

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN SUELOS DEL MUNICIPIO DE SAN SALVADOR, HIDALGO.

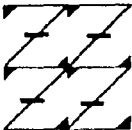
T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

B I Ó L O G O
P R E S E N T A:

GUADALUPE PÉREZ PÉREZ

DIRECTOR DE TESIS: BIÓL. RAMIRO RÍOS GÓMEZ

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HUMANO ESTE
DE NUESTRA REFLEXIÓN

MÉXICO, D.F.

JULIO, 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MI OMNIPRESENTE PADRE..... EFRÉN PÉREZ QUIRÓZ.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dedico el presente trabajo con mucho cariño a mi madre Leonila Pérez Roano asimismo a mis hermanos: Alejandro, Gilberto, Rosalía, Norma, Ocotlán, Efrén , Jesús y Julia, que han sido mis compañeros de alegrías, intensas tristezas, esfuerzos, sacrificios, triunfosetc. pero sobre todo por enseñar a ser grandes luchadores en la vida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar un profundo agradecimiento a la facultad de estudios superiores "Zaragoza", por ser la institución educativa que me formó y por las facilidades proporcionadas para la realización de este trabajo.

Con un especial agradecimiento al Biól. Ramiro Ríos Gómez por mostrar suficiente paciencia, apoyo y comprensión para el término del presente. De la misma manera al Quím. Francisco Silva Flores quién realizó valiosas aportaciones en la parte química que incluye éste trabajo.

Al M. en C. Alejandro Córdova Cárdenas, por su colaboración en el análisis estadístico, asimismo expreso mi agradecimiento a las Biólogas Ma. De los Angeles Galván Villanueva y Aída Cruz Zapata por la asesoría en las lecturas por absorción atómica.

Al jurado dictaminador por sus acertadas aportaciones, integrado por:

Biól. Ramiro Ríos Gómez.

Biól. Ma. De los Angeles Galván Villanueva.

M. en C. Gerardo Cruz Flores.

Biól. Aída zapata Cruz.

Biól. Maricela Arteaga Mejía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

Pag.

I.	RESUMEN	1
II.	INTRODUCCIÓN	2
III.	MARCO TEÓRICO	3
	3.1 Aguas residuales	3
	3.2 Extracción secuencial	8
	3.3 Propiedades físicas de los suelos	9
	3.3.1 Textura	9
	3.3.2 pH	10
	3.3.3 Materia orgánica	11
	3.4 Arcillas	12
	3.5 Formación de iones complejos	14
	3.6 El ion intercambiable en la capa de silicatos	16
	3.7 Quimioadsorción en las superficies del mineral	18
	3.8 Nucleación , precipitación y soluciones sólidas	25
	3.9 Procesos redox que afectan la solubilidad de los metales	27
	3.9.1 Oxidación de metales por óxidos de metal	27
	3.9.2 Disolución de metales por moléculas orgánicas	29
	3.9.3 Reacción con la materia orgánica	30
	3.10 Movilidad	31
	3.11 Formas químicas	33
IV	JUSTIFICACIÓN	35
V	OBJETIVOS	36
VI	HIPÓTESIS	37
VII	MATERIALES Y MÉTODOS	38
	7.1 Descripción de la zona de estudio	39
	7.2 Selección de los sitios de estudio	40
	7.3 Descripción de perfiles y toma de muestra	40
	7.4 Pretratamiento de las muestras	41
	7.5 Análisis de laboratorio	41
	7.6 Análisis estadístico	42
VIII	RESULTADOS	43
	8.1 Descripción morfológica del suelo	43
IX	DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	66
	9.1 Características edáficas	66
	9.2 Metales pesados	67
	9.3 Análisis de correlación	78
X	CONCLUSIONES	81
XI	BIBLIOGRAFÍA	83

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I. RESUMEN

En éste estudio se analizaron las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en forma total, y los obtenidos mediante una extracción química secuencial para obtener las siguientes fracciones: intercambiable, ligado a materia orgánica, asociada a carbonatos, ligada a óxidos de Fe y Mn y la fracción residual. La determinación de los cinco metales pesados se hizo en cuatro perfiles de suelo irrigado con aguas residuales correspondiente a cada una de las localidades: San Salvador, Bahía de Cortés, El Bondho y Demacú, todos ellos del municipio de San Salvador en el Estado de Hidalgo.

Las más altas concentraciones de metales en sus distintas formas químicas, se obtuvieron generalmente en la superficie del suelo. El orden creciente en que se presentaron las concentraciones de metales totales fué: El Bondho \approx San Salvador > Bahía de Cortés > Demacú.

Se encontró una alta relación entre la concentración del Cu, Zn y Cr con el contenido de materia orgánica.

La concentraciones de metales pesados totales en orden creciente fueron Zn>Cd>Pb>Cr>Cu

De los cinco metales estudiados únicamente el Cr y Zn se encontraron ligados al óxido de Fe y Mn. Además, estos metales están ligados a carbonatos debido al material parental calizo que propicia su adsorción.

Se encontró que el cadmio supera (hasta siete veces más) las concentraciones consideradas como normales según Alloway (1990). Por su parte el Pb, Cr y Zn están dentro del intervalo de concentración crítica reportado en la literatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II. INTRODUCCION

México es una República Federal compuesta por 31 estados y un Distrito Federal. La República Mexicana, tiene una superficie de aproximadamente 2×10^6 Km² y una precipitación pluvial anual de 777 mm, lo cual es equivalente a 1522×10^9 m³/año de agua. Este volumen de agua debería ser suficiente para todas las necesidades de la población, pero la mala distribución geográfica y temporal de éste recurso hace que resulte escaso para zonas clasificadas como áridas y semiáridas que representan el 75 % del país. (SEMARNAP, 1996).

El aprovechamiento de las aguas residuales en México se ha dado, cuando no existe posibilidad de otra fuente que suministre éste recurso en la región. Una de las mejores alternativas tanto práctica como económica ha sido su aprovechamiento en la agricultura. Las aguas residuales generadas por la Ciudad de México, son utilizadas en los terrenos agrícolas del Valle del Mezquital en Hidalgo, en los distritos de riego 03 de Tula y 100 de Alfajayucan, hoy distrito de desarrollo rural 063.

Por su extensión superficial irrigada (70 000 Ha) y antigüedad (90 años) constituye el esquema de riego más grande en su género de México y posiblemente del mundo. Los suelos calcáreos de la región semidesértica del Valle del Mezquital se han transformado en tierras fértiles, gracias a las aguas residuales y su gran contenido de materia orgánica. Los principales cultivos son el maíz, alfalfa y en menor proporción avena, cebada, Frijol, trigo, calabaza, chile, tomate, betabel y jitomate, hay una pequeña pero importante producción de cultivos restringidos en una sección menor del Valle del Mezquital (distrito de riego número 100), que incluye lechuga, col, cilantro, rábano, zanahoria, espinacas y perejil. Ésta restricción de cultivos es parte de la regulación para el rehúso de aguas residuales para la protección de la salud (Romero 1994).

Desde la década de los cincuenta se empezó a realizar el análisis sistemático de las aguas residuales del gran canal de desagüe, por la necesidad de evaluar su potencial contaminante. Posteriormente en la década de los años ochenta un grupo numeroso de investigadores de diversas disciplinas (químicos, biólogos, ingenieros, agrónomos, etc.) han estado realizando estudios más precisos y permanentes sobre la contaminación y su relación con su movilidad en el suelo, sus resultados han sido muy ilustrativos respecto a los factores de riesgo ambiental, aunque varían ampliamente en los sitios de muestreo, tiempo y métodos analíticos empleados.

Los estudios realizados reconocen la presencia de algunos metales pesados en los suelos regados con aguas residuales en proporción varias veces mayor a la determinada en tierras regadas con aguas subterráneas o de lluvias (temporal). Además, éstos contaminantes tienden a acumularse con el tiempo, aumento que es significativo para cobalto, cadmio, cromo y plomo, ligeramente negativo para el cobre y en el caso del zinc los resultados son contradictorios. No se observan variaciones en las concentraciones de Fe y Ni (Romero 1994).

III. MARCO TEORICO

3.1 AGUAS RESIDUALES

En las últimas décadas, la actividad humana continuamente ha incrementado los niveles de metales pesados circulantes en el ambiente, la sedimentación de material es uno de los flujos más importantes en el sistema acuático (Ramos *et al.*, 1994). Los distritos de riego 03 y 100 de Alfajayucan, ambos del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo, utilizan aguas residuales crudas (mezcla de residuos domésticos e industriales) del área Metropolitana de la Ciudad de México para el riego de sus cultivos (foto 1).

Foto 1. Aguas residuales crudas canalizadas para el riego, provenientes de la Ciudad de México. Demacú, Municipio San Salvador Edo. de Hidalgo.



Las aguas residuales según Maskew *et al.*, 1995 pueden originarse por:

- Desechos humanos y animales: mezcla de heces (fecales y líquidos corporales orina), liberadas por los organismos y que llegan a formar parte de las aguas residuales mediante los sistemas hidráulicos y alcantarillas al ser incorporadas en el suelo o en las calles. Estos desechos son los más importantes en lo referente a salud pública porque pueden contener organismos patógenos perjudiciales al hombre.
- Aguas domésticas: Proceden del lavado de ropa, baño, desperdicios de cocina, limpieza y preparación de alimentos y lavado de loza. Estos desechos en su mayoría contienen jabones y detergentes sintéticos. Los desechos de cocina tienen partículas de alimentos con grasas que son la parte más importante de los desechos caseros.
- Aguas de lavado de las calles y corrientes pluviales: Las lluvias depositan cantidades variables de agua en la tierra y gran parte de ella lava la superficie, al escurrir arrastrando microorganismos, polvo, arena, hojas y otras basuras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- **Desechos Industriales:** Los productos de desecho de los procesos industriales son parte importante de las aguas residuales de una población y deben tomarse las precauciones necesarias para su eliminación. Éstos desechos varían mucho por su giro industrial con elevadas concentraciones de contaminantes químicos, físicos y biológicos.

De acuerdo con Romero (1994), de éstas fuentes se obtienen aguas residuales contaminadas con organismos patógenos y sustancias químicas tóxicas, que constituyen un riesgo para la salud de los agricultores y consumidores de los productos irrigados con ellas.

Foto 2. Las aguas residuales crudas utilizadas para riego no reciben ningún tratamiento, por lo que no se sabe el grado de contaminación por organismos patógenos, constituyendo un riesgo para la salud de los agricultores y consumidores de los productos. El Bondho, Mpio. San Salvador Edo. de Hidalgo.



Sin embargo, el agua residual cruda parcialmente tratada o mezclada con agua de lluvia es altamente valorada por los agricultores debido a que se mejora la calidad del suelo por su carga de nutrientes, lo que permite aumentar la productividad (SARH, 1994).

Paralelo al beneficio que pueda causar el empleo de éstas aguas al regar el suelo (foto 3), están los perjuicios ocasionados al mismo, ya que junto con las sustancias benéficas, existen otro tipo de sustancias que pueden contaminarlo y resultar perjudiciales para las plantas, los animales (foto 4) y el hombre (Guajardo, 1973). En el cuadro no. 1 se muestra algunos elementos tóxicos presentes en las aguas residuales procedentes del drenaje y alcantarillado urbano o municipal, provenientes de la industria o de los servicios y que son utilizadas en el riego agrícola. Este mismo cuadro muestra los límites máximos permisibles de concentración producto del estudio tóxico, así como de acuerdo con las experiencias nacionales y la bibliografía internacional.

TESIS CON
CALIA DE ORIGEN

Foto 3, El riesgo al que se expone el hombre al usar aguas residuales contaminadas por sustancias tóxicas que pasarán a la planta hasta llegar a él.



Foto 4. Una manera de transporte de los contaminantes contenidos en el agua residual mediante la cadena alimenticia. (suelo-planta-herbívoro-hombre).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro 1. Contenidos de elementos tóxicos en aguas residuales y sus límites permisibles para uso en riego (Diario Oficial de la Federación, 20 y 24 de Septiembre de 1991).

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN PROMEDIO DIARIO (ppm)	LÍMITE MÁXIMO (ppm)
Aluminio	10-20	0.20
Antimonio	5-10	0.10
Arsénico	2-4	0.10
Boro	2-4	0.75
Cadmio	0.5-1.0	0.10
Cianuro	1-2	0.02
Cobalto	0.5-1.0	0.02
Cobre	5-10	0.20
Cromo	0.5-1.0	0.01
Hierro	5-10	5.0
Fluoruros	3-6	1.0
Manganeso	1-2	0.02
Mercurio	0.1-0.2	0.01
Molibdeno	0.1-0.2	0.01
Níquel	4-8	0.05
Plata	1-2	0.02
Plomo	1-2	0.05
Selenio	1-2	0.02
Zinc	6-12	2.0

Entre los elementos potencialmente tóxicos se encuentran algunos metales pesados como Pb, Cd, Cr, Ni, Zn etc., los cuales tienen un carácter acumulativo, o sea, sus efectos por sí mismos son casi imperceptibles cuando su concentración en el organismo es baja, pero la suma de estos efectos pequeños cobran su importancia cuando el daño alcanza niveles elevados y puede ser irreversible (Cajuste *et al.*, 1991).

Es importante destacar que la presencia de altas concentraciones de Cd, Cu, Pb, Ni, Zn y Cr en aguas residuales se debe a que estos elementos son utilizados ampliamente en los procesos industriales para producir bienes para satisfacción del ser humano, como:

- El Zn, es usado como catalizador en la fabricación de aceites lubricantes, también se emplea en las pilas eléctricas como ánodo, además de formar parte de aleaciones como el latón.
- El Cr, es utilizado en la fabricación de accesorios de motor, en el cromado de partes adornantes y protectoras de automóviles.
- Por su parte el Cu, forma aleaciones del chasis del automóvil, monedas, objetos ornamentales, conductor eléctrico, construcción de calderas, alambiques, concentradores, techados, aleaciones para obtener latón y bronce, presente en los plaguicidas e insecticidas presentándose como sulfato de cobre.

- El Pb, se encuentra en la industria metalúrgica, fundición, pinturas, tuberías, aleaciones y en la gasolina entre otros usos.
- El Cd, se emplea principalmente en la preparación de aleaciones de bajo punto de fusión, para extintores automáticos de incendios y fusibles, además de ser utilizado para recubrir el hierro a fin de protegerlo de la oxidación (Babor y Aznarez 1977).

Una vez que los metales se encuentran en el suelo, resulta necesario obtener información acerca del origen, modo de existencia, disponibilidad biológica, movilización y transporte de los mismos. Muchos estudios se han encaminado para conocer la cantidad total de metales traza, sin embargo, esto no es suficiente para valorar el impacto ambiental de suelos contaminados, se requiere de conocer las diferentes formas químicas en que está presente: su disponibilidad, la concentración real de la fracción residual y para evaluar su toxicidad. El conocimiento de la concentración de metales traza puede jugar un rol clave en la detección de fuentes, grado de contaminación y mecanismos de distribución (Ramos, *et al.*, 1994).

El análisis total puede dar información concerniente al posible enriquecimiento del suelo con los metales pesados, pero generalmente y para muchos elementos, no hay suficientes criterios para la estimación de sus efectos biológicos. Lo anterior porque esta es la forma química de un metal en el suelo y los sedimentos que determina la capacidad de movilización y comportamiento en el ambiente.

Los metales traza pueden ser distribuidos entre muchos componentes del suelo o sedimentos y pueden ser asociados con ellos en diferentes formas. La naturaleza de esta asociación ha sido frecuentemente referida como especiación, esto es, las especies o formas químicas que determinan la movilidad y biodisponibilidad de los metales del suelo a otros sistemas ambientales (tales como agua, plantas, aire, animales, etc.) cuando las condiciones físicas y químicas son favorables (Ramos *et al.*, 1994).

Los metales pesados en la fase sólida del suelo se presentan en diversas formas químicas, tales como: intercambiables, retenidas por la materia orgánica, ocluidas en los óxidos de hierro y manganeso, carbonatos, fosfato, sulfuro etc. y sustituyendo Si y Al en la estructura interna de minerales primarios, secundarios y los de la solución del suelo (Emmerich *et al.*, 1982; Graña *et al.*, 1991).

Existen procedimientos para extraer diferentes fracciones de la fase sólida de los suelos que pueden formar asociaciones con los metales que difieren en fuerza y por lo tanto en disponibilidad para las plantas, susceptibilidad para lixiviación y extractabilidad (Viets, 1962, citado por Miller *et al.*, 1983). Uno de éstos procedimientos es el llamado Extracción secuencial.

3.2 EXTRACCIÓN SECUENCIAL

El uso de técnicas de extracción secuencial para separar los metales en formas diferentes puede ser de utilidad para el entendimiento de los procesos de movilidad de los metales en el perfil del suelo (Li y Shuman, 1996a).

Dowdy *et al.*, (1991a) indicaron que algunos métodos de extracción de metales no los recuperan totalmente del interior de los minerales del suelo o de los sitios de adsorción.

Una aproximación experimental comúnmente usada para estudiar la movilidad y disponibilidad del metal en los suelos es usar procedimientos de extracción secuencial selectiva (Ramos *et al.*, 1994).

Los esquemas selectivos de extracción secuencial de varios suelos y sedimentos han sido descritos en la literatura (Grupta y Chen, 1975; Stover *et al.*, 1976; Tessier *et al.*, 1979; Welté *et al.*, 1983). Esos métodos no proporcionan una caracterización directa de especiación del metal, pero sí una indicación de reactivación química. Generalmente, esos esquemas usan una secuencia de reagentes de reactivación en aumento en los procesos de disolución. El metal extraído entonces se puede asociar con agentes químico específico que se basan en la extracción con el desarrollo del método (Ramos *et al.*, 1994). Estos reagentes son conocidos porque proporcionan un promedio de la estimación de la concentración real del metal disponible potencialmente (Martín *et al.*, 1987).

Los problemas metodológicos encontrados por varios autores (Shuman, 1985; Kheboian y Bauer, 1987) para obtener fracciones diferentes fueron los relacionados a las siguientes tres causas:

1. La selectividad limitada de extractantes
2. La redistribución de elementos traza entre fracciones durante la extracción de reagentes con una fase fisicoquímica particular, y
3. Sobresaturación de sistemas químicos cuando el contenido de metal es alto.

Rauret *et al.* (1989) proponen realizar extracciones sucesivas en cada uno de los pasos propuestos por Tessier *et al.* (1979), otros investigadores utilizan este esquema de extracción secuencial y coinciden en señalar que el procedimiento controla los parámetros involucrados en la solubilización del metal extraído por el buffer acetato de sodio-ácido acético (pH=5), clorhidrato de hidroxilamina y peróxido de hidrógeno (Ramos, *et al.*, 1994).

En su búsqueda por superar algunos problemas como los antes señalados, Riise *et al.*, (1994) en un estudio de la distribución de ¹⁰⁹Cd entre diferentes fracciones de suelo estudiadas, empleó una técnica de extracción secuencial bajo el esquema de fraccionamiento modificado según Tessier *et al.*, (1979), para ello utilizó los siguientes cuatro diferentes reagentes para hacer su extracción:

- Fracción intercambiable: NH₄OAc 1M (pH 7).
- Fracción reducible: NH₂OH-HCl 0.04 M.
- Fracción oxidable: H₂O₂ al 30 % (pH= 2).
- Fracción ácida digerible: HNO₃ 7M.

Ramos *et al.*, (1994) en un estudio de fraccionamiento secuencial de metales pesados en el parque nacional Doñana utilizaron el esquema de extracción química secuencial propuesto por Rauret *et al.*, (1989). El empleo de esta metodología puede evitar los problemas asociados con la redistribución de los elementos traza y sobrecargado del sistema químico.

Los diversos esquemas de extracción secuencial, pueden variar considerablemente dependiendo de las características físicas, químicas y microbiológicas del suelo, naturaleza y concentración de elementos, etc. A continuación se analizan las propiedades físicas y químicas de los suelos relacionadas con la fijación, movilidad y acumulación de los metales pesados.

3.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SUELOS

3.3.1 Textura

Los niveles totales y distribución de Cu, Pb, Cd y Zn en los suelos depende del tipo de suelo y propiedades como pH, textura materia orgánica y densidad entre otras (Ramos *et al.*, 1994).

La estructura conformacional es dinámica y es afectada por el pH, fuerza iónica y otros factores como la textura que retiene los metales pesados, ésta se refiere al tamaño relativo de las partículas del suelo así como la proporción relativa de arena, limo y arcilla que presenta un suelo (Foth, 1980).

Así la fracción arcillosa en la mayoría de los suelos está compuesta de minerales que difieren grandemente en composición y propiedades en comparación con la arena y el limo. Como una gran parte del agua en el suelo está retenida en forma de película sobre la superficie de las partículas de arcilla, la cantidad de arcilla en el suelo tiene una gran influencia sobre su capacidad total de retención de agua. Además ciertos nutrientes disponibles están retenidos en la superficie de las partículas de arcilla. Por lo tanto la arcilla actúa como un almacén de reservas para el agua, nutrientes y contaminantes en los suelos.

En la retención de metales pesados, la arcilla juega un papel crucial, pues es ésta, la partícula mineral más activa y de la que directamente depende dicha retención. Debido a su importancia es necesario establecer las propiedades tanto físicas como químicas que las arcillas comunican a los suelos.

Stevenson y Ardakani 1972, encontraron que el Cd es retenido en grandes cantidades cuando la textura es fina y el suelo tiene alta capacidad de intercambio catiónico, un fenómeno opuesto se presenta cuando la textura es arenosa y la capacidad de intercambio catiónico es baja. Por su parte la arena favorece el intercambio gaseoso, drenaje y con ello las reacciones de oxidación de los metales. Sin embargo si un suelo presenta un tamaño de partícula más grande como la arena (y a su vez un porcentaje más bajo de arcillas) presentará una menor capacidad para la adsorción de metales, además de propiciar permeabilidad y porosidad de los suelos resultando en lixiviación de contaminantes de la superficie a los horizontes más profundos (Ramos *et al.*, 1994)

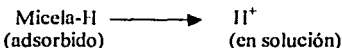
Li y Shuman (1996b) establecieron que suelos del sureste de EE.UU. presentan textura granular, CIC, pH y materia orgánica bajos, lo cual hace que los metales y otros iones estén sujetos a movimientos descendentes en los perfiles, lentamente por difusión o mucho más rápidos debido al flujo preferencial en los canales de las raíces y huecos producidos por la fauna del suelo.

Un potencial redox bajo (condiciones anaerobias) conduce a formas reducidas de los metales pesados, es decir ligados a materia orgánica, azufre como sulfuros del metal. El bajo potencial redox puede deberse a textura arcillosa, mala estructura, alta humedad por drenaje deficiente o una acción conjunta de éstos factores.

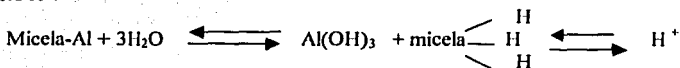
3.3.2 pH

El pH es uno de los factores más importantes para deducir las condiciones químicas que presenta el suelo, las especies químicas (H^+ y OH^-) se presentan en él, debido a que los cationes intercambiables son adsorbidos con energía suficiente para retardar su lavado del suelo, pero una cantidad significativa se disocia de la superficie del intercambio catiónico, pasando a la fase de solución para ser utilizados por las plantas. En la disociación, las bases intercambiables causan hidrólisis y se producen iones OH^- .

El H intercambiable se disocia y contribuye con iones H^+ a la disolución de la siguiente manera:



El H intercambiable es la fuente principal de iones H^+ hasta que el pH del suelo es menor de 6 cuando el aluminio en la lámina octaédrica de las arcillas llega a ser inestable y se adsorbe como aluminio intercambiable, así el aluminio intercambiable es una fuente de iones H^+ .



El efecto de la hidrólisis ocasionada por el aluminio intercambiable es en la concentración de iones H^+ en la solución del suelo, resultante de la disociación del H^+ intercambiable (micela) que se produce. Para todos los propósitos prácticos, el H^+ y Al intercambiables son fuentes de H^+ (Foth, 1980).

Es importante considerar el pH, ya que la variación de este está relacionado con la concentración de los metales pesados, así como su disminución de pH genera la solubilización de metales causando el transporte de los mismos (Ramos *et al.*, 1994).

Riise *et al.* (1993) establecieron que, valores bajos de pH pueden contribuir a la disolución de Cd en los suelos, asumiendo que las formas intercambiables de Cd aumentaron cuando los valores de pH se redujeron de 7.0 a 4.5.

Muchos metales con niveles de concentración alta en el suelo forman precipitados con óxidos, hidróxidos y carbonatos especialmente a pH de suelo alto (Jenne, 1968).

Por su parte Ramos *et al.* (1994) en un estudio realizado en el Parque Nacional Doñana en el que realizaron un fraccionamiento secuencial de metales pesados, establecen que la disminución del pH en el agua proveniente del río, provocó la solubilización de los metales pesados Cd, Pb, Cu y Zn del banco de sedimentos, aumentando la movilidad de éstos.

El pH también está relacionado con la distribución de los metales pesados a lo largo del perfil, se ha demostrado que los metales tales como Zn y Cu están fuertemente unidos formando complejos con ácidos húmicos en niveles de pH de 4.5 a 5 (Waller y Pickering 1992).

3.3.3 Materia orgánica

Los dos componentes inanimados más importantes del suelo en relación con la persistencia de sustancias tóxicas son el humus y la arcilla. La materia orgánica del suelo consiste principalmente de compuestos húmicos con alta capacidad de intercambio de cationes debido a la presencia de grupos funcionales como amino, carboxilo, fenol, carbonilo y metoxilo entre otros, que actúan como centros para que se formen enlaces de hidrógeno con los metales (Snoeyink y Jenkins, 1980).

La materia orgánica humificada está a menudo asociada con los coloides del suelo, en general su presencia hace posible la adsorción de sustancias tóxicas, donde el grado de adsorción depende del pH del medio, el contenido de humedad, contenido de iones minerales, temperatura y otros factores que influyen en el estado físico y químico de los coloides o de las sustancias tóxicas. Por lo que el agua junto con la materia orgánica, puede formar ácidos orgánicos en la parte superior del suelo y solubilizar metales (Li y Shuman, 1996b).

La materia orgánica mejora en el suelo la estructura, retención de humedad, drenaje, aireación, estabilidad de agregados, permeabilidad, poder buffer, capacidad de intercambio de cationes y aniones y en general eleva la fertilidad (Bohn *et al.*, 1985). Además propicia la formación de complejos con los metales así como su retención (Mahler *et al.*, 1985; Camobreo *et al.*, 1996) estableciéndose que a mayor cantidad de materia orgánica mayor será la capacidad de retención de metales (Li y Shuman, 1996a).

