.G. y Kittrick, J.A. (1984). Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel an zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J.Envirom. Qual.* 13 (3): 772-776.

Hinz, C. Y Selim, H.M. (1994). Transport of zinc and cadmium in soils: experimental evidence and modeling approaches. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 58: 1316-1326.

López-Vera, F. Y Mahmoud, M. (1995). Ensayos de flujo en lisímetros con trazadores químicos y radioactivos. Congreso de Vitoria: Avances en la investigación en zona no saturada. *Ed. Servicio Oficial de Publicaciones del Gobierno Vasco.*

Monturiol, F. Y Alcalá del Olmo, L. (1990). Mapa de asociaciones de suelos de la Comunidad Autónoma de Madrid. *CSIC.*

Myung Chae Junge Iain Thornton (1997). Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb-Zn mine in Korea. *The Sc.of the Total Environmental.* 198: 105-121.

Pulford, I.D. (1986). Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *J. Soil Sci.* 37: 427-438.

## FIGURAS Y TABLAS.

**Tabla I:** Diferencia de concentración de metales entre el agua de salida y lo que aportamos de entrada cada mes como agua de arrastre (MilliQ plus 185) a la salida del lisímetro en suelos no contaminados. Cu, Cr, Ni, Pb y Zn (Cobre, Cromo, Niquel, Plomo y Zinc) (CB-Cambisol, FL-Fluvisol, LV-Luvisol).

Mes / [ ]	<u>CuCB</u>	<u>CuFL</u>	<u>CuLV</u>	<u>CrCB</u>	<u>CrFL</u>	<u>CrLV</u>	<u>NiCB</u>	<u>NiFL</u>	<u>NiLV</u>	<u>PbCB</u>	<u>PbFL</u>	<u>PbLV</u>	<u>ZnCB</u>	<u>ZnFL</u>	<u>ZnLV</u>
ENE	- 0,287	- 0,280	- 0,290	0,0030	- 0,0010	0,0048	- 0,040	- 0,013	- 0,040	0,118	1,20	0,055	- 0,256	- 0,155	- 0,495
FEB	- 0,019	- 0,026	- 0,020	0,0035	0	0,0060	- 0,023	0,023	- 0,020	0,205	1,50	0,249	- 0,128	- 0,035	- 0,306
MAR	- 0,067	- 0,082	- 0,055	0,0010	- 0,0010	0,0050	- 0,005	- 0,045	0,005	0,273	1,94	0,405	- 0,150	- 0,037	- 0,232
ABR	- 0,084	- 0,090	- 0,088	0,0012	0,0020	0,0030	- 0,134	- 0,024	- 0,130	0,594	2,54	0,586	- 0,280	- 0,182	- 0,298
MAY	- 0,240	- 0,247	- 0,212	0,0010	0,0010	0,0003	0,018	0,095	0,013	0,558	3,13	0,493	- 0,070	0,053	- 0,060
JUN	- 0,167	- 0,167	- 0,150	0,0013	0,0010	0,0005	- 0,170	- 0,165	- 0,180	0,440	1,43	0,128	- 0,487	- 0,255	- 0,325
JUL	- 0,126	- 0,150	- 0,148	0,0002	0,0010	0	- 0,036	- 0,022	- 0,030	0,358	0,95	0,226	- 0,702	- 0,510	- 0,526
AGO	- 0,197	- 0,240	- 0,255	0,0023	0,0025	0,0008	0,023	0,115	0,023	0,395	3,92	0,470	- 0,297	- 0,012	- 0,202
SEP	- 0,167	- 0,175	- 0,170	-	-	-	- 0,027	0,038	- 0,030	0,150	3,58	0,858	- 1,245	- 0,897	- 0,950
OCT	- 0,082	- 0,110	- 0,102	-	-	-	- 0,036	-	- 0,036	0,296	2,48	0,778	- 0,362	- 0,140	- 0,124
NOV	- 0,265	- 0,265	- 0,267	-	-	-	0,005	-	- 0,017	0,500	2,54	0,163	- 0,505	- 0,237	- 0,330
DIC	- 0,060	- 0,022	- 0,076	0,0018	0,0004	0,0004	0,010	- 0,014	- 0,012	0,494	3,06	0,150	- 0,266	- 0,156	- 0,196

