

## ESTUDIO DE NIVELES DE CADMIO EN PERFILES DE SUELO EN LA LOCALIDAD DE VILLA NUEVA

### *Study of cadmium levels in soil profiles in the Villa Nueva town*

Andrea DIAZ<sup>1</sup>, Agustín ARROQUI, Pedro SARQUIS

(1) Universidad Nacional de San Juan , Argentina: [aadiaz@unsj.edu.ar](mailto:aadiaz@unsj.edu.ar)

**RESUMEN-** Con el objetivo de establecer la relación entre los metales pesados y los nutrientes del suelo (Ca, Mg, K) y su competencia por sitios activos de adsorción, se llevó a cabo un estudio geoquímico de perfiles de suelo, que incluyó determinaciones de metales pesados como Zn, Cu, Pb y Cd (AA e ICP); capacidad de intercambio catiónico (AA); pH y potencial de oxidación. Se determinó que la presencia de Cd en los perfiles de suelo, superaba las concentraciones establecidas por la legislación vigente. Se concluyó que para los distintos horizontes de los perfiles de suelo, existe una relación directa entre las concentraciones de Cd y Ca, en las condiciones fisicoquímicas actuales y tienden a concentrarse en los horizontes inferiores.

**Palabras clave:** Calcio, sitios activos, capacidad de intercambio.

**ABSTRACT-**The aim of this study was to establish the relation between heavy metals and soil nutrients (Ca, Mg, K) and their competition for adsorption active sites. A geochemical study of soil profiles was carried out in Rio Castaño Basin. It included heavy metals as Zn, Cu, Pb and Cd determinations, cationic interchange capacity pH and oxidation potential.. The Cd concentration determined in the soil exceed the limit establish in the actual environmental regulations. We concluded that in the actual physicochemical conditions, there are a direct relation between Cd and Ca concentrations, with a tendence of concentration in the lower horizons.

**Key words:** Calcium, activity sites, interchange capacity.

### INTRODUCCIÓN

El pueblo de Villa Nueva se ubica al Norte de la cuenca del río Castaño, Departamento Calingasta, provincia de San Juan, República Argentina. Los suelos de la zona han sido objeto de estudio, debido a la posible contaminación por metales pesados, provocada por las labores mineras abandonadas de Castaño Viejo y Castaño Nuevo; ubicados aguas arriba de Villa Nueva (ver Figura 1).

Los suelos de la zona son jóvenes, poco desarrollados, del orden de los entisoles (Moscatelli *et al.*, 1987) y en los superficiales han sido identificadas concentraciones importantes de Cd (Arroqui *et al.*, 2000 a; 2000 b); Diaz, *et al.*; 2002), de modo que se requiere un análisis más profundo en cuanto al estado fisicoquímico de los perfiles de suelo.

El suelo tiene cationes en solución y parte de los mismos pueden ser intercambiados por otros iones cuando son retenidos por complejos sorbentes. Esta retención se lleva a cabo por el fenómeno de adsorción y determina un parámetro denominado Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), el cual está vinculado a procesos de lixiviación, disponibilidad de nutrientes minerales, fertilidad, tipo de arcillas presentes y calidad de suelo.

Este parámetro se calcula a partir de los iones  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$ , de los cuales, los tres primeros constituyen los macronutrientes del suelo. Es importante relacionar estos cationes intercambiables con los metales pesados presentes en los perfiles de suelo, con el fin de identificar competencia por sitios de adsorción y determinar su peligrosidad real.

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

Se realizó un muestreo comprendiendo campos cultivados y zonas incultas (Figura 1). La extracción de las muestras consistió en la excavación de 50 cm de profundidad, identificando los horizontes existentes. Las muestras que presentaban horizontes minerales se identificaron como A, algunos perfiles mostraban diferenciación de color dentro del mismo horizonte, por lo que se distinguieron como  $A_n$ .

Otros perfiles mostraban materia orgánica y se identificaron como  $O_n$ . Las muestras fueron secadas a 100 °C, posteriormente se redujeron a malla 200 siguiendo la técnica de Borrajo (1983). Se cuarteó hasta obtener 10 g para realizar las determinaciones químicas.

