

Recursos biofísicos

Artículo de investigación científica y tecnológica

Efecto de la adición de enmiendas en la inmovilización de metales pesados en suelos mineros del sur de Bolívar, Colombia

 Daisy Escarlet Martínez Madrid^{1*},  José Luis Marrugo-Negrete¹

¹Universidad de Córdoba. Montería, Colombia.

*Autor de correspondencia: Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Carrera 6, N. 76-103. Campus Universitario, bloque 39 Laboratorio de toxicología y gestión ambiental. daisymad19@hotmail.com

Editor temático: Judith del Carmen Martín Atencia (Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria [AGROSAVIA])

Recibido: 05 de octubre de 2020

Aprobado: 13 de noviembre de 2020

Publicado: 12 de junio de 2021

Para citar este artículo: Martínez Madrid, D. E., & Marrugo-Negrete, J. L. (2021). Efecto de la adición de enmiendas en la inmovilización de metales pesados en suelos mineros del sur de Bolívar, Colombia. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 22(2), e2272. https://doi.org/10.21930/rcta.vol22_num2_art:2272



Resumen

En zonas del departamento de Bolívar (Colombia) es evidente la degradación de los suelos como consecuencia de la explotación minera informal, por lo cual es necesario buscar estrategias que minimicen el impacto de estos contaminantes en cultivos agrícolas. El objetivo de este estudio fue evaluar la inmovilización de metales pesados (mercurio, plomo, cadmio y arsénico) en suelos contaminados por actividades mineras provenientes del sur de Bolívar, mediante el uso de enmiendas (biochar: D1 = 0,5 %, D2 = 2 %, D3 = 4 %; vermicompost: D1 = 5 %, D2 = 10 %, D3 = 15 %, y cal: D1 = 0,5 %, D2 = 1 %, D3 = 2 %). Los tratamientos se realizaron por triplicado utilizando un diseño estadístico de bloque completamente aleatorizado con dos factores (enmienda y dosis) de 3×3 , para un total de 30 unidades experimentales incluyendo el control. También se realizó la caracterización del suelo. Los resultados mostraron que el plomo, el cadmio y el mercurio son altamente retenidos por el suelo con enmiendas de vermicompost y cal. Se determinó que la enmienda más efectiva para retener el arsénico en el suelo fue la cal. En general, los suelos enmendados con vermicompost, biochar y cal evidenciaron buenos comportamientos para la biodisponibilidad de metales pesados (Pb, Cd, As y Hg), lo que favorece la disminución de la fitotoxicidad en las plantas.

Palabras clave: biochar, biodisponibilidad, contaminantes, fitotoxicidad, vermicompostes

Effects of adding amendments on the immobilization of heavy metals in mining soils of southern Bolívar, Colombia

Abstract

Soil degradation as a consequence of informal mining is evident in some areas of the department of Bolívar in Colombia. Therefore, it is necessary to look for strategies that minimize the impact of these pollutants on agricultural crops. The aim of this study was to evaluate the immobilization of heavy metals (mercury, lead, cadmium, and arsenic) in soils contaminated by mining activities from southern Bolívar, through the use of amendments (biochar: D1 = 0.5 %, D2 = 2 %, D3 = 4 %; vermicomposting: D1 = 5 %, D2 = 10 %, D3 = 15 %, and lime: D1 = 0.5 %, D2 = 1 %, D3 = 2 %). The treatments were performed in triplicate using a randomized complete block design with two factors (amendment and dose) of 3×3 for a total of 30 experimental units, including the control. Soil characterization was also carried out. The results showed that metals such as lead, cadmium, and mercury are highly retained by the soil with vermicompost and lime amendments. The most effective amendment to retain arsenic in the soil was lime. In general, soils amended with vermicompost, biochar and lime showed good behavior for the bioavailability of heavy metals (Pb, Cd, As, and Hg), favoring the decrease in plant toxicity.

Keywords: bioavailability, biochar, phytotoxicity, pollutants, vermicomposts

Introducción

El uso de productos orgánicos e inorgánicos como enmiendas del suelo en la producción agrícola es una estrategia para convertir desechos en recursos. La adición de enmiendas de materia orgánica como el compost, los fertilizantes, los residuos agrícolas, el biochar y la cal es una práctica común para la inmovilización de metales pesados y el mejoramiento de suelos contaminados (Angelova et al., 2010).

En Colombia, principalmente en los departamentos de Antioquia, Bolívar, Chocó y Córdoba, existe una gran cantidad de sitios altamente contaminados por metales pesados provenientes de la minería de metales preciosos, con más de 12.400 minas en explotación y alrededor de 50.000 personas que reciben influencia directa o indirecta de esta labor (Agencia Nacional de Minería, 2017). La cantidad de mercurio liberado al ambiente en esta actividad se ha estimado en cerca de 80-100 toneladas al año (Unidad de Planeación Minero Energética, 2014).

Estos contaminantes necesitan ser tratados, pues generan cambios en el suelo que afectan su calidad y productividad, pueden transformarse en especies más tóxicas al ingresar a la cadena trófica y ocasionan graves problemas a la salud humana y ambiental (Marrugo et al., 2010). La estabilización *in situ* de metales pesados es uno de los métodos más comunes, con mayor eficiencia y de bajo costo para la recuperación del suelo. En este método se aplican aditivos al suelo con el propósito de reducir la movilidad y la biodisponibilidad de los metales pesados en este (Madejón et al., 2018).

El consumo y la comercialización de hortalizas tienen una participación importante en la canasta familiar local; estas se destinan al autoconsumo y constituyen una de las fuentes de alimentación más común (Instituto Colombiano Agropecuario, s. f.). Sin embargo, se ha demostrado que los cultivos hortícolas son más susceptibles a daños por la influencia de metales pesados en la región Caribe colombiana (Agencia Nacional de Minería, 2017).