**Tabla II:** Diferencia de concentración de metales entre el agua de salida y lo que aportamos de entrada cada mes como agua de arrastre (MilliQ plus 185) a la salida del lisímetro en suelos contaminados. Cu, Cr, Ni, Pb y Zn (Cobre, Cromo, Niquel, Plomo y Zinc) (CB-Cambisol, FL-Fluvisol, LV-Luvisol)

Mes/ [ ]	CuCB	CuFL	CuLV	CrCB	CrFL	CrLV	NiCB	NiFL	NiLV	PbCB	PbFL	PbLV	ZnCB	ZnFL	ZnLV
ENE	- 0,100	2,386	0,052	0,0022	0,0128	- 0,0002	0,104	18,770	0,420	6,370	86,05	3,362	- 0,642	49,39	- 0,092
FEB	- 0,037	0,923	- 0,015	0,0005	0,0025	0,0008	0,130	12,335	0,260	2,813	105,25	2,875	- 0,340	15,64	- 0,185
MAR	- 0,075	1,050	- 0,067	- 0,0010	- 0,0015	- 0,0015	0,128	7,845	0,178	1,398	73,99	1,965	- 0,325	11,90	- 0,210
ABR	- 0,066	0,732	- 0,054	0,0008	0,0054	0,0022	- 0,080	5,350	- 0,022	1,272	53,38	1,458	- 0,300	5,05	- 0,182
MAY	- 0,222	- 0,150	- 0,212	- 0,0007	0,0048	0,0008	0,053	2,245	0,105	0,913	49,49	0,773	- 0,110	3,26	- 0,057
JUN	- 0,155	- 0,112	- 0,142	- 0,0005	- 0,0002	0	- 0,137	1,875	- 0,095	0,519	36,17	0,823	- 0,480	2,78	- 0,430
JUL	- 0,130	- 0,050	- 0,148	- 0,0002	- 0,0004	0,0002	- 0,022	2,776	0,040	0,548	30,40	0,442	- 0,672	7,23	- 0,490
AGO	- 0,220	- 0,011	- 0,235	0,0005	0,0045	0,0025	0,090	1,400	0,108	0,500	27,66	0,233	- 0,490	3,73	- 0,325
SEP	- 0,145	- 0,097	- 0,145	- 0,0040	- 0,0025	- 0,0025	- 0,005	0,773	0,020	0,120	22,37	- 0,120	- 1,332	1,89	- 1,147
OCT	- 0,110	0,020	- 0,102	- 0,0004	0,0006	0,0012	- 0,004	0,572	0,020	0,218	18,68	0,070	- 0,444	2,36	- 0,238
NOV	- 0,265	- 0,125	- 0,265	- 0,0037	- 0,0037	- 0,0032	0,025	0,663	0,060	0,265	16,72	0,235	- 0,337	2,10	- 0,345
DIC	- 0,068	- 0,008	- 0,060	0,0020	0,0020	0,0016	0,028	0,526	0,038	0,266	14,51	0,276	- 0,306	1,27	- 0,238

**Tabla III.** Cuadrado de la distancia euclídea entre suelos (CB-Cambisol, LV-Luvisol, FL-Fluvisol).

	d <sup>2</sup> (CB-FL)	d <sup>2</sup> (CB-LV)	d <sup>2</sup> (FL-LV)
Cu no contaminado	0,005125	0,005760	0,005621
Cr no contaminado	4,291.10 <sup>-5</sup>	3,46.10 <sup>-5</sup>	0,00011877
Ni no contaminado	0,0367	0,001508	0,0367
Pb no contaminado	57,065639	1,113504	54,550333
Zn no contaminado	0,482577	0,341392	0,307861
Cu contaminado	9,103743	0,024742	8,296901
Cr contaminado	0,0001874	1,994.10 <sup>-5</sup>	0,0002033
Ni contaminado	606,40859	0,133782	589,258324
Pb contaminado	31396,176236	9,683038	31800,41345
Zn contaminado	3065,535498	0,500681	2994,497949