La Tabla 1 muestra los valores promedios de CIC calculados a partir de los nutrientes del suelo (Ca, Mg y K) y de Na. Se aplicó la técnica propuesta por Coleman y Thomas (1964) de desplazamiento de amonio, la lectura de los nutrientes se realizó por Absorción Atómica (AA). La determinación de metales pesados para los distintos perfiles de suelos, se realizó por ataques sucesivos de ácidos fuertes y la lectura de los cationes se realizó por AA e ICP, en el Centro de Investigación para la Prevención de la Contaminación Ambiental Minera (CIPCAMI). La determinación de pH y potencial de oxidación consistió en una dilución de 1:2,5 y posterior agitación; se realizaron dos mediciones antes y después de la agitación (Mc Lean, 1982).

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El valor promedio de CIC mostrado en la Tabla 1 es relativamente alto, de acuerdo con la clasificación propuesta por Buol *et al.* (1990). Debido a que el valor sugerido como punto arbitrario de división entre CIC alto y bajo es de 10 meq/100g de suelo, a partir del valor promedio de CIC pueden deducirse las especies minerales arcillosas presentes. De acuerdo con

la clasificación propuesta por Grim (1968) las arcillas presentes serían illita y clorita, ya que el valor de CIC encontrado está dentro del rango 10 – 40 meq/100g de suelo.

También estaría presente caolinita debido a que el valor de CIC está dentro del rango de 3 – 15 establecido para esta arcilla (Mohor y Van Baren., 1954; Joffe, 1949). Con respecto a la fertilidad del suelo, el valor de CIC, está por debajo de 40 meq/100 g de suelo, que es el mínimo valor establecido para calificar suelos de alta fertilidad; por lo que se trataría de suelos poco fértiles.

La calidad del suelo también puede ser indicada por el Na presente, la Tabla 1 muestra un contenido promedio de Na de 1meq/100g de suelo. Este valor indica que no existirían problemas de suelos nátricos, debido al bajo contenido del mismo. Se observa un importante valor promedio del ión  $\text{Ca}^{2+}$  de 43 meq/100 g de suelo (Tabla 1), siendo el catión que mayor aporte realiza al CIC. La presencia de Ca desde el punto de vista de la nutrición tiene una importancia secundaria.

Sin embargo cumple un papel fundamental en la estructura del suelo y de la mecánica del complejo sorbente, siendo el catión que predomina en el complejo coloidal de gran parte de los suelos, seguidos del Mg. Su importante contribución cumple la función de disminuir la acidez del suelo, manteniendo condiciones de alcalinidad como se observa en la Tabla 1,  $\text{pH} = 7,35$ .

Las características climáticas áridas de las zona, favorecen el aumento de concentración de calcio en los suelos. El contenido promedio Mg de acuerdo a la Tabla 1, es de 3,26 meq/ 100 g de suelo. Este elemento forma parte de los macronutrientes secundarios del suelo.

El contenido promedio de Cu es de 28 ppm, este valor se encuentra dentro del rango composicional en suelos, el cual varía de 2 a 100 ppm. Este microelemento es importante en el crecimiento de las plantas. El Zn es un micronutriente, presenta una concentración promedio en los perfiles de suelos de 117 ppm; este valor se encuentra dentro del rango de contenido total en suelo que varía de 10 a 300 ppm.

Con respecto al Pb y Cd, no forman parte de las fuentes minerales utilizadas por los suelos para su nutrición. La Legislación Nacional vigente establece como valor máximo, para suelos que sean utilizados con fines agrícolas, 375 ppm para Pb y 3 ppm para Cd (U.G.A.N, 1992). El valor promedio de Pb (Tabla 1) es de 14 ppm, muy por debajo del valor establecido por la Legislación vigente. Mientras que el Cd presenta una concentración promedio de 14 ppm (Tabla 1), superando más de cuatro veces el valor máximo establecido

por la legislación vigente. Este resultado pone de manifiesto un importante riesgo potencial, ya que la O.M.S (1993) indica que el Cd es el segundo elemento considerado peligrosamente tóxicos.

Las Figuras 2 y 3, correspondientes al Perfil 1, presentan aumentos de concentraciones en los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , con el incremento de la profundidad. Esto manifiesta un proceso de lixiviación de metales, por arrastre mecánico de coloides minerales.

De acuerdo con Buol et al. (1990), este proceso tiene lugar en medio escasamente ácido, de acuerdo con la Tabla 1, el pH es prácticamente neutro. En la lixiviación la arcilla no sufre más que un arrastre mecánico, sin que haya alteración química del coloide mineral y está favorecido por las aguas de riego que ayudan los procesos de arrastre.

