

Comportamiento de los metales pesados en el suelo

Maritza Reyes Guzmán*

Fecha de envío: 4 de agosto de 2010

Fecha de aceptación: 29 de octubre de 2010

RESUMEN

Este artículo explora, mediante una revisión bibliográfica, los factores que afectan la movilidad de los metales pesados en el suelo. Dentro de la literatura consultada se encontró que en el comportamiento químico de metales pesados, como Pb, Cd, Ni, Cu y Cr, en el suelo influyen de manera significativa el pH del suelo, la materia orgánica, el contenido y tipo de arcilla, los óxidos de Fe, Mn y Al, los carbonatos y el potencial redox del suelo. El aumento del pH incrementa el número de sitios de adsorción disponibles en los minerales de arcillas, en los óxidos amorfos y en la materia orgánica; pero no necesariamente aumenta la cantidad de metales traza adsorbida. En los minerales y en la arcilla, la capacidad de enlace de

los metales está directamente relacionada con la capacidad de intercambio catiónico (CIC), pues a mayor CIC, mayor cantidad de ion adsorbido. Se resalta igualmente la gran afinidad de elementos como el Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U y Zn, por los carbonatos. Son numerosos los estudios que, orientados en análisis de la adsorción de los metales pesados en el suelo y su relación con su biodisponibilidad para las plantas, han concluido que estos procesos están muy influidos por la presencia de materia orgánica.

Palabras clave: movilidad, metales pesados, suelo, disponibilidad.

* Química, Universidad Nacional de Colombia. Msc en Ciencias. Correo electrónico: mreyes@unisalle.edu.co.

THE BEHAVIOR OF HEAVY METALS IN SOIL

ABSTRACT

This work takes as an object to explore, by means of a bibliographical review, some factors that affect the mobility of heavy metals in the soil. According to the relevant literature one finds that factors that have significant influence on the chemical behavior of heavy metals as Pb, Cd, Ni, Cu, and Cr in the soil are the pH of the soil, the organic matter, the content and type of clay, the oxides of Fe, Mn and Al, the carbonates, and the redox potential of the soil. The higher pH increases the number of available adsorption places in the minerals of clays, in the amorphous oxides and the organic matter, but not necessarily increases the quantity of adsorbed trace-metal.

In minerals and clay, the capacity of linkage of the metals has direct bearing on capacity of cationic exchange (CEC), the greater adsorbed. Another element to stand out is the big affinity of elements as Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U, and Zn for carbonates. There are numerous related to analysis the adsorption of the metals weighed in the soil and their relation to their bioavailability for the plants, they have concluded that these processes are highly influenced by the presence of organic matter.

Keywords: Mobility, heavy metals, soil, availability.

INTRODUCCIÓN

El suelo es un sistema dinámico sujeto a fluctuaciones que modifican su homogeneidad y condiciones ambientales; por una parte, los metales pesados llegan a él, bien sea por causas naturales o antropogénicas (Moreno et ál., 2002; Gamiz et ál., 2010; Spalding et ál., 2010; Collins y Finneganl, 2010; Bannon et ál., 2009; Sakai et ál., 2009; Marín-Benito et ál., 2009; Layton y Beamer, 2009; Chen et ál., 2008; Demond et ál., 2008). La movilidad de los metales pesados depende básicamente de su especiación química (Loeppert et ál., 2002; Xu y Saiers, 2010; Woodruff y Cannon, 2010; Polubesova et ál., 2010; Bruggeman

y Maes, 2010; Chakraborty et ál., 2010; Krishna et ál., 2010; Ding et ál., 2010). Los metales pueden existir en solución, o como iones libres, o en complejos orgánicos e inorgánicos. También pueden asociarse con la materia orgánica del suelo y con algunos minerales por adsorción, precipitación, oclusión o por incorporación dentro de organismos vivos, tal como se muestra en la figura 1 (Bigalke et ál., 2010). Algunos metales pesados como mercurio, cromo, hierro y manganeso se encuentran en diferentes estados de oxidación dependiendo del potencial redox. En los suelos, la especiación de metales es predominantemente afectada tanto por la composición de la materia orgánica como por la fase mineral del suelo (Tandy et ál., 2004; Bigalke et ál., 2010).