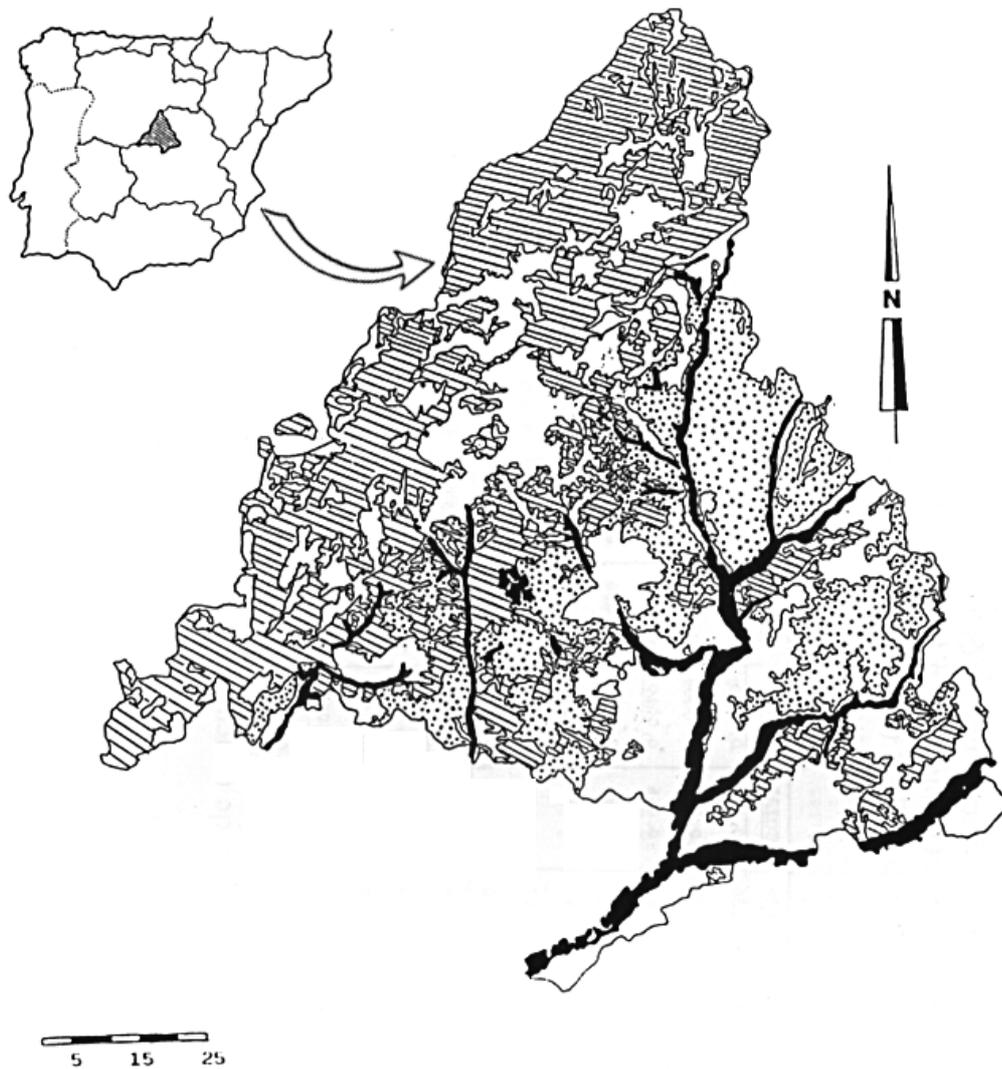


Fig. 1. Área de estudio y representación de los suelos considerados: Fluvisol (negro); Luvisol (puntos); Cambisol (trama rayada)); Blanco (otros).