Las arcillas en proporciones elevadas y la existencia de una capa de agua en el perfil, son factores también importantes para frenar o impedir la lixiviación. En el caso particular del Perfil 1, por ubicarse en una zona inculta en (ver Fig.1) el proceso de lixiviación estaría controlado únicamente por las arcillas presentes (illita, clorita y caolinita).

Los Perfiles 2 y 4, presentan las mismas características que el Perfil 1; aumentos de concentración en los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  con la profundidad (Figura 4 y 5, Figuras 6 y 7). Aunque el Perfil 2 y el Perfil 4 corresponden a zonas cultivadas, de manera que el proceso de lixiviación estaría influenciado por las aguas de riego.

En el Perfil 3, se identificó un único horizonte, por lo que no era comparativo con el análisis realizado al resto de los perfiles. No obstante la concentración promedio de iones  $\text{Cd}^{2+}$  es de 18 ppm, representando un riesgo potencial, por sobrepasar la concentración establecida por la UGAN y teniendo en cuenta que se ubica en una zona cultivada.

Los Perfiles 1, 2 y 4 presentan un comportamiento similar para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , a pesar de los distintos puntos de muestreos, como se observa en la Figura 1. De acuerdo con Cotton y Wilkinson. (1966), el ión  $\text{Cd}^{2+}$  presenta propiedades semejantes a las del ión  $\text{Ca}^{2+}$ . Los radios iónicos son muy similares ( $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,92 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,94 \text{ \AA}$ ) y el estado de valencia es el mismo, resultando un poder polarizante muy similar; justificando la similitud entre los patrones de concentración para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  identificados.

Por otro lado sus movibilidades dependen fundamentalmente del pH. El cadmio es más móvil en medio ácido, mientras que el calcio se moviliza en un rango mucho más amplio de pH (Tölgyessy, 1993). Esto indica que en las condiciones reinantes de pH, prácticamente neutro, el ión  $\text{Ca}^{2+}$  será más móvil que el ión  $\text{Cd}^{2+}$ . Lo cual es un factor importante que influirá en la lixiviación.

## CONCLUSIONES

De los metales pesados presentes (Zn, Cd, Pb, Cu), sólo la concentración de iones  $\text{Cd}^{2+}$ , supera considerablemente la concentración establecida por la UGAN, de 3 ppm, frente a una concentración promedio en perfiles de suelos de 14 ppm.

Se identifican patrones de concentraciones muy similares entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , atribuidos a la semejanza de las características periódicas, relacionadas al radio iónico y número de valencia. Esta afinidad química puede representar un problema inquietante considerando que el calcio es un nutriente del suelo y el cadmio es un elemento potencialmente tóxico.

Debido a su afinidad química, el  $\text{Cd}^{2+}$  tenderá a competir por sitios activos para su adsorción, esto puede tener consecuencias problemáticas si estos sitios se encuentran en las plantas. De los perfiles de suelo, se identifican potenciales procesos de lixiviación, para los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , dependientes de la actividad de las arcillas presentes (illita, caolinita y clorita). Como también de las aguas de riego provenientes del río Castaño, especialmente en las zonas cultivadas (Perfil 2, Perfil 3 y Perfil 4).

En condiciones favorables de lixiviación el ión  $\text{Ca}^{2+}$  disminuirá su disponibilidad a nivel superficial más rápidamente que el ión  $\text{Cd}^{2+}$ , por ser más móvil. Esto contribuirá a la disminución de pH, por ser la principal fuente de alcalinidad y favorecerá la peligrosidad del ión  $\text{Cd}^{2+}$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARROQUI LANGER A., MARÍA A. PITTALUGA., WALTER PLÜGER., ANGELIKA MARTINY, 2000a. Caracterización geoquímica ambiental de los suelos de la cuenca del Río Castaño, Departamento de Calingasta, San Juan, Argentina. Memorias Congreso Internacional ISSCO Bs. As. Argentina.
- ARROQUI LANGER A., A. DIAZ, M.A. PITTALUGA, W. PLÜGER, 2000b. Análisis de factores de control geoquímico de metales pesadas en los suelos de la Cuenca del río Castaño. II Taller de Sedimentología y Medio Ambiente. Bs. As. Argentina. Actas 5-6.
- Borrajo Llamas Juan, 1983. Análisis químico de un suelo, Informe – Instituto Tecnológico Geominero de España.
- BUOL S. W.; F. D. HOLE; R.J. MC CRACKEN, 1990. *Génesis y clasificación de suelos*. 2<sup>da</sup> Edición. Editorial Trillas, México.