Debido a lo anterior, existe una necesidad de atenuar el riesgo toxicológico de los metales pesados en los cultivos susceptibles a estos mediante la aplicación de enmiendas en suelos contaminados por la explotación minera. En este estudio, se llevó a cabo la evaluación de enmiendas (biochar, vermicompost y cal) en suelos contaminados del sur del departamento de Bolívar (Colombia), con el objetivo de minimizar la movilidad de mercurio, plomo, cadmio y arsénico en dichos suelos.

Materiales y métodos

Muestreo de suelos

Los suelos para los ensayos se obtuvieron en el distrito minero de Barranco de Loba, sur de Bolívar, en las coordenadas 08°56'44"N y 74°06'21"O. El suelo minero se obtuvo mediante un muestreo aleatorio en un área aproximada de 50 m² ubicada a 3 km de la zona minera. La recolección de las muestras se realizó según los parámetros establecidos por el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (2007).

Análisis fisicoquímico del suelo

Las muestras fueron secadas al ambiente (32 °C), trituradas, tamizadas y mezcladas. Para determinar las propiedades fisicoquímicas del suelo, se tomó una muestra del suelo procesado para su caracterización química (Cao et al., 2010). El análisis de pH se llevó a cabo siguiendo el método potenciométrico (Rosas-Patiño et al., 2017). El análisis de las propiedades fisicoquímicas y la clasificación del tipo de suelo se realizaron de la siguiente forma: textura por el método de Bouyoucos; materia orgánica (MO) por el método de Walkley-Black; fósforo total (P) por Bray II; azufre (S) por extracción con fosfato de calcio monobásico y determinación por colorimetría; bases intercambiables Ca, Mg, Na y K por extracción con acetato de amonio normal pH 7,0; Ca y Mg cuantificados por absorción atómica, y Na y K por espectrofotometría de emisión atómica (Cao et al., 2010). Los metales pesados (Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Cd, As y Hg) fueron analizados mediante el método EPA 3051^a (United States Environmental Protection Agency, 1997).

Biodisponibilidad de metales en suelos

La extracción de los metales se realizó en las muestras de suelos sin separar las partículas según sus diámetros. El suelo seco fue pulverizado (en molino de bolas) y pesado por duplicado (1 g) en un matraz Erlenmeyer de 125 mL con una solución extractora de CaCl₂ 0,01 M (Vázquez et al., 2016). La extracción de metales se realizó en un agitador mecánico a 250 rpm durante dos horas. Posteriormente, se centrifugó tomando el sobrenadante y se filtró en embudos plásticos con papel Watman en balones aforados de 25 mL, que se trasvasaron a viales plásticos y se refrigeraron a 4 °C. Para el control de la calidad del método, se prepararon tres blancos de reactivos bajo las mismas condiciones que las muestras. Las lecturas de plomo, cadmio, arsénico y mercurio se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica Thermo Electron Corporation, ICE-3500 con flujo de aire-acetileno, acetileno/óxido nitroso y corrector de fondo Zeeman cuando se trabajó en la modalidad de horno de grafito (United States Environmental Protection Agency, 1997).

Diseño experimental

Esta investigación se realizó entre los meses de enero y diciembre de 2017 en una casa malla localizada en la Universidad de Córdoba (Colombia), con una temperatura media de 30,2 °C y una humedad relativa de 78-88 %. Las enmiendas y sus dosis fueron aplicadas con base en el análisis de suelo y las referencias de estudios realizados con estos tipos de enmiendas (Lemtiri et al., 2015); los suelos sin enmienda fueron utilizados como control. Cada sistema se estableció en potes de 2 L de capacidad y fue estabilizado durante 30 días, para luego sembrar las semillas de pepino. Los tratamientos se llevaron a cabo por triplicado utilizando un diseño de bloque completamente aleatorizado con dos factores (enmienda y dosis) y tres niveles, para un total de 30 unidades experimentales, incluyendo las réplicas del control.

Se utilizaron tres tipos de enmiendas (biochar, vermicompost y cal), que se obtuvieron de productos comerciales, y se realizó la caracterización de su pH, conductividad eléctrica y concentraciones de metales pesados (Hg, Pb, As y Cd). Las dosis de las enmiendas fueron: biochar: D1 = 0,5 %, D2 = 2 %, D3 = 4 %; vermicompost: D1 = 5 %, D2 = 10 %, D3 = 15 %, y cal: D1 = 0,5 %, D2 = 1,0 %, D3 = 2 %. Una vez establecidos los tratamientos y transcurrido el periodo de estabilización (30 días), se tomaron muestras de suelos en cada uno de ellos, se secaron a temperatura ambiente y fueron homogeneizadas para después determinar los parámetros fisicoquímicos (pH, MO, capacidad de intercambio catiónico [CIC], textura y metales pesados).

Control de calidad

Para los metales analizados, la desviación estándar relativa estuvo por debajo del 6 % en todos los casos; el coeficiente de determinación de los sistemas de cuantificación se mantuvo por encima de 0,995, y el análisis de los blancos por cada lote de muestras registró absorbancias con cifras exponenciales de 10^{-3} y 10^{-4} . Se analizó por triplicado el material de referencia certificado SQC001-30G (metales en suelos) para verificar la trazabilidad de las metodologías (Pb = $145 \pm 3,81$ mg/kg; Cd = $224 \pm 3,64$ mg/kg; As = $123 \pm 1,90$ mg/kg; Hg = $4,59 \pm 0,0778$ mg/kg) y se alcanzaron porcentajes de recuperación entre 90-110 %.