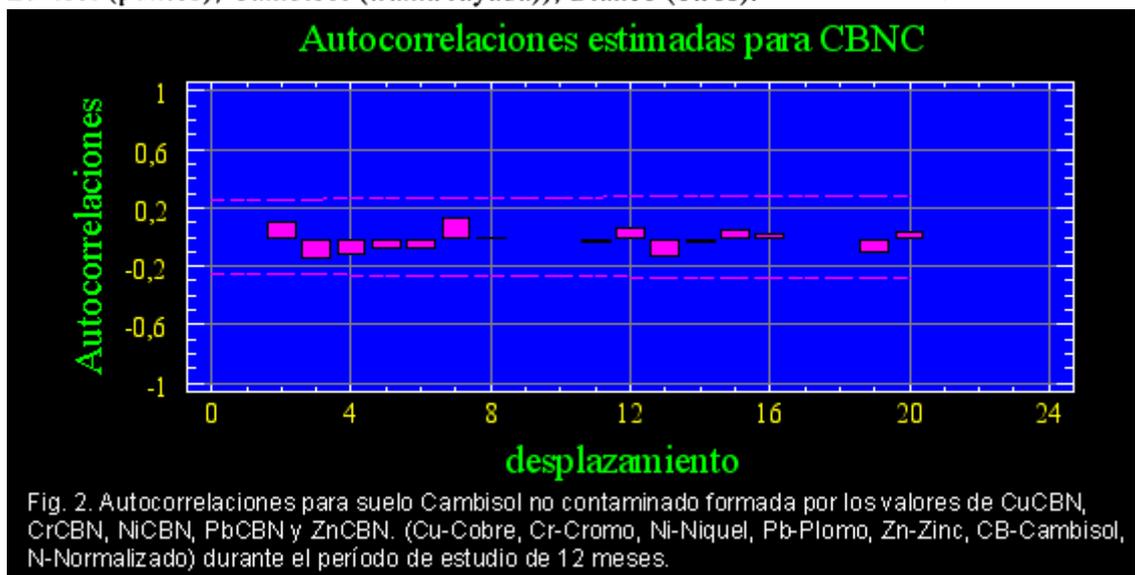


Fig. 2. Autocorrelaciones para suelo Cambisol no contaminado formada por los valores de CuCBN, CrCBN, NiCBN, PbCBN y ZnCBN. (Cu-Cobre, Cr-Cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, CB-Cambisol, N-Normalizado) durante el período de estudio de 12 meses.



Fig. 3. Autocorrelaciones para suelo Fluvisol no contaminado formada por los valores de CuFLN, CrFLN, NiFLN, PbFLN y ZnFLN (Cu-Cobre, Cr-Cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, FL-Fluvisol, N-Normalizado) durante el período de estudio de 12 meses.



Fig. 4. Autocorrelaciones para el suelo Luvisol no contaminado formada por los valores de CuLVN, CrLVN, NiLVN, PbLVN y ZnLVN (Cu-Cobre, Cr-cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, LV-Luvisol, N-Normalizado) durante el período de estudio de 12 meses.



Fig. 5. Autocorrelaciones para el suelo Cambisol contaminado formada por los valores de CuCBN, CrCBN, NiCBN, PbCBN y ZnCBN (Cu-Cobre, Cr-Cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, CB-Cambisol, N-Normalizada) durante el período de estudio de 12 meses.