- COLEMAN, N.T. AND G.W. THOMAS, 1964. "Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminum". *Soils. Scy. Soc. Am. Proc.* 28: 187-190.
- COTTON ALBERT AND GEOFFREY WILKINSON, 1966. "Advanced Inorganic Chemistry" 2<sup>nd</sup> edition John Wiley and Sons, Inc..
- DIAZ ANDREA, AGUSTÍN ARROQUI LANGER, MARÍA A. PITTALUGA, 2002. "Estudio de movilidad de cadmio a través de Diagramas de Pourbaix". Sextas Jornadas Argentinas de Ingeniería en Minas, 5-9.
- GRIM, R.E., 1968. *Clay mineralogy* 2<sup>nd</sup>.ed. McGraw- Hill, Nueva York..
- JOFFE, J. S., 1949. *Pedology*. 2<sup>nd</sup> edn. Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, 662 pp.
- MC LEAN, E. O., 1982. Soil pH and Soil Lime requiremen, *Methods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy 9. Am. Soc. Agronomy. Inc., Madison, Wis*, pp.199 – 224 .
- MOHOR, E.C. AND VAN BAREN, F.A, 1954. "Tropical Soils". Interscience, New York, 498 pp.
- MOSCATELLI, G., LÜTERES, A. Y ALESKA, A. , 1987. "Mapa de suelo de la provincia de San Juan.". X Congreso Geológico Argentino, San Miguel de Tucumán Actas I: 361-364..
- OMS, (ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD) – (WHO),, 1993." Guidelines for Drinking – Water Quality". Volumen 1: Recomendations. Second Edition .
- U.G.A.N (Unidad de Gestión Ambiental), 1992. "Marco jurídico ambiental para la actividad minera", Ley N° 24.585. Subsecretaría de Minería, Secretaría de industria, comercio y minería. Ministerio de economía y obras y servicios públicos.
- TÖLGYESSY, J, 1993. *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil. Enviromental Aspects.* Departamento of Environmental Science. Faculty of Chemical Technology. Stovak Technical University. Czchoslovakia. Elsevier .

### FIGURAS Y TABLAS

Tabla 1: Concentraciones de metales pesados y nutrientes en el los perfiles de suelo

Perfil	H	Descripción	Ca (*)	Mg (*)	Na (*)	K (*)	CIC (*)	Cd ppm	Zn ppm	Cu ppm	Pb ppm	pH	Potencial (V)
1	A <sub>1</sub>	Horizontes minerales, zona sin cultivar	44	2	1	3	13	11	122	21	7	6,70	-0,53
	A <sub>2</sub>		30	1	3	4	10	11	136	24	10	7,50	-0,95
	A <sub>3</sub>		57	2	1	3	16	12	131	29	8	8,00	-1,16
2	O <sub>1</sub>	Restos vegetales, zona cultivada	30	4	1	6	11	13	91	17	14	7,80	-1,07
	O <sub>2</sub>		63	5	1	8	20	16	90	16	12	7,00	-0,74

3	O	No se identifica diferenciación de horizonte, zona cultivada	23	5	0,5	5	10	18	120	70	35	6,90	-0,63
4	O <sub>1</sub>	Restos vegetales, zona cultivada	35	3	1	8	12	17	122	23	22	7,20	-0,74
	O <sub>2</sub>		62	5	0,5	3	19	18	124	25	8	7,70	-1,01
Promedio			43	3	1	5	14	14	117	28	14	7,35	-0,85

(\*) Estas concentraciones están dadas en meq/100 g de suelo.