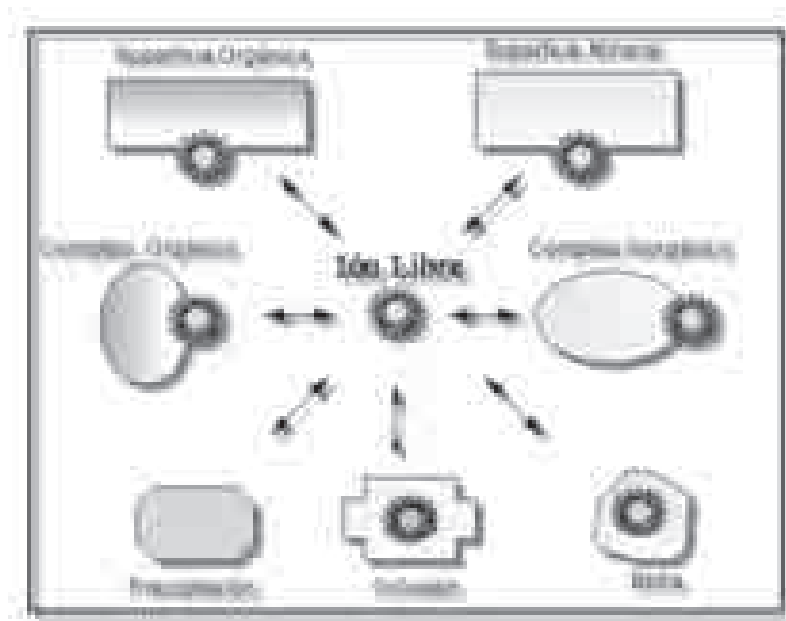


Figura 1. Posibles interacciones de un metal pesado en el suelo

Fuente: tomado de "Heavy Metal Retention by Soil Organic Matter under Changing Environment Conditions" (Schulin et ál., 1995).

Es claro que los factores que tienen influencia significativa sobre el comportamiento químico de metales pesados como Pb, Cd, Ni, Cu y Cr en el suelo son el pH del suelo, la materia orgánica, el contenido y tipo

de arcilla, los óxidos de Fe, Mn y Al, los carbonatos y el potencial redox del suelo.

A continuación, se presenta la influencia de los factores de pH, minerales de arcilla, óxidos de Fe, Mn y Al, carbonatos y potencial redox.

EL pH DEL SUELO

Por lo general, el pH de los suelos varía entre 4,0 y 8,5. La movilidad de los elementos se ve afectada por los cambios de pH (Tandy et ál., 2004; Uchimiya et ál., 2010). En general, se observa que la movilidad aumenta a pH ácido (Dijkstra et ál., 2004; Hauser et ál., 2005; Vogeler y Thayalakumaran, 2005; Xu y Saiers, 2010; Martín-Ortiz et ál., 2010; Polubesova et ál., 2010; Porsch et ál., 2010). El pH es afectado por las condiciones óxido-reductoras de los suelos (Buwow et ál., 2010, Huang y Kretschmar, 2010; Chun et ál., 2010; Bruggeman y Maes, 2010; Sharma et ál., 2010; Gulley-Stahl et ál., 2010), especialmente en aquellos que son propensos a inundaciones periódicas, lo que aumenta sus condiciones reductoras y disminuye las oxidantes (Xu y Saiers, 2010; Woodruff y Cannon, 2010). Un aumento de pH incrementa el número de sitios de adsorción disponibles en los minerales de arcillas, en los óxidos amorfos y en la materia orgánica, pero no necesariamente aumenta la cantidad de metales traza adsorbida, puesto que la adsorción depende entre otros factores de la afinidad química intrínseca del elemento respecto al material adsorbente. (Gutiérrez-Ruiz et ál., 2005; Juhasz et ál., 2010; Liu et ál., 2010; Knapp et ál. 2010; Vogeler y Thayalakumaran, 2005; Alloway, 1995).