### Autocorrelaciones estimadas para LVC

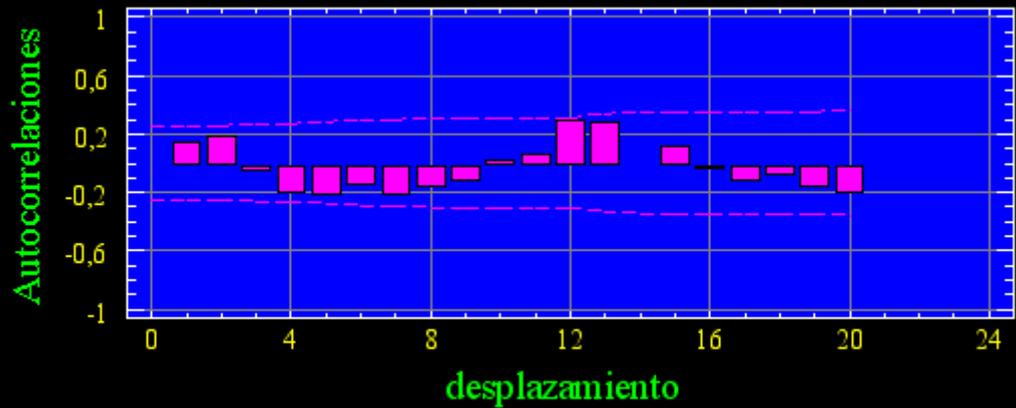


Fig. 7. Autocorrelaciones par el suelo Fluvisol contaminado formada por los valores CuLVN, CrLVN, NiLVN, PbLVN y ZnLVN (Cu-Cobre, Cr-Cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, LV-Luvisol, N-Normalizada) durante el período de estudio de 12 meses.

### Autocorrelaciones estimadas para FLC

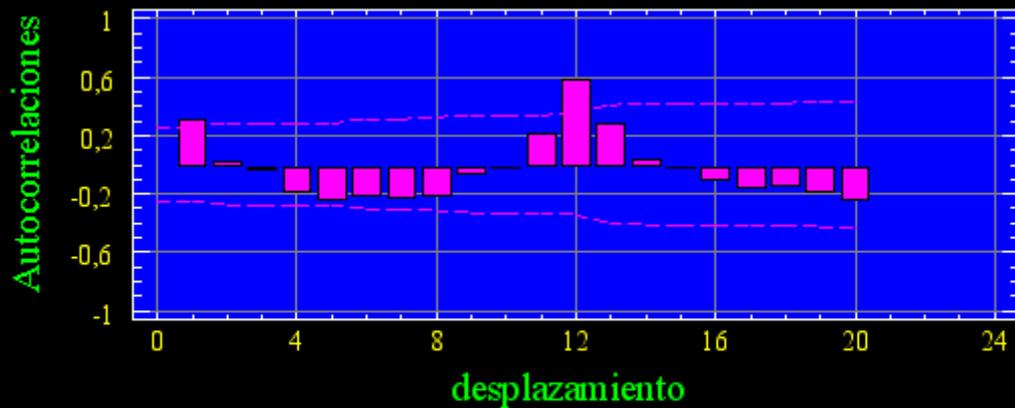


Fig. 6. Autocorrelaciones para el suelo Luvisol contaminado formada por los valores de CuFLN, CrFLN, NiFLN, PbFLN y ZnFLN (Cu-Cobre, Cr-Cromo, Ni-Niquel, Pb-Plomo, Zn-Zinc, FL-Fluvisol, N-Normalizada) durante el período de estudio de 12 meses.