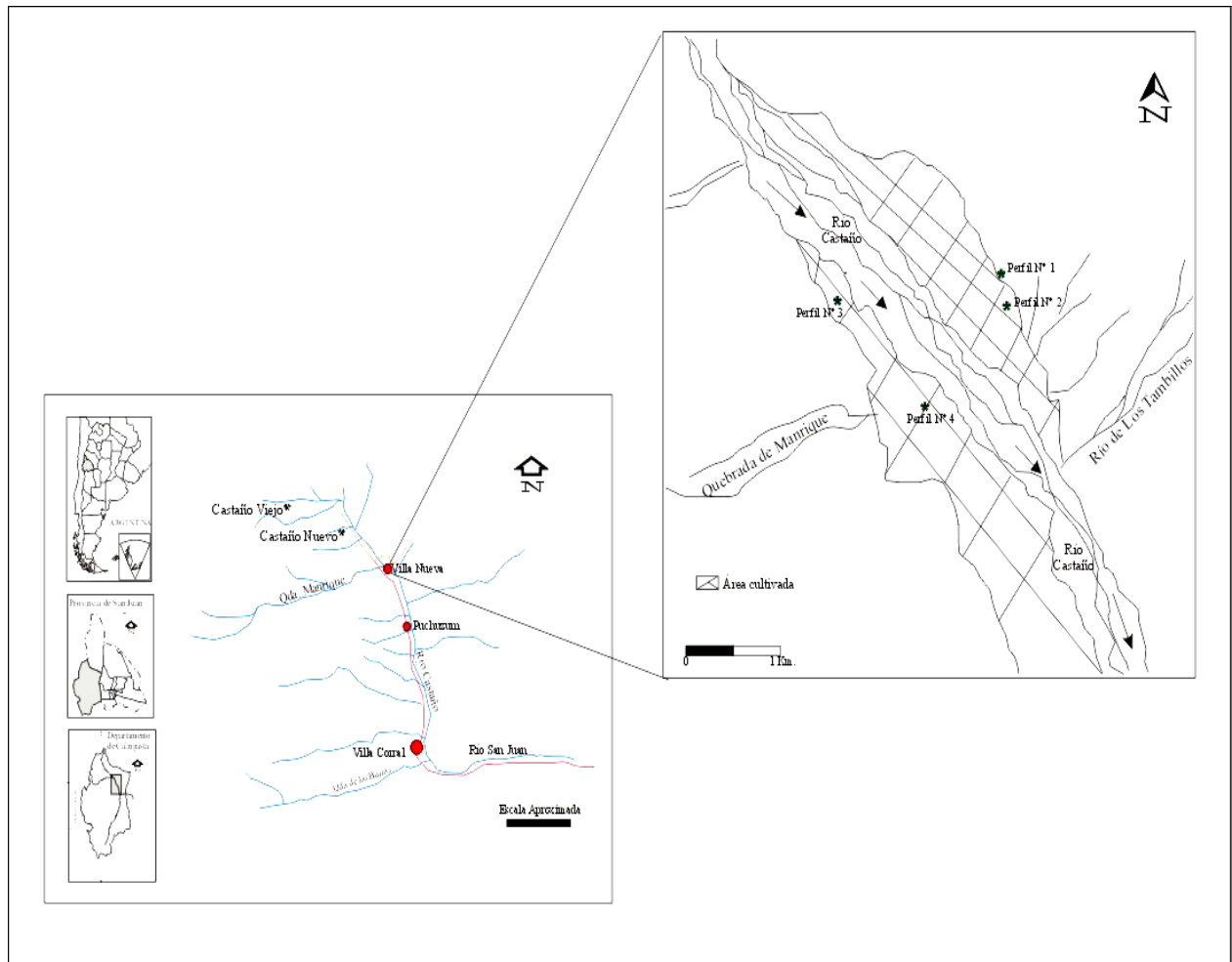
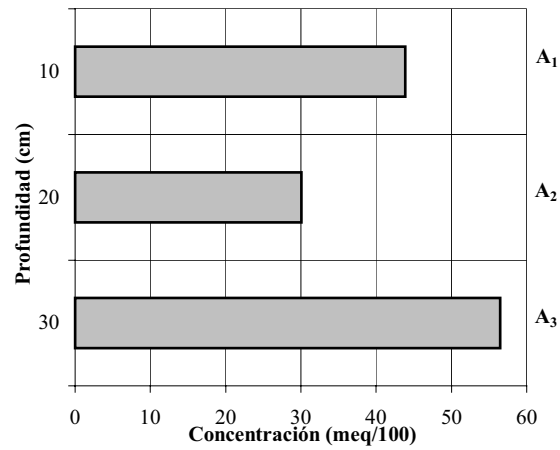
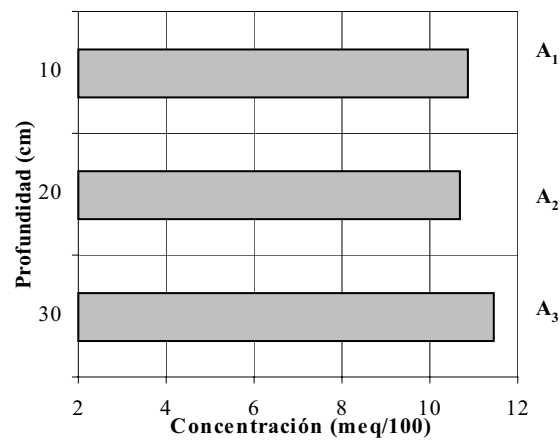
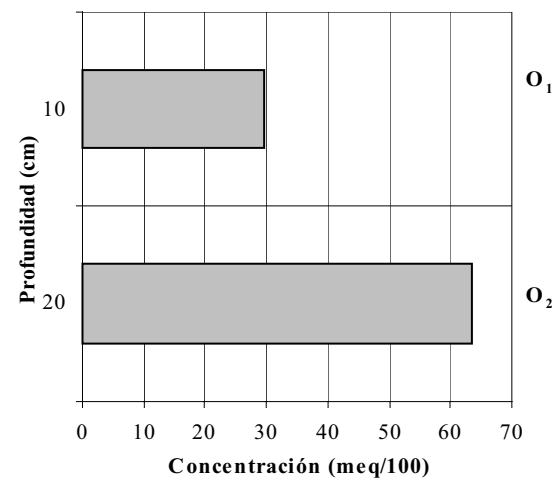