MINERALES DE ARCILLA

Los minerales de arcilla surgen de la meteorización de las rocas e influyen notoriamente en las propiedades químicas y físicas del suelo. Junto con otros minerales no silicatos representan la mayor parte de la fracción inorgánica del suelo (Sharma et ál., 2010; Gamiz et ál., 2010; Pei et ál., 2010; Schindler et ál., 2009; Alloway, 1995; Schleyer y Blumberg, 1982).

Estos minerales se han subdividido en cinco grupos: grupo de la caolinita, de la esmectita, de la ilita, de la

clorita y el de la vermiculita. Estos minerales aunque contienen metales dentro de sus estructuras son importantes en el comportamiento de los metales traza, debido principalmente a su área superficial y a la presencia de cargas negativas en su superficie o en el espacio interlaminar que confiere a los suelos la capacidad de retener elementos (Schindler et ál., 2009; Tandy et ál., 2004; Gu et ál., 1994). La capacidad de enlace de los metales está directamente relacionado con la capacidad de intercambio catiónico (CIC); por lo general, a mayor CIC, mayor es la cantidad de ion adsorbido (Liu et ál., 2010; Pei et ál., 2010; Kabata-Pendias, 1992). Los minerales de arcilla raramente existen en forma pura en los suelos, usualmente se asocian con coloides húmicos y precipitados de óxidos produciendo los llamados complejos órgano-minerales (Pei et ál., 2010; Alloway, 1995).

ÓXIDOS DE HIERRO, MANGANESO Y ALUMINIO

En el suelo existen óxidos como los de titanio, silicio, hierro, manganeso y aluminio, siendo los tres últimos los más importantes en la retención de metales pesados (Uchimiya et ál., 2010; Dijkstra et ál., 2004). Estos óxidos se encuentran en la fracción arcilla (< 2 mm) y suelen mezclarse con los minerales de arcilla. Los más abundantes son los de hierro y pueden adsorber metales traza como Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V y Zn, y aniones como el HPO_4^{-2} (Chakraborty et ál., 2010; Gu et ál., 1994).

Las condiciones oxidantes de los suelos favorecen la retención de metales; así, condiciones favorables de reducción –producidas, por ejemplo, por inundaciones o por una disminución de por lo menos el 1% de los poros de aire, debido a alguna degradación estructural– provocan la disolución de óxidos y, por consiguiente, la liberación de los metales adsorbidos (Tandy et ál., 2004; Alloway, 1995).

CARBONATOS

Los carbonatos influyen notablemente en el pH y en el comportamiento de los metales traza en los suelos (Xu y Saiers, 2010; Woodruff y Cannon, 2010). Los elementos traza pueden coprecipitar con los carbonatos incorporándose en su estructura o adsorbiéndose en los óxidos de hierro y manganeso o en otras partículas del suelo precipitadas sobre los carbonatos (Woodruff y Cannon, 2010).

Se ha demostrado la gran afinidad de elementos como el Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U y Zn, por los carbonatos. Sin embargo, en ciertas condiciones geoquímicas, una gran cantidad de estos elementos pueden llegar a sustituir al calcio en las calcitas en diferentes proporciones (Alloway, 1995).

POTENCIAL REDOX

Algunos metales pesados como el Hg, Cr, Fe, Mn y Cu, se encuentran en diferentes estados de oxidación dependiendo del potencial redox del suelo. Las condiciones de óxido-reducción del suelo, tiene por lo general estrecha relación con el pH, influyendo considerablemente en la solubilidad de sus especies químicas (Loeppert et ál., 2002; Xu y Saiers, 2010; Woodruff y Cannon, 2010).

Las formas oxidadas generalmente son mucho menos solubles que las formas reducidas; por esta razón, mucho de los elementos traza como Fe, Mn, V, Cu, Cr, etc. por lo general son más móviles y biodisponibles en condiciones reductoras que en condiciones oxidantes, (Polubesova et ál., 2010; Alloway, 1995).