Análisis estadístico

Los resultados de los análisis son presentados por la media aritmética de las determinaciones por duplicado \pm desviación estándar. Cuando fue necesario involucrar concentraciones por debajo del límite de detección en el análisis estadístico, se utilizó un valor igual a la mitad del mismo (Smeti & Golfinopoulos, 2015). Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre las concentraciones medias de metales en el suelo, se utilizó un análisis de varianza (Anova). Cuando el Anova arrojó diferencias estadísticamente significativas, se empleó la prueba de Dunnett, según los tratamientos en diferentes dosis (Miller & Miller, 2002). La diferencia significativa ($p < 0,05$) entre los valores de metales en las distintas enmiendas y dosis se calculó mediante el *software* Statgraphics Plus, versión 5.0.

Resultados y discusión

Propiedades fisicoquímicas del suelo experimental y efecto de la aplicación de enmiendas

Los suelos obtenidos en el municipio Barranco de Loba, departamento de Bolívar, se caracterizan por su alta erosión y se clasifican como oxisoles y ultisoles de origen sedimentario. En la tabla 1 se observan las propiedades fisicoquímicas de los suelos originales. Los datos muestran que el suelo original (control) presenta una textura arcillosa-limosa, por lo cual se considera un suelo pesado, con deficiente desarrollo estructural, donde el crecimiento de la raíz y el área de exploración radicular se restringe en alto grado (Orozco-Rodríguez & Muñoz-Hernández, 2012). Asimismo, se evidencia una reacción moderadamente ácida, con un pH ligeramente por encima de 5,5 debido a la presencia de aluminio y los altos contenidos de azufre, por lo que tiene una alta tendencia a movilizar nutrientes y otras especies químicas, tales como los metales pesados analizados y reportados por Anjanappa et al. (2012).

En estos suelos, el contenido de MO es bajo (Orozco-Rodríguez & Muñoz-Hernández, 2012), de manera que la CIC obedece a la presencia de un alto porcentaje de arcillas, porcentajes normales de bases intercambiables de Ca, Na y Mg, y relación Ca/Mg de normal a amplia. Sin embargo, la relación Mg/K es mayor de 18, lo que refleja un déficit de potasio (Orozco-Rodríguez & Muñoz-Hernández, 2012). También se observa un contenido moderado de P y niveles de microelementos con excesivas cantidades de Fe y Zn, característica adecuada a los valores de pH, ya que es posible encontrar una alta solubilidad de elementos menores en estos suelos. Mineralógicamente, se identifican fracciones importantes de apatitas y hematitas, que se reflejan en los niveles de Ca y P registrados en el análisis.

Una vez enmendados los suelos y transcurrido un periodo de estabilización de 30 días, los análisis fisicoquímicos mostraron una mejoría en las condiciones de estos. Uno de los parámetros con mayor cambio fue el pH, que alcanzó valores por encima de 6 en todos los tratamientos y alrededor de la neutralidad cuando se enmendó con un mayor porcentaje de material.

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos del suelo y tratamientos en Barranco de Loba, Bolívar

Parámetro	Unidad	Control	B (2 %)	B (4 %)	B (0,5 %)	L (5 %)	L (10 %)	L (15 %)	C (0,5 %)	C (1 %)	C (2%)
pH		5,65	6,38	6,73	6,31	6,42	6,57	6,73	6,99	6,64	7,11
MO	%	1,87	2,14	3,34	1,95	2,22	2,92	3,17	2,42	2,11	2,06
S	mg/kg	1503,50	1049,9	875,11	1074,91	1009,10	1181,40	1234,71	982,92	1037,51	1023,41
P	mg/kg	36,30	61,10	83,11	53,91	93,81	125,21	161,12	53,31	41,52	42,41
Ca	cmol+/kg	22,10	21,70	20,91	22,52	23,72	24,52	23,71	26,12	23,82	25,72
Mg	cmol+/kg	6,70	9,40	8,71	10,01	10,71	10,71	10,72	10,13	8,11	7,52
K	cmol+/kg	0,39	0,64	0,82	0,39	0,62	0,82	0,77	0,39	0,41	0,41
Na	cmol+/kg	0,26	0,35	0,40	0,31	0,42	0,55	0,52	2,36	1,31	1,22
Al+H	cmol+/kg	1,23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
CICe	cmol+/kg	29,50	32,10	30,80	33,22	34,41	35,22	36,71	30,03	30,63	31,42
Cu	mg/kg	8,10	2,01	1,21	2,02	1,03	1,11	1,31	0,72	0,82	0,31
Fe	mg/kg	21,10	5,02	2,80	6,12	3,22	3,22	4,02	1,42	1,21	0,42
Zn	mg/kg	805,30	321,90	273,31	313,52	241,12	265,23	297,32	185,11	265,81	177,13
Mn	mg/kg	96,60	41,01	37,80	40,21	45,02	39,42	38,62	37,02	32,22	24,12
B	mg/kg	0,78	1,28	1,49	1,38	1,77	1,57	2,08	1,35	1,25	1,13
Ca	%SAT	74,9	67,60	67,92	67,82	68,92	69,62	66,41	66,92	70,82	74,72
Mg	% SAT	22,70	29,30	28,21	30,11	31,11	30,41	30,02	25,91	24,12	21,81
K	% SAT	1,30	2,02	2,71	1,22	1,82	2,32	2,21	1,02	1,2	1,22
Na	% SAT	0,90	1,10	1,31	0,91	1,23	1,63	1,52	6,12	3,93	3,53
% Arena	%	2,50	19,20	20,8	19,22	20,81	20,82	20,82	20,82	17,52	19,22
% Arcilla	%	52,80	39,41	42,80	26,11	37,82	36,11	41,13	32,82	44,41	41,12
% Limo	%	44,80	41,42	36,40	54,82	41,42	43,12	38,12	46,43	38,12	39,82

Nota: B: biochar; L: vermicompost; C: cal; MO: materia orgánica; CICe: capacidad de intercambio catiónico efectiva; ND: no determinada

Fuente: Elaboración propia

Cabe destacar que con el uso de cal, el suelo presentó la mayor elevación de pH, debido a la característica alcalina de este material. Además de ser un regulador por excelencia de pH del suelo, la cal facilita el empleo de fertilizantes nitrogenados, corrige la acidez, aporta el calcio necesario para el crecimiento y desarrollo de los cultivos, aumenta la fertilidad del suelo y neutraliza el efecto tóxico y acidificante de algunos elementos minerales como el hierro y el aluminio (Lehoux et al., 2013).