Figura 1: Mapa de ubicación y perfiles de suelo.

Figura 2: Concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el PerfilFigura 3: Concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en el PerfilFigura 4: Concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el Perfil 2



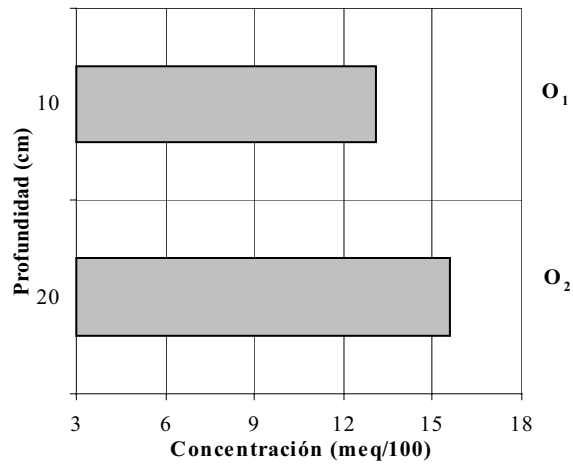


Figura 5: Concentración de Cd<sup>2+</sup> en el Perfil 2

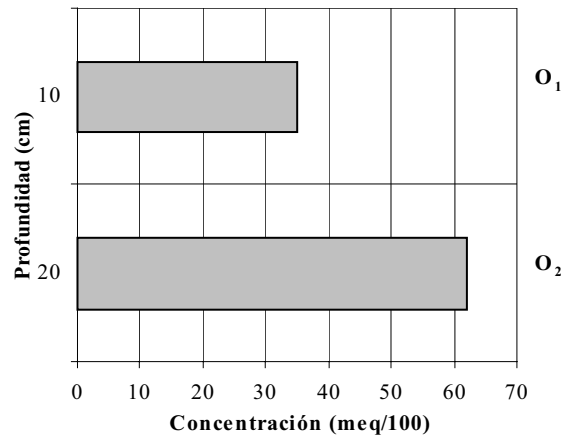


Figura 6: Concentración de Ca<sup>2+</sup> en el Perfil 4

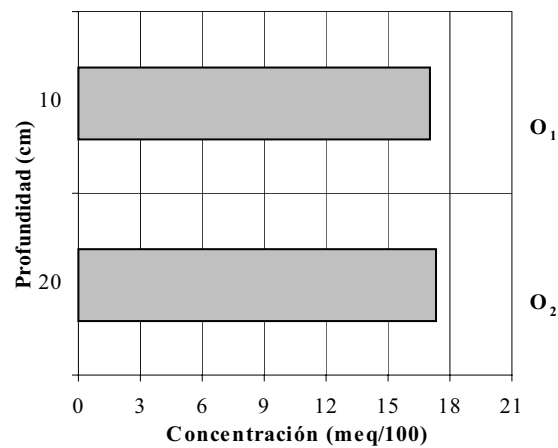


Figura.7: Concentración de Cd<sup>2+</sup> en el Perfil 4