Adriano (1989), sostiene que la acumulación de Cd en la superficie de los suelos se puede atribuir a la presencia de materia orgánica. El autor señala que mucho del Cd está asociado al humus en los horizontes superiores ricos en materia orgánica. Por su parte Andersson (1977) observó altas acumulaciones de Cd en la parte superior de los perfiles, paralelamente a la distribución de humus.

La movilidad de este tipo de contaminantes, está también influenciada por el complejo órgano-metálico que se forma con la materia orgánica conduce a un decremento de la movilidad, lo que éste puede llegar a ser soluble a pH mayor de 7 (McBride, 1994), posteriormente la materia orgánica se descompone y puede dejar en libertad el complejo orgánico-metálico soluble, esto fué demostrado por Lund *et al.* (1976).

Van Erp y Van Lune (1991) en un estudio desarrollado durante 14 años, sobre lodos utilizados para remediar el suelo, encontraron que la concentración de Cd y Zn decrece con el tiempo, sin embargo las concentraciones de Cu y Pb se incrementan. Esto fue atribuido a que el Pb y el Cu están fuertemente unidos a la materia orgánica y por lo tanto no serán afectados por la descomposición de los lodos. En perfiles de suelo sin afectación se observa que el Cd y el Pb están acumulados en la parte superficial del perfil del suelo y su patrón de distribución es similar al contenido de materia orgánica.

La elevada proporción de Cd en las fracciones de materia orgánica demostraron una asociación alta de Cd con sustancias orgánicas, ésta puede resultar en una baja movilidad de Cd en suelos contaminados y juega un rol clave en la retención de Cd en la parte superior del suelo, (Li y Shuman 1996b).

Zimdahl y Skogerboe (1977) demostraron que la acumulación de Pb en el horizonte superficial estuvo asociado con altos contenidos de materia orgánica, parcialmente los resultados de estas reacciones involucraron materia orgánica insoluble, además, encontraron que la mayoría del Pb retenido por el suelo estuvo asociado con esta, fue más importante que la precipitación o adsorción por óxidos hidratados. Los coloides orgánicos y la arcilla son responsables de la retención del Pb, éste en la parte superficial de los suelos fue predominante en fracción de materia orgánica debido a la fuerte asociación con la misma, sin embargo, con la disminución de contenido de materia orgánica y el incremento del contenido de arcilla con la profundidad, el Pb en la fracción residual llega a ser la fracción principal. Sin embargo, desde la distribución de la fracción, se puede inferir que el incremento en el contenido de materia orgánica en la superficie del suelo puede reducir la movilidad de Pb en los suelos contaminados.

3.4 ARCILLAS

Las arcillas son silicatos de aluminio con fórmula general $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es decir, formadas por láminas tetraédricas de óxidos de sílice (SiO_2) y láminas octaédricas de óxidos de aluminio (Al_2O_3) altamente hidratadas, frecuentemente éstas sufren transformaciones como la esmectita en illita (ambas tienen la misma estructura laminar) cuya diferencia sólo radica en que las illitas son expandibles por las fuertes cargas electrostáticas que mantienen unidas a las hojas ligadas (Domínguez y Schifler 1995).

Tres propiedades de las arcillas están asociadas al comportamiento químico de los metales pesados, la estructura laminar, la porosidad interna de las láminas y su carga electrostática permanente.

La estructura laminar de las arcillas permite el almacenamiento de agua en el espacio interlaminar formando agregados difíciles de romper, mientras que, la porosidad interna de las hojuelas de arcilla y su carga electrostática permanentes intervienen en la absorción o retención de cationes metálicos como K^+ , Mg^{2+} , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , etc. Estos iones son liberados bajo condiciones ácidas apropiadas y pueden ser absorbidos por las raíces de las plantas (Domínguez y Schifler, 1995).

Existe una gran variedad de arcillas, de las cuales es necesario conocer su composición química, para comprender su comportamiento.

La unidad estructural de los caolines es $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. A éste grupo pertenecen la siguientes arcillas: nacrita, dickita, anauxita, halloisita y alofanos, donde la diferencia entre ellos radica únicamente en el arreglo laminar.

En el grupo de los caolines se observa que al substituirse el aluminio por el magnesio se contraen ligeramente las dimensiones de la lámina octaédrica, originando una pequeña distorsión en la estructura tetraédrica-octaédrica, misma que permite acomodar el esfuerzo pero ocasiona que la forma externa de los cristales de éste tipo sea fibrosa o corrugada como el asbesto (crisofili) y la antigorita. Las láminas se ensamblan naturalmente unas con otras de modo que entre una hoja y otra hay un enlace muy débil del tipo Van der Waals creando un espacio interlaminar que permite el intercambio de cationes y adsorción de agua, (Domínguez y Schifler 1995).

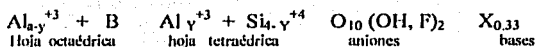
La substitución de un elemento por otro esta determinada esencialmente por la concentración de iones en el medio, la densidad de carga y el radio iónico, de tal suerte que el Al^{3+} puede reemplazar al Si^{4+} de las estructuras cristalinas, el Al^{3+} es reemplazado por el Mg^{2+} preferentemente sin embargo también puede ser substituido por otros cationes divalentes como Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ y Pb^{2+} .

ESMECTITAS

La unidad estructural de las esmeectitas es $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, a éste grupo pertenecen los siguientes minerales:

MINERAL	FÓRMULA
Pirofilita	$Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$
Talco	$Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$
Minnesotaita	$(Fe, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$
Saponita	$Mg_3 (Si_{3.6}, Al_{.33}) O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Saponita férrica	$(Fe^{2+}, Mg)_3 (Si_{3.6}, Al_{.33}) O_{10} (OH)_2 nH_2O$
I Hectorita	$(Mg_{2.6}, Li_{.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Sauconita	$(Mg, Zn)_3 (Si_{3.6}, Al_{.33}) O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Stevensita	$Mg_{3-x} Si_4 O_{10} (OH)_2$
Montmorillonita	$(Al_{1.67}, Mg_{.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Beidellita	$Al_2 (Si_{3.6}, Al_{.33}) O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Nontronita	$Fe^{2+} (Si_{3.6}, Al_{.33}) O_{10} (OH)_2 nH_2O$
Volkonskoita	$(Al, Fe^{3+}, Cr)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 nH_2O$

En éstas arcillas que presentan una estructura eléctricamente neutra, en ocasiones el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa tetraédrica, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa octaédrica, e inclusive el flúor pudiera sustituir al oxígeno de la capa octaédrica. Estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla sean distintas. De éste grupo destaca la montmorillonita cuya fórmula química es:



B= Fe, Mg, Cr, Mn, Li

En las montmorillonitas la hoja tetraédrica está compuesta de silicio y aluminio, la hoja octaédrica tiene aluminio y una variedad de cationes (Fe, Mg, Cr, Mn, Li), por lo tanto se puede lograr una gran variedad de arcillas. Cabe hacer notar que los metales pesados por excelencia son los que forman o pueden formar parte de la estructura del mineral.

En este tipo de arcillas la sustitución de aluminio (en octaédrica) y silicio (en tetraédrica) por un catión de menor carga eléctrica como Mg^{+2} origina una diferencia de carga eléctrica que es responsable de algunas de las propiedades superficiales más importantes de las arcillas entre las que destacan: capacidad de intercambio, adsorción de moléculas polares como el agua y otros compuestos orgánicos como aminas, que al introducirse en el espacio interlaminares causan el hinchamiento de la arcilla.

Las arcillas del tipo de la montmorillonita y esmectita, debido a su estructura química, sus superficies experimentan intercambio catiónico (siendo el pH importante), desorción, adsorción y dispersión de suspensiones.

Por otro lado la Gibsita y Bohemita son menos activas para la quimioadsorción ya que sus superficies están coordinadas al menos por dos iones de Al^{+3} .

Existe la familia de las vermiculitas que se asemeja a la de las montmorillonitas, este tercer grupo tiene la misma estructura laminar pero puede presentar un grado de sustitución mayor en la hoja octaédrica, originando una carga residual mayor que las montmorillonitas, razón por la cual, la atracción entre las láminas es mayor y la estructura no es tan expansible.

Se sabe que en la estructura cristalina de ciertos minerales se encuentran algunos metales pesados, así la Goetita (HFeO_2) tiene presente al hierro, la Malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3 (\text{OH})_2$ presenta al cobre aunque también se encuentra este metal en cuprita (Cu_2O), calcosina (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), azurita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$).

Por su parte el Cinc en los minerales se encuentra como sulfuro, blenda (ZnS), carbonato mithsonita (ZnCO_3), óxido cincita (ZnO), silicato, calamina ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), y como óxido de cinc, manganeso y franklinita ($\text{FeZn, Mn O}(\text{Fe, Mn})_2 \text{O}_3$). Por su parte el cadmio se presenta en el mineral raro greenockita, (CdS), el cromo libre en la naturaleza está como cromita, cromito ferroso, ($\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$), cromato de plomo ó crocoita (PbCrO_4), el color de ciertas gemas como las esmeraldas y el jade, se debe a indicios de cromo (Babor, 1977).

3.5 FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

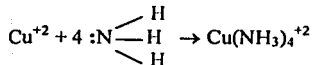
McLaren y Crawford (1973), encontraron que el Cu estaba fuertemente unido a la materia orgánica del suelo. Los coloides orgánicos solubles o insolubles forman complejos con metales por intercambio y reacciones de quimioadsorción.

La caracterización física y química de las sustancias húmicas muestra que son una mezcla de muchas moléculas orgánicas diferentes, que son abundantes y componentes importantes en el medio ambiente natural, su papel para atrapar contaminantes orgánicos e inorgánicos ha sido investigado por muchos años (Thurman, 1985).

El ácido húmico adsorbe metales para formar complejos quelantes, los metales se unen con los grupos funcionales carboxilo, fenol, alcohol, y metoxilo (que son algunos grupos reactivos provenientes de las sustancias húmicas).

Cuando dos o más grupos funcionales enlazan a un ión metálico, resulta la quelación en anillo de cinco o seis miembros, atrapando al metal fuertemente (Snoeyink y Jenkins, 1980).

Un ión complejo es una partícula cargada constituida por más de un átomo, es un agregado cargado, en el cual un átomo metálico está unido por enlaces covalentes coordinados a moléculas neutras, iones negativos o ambos (Masterton y Slowinski 1979).



Al átomo metálico en un ión complejo como el del ejemplo anterior, se le denomina átomo central. Las moléculas como NH₃, H₂O y los aniones como OH⁻, Cl⁻ y otros, cuando están unidos al átomo central por enlaces covalentes coordinados se llaman grupos coordinados o ligandos.

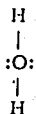
Los ligandos orgánicos de bajo peso molecular de origen húmico y no húmico, pueden formar complejos solubles con metales.

El número de enlaces (2,4,6 los más comunes) formados por el átomo central es conocido como su número de coordinación. Los compuestos que contienen un ión complejo como Cu(NH₃)₄⁺² ó Zn(H₂O)₃(OH)⁺ se denominan compuestos de coordinación. Así los metales pesados pueden formar complejos como: [Cu(NH₃)₄]SO₄, [Zn(H₂O)₃(OH)]Cl y [Cu(NH₃)₄] Cl₂ de acuerdo con la valencia del ion complejo.

Hay correlación entre la densidad de carga de un ion metálico y su capacidad para formar iones complejos. Los cationes de alta carga y pequeño tamaño como los iones +2 y +3 de los metales de transición forman un gran número de iones complejos estables.

Entre los metales de transición que forman más de un catión, es casi siempre el ion de carga más alta el mejor formador de complejo. Ejemplo: Cr⁺³, Fe⁺³, y Co⁺³ son más numerosos y más estables que Cr⁺², Fe⁺² y Co⁺². Esta correlación entre densidad de carga y capacidad para formar complejos implica que las fuerzas electrostáticas entre un ion metálico y los electrones impares de un ligando constituyen un factor importante en la formación de un ion complejo.

Cualquier molécula o anión con un par no compartido de electrones puede donarlos a un ion metálico para formar un enlace covalente coordinado.



Las capacidades relativas de diferentes ligandos para coordinarse con iones metálicos depende de la basicidad del ligando (las moléculas o los iones que tienen fuerte atracción por un protón son los mejores agentes de coordinación), NH_3 , OH^- y CN^- son las tres bases fuertes formando una amplia variedad de iones con metales de transición.

El ion ClO_4^- no muestra tendencia a adquirir un protón en solución acuosa, por tanto es un mal agente de coordinación. Por su parte el NO_3^- y SO_4^{2-} derivados de ácidos fuertes forman pocos complejos estables, mientras que el Cl^- no actúa como base en el agua y por ende forma complejos estables con muchos iones de transición.

A las moléculas y aniones que forman más de un enlace con un ion metálico se les llama agentes de quelación y los complejos formados reciben el nombre de quelatos. Los aniones que pueden actuar como agentes de quelación son el ion oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y el ion carbonato CO_3^{2-} , entre otros.

La constante de estabilidad de los quelatos con los metales tiene el orden decreciente siguiente $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$

La quelación es dependiente del pH porque a bajo pH los metales compiten con los iones hidrógeno para coordinar sitios en los grupos funcionales.

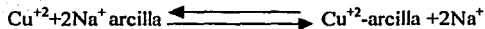
Los agentes quelantes abundan en la naturaleza participando en procesos esenciales para la vida de las plantas como la soja que sintetiza y secreta agentes orgánicos de quelación que extraen hierro de los compuestos insolubles del suelo, poniéndolos a disposición de los procesos metabólicos de las plantas.

3.6 EL ION INTERCAMBIABLE EN LA CAPA DE SILICATOS

Las arcillas silicatadas presentan sitios de carga permanente que retienen cationes metálicos por fuerzas electrostáticas no específicas, aun en condiciones de pH alto que no favorecen el proceso de hidrólisis. Los cationes de metales pesados divalentes (M^{+2}) y trivalente (M^{+3}) experimentan intercambio iónico típico en la capa de silicatos, entre ellos se encuentran los siguientes: $\text{Cu}^{+1,+2}$; Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Pb^{+2} , $+4$ y Cr , Mn , Fe y Ni con valencia $+2$ y $+3$.

- Ambas, las radiaciones ultravioleta y espectroscopía de resonancia del espín del electrón, confirmaron que iones como Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} y Cr^{+2} retienen su esfera de hidratación interna así como un alto grado de movilidad rotacional sobre los sitios de intercambio en la esmectita, esta unión es electrostática y depende de la carga y de las propiedades de hidratación del catión.

La selectividad del ion intercambiable sugiere una muy alta preferencia de las arcillas por cationes de alta carga. Por ejemplo:



Otro factor que participa en las afinidades de los metales por las arcillas es el efecto de concentración de partículas. La desorción de Co^{+2} y Ni^{+2} de la montmorillonita se ha observado al concentrarse la arcilla. La afinidad de adsorción del metal se reduce por el incremento de la concentración de sólidos (Dituro *et al.*, 1986). Esas asociaciones de interpartícula inducen la desorción de metales.

Hay una aparente irreversibilidad en el proceso de intercambio del ion entre cationes monovalentes y divalentes en la esmectita, se ha atribuido a la dispersión lenta e imperfecta de suspensiones floculadas (Van Bladel y Laudelout, 1967), la selectividad del metal divalente parece incrementarse durante la desorción que cuando ocurre la adsorción del metal. En el medio ambiente del suelo, metales pesados como Cu^{+2} , Cd^{+2} y Pb^{+2} deben competir con Ca^{+2} , Mg^{+2} y otros cationes más abundantes por los sitios de intercambio.

Algunos autores (García-Miragaya y Page, 1976, 1977) han obtenido evidencias para la adsorción específica de metales como Co^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} en niveles de adsorción muy bajos en las capas de silicato en las arcillas.

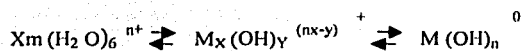
Esto puede indicar la presencia de unos sitios con capacidad de quimioadsorber estos metales, posiblemente en grupos $-\text{SiOH}$ o AlOH de los bordes en las arcillas (Inskeep y Baham, 1983) o sitios asociados con óxidos e impurezas orgánicas en las arcillas (Jenne, 1968).

Algunas investigaciones han concluido que el intercambio iónico reversible de los metales como Co y Zn ocurren sobre la montmorillonita a pH menores de 6 (Maes y Cremers, 1975) y que la más alta especificidad de las láminas de silicio de la arcilla por los metales pesados elevan el pH de la hidrólisis (Farrah y Pickering 1977) lo anterior se explica por la formación de productos de hidrólisis. La irreversibilidad de adsorción a pH altos se atribuyó a una fuerte adsorción de polímeros hidroxilados en la superficie del silicato (Tiller *et al.*, 1984).

Los metales pesados y de transición poseen una mucho mayor tendencia a la hidrólisis que los metales alcalinos debido a su estructura electrónica. Soluciones de metales pesados agregados a las arcillas generalmente inducen un descenso de pH, el que se atribuye a la hidrólisis realizada por metales (McBride, 1982) pero la identificación directa de los productos de hidrólisis adsorbidos ha sido difícil.

Estos fenómenos pueden ser inferiores si se comprende que las arcillas en la capa de silicato tienen una afinidad alta por los cationes de hidroximetalo polimérico.

Así, la primer etapa de la secuencia de la hidrólisis es promovida por las láminas de silicato, probablemente a causa de que los policationes interactúan íntima y extensivamente con las superficies siloxano vía los grupos hidroxilo.



Por otro lado cationes metálicos hidratados están débilmente enlazados por fuerzas electrostáticas. Fuertes enlaces de policationes pueden necesariamente obstruir la segunda etapa de la reacción anterior, impidiendo una hidrólisis completa para formar el hidróxido neutro.

Por ejemplo la formación de Gibsita es impedida o retardada en sistemas arcillosos donde el Al^{+3} es adsorbido sobre la esmectita a pesar que el ion $(Al^{+3})(OH)^{+3}$ producido activamente, a menudo excede el producto de solubilidad de Gibsita (Turner y Bridon, 1965, 1967). La afinidad de los polímeros hidroximetálicos cargados por la superficie del silicato probablemente presenta una barrera de energía para la nucleación y precipitación de una fase del hidróxido separada.

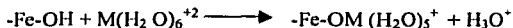
Es poco probable que los sitios de intercambio de arcilla limiten la solubilidad del metal pesado en los suelos, mecanismos más selectivos son indicados por la solubilidad baja y difícil extracción que presentan éstos metales. En los suelos contaminados por metales, los sitios de intercambio tienen un papel importante atenuando el movimiento de los metales a través del suelo.

3.7 QUIMIOADSORCIÓN EN LAS SUPERFICIES DEL MINERAL

Cuando los metales pesados se presentan en niveles traza, en gran parte son retenidos en formas no intercambiables. Se asume que los óxidos e hidróxidos del metal, así como los aluminosilicatos amorfos mantienen en los sitios de la superficie la quimioadsorción de metales pesados. La evidencia indirecta para la formación de enlaces de superficie-metal incluye:

- La liberación de dos iones H^+ por cada ion M^{+2} adsorbido (Forbes *et al.*, 1976).
- El alto grado de especificidad mostrado por los óxidos para los metales particulares.
- Cambios en las propiedades de carga de superficie del óxido como resultado de la adsorción (Stumm y Morgan 1981).

Ejemplo: En la geotita aumentó la carga positiva por la quimioadsorción, la reacción es:



y se puede detectar como un cambio en la movilidad electroforética de partículas de óxido suspendidas.

Los oxianiones de la superficie son los ligandos más fuertes (en el sentido de bases de Lewis más eficaz) que las moléculas de agua.

La adsorción es un determinante del potencial para la precipitación. Superficies con capacidad suficiente de adsorción puede disminuir las concentraciones de las especies de cationes en solución, lo suficiente para evitar se alcance el umbral de concentración para que se efectúe la precipitación (Brummer *et al.*, 1983).

Un cambio en el ambiente químico de los metales influencia su adsorción en los óxidos, es además, una consecuencia de hidrólisis superficie-inducido. El paso de hidrólisis se integra en algunos modelos de óxido-adsorción porque responde de la correlación fuerte entre la tendencia de metales a la hidrólisis y su tendencia a la adsorción en los óxidos (James y Hearly, 1972).

Los metales adsorbidos en los óxidos están localizados en sitios aislados en la superficie de los minerales, excepto cuando las cargas del metal son altas y están rígidamente enlazadas en comparación con los iones metálicos adsorbidos en los sitios de intercambio de las láminas silicatadas de las arcillas, aunque éstos únicos hechos no proporcionan la existencia de enlaces directos metal-óxido, mas bien hay observaciones que indican que el proceso es quimioadsorción, por ejemplo los óxidos de aluminio no cristalinos y el alófono adsorben grandes cantidades de Cu en sitios discretos de la superficie, mientras que la gibsita microcristalina o bohemita adsorbieron cantidades mucho más reducidas (McBride y Bouldin, 1984).

Se cree que las superficies de gibsita y boemita son inactivas en la quimioadsorción, porque los grupos OH de éstas superficies, están coordinadas al menos a dos iones de Al^{+3} .

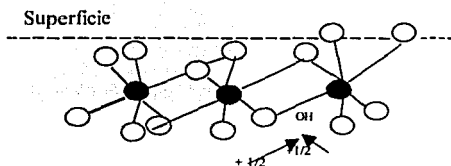
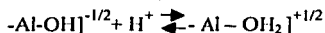
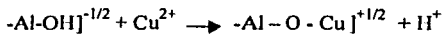


Fig. 1. Esta figura muestra que ese puente está electrostáticamente lleno y no tiene ninguna tendencia a la coordinación con el catión metálico.

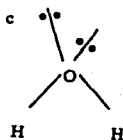
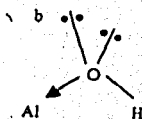
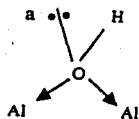
Las superficies de óxidos no cristalinos (y en menor grado los óxidos cristalinos), poseen grupos OH coordinados a átomos singulares de aluminio. Los átomos de oxígeno de éstos grupos no tienen su carga formal totalmente balanceada por los cationes estructurales de manera que ellos tienden a protonarse (Mc. Bride 1994).



Alternativamente la carga del oxígeno puede compensarse por un catión multivalente como el Cu^{+2} .



Los grupos OH simples coordinados prevalecen en ciertas superficies de cristal de óxidos, como en geotita (Russell *et al.*, 1974) y son responsables de la quimioadsorción de aniones como el fosfato y metales.



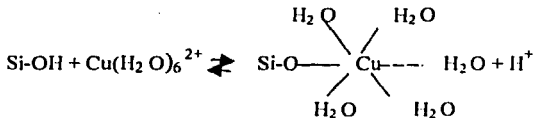
En la figura No. 2 a) es probable que forme una unión con metales, considerando que un OH coordinó a dos Al^{+3} y un H^+ , en 2 b) el oxianión coordinó a un Al^{+3} y a un H^+ . Es probable que se forme una unión con metales, este OH es probable que acepte un protón adicional en la solución ácida, además esta asociación hace que el protón sea liberado con más facilidad.

El Cu^{+2} se une al tipo de grupo Al-OH, generalmente encontrado en los bordes del cristal, pero no a éste grupo OH, el cual reside en las superficies de cristal como el plano de gibsita.

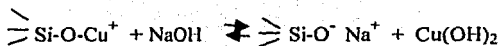
La quimioadsorción depende del grado de cristalinidad y morfología del adsorbente. A concentraciones relativamente bajas se forman uniones de metal-oxianiones en lugar de precipitación de fases sólidas a la superficie. Así, pueden coordinarse los iones de metal simultáneamente al óxido y aun fuertemente al ligando del complejo incluyendo al óxido- Cu^{+2} , el amoníaco y las asociaciones de fosfato (Clark y McBride, 1985).

Si el ión metálico no estuviera unido fuertemente, se esperaría que algunos de éstos ligandos "despojarían" al metal de la superficie.

Es probable que los óxidos unen los metales pesados por un mecanismo similar, el Ni^{+2} y Co^{+2} son adsorbidos por el sílice como metales hidratados (hexahidratados), en contraste con su conducta en Al y óxidos de Fe (Hathway y Lewis 1969).



La unión del Cu quimioadsorbido es débil y disminuye la intensidad a medida que el pH se eleva a 6 o más, y el complejo de la superficie se hace relativamente inestable.



Los resultados de la adsorción de Cu^{+2} es similar en la imogolita, un aluminosilicato cristalino.

La unidad estructural básica de los silicatos son los tetraedros de silicio (fig. No.3), si en la estructura el Si es reemplazado por Al, se tendrá una descompensación de carga que provocaría que los oxígenos de la estructura estén más débilmente retenidos y por lo tanto la estructura se hace menos rígida pues los oxígenos periféricos tienen carga que pueden compartir con otro elemento, éste último es comúnmente el hidrógeno, formando así los grupos aluminol (Fig No.3a).

Es muy importante comprender que cuando el Si es reemplazado por el Al de un 15% o más de las unidades de la lámina de tetraedros, en la estructura del mineral hay suficiente carga eléctrica descompensada y la estructura es tan inestable que en determinado momento cambia de tetraédrica a octaédrica. En la estructura octaédrica el Al está unido a seis oxígenos (fig. No.3b).

Al ser seis oxígenos unidos al aluminio, los enlaces son menos rígidos por tener menos energía de enlace, de éste modo, los oxígenos son más electronegativos y unen iones H^+ con más fuerza lo cual resulta en un pH menos ácido al no ser liberados fácilmente. Cuando un metal es unido en lugar de hidrógeno, la unión es de igual forma fuerte y estable. En cambio en el caso de uniones silicio-oxígeno la fuerza es mayor, más rígida y el oxígeno retiene con menos fuerza al H^+ , éste es más fácilmente liberado al medio y el pH se hace más ácido. En éste los metales son enlazados por los oxígenos con menos fuerza como ocurre con los H^+ .

Esto explica porque los enlaces aluminol (Al-OH) coordinan iones metálicos más fácilmente que los silanol (Si-OH).

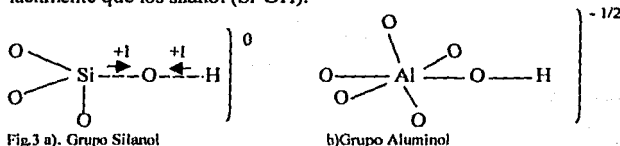
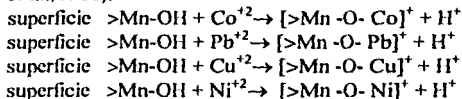


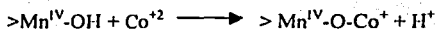
Fig.3 a). Grupo Silanol

b) Grupo Aluminol

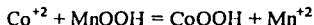
Varios óxidos pueden adsorber metales, los óxidos de manganeso tienen alta selectividad por ciertos metales como Pb^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} y Ni^{+2} (Murray, 1975; McKenzie, 1980; Golden *et al.*, 1986).



Lo anterior está basado en la dependencia del pH para la adsorción del metal, éstos iones metálicos son retenidos por coordinación directa a oxígenos de la superficie.