En la evaluación de la contaminación y retención de metales pesados por los distintos componentes del

suelo, o en otras palabras, en cuanto a la extracción de contenidos totales y de fracciones movilizables o extractables de metales, se han utilizado técnicas de fraccionamiento secuencial en donde se extraen consecutivamente las fracciones de metales intercambiables del suelo, los unidos a carbonatos o adsorbidos específicamente, los enlazados a óxidos de hierro y manganeso, los unidos directamente a la materia orgánica o a sulfuros y por último una fracción residual de metales (Terzano et ál., 2007; Yonebayashi, et ál., 1994; Xiangdong, et ál., 1995; Zhang, et ál., 1997).

Otros estudios emplean la técnica de extracción simple, que la puede constituir un sólo paso de toda la extracción múltiple o hacerse mediante la aplicación directa de un extractante individual (Tandy et ál., 2004). Algunos de los extractantes más utilizados en el análisis y especiación de metales pesados en el suelo son: oxalato de amonio, acetato de amonio, EDTA (Tandy et ál., 2004; Krishnamurti, et ál., 1995), solución de acetato de amonio y EDTA –por método de Lakanen-Erviö (Kevvai, et ál., 1997; Hargitai, 1994; Ränisänen, et ál., 1992; Lucena, et ál., 1992)–, hipoclorito de sodio (Chao, 1984), ácido perclórico (Chao, 1984; Elliot, et ál., 1986) y soluciones de ácidos minerales –especialmente ácido nítrico– (Chao, 1984; Kevvai, et ál., 1997).

Son numerosos los estudios que han enfocado sus objetivos en analizar los mecanismos de adsorción de los metales pesados en el suelo en relación con su biodisponibilidad para las plantas y con respecto a la evaluación de controles ambientales han concluido que estos procesos están altamente influenciados por la presencia de materia orgánica (Bigalke et ál., 2010; Spark, et ál., 1997).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B.J. (1995). *Soil Processes and Behavior of Metals*. Heavy Metals in Soils. 22nd Ed. London: Blackie Academic & Professional.
- Bannon, D.I. et ál. (2009) Evaluation of Small Arms Range Soils for Metal Contamination and Lead Bioavailability. En: *Environmental Science & Technology*, 43 (24), 9071-9076.
- Bigalke, M.; Weyer, S. and Wilcke W. (2010). Copper Isotope Fractionation during Complexation with Insolubilized Humic Acid. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5496-5502.
- Bruggeman, C. and Maes N. (2010). Uptake of Uranium (VI) by Pyrite under Boom Clay Conditions: Influence of Dissolved Organic Carbon. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4210-4216
- Burow, K.R. et ál. (2010). Nitrate in Groundwater of the United States, 1991–2003. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 4988-4997.
- Chakraborty, S. et ál. (2010). U (VI) Sorption and Reduction by Fe (II) Sorbed on Montmorillonite. En: *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (10), 3779-3785.
- Chao, T. (1984). Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. N.º 20: 101-135.
- Chen, J. ; Gaillardet J. and Louvat, P. (2008). Zinc Isotopes in the Seine River Waters, France: A Probe of Anthropogenic Contamination. En: *Environmental Science & Technology*, 42 (17), 6494-6501.
- Chun Chan, L. et ál. (2010). Characterization and Reactivity of Iron Nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 5079-5085.
- Collins Chris D. and Finnegan E. (2010). Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil–Air–Plant Pathway. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (3), 998-1003.
- Darbha, G.K. et ál. (2010). Retention of Latex Colloids on Calcite as a Function of Surface Roughness and Topography. *Langmuir*, 26 (7), 4743-4752.
- Demond, A. et ál. (2008). Statistical Comparison of Residential Soil Concentrations of PCDDs, PCDFs, and PCBs from Two Communities in Michigan. En: *Environmental Science & Technology*, 42 (15), 5441-5448.
- Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L., and Comans, R.N. J. (2004). Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study. En: *Environmental Science & Technology*, 38 (16), 4390-4395.
- Ding Shiming, Xu Di, Li Bin, Fan Chengxin and Zhang Chaosheng (2010). Improvement of ³¹P NMR Spectral Resolution by 8-Hydroxyquinoline Precipitation of Paramagnetic Fe and Mn in Environmental Samples. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (7), 2555-2561.
- Elliot, H.; Liberati M. and Huang, C. (1986). Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils. En: *Journal Environment Quality*, 1 (3), 214-219.
- Gamiz, B. et ál. (2010). Organoclays as Soil Amendments to Increase the Efficacy and Reduce the Environmental Impact of the Herbicide Fluometuron in Agricultural Soils. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (13), 7893-7901.
- Gu, B. et ál. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. En: *Environmental Science & Technology*, 28 (1), 38-46.

- Gulley-Stahl H. et ál. (2010). Surface Complexation of Catechol to Metal Oxides: An ATR-FTIR, Adsorption, and Dissolution Study. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4116-4121.
- Gutiérrez-Ruiz, M. et ál. (2005). Natural Attenuation of Arsenic in Semiarid Soils Contaminated by Oxidized Arsenic Wastes. *Advances in Arsenic Research*, Chapter 17, 235-252. ACS Symposium Series, Volume 915.
- Hargitai, L. (1994). The Role of Hydrophilicity and Organophilicity in the Movement of Toxic Elements in Soil, 15th World Congress of Soil Science: Commission II: Symposia; Vol. 3a; Acapulco, México.
- Hauser, L. et ál. (2005). Column Extraction of Heavy Metals from Soils Using the Biodegradable Chelating Agent EDDS. En: *Environmental Science & Technology*, 39 (17), 6819-6824.
- Huang, Jen-How and Kretzschmar, R. (2010). Sequential Extraction Method for Speciation of Arsenate and Arsenite in Mineral Soils. *Anal. Chem.*, 82 (13), 5534-5540.
- Juhasz, A.L. et ál. (2010). Determination of Cadmium Relative Bioavailability in Contaminated Soils and Its Prediction Using in Vitro Methodologies. En: *Environmental Science & Technology*, 44 (13), 5240-5247.
- Kevvai, L.; Kevvai, T. and Sippola, J. (1997). Soil Extractants Used in Estonia and Finland, Their Extraction Power, and Suitability for Testing Estonian Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28 (3-5), 197-203.
- Knapp, Ch.W. et ál. (2010). Evidence of Increasing Antibiotic Resistance Gene Abundances in Archived Soils since 1940. *Environmental Science & Technology*, 44 (2), 580-587.
- Krishnamurti, P.M. et ál. (1995). Speciation of Particulate-Bound Cadmium of Soils and Its Bioavailability. *Analyst*. March, 120: 659-665.
- Layton, D.W. and Beamer, P.I. (2009). Migration of Contaminated Soil and Airborne Particulates to Indoor Dust. *Environmental Science & Technology*, 43 (21), 8199-8205.
- Liu, G. et ál. (2010). Copper Doping Improves Hydroxyapatite Sorption for Arsenate in Simulated Groundwaters. *Environmental Science & Technology*, 44 (4), 1366-1372.
- Loeppert, R.H. et ál. (2002). Quantity and Speciation of Arsenic in Soils by Chemical Extraction. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, Chapter 4, 42-56. ACS Symposium Series, Volume 835.
- Lucena, J. et ál. (1992). Valoración de Métodos de Extracción de Mercurio en Suelos Contaminados. *Suelo y Planta*. 748-755.
- Marín-Benito, J.M. et ál. (2009). Effect of Spent Mushroom Substrate Amendment of Vineyard Soils on the Behavior of Fungicides: 2. Mobility of Penconazole and Metalaxyl in Undisturbed Soil Cores. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (20), 9643-9650.
- Martín-Ortiz, D.; Hernández-Apaolaza, L. and Gárate, A. (2010). Wheat (*Triticum aestivum* L.) Response to a Zinc Fertilizer Applied as Zinc Lignosulfonate Adhered to a NPK Fertilizer. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (13), 7886-7892.
- Moreno, D.A. et ál. (2002). Accumulation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Chinese Cabbage As Influenced by Climatic Conditions under Protected Cultivation. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (7), 1964-1969.

- Pei, Zh. et al. (2010). Coadsorption of Ciprofloxacin and Cu (II) on Montmorillonite and Kaolinite as Affected by Solution pH. *Environmental Science & Technology*, 44 (3), 915-920.
- Polubesova, T.; Eldad, Sh. and Chefetz, B. (2010). Adsorption and Oxidative Transformation of Phenolic Acids by Fe (III)-Montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, 44 (11), 4203-4209.
- Porsch, K. et al. (2010). In-Situ Magnetic Susceptibility Measurements As a Tool to Follow Geomicrobiological Transformation of Fe Minerals. *Environmental Science & Technology*, 44 (10), 3846-3852.
- Räisänen, M.; Hämäläinen, L. and Westerberg L. (1992). Selective Extraction and Determination of Metals in Organic Stream Sediments. *Analyst*, March, 117: 623-628.
- Sakai, M. et al. (2009). Relationship between Diel-drin Uptake in Cucumber and Solvent-Extractable Residue in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (23), 11261-11266.
- Schindler, M. et al. (2009). C. Hydrous Silica Coatings: Occurrence, Speciation of Metals, and Environmental Significance. *Environmental Science & Technology*, 43 (23), 8775-8780.
- Schleyer, W.L. and Blumberg, J.G. (1982). Health, Safety, and Environmental Aspects of Soluble Silicates. *Soluble Silicates*, Chapter 4, 49-69. ACS Symposium Series, Volume 194.
- Sharma, P.; Ofner, J. and Kappler, A. (2010). Formation of Binary and Ternary Colloids and Dissolved Complexes of Organic Matter, Fe and As. *Environmental Science & Technology*, 44 (12), 4479-4485.
- Spalding, P.; Brooks Scott, C. and Watson, D.B. (2010). Hydrogel-Encapsulated Soil: A Tool to Measure Contaminant Attenuation In Situ. *Environmental Science & Technology*, 44 (8), 3047-3051.
- Tandy, S. et al. (2004). Extraction of Heavy Metals from Soils Using Biodegradable Chelating Agents. *Environmental Science & Technology*, 38 (3), 937-944.
- Terzano, R. et al. (2007). Assessing the Origin and Fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in Industrial Polluted Soil by Combined Microspectroscopic Techniques and Bulk Extraction Methods. *Environmental Science & Technology*, 41 (19), 6762-6769.
- Uchimiya, M. et al. (2010). Immobilization of Heavy Metal Ions (Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, and Pb^{II}) by Broiler Litter-Derived Biochars in Water and Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 58 (9), 5538-5544.
- Vogeler, I. and Thayalakumaran, T. (2005). Transport and Reactions of ESTA in Soils: Experiments and Modeling. *Biogeochemistry of Chelating Agents*, Chapter 19, 316-335 ACS Symposium Series, Volume 910.
- Woodruff, L.G. and Cannon, W.F. (2010). Immediate and Long-Term Fire Effects on Total Mercury in Forests Soils of Northeastern Minnesota. *Environmental Science & Technology*, 44 (14), 5371-5376.
- Xiangdong, L. et al. (1995). Chemical Partitioning of the New National Institute of Standards and Technology Standard Reference Materials (SRM 2709-2711) by Sequential Extraction Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, May, 120: 141-1419.

Xu, N. and Saiers, J.E. (2010). Temperature and Hydrologic Controls on Dissolved Organic Matter Mobilization and Transport within a Forest Topsoil. En: Environmental Science & Technology, 44 (14), 5423-5429.

Yonebayashi, K. et ál. (1994). Distribution of Heavy Metals among Different Bonding Forms in Tropical Peat Soils. Soil Science and Plant Nutrition, 40 (3), 425-434.

Zhang, M. et ál. (1997). Chemical Association of Cu, Zn, Mn y Pb in Selected Sandy Citrus Soils. Soil Science, 162 (3), 181-188.