Por otra parte, diversos estudios indican que al igual que la cal, el uso de enmiendas orgánicas tiende a aumentar los niveles de pH. Para el vermicompost, este aumento es asociado con su uso en grandes masas y el poder de atracción de los iones de H_3O^+ por grupos químicos cargados negativamente (Mahar et al., 2015). En el caso del biochar, su efecto alcalinizador de suelos se debe a la poca presencia de grupos funcionales con H y O, y a la alta aromaticidad (Ahmad et al., 2014).

Otro efecto notorio tras la adición de enmiendas fue el aumento en la MO, especialmente cuando se usó vermicompost y biochar, por sus altos porcentajes de compuestos orgánicos como ácidos húmicos y fúlvicos. Este aumento en el contenido de MO también se ve reflejado en el aumento de la CIC, que alcanzó valores superiores a 35 meq/100 g en los tratamientos con mayores dosis de vermicompost. En términos generales, los suelos tratados presentan buena oferta nutricional y, de acuerdo con las características físicas y químicas, se puede inferir que son aptos para uso agrícola. El uso de enmiendas, especialmente las orgánicas, parece ser una buena opción teniendo en cuenta que sus propiedades contribuyen a mejorar las condiciones físicas y químicas de los suelos.

Concentración total de metales pesados en el suelo y sus tratamientos

Las concentraciones totales de metales pesados (Pb, Cd, As y Hg) en los suelos y tratamientos evaluados se muestran en la figura 1. Al estar expuestos a minería artesanal de oro, estos suelos presentan altos contenidos de metales pesados, cuya acumulación está influenciada por propiedades fisicoquímicas como la acidez del suelo, la composición de MO y la textura (Guzmán & Barreto, 2011). Se destaca que las texturas con altos porcentajes de arcilla favorecen el intercambio de iones en la micela coloidal.

En general, las concentraciones de metales pesados en los distintos tratamientos fueron ligeramente menores a las encontradas en el suelo control. Esta diferencia puede atribuirse al proceso de lixiviación del metal durante la etapa de estabilización o a su dilución durante la preparación de los diferentes tratamientos, lo que se evidencia en la ligera tendencia a disminuir de la concentración de metal a medida que aumenta la dosis de la enmienda.

Se realizó un análisis estadístico usando la prueba de Dunnett para evaluar si existían diferencias significativas entre los tratamientos y el control. Solo se determinaron diferencias entre el control y la concentración en los tratamientos para Cd y As. Obaji y Romero (2017) encontraron que, para los suelos mineros del distrito Barranco de Loba, el Cd y el As son los metales con mayor movilidad, aun tras la adición de enmiendas orgánicas como biochar y vermicompost.

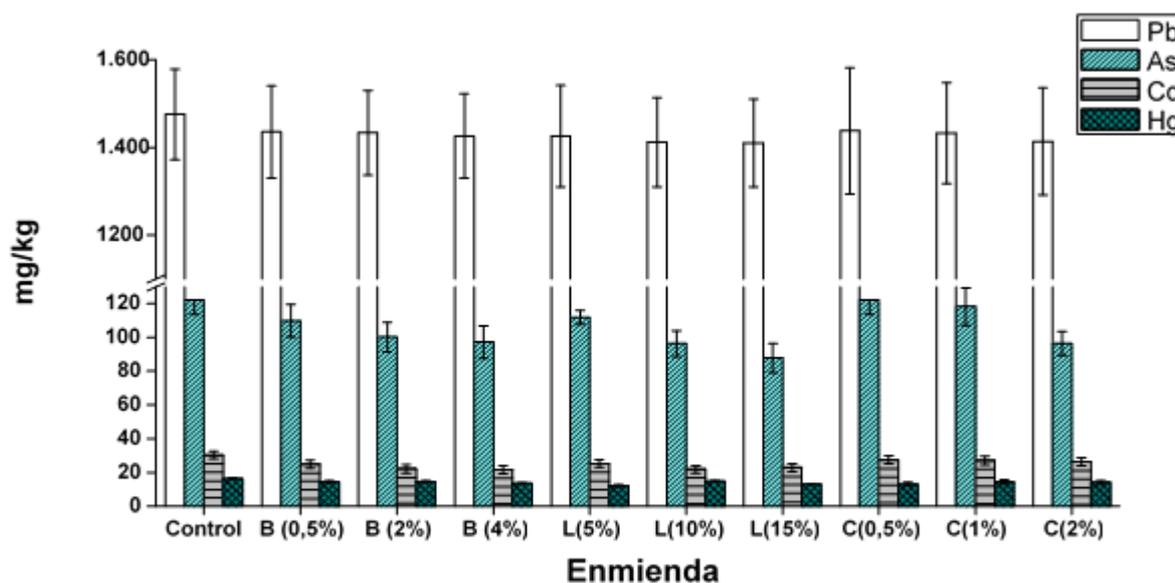


Figura 1. Concentración de metales pesados en el suelo control y en aquellos enmendados, Barranco de Loba. B: biochar; L: vermicompost; C: cal.

Fuente: Elaboración propia

Las concentraciones de metales pesados presentaron el siguiente orden secuencial: $Pb > As > Cd > Hg$, y estuvieron muy por encima de otros estudios realizados en Colombia. Las concentraciones de Hg fueron mayores a las encontradas en otros estudios realizados en el sur de Bolívar por Pérez-Vargas et al. (2014) en la Mina Santa Cruz (7,81 y 3,55 mg/kg) y por Argumedeo et al. (2013) en Barranco de Loba (6,91 y 3,13 mg/kg). De acuerdo con el trabajo de Yacomelo (2014) en varios municipios del departamento del Atlántico, las concentraciones de As en el presente estudio fueron muy superiores a los valores máximos registrados en el municipio de Santa Lucía (29,63 mg/kg) y a las concentraciones de Pb y Cd en el municipio de Campo Cruz (17,00 mg/kg y 8,77 mg/kg, respectivamente). En el departamento de Córdoba, en el valle medio y bajo del río Sinú, las concentraciones oscilaron entre 0,023-0,132 mg/kg para Pb y 0,008-0,077 mg/kg para Cd (Roqueme et al., 2014), muy bajas en comparación con las obtenidas en el presente estudio. Estos suelos pueden considerarse como peligrosos por sus contenidos de metales.

Por otro lado, las concentraciones de metales pesados son altas en comparación con los valores de referencia establecidos por los Canadian Environmental Quality Guidelines para suelos en distintos usos (Hg: 6,6 mg/kg, Cd: 1,4 mg/kg, As: 12 mg/kg, Pb: 70 mg/kg, para uso agrícola), e incluso superiores a los establecidos por la ley federal alemana mediante la Ordenanza BBoSchG/1999 (Martínez & González, 2017) para suelos arcillosos (Hg: 1 mg/kg, Cd: 1,5 mg/kg, As: 20 mg/kg, Pb: 100 mg/kg).

En general, la gran mayoría de los metales se retuvieron en una proporción considerable tras el periodo de estabilización con las enmiendas utilizadas. En el caso del vermicompost y el biochar, esto puede deberse a que estos materiales son conocidos por su alta capacidad para acumular grandes cantidades de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Kushwaha et al., 2016).

El vermicompost genera materia orgánica disuelta (MOS), la cual sufre un proceso similar al de los óxidos y silicatos presentes en la fracción arcillosa (efectos del pH) al desarrollar una carga negativa gracias a la disociación de grupos ácidos en las moléculas de polímeros que la conforman. Esta carga negativa es capaz de retener cationes mediante fuerzas electrostáticas. Los grupos funcionales presentes en los polímeros húmicos son capaces de acomplejar cationes de metales de transición. De igual forma, los grupos carboxilo, amino, fenólicos y sulfhidrilos presentes en el biochar tienen la facilidad de donar electrones y actuar como ligandos de metales de transición —que son aceptores de electrones— para formar compuestos de coordinación bastante estables. Así, pueden establecerse uniones polidentadas que disminuyen la biodisponibilidad de los metales pesados para las plantas (Dunham-Cheatham et al., 2015).

La enmienda de cal, por su parte, ha sido utilizada durante siglos para aumentar el pH del suelo y, de esta forma, disminuir la absorción de metales por los cultivos (Derakhshan et al., 2018). Informes de éxito en el encalado con hidróxido de calcio al 1 % están disponibles para estudios de campo. En experimentos con macetas, Lehoux et al. (2013) encontraron una reducción significativa de las concentraciones de Cd y Zn. Sin embargo, Sagardoy (2011) observó una disminución de las concentraciones de Cd y Zn en las espinacas en un 80 % y 75 %, respectivamente.

Efectos de enmiendas sobre la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo

Es muy conocido que las concentraciones totales de metales pesados no indican su movilidad y biodisponibilidad en el suelo debido a la compleja distribución de estos metales entre las diferentes especies químicas y constituyentes del suelo (Prieto et al., 2009). Para medir la biodisponibilidad de metales pesados en el suelo, se utilizó la metodología descrita por Pueyo et al. (2004), en la que se utiliza una solución extractante de CaCl₂. Los contenidos de Pb, Cd, As y Hg biodisponibles y su fracción porcentual en los suelos sometidos a los distintos tratamientos se muestran en las figuras 2 y 3.

Los metales con mayores concentraciones biodisponibles son el Pb (29,04 mg/kg) y el Cd (24,72 mg/kg), seguidos del As (0,35 mg/kg) y el Hg (0,037 mg/kg). Cabe destacar que el metal con mayor porcentaje de biodisponibilidad es el Cd (más del 80 %) para el suelo control, seguido por el Pb, el As y el Hg, con porcentajes menores al 2,1 %. Lo anterior demuestra que estos tres metales no se encuentran en sus formas biodisponibles en estos suelos, por lo que existe una baja probabilidad de que el contaminante se movilice en los compartimentos ambientales e interactúe con los organismos mostrando toxicidad en estos.

Varios estudios realizados en suelos de vocación minera han encontrado que el mayor porcentaje de los metales se encuentran no biodisponibles (60-90 %), hecho que se atribuye a la asociación de los metales con la fracción mineralógica del suelo (Smith et al., 2012). Por otro lado, los metales pesados muestran una fuerte tendencia a la unión con la materia orgánica, oxihidróxidos de Fe y Mn, y minerales de arcillas (Duarte et al., 2019). Sin embargo, debido a que estos suelos presentan bajas concentraciones de MO, Fe y Mn, se puede suponer una fuente mineralógica con altas concentraciones de metales pesados. De hecho, esta distribución es propia de los suelos afectados por minería, ya que el material parental extraído desde el subsuelo es dispersado en los alrededores donde se desarrolla dicha actividad (Smith et al., 2012). También cabe resaltar que estos valores de concentraciones biodisponibles son bajos y la distribución del metal en la solución del suelo podría estar determinada por los contenidos de MO, CIC, pH y contenido de oxihidróxidos de Fe y Mn.

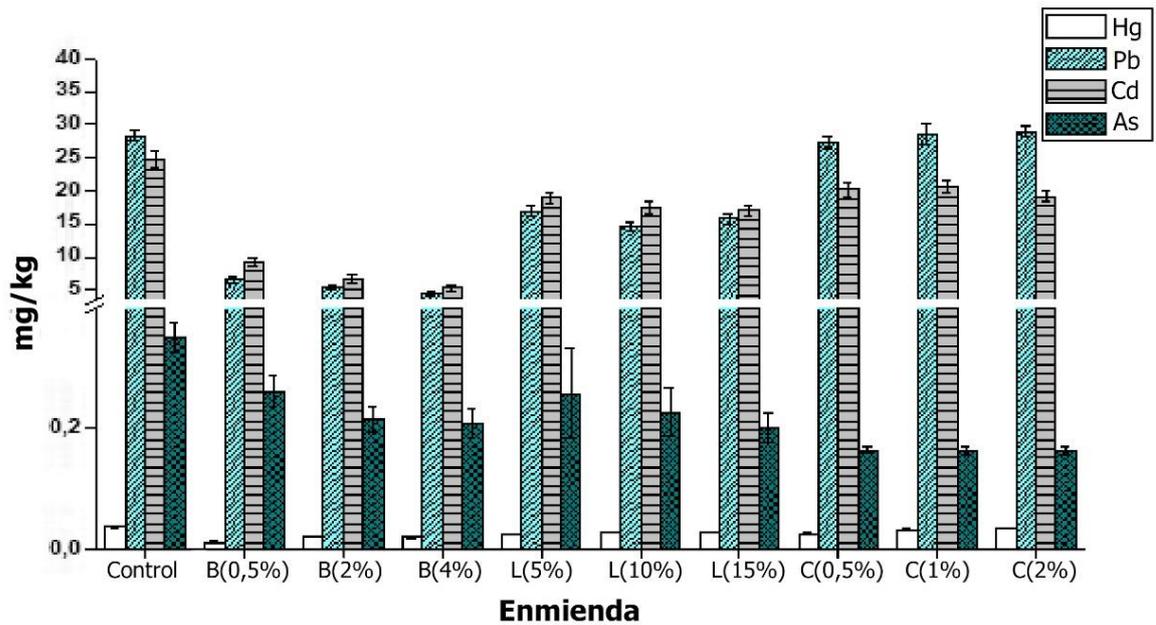


Figura 2. Biodisponibilidad en mg/kg de metales pesados en distintas fases del suelo control y enmiendas. B: biochar; L: vermicompost; C: cal.
Fuente: Elaboración propia

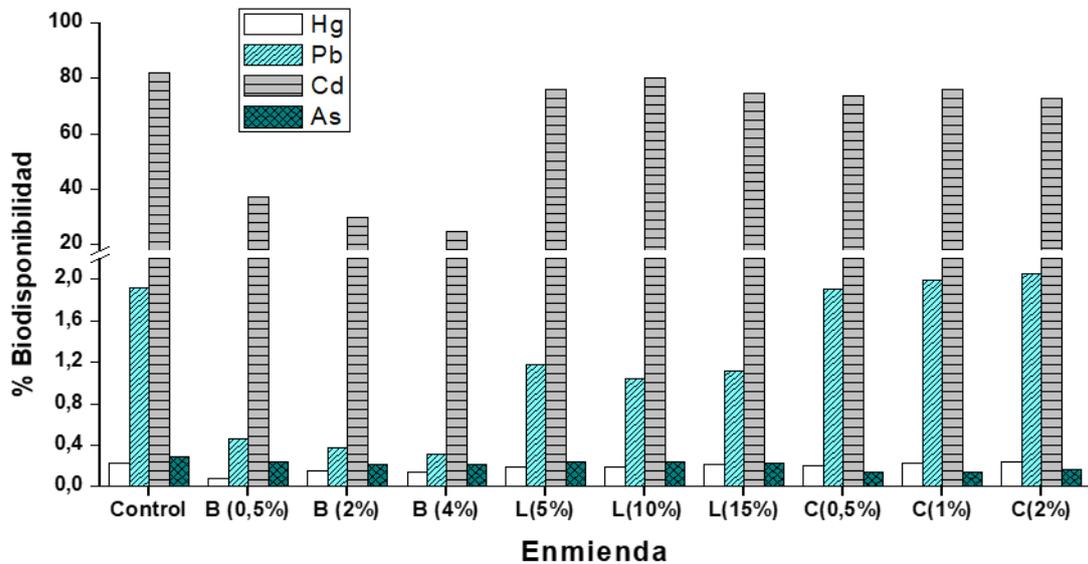


Figura 3. Porcentaje de biodisponibilidad de metales pesados en distintas fases del suelo control y enmiendas. B: biochar; L: vermicompost; C: cal.
Fuente: Elaboración propia

En el caso del Cd, su alta biodisponibilidad en comparación con los demás metales se debe posiblemente a su baja afinidad por las formas adsorbentes del suelo, determinada por su pequeño tamaño atómico y su baja electronegatividad, que limitan su capacidad de interactuar con los sitios activos de las partículas adsorbentes y lo hacen fácilmente absorbible y asimilable por las plantas que se cultivan en este tipo de suelos (Seshadri et al., 2015).

La enmienda que mostró mayor reducción de la biodisponibilidad fue el biochar para Pb, Cd y Hg, con reducciones entre 50-84 % con respecto al control. Para el caso del As, las mayores reducciones se obtuvieron con los tratamientos de cal, posiblemente gracias a que los valores de pH de los suelos tratados con esta enmienda alcanzaron valores próximos a 7, lo que favorece la retención de este metaloide por parte de los oxihidróxidos de Fe y Mn. Para el Pb y el Hg no existe un efecto significativo en la biodisponibilidad tras la adición de cal con respecto al control ($p > 0,05$), a pesar de la tendencia de la cal a aumentar el pH y, por ende, disminuir la movilidad de los metales pesados. En este caso, se sugiere un tiempo de estabilización mayor para acentuar el efecto de esta enmienda en la disponibilidad de dichos metales (Seshadri et al., 2015).

Con el vermicompost se observan reducciones significativas de los metales evaluados respecto al control ($p < 0,05$), especialmente en el Pb. Es bien conocido que este metal tiene una alta afinidad por la MO, dada la gran CIC suministrada por la alta carga negativa de las partículas orgánicas y la presencia de diversos ligandos reactivos portadores de O, N y S (Lee et al., 2016). Sin embargo, en muchos casos se forman complejos órgano-metálicos que facilitan la solubilidad del metal, ya que pueden ser degradados por los microorganismos y favorecer así la movilidad de los metales.

Por último, solo se observa una ligera disminución en la biodisponibilidad al aumentar el nivel de dosis de la enmienda para el Cd y el Pb con biochar y para el As con cal; sin embargo, estas diferencias no son significativas ($p > 0,05$).

Conclusiones

En este estudio, los suelos iniciales presentaron altos contenidos de metales pesados por su exposición a la minería artesanal de oro. El Cd, el Pb y el As son los metales con mayor movilidad, incluso tras la adición de enmiendas orgánicas como el biochar y el vermicompost; el Cd es el de mayor fracción biodisponible con respecto a la concentración total.

El metal con mayor porcentaje de biodisponibilidad es el Cd (>80 %) para el suelo control, seguido por el Pb, el As y el Hg, con porcentajes menores de 2,1 %. El uso de enmiendas, especialmente de biochar y vermicompost, muestra un efecto positivo sobre la inmovilización de los metales en estos suelos, lo que indica una baja probabilidad de que el contaminante se movilice en los compartimentos ambientales e interactúe con los organismos mostrando toxicidad en estos.

El uso de la cal solo demostró efectos positivos en la inmovilización de As y Cd. La enmienda que evidenció mayor reducción de la biodisponibilidad fue el biochar para Pb, Cd y Hg, con disminuciones entre 50-84 % de la biodisponibilidad de estos metales en los suelos estudiados.

Agradecimientos

A M. Sc. Iván David Urango Cárdenas, M. Sc. Juan Gabriel Sánchez Castellón y M. Sc. Siday María Marrugo Madrid, integrantes del Grupo de Investigación en Aguas, Química Aplicada y Ambiental (GAQAA) de la Universidad de Córdoba.

Descargos de responsabilidad

Todos los autores realizaron aportes significativos al documento, están de acuerdo con su publicación y manifiestan que no existen conflictos de interés en este estudio.

Referencias

- Agencia Nacional de Minería. (2017). *Departamento de Bolívar. Caracterización de la actividad minera departamental*. <https://bit.ly/3oOXahl>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A., Lim, J., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S., & Ok, Y. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Angelova, V., Ivanova, R., Pevicharova, G., & Ivanov, K. (2010). Effect of organic amendments on heavy metals uptake by potato plants. En *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1-6 August 2010* (pp. 84-87). <https://www.iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/pdf/0660.pdf>
- Anjanappa, M., Venkatesha, J., & Kumara, S. (2012). Growth, yield and quality attributes of cucumber (Cv. Hassan local) as influenced by integrated nutrient management grown under protected condition. *Vegetable Science*, 39(1), 47-50.
- Argumedo, M., Vidal, J., & Marrugo, J. (2013). Mercurio total en animales domésticos en Mina Santa Cruz, sur de Bolívar – Colombia. *Revista Colombiana de Ciencia Animal*, 5(2), 366-379. <https://doi.org/10.24188/recia.v5.n2.2013.449>
- Cao, H., Chen, J., Zhang, J., Zhang, H., Qiao, L., & Men, Y. (2010). Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China. *Journal of Environmental Sciences*, 22(11), 1792-1799. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60321-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60321-1)
- Derakhshan, N., Jung, M., & Kim, K. (2018). Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 927-953. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9964-z>
- Duarte, V., Carrillo-González, R., Lozano, M., & Carrasco, V. (2019). Fractionation of heavy metals in mine tailings amended with composted manure. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(2), 148-161. <https://doi.org/10.1080/15320383.2018.1553931>
- Dunham-Cheatham, S., Mishra, B., Myneni, S., & Fein, J. (2015). The effect of natural organic matter on the adsorption of mercury to bacterial cells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 150, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.11.018>
- Guzmán, M., & Barreto, L. (2011). Efecto de la materia orgánica del suelo en la retención de contaminantes. *Revista Épsilon*, 16, 31-45.

- Instituto Colombiano Agropecuario. (s. f.). *Sisfito – Sistema de Información Epidemiológica y Vigilancia Fitosanitaria*. <https://sisfito.ica.gov.co/index.php>
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi. (2007). *Métodos analíticos del laboratorio de suelos* (4th ed.).
- Kushwaha, M., Verma, S., & Chatterjee, S. (2016). Profenofos, an acetylcholinesterase-inhibiting organophosphorus pesticide: a short review of its usage, toxicity, and biodegradation. *Journal of Environmental Quality*, 45(5), 1478-1489. <https://doi.org/10.2134/jeq2016.03.0100>
- Lee, S-W., Lowry, G., & Hsu-Kim, H. (2016). Biogeochemical transformations of mercury in solid waste landfills and pathways for release. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(2), 176-189. <https://doi.org/10.1039/C5EM00561B>
- Lehoux, A. P., Lockwood, C. L., Mayes, W. M., Stewart, D. I., Mortimer, R. J., Gruiz, K., & Burke, I. T. (2013). Gypsum addition to soils contaminated by red mud: implications for aluminium, arsenic, molybdenum and vanadium solubility. *Environmental Geochemistry and Health*, 35, 643-656. <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9547-6>
- Lemtiri, A., Liénarda, A., Alabi, T., Brostauxc, Y., Cluzeaud, D., Francisb, F., & Colinet, G. (2015). Earthworms *Eisenia fetida* affect the uptake of heavy metals by plants *Vicia faba* and *Zea mays* in metal-contaminated soils. *Applied Soil Ecology*, 104, 67-78. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2015.11.021>
- Madejón, P., Domínguez, M. T., Madejón, E., Cabrera, F., Marañón, T., & Murillo, J. M. (2018). Soil-plant relationships and contamination by trace elements: a review of twenty years of experimentation and monitoring after the Aznalcóllar (SW Spain) mine accident. *Science of The Total Environment*, 625, 50-63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.277>
- Mahar, A., Wang, P., Li, R., & Zhang, Z. (2015). Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review. *Pedosphere*, 25(4), 555-568. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)30036-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)30036-9)
- Martínez, Z., & González, M. (2017). Contaminación de suelos agrícolas por metales pesados, zona minera El Alacrán, Colombia. *Temas Agrarios*, 22(2), 21-31. <https://doi.org/10.21897/rta.v22i2.941>
- Marrugo, J. L., Benítez, L., Olivero, J., Lans, E., & Vázquez, F. (2010). Distribución espacial y estacional del mercurio en el pantano de Ayapel, región de Mojana, Colombia. *Revista Internacional de Investigación en Salud Ambiental*, 20(6), 451-459.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (4th ed.). Prentice Hall.
- Obaji, A., & Romero, K. (2017). Evaluación de materiales como potenciales retenedores de metales pesados en suelos contaminados. En Sistema de Universidades Estatales del Caribe Colombiano, *Memorias III Seminario Internacional de Ciencias Ambientales SUE-Caribe* (pp. 209-211). http://mca.edu.co/wp-content/uploads/2019/09/m2017_55.pdf
- Orozco-Rodríguez, R., & Muñoz-Hernández, R. (2012). Efecto de abonos orgánicos en las propiedades químicas del suelo y el rendimiento de la mora (*Rubus adenotrichus*) en dos zonas agroecológicas de Costa Rica. *Revista Tecnología en Marcha*, 25(1), 16-31. <https://doi.org/10.18845/tm.v25i1.173>
- Pérez-Vargas, H. M., Vidal-Durango, J. V., & Marrugo-Negrete, J. L. (2014). Evaluación de la capacidad acumuladora de mercurio del ají (*Capsicum annum*). *Revista de Salud Pública*, 16(6), 897-909. <http://dx.doi.org/10.15446/rsap.v16n6.31466>
- Prieto, J., González, C., Román, A., & Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44. <https://www.revista.cba.uady.mx/ojs/index.php/TSA/article/view/25/4>
- Pueyo, M., López-Sánchez, J. F., & Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*, 504(2), 217-226. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.047>

- Roqueme, J., Pinedo, J., Marrugo, J. L., & Aparicio, A. (2014). Metales pesados en suelos agrícolas del valle medio y bajo del río Sinú, departamento de Córdoba. En Sistema de Universidades Estatales del Caribe Colombiano, *Memorias del II Seminario de Ciencias Ambientales Sue-Caribe & VII Seminario Internacional de Gestión Ambiental* (pp. 106-112). http://mca.edu.co/wp-content/uploads/2019/09/m2014_16.pdf
- Rosas-Patiño, G., Puentes-Páramo, Y., & Menjivar-Flores, J. (2017). Relación entre el pH y la disponibilidad de nutrientes para cacao en un entisol de la amazonia colombiana. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 18(3), 529-541. https://doi.org/10.21930/rcta.vol18_num3_art:742
- Sagardoy, R. (2011). *Estudio de la homeostasis de Zn y Cd en plantas superiores* [Tesis doctoral, Consejo Superior de Investigaciones Científicas]. Digital CSIC. <http://hdl.handle.net/10261/39072>
- Seshadri, N., Bolan, N., & Naidu, R. (2015). Rhizosphere-induced heavy metal(loid) transformation in relation to bioavailability and remediation. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 15(2), 524-548. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162015005000043>
- Smeti, E. M., & Gólfínopoulos, S. K. (2015). Characterization of the quality of a surface water resource by multivariate statistical analysis. *Analytical Letters*, 49(7), 1032-1039. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1045585>
- Smith, B., Greenberg, B., & Stephenson, G. (2012). Bioavailability of copper and zinc in mining soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 62, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s00244-011-9682-y>
- Unidad de Planeación Minero Energética. (2014). Indicadores de la minería en Colombia. Versión preliminar. <https://bit.ly/3gx5MWA>
- United States Environmental Protection Agency. (1997). *Mercury study report to Congress. Volume III: Fate and transport of mercury in the environment*. Office of Air Quality Planning & Standards; Office of Research and Development. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/volume3.pdf>
- Vázquez, F., Pérez, B., & Río, S. (2016). Assessment of metal bioavailability in the vineyard soil-grapevine system using different extraction methods. *Food Chemistry*, 208, 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.005>
- Yacomelo, M. (2014). *Riesgo toxicológico en personas expuestas, a suelos y vegetales, con posibles concentraciones de metales pesados, en el sur del Atlántico, Colombia* [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]. Repositorio Institucional UN. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/21826>