### Autocorrelaciones estimadas para FLCPB

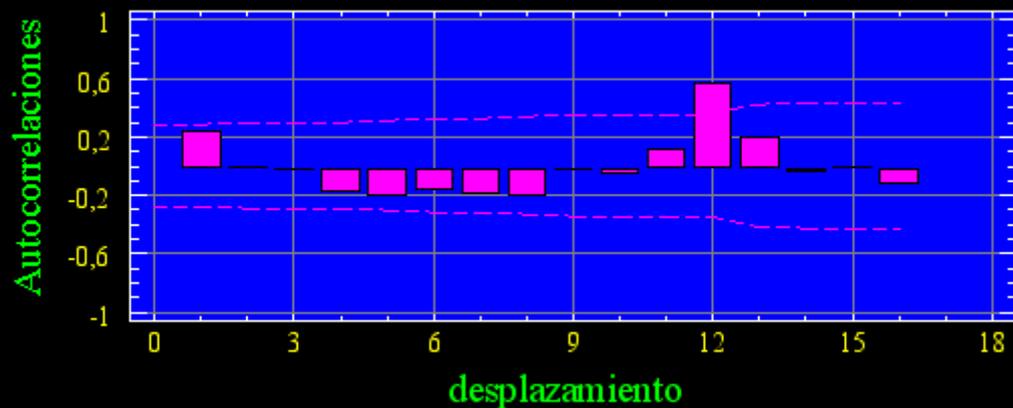


Fig. 8. Autocorrelaciones indicando la variación estacional en suelo Fluvisol excluyendo el Pb. FLCPB (Fluvisol contaminado menos el Plomo).

### Autocorrelaciones estimadas para FLCNI

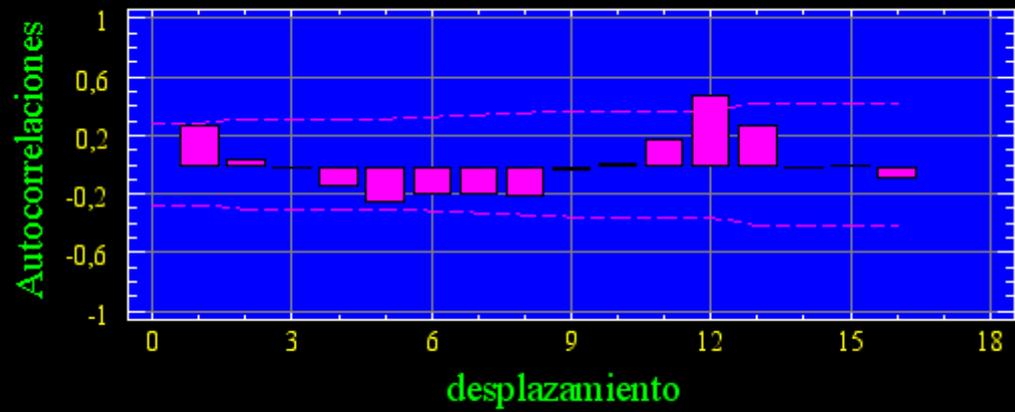


Fig. 9. Autocorrelaciones indicando la variación estacional en suelos Fluvisol excluyendo el Ni. FLCNI (Fluvisol contaminado menos el Niquel).

### Autocorrelaciones estimadas para FLCZN

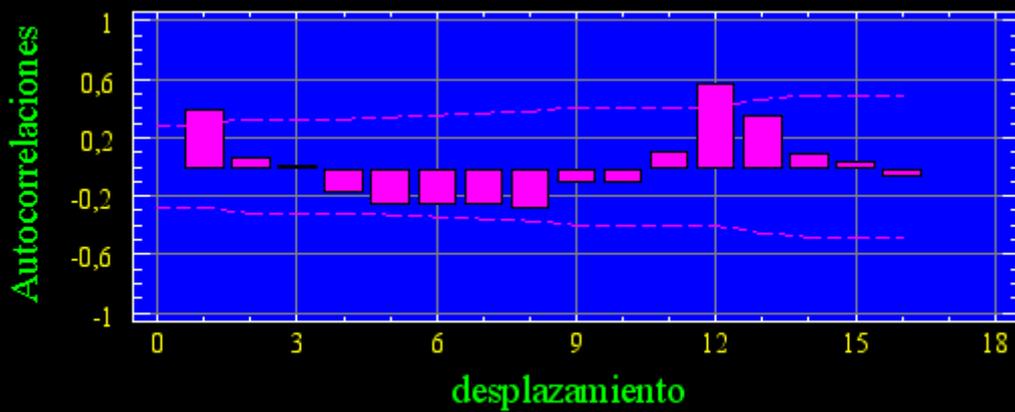


Fig. 10. Autocorrelaciones indicando la variación estacional en suelo fluvisol excluyendo el Zn. FLCZN (Fluvisol contaminado menos Zinc).