Aunque el proceso es más complejo para otros metales. Alguno de éstos Mn^{+2} podría ser retenido en los sitios de carga de la superficie y liberarse por adsorción de otros metales. La adsorción de Co es especialmente efectiva en la liberación del Mn, como se ilustra en la siguiente reacción.



En éste proceso de adsorción hay un cambio en el estado de oxidación en el mineral (McKenzie, 1980). Se ha confirmado la oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} en la superficie de birnesita (Dillard y Schenck, 1986). El Co^{+3} tiene una única habilidad de sustituir al Mn en la estructura del óxido (McKenzie, 1970).

El Mn(III) es el estado de oxidación dominante en la superficie y puede ser liberado y desplazado por Co^{+3}

El hecho de que el Co^{+2} a diferencia de muchos otros metales tiene un estado de oxidación más alto relativamente estable puede en sí mismo realizar la adsorción porque el ion Co^{+3} debe tener tendencias de adsorción más fuertes que el ion Co^{+2} . O sea la oxidación de Co^{+2} por los óxidos de manganeso podría promover la adsorción subsecuente de cobalto debido a la afinidad mayor de Co^{+3} para el óxido de la superficie.

La tendencia del cobalto a ser concentrado en partículas de óxido de manganeso es posiblemente una consecuencia de interacciones en esta superficie (Taylor, 1968). La capacidad de adsorción alta de óxidos de manganeso para Mn^{+2} , Fe^{+2} y Co^{+2} puede ser el resultado de la precipitación de éstos metales en la oxidación. Se conocen que los óxidos de Mn promueven la oxidación de ambos Mn^{+2} (autocatálisis) y Fe^{+2} (Hem, 1978; Stumm y Morgan, 1981).

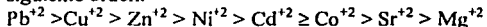
La adsorción y precipitación en la superficie no se distinguen fácilmente para la asociación íntima de manganeso con fierro (y otros metales pesados) puede ser una coprecipitación en lugar de la adsorción.

Algunos metales como el Pb^{+2} , se adsorben fuertemente en óxidos de manganeso sin ser acompañado de algún proceso de oxidación (McKenzie, 1980).

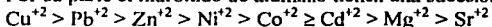
Con la acumulación de metales en el suelo, los óxidos de manganeso son los responsables del resultado de la fuerza de enlace covalente formado en los sitios de la superficie, el Cu^{+2} se ha encontrado en dióxido de titanio (Bleam y McBride, 1986). La adsorción de iones metálicos como el Cu^{+2} por óxidos, se da por dos eventos de adsorción distintos, uno cerca de $pH=2.0$ a 3.0 y otro cercano a $pH=4.5$. A un alto pH se forma un complejo más débil es formado con grupos de Ti-OH simples. Desde luego el titanio es menos electronegativo que Si, los grupos Ti-O en la superficie pueden ser bases de Lewis mas fuertes que los grupos Si-O, formando más enlaces covalentes con metales.

La quimioadsorción puede ser visualizada en dos etapas, una en la que el sitio de la superficie debe disociar en orden para la unión del metal y dos la facilidad de disociación del protón de grupos Ti-OH comparado al ácido débil Fe-OH o Al-OH que pueden ayudar a la unión del metal, así la quimioadsorción sobre el titanio es posible en un pH muy bajo.

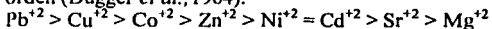
Superficies de óxido tienen selectividad por ciertos metales pesados, estando el orden de preferencia relacionado con la tendencia de los metales a hidrolizarse (Gerth y Brummer, 1983). Se han reportado afinidades de metal para el hidróxido de hierro amorfo en el siguiente orden:



Por su parte el hidróxido de aluminio tienen una sucesión algo diferente:



Sin embargo la afinidad al metal para los grupos silanol de sílice mantiene el siguiente orden (Dugger *et al.*, 1964).



Es evidente que el enlace óxido-metal no es completamente electrostático.

También en el proceso de adsorción en las superficies, ésta se describe en términos de intercambio de metal, protones y oxianiones ó el modelo de "capa difusa múltiple", en que la adsorción ocurre en respuesta al potencial eléctrico pH-dependiente de la superficie (Bowden *et al.*, 1977).

La hidrólisis y adsorción pueden estar relacionados debido a que el OH esta directamente involucrado en la adsorción de especies de hidroximetálico por los óxidos.

Un factor complicado para modelos de adsorción de metal en los óxidos es la formación de complejos ternarios, aunque algunos ligandos metal-complejo como el etilendiamintetracético (EDTA) suprime la adsorción del metal (Bourg y Schindler, 1979), otros refuerzan la adsorción por la formación estable de complejos en la superficie-metal-ligando (ternario). Estos ligandos son capaces de complejar o quelatar el ion metálico, mientras se genera coordinación simultánea del metal en la superficie. El ligando bivalente (por ejemplo, etilendiamina, biperidilo, glicina) parece eficaz en la formación de tales complejos.

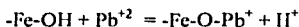
La proporción ligando/metal es crítica, determinando si la adsorción de metal a las superficies se refuerza o se inhibe, un exceso grande de ligandos de complejo soluble obviamente favorece la adsorción del metal relativa a la formación de complejos ternarios (McBride, 1985).

Ligandos inorgánicos así como los ligandos orgánicos pueden estar involucrados en la formación compleja ternaria. Se ha sugerido que Zn-fosfato o Zn-sulfato formen complejos, pues la adsorción de Zn^{+2} por óxidos de hierro y de aluminio se refuerza por la presencia de fosfato o sulfato (Stanton y Burger, 1970). Un mecanismo similar se ha indicado para la absorción de Cu^{+2} en el alófono con la presencia de sulfato Benjamín y Leckie, 1982), proceso al que se le ha llamado coadsorción.

La adsorción de fosfato por Gibsita se refuerza por la presencia de metales como Ca^{+2} y Cd^{+2} sugiriendo la adsorción de un complejo metal fosfato (Helyar *et al.*, 1976). La estructura de éstos complejos ternarios de la superficie es incierta, pero sugiere que las trazas de metal se unen al óxido (Clark y McBride, 1985), posiblemente un ion metal-fosfato forma un par como un camino o ruta de manera que ambos metal y fosfato son enlazados a la superficie.

La precipitación de fosfatos de metal o de hidróxidos del metal, donde el fosfato subsecuentemente podría adsorber la formación de complejos ternarios involucrando al fosfato y otros oxianiones, sin embargo, pares monoméricos de metal-fosfato pueden aparecer como óxidos en las superficies, esto sugiere que el metal realiza la adsorción de fosfato y el fosfato realza la adsorción del metal esto depende de la misma reacción (McBride, 1987). Probablemente existe entre la formación inicial de iones pares y la precipitación de superficie de una fase metal-fosfato identificable, de tal suerte que los efectos observados pueden depender mucho de la relación metal/fosfato y el nivel de carga de estos iones sobre los sitios de superficie de óxidos.

La reversibilidad de los procesos de adsorción se vuelve un problema crítico en cualquier esfuerzo por evaluar la eficacia de micronutrientes adicionados al suelo o los efectos el deterioro potencial de la acumulación de metales pesados en suelos. La evidencia señala que la adsorción de metales pesados en óxidos de Fe y Al es una complejación que no obedece las relaciones de acción de masa reversible predicho por el simple intercambio de cationes por ejemplo la adsorción de Pb^{+2} en geotita.



Los metales con afinidades altas por los sitios de enlace, pueden rápidamente cambiar de sitio a metales preadsorbidos, de una manera similar los iones H^{+} pueden cambiar de sitio a una fracción de metales quimioadsorbidos, es decir, reacciones de adsorción como la anterior para Pb^{+2} es parcial o completamente reversible por el cambio del pH, esto varía dependiendo del catión metálico involucrado en el tiempo de reacción. Murray (1975) notó que los metales pesados más fuertemente adsorbidos, no tienen apreciable éxito a la desorción al bajar el pH. Parte del Cu^{+2} adsorbido en los hidróxidos de aluminio, alofanos e imogolita al elevar el pH, no son rápidamente desorbidos al bajar el pH.

En óxidos como geotita, la capacidad de los ácidos fuertes para invertir la adsorción de Ni^{+2} , Zn^{+2} y Cd^{+2} disminuyó con el tiempo, este hecho se ha atribuido a su lenta difusión dentro de la fase sólida (Gerth y Brümmer, 1981).

Diferentes medidas de reversibilidad o labilidad son utilizadas para valorar la disponibilidad de los metales entre estas están:

- Intercambio por cationes que no son específicamente adsorbidos.
- Intercambio por cationes específicamente adsorbidos.
- Reversibilidad de pH.
- Intercambiable de isótopos.
- Desorción por agentes quelantes, y
- Disolución por las soluciones fuertemente ácidas.

Asumiendo que la adsorción es activada por la concentración del ion metálico, la reversibilidad de la reacción de adsorción es moderada en respuesta de una reducción de la concentración de la solución del metal, generalmente cuando esto sucede, ocurre la desorción lenta de metales pesados (McLaren *et al.*, 1986).

Según la teoría de Quimioadsorción, la adsorción puede o no requerir una energía de activación (E_a), pero la desorción siempre requiere una energía de activación (E_d), desde entonces la desorción hace necesario que la energía de adsorción (ΔH) sea superada como lo ilustra la siguiente expresión (Adamson, 1976).

$$E_d = E_a + \Delta H$$

3.8 NUCLEACION, PRECIPITACIÓN Y SOLUCIONES SÓLIDAS

La fase solución es una propiedad muy importante de los suelos, pues las plantas toman nutrimentos de la solución, donde la concentración de éstos es un valor característico del estado nutrimental de los suelos.

En el suelo se desarrollan muchos procesos que están relacionados con el movimiento de las sustancias disueltas, además de aquellos que determinan la concentración por ejemplo:

- a) Cambios en el contenido de agua de los suelos.
- b) Equilibrio o no equilibrio y cambios en la actividad de microorganismos los cuales influyen en las condiciones redox.
- c) Contenido de agentes quelantes solubles y
- d) Composición de la atmósfera del suelo.

Tales procesos moderan las reacciones de adsorción-desorción, precipitación-disolución y formación de pares de iones en relación al pH, de este modo, estos procesos influyen en la composición de ambos, el material sólido y la composición de la solución del suelo.

Los procesos de precipitación-disolución dependen de la solubilidad de compuestos definidos en relación a las reacciones químicas que tienen lugar en los suelos (Brümmer *et al.*, 1983).

Las soluciones sobresaturadas son posibles porque la cristalización siempre comienza en algún "núcleo" en el cual puede establecerse el modelo cristalino. Por lo tanto, las soluciones sobresaturadas pueden existir solamente en ausencia de un sitio de nucleación. Un pequeño cristal de soluto (sitio de nucleación) ocasionará que el exceso de soluto precipite (Dillard y Schenck, 1986). Por su parte O'Connor (1976), señala que las partículas del suelo entran al estado cristalino cuando se encuentran en solución, bajo estas condiciones, las partículas de los fluidos están sujetas a ciertos movimientos, incluyendo modalidades de saltos que producen orientaciones desordenadas, una vez que una colección pequeña de partículas ordenadas se ha formado (nucleación), el cristal comienza a crecer por adición de partículas de la superficie.

Las superficies minerales catalizan la nucleación de cristales; este proceso de nucleación heterogénea es considerado el más importante mecanismo de formación de cristales en aguas naturales (Stumm y Morgan, 1981).

La nucleación homogénea y precipitación no pueden suceder a menos que el producto de la solubilidad sea suficiente para formar los núcleos de cristal, por ejemplo es bien conocido que soluciones sobresaturadas con respecto a gibsita, no puedan precipitar gibsita (Hsu, 1977).

De acuerdo con la presencia de adsorbentes con altas afinidades de iones y con suficiente capacidad de adsorción, los valores medidos de capacidades de adsorción de cinc del CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 y óxidos de aluminio, ácidos húmicos y bentonita, confirman la importancia de los óxidos de metal para la adsorción de metales traza y su importancia como un agente para su precipitación (Brümmer *et al.*, 1983).

La esmectita puede promover la cristalización de gibsita en solución de aluminio parcialmente hidrolizada, por ejemplo en el caso donde "la semilla" de los cristales son estructuralmente idénticas a los cristales formados, ninguna sobresaturación es necesaria para que ocurra la precipitación (Hsu, 1977).

En valores de pH neutros a alcalinos, las reacciones de precipitación-disolución de zinc pueden tener lugar.

La solubilidad de metales pesados en suelos, con la posible excepción de hierro y manganeso, no están controladas por el producto de solubilidad de una fase sólida pura (Brümmer *et al.*, 1983). La razón es que, a bajas concentraciones de la mayor parte de los metales en los sólidos del suelo, los procesos de adsorción son capaces de mantener la solubilidad a un nivel demasiado bajo para que la precipitación ocurra, por ejemplo, cantidades pequeñas de Zn^{+2} , Mn^{+2} o Cd^{+2} que se agregaron a suspensiones acuosas de CaCO_3 son adsorbidas en la superficie del carbonato, ello reduce la concentración del metal por debajo de la solubilidad esperada de los carbonatos del metal (McBride, 1979). No obstante hay casos donde las fases sólidas precipitadas pueden determinar la solubilidad del metal. Los suelos calcáreos contaminados con Cd^{+2} muestran evidencias de ser saturados con respecto a la precipitación de CdCO_3 (Cavallaro y McBride, 1978). La solubilidad de Pb^{+2} y Zn^{+2} en suelos alcalinos puede estar controlada por fases sólidas de fosfato y silicatos, respectivamente (Herns y Brümmer, 1984). En suelos húmedos la solubilidad de Zn^{+2} está potencialmente sujeta al control por la formación de ZnS (Gilmour y Kittrick, 1979).

La malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) se ha identificado en los suelos contaminados con Cu, como un depósito en las rocas calcáreas (McBride y Bouldin, 1984), desde luego, estos suelos presentan pH alto.

En pH alcalino y alto equilibrio en las concentraciones de Zn, los procesos de precipitación-disolución predominan sobre los procesos de adsorción-desorción y varios compuestos de cinc pueden ser enlazados (McBride y Blasiak, 1979). Así la precipitación de Zn es más probable en suelos alcalinos con pH de 7 a 8 (Brümmer *et al.*, 1983).

Los datos de solubilidad para suelos ácidos minerales y orgánicos, indican que esos suelos están altamente insaturados con respecto a metales precipitados como hidróxidos o

carbonatos, incluso en casos donde se han agregado niveles altos de metales en los suelos (Mcbride y Blasiak, 1979).

También se sugiere la coprecipitación de metales de las soluciones del suelo, sin embargo, la naturaleza del precipitado es desconocida. En algunos suelos, la reducción del ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA)-Fe extractable inducida por encalado en suelos ácidos, estuvo correlacionado con una reducción en Zn extractable (Jahiruddin *et al.*, 1986).

La acidificación de la solución del suelo baja la solubilidad de la materia orgánica y puede disminuir las concentraciones de Al^{+3} y Fe^{+3} solubles (James y Riha, 1984).

Los datos de Pulford (1986), revelan una relación inversa entre Zn y Fe soluble, probablemente se relaciona a la tendencia de exceso de Zn^{+2} para reducir la solubilidad de la materia orgánica y Fe^{+2} precipitando-complejos orgánicos. Como la adición de Ca^{+2} al suelo eliminó Fe soluble, la interpretación de estos datos es que ligandos orgánicos retuvieron Fe en su forma soluble hasta que se agregan los iones de metal, el cual causó floculación y precipitación de los orgánicos.

La clara precipitación de metales como Zn con Fe y Al durante el encalado del suelo puede reducir la solubilidad de éstos metales, pero un análisis cuidadoso sugiere que el Zn es el más adsorbido en la superficie del óxido recientemente precipitado en lugar de incorporarlo en los sitios de los sólidos (Jahiruddin *et al.*, 1986).

3.9 PROCESOS REDOX QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD DE LOS METALES

La actividad biológica en el suelo puede alterar de manera significativa la solubilidad de metales, directa o indirectamente causa cambios en sus estados de oxidación. Incluso el ampliamente estudiado caso de la oxidación del Mn en suelos y aguas naturales tiene una importancia microbiana relativa la "catálisis" química de oxidación (Davies, 1986). La transferencia de electrones es un proceso no biológico que puede afectar la solubilidad de metales en los suelos.

La importancia relativa de los procesos microbianos dependerá de la química específica y propiedades mineralógicas del suelo.

3.9.1 Oxidación de metales por óxidos de metal

Los metales pesados son menos solubles en sus estados de oxidación más altos. Por consiguiente, la habilidad de óxidos de Mn (y en menor grado los óxidos de Fe) a oxidar directamente metales o a catalizar la oxidación por O_2 podrían mantener un mecanismo para disminuir la solubilidad de metales traza. La literatura cita varios ejemplos donde los óxidos de Mn reducen la solubilidad de metales por un proceso de oxidación. Estos incluyen la oxidación de Co (II), a Co (III) adsorbido (Dillard y Schenck, 1986) y Fe (II) a Fe (III) y. La oxidación del Mn^{+2} es autocatalítica (Stumm y Morgan, 1981), tanto que los óxidos de Mn muestran las grandes capacidades de adsorción por Mn^{+2} que aumenta con el pH (Murray, 1975). En contraste, la oxidación de Mn^{+2} en solución acuosa es muy lenta por debajo de un $pH = 8$.

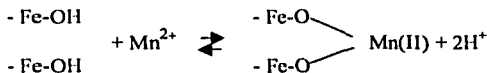
Por consiguiente, en ausencia de organismos que oxidan Mn, los óxidos de Mn podrían tener un papel importante reduciendo las concentraciones de Mn^{+2} en las soluciones del suelo. Se han sugerido otros metales como Pb^{+2} para oxidar formas insolubles en óxidos de Mn en superficies (Hem, 1978), aunque McKenzie (1980) no encontró ninguna evidencia para la oxidación de Pb^{+2} por los óxidos de Mn, a pesar de la capacidad de adsorción notable de los óxidos para este metal. Esto dificulta distinguir los procesos de quimioadsorción, coprecipitación y transferencia de electrones, de metales a óxidos de Mn todo esto tiene el efecto de retirar los metales pesados de la solución.

Otros metales como Pb^{+2} tienden a oxidarse en formas solubles en superficies de óxidos de Mn (Hem, 1978), aunque McKenzie (1980) no reporta evidencias de oxidación de Pb^{+2} por óxidos de Mn, a pesar de la notable capacidad de adsorción de los óxidos de este metal. Los cambios en el estado de oxidación promedio del óxido o el metal retenido no se observan comúnmente en la adsorción del óxido de Mn.

Un ejemplo donde el traslado del electrón entre el metal adsorbido y el óxido de Mn puede aumentar la solubilidad del metal es Cr(III) oxidado a Cr(VI). La oxidación de Mn en suelos se ha correlacionado a la tendencia de los suelos a oxidar Cr^{+3} a cromato (Bartlett y James, 1979). En las aguas naturales aireadas, la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) por el oxígeno disuelto, que de hecho se predice es termodinámicamente un proceso favorable, es acelerado por la presencia de Mn^{+2} (Osaki *et al.*, 1980).

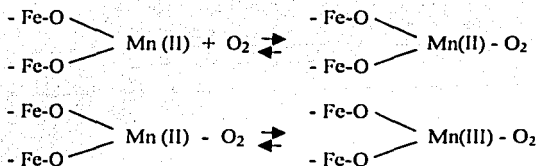
La oxidación de Cr^{+3} en el suelo y agua puede tener el mismo mecanismo químico que involucra la autooxidación de Mn seguido por la catálisis de oxidación de Cr. Porque el anión del cromato es generalmente más soluble que Cr^{+3} en suelos y mucho más tóxico a los animales, la oxidación aumenta el riesgo medioambiental de este elemento.

Los óxidos de Fe son los agentes oxidantes menos poderosos que los óxidos de Mn y hay una evidencia pequeña que ellos oxidan metales directamente. No obstante ellos pueden jugar un papel catalizando la oxidación por O_2 . Por ejemplo, la oxidación de Mn^{+2} por O_2 a $pH=7.0$ o mayor, es más rápida en presencia de óxidos de Fe que en la solución homogénea (Davies, 1986). Un mecanismo que involucra la formación inicial de un complejo Mn^{+2} -superficie es el siguiente:



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Seguido por la adsorción de O_2 y el traslado del electrón subsecuente para producir un complejo de Mn(III)-superóxido.

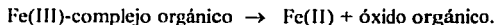


Cationes como Mg^{+2} , los cuales pueden competir con Mn^{+2} por los sitios de adsorción en los óxidos, o aniones como los salicilatos, los cuales pueden entrar en las reacciones del ligando intercambiable con los grupos Fe-OH de la superficie, inhibe el proceso catalizador (Davies, 1986). También, el pH es crítico en este mecanismo desde la adsorción de Mn^{+2} en la geotita, por ejemplo, ocurre por encima de $\text{pH}=7$ (Bleam y McBride, 1985). Es probable que la catálisis de oxidación del Mn^{+2} por los óxidos de Fe, sólo ocurra a valores de pH en el suelo cercanos a 7.

3.9.2 Disolución de metales por moléculas orgánicas

Las moléculas orgánicas con capacidad de complejarse con metales, pueden aumentar potencialmente las concentraciones de éstos metales, en la solución del suelo por las reacciones de disolución en las superficies del mineral (Jorgensen, 1976).

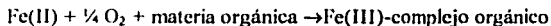
La disolución puede realizarse por las reacciones redox en las cuales las moléculas orgánicas reducen el ion metálico de la superficie. En el caso de óxidos de Fe, las reacciones son.



Éstas reacciones operan a un pH bajo y se facilitan para complejos orgánicos-Fe que involucren los grupos fenólicos (Hider *et al.*, 1981). Los ácidos fúlvicos del suelo reducen Fe(III) por un proceso aparentemente similar (Goodman y Cheshire, 1987). La reacción es promovida por luz ultravioleta a varios grados, dependiendo de la naturaleza del ligando orgánico.

Los complejos del hidroxycarboxylato con Fe(III) son en particular los fotoquímicamente activos, con el resultado de que las moléculas como el salicilato inducen la liberación de Fe^{+2} en la solución. El oxalato tiene la habilidad de generar Fe^{+2} en presencia de luz y óxidos de Fe(III), y este tipo de reacción es probablemente importante en la disolución de óxidos férricos en las aguas naturales (Zinder *et al.*, 1986). También los ácidos fúlvicos poseen actividad fotoquímica, además de su habilidad de aumentar la solubilidad del metal, formando los complejos solubles.

Si el oxígeno molecular está presente en la solución del suelo, entonces la reacción redox se acopla a la reoxidación de Fe^{+2} .



y el Fe(III) se recicla eficazmente, actuando como un "catalizador" para la oxidación de moléculas orgánicas por O₂. Sin embargo, si las condiciones anaeróbicas existen en la solución de tal suelo, las concentraciones de Fe⁺² pueden aumentar.

Una amplia gama de compuestos orgánicos pueden oxidarse en las superficies del óxido-Mn. Éstos incluyen fenoles (sustituidos y catecoles, hidroquinonas y resorcinol), ácido salicílico, ácido pirúvico, ácido oxálico y ácidos fúlvicos (Stone y Morgan, 1984a). La reacción redox con ácido fúlvico es fotocatalizada



3.9.3 Reacción con la materia orgánica

La disposición y destino de metales pesados en los suelos, dependen de la magnitud de su adsorción en fases sólidas e hidratadas. Los metales pesados en las fases sólidas y aguas naturales, están determinados por reacciones que ocurren en la interfase sólida-líquida de las partículas. Tales reacciones están controladas por las propiedades de las partículas como: naturaleza de la cubierta de óxido, área de superficie, superficie de carga, inducida a su vez por la formación de revestimientos orgánicos en la superficie, así como otras variables, en las que destacan el pH, resistencia iónica y concentración de ligandos.

En suelos y ambientes sedimentarios, las sustancias orgánicas pueden ser adsorbidas en la superficie de las partículas, consecuentemente, las superficies minerales son extensamente cubiertas por los materiales orgánicos y así exhiben las propiedades físicas y químicas de la materia orgánica. La capa o revestimiento está compuesta principalmente de sustancias húmicas, polisacáridos y polipéptidos. Tales capas húmicas afectan de manera importante los procesos de adsorción y desorción de metales pesados y además influencia su movilidad y biodisponibilidad. Otro rasgo esencial que controla la movilidad de metales en el suelo, es la concentración de ligandos disueltos, especialmente ácidos húmicos y fúlvicos.

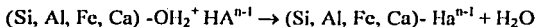
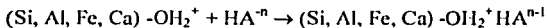
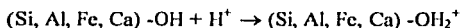
La estructura de esos compuestos contiene una gran proporción de núcleos aromáticos con -OH, -COOH y otros grupos ricos en oxígeno fijados sobre éstos, las sustancias húmicas son los agentes complejantes más importantes en el agua intersticial de suelos y sedimentos (Thurman, 1986).

El pH de la solución afecta la ionización de sitios de adsorción en superficies minerales. Sin embargo, cambios en pH afectan la especiación de metales y pueden llevar a la formación de hidróxidos y/o complejos carbonados. Fluctuaciones relativamente grandes de pH pueden ocurrir en el agua natural y en los suelos debido a las prácticas agrícolas.

La solubilidad de los carbonatos de plomo y cobre es más limitada, que los hidróxidos de éstos mismos metales, por lo tanto es posible que exista la precipitación de esos metales como hidróxidos. Hem y Duram (1973) mostraron que los carbonatos básicos de cobre y plomo son estables a un pH cercano a 8, y en la presencia de alta alcalinidad de bicarbonato. Petrovic *et al.* (1999) establecen que en arena, la adsorción de Pb⁺², Cu⁺² y Zn⁺² es favorecida con el incremento de pH. En éste estudio a pH=5.5, la adsorción de Pb y Zn fue de 25 % y para Cu de 50 %.

Un patrón de adsorción similar se ha observado en caolín, con un pH alto, mientras que a un pH bajo la adsorción del metal suele ser insignificante debido a la fuerte adsorción de iones H^+ . En pH más bajos una superficie cargada positivamente prevalece, mientras que en pH altos se desarrolla una superficie cargada negativamente. Esas cargas negativas pueden ser electroneutralizadas por cationes presentes en la solución cercana. En carbonatos de calcio hidratado la adsorción de iones de metal alcanzó un máximo en pH 4.0 para Cu^+ y pH 5.5 para Zn^{+2} . Petrovic *et al.* (1999) observaron en la calcita, un carbonato de calcio de forma relativamente móvil, en pH de 3.3 y en ausencia de disolución de CO_2 , un incremento en la movilidad de Cu^{+2} y Pb^{+2} en forma de carbonatos básicos insolubles. En niveles de pH más altos los metales pesados se remueven desde la solución por coprecipitación con calcita o por adsorción de óxidos de Fe o Mn que son precipitados sobre partículas de carbonato. Así en valores de pH de 4 a 6.5 la adsorción fue caolín > calcita > arena. La hidratación de una superficie mineral de carbonato de metal produce dos tipos de adsorción = $MeOH$ y $-CO_3H$, la superficie de la calcita esta dominada por complejos de $CO_3 > CO_3H > CaOH_2^+$.

Petrovic *et al.* (1999) establecen que la adsorción de ácidos húmicos en las partículas minerales del suelo muestran un incremento al disminuir el pH, éste fenómeno es causado por el desarrollo de una carga positiva en la superficie del adsorbente, sin embargo, el pH puede variar con el tipo de mineral. Este patrón fue consistente con un mecanismo ligando intercambiable, sugerido por Murphy *et al.* (1990), el cual involucra la protonación de grupos hidroxilos de la superficie (1) como un primer paso, seguido por la formación de un complejo (2), con ese grupo hidroxilo protonado y ligando intercambiable y (3) como un paso final flexible en un complejo de esfera interna.



La concentración y distribución espacial de sitios hidroxilo en la superficie, afecta la configuración de revestimiento orgánico. La formación de tales revestimientos húmicos varía con el tipo de ácido húmico. Estudios previos relacionados con la adsorción de ácidos fúlvicos y húmicos del suelo y ácidos fúlvicos y húmicos marinos mostraron que los ácidos húmicos tienen más afinidad que los ácidos fúlvicos para formar revestimientos orgánicos sobre superficies minerales. De manera adicional, las sustancias húmicas del suelo son invariablemente más adsorbentes que las sustancias húmicas marinas, desde luego ellas son de carácter más aromático y más hidrofóbico que las sustancias húmicas que se originan en el ambiente marino.

3.10. MOVILIDAD

La naturaleza de las sustancias a las cuales están asociados los metales pesados, determinan la movilidad y biodisponibilidad de los metales del suelo a otros compartimentos ambientales como agua, plantas y biota, siempre y cuando las condiciones físicas y químicas sean favorables (Ramos *et al.*, 1994).

Los riesgos ambientales derivados de los metales pesados están relacionados íntimamente a su movimiento en los perfiles del suelo y subsuelo, lo cual puede eventualmente incrementar el contenido de metales pesados en las aguas superficiales. Excepto para suelos muy ácidos, en estos, los metales pesados son poco solubles y se encuentran predominantemente en un estado de adsorción o como un compuesto insoluble (Li y Shuman 1996b).

Los suelos arenosos provocan mayor transporte de los metales pesados debido a la lixiviación (Ramos *et al.*, 1994). Cadmio y plomo se pueden acumular en la superficie debido probablemente a su afinidad con la fracción de materia orgánica. La aplicación de Zn a suelos de textura gruesa pobres en materia orgánica puede inducir el movimiento del Zn en los perfiles del suelo (Li y Shuman 1996a).

Debido a su baja solubilidad, el movimiento de los metales pesados en los suelos se ha considerado mínimo o prácticamente inexistente (Dowdy y Volk; 1983).

Hay factores que incrementan la movilidad de los metales para ser absorbidos por las plantas o bien ser lixiviado hacia el agua del subsuelo, entre los factores se incluyen: las propiedades de los metales en cuestión, la cantidad y tipo de sitios de unión, el pH, la concentración de aniones complejantes (orgánicos e inorgánicos), la competencia de cationes en la solución del suelo y las condiciones del suelo para generar reacciones óxido-reducción (Tyler y McBride, 1982).

Para determinar la movilidad de los metales pesados en los suelos y conocer hasta que profundidad se han encontrado éstos, se han hecho estudios en columnas de suelo homogeneizadas (Tyler y McBride, 1982), encontrando que la movilidad relativa de los elementos en suelos es típicamente $Cd > Zn > Cu > Pb$ y bajo estas condiciones ninguno de éstos metales es considerado ser móvil (especialmente cuando se aplica vía lodos residuales) excepto quizás en suelos muy ácidos o textura arenosa.

Estudios hechos por Emmerich *et al.*, (1982), confirmaron la inmovilidad de éstos metales bajo condiciones de laboratorio utilizando la técnica de columnas homogeneizadas de suelo excepto en suelos muy ácidos o de textura gruesa.

Otros estudios hechos con la aplicación de lodos en campo han concluido que los metales están fuertemente unidos en la parte superficial y solamente poco o nada de éstos se acumulan a la profundidad del suelo y permanecen en los primeros 15 centímetros de espesor en perfiles (Williams *et al.*, 1987).

En suelos tratados con lodos por un período de 8 años, el movimiento del Cd, Cu, Pb y Zn es insignificante (Dowdy y Volk, 1983, Williams *et al.*, 1987). La movilidad esta también influenciada por la materia orgánica, de este modo el complejo órgano-metálico que se forma con la materia orgánica conduce a un decremento de la movilidad (McBride, 1994).

En los suelos y ambientes sedimentarios, las sustancias orgánicas son adsorbidas por las superficies sólidas así como cubiertas por materiales orgánicos, los cuales están compuestos principalmente de sustancias húmicas que influyen fuertemente en su movilidad (Petrovic *et al.*, 1999).

Por otro lado, aunque muchos metales pesados están considerados en general como relativamente inmóviles en muchos suelos por periodos cortos, su movilidad bajo ciertas soluciones y condiciones químicas del suelo pueden exceder índices ordinarios y representar una amenaza a la calidad del agua subterránea (Socokari *et al.*, 1983). Esta amenaza ha sido considerada por recientes investigaciones que muestran que la migración de partículas coloidales dispersas en agua pueden significativamente aumentar la movilidad del metal, causando incrementos dramáticos en el peso del metal transportado y distancias de migración (Mills *et al.*, 1991).

Steenhuis *et al.* (1995) han demostrado que el flujo preferencial incrementa grandemente la movilidad y velocidad del movimiento de los solutos hacia el agua subterránea. Varias formas de flujo preferencial contribuyen a que los metales pesados alcancen profundidades mayores a las indicadas por Steenhuis *et al.*, (1994). Es por lo tanto concebible que el transporte preferencial pueda también incrementar el movimiento de los metales.

Dodwy y Volk (1983), demostraron que el movimiento de los metales pesados en suelo puede ocurrir en suelos arenosos, ácidos y con bajo contenido de materia orgánica sujetos a fuertes lluvias o irrigación, se requiere que los metales estén en fase soluble o asociados con partículas móviles como lo mostraron Waller y Pickering (1992), con el Zn y el Cu que estaban fuertemente complejados con los ácidos húmicos a pH 4.5 a 5.0, estas partículas orgánicas pueden complejar los metales en el suelo superficial y llevarlas a través del perfil en donde se convierten en formas orgánicas intercambiables y el movimiento está esencialmente relacionado con las formas físicas y químicas de los metales en el suelo que tienen diferentes potenciales de movilización por ligandos inorgánicos u orgánicos en la solución del suelo (Li y Shuman, 1996a) estas son las formas químicas disponibles mediante las cuales las plantas toman los metales del suelo (Shuman, 1991). Con el tiempo el uso de lodos adicionados al suelo aumentan los metales de manera gradual hasta alcanzar niveles fitotóxicos (Buenrostro, 1995).

3.11. FORMAS QUÍMICAS

Todos los mecanismos de adsorción/desorción, precipitación/disolución describen algo acerca de la sensibilidad de las formas para disolver metales, generalmente las soluciones orgánicas retienen metales en solución, los cuales no han sido adsorbidos (usualmente como aniones o formas neutras) y pueden por lo tanto alcanzar la total disolución de la concentración del metal más de lo esperado si solamente el metal hidratado hubiera estado presente.

Tales resultados se observan para el Cu^{+2} , donde el Cu total disuelto es mayor que el $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ en solución, especialmente en altos pH. Aunque el pH del suelo se eleva, se reduce la concentración del metal libre por el fenómeno de adsorción y precipitación, un efecto mucho menor puede generar metales totalmente disueltos, porque el pH alto promueve la disolución de suelo orgánico y formación de complejos solubles metal-orgánicos. Algunos metales como el Fe^{+3} tienen extremadamente baja solubilidad como metal libre en suelos con valores de pH comunes.

Recientes investigaciones de soluciones del suelo y el modelo de complejos orgánicos- Fe^{+3} , sugieren que es probable que el Fe se mantiene en formas soluble por compuestos

o-difenólicas ó polifenólicos, que quelan Fe^{+3} (Johnson, 1986). Otros agentes quelantes, no demuestran estabilidad comparada al complejo natural complejo orgánico- Fe^{+3} . Al presentarse ese metal disuelto tal como Fe^{+3} y Cu^{+2} está complejoado casi completamente en forma inorgánica (Hodgson *et al.*, 1965).

Otros metales que presentan semejanza son Co^{+2} , Cd^{+2} y Zn^{+2} , porque tiene menor tendencia a formas complejas solubles con oxígeno, conteniendo grupos funcionales de materia orgánica soluble, son complejados en menor grado en la solución del suelo (McBride and Blasiak, 1979). Por ejemplo, entre 13 y 43 % de Zn en una solución ácida de suelo se ha reportado en que existen formas lábiles (James y Bouldin, 1986). La mayor parte de Zn lábil se cree que existe como el catión Zn^{+2} sin complejar, pero hay incertidumbre experimental asociado con esto y otro método disponible presentado de especiación de metal.

La importancia de formas solubles orgánicamente complejadas del metal, radica en que son predominantemente aprovechables por las plantas. Estudios recientes han revelado que el Cu^{+2} libre en la solución del suelo se puede correlacionar con la absorción por las raíces, adiciones de grandes cantidades de materia orgánica al suelo cambia esta correlación, que resulta en gran absorción por las raíces a concentraciones determinadas de Cu^{+2} libre (Minnich *et al.*, 1987).

Los tipos de moléculas orgánicas involucradas en la formación de complejos solubles probablemente incluyen ácidos oxálico, cítrico, málico, tartárico y muchos otros ácidos orgánicos, alifáticos y aromáticos, que son comunes en la solución del suelo (Stevenson y Ardakani, 1972). La importancia relativa de esos diferentes ácidos orgánicos depende en la complejación del metal y el pH. Cálculos de especiación predicen que una extremadamente pequeña fracción de las formas Zn total soluble actualmente forma complejos con esos ligandos a bajo pH, con salicilato dominando la especiación. Por Cu^{+2} , importantes diferencias son notadas; la fracción del metal complejoado por compuestos orgánicos es mucho más alta a pH bajo.

IV. JUSTIFICACIÓN

Hay reportes (Emmerich *et al.*, 1982) que confirman la inmovilidad de metales pesados bajo condiciones de laboratorio, excepto en suelos muy ácidos o de textura gruesa, otros estudios (Williams *et al.*, 1987) han concluido que los metales están fuertemente unidos en la parte superficial y poco o nada de éstos se acumulan en la profundidad del suelo y permanecen en los primeros 15 centímetros de espesor, unos más indican que la movilidad es insignificante (Dowdy y Volk, 1983, William *et al.*, 1987), otros marcan una menor movilidad cuando están ligados a la materia orgánica (McBride, 1994). Algunos otros indican que su movilidad bajo ciertas soluciones y condiciones químicas del suelo puede exceder índices ordinarios y representan una amenaza a la calidad del agua subterránea (Scokart *et al.*, 1983), esta amenaza ha sido considerable dependiendo de las características del suelo y pueden significativamente aumentar la movilidad del metal, causando incrementos del metal transportado y de las distancias de migración (Mills *et al.*, 1991) Lo anterior puede ocurrir sobre todo en suelos arenosos, ácidos y con bajo contenido de materia orgánica sujetos a fuertes lluvias o irrigación.

El municipio de San Salvador ha sido irrigado con aguas residuales provenientes de la Ciudad de México, debido a la escasez de fuentes de abastecimiento de aguas de buena calidad (DGCOH, 1988), lo anterior trae como consecuencia: altos rendimientos, contaminación del suelo y de los productos que en él se cultivan. También se presume que la fijación y dinámica de los metales pesados depende de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, por lo que es necesario evaluar dichas propiedades a lo largo del perfil de suelo y cuantificar los metales pesados a 50 cm de profundidad para establecer relaciones y la dinámica de los mismos.

V. OBJETIVOS

Objetivo general

Caracterizar física y químicamente los tipos de suelo de un agrosistema irrigado con aguas residuales de la Ciudad de México, así como cuantificar la concentración de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn en los primeros 50 cm de espesor a fin de comprender las formas químicas y movilidad de los mismos.

Objetivos específicos

Caracterizar física y químicamente los tipos de suelo irrigados presentes en el municipio.

Evaluar la concentración de metales pesados en los primeros 50 cm de espesor de los suelos.

Establecer la correlación que existe entre las concentraciones de metales pesados y las propiedades físicas y químicas del suelo a fin de explicar su movilidad.

Cuantificar las formas químicas de los cinco metales pesados en los suelos irrigados del Municipio, así como explicar los fenómenos que las determinan.

VI. HIPÓTESIS

En el suelo, los metales pesados se encuentran retenidos en las diferentes fracciones (intercambiable, materia orgánica, óxidos de hierro amorfo y óxidos de hierro cristalino, óxidos de manganeso, ligados a carbonatos) dependiendo de las condiciones ácido-alcalinas y óxido-reductoras, todas ellas representan fuentes potenciales de estos contaminantes para los seres vivos.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

San Salvador es uno de los 84 municipios del estado de Hidalgo, está situado en una llanura y tiene aproximadamente 250 Km² de superficie. Se ubica geográficamente (mapa 1) entre los paralelos 20°21' y 20°13' de latitud norte y 90°09' y 98°59' de longitud oeste a una altitud entre 1900 y 2100 msnm. Colinda al norte con Santiago de Anaya; al sur con Ajacuba; al este con Actopan; y al oeste con Francisco I. Madero, Progreso y Chilcuautla. La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 23.3°C y la mínima en noviembre con 9.4°C. La precipitación total anual es de 543.4 mm, con una máxima incidencia en septiembre de 117.4 mm y mínima en enero con 8.18 mm. El clima corresponde a un semiseco templado con lluvias en verano.

Pertenece fisiográficamente a la provincia del eje neovolcánico caracterizada por una enorme masa de rocas volcánicas de todos los tipos (brechas, tobas y derrames riolíticos intermedios y basálticos) acumulada en innumerables y sucesivas etapas, desde mediados del terciario (35 millones de años atrás) hasta el presente.

Los 495,000 habitantes del Valle se dedican principalmente a actividades agrícolas, complementándose con la producción ganadera. Su estándar de vida es mayor que el de la población que no tiene acceso al uso del agua residual para riego (Romero, 1994).

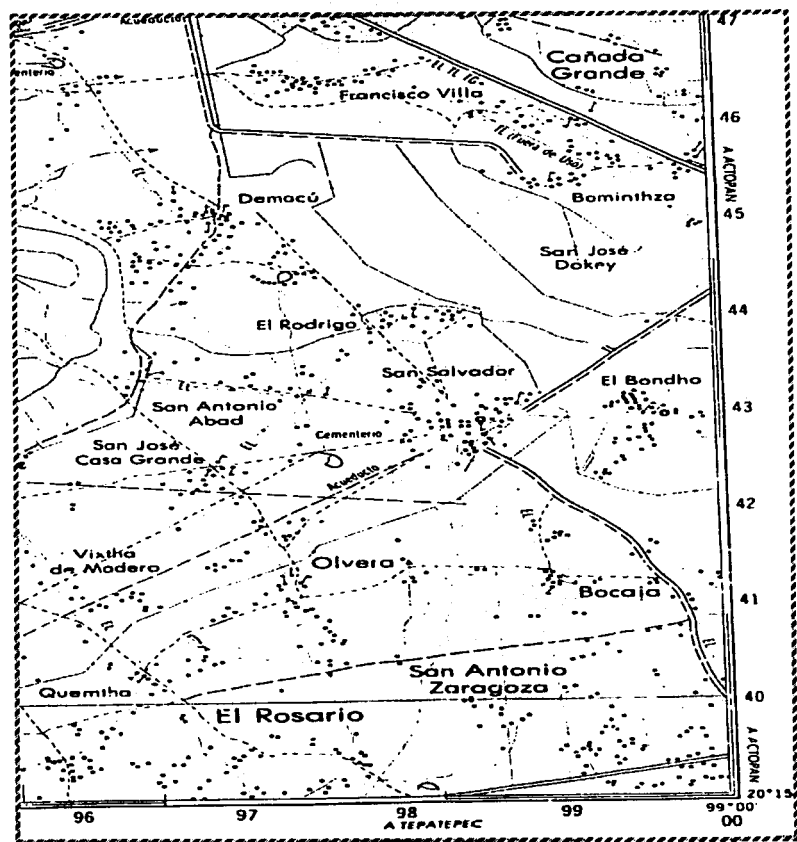
Los distritos de riego 03 Tula y 100 Alfajayucan usan aguas residuales crudas del área metropolitana de la Ciudad de México. Debido al inmenso tamaño del área de cultivo (83,000 Ha en 1993-1994) y su antigüedad, la región es un ejemplo único de riego con aguas residuales. El agua residual cruda, parcialmente tratada o mezclada con agua de lluvia, es altamente valorada por los agricultores debido a que se mejora la calidad del suelo por su carga de nutrientes, lo que permite aumentar la productividad (SARH, 1994; CNA, 1995).

Parte del municipio de San Salvador está constituido por una zona árida. La vegetación natural se encuentra muy alterada, debido a que los suelos han mantenido una agricultura intensiva durante más de 50 años. En 1990 los cultivos de maíz y alfalfa cubrieron una superficie 10 veces mayor que el cultivo de hortalizas, pero la productividad fue seis veces más baja (CNA, 1995).

En la parte de montaña y en la zona árida, situada al norte de San Miguel Acambay, Demacú, El Fresno, El Colorado, El Mezquital, Xochitlán, Cerro Blanco, Chichimecas, se identifica el tipo de vegetación de matorral crasicaulé, con varias especies de cactáceas entre las que destacan el género *Opuntia*.

Una comunidad vegetal dominada por árboles espinosos, algunos de ellos perennifolios. Se desarrolla sobre terrenos más o menos planos y suelos arcillosos. Las asociaciones de *Caesalpinia* spp (cascalote iguancto), *Haematoxylum Brasiletto* (Brasil), *Bumelia* spp.

Mapa 1. Ubicación geográfica de la zona de estudio.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(Tempixtle), *Amole randia* spp. (cruceto). Además de una comunidad vegetal distribuida y constituida principalmente por *Prosopis* spp. (Mezquite), suele acompañarse por *Acacia* spp. (Huizaches); *Cercidium* spp (Palo verde) y cactáceas grandes con tallos aplanados o cilíndricos y asociaciones de hojas dispuestas en roseta, carnosas y espinosas como; *Agave Lechugilla* (Lechuguilla), *Agave Striata* (Espadín) *Ilechia* spp. Guapilla, *Agave* spp. (Magüey), *Agave Decerti* (Lechuguilla), *Agave shawii* var, Goldmaniana (Magüey), *Nolina* spp. Zacate Cortador, Soyate, además de matorrales como: Gobernadora, Hojasén, Nagua Blanca o Trompillo, Hierba del Burro y plantas espinosas como el Mezquite, Mimosa, Uña de Gato. Existen también asociaciones de *Yucca Carnerosana* y *Yucca Periculosa* (SARH, 1992). Por la introducción de aguas negras, ahora se encuentra jarilla, *Stevia salicifolia*, *Senecio salignus*, *Chenopodium mexicanum*, *Argemone ochroleucastweet*, *Chenopodium ambrosiodes*.

En la cabecera municipal de San Salvador, existe un área de suelos con características de suelos sódicos-salinos con exceso de humedad, sobre los cuales se encuentra establecido una compleja asociación de pastizales, entre las especies que más destacan son: *Distichlis spicata*, *Asterexilir* sp, *Bacopamonimiera* y *Flavenia trieneria*. estas áreas permanentemente inundados y en ellas se existen densas agrupaciones de *tule*, *thypha* spp.

La utilización más frecuente de los matorrales xerófilos es la que se practica a través de la ganadería siendo las cabras los animales más comunes en estos ambientes, aunque en muchas partes también se pastorean ganado vacuno, ovino y equino (Rzedowski, 1994). La fauna original es muy variada entre otros existen: el coyote, lobo, tlacuache, zorra, zorrillo, conejos, liebres, ratón de campo, serpientes y ardillas (INEGI, 1980).

7.2 SELECCIÓN DE LOS SITIOS DE ESTUDIO

Los tres tipos de suelos se localizaron con base a un recorrido de campo en toda el área cultivada del municipio y que comprende aproximadamente 400 hectáreas, misma que esta sujeta a riego con aguas residuales provenientes de la ciudad de México. Apoyados en los mapas topográfico y edafológico de la zona (INEGI 1999 a y b), se seleccionaron 4 sitios de muestreo. Además, se buscó que todas las parcelas estuvieran cultivados con alfalfa. Tres sitios (predio San Juan, Bahía de Cortés y el Bondho) quedaron ubicados en la zona irrigada desde hace 80 años y únicamente un suelo (Demaciá) ha sido irrigado en los últimos 8 años.

7.3 DESCRIPCIÓN DE PERFILES Y TOMA DE MUESTRAS

Un perfil típico en cada uno de los tipos de suelo seleccionados fue descrito morfológicamente en campo. La descripción se hizo con base en el manual para la descripción de perfiles en campo de Cuanalo de la Cerda (1981). La toma de muestras se realizó de dos maneras:

a). Para la caracterización física y química, el perfil fue muestreado por horizontes genéticos, tomando una muestra de 2 Kg de cada uno de ellos

b). Para el análisis de metales pesados las muestras de suelo fueron tomadas por triplicado en cada uno de los sitios o puntos de muestreo, cada 10 cm de espesor hasta una profundidad máxima de 50 cm.

7.4 PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Antes del análisis, las muestras recibieron un pretratamiento que consistió en:

Secado al aire con el fin de expresar los resultados del análisis en porcentaje, en partes por mil o en partes por millón del suelo seco.

Molido con un rodillo de madera o tapón de goma.

Tamizado en una malla de 2 mm, esto obedece a un convencionalismo internacional, para reportar los análisis físicos y químicos de los suelos sobre la base del material de menos de 2 mm de diámetro.

Mezclado debe realizarse hasta tener la certeza de tener una mezcla homogénea.

Pesado en una balanza con aproximación de 0.1%.

Almacenado en ocasiones es preciso conservarlas, en envases de plástico para realizar alguna repetición de análisis o por tener necesidad de complementarlo.

7.5 ANÁLISIS DE LABORATORIO

a). La caracterización física y química consistió en:

Propiedad.

Textura
Densidad aparente
Densidad real
pH
Materia orgánica
Conductividad eléctrica
Calcio y Magnesio
Sodio y Potasio
Extracción química secuencial

Método.

Bouyoucos (Jackson, 1970).
Método de la probeta (Ríos 1980).
Método del picnómetro (Ríos 1980).
Método potenciométrico (Corning 400).
Walkley-Black (Jackson, 1970).
Bowen y Wilcox, 1965.
Vercenato de acuerdo con Jackson (1970)
Emisión atómica, Varian Spectra 200.
Rauret, 1989.

b). Cuantificación de metales pesados por extracción secuencial según se describe:

Las muestras de suelo se secaron al aire durante 48 horas.

El contenido de metales pesados en las muestras de suelo se determinó en extractos obtenidos a partir de 1.0 g de suelo (Rauret 1989).

FRACCIÓN

Intercambiable
Ligada a carbonatos
Ligada a óxidos
Ligada a materia orgánica

CONDICIONES DE EXTRACCIÓN

CaCl₂ 0.05M y pH=5
CH₃COONH₄ 1.0M y pH=3
NH₂OH.HCl 0.1M y pH=2
H₂O₂ al 10%

Residual

HNO₃:H₂SO₄:H₂ClO₄ (3:1:1)

Determinación de cada fracción:

Absorción atómica, Varian Spectra 200

Condiciones de trabajo para la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

Metal	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
Condiciones De trabajo					
Longitud de onda (λ)nm	228.8	357.9	324.8	217.0	213.9
Ancho de onda espectral (slit) nm	0.5	0.2	0.5	1.0	1.0
Estequiometría de la flama	Air/Acetylene	Air/Acetylene	Air/Acetylene	Air/Acetylene	Air/Acetylene
Corriente de la lámpara mA	5.0	10.0	10.0	11.0	7.0

7.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con la finalidad de establecer la relación que existe entre las propiedades del suelo y la movilidad de los metales pesados, se realizó un análisis de correlación entre el contenido de arcilla, pH, materia orgánica, capacidad de intercambio de cationes y conductividad eléctrica del suelo y los metales cuantificados en las diferentes fracciones.

VIII. RESULTADOS

8.1 DESCRIPCIÓN MORFOLOGICA DEL SUELO.

PERFIL 1.

UBICACIÓN: Predio San Juan Municipio de San Salvador.

ALTITUD: 1942 msnm.

COORDENADAS GEOGRAFICAS: 20°17'36" N y
99°00'09" W

FECHA DE DESCRIPCIÓN: 17 de abril de 1999.

MUESTRAS TOMADAS POR: Guadalupe Pérez Pérez y Ramiro Ríos Gómez.

DESCRITO POR: Ramiro Ríos Gómez y Guadalupe Pérez Pérez.

PENDIENTE: 3%.

DRENAJE: Bien drenado.

MATERIAL ORIGINAL: Aluviones derivados de rocas calizas.

PERMEABILIDAD: Moderada.

REGIÓN FISIOGRAFICA: Desierto Chihuahuense.

SUELO: Con profundidad mayor a 190 cm, perfil ABC con seis horizontes.

RELIEVE: Plano.

CLIMA: La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 23.3°C y la mínima en noviembre con 9.4°C. la precipitación total anual es de 543.4mm, con máxima incidencia en septiembre 117.4 mm y mínima en enero con 818 mm.

VEGETACIÓN: Cultivo de alfalfa.

EROSIÓN: No perceptible.

USO ACTUAL: Cultivo de alfalfa.

HORIZ.	PROF (cm)	DESCRIPCIÓN.
Ap1	0-11	Color en húmedo 10YR3/1, textura arcillosa, la transición a la siguiente capa es media se realiza en 3 a 5 cm con límites difusos, estructura bien desarrollada y cuando se secan los bloques las formas son poliédricas, los agregados se rompen como obleas, poros abundantes entre y dentro de los agregados, bloques subangulares de tamaños finos a grandes, la consistencia es firme en humedad moderada, es plástico, es muy adhesivo dominan las arcillas permeabilidad moderada, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni nódulos, raíces muy abundantes de tamaño fino. Los poros son frecuentes finos y medianos, continuos de orientación caótica entre y dentro de los agregados. El pH = 6.5, reacción al HCl débil, al H ₂ O ₂ débil, y al alóflano moderada, reacción a cloruros negativo, a sulfatos traza, no hay reacción a la fenolftaleína.
Ap2	11-35	Color en húmedo 10YR2/1, textura arcillosa, dominan arcillas y limos, estructura poliédrica, agregados subangulares y angulares grandes y medios fuertemente desarrollados, muy estables al agua y

		muy adhesivo, más plástico que el horizonte anterior, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni nodulos. Cuando se descubre el suelo hay brillo y poros frecuentes finos continuos y cilindricos de orientación caótica, dentro y fuera de los agregados. Presentó raíces comunes finas y delgadas en sentido caótico entre los contactos de los agregados, no hay macroporos y es pobremente drenado. El pH = 6.5, reacción al HCl es débil, al H ₂ O ₂ y alofano moderada mientras que la reacción a cloruros y sulfatos muy débil, no hay reacción a la fenolfaleina.
B1	35-69	Color en húmedo 10YR4/3, a los 69 cm hay un frente húmedo, este horizonte es menos compacto. Agregados pequeños redondeados y poliédricos, fuertemente desarrollados, humedad moderada, consistencia firme, muy plástica y adhesivo, es más moldeable que los dos horizontes anteriores, hay macroporos abundantes de 2 a 3 mm, cilindricos localizados dentro y entre los agregados. El pH es de 7.0, reacción al alofano moderada, al HCl es débil, fuerte para el H ₂ O ₂ y negativa para sulfatos y cloruros, no hay reacción a la fenolfaleina.
B2	69-89	Color en húmedo 10YR4/3, de textura arcillosa con limo, agregados poliédricos finos y grandes subangulares bien desarrollados moderadamente adhesivo, plástico y moldeable, se encontraron raíces frecuentes finas y muy finas, son raras las raíces medias, su consistencia es firme, francamente húmedo, los microporos y macroporos son abundantes entre y dentro de los agregados y el horizonte presenta buen drenaje. El pH = 7.0, reacción al HCl y alofano débil y para cloruros y sulfatos negativa, no hay reacción a la fenolfaleina.
B3	89-140	Color en húmedo 10YR4/3, textura arcillosa, agregados poliédricos subangulares, de consistencia firme a muy firme, está muy húmeda y en estas condiciones es muy adhesivo y plástico, hay bastantes poros de 1 a 2 mm, raíces finas y muy finas escasas, su porosidad es abundante con poros cilindricos, está bien drenado. El pH=7.0, reacción al HCl y alofano débil y para cloruros y sulfatos negativa, no hay reacción a la fenolfaleina.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

PERFIL 2.

UBICACIÓN: Bahía de Cortés.

ALTITUD: 1952 msnm.

COORDENADAS GEOGRAFICAS: 20°17'42" N y
99°00'07"W

FECHA DE DESCRIPCIÓN: 18 de abril de 1999.

MUESTRAS TOMADAS POR: Guadalupe Pérez Pérez y Ramiro Ríos Gómez.

DESCRITO POR: Ramiro Ríos Gómez y Guadalupe Pérez Pérez.

PENDIENTE: 2%.

DRENAJE: Bien drenado.

MATERIAL ORIGINAL: Aluviones derivados de rocas calizas.

Permeabilidad: Moderada.

REGIÓN FISIOGRAFICA: Desierto Chihuahuense.

SUELO: Con profundidad de 84 cm, perfil AC con cuatro horizontes el manto freático se encuentra a los 95 cm.

RELIEVE: Plano.

CLIMA: La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 23.3°C y la mínima en noviembre con 9.4°C. La precipitación total anual es de 543.4 mm, con máxima incidencia en septiembre 117.4 mm y mínima en enero con 818 mm.

VEGETACIÓN: Cultivo de alfalfa.

EROSIÓN: No perceptible.

USO ACTUAL: Cultivo de alfalfa, en el predio también se tiene cultivo de *Tilapia spp* y carpa en estanquería rustica.

HORIZ.	PROF (cm)	DESCRIPCION.
Ap1	0-17	Transición al siguiente horizonte difuso, ligeramente húmedo, color en seco 10YR6/2, textura franco (migajón), ligeramente pedregoso 4-5% v/v, piedras pequeñas, presencia de gravas finas de CaCO ₃ , guijarros de canto rodado de diferente tamaño y composición algunos de CaCO ₃ , estructura en seco granular con gránulos finos y muy finos, su desarrollo es moderado, de consistencia duro en seco, consistencia en húmedo firme, adhesivo y plástico, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, los poros son frecuentes muy finos y finos continuos y de orientación caótica, permeabilidad moderada, raíces abundantes, finas y muy finas, abundancia de esporas, buena actividad biológica. El pH= 6.0, la reacción al HCl es moderada, al H ₂ O ₂ fuerte, para el caso de los cloruros se registró fuerte y a los sulfatos moderada, no hay reacción a la fenolfaleina y bien drenado, la suspensión de suelo-agua presentó una dispersión ligera.
Ap2	17-32	La transición al siguiente horizonte es marcada, húmedo, color en seco 10YR6/2, textura franca, pedregoso 10% v/v, piedras pequeñas cantos rodados de andesita y de CaCO ₃ , frecuentes gravas de CaCO ₃ , presencia de gravas finas y muy finas abundantes, se presentaron agregados finos en forma granular y poliédricos subangulares y desarrollo ligero, tamaños medios y finos, consistencia suelta en seco, en húmedo es firme,

		ligeramente adhesivo y moderadamente plástico, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, los poros son frecuentes de muy finos a medianos, continuos y de orientación caótica dentro de los agregados, permeabilidad moderada, las raíces son escasas y gruesas, se observó abundantes lombrices y actividad biológica, presencia de hongos, existencia de podredumbre blanca y manchas de materia orgánica. El pH = 6.0, reacción al HCl moderada, al H ₂ O ₂ fuerte, reacción a los cloruros y sulfatos moderada, no hay reacción a la fenolftalina y bien drenado, la suspensión de suelo-agua presentó una dispersión moderada.
AC	32-52	La transición a la siguiente capa es media, húmedo, color húmedo 10YR3/2. Textura migajón a migajón limoso, ligeramente pedregoso, presencia de gravas y gravillas, agregados finos poliédricos subangulares, tamaño medio, poco abundantes, consistencia en húmedo firme, adhesividad ligera, moderadamente plástico, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, macroporos frecuentes, asociado a raíces muy largas, permeabilidad moderada, hay presencia de raíces medias, se observa abundancia de lombrices. El pH = 6.5, no efervesce al HCl, reacción a los cloruros y sulfatos moderada, no hay reacción a la fenolftalcina, se aprecia el horizonte moderadamente drenado, la suspensión de suelo-agua presentó floculación.
C	52-84	Transición a la siguiente capa es marcada, muy húmedo, color en húmedo 10YR3/1, textura migajón arenosa, ligeramente pedregoso, con presencia de guijarros muy intemperizados, abundantes gravillas finas, rocas muy escasas, en la base del horizonte C hay cantos, estructura poliédrica de tamaño medio, agregados poco adhesivos, moderadamente plásticos, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, permeabilidad lenta, raíces muy pocas finas y muy finas. El pH = 6.5, reacción a los cloruros y sulfatos moderada, reacción al HCl fuerte, drenaje es lento y está influenciado por el manto freático, la suspensión de suelo-agua presentó floculación.

PERFIL 3.

UBICACIÓN: El Bondho.

ALTITUD: 1950 msnm.

COORDENADAS GEOGRAFICAS: 20°16'56" N y
98°59'58" W

FECHA DE DESCRIPCIÓN: 19 de abril de 1999.

MUESTRAS TOMADAS POR: Guadalupe Pérez Pérez y Ramiro Ríos Gómez.

DESCRITO POR: Ramiro Ríos Gómez y Guadalupe Pérez Pérez.

PENDIENTE: 2%.

DRENAJE: Bien drenado.

MATERIAL ORIGINAL: Aluvión estable derivado de rocas calizas.

PERMEABILIDAD: De rápida a muy rápida.

REGIÓN FISIOGRAFICA: Desierto Chihuahuense.

SUELO: Con profundidad mayor a 120 cm, perfil ABC con cuatro horizontes bien desarrollados hasta el B₂

RELIEVE: Plano.

CLIMA: La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 23.3°C y la mínima en noviembre con 9.4°C. la precipitación total anual es de 543.4mm. con máxima incidencia en septiembre 117.4 mm y mínima en enero con 818 mm.

VEGETACIÓN: Cultivo de alfalfa.

EROSIÓN: Moderada en canalillos.

USO ACTUAL: Cultivo de alfalfa.

HORIZ.	PROF (cm)	DESCRIPCION.
Ap1	0-20	Transición a la siguiente capa marcada, ligeramente húmedo, color húmedo 10YR3/2, seco 10YR6/2, textura migajón arcillosa y sin piedras, estructura esta fuertemente desarrollada poliédrica subangular fina a media, de consistencia muy dura cuando seco, firme cuando húmedo y pegajoso y plástico cuando muy húmedo, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, están presentes micro y macroporos numerosos, continuos y de orientación caótica dentro y entre los agregados, permeabilidad rápida, se presentan raíces comunes finas, presencia de larvas de coleópteros. El pH = 7.5, reacción al HCl moderada, al H ₂ O ₂ fuerte, frente a la fenolfaleína no hay reacción, sulfatos y cloruros no hay reacción, éste suelo está bien drenado.
Ap2	20-60	Transición a la siguiente capa tenue, ligeramente húmedo, color en húmedo: 10YR3/2, color en seco 10YR6/2, textura migajón arcillosa y sin piedras, estructura está fuertemente desarrollada, poliedros subangulares de tamaño medio, de consistencia muy dura cuando seco, firme cuando húmedo y pegajoso y plástico cuando muy húmedo no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, se presentan numerosos macro y microporos continuos, de orientación caótica, tubulares en el caso de macroporos, permeabilidad moderada, presenta raíces comunes finas, presencia de algunas lombrices, El pH = 7.5, reacción al HCl moderada, al H ₂ O ₂ fuerte, a la fenolfaleína

		no hay reacción, sulfatos y cloruros no hay reacción, esta bien drenado.
B1	60-95	Transición a la siguiente capa media, húmedo, color en húmedo 10YR2/2, color en seco 10YR5/2, textura arcillosa y sin piedras, estructura está fuertemente desarrollada, se trata de poliedros subangulares y pocos angulares de tamaño medio, de consistencia muy dura cuando seco, firme cuando húmedo y pegajoso y plástico cuando muy húmedo, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, son dominantes los macroporos sobre los microporos en general son abundantes, entre y dentro de los agregados de orientación oblicua son tubulares, permeabilidad moderada, con pocas raíces finas. El pH = 8.0, reacción al HCl moderada, al H ₂ O ₂ es fuerte, no hay reacción frente a la fenolftaleína, sulfatos y cloruros no hay reacción, está bien drenado.
B2	95-120	Húmedo, color en húmedo 10YR2/1, color en seco 10YR4/1, textura arcillosa y sin piedras, su estructura está fuertemente desarrollada, poliedros subangulares y angulares de tamaño medio, de consistencia muy dura cuando seco, firme cuando húmedo, pegajoso y plástico cuando muy húmedo, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, hay frecuentes macroporos grandes de hasta 3 mm, tubulares dentro de los agregados, permeabilidad lenta, raíces raras y finas, El pH = 7.5, la reacción al HCl es moderada, al H ₂ O ₂ es fuerte, frente a la fenolftaleína no hay reacción, sulfatos y cloruros no hay reacción, este suelo está bien drenado.

PERFIL 4.

UBICACIÓN: Demacú.

ALTITUD: 1952 msnm.

COORDENADAS GEOGRAFICAS: 20°17'40" N y
99°01'14"W

FECHA DE DESCRIPCIÓN: 18 de abril de 1999.

MUESTRAS TOMADAS POR: Guadalupe Pérez Pérez y Ramiro Ríos Gómez.

DESCRITO POR: Ramiro Ríos Gómez y Guadalupe Pérez Pérez.

PENDIENTE: 14%.

DRENAJE: Bien drenado.

MATERIAL ORIGINAL: Rocas calizas.

PERMEABILIDAD: Muy rápida.

REGIÓN FISIOGRAFICA: Desierto Chihuahuense.

SUELO: Con profundidad de 27 cm, perfil AC con dos horizontes.

RELIEVE: Terracado.

CLIMA: La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 23.3°C y la mínima en noviembre con 9.4°C. la precipitación total anual es de 543.4mm. con máxima incidencia en septiembre 117.4 mm y mínima en enero con 818 mm.

VEGETACIÓN: Cultivo de alfalfa.

EROSIÓN: Moderada en canalillos.

USO ACTUAL: Cultivo de alfalfa y en una porción del terreno uso pecuario con ganado estabulado.

HORIZ.	PROF (cm)	DESCRIPCION.
Ap	0-27	Suelo moderadamente húmedo a húmedo, color en seco 10YR3/2. textura migajón arenosa a arena migajonosa, pedregoso de 12 a 15%, desde grava de diferentes tamaños hasta piedras medias, agregados granulares de tamaño fino y mediano, consistencia blanda en seco y friable en húmedo, y cuando muy húmedo es ligeramente pegajoso, no se presentan estratos endurecidos, cutanes ni concreciones, poros pequeños cilíndricos caóticos y abundantes, permeabilidad rápida, se observaron raíces abundantes finas y medias, en este estado es poco plástico y adhesivo, pH=7.5, reacción al HCl y H ₂ O ₂ fuerte, frente a la fenoltaleína no hay reacción, sulfatos y cloruros no hay reacción, este suelo está bien drenado.
R	27- ...	Roca caliza continua

Cuadro No. 2. Características físicas y químicas de los suelos, localizados en el Municipio de San Salvador en el Estado de Hidalgo.

Localidad	Perfil	Horiz	Prof. (cm)	D. A. (g/cc)	D. R. (g/cc)	E. P. (%)	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	Clasificación Textural	pH suelo:agua 1:1	pH suelo:KCl 1:1	M. O. (%)	C. E. (dS/m)
San Salvador	1	Ap1	0 - 11	0.88	1.80	51.11	26	38	36	Migajón limoso	7.2	5.7	2.59	1.12
		Ap2	11 - 35	0.96	1.78	46.06	24	30	46	Migajón	7.3	5.8	1.18	1.32
		B1	35 - 69	0.93	1.72	45.93	36	38	26	Migajón arc-lím	7.5	5.9	1.35	0.99
		B2	69 - 89	0.93	1.70	45.29	28	38	34	Migajón arc-lím	7.5	5.9	0.69	1.04
		B3	89 - 140	0.85	1.70	50.00	42	36	22	Mig.-arc.	7.4	5.9	0.69	0.91
	C	140-190	0.83	2.50	66.8	40	36	24	Mig. arcilloso	7.4	5.7	1.10	1.10	
Bahia de C.	2	Ap1	0 - 17	0.92	1.72	46.51	22	28	50	Migajón limoso	7.7	6.9	4.9	4.36
		Ap2	17 - 32	0.86	2.50	65.60	34	30	36	Migajón arcilloso	7.6	6.9	3.83	6.42
		AC	32 - 52	0.87	3.00	71.00	36	32	32	Migajón arcilloso	7.1	6.7	0.77	9.56
		C	52 - 84	0.87	2.70	67.77	34	28	38	Mig. arc-arenoso	7.2	6.7	0.77	8.12
El Bondho	3	Ap1	0 - 20	0.96	2.17	55.77	31.44	43	25.56	Mig. arc. limoso	7.8	6.5	2.59	1.63
		A2	20 - 60	0.81	2.28	54.47	33.44	50	16.56	Mig. arc. limoso	7.9	6.5	2.92	1.16
		B1	60 - 95	0.85	2.26	62.38	47.44	36	16.56	Arcilloso	7.8	6.5	2.18	1.44
		B2	95-120	0.89	2.2	59.54	51.44	34	14.56	Arcillo limoso	7.9	6.4	1.51	1.28
Demacú	4	Ap	0-27	0.97	2.5	61.20	7.44	28	64 - 56	Migajón arenoso	7.8	6.8	3.50	1.5

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro No. 3. Concentración de iones solubles de los perfiles del suelo, localizados en el Municipio de San Salvador en el Estado de Hidalgo.

Perfil	Localidad	Prof. (cm)	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CICT
			Iones solubles (cmol kg ⁻¹)						
1	San Salvador	0 - 11	0.49	0.17	0.12	0.07	327.26	386.11	40.00
		11 - 35	0.67	0.17	0.21	0.15	605.86	472.24	36.00
		35 - 69	0.39	0.23	0.11	0.17	494.38	396.00	32.00
		69 - 89	0.23	0.25	0.09	0.14	478.21	421.18	32.00
		89 - 140	0.26	0.27	0.10	0.10	415.31	285.19	30.00
		140 - 190	0.28	0.20	0.14	0.09	566.51	376.33	32.00
2	Bahía de Cortés	0 - 17	0.64	0.23	0.07	1.23	1223.2	4091.9	32.00
		17 - 32	0.53	2.32	1.77	0.14	2220.7	4834.5	34.00
		32 - 52	0.26	4.00	3.20	1.36	4813.0	3440.1	32.00
		52 - 84	0.27	8.91	1.53	0.67	3044.6	3430.0	34.00
3	El Bondho	0 - 20	0.82	5.33	0.26	0.16	437.64	1563.5	34.00
		20 - 60	0.53	0.20	0.10	0.19	534.45	788.76	38.00
		60 - 95	0.52	0.07	0.05	0.21	794.76	430.33	32.00
		95 - 120	0.30	0.10	0.10	0.03	638.15	204.37	30.00
4	Demacú	0-27	0.47	0.20	0.23	0.15	518.42	488.75	25.00

Cuadro No 4. Resultados del fraccionamiento de cadmio (mgkg⁻¹).
 N.D= No detectado bajo las condiciones experimentales.

Perfil	Localidad	Prof.	Intercc	Carb.	Ox Fe	Mat. Org.	Residual	Totales
1	San Salvador	0 - 10	15.82	3.62	N.D	0.82	6.11	26.37
		10 - 20	15.42	1.90	N.D	0.70	5.98	24.00
		20 - 30	16.78	2.83	N.D	0.68	6.50	26.79
		30 - 40	15.30	1.83	N.D	0.52	5.93	23.58
		40 - 50	15.43	0.95	N.D	N.D	5.99	22.37
2	Bahía de Cortés	0 - 10	17.22	1.95	N.D	1.05	6.67	26.89
		10 - 20	17.35	1.77	N.D	0.93	6.72	26.77
		20 - 30	16.77	1.70	N.D	N.D	6.50	24.97
		30 - 40	16.42	2.08	N.D	0.33	6.37	25.20
		40 - 50	16.27	1.23	N.D	N.D	6.30	23.8
3	El Bondho	0 - 10	16.85	1.90	N.D	0.25	6.53	25.53
		10 - 20	16.82	3.73	N.D	1.18	6.52	28.25
		20 - 30	16.93	2.02	N.D	0.53	6.56	26.04
		30 - 40	16.07	1.40	N.D	0.50	6.22	24.19
		40 - 50	16.45	1.53	N.D	0.58	6.37	24.93
4	Demacú	0 - 10	16.58	7.20	N.D	0.45	6.42	30.65
		10 - 20	16.52	6.98	N.D	0.72	6.40	30.62
		20 - 30	15.42	7.33	N.D	0.58	7.28	30.61

Cuadro No 5. Resultados del fraccionamiento de cromo (mgkg⁻¹).
N.D= No detectado bajo las condiciones experimentales.

Perfil	Localidad	Prof.	Interc.	Carb.	Ox Fe	Mat. Org.	Residual	Totales
1	San Salvador	0 - 10	9.39	12.35	7.43	21.87	90.03	141.07
		10 - 20	9.82	6.38	5.13	10.12	85.48	116.93
		20 - 30	10.72	9.45	6.05	26.03	58.52	110.77
		30 - 40	10.90	10.82	6.67	10.80	45.10	84.29
		40 - 50	9.73	7.43	5.03	10.78	34.08	67.05
2	Bahía de Cortés	0 - 10	9.02	8.92	7.58	12.28	54.18	91.98
		10 - 20	8.58	7.20	7.58	11.38	43.95	78.69
		20 - 30	10.23	6.55	6.88	12.83	51.10	87.59
		30 - 40	9.07	5.50	6.57	13.03	46.12	80.29
		40 - 50	8.93	5.80	7.22	10.72	37.62	70.29
3	El Bondho	0 - 10	9.93	8.23	8.20	15.97	76.25	118.58
		10 - 20	9.80	6.70	9.22	18.03	69.28	113.03
		20 - 30	10.35	6.03	8.48	14.90	84.30	124.06
		30 - 40	11.32	5.03	10.33	10.88	48.95	86.51
		40 - 50	8.50	5.42	9.20	9.30	53.83	86.25
4	Demacú	0 - 10	10.08	11.87	11.43	20.58	22.63	79.59
		10 - 20	9.57	12.20	6.75	18.65	36.08	83.25
		20 - 30	9.38	12.12	6.90	21.98	20.85	71.23

Cuadro No 6. Resultados del fraccionamiento de cobre (mgKg⁻¹).

N.D= No detectado bajo las condiciones experimentales.

Perfil	Localidad	Prof.	Interc.	Carb.	Ox Fe	Mat. Org.	Residual	Totales
1	San Salvador	0 - 10	5.02	11.85	N.D	40.68	9.92	67.47
		10 - 20	4.55	4.43	N.D	13.40	36.00	58.38
		20 - 30	4.48	4.93	N.D	35.43	10.03	54.87
		30 - 40	4.65	3.57	N.D	21.53	N.D	29.75
		40 - 50	4.98	2.27	N.D	17.57	1.88	26.70
2	Bahía de Cortés	0 - 10	10.45	2.18	N.D	14.13	0.93	27.69
		10 - 20	7.13	2.38	N.D	14.33	15.13	38.97
		20 - 30	6.37	2.37	N.D	13.73	0.57	23.04
		30 - 40	5.97	1.58	N.D	13.97	2.52	24.04
		40 - 50	17.58	7.83	N.D	15.22	N.D	40.63
3	El Bondho	0 - 10	6.57	3.15	N.D	23.75	1.28	34.75
		10 - 20	6.28	2.65	N.D	22.12	4.22	35.27
		20 - 30	5.62	1.73	N.D	21.75	1.63	30.73
		30 - 40	5.73	0.00	N.D	19.38	2.47	27.58
		40 - 50	5.80	1.28	N.D	15.75	4.55	27.38
4	Demacú	0 - 10	6.17	10.62	N.D	23.58	N.D	40.37
		10 - 20	5.50	7.20	N.D	21.72	N.D	34.42
		20 - 30	5.45	6.55	N.D	22.63	N.D	34.63

Cuadro No 7. Resultados del fraccionamiento de plomo (mgkg⁻¹).
 N.D= No detectado bajo las condiciones experimentales.

Perfil	Localidad	Prof.	Interc.	Carb.	Ox Fe	Mat. Org.	Residual	Totales
1	San Salvador	0 - 10	174.67	28.67	N.D	47.00	28.90	279.22
		10 - 20	158.00	13.50	N.D	6.33	26.14	203.97
		20 - 30	150.67	21.67	N.D	41.33	25.26	238.93
		30 - 40	142.50	12.00	N.D	11.67	23.00	189.17
		40 - 50	141.67	5.17	N.D	N.D	23.45	170.29
2	Bahia de Cortés	0 - 10	134.67	9.00	N.D	N.D	21.95	165.62
		10 - 20	144.33	13.00	N.D	N.D	23.88	181.21
		20 - 30	140.17	23.50	N.D	4.67	23.19	191.51
		30 - 40	136.67	41.50	N.D	37.00	9.66	224.83
		40 - 50	149.50	N.D	N.D	8.23	24.74	182.47
3	El Bondho	0 - 10	150.00	14.17	N.D	26.00	24.81	214.98
		10 - 20	146.67	12.67	N.D	18.00	24.21	201.55
		20 - 30	143.50	41.33	N.D	11.83	23.74	220.40
		30 - 40	145.00	8.33	N.D	20.00	23.99	197.32
		40 - 50	152.17	29.83	N.D	17.83	25.17	225.00
4	Demacú	0 - 10	157.33	53.33	N.D	35.83	26.05	272.54
		10 - 20	142.00	57.67	N.D	22.33	23.50	245.50
		20 - 30	155.83	56.17	N.D	17.83	25.79	255.62

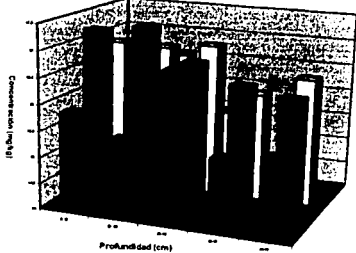
Cuadro No 8. Resultados del fraccionamiento de cinc (mgKg⁻¹).

Perfil	Localidad	Prof.	Interc.	Carb.	Ox Fe	Mat. Org.	Residual	Totales
1	San Salvador	0 - 10	21.39	52.26	17.74	270.10	257.02	618.51
		10 - 20	21.32	27.19	5.44	54.74	421.84	530.53
		20 - 30	21.82	39.62	17.28	229.86	293.18	601.76
		30 - 40	20.79	24.50	4.73	41.44	99.09	190.55
		40 - 50	20.82	7.06	3.91	31.78	164.80	228.37
2	Bahia de Cortés	0 - 10	23.99	12.58	4.79	48.37	169.34	259.07
		10 - 20	24.24	17.12	5.28	48.15	164.13	258.92
		20 - 30	73.34	11.90	4.48	41.00	73.35	204.07
		30 - 40	23.28	10.01	3.96	24.97	164.42	226.64
		40 - 50	23.58	18.94	7.33	57.16	56.41	163.42
3	El Bondho	0 - 10	22.38	16.77	7.48	104.83	186.60	338.06
		10 - 20	23.47	17.15	6.94	110.12	175.22	332.90
		20 - 30	23.60	12.54	6.51	73.27	181.18	297.09
		30 - 40	23.17	7.71	4.58	41.38	159.33	236.17
		40 - 50	23.79	5.92	3.97	25.43	175.57	234.68
4	Demacú	0 - 10	24.17	45.14	11.14	110.49	96.26	287.20
		10 - 20	26.63	42.39	11.18	105.50	51.50	237.20
		20 - 30	21.71	35.56	8.73	100.61	67.09	233.70

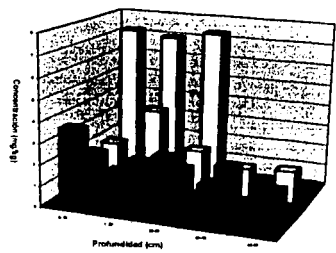
Figura 4: Fracciones de Cadmio

■ San Salvador ■ Bahía de Cortés □ El Bondho □ Demacú

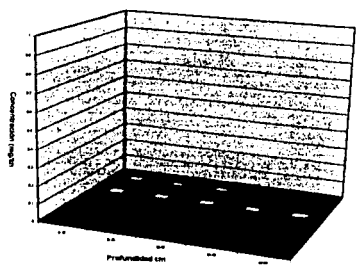
a) Intercambiable



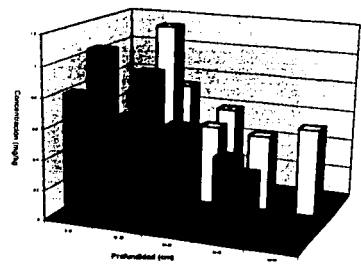
b) Asociado a carbonatos



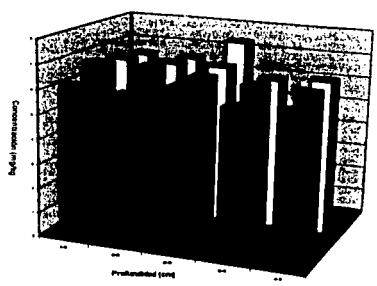
c) Asociación a óxidos de hierro y manganeso



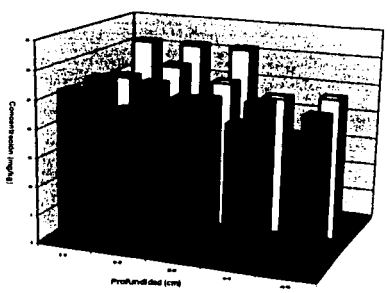
d) Asociado a materia orgánica



e) Residual



f) Total



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5. Fracciones de Cromo

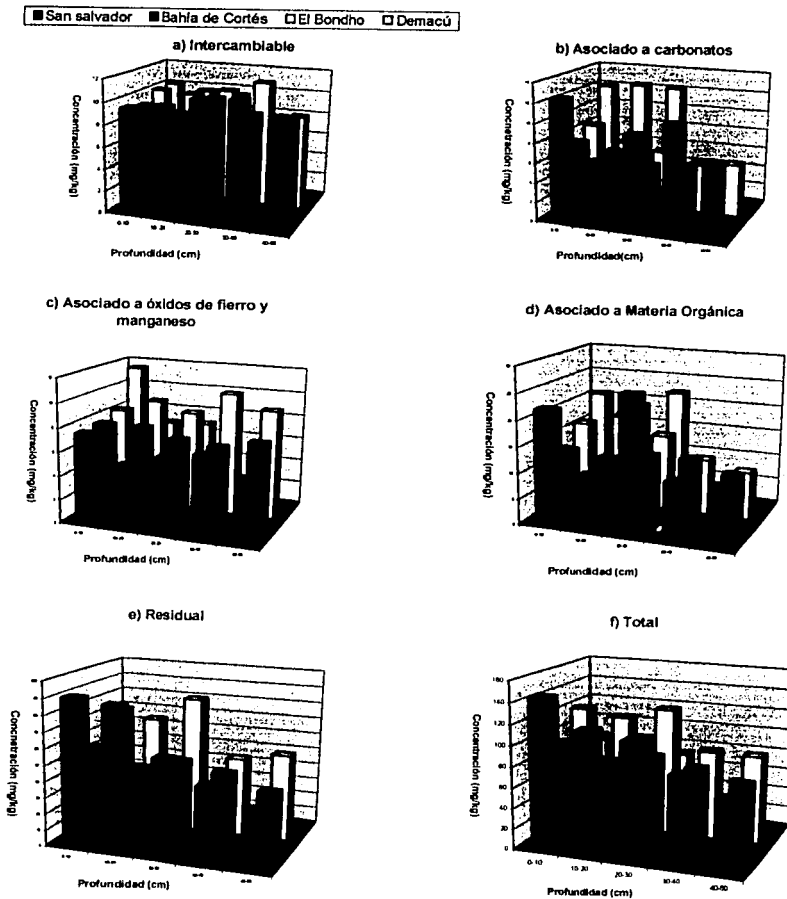
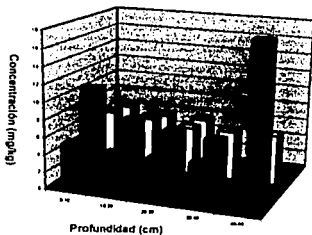


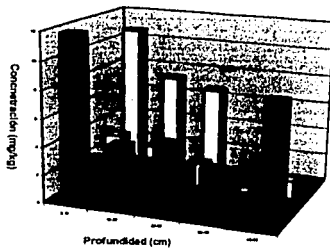
Figura 6: Fracciones de Cobre

■ San Salvador ■ Bahía de Cortés □ El Bondho □ Demacú

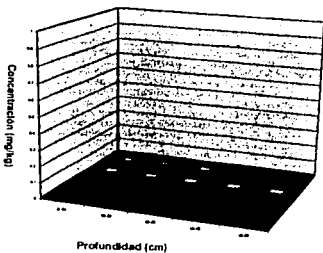
a) Intercambiable



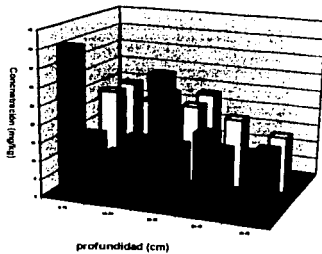
b) Asociado a carbonatos



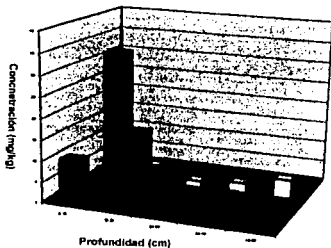
c) Asociado a Óxidos de Fe y Mn



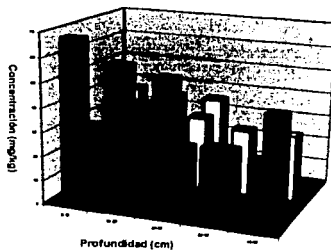
d) Asociado a materia orgánica



e) Residual



f) Total

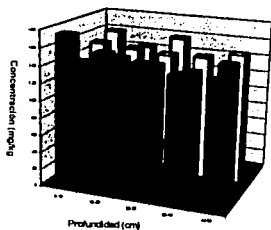


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

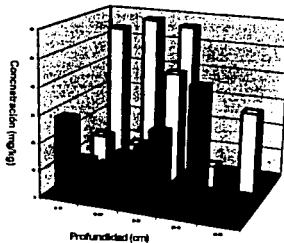
Figura 7. Fracciones de Plomo



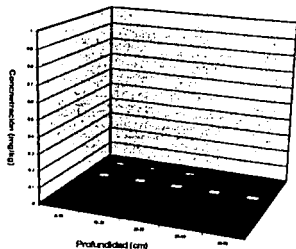
a) Intercambiable



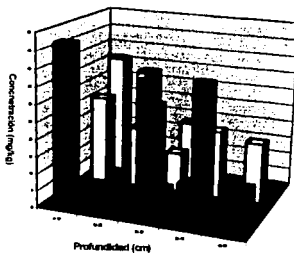
b) Asociado a carbonatos



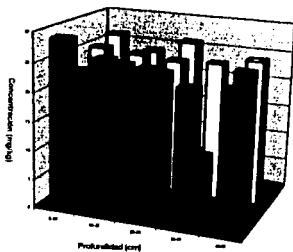
c) Asociado a óxidos de hierro y manganeso



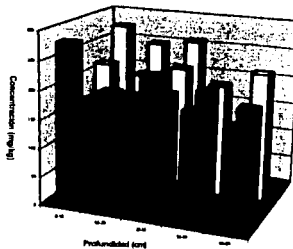
d) Asociado a Materia Orgánica



e) Residual



f) Total

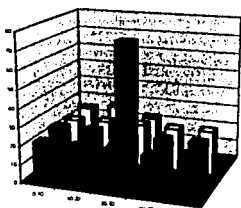


TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 8 Fracciones de Cinc

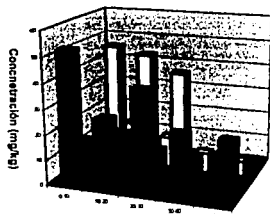
■ San salvador ■ Bahía de Cortés □ El Bondho □ Derracú

Intercambiable



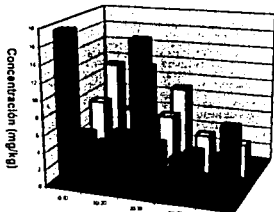
Profundidad (cm)

Asociado a carbonatos



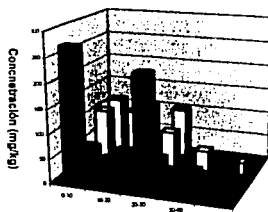
Profundidad (cm)

Asociado a óxidos de hierro y manganeso



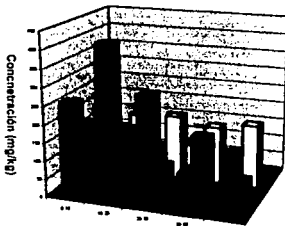
Profundidad (cm)

Asociado a materia orgánica



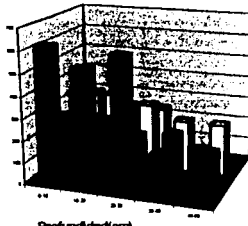
Profundidad (cm)

Residual



Profundidad (cm)

Total



Profundidad (cm)

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Cuadro No. 9. Correlación y significancia entre propiedades físicas y químicas del suelo y fracciones de metales pesados de los suelos del municipio de San Salvador.

PERFIL DE SAN SAN SALVADOR						
CADMIO						
Propiedad	carbonatos	Intercambiab.	Mat. Organica	Oxido Fe y Mn	Residual	total
Arcilla	-0.6402	-0.2903	***-0.9173	0	-0.285	-0.6294
C.E	0.3157	0.4239	0.6938	0	0.4378	0.4762
M.O.	0.6907	0.0208	0.3701	0	-0.0136	0.444
pH	***-0.9289	-0.4137	***-0.9442	0	-0.3935	***-0.8444
CICT	0.6472	0.0102	0.5564	0	-0.0138	0.4472
COBRE						
Arcilla	-0.3879	0.6254	-0.329	0	-0.3902	-0.3772
C.E	-0.0316	***-0.9189	0.0174	0	0.6099	0.191
M.O	***0.9273	0.7151	0.6795	0	-0.1165	0.6822
pH	***-0.8543	0.1121	-0.6607	0	-0.4489	***-0.8369
CICT	***0.8574	0.4202	0.4183	0	0.4695	***0.9704
CROMO						
Arcilla	-0.3693	0.3821	-0.35	-0.5054	-0.6048	-0.6479
C.E	-0.1519	0.4757	0.2591	-0.0294	0.4269	0.3997
M.O	0.6767	0.6605	0.4036	0.7062	0.5545	0.6661
pH	0.4729	0.2525	-0.6254	-0.6073	***-0.9112	***-0.9902
CICT	0.2529	-0.8095	0.289	0.3695	0.8795	0.8484
PLOMO						
Arcilla	-0.6191	-0.4158	-0.5038	0	-0.38	-0.5309
C.E	0.3074	0.115	0.2384	0	0.1362	0.2249
M.O	0.6987	***0.8288	0.6184	0	0.7988	0.759
pH	-0.0323	***-0.9017	***-0.7977	0	***-0.8994	***-0.9239
CICT	0.6987	0.8288	0.6184	0	***0.7988	***0.759
CINC						
Arcilla	-0.7067	-0.5216	-0.4006	-0.4195	-0.3746	-0.5022
C.E.	0.3893	0.636	0.1763	0.2356	0.6188	0.4474
M.O	0.6525	0.146	0.6611	0.5825	-0.0102	0.5142
pH	***-0.9546	***-0.7236	***-0.7955	***-0.773	-0.5709	***-0.9096
CICT	0.6525	0.146	0.6611	0.5825	0.0102	0.5142

PERFIL DE BAHÍA DE CORTÉS**CADMIO**

Arcilla	-0.3182	***-0.9542	***-0.9382	0	***-0.9521	***-0.9252
C.E	-0.2996	***-0.9797	***-0.7692	0	***-0.9787	***-0.8682
M.O	0.2854	***0.9582	0.6977	0	***0.9576	***0.8261
pH	0.2725	***0.9344	0.639	0	***0.9341	***0.7882
CICT	-0.2205	-0.3607	-0.112	0	-0.3622	-0.2804

COBRE

Arcilla	0.3894	0.183	0.1373	0	-0.5921	***-0.8436
C.E	0.4876	0.3522	0.3624	0	-0.5016	***-0.7813
M.O.	-0.5017	-0.3748	-0.4168	0	0.4607	***0.7403
pH	-0.508	-0.3978	-0.4536	0	0.4266	0.7038
CICT	0.3395	0.2054	0.55	0	0.4402	0.0797

CROMO

Arcilla	***-0.8742	0.4424	0.1559	***-0.8497	-0.4137	-0.4525
C.E	***-0.8727	0.071	-0.0201	-0.7419	-0.5931	0.6324
M.O	***0.8466	0.0385	0.0705	0.6888	0.6276	0.6658
pH	***0.8203	0.1192	0.1071	0.6439	0.6478	0.685
CICT	-0.6312	-0.6689	-0.4726	-0.137	***-0.8578	***-0.8723

PLOMO

Arcilla	0.3574	0.2599	0.6368	0	-0.3675	***0.7468
C.E	0.2855	0.3062	0.7443	0	0.4762	0.6757
M.O	-0.2563	-0.3106	0.7535	0	0.4937	-0.6352
pH	-0.2326	-0.3113	-0.7541	0	0.5025	-0.6
CICT	0.066	0.5574	0.4505	0	0.2756	0.4319

CINC

Arcilla	-0.1475	0.2895	-0.3259	0.133	-0.6406	***-0.8326
C.E	-0.0193	-0.1079	-0.2849	0.2602	-0.4547	***-0.7659
M.O	-0.0184	0.2197	0.2646	0.2894	0.3876	0.724
pH	-0.0461	0.3005	0.2475	-0.3085	0.3347	***-0.8762
CICT	0.4545	-0.6168	-0.0573	0.3732	-0.0686	-0.2069

PERFIL EL BONDHO

CADMIO						
Arcilla	-0.6808	-0.5262	-0.212	0	-0.5410	-0.6508
C.E	0.6802	0.5492	0.280	0	0.5213	0.6578
M.O	-0.6832	-0.5290	-0.182	0	-0.5413	-0.6523
pH	-0.6608	-0.6292	-0.252	0	-0.5013	-0.5306
CICT	***0.9444	0.6338	0.6475	0	0.6462	0.6355
COBRE						
Arcilla	***-0.8637	***-0.9505	-0.701	0	0.0401	***-0.9247
C.E	***0.8037	***0.9515	0.701	0	-0.0400	***0.9147
M.O	***-0.8837	***-0.9355	-0.701	0	0.1421	***-0.9307
pH	***-0.8737	***-0.9155	-0.701	0	0.0491	***-0.9300
CICT	***0.7642	0.693	0.6675	0	0.1263	***0.9221
PLOMO						
Arcilla	0.5104	-0.2006	-0.5866	0	-0.1905	0.2641
C.E	-0.5174	0.2216	0.5116	0	0.1845	-0.2741
M.O	0.5173	-0.2116	-0.5766	0	-0.1943	0.2041
pH	0.5170	-0.2016	-0.5860	0	-0.1925	-0.2741
CICT	-0.309	-0.0879	0.1381	0	-0.1233	-0.3302
CROMO						
Arcilla	***-0.8562	0.1000	***-0.8025	0.4176	-0.3618	-0.3152
C.E	***0.8500	-0.1116	***0.8015	-0.4478	0.3818	0.4152
M.O	***-0.8972	0.1016	***-0.8035	0.4278	-0.3518	-0.2152
pH	***-0.8672	0.1012	***-0.8025	0.4198	-0.3878	-0.4100
CICT	0.6303	-0.0650	***0.9169	-0.3355	0.4836	0.6056
CINC						
Arcilla	***-0.8909	-0.5884	***-0.8971	-0.7862	-0.4866	***-0.8671
C.E	***0.8709	-0.5914	***0.8871	***0.7812	0.4788	***0.8651
M.O	***-0.8809	0.5927	***-0.8865	***-0.7813	-0.4094	***-0.8645
pH	***-0.8802	-0.5915	***-0.8973	***-0.7822	-0.4592	***-0.8750
CICT	***0.8913	-0.2007	***0.9012	***0.7743	0.3834	***0.8618

PERFIL DE DEMACÚ

CADMIO						
Arcilla	0	0	0	0	0	0
C.E	0	0	0	0	0	0
M.O	0	0	0	0	0	0
pH	0	0	0	0	0	0
CICT	***-0.9261	0.4153	***0.866	0	-0.5171	0.4775
COBRE						
Arcilla	0	0	0	0	0	0
C.E	0	0	0	0	0	0
M.O	0	0	0	0	0	0
pH	0	0	0	0	0	0
CICT	***-0.9261	0.4553	***0.866	0	-0.5171	0.4775
CROMO						
Arcilla	0	0	0	0	0	0
C.E	0	0	0	0	0	0
M.O	0	0	0	0	0	0
pH	0	0	0	0	0	0
CICT	0	0.6974	-0.2651	***-0.9083	0	0
PLOMO						
Arcilla	0	0	0	0	0	0
C.E	0	0	0	0	0	0
M.O	0	0	0	0	0	0
pH	0	0	0	0	0	0
CICT	***0.7652	***-0.9961	-0.2774	0	***-0.9957	***-0.7852
CINC						
Arcilla	0	0	0	0	0	0
C.E	0	0	0	0	0	0
M.O	0	0	0	0	0	0
pH	0	0	0	0	0	0
CICT	0.239	***0.8657	-0.0053	**0.5123	***-0.7668	0

Significancia: *** si $p < 0.05$

Sin asterisco: no hay significancia de la correlación.

IX. DESCRIPCIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

9.1 CARACTERÍSTICAS EDÁFICAS

En los suelos irrigados con aguas residuales en el Municipio de San Salvador, en el Estado de Hidalgo, se tiene una textura de migajón a migajón arenoso, siendo más frecuente encontrar migajón-limoso y migajón-arcilloso. Se encontró que el contenido de arcilla en éstos suelos agrícolas es superior a 22 % alcanzando contenidos hasta de 51.44%, en el Bondho se encontraron los más altos contenidos de arcilla y los más bajos de arena, el contenido de limo es bastante uniforme en las diferentes profundidades de los suelos estudiados. Cabe hacer mención especial en el sitio de Demacú donde se encontró un solo horizonte A de 27 cm de espesor que sobreyase sobre la roca caliza, éste suelo presenta textura migajón arenosa con 7.44 % de arcilla y 64.56 % de arena (cuadro 2).

Los suelos en estudio no están limitados desde el punto de vista textural, más bien se consideran dentro de las mejores texturas, por un lado un adecuado contenido de arcilla que favorece la formación y estabilidad de la estructura y, la retención de humedad, el poder buffer del suelo y la capacidad de retención de nutrimentos, por su parte los contenidos de arena (generalmente mayor al 22 %) en sus diferentes suelos y profundidades garantizan un adecuado drenaje e intercambio gaseoso.

En general los suelos agrícolas de pendientes suaves son profundos y tiene un perfil ABC excepto Demacú, las densidades son superiores a 1 gcm^{-3} , consideramos que éstos valores se deben al contenido de Carbonato de Calcio pulverulento presente en los suelos así como, a la influencia que tiene la materia orgánica aportada por el agua residual. Por su parte la densidad real oscila desde 1.7 hasta 3 gcm^{-3} , el perfil de San Salvador muestra las densidades reales más bajas, en cambio en Bahía de Cortés, el Bondho y Demacú las densidades reales son superiores a 2.5 excepto de 0 a 17 cm en Bahía de Cortés cuya densidad de 1.72 gcm^{-3} .

Estos valores del mismo modo que densidad aparente están influenciados por la presencia de carbonato de calcio (CaCO_3) en el suelo.

Los valores de pH en los suelos estudiados oscilan entre 7.1 y 7.9 (cuadro 2), con base en ésta propiedad los suelos están clasificados de neutro a ligeramente alcalinos (Bohn 1993). Éstos mismos suelos cuando el pH es medido en solución salina (pH potencial) son clasificados como de acidez muy débil. De acuerdo con éste pH éstos suelos no están limitados en su capacidad de abasto de nutrimentos para los cultivos.

El análisis practicado para conocer los contenidos de materia orgánica (cuadro 2) en éstos suelos clasifican a los suelos desde moderadamente ricos a extremadamente ricos en materia orgánica, en general el comportamiento en sus contenidos para ésta propiedad varían de mayor en la superficie a menor contenido en la profundidad, se encontró en general, que el contenido en materia orgánica es mayor al 1 %, por lo tanto los suelos se

ven mejorados por ésta en las propiedades de formación y estabilidad de la estructura, retención de humedad, poder buffer y capacidad de intercambio catiónico.

Los valores de Capacidad de intercambio de cationes (CIC) para éstos suelos varía de 25 a 40 cmolkg^{-1} de suelo, estos son valores extremos que se presentan únicamente en una de las muestras analizadas, lo más común fue de 30 a 34 cmolkg^{-1} de suelo, los suelos con base en ésta propiedad se clasifican según Flores (1978) como CIC media, ésta propiedad le confiere al suelo buena retención de nutrimentos y poder buffer, en general los suelos estudiados tienen adecuada textura, pH, CIC y niveles de materia orgánica, lo cual los hace fértiles.

Un análisis del contenido de los principales cationes y aniones solubles (cuadro 3) indican que sodio y potasio son los principales cationes presentes y los cloruros y sulfatos como los más abundantes aniones, de acuerdo con esto el Na_2SO_4 , el NaCl y KCl son las sales que principalmente se encuentran en éstos suelos sin embargo sus concentraciones no han conducido a la salinización al grado en el que afecte al establecimiento y desarrollo de las especies cultivadas en la zona particularmente alfalfa y maíz ambas consideradas como medianamente tolerantes.

9.2 METALES PESADOS

Indistintamente del metal y de las fracciones en las que fueron extraídos, en los 4 perfiles se observa de manera general una distribución bastante uniforme en los primeros 50 cm de profundidad.

Cadmio

De las cinco fracciones, la intercambiable mostró los más altos niveles de este metal (de 15.30 a 17.35 mgkg^{-1}) seguidos de la fracción residual cuyas concentraciones variaron desde 5.93 a 7.28 mgkg^{-1} (cuadro 4).

El cadmio unido a carbonatos sigue en importancia, éste metal está asociado a éstos compuestos en concentraciones de 0.95 a 7.33 mgkg^{-1} para los diferentes perfiles y muestras. Finalmente el ligado a la materia orgánica ocupó el cuarto lugar.

Al comparar los 4 perfiles, para el cadmio intercambiable, se encontró el siguiente orden decreciente (figura 4).

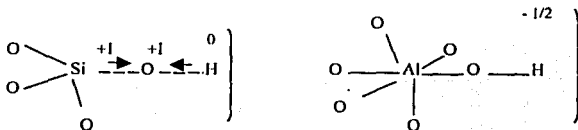
Bahía de Cortés > El Bondho > Demacú > San Salvador

Para éste metal la fracción ligada a carbonatos muestra sus mayores niveles en Demacú, seguido del Bondho, mientras que Bahía de Cortés mostró más bajas concentraciones. Las fracciones ligadas a la materia orgánica y residual mostró en general un intervalo de variación menor en los 4 perfiles estudiados.

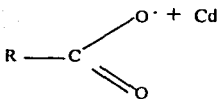
En general el contenido de cadmio total en los diferentes perfiles y para las distintas profundidades de los suelos irrigados de San Salvador es muy uniforme, las concentraciones más bajas registradas son de 22.37 mgkg⁻¹, mientras que las más altas fueron de 30.65 mgkg⁻¹.

De acuerdo con Riise *et al.*, (1993) los contenidos de Cd retenidos en la arcilla se incrementan cuando el contenido de ésta es mayor. En el cuadro 4 y figura 4 se observa que para el cadmio intercambiable y el asociado a materia orgánica son mayores en Bahía de Cortés, en éste perfil se encontraron mayores niveles de arcilla en los primeros 50 cm de espesor. Este mismo autor encontró una correlación positiva entre el cadmio adsorbido y la CIC, en los suelos estudiados se tiene una CIC muy uniforme (de 32 a 40 cmolkg⁻¹ de suelo) en los primeros 50 cm, en todos los perfiles es decir una capacidad media de intercambio catiónico (Flores, 1978) que permite establecer alguna relación con el Cd⁺² adsorbido, sin embargo, los suelos poseen un buen complejo de cambio que les permite la adsorción de los metales pesados, de acuerdo con Alloway (1990) el Cd se encuentra en los suelos normales en concentraciones de 0.01 a 2 mgkg⁻¹, en los suelos del municipio de San Salvador se encontró en todos los perfiles y para las diferentes profundidades niveles de 15.30 o superiores mgkg⁻¹, lo cual se explica por el buen complejo de cambio presente en nuestros suelos, éstos niveles de concentración de Cd⁺² intercambiable están muy por encima de los niveles de los suelos normales.

Los grupos silanol, aluminol de la parte mineral son los químicamente más activos en éste proceso de acuerdo con las siguientes reacciones:



Mientras que el Cd intercambiable asociado a los grupos funcionales de la materia orgánica quedaría representado de la siguiente forma:



Por su parte Farrah y Pickering (1977) encontraron que la adsorción del Cd se incrementa por arriba de un pH=7.5. Con mayor frecuencia los suelos tienen un pH de 7.5 a 7.9, ésta propiedad favorece que el Cd⁺² se mantenga retenido en el complejo de cambio.

Estudios (Riise *et al.*, 1993) realizados con Cd, establecen que la fracción intercambiable de éste puede pasar a la disolución del suelo a medida que el pH se acidifica, esto parece difícil que ocurra en el área de estudio, tanto por la naturaleza del metal parental que da

origen al suelo como, por la calidad de las aguas residuales utilizadas para el riego, por el contrario se esperaría que el pH de los suelos se mantenga o incluso se incremente (se alcalinice) lo cual permitiría asegurar que el Cd quede intercambiable principalmente en los coloides minerales asociados a los grupos silanol y aluminol y que en determinado momento pase de ésta forma química a la fracción residual como se explicará más adelante evitando el riesgo de toxicidad. No debemos olvidar que los suelos en el área de estudio están sujetos a una actividad agrícola intensiva y mecanizada principalmente de los cultivos de alfalfa y maíz, es decir, la alfalfa es un cultivo de densidad con un sistema radical con cierta ramificación y profundidad en donde la respiración de las raíces y la alta actividad biológica microbiana conducen a la formación de ácidos sobre todo a nivel puntual en los sitios adyacentes a las raíces (rizosfera) o donde la respiración de los microorganismos es alta, en éstos sitios la acidez permite la disolución del Cd haciéndolo accesible a la raíz involucrando su incorporación en el vegetal y de éste al resto de la cadena trófica. Por ahora las condiciones que prevalecen en el área de estudio favorecen la adsorción de éste metal al complejo de cambio, es decir, el paso de ésta fracción es una forma química disponible y que asegura en alguna medida que la planta lo absorbe.

Los suelos del Municipio de San Salvador tienen su origen en la roca caliza o bien materiales pulverulentos ricos en carbonatos de calcio, sin embargo, no contienen carbonatos solubles en grandes cantidades, dominan más bien los bicarbonatos y sulfatos, del mismo modo no se trata de suelos salinos excepto Bahía de Cortés por lo tanto en general poseen bajas concentraciones de sales solubles, las conductividades eléctricas registradas en los suelos analizados no son superiores a 1.7 dSm^{-1} excepto en Bahía de Cortés que fluctúan entre 4.36 y 9.56 dSm^{-1} . El Cd total en el extracto de saturación se reduce a medida que el pH pasa de 7 a 4 . Los niveles de Cd total en los suelos en estudio son altos y se registraron concentraciones que varían de 22.37 a 30.65 mgkg^{-1} .

La fracción residual (figura 4c) ocupa el tercer lugar en concentración, los niveles varían de 5.93 a 7.28 mgkg^{-1} . Los metales de la fracción residual forman parte de la red cristalina de las láminas del mineral, de aquí su alto grado de estabilidad y generalmente no pueden ser tomados por las raíces de las plantas o liberado por los microorganismos en el suelo, es decir, son formas químicas inmóviles. Antes de formar parte de las láminas del mineral éstos metales pesados eran formas móviles muy solubles que fueron adsorbidas en el complejo de cambio, regularmente se encontraban en condiciones ácidas (Dominguez *et al* 1995).

Durante el proceso de intemperismo el Al^{+3} reemplaza al Si^{+4} en las redes cristalinas, el Al^{+3} es reemplazado por el Mg^{+2} ó Fe^{+3} . Sin embargo otros cationes divalentes como el Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+2} , Ni^{+2} etc., pueden ocupar el sitio del Mg^{+2} , es aquí donde los metales pesados pasan a formar parte de la red cristalina y pueden quedar formando parte de la fracción residual. Como acaba de señalarse el cadmio es uno de los elementos metálicos que se incorporan con cierta facilidad a las redes cristalinas, esto es un hecho que tiene lugar en los cuatro perfiles del suelo estudiados en el municipio de San Salvador Hidalgo.

Con relación al Cd ligado a la materia orgánica (figura 4d), en los suelos estudiados las concentraciones son relativamente bajas, únicamente en dos muestras encontramos más de

1 mgkg⁻¹ de suelo. Cabe mencionar que ésta es una forma química que puede ser tomada por las plantas y aún cuando regularmente su concentración se encuentra entre 0.5 y 1.18 mgkg⁻¹ éstas concentraciones pueden ser significativas desde el punto de vista ecológico.

Por otra parte la fracción de Cd ligada a los carbonatos (figura 4b) es generalmente superior a 1 y hasta 7.33 mgkg⁻¹, estos son niveles de Cd que superan los límites normales de un suelo de acuerdo con Alloway 1990, esto es comprensible en nuestro caso, pues como se ha señalado anteriormente los suelos de éste sitio tienen su origen en la roca caliza o materiales ricos en carbonato de calcio donde el Cd⁺² puede reemplazar al Ca⁺² y formar carbonatos (Jenne, 1968). Desde luego éstas formas químicas son relativamente de baja solubilidad, sin embargo bajo condiciones de acidez se vuelven rápidamente solubles quedando el metal pesado libre (móvil) con la posibilidad de ser incorporado en la cadena trófica por los productores primarios o los descomponedores.

Finalmente, en los suelos del área no se detectó cadmio ligado a óxidos (figura 4c). Davics (1986) señala que de manera directa la oxidación de metales es más rápida cuando en el suelo están presentes los óxidos de Fe y Mn, siendo más intensa frente a óxidos de manganeso, en los suelos en estudio, existe poca evidencia de que los óxidos de Fe y Mn estén bien representados y ocupen un papel importante en la composición del suelo, creemos que a ello se debe la ausencia de cadmio ligado a óxidos.

Cromo

Los niveles totales de cromo en los suelos estudiados (cuadro 5) oscilan desde 67.05 hasta 141.07 mgkg⁻¹, se mostró que las concentraciones son mayores en los suelos de San Salvador, seguido por el Bondho, la menor concentración de éste metal fue el suelo de Demacú. La fracción más concentrada de Cr en todos los perfiles es la residual, sus concentraciones variaron desde 20.85mgkg⁻¹ en Demacú hasta 90.03 mgkg⁻¹ en San Salvador, siendo el Bondho el sitio que mostró el más alto nivel, seguido de San Salvador. El Cr ligado a materia orgánica le sigue en concentración, con niveles desde 9.30 hasta 26.03 mgkg⁻¹, siendo más regular la concentración de 10 a 12 mgkg⁻¹.

En los sitios de intercambio catiónico para éstos suelos, el Cr se encuentra en concentraciones desde 8.5 hasta 11.32 mgkg⁻¹, se encontró poca variación entre perfiles y sus profundidades.

El Cr ligado a los carbonatos y óxidos de Fe y Mn son muy uniformes en cuanto a concentración se refiere, los niveles máximos no son superiores a 11 mgkg⁻¹ y oscilan hasta 5.50 mgkg⁻¹ cuando está ligado a carbonatos y 5.03 mgkg⁻¹ si está ligado a óxidos de Fe y Mn.

En general la concentración de cromo en las fracciones es la siguiente:

Residual > Materia orgánica > Intercambiable > carbonatos ≈ óxidos de Fe y Mn.

El Cr es uno de los pocos elementos que se consideran esenciales para animales y el

hombre, por lo cual no hay acumulación en contra de un gradiente de concentración. El Cr soluble que se adiciona a un suelo, probablemente pasa a óxidos insolubles y normalmente sólo pequeñas cantidades son tomadas por la planta (Allaway 1968).

Cuando el Cr se adiciona vía lodos activados éste generalmente tiene baja biodisponibilidad para las plantas (Keefer *et al.*, 1986). Por su parte el Cr nativo de los suelos tiende a existir en forma de óxidos muy insolubles y en inclusiones traza en varios minerales del suelo, éstas formas son también poco disponibles para las plantas (Lisk, 1972).

De acuerdo con Alloway 1990 el contenido de Cr^{+2} en los suelos varía desde 5 a 1500 mgkg^{-1} , éste mismo autor reporta como intervalo crítico de 75 a 100 mgkg^{-1} . De acuerdo con los resultados obtenidos de Cr^{+2} total en los suelos estudiados prácticamente todas las muestras están dentro del nivel crítico para éste nutrimento incluso en San Salvador y el Bondho en los 30 cm de ambos suelos rebasan, éste nivel crítico al encontrarse en concentraciones desde 110.77 y hasta 141.07 mgkg^{-1} , de acuerdo con esto en los suelos estudiados se tienen pues concentraciones riesgosas para la vida.

Los resultados de este estudio (cuadro 5, figura 5) concuerda con lo reportado por Keefer *et al* (1986), en el sentido que el cromo tiende a insolubilizarse en los suelos pues en este caso domina la fracción residual y están bien representada las fracciones de carbonatos y óxidos que son las formas químicas poco disponibles para las plantas y en general todos los organismos.

La forma química ligada a materia orgánica como complejos órgano minerales (quelatos) y posiblemente como iones complejos y la intercambiable, están bien representadas sus concentraciones variaron desde 10 y hasta 26 mgkg^{-1} para la materia orgánica y desde 8.50 a 11.32 mgkg^{-1} para la intercambiable, éstas dos formas químicas son las que representan las fuentes principales para la biota del suelo particularmente las plantas.

La fracción ligada a materia orgánica e intercambiable (figura 5 a y d) ocupa el segundo y tercer lugar en importancia para todos los suelos y profundidades. De allí el riesgo potencial que se corre al ser éstas las fuentes de disponibilidad para los organismos de ingresar de ésta forma a los distintos niveles tróficos incluyendo al hombre.

Al igual que para el resto de los metales pesados aquí estudiados las formas químicas posibles que pueden encontrarse son los quelatos, iones complejos, cromo ligado a los grupos silanol y aluminol de las arcillas, desde luego precipitadas como carbonatos y como óxidos de Fe y Mn.

De acuerdo con Albert (1995), al cromo se le encuentra en los suelos formando compuestos ácidos y sales como trióxidos de cromo, cromatos, dicromatos y cromo metálico, es de esperarse que algunos de éstos componentes sean los que estén presentes en los suelos estudiados.

El Cr es menos móvil y generalmente se presenta como hidróxidos y óxidos y es también adsorbido por las partículas más fuertemente, esto reduce en mucho su movilidad a $\text{pH}=4$.

De tal suerte y alrededor de $\text{pH}=5.5$ ocurre la precipitación completa. En los suelos estudiados se tienen pH de 7.1 a 7.9, de acuerdo con esto esperaríamos que el Cr estuviera completamente precipitado, sin embargo, la fracción intercambiable y materia orgánica como se ha dicho ya están bien representadas creemos se debe a que durante la depuración de las aguas residuales se realiza la formación de complejo órgano-minerales metal-humus e incluso la atracción (fuerzas de Van der Waals) entre partículas minerales y materia orgánica en el caso de la fracción intercambiable que durante el riego con éstas aguas son aportadas a los suelos, de ahí su presencia. Sin embargo la fracción intercambiable se ve también incrementada en su concentración in situ a partir del Cr soluble en éstas mismas aguas de riego.

Es importante señalar que el Cr^{+6} es más estable en equilibrio con una atmósfera rica en oxígeno, sin embargo éste tiene un alto potencial de reducción positivo y en presencia de materia orgánica es reducido a Cr^{+3} siendo la reducción más rápida en suelos ácidos que en suelos alcalinos (Alloway 1990). La condición ácida que muy probablemente se tenga en los suelos de San Salvador y que haga posible la presencia de Cr^{+6} pudiendo interactuar con materia orgánica durante la transición de depuración de las aguas residuales frescas (aeróbicas y ricas en materia orgánica) a aguas residuales negras (anaeróbicas y ricas en materia orgánica). Bajo ésta condición particular y de acuerdo con lo señalado con Alloway (1990) el Cr^{+6} con alto potencial de reducción positivo y frente a la materia orgánica es reducido a Cr^{+3} formando los complejos órgano-minerales presentes en los suelos estudiados.

Cobre

En el caso del cobre, se encontró como concentraciones totales más altas 67.47 mgkg^{-1} (cuadro 6) y corresponden al perfil de San Salvador, las más bajas se registraron de 23.04 mgkg^{-1} a los 20-30 cm, para el perfil de Bahía de Cortés. De manera más frecuente las concentraciones fueron superiores a las 23 mgkg^{-1} .

La materia orgánica (figura 6d) es la fracción a la cual el Cu se asocia más, se encontró como concentración más baja 13.40 mgkg^{-1} y la más alta de 40.68 mgkg^{-1} , el perfil de San Salvador muestra las más altas concentraciones seguido por Demacú, el menos concentrado es Bahía de Cortés. La fracción intercambiable le siguió en concentración (figura 6a), observándose bastante homogeneidad en los diferentes perfiles de suelo y profundidades, las concentraciones generalmente variaron de 4.55 a 6.57 mgkg^{-1} , excepción hecha de la profundidad 40-50 de Bahía de Cortés donde la concentración alcanza 17.58 mgkg^{-1} (cuadro 6 figura 6).

El Cu también se encuentra ligado a los carbonatos (figura 6b), de hecho sus concentraciones oscilan desde 1.28 hasta 11.85 mgkg^{-1} con excepción de la profundidad 30-40 del perfil del Bondho. Sin embargo las concentraciones más frecuentes están entre 2 y 6 mgkg^{-1} . En relación al cobre ligado a óxidos única no se detectó registró en ninguna muestra de los perfiles.

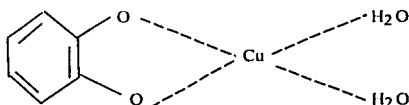
Por otro lado el Cu es un micronutriente esencial para las plantas cuyos niveles de concentración en el suelo varían desde 2 hasta 250 mgkg^{-1} , éste nutriente forma

hidróxidos principalmente cuando el pH es de 6.5 sin embargo a medida que el pH se eleva se encuentra asociado a carbonatos o formando óxidos (Alloway 1990).

En este estudio se encontró que la concentración para todos los suelos y profundidades no es superior a los 68 mgkg^{-1} de hecho la concentración más común se encuentra entre los 25 y 40 mgkg^{-1} . En los suelos que se estudiaron se encontró que éste elemento está principalmente asociado a la materia orgánica donde se obtuvieron concentraciones desde 13.40 y hasta 40.68 mgkg^{-1} . Esto concuerda con lo reportado por Van Erp y Van Lune 1991, McLaren y Crawford 1973.

En el sentido de que éste elemento está fuertemente unido a la materia orgánica, de acuerdo con Ramos *et al.* (1994) concuerda en que el cobre se encuentra principalmente ligado a materia orgánica. Este mismo autor encontró que el Cu aunque es uno de los elementos que presenta la más baja movilidad comparada con el Pb, Zn y Cd hace que la movilidad de éstos últimos se incremente.

El Cu es uno de los elementos químicamente más activo, según Snoeyink y Jenkins 1980, éste metal puede formar complejos quelantes con grupos funcionales como el carboxilo, fenol alcohol y metoxilo entre otros. Por ejemplo:



La estabilidad de los quelatos varía dependiendo de los iones metálicos por ejemplo el Cu forma quelatos más estables que el Zn, la formación de quelatos es más probable a pH cercanos a la neutralidad ó incluso cuando el pH es ligeramente alcalino, en los suelos estudiados encontramos valores de pH de 7.1 a 7.9, esto confirma que en el sitio se reúnen condiciones para que el cobre se encuentre en éstas formas químicas.

Otros compuestos químicos en los que se puede encontrar al cobre en los suelos estudiados, es formando iones complejos con ligandos orgánicos como (NH_3) , de acuerdo con la siguiente reacción:



Este ion metálico a su vez puede interactuar con otros radicales como el SO_4^- , Cl^- , HPO_4^- y NO_3^- para formar compuestos de coordinación como los siguientes:



Estos compuestos de coordinación son muy probables en los suelos estudiados tomando en cuenta que los radicales tienen su origen en los residuos aportados a las aguas residuales según su uso o incluso de los mismos compuestos orgánicos que durante el proceso de mineralización liberan a estos al medio.

La fracción que le sigue en importancia es la intercambiable, de hecho esto explica porque el complejo de cambio representado por la parte mineral no es bajo, pues se encontraron niveles de arcilla desde 22 a 42 % o más muy probablemente representado por un alto contenido de Montmorillonita una arcilla 2:1 con alta capacidad de intercambio de cationes de hecho los suelos estudiados tienen de 32 a 40 molkg⁻¹ de CIC, es decir considerada como buena. En general se ha observado (Ramos 1994) que a medida que el contenido de arcilla se incrementa, la capacidad de retención de metales por parte del suelo también se incrementa.

Plomo

Este metal ocupa el segundo lugar en concentración total (cuadro 7) de los cinco metales analizados, sus concentraciones oscilaron desde 165.62 hasta 279.22 mgkg⁻¹ y su distribución en las diferentes fracciones analizadas es la siguiente:

Intercambiable > Residual > Carbonatos > Materia orgánica y no se encontró plomo ligado a óxidos de Fe y Mn.

Cabe señalar que en particular el Pb ligado a carbonatos en el perfil de Demacú es superior a la fracción residual de éste metal.

Las concentraciones Intercambiables de Pb oscilaron desde 134.67 a 174.67 mgkg⁻¹, es decir, son bastante altas. En ésta fracción se encuentra cerca del 50 % de plomo.

Por su parte la fracción residual es bastante uniforme en concentración en los perfiles y sus profundidades, los niveles variaron esencialmente desde 21.95 hasta 28.90 mgkg⁻¹. Una mayor variación se registra en la concentración de Pb ligado a carbonatos tanto entre perfiles como en sus profundidades.

Demacú, fue el sitio más concentrado en la fracción ligada a carbonatos (53.33 a 57.67 mgkg⁻¹), en el resto de los perfiles no se observa un patrón en la concentración de éste metal respecto a la profundidad.

En el caso del Pb ligado a la Materia orgánica (figura 7d) no se observa un patrón definido en cuanto a sus concentraciones y la profundidad de la muestra, excepto en Demacú, en donde la concentración se reduce con la profundidad desde 35.83 hasta 17.83 mgkg⁻¹, sin embargo no es éste el perfil donde se encontraron las más altas concentraciones de Pb asociado a la materia orgánica, esto ocurrió en el perfil de San Salvador aunque únicamente en dos profundidades cuyas concentraciones son superiores a 41 mgkg⁻¹.

Finalmente el plomo no se detectó ligado a los óxidos de Fe y Mn (figura 7c) en ninguno de los cuatro perfiles estudiados del Municipio de San Salvador Hidalgo.

Las diferentes fracciones del Pb muestran el mismo comportamiento al observado con Cd, desde luego entre uno y otro metal las concentraciones son diferentes, de acuerdo con lo

reportado con Alloway en 1990 la concentración de Pb en los suelos normales varía desde 2 a 300 mgkg⁻¹. Sin embargo el autor reporta como concentración crítica al intervalo de 100 a 400 mgkg⁻¹, los suelos que nos ocupan presentan concentraciones totales de 165.62 a 279.22 mgkg⁻¹, es decir todos los suelos estudiados hasta los 50 cm caen dentro del valor crítico, de hecho la mayoría entra del 50 al 70 % del intervalo del valor crítico.

Esto, existe el riesgo alto de contaminación de los productos agrícolas que se producen en éstos suelos al igual que en el caso del Cd. En el plomo en la fracción intercambiable fue de mayor concentración, en todos los casos arriba de los 134 mgkg⁻¹ de Pb intercambiable ésta es una de las formas químicas más móviles y biodisponibles del metal, como podemos darnos cuenta ésta que es una de las formas químicas más accesibles a los seres vivos se encuentra dentro de los niveles críticos marcados por Alloway 1990, lo cual confirma lo anteriormente señalado en relación riesgo de contaminación que muestra éste metal para la biota. desde luego la similitud en comportamiento químico, radio iónico, valencia, efecto hidrolítico y esfera de hidratación con el cadmio, hacen que éste metal pueda ingresar a las redes cristalinas, ello explica el que lo tengamos en la fracción residual de manera importante (regularmente en concentraciones por arriba de 20 mgkg⁻¹) en relación a la fracción ligada a la materia orgánica el plomo tienen mayor afinidad que el Cd como lo señala Van Erp y Van Lune 1991, de hecho los autores señalan que la unión es mucho más fuerte, esto concuerda con lo encontrado en el presente estudio, pues el Pb con excepción de 3 muestras se encuentra en concentraciones por encima de 4 mgkg⁻¹ pero más frecuentemente en concentraciones superiores a 10 y hasta 47 mgkg⁻¹, mientras que las del cadmio solamente 2 muestras exceden a 1 mgkg⁻¹.

Según Snoeying y Jenkins 1980 los grupos funcionales son: carboxilo, fenol, alcohol y metoxilo o una combinación de éstos resultando una quelación en anillo en el que participan 5 ó 6 miembros atrapando al metal.

En éste caso el átomo metálico es el átomo central en los compuestos orgánicos grupos coordinados ó ligandos. Cuando los ligandos son de bajo peso molecular forman complejos solubles con los metales y la forma química resultante es móvil.

Se encontró que el plomo que está ligado a los carbonatos de manera importante de hecho más que a materia orgánica desde luego el Pb y dado el origen del suelo (a partir de materiales calcáreos) probablemente reemplaza al calcio de los carbonatos y bicarbonatos.

Se ha observado que cuando los elementos traza han sido utilizados por el ser humano y son vertidos a la naturaleza a través de un agente de transporte agua o aire, cuando se depositan sobre las plantas o los suelos los impactos que causan sobre el ambiente varían dependiendo de su movilidad lo cual resulta a su vez de las formas químicas en que se presenta, ello se debe esencialmente a que éstos metales traza reaccionaron con los diferentes materiales orgánicos e inorgánicos presentes en los suelos (Ramos, 1991). Se ha observado que los productos de las reacciones con éstos materiales son más susceptibles a la transformación y con ello a la biodisponibilidad del metal (Riise 1993). De ahí que la generalización hecha respecto a que el metal adsorbido al complejo de cambio mineral y orgánico como el asociado a carbonatos principalmente se haga más móvil a medida que el pH se hace más ácido, desde luego existen diferencias en la estabilidad de los productos

formados entre el metal y los componentes del suelo, lo cual depende de la naturaleza de la unión y de la afinidad, de éste modo Dugger *et al.*, 1964 encuentran que el Pb^{+2} tiene más afinidad por los grupos silanol que el Cu y éste mayor que el Zn y éste mayor que el Cd, desde luego en éste mismo orden pero a la inversa estará su movilidad.

Cinc

De los cinco metales analizados, las concentraciones totales de Zn fueron las más altas (cuadro 8). Los valores más bajos registrados son 163.42 mgkg^{-1} en el perfil de Bahía de Cortés y la más alta fué de 618.51 mgkg^{-1} encontrado en los primeros 10 cm del perfil de San Salvador, cabe señalar que éste perfil tiene las más altas concentraciones de éste metal (cuadro 8, figura 8).

A diferencia de los metales anteriores el Zn en su concentración total, presenta un comportamiento (aunque no de manera contundente) respecto a la profundidad, siendo mayor en la superficie y tiende a ser menor en la profundidad. Cabe señalar que las mayores concentraciones de éste metal se registraron en la fracción residual, es decir, aquella que está difícilmente disponible a las plantas. Sin embargo, la fracción ligada a la materia orgánica le sigue en importancia con concentraciones desde 24.97 a 270.10 mgkg^{-1} a diferencia de la anterior ésta es accesible a la Biota.

El Zn intercambiable oscila entre 20.79 y hasta 73.34 mgkg^{-1} (figura 8), es decir, es bastante uniforme en los diferentes suelos y sus profundidades. Un comportamiento más heterogéneo se presenta en el caso del Zn ligado a los carbonatos (figura 8b), pues las concentraciones varían desde 5.92 hasta 52.26 mgkg^{-1} éste metal varía entre suelos y profundidades sin seguir un patrón asociado a la profundidad. Las mayores concentraciones en general se observaron en Demacú, seguido de San Salvador.

El Zn se liga a los óxidos de Fe y Mn como se muestra en todos los perfiles y sus profundidades, se encontró concentraciones desde 3.91 hasta 17.74 mgkg^{-1} , la concentración varía para las diferentes muestras sin un patrón ascendente ó directamente con la profundidad.

De acuerdo con Alloway (1990) los niveles totales de Zn en los suelos estudiados para todos los suelos y profundidades (figura 8c) están dentro del intervalo de concentración crítica ($70-400 \text{ mgkg}^{-1}$) o inclusive por arriba de ésta concentración crítica particularmente en los primeros 30 cm de San Salvador. Sin embargo están dentro del rango normal para los suelos reportados por éste autor.

En éste estudio se encontró para todos los suelos que la fracción de éste metal ligada a la materia orgánica fue la más alta (figura 8d) esto es comprensible pues el Zn es un elemento que forma quelatos estables, no debemos olvidar que los suelos en términos generales tienen niveles de moderados a altos de materia orgánica, en parte aportada por las aguas residuales, de hecho es de esperarse que durante el proceso de depuración natural de las aguas residuales desde el Valle de México hasta la zona de estudio tiene lugar la formación

de éstos complejos órgano-minerales, pues las aguas residuales se caracterizan por tener grandes cantidades de sólidos orgánicos en particular de éste metal.

Las formas químicas de éste y otros metales pesados están gobernadas por las condiciones ácido-alcálinas y óxido-reductoras del medio, en este caso, tanto el medio acuático como el edáfico tiene valores de pH que van del neutro hacia la alcalinidad, en el caso de las aguas los valores de pH oscilan de 7.0 a 7.7. Mientras que en los suelos oscilan de 7.1 a 7.9.

El Zn está también bien representado en la fracción intercambiable (figura 8a) como se ha dicho anteriormente, los coloides minerales del suelo son responsables de ésta, no debemos olvidar que tanto la fracción intercambiable como la materia orgánica representan las formas químicas más accesibles para los productores primarios en estudios realizados sobre la concentración de éste metal en seis especies cultivadas bajo riego con éstas aguas en la zona señalan que el Zn presenta niveles desde los niveles máximos permisibles de toxicidad en diferentes tejidos de la planta (Buenrostro 1995).

Se encontró que el Zn está asociado de manera importante a los carbonatos y óxidos (figura 8b y c), ello se debe a que éste oligoelemento precipita cuando el pH es alcalino, como los presentes en los suelos de San Salvador, la precipitación del micronutrimiento es más probable cuando el pH va de 7 a 8 (Brumer *et al* 1983), bajo éstas condiciones los procesos de precipitación-disolución predominan sobre los procesos adsorción-desorción. También la solubilidad del Zn en los suelos alcalinos puede estar controlada por la presencia de fosfatos y silicatos en el medio (Hems y Brumer 1984) mientras que en suelos húmedos la solubilidad está determinada por los sulfuros de cinc (ZnS) (Gilmour Kittrick 1979).

Las formas químicas que bajo estas condiciones se forman, son los llamados ligandos inorgánicos. Los complejos resultantes serían Zn-fosfato y Zn-sulfato entre otros. La formación de éstos complejos se ve favorecida cuando en el medio están presentes óxidos de Fe y Al (Stanton y Burger 1970). Al respecto las afinidades del Zn para el hidróxido de Fe amorfo respecto a algunos elementos aquí estudiados ha sido reportado en el siguiente orden: Pb>Cu>Zn>Cd.

9.3 ANÁLISIS DE CORRELACIÓN

El análisis de correlación se realizó en un nivel de confianza de 0.95 %.

En el cuadro No. 9 aparece los resultados de la correlación entre las propiedades del suelo y los contenidos del metal en las diferentes fracciones.

Siempre que en la interpretación del análisis de correlación se haga referencia a que existe una excelente correlación, indistintamente que sea positiva o negativa, hay también significancia estadística.

San Salvador.

En este perfil se encontró una excelente correlación entre el pH del suelo y los contenidos del Pb, intercambiable, ligado a la materia orgánica, residual y total, esto mismo se presenta en el caso del Cd para las fracciones ligada a carbonatos, materia orgánica y total. Por su parte el Cu ligado a carbonatos y total también presenta una excelente correlación con el pH. Finalmente el Zn fue el metal que presentó mejores correlaciones entre pH y todas las fracciones (excepto la residual).

En todos los casos anteriormente expuestos, la correlación fue negativa o inversa, es decir a medida que el pH se incrementa el contenidos de metal se reduce.

De manera general se encontró falta de correlación en el contenido de los metales de casi todas las fracciones con arcilla, conductividad eléctrica y contenido de materia orgánica, cabe hacer notar que particularmente el Zn y Cr no presentan correlación con la arcilla, conductividad eléctrica, materia orgánica y CICT.

Por otra parte el Cu ligado a carbonatos tiene excelente correlación positiva con la materia orgánica y la CICT.

Bahía de Cortés.

El metal que más correlación presentó con las propiedades físicas y químicas es el Cd, de manera especial el intercambiable y residual, la correlación de las concentraciones de éste metal es inversa al contenido de arcilla y conductividad eléctrica y, positiva con el pH y materia orgánica.

En éste perfil al igual que San Salvador se encontraron muy buenas correlaciones positivas y negativas pero de manera puntual entre las concentraciones de los metales de distintas fracciones con las propiedades del suelo.

El análisis de correlación evidencia que la CICT del suelo es la propiedad que menor correlación tiene con el contenido de metales pesados en las diferentes fracciones y en el caso de Pb y Zn esto mismo sucede para con la materia orgánica.

De manera general en el perfil de Bahía de Cortés y San Salvador se observa mayores correlaciones excelentes entre el contenido total de metales y las distintas propiedades del suelo sin embargo en algunos casos es positiva y en otros es negativa.

El Bondho.

Con base en el análisis de correlación practicado entre las propiedades del suelo y las concentraciones de metales pesados de las diferentes profundidades y fracciones en éste perfil, el Pb mostró escasa correlación. Un comportamiento similar se presenta en el Cd donde de manera puntual sólo la fracción ligada a carbonatos tiene una excelente

correlación con la CICT, esta misma fracción, la intercambiable, residual y total tiene una correlación moderada con todas las propiedades.

El Zn fue el metal que guardó mejor correlación con las propiedades del suelo, se encontró que las fracciones intercambiables, ligada a materia orgánica, asociada a óxidos de Fe y Mn y la total tuvieron una excelente correlación con todas las propiedades físicas y químicas, analizadas, éste metal tiene un comportamiento inversamente proporcional con arcilla, materia orgánica y pH, y directamente proporcional con la conductividad eléctrica y CICT.

El Cu fue el segundo metal que en éste perfil mostró mejor correlación, en este caso las fracciones intercambiables, asociadas a carbonatos y total fueron las que tuvieron excelente correlación con las propiedades del suelo al igual que el Zn el Cu guarda una relación directamente proporcional con la conductividad eléctrica y CICT e inversamente proporcional con la arcilla, materia orgánica y pH.

Finalmente las fracciones de Cr asociadas a carbonatos y materia orgánica mostraron excelente correlación tipo positiva con la conductividad eléctrica y CICT y negativa con arcilla, materia orgánica y pH.

En resumen Cu, Cr y Zn que en sus fracciones mostraron excelente correlación positiva tuvieron una relación directamente proporcional con la conductividad eléctrica y la CICT del suelo e inversamente proporcional con la arcilla, materia orgánica y pH del suelo.

Demacú.

En este sitio se encontró que únicamente CICT está relacionada con el contenido de metales pesados de las diferentes fracciones.

La fracción asociada a carbonatos fue la que presentó excelente correlación, seguida de la intercambiable, materia orgánica y residual. Cabe hacer notar que en algunos casos la relación es positiva y en otros es negativa.

X. CONCLUSIONES

- Los suelos irrigados con aguas residuales de San Salvador presentan una textura migajón-limosa y migajón arcillosa, valores de pH de ligero a moderadamente alcalinos, contenidos de materia orgánica mayores al 1 % y CIC de 25 a 40 meq/100 g de suelo, siendo el Na⁺ y el K⁺ los principales aniones sin alcanzar a salinizar los suelos excepto en Bahía de Cortés, un área sujeta a inundación.

- De los cinco elementos metálicos analizados en la fracción residual total se presentó la siguiente secuencia:

Zn > Pb > Cr > Cu > Cd

- Únicamente el Cr y el Zn se encontraron ligados al óxido de Fe y Mn.
- Se encontraron las siguientes concentraciones decrecientes del metal para cada una de las fracciones.

Cd intercambiable > Cd residual > Cd ligado a carbonatos > Cd materia orgánica.

Pb intercambiable > Pb residual > Pb ligado a carbonatos ≈ Pb ligado a materia orgánica.

Cu materia orgánica > Cu intercambiable > Cu residual > Cu asociado a carbonatos.

Zn residual > Zn Materia orgánica > Zn intercambiable > Zn asociado a carbonatos > Zn ligado a óxidos de Fe y Mn.

Cr residual > Cr materia orgánica > Cr intercambiable > Cr ligado a carbonatos ≈ Cr ligado a óxidos de Fe y Mn.

- Se encontró para los cinco metales a la fracción intercambiable y ligada a la materia orgánica bien representada para los diferentes perfiles y sus profundidades siendo éstas las formas químicas más móviles y por ende disponibles para los productos primarios representando una fuente de contaminación activa en el área.
- Los cinco metales están ligados a carbonatos, ésta forma química de los metales relativamente inmóvil representa una fuente potencial de éstos contaminantes en el momento en que se reduzca el pH del suelo que de hecho ocurre en la rizosfera y en otros micrositos con alta actividad microbiana.
- El Cd supera las concentraciones normales reportados para suelos, tan sólo la fracción intercambiable(disponible) es siete veces más concentrada que el nivel máximo.
- Los cinco metales están ampliamente retenidos por los grupos silanol y aluminol de las superficies coloidales minerales asimismo están formando quelatos con los ácidos

- húmicos del suelo, o bien asociados a los grupos funcionales hidroxilo, carboxilos, metoxilos y fenol.
- De acuerdo con las condiciones ácido-alcalinas y óxido-reductoras presentes a nivel de microsítios es altamente factible la formación de iones complejos con NH_3 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- etc.
- La presencia de material parental calizo en los suelos juega un papel importante para que los metales pesados se adsorban y formen carbonatos, el nivel de concentración de ésta fracción varía dependiendo de la afinidad que tengan éstos por el metal $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd}$
- Se encontró que el Pb , Cd , Cr y Zn están dentro del intervalo de concentración crítica reportado en la literatura y en algunos casos hasta por arriba.
- Los perfiles de suelo que han estado sujetos a riego con aguas residuales por un periodo de tiempo largo presentaron los más altos niveles de concentración para todos los metales, observándose el siguiente nivel de contaminación.

El Bondho≈San Salvador>Bahía de Cortés> Demacú

XI. BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson, A.W. 1976. *Physical Chemistry of surfaces*, 3 ed. Wiley, New York.
2. Adriano D.C. 1989. Trace elements in the terrestrial environment springer-Verlag New York.
3. Albert A. 1995. Toxicología Ambiental. 2ª. Ed. Ed. Limusa. México. pp 325.
4. Allaway W.H. 1968. Agonomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Adv. Agron.* 20: 235-272.
5. Alloway B.J. 1990. Heavy Metals in Soil. John Wiles & Sons, Inc. New York.
6. Anderson A. 1977. Heavy metals in swedish soils: on their retention, distribution, and amounts. *Swed. J. Agric. Res* 7:7-20.
7. Babor A.J. y Aznarez J.I. 1977. Química General Moderna. Ed Época S.A. México pp. 489-490.
8. Bartlett, R. y B. James. 1979. Behavior of Chromium in Soils III. Oxidation. *J. Environ. Qual.* 8:31-35.
9. Benjamin, M.N. y J.O. Leckie 1982. Effects of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 16:162-170.
10. Bleam, W.F. y M. B. McBride. 1985. Cluster formation versus isolated-site adsorption. A study of Mn(II) and Mg(II) adsorption on boehmite and goethite *J. Colloid Interfac. Sci.* 103:124-132.
11. Bleam, W.F. y M. B. McBride. 1986. The chemistry of adsorbed Cu(II) and Mn(II) in aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Colloid Interfac. Sci.* 110:335-346.
12. Bohn H. L., McNeal L.B y H.G. O'Connor. 1993. Química del Suelo. Ed. Limusa Editores. México pp. 44-330.
13. Bohn H. L., McNeal B.L. y G.H. O'Connor 1985. Soil Chemistry. John Wiley & Sons. New York. USA pp. 148.
14. Bourg A.L.M., S. Joss y P.W. Schindler. 1979. Ternary surface complexes, 2o. Complex Formation in the system silica-Cu(II)-2,2'-bipyridyl. *Chimia* 33:19-21.
15. Bourg, A.C.M., y P.W. Schindler 1979. Effect of ethylene diaminetetraacetic acid on the adsorption of Copper (II) at amorphous silica. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 15:225-229.
16. Bowden J.W., A.M. Posner y J.P. Quirk. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves *Aust. J. Soil Res.* 15:121-135.
17. Brümmer, G., K.G. Tiller, U. Herms y P.M. Clayton. 1983. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31:337-354.
18. Buenrostro, R. G. 1995. Evaluación de los niveles de concentración de elementos constituyentes y contaminantes en diferentes especies hortícolas con flor y fruto en el Municipio de Ixmiquilpan, Tesis FES, Zaragoza, UNAM. México. 98 pp.
19. Cajuste L. J., R. Carrillo G., E. Cota G. y R.J. Laird. 1991. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water, Air and Soil. Pollution.* 57-58: 763-771.
20. Camobreco, J.V., K.B. Richards, S.T. Steenhius, H.J. Peverly y B.M. McBride, 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science.* 161:740-750.

21. Cavallaro, N., y M.B. McBride. 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:550-556.
22. Clark, C.J., y M.B. McBride. 1985. Adsorption of Cu(II) by allophane as affected by phosphate *Soil Sci.* 139:412-421.
23. CNA. 1995. Información proporcionada por la Jefatura de los Distritos de riego del Valle del Mezquital. Comisión Nacional del Agua, Mixquihuala, Hidalgo, México.
24. Cuanalo de la Cerda H. 1981. Manual para la descripción de perfiles de suelo en el campo. Centro de Edafología, Colegio de Postgraduados, Chapingo, México.
25. Davies, S.I.I.R. 1986. Mn(II) oxidation in the presence of lepidocrocite: The influence of other ions, pp. 487-502. In: *Geochemical processes at mineral surfaces*, J.A. Davis and K.F. Hayes (eds). ACS Symposium Series no. 323, ACS Washington, D.C.
26. Dawson-Ssaunders B., y R.G Trapp. 1997. Bioestadística Médica. Ed. El manual moderno, México. pp.64-65.
27. Diario Oficial de la Federación. 1991. Tomo CDI.VI No. 16. SEDUE. Norma Técnica Ecológica NTE-CCAM-004/91. pp. 27 y 28.
28. DGCOH. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. 1988. El sistema de Drenaje Profundo de la Ciudad de México. Secretaría General de Obras.D.D.F. México pp. 4-10.
29. Dillard, J.G., y C.V. Schenck. 1986. Interaction of Co (II) y Co(III) on synthetic birnessite surface characterization. In: *Geochemical processes at mineral surfaces*. Davies J.A. and Hayes K.F. (eds). ACS Symposium Series no. 323 ACS Washington, D.C. pp. 503-522.
30. Ditoro, D.M., J.D. Mahony, P.R. Kirchgraber, A.L. O'Byrne, L.R. Pasquale, y D.C. Piccirilli. 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ. Sci. Technol.* 20:55-61.
31. Domínguez, J. M. y I. Schiffter. 1995. Las arcillas: El barro noble. Ed. La Ciencia desde México. pp. 25-88.
32. Dowdy, R. H., J. J. Latterell, T. D. Hinesley, R. B. Grossman y D. L. Sullivan, 1991. Trace metal movement in a Aeríc Ochraqualf Following 14 years of annual sludge application. *J. Environ. Qual.* 20:119-123.
33. Dowdy, R.II., y V.V. Volk 1983. Movement of heavy metals in soil. In *Chemical Mobility and Reactivity in Soil systems*. Nelson, D.W. Soil Science Society of América Special Publications. Madison. pp. 220-240.
34. Dugger, D.L., J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings y R.W. Maatman. 1964. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* 68:757-760.
35. Emmerich W.E., L.J. Lund, A.L. Page, y A.C. Chang 1982. Movement of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 11:174-178.
36. Farrah, H. y W.F. Pickering. 1977. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Aust. J. Chem.* 30:1417-1422.
37. Flores, M. G. 1978. Secretaría de Planación, Subdirección de Agrología. SARH, pp. 35.
38. Forbes, E.A., A.M. Posner y J.P. Quirk. 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.* 27:154-166.
39. Foth H.D. y L.M. Turk 1980. Fundamentos de la Ciencia del suelo. Compañía editorial Continental S.A. México pp. 211-222.

40. García-Miragaya, J., y A.L. Page 1976. Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**:658-663.
40. García-Miragaya, J. y A.L. Page. 1977. Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**:718-721.
41. Gerth, J. y G. Brümmer. 1981. Effect of temperature and reaction time on the adsorption of nickel, zinc, and cadmium by goethite. *Mitteln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **32**:229-238.
42. Gerth, J. y G. Brümmer. 1983. Adsorption and Festlegung von Nickel, Zinc and Cadmium durch Goethit (α -FeOOH). *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**:616-620
43. Gilmour, J.T. y J.A. Kittrick. 1979. Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**:890-892.
44. Golden, D.C., J.B. Dixon y C.C. Chen. 1986. Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays Clay Miner* **34**:511-520.
45. Goodman, B.A. y Cheshire M.V. 1987. Characterization of iron-fulvic acid complexes using Mossbauer an EPR spectroscopy. *Act. Total Environ.* **62**:229-240.
46. Graña, M. J., M. T. Barral, F. E. Guitián y F. Guitián. 1991. Formas de Cobre, Níquel y cinc en horizontes superficiales de suelos. *Suelo y Planta.* **1**:467-482.
47. Gupta, S. K. y K. Y. Chen. 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.* **10**:129-158.
48. Guajardo, V.R. 1973. Problemas de la contaminación de los suelos agrícolas debido al empleo de aguas negras. Primera reunión nacional sobre problemas de contaminación ambiental. México. Pag. 1005-1007.
49. Hathway, B.J. y C.E. Lewis. 1969. Electronic properties of transition-metal complex ions adsorbed on silica gel. Part I. Nickel (II) complexes. *J. Chem. Soc., A.* 1176-1183.
50. Helyar, K.R., D.N. Munns y R.G. Burau. 1976. Adsorption of phosphate by gibbsite II. formation of surface complex involving divalent cations. *Soil Sci.* **27**:315-323.
51. Hem, J.D. 1978. Redox Processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chem. Geol.* **21**: 199-218.
52. Hem J.D. y W.H. Duram. 1973. *J. Amer. Water Works Ass.* **65**:562.
53. Herms, U. y G. Brümmer 1984. Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit undbindung in Böden Z. *Pflanzenernaehr. Bodenk.* **147**:400-424.
54. Hider, R.C., A.R. Mohd-Nor, J. Silver, I.E.G. Morrison y L.V.C. Rees 1981. Model compounds for microbial iron-transport compounds. Part. 1. Solution chemistry and Mössbauer study of iron (II) and iron (III) complexes from phenolic and catecholic systems. *J. Chem. Soc. Dalton* 609-622.
55. Hodgson, J.F., K.G. Tiller y M. Fellows. 1964. The role of hydrolysis in the reaction of heavy metals with soil-forming materials. *Soil Sci. Soc. Am. proc.* **28**:42-46.
56. Hodgson, J.F., H.R. geering y W.A. Norvell. 1965. Micronutrient cation complexes in soil solution: Partition between complexed and uncomplexed formas by solvent extraction. *Soil Sci. Soc. Am. proc.* **29**:665-669.
57. Hsu, P.H. 1977. Aluminum hydroxides and oxihydroxides pp. 99-143. In: Minerals in soil environments, J.B. Dixon and S.B. Weed (eds). *Soil. Soc. Am.*, Madison. W.I.
58. INEGI. 1999a. Carta topográfica. 1:50 000 Actopan. F14D71. Hidalgo.

59. INEGI. 1999. Sistemas de Cuencas de México. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México.
60. INEGI. 1999b. Carta Topográfica 1:50 000 Ixmiquilpan F14C79, Hidalgo.
61. Inskeep, W.P. y J. Baham 1983. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) by Na-montmorillonite at low surface coverage. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47:660-665.
62. Jackson, L.M. 1982. Análisis Químico de Suelos. Ed. Omega, Barcelona. pp. 91-117.
63. Jahiruddin, M., B.J. Chambers, N.T. Livesey y M.S. Cresser. 1986. Effect of liming and extractable Zn, Cu, Fe and Mn in selected scottish soils. *J. Soil Sci.* 37:603-615.
64. James, B.R. y W.H Bouldin. D.R. 1986. A cathodic stripping voltammetric method for nanomolar concentrations of labile and total iron and zinc in soil solutions. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.* 17(11):1185-1201.
65. James, R.O. y T.W. Hearly. 1972. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxidewater interface III. A thermodynamic model of adsorption *J. Colloid Interfac. Sci.* 40:65-81.
66. James, B.R. y S.J Riha. 1984. Soluble aluminium in acidified organic horizons of forest soils. *Can. J. Soil Sci.* 64:637-646.
67. Jenne, E. A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentration in soils and water: The significant role of hydrous Mn, and Fe oxides. In: *Trace inorganics in water*. Adv. Chem. Series 73. R.F. Gould, de Am. Che. Soc. Washington, D.C. pp 337-387.
68. Jhonson, M.G. 1986. Clay mineralogy and Chemistry of selected adirondak spodosols Ph. D., diss., Cornell Univ.
69. Jorgensen, S.S. 1976. Dissolution kinetics of silicate minerals in aqueous catechol solutions. *J. Soil Sci.* 27:183-195.
70. Keefer, R.F., Singh R.N. y D.J. Horvath. 1986. Chemical composition of vegetables grown on an agricultural soil amended with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 15:146-152.
71. Kheboian, C. y C.F. Bauer. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59: 1417-1423.
72. Li, Z y Schuman L.M. 1996a. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science.* 161:656-665.
73. Li, Z y L.M. Schuman. 1996b. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract: II. Redistribution among soil fractions. *Environm. Pollut.* (in press).
74. Lisk, D.J. 1972. Trace metals in soils, plants and animals. *Adv. Agron.* 24:267-325.
75. Lund L.J., Page A.L. y C.O. Nelson. 1976. Movement of heavy metals below sewage disposal ponds. *J. Environ Qual.* 5:330-334.
76. Maes, A. y A. Cremers. 1975. Cation-exchange hysteresis in montmorillonite: A pH-dependent effect. *Soil. Sci.* 119: 198-202.
77. Mahler R.L., J.E. Hammel y R.W. Harder. 1985. The influence of crop rotations and tillage methods on DTPA-extractable copper, iron, manfanese and zinc in Northern Idaho soils. *Soil Science.* 139:279-286.
78. Martín, J. M., P. Nirel y A. J. Thomas. 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.* 22: 313-314.
79. Masterton L. W. y E. J. Slowinsky. 1979. Química General superior. Ed. Interamericana, México. Cap. 21pp. 536-549.

80. Maskew Flair G., C.J. Geyer y A.D. Okun. Abastecimiento de aguas residuales. Ed. Limusa. México. Pp. 63-71.
81. McBride, M.B. 1979a. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci. Am. J.* **43**:693-698.
82. McBride, M.B. 1982. Cu^{+2} adsorption characteristics of aluminium hydroxide and oxyhydroxides. *Clays clay Miner.* **30**:21-28.
83. McBride, M.B. 1985. Sorption of copper (II) on aluminium hydroxide as affected by phosphate. *Soil Sci. Am. J.* **49**:483-486.
84. McBride, M.B. 1987. Ternary VO^{2+} ligand-surface complexes on boehmite and noncrystalline aluminosilicates. *J. Colloid Interfac. Sci.* **120**:419-429.
85. McBride M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, new York.
86. McBride, M.B. y J.J Blasiak. 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**:866-870.
87. McBride, M.B. y R.M. Bouldin. 1984. Long-term reactions of copper (II) in a contaminated calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**:56-59.
88. Mc Kenzie, R.M. 1970. The reactions of cobalt with manganese dioxide minerals. *Aust. J. Soil res.* **8**:97-106.
89. McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* **18**:61-73.
90. McLaren, R.G., D.m. Lawson y R.S. Swift. 1986. Sorption and desorption of Cobalt by soils and soil components. *J. Soil Sci.* **37**:413-426.
91. McLaren, R.G y D.V. Crawford. 1973. Studies on soil copper: I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* **24**(2): 172-181.
92. Mills. W., B. S. Llu y F.K. Fong. 1991. Literature review and model (COMET) for colloid/metals transport in porous media. *Ground water.* **29**:199-208.
93. Miller W.P., McFee W.W. y Kelli J.M. 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.* **12**:579-584.
94. Minnich, M.M., M.B. McBride y R.L. Chaney. 1987. Copper activity in soil solution: II. Relation to copper accumulation in young snapbeans. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**:573-578.
95. Murphy, E.M., J.M. Zachara. y S.C. Smith. 1990. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1507-1515.
96. Murray, J.W. 1975. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**:505-519.
97. O'Connor, R. 1976. La Química, Ed. Harla. México., pp 229.
98. Osaki, S., K. Nishino y Y. Takashima. 1980. Oxidation nad reduction of chromium in natural water. I. Oxidation rate of chromium (III) by oxygen in the presence of manganese (II). *Nippon Kagaku Kaishi* 711-716.
99. Petrovic M, M. Kastelan-Macan y A. J. M. Horvat. 1999. Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water, Air, and Soil Pollution* **111**: 41-56.
100. Pulford, I.D. 1986. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *J. Soil. Sci.* **37**:427-438.



101. Ramos, L., Hernández, L.M. y M.J González. 1994. Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park. *Environ Qual.* **23**: 50-57.
102. Rauret, G., R. Rubio, J. F. López-Sánchez y E. Casassas. 1988. Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (river Tenes, Catalonia, Spain). *Wat. Res.* **22**: 449-455.
103. Rauret, G., R. Rubio, J. F. López-Sánchez y E. Casassas. 1989. Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. In *J. Environ. Anal. Chem.* **35**: 89-100.
104. Riise, G., H.E Bjornstad. H.N. Lien, D.H. Oughton y B. Salbu. 1990, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Art.* **142**, 531.
105. Riise, G., B. Salbu, B. R. Singh y E. Steinnes. 1993. Distribution of ¹⁰⁹Cd among different soil fractions studied by a sequential extraction technique. *Water, Air and Soil Pollution* **73**: 285-295.
106. Romero, A.H. 1994. El Valle del Mezquital, Estudio de Caso. En preparación. Taller regional para las Américas sobre aspectos de salud, Agricultura, Ambiente, vinculados al uso de aguas residuales. *Instituto Mexicano de Tecnología de Agua (IMTA)*, Jiutepec, México.
107. Russell, J.D., P.L. Parfitt, A.R. Fraser y V.C. Farmer. 1974. Surface structures of gibbsite, goethite and phosphated goethite. *Nature (London)* **248**:220-221.
108. Rzedowski, J. 1994. Vegetación de México. Ed. Limusa. México. pp. 114-222.
109. SARH, 1994. Anuario de la Producción Agrícola. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, México, D.F.
110. SEMARNAP, 1996. Programa hidráulico 1995-2000. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, México.
111. Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for Soil microelements. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **49**:1117-1121.
112. Schuman, L.M. 1991. Chemical forms of micronutrients in soils. In: *Micronutrients in agriculture*, 2^a Ed. J.J. Mortvedt *et al.*, (eds) SSSA. Madison W.I. pp 113-144.
113. Scokart, P.O., K.Mecus-Verdinne y R.De Borger. 1983. Mobility of heavy metals in polluted soils near Zn smelters. *Water Air Soil Pollut.* **20**:451-463.
114. Snoeyink, V.L. y D. Jenkins. 1980. *Water Chemistry*. John Wiley & sons. New York.
115. Stanton, D.A. y R. D. Burger. 1970. Studies of zinc in selected orange free state soils: 5 Mechanisms for the reaction of zinc with iron and aluminum oxides. *Agrochemphysica.* **2**:65-76.
116. Steenhuis, T.S., C.J. Ritsena, L.W. Dekker y J.Y. Paarlange. 1994. Fast nad early appearance of solutes in groundwater by rapid and far-reaching flows. In: *Transactions of the 15 th. International World Congress of Soil Science*. Acapulco, México, J.D. Ekhevers (ed) . *International Soil Science Society.* **2a**: 184-203.
117. Steenhuis, T.S., J.Y. Paarlange, S.A. Alburime. 1995. Preferential flow in structured and sandy soils: Consequences for modeling and monitoring. In: *Handbook of vadose zone characterization and monitoring*. L. Keverett, S. Cullen, and L. Wilson (eds). Lsewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 61-77.

118. Stevenson, F.J. y Ardakani. 1972. Organic matter reactions involving micronutrients in soil. pp. 79-114. In: Miconutrients in agriculture, J.J. Mortvedt *et al*(eds) *Soil. Sci. Soc. Am.* Madison, W.I.
119. Stone, A.T. y J.J. Morgan. 1984 a. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics reaction with hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.* **18**:450-456.
120. Stone, A.T. y J.J. Morgan, 1984 b. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics. 2. Survery of the reactivity of organics. *Environ. Sci. Technol.* **18**:617-624.
121. Stover R.C., L.E. Sommers y D.J. Silveira 1976. Evauation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control. Fed.* **48**:2165-2175.
122. Stumm, W., y J.J. Morgan 1981. *Aquatic Chemistry*, 2ª. Ed Wiley, N.Y.
123. Taylor, R.M. 1968. The association of manganese and cobalt in soils-further observations. *J. Soil Sci.* **19**:77-80.
124. Tessier, A., P. G. C. Campbell y M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**(7): 844-850.
125. Thurman, E.M. 1985. *Organic Geochemistry of natural waters*. Mortinus Nyhoff/Dr. W. Junk Publishers, Boston, M.A. pp. 173-361.
126. Thurman, E.M. 1986. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff/Junk Publishers, Dordrecht.
127. Tiller, K.G., J. Gerth y G. Brümmer. 1984. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma.* **34**:17-35.
128. Turner, R.C. y J.E. Brydon. 1965. Factors affecting the solubility of Al(OH)₃ precipitated in the presence of montmorillonite. *Soil Sci.* **100**:176-181.
129. Turner, R.C. y J.E. Brydon. 1967. Removal of interlayer aluminum hydroxide from montmorillonite by seeding suspension with gibbsite. *Soil Sci.* **104**:332-335.
130. Tyler, L.D. y M.B. McBride. 1982. Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel and zinc in organic and mineral. *Soil Sci.* **134**:198-205.
131. Van Bladel, R. y H. Laudelout. 1967. Apparent irreversibility of ion-exchange reactions in clay suspensions. *Soil sci.* **104**:134-137.
132. Van Erp, P.J. y P. Van Lune. 1991. Long-term heavy metal leaching from soils, sewage sludge and soil/sewage sludge mixtures. In: Treