

## EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ALGUNOS MINERALES SOBRE LA DISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS EN SUELOS

L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, F. Madrid

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC).

### Introducción

La adición a los suelos de diversos materiales capaces de "fijar" metales a través de diferentes reacciones químicas es uno de los métodos más aceptados para corregir situaciones de contaminación de suelos con metales pesados (Brown, 1997; Mench *et al.*, 1998). Enmiendas orgánicas que forman complejos muy estables con los iones metálicos; sustancias capaces de elevar el pH del medio favoreciendo la insolubilización de metales en forma de hidróxidos o carbonatos; óxidos poco solubles capaces de adsorber específicamente diversos iones; o minerales que retienen cationes por intercambio iónico, son algunos de los ejemplos más estudiados a este respecto. En la mayoría de los casos es de esperar que actúen en el sentido de disminuir la disponibilidad de los metales presentes en el suelo.

Sin embargo, el comportamiento de un mineral que se considere *a priori* un potencial "fijador" de metales debe estudiarse con detalle antes de su uso con este propósito, ya que es probable que su eficacia dependa del tipo de suelo, del metal que se pretende fijar, y de las características particulares del mineral elegido.

En este trabajo se ha estudiado la acción de tres materiales, una zeolita en forma ácida, un óxido de hierro y un óxido de manganeso, al mezclarse con suelos de varios orígenes con contenidos relativamente altos en diversos metales, sobre la fracción de dichos metales soluble en varios extractantes. La extracción con solución de EDTA es una forma ampliamente admitida de simular la disponibilidad de metales en suelos, y la cantidad disuelta por digestión en *aqua regia* (algunas veces llamada "quasi total") es a su vez una estimación del contenido en metales con significación medioambiental. Se excluyen así las formas muy fuertemente inmovilizadas en estructuras cristalinas particularmente estables.

### Materiales y métodos

Se seleccionaron muestras superficiales (0-10 cm) de tres suelos urbanos (USSE-23, 44 y 46) procedentes de diferentes zonas verdes de Sevilla, y dos suelos afectados por la inundación con lodos de residuos mineros ocurrida en la cuenca del río Guadiamar en abril de 1998 ("Quema" y "Vicario") (Cabrera *et al.*, 1999). Los tres primeros están incluidos en un estudio de suelos urbanos de Sevilla (Madrid *et al.*, 2002), y se han elegido de entre los puntos con contenidos más altos de algunos metales encontrados en los jardines públicos de dicha ciudad. Las otras dos muestras corresponden a puntos no sometidos a la limpieza mecánica que se llevó a cabo en la mayoría de la zona afectada.

Las muestras se disgregaron y tamizaron hasta 2 mm. Una parte de cada material resultante se molió y tamizó hasta 0,5 mm. Submuestras de 100 g de la fracción de 2 mm de cada suelo se mezclaron en envases de 500 ml con 2 g de cada uno de los siguientes materiales: una zeolita tipo Y en forma ácida suministrada por Zeolyst International (CBV-400); un óxido de hierro (principalmente goetita) suministrado por Bayer (Bayoxide E3920); y un óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) suministrado por Panreac, ref. 142367. Estos productos se utilizaron directamente en la forma que fueron suministrados.

Las mezclas se homogeneizaron por agitación intensa, tras lo cual se mantuvieron húmedas durante 30 días, tomándose una muestra tras los primeros 7 días. Las mezclas

tras los 7 y 30 días de incubación se secaron a 35°C, se disgregaron de nuevo y se tamizaron hasta 2 mm, y parte de éstas hasta 0,5 mm.

Submuestras de 2,5 g de los suelos y de las mezclas tamizados a 2 mm se sometieron a extracción con 25 ml de solución de EDTA 0,05 M a pH 7 durante 1 hora, tras lo cual se separaron por centrifugación y filtrado con papel Whatman-2. Las soluciones resultantes se analizaron por ICP-AES, determinándose las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Cd, Ni y Co.

Porciones de 0,5 g de los suelos urbanos o 0,25 g de los suelos del Guadiamar tamizados hasta 0,5 mm se sometieron a digestión con 4 ml de *aqua regia* en reactores de teflón, a temperatura ambiente durante una noche y posteriormente, cerrados herméticamente, en horno microondas (Milestone mod. Ethos, tiempo total 25 minutos). A continuación se dejaron enfriar y se filtraron a través de papel Whatman-2, diluyéndose hasta 50 ml. Las soluciones se analizaron por ICP-AES.

## Resultados y Discusión

El efecto de los tres minerales sobre la disponibilidad de metales en los suelos puede estimarse comparando las cantidades extraídas con EDTA de los suelos sin mezclar con las extraídas después de 7 o 30 días en contacto con cada mineral. Con objeto de conocer si la presencia de los minerales influye en fracciones menos disponibles, la misma comparación se hizo con los resultados con *aqua regia*. Los resultados para 7 días de contacto son poco concluyentes y no se comentan aquí.

Tabla 1. Variación de la fracción soluble en EDTA tras 30 días de contacto con cada mineral.

Suelo	Mineral	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Co
(+/-) mg kg <sup>-1</sup>							
USSE-23	Zeol.	-8.4	-1.5	+10.3	-0.02	-0.32	+0.82
	Fe-ox.	-1.1	+2.9	-24.9	-0.02	+0.04	+1.54
	Mn-ox.	-1.5	+6.2	+24.3	0	+0.14	+1.24
USSE-44	Zeol.	-8.9	-7.0	+7.0	0	-0.25	+0.70
	Fe-ox.	-4.0	-3.1	+24.0	+0.01	-0.08	+0.65
	Mn-ox.	-1.9	-0.10	+15.0	+0.01	-0.16	+0.73
USSE-46	Zeol.	-27.0	-34.0	-1.0	-0.02	-0.33	+0.58
	Fe-ox.	-12.0	-18.0	+41.0	+0.03	+0.05	+0.68
	Mn-ox.	-9.0	-13.0	+32.0	+0.03	-0.04	+0.47
Quema	Zeol.	-77.0	-38.0	-11.9	-1.08	-1.41	-2.59
	Fe-ox.	-69.0	-26.0	-5.8	-0.13	-0.85	-1.36
	Mn-ox.	-68.0	-23.0	-15.6	+0.45	-0.66	-0.51
Vicario	Zeol.	-36.0	-10.0	-4.1	-0.18	+0.24	-0.30
	Fe-ox.	-11.0	-0.30	+7.8	+0.09	-0.03	+0.02
	Mn-ox.	+3.0	-5.0	+4.1	+0.14	+0.32	-0.08
Contenidos							
iniciales							
USSE-23		57.8	33.1	74.8	0.10	0.78	0.22
USSE-44		62.4	49.3	155	0.10	0.72	0.07
USSE-46		148	217	330	0.37	1.77	0.16
Quema		423	135	45.0	5.43	3.63	6.40
Vicario		166	33.3	65.5	1.13	0.38	0.30

La tabla 1 recoge las variaciones (diferencias entre medias de triplicados) observadas en la fracción soluble en EDTA de cada metal y cada muestra tras 30 días de mezcla. También se recogen los contenidos en cada suelo antes de mezclarse con los minerales.

Con pocas excepciones, los tratamientos son significativamente eficaces para Zn y Cu. La disponibilidad del Pb parece aumentar en los suelos urbanos en la mayoría de los casos, mientras que disminuye en los suelos contaminados con residuos mineros cuando se tratan con zeolita. En estos últimos no encontramos consistencia en el efecto de los dos óxidos. El Co parece ser más disponible tras los tres tratamientos en los suelos urbanos, con aumentos pequeños pero considerablemente mayores que los contenidos iniciales. En cambio la disponibilidad de este metal disminuye generalmente en los suelos con residuos mineros. Las variaciones observadas para el Cd son muy pequeñas y poco consistentes.

Las variaciones de las cantidades liberadas con *aqua regia* después de 30 días de mezcla se muestran en la tabla 2. Con una sola excepción, los tres tratamientos son eficaces para disminuir la cantidad de Zn extraída. El Cu también disminuye significativamente con la zeolita, con la excepción del suelo con menor contenido en este metal. También el óxido de Fe disminuye las cantidades de Cu liberadas en casi todos los suelos excepto en otro de los urbanos, mientras que el óxido de Mn es eficaz en los suelos con contenidos más altos de Cu, los del Guadiamar y el USSE-46. En cambio, a pesar de los altos contenidos para el Pb,

Tabla 2. Variación de la fracción soluble en *aqua regia* tras 30 días de contacto con cada mineral.

Suelo	Mineral	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Co
				(+/-) mg kg <sup>-1</sup>			
USSE-23	Zeol.	-27.0	+12.0	+10.0	-0.29	-3.3	-0.10
	Fe-ox.	-35.0	-10.0	+143	+0.88	-6.7	+0.10
	Mn-ox.	-46.0	+10.0	+73.0	+0.03	-6.9	-0.30
USSE-44	Zeol.	-39.0	-17.0	+77.0	-0.25	-1.7	-2.3
	Fe-ox.	-33.0	+39.0	-77.0	+0.82	-3.6	-1.8
	Mn-ox.	+11.0	+15.0	+33.0	-0.01	-5.0	-0.90
USSE-46	Zeol.	-79.0	-86.0	+340	-0.25	-4.4	-1.3
	Fe-ox.	-92.0	-88.0	-20.0	+0.76	-7.9	-0.90
	Mn-ox.	-166	-109	-70.0	-0.26	-11.0	-3.0
Quema	Zeol.	-510	-69.0	-270	-1.7	-2.1	-4.4
	Fe-ox.	-590	-110	+70.0	-0.50	-10.0	-4.9
	Mn-ox.	-610	-77.0	-60.0	-2.0	-11.0	-4.3
Vicario	Zeol.	-106	-16.0	-78.0	-0.74	-2.0	-0.9
	Fe-ox.	-85.0	-19.0	-80.0	+0.21	-10.0	0
	Mn-ox.	-130	-17.0	-140	-0.96	-2.9	-1.3
Contenidos iniciales							
USSE-23		291	139	402	2.04	21.7	10.4
USSE-44		302	195	757	1.47	16.8	10.4
USSE-46		721	662	1210	3.01	36.2	15.0
Quema		2710	477	1350	13.4	23.4	30.2
Vicario		985	197	666	6.48	19.5	15.3

No se observa un efecto consistente en ningún tratamiento, si se exceptúa la zeolita para los suelos del Guadiamar. Los resultados de Cd son erráticos, pero los resultados con el suelo Quema sugieren que los tres tratamientos disminuyen la extracción de este metal. También los tres tratamientos disminuyen los resultados de Ni y Co, con alguna excepción para este último.

Los resultados expuestos sugieren que la disponibilidad de Zn y Cu en suelos moderadamente contaminados en estos metales puede disminuirse significativamente (alrededor de un 15-20%) por tratamiento de los suelos con cualquiera de los minerales elegidos. Sin embargo, el Pb disponible no parece corregirse de forma sistemática con

ninguno de ellos, aunque la zeolita parece ser eficaz en suelos que han recibido residuos mineros. Los dos óxidos favorecen la liberación del Pb con EDTA, con la única excepción del suelo Quema, que es el suelo que libera menos Pb con este extractante, aunque es el de mayor contenido en Pb soluble en *aqua regia*. Los resultados con los otros metales estudiados están peor definidos. Sólo el Co soluble en EDTA presenta variaciones importantes, con fuertes aumentos relativos (de hasta un 900%) con los tres tratamientos en los suelos urbanos, teniendo en cuenta los bajos contenidos iniciales, si bien las variaciones absolutas son pequeñas. El Ni presenta una disminución sistemática para todos los suelos, pero sólo con *aqua regia*.

Por tanto, el uso de estos minerales para corregir la disponibilidad de metales pesados en suelos no puede hacerse de forma indiscriminada. La zeolita utilizada parece ser la más eficaz para disminuir la disponibilidad de determinados metales, estimada tanto por extracción con EDTA como por digestión con *aqua regia*. En cambio el comportamiento de los dos óxidos presenta numerosas excepciones que los hace menos aptos para esa finalidad. Los aumentos observados en muchos casos en el Pb extraído por ambos métodos sugieren que los tratamientos no son útiles por sí solos en casos de contaminación con este metal, pero quizás pueden favorecer la acción de alguna planta hiperacumuladora de Pb (fitoextracción asistida), utilizándola en combinación con estas enmiendas minerales (McGrath, 1998). Los resultados para el Co con EDTA apuntan en la misma dirección.

### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a los Drs. D. Rafael López Núñez y D. José Manuel Murillo por proporcionar las muestras Vicario y Quema.

### Referencias

- Brown KW (1997) In: Remediation of Soils Contaminated with Metals, cap 3 (Iskandar IK, Adriano DC eds) . Adv. Environ. Sci. Series, Science Reviews, Northwood, GB.: 47-66,
- Cabrera F, Clemente L, Díaz-Barrientos E, López R, Murillo JM (1999) Sci. Total Environ. 242:117-129.
- Madrid L, Díaz-Barrientos E, Madrid F (2002) (en prensa) Chemosphere.
- McGrath SP (1998) In: Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals, cap. 12, (Brooks RR ed) CAB International, Oxford, GB: 261-287.
- Mench M, Vangronsveld J, Lepp NW, Edwards R (1998) In: Metal-Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytoremediation cap. 9 (Vangronsveld J, Cunningham SO eds) R. G. Landes Co., Georgetown, TX, USA: 151-182.

*Aceptado el 14 de octubre de 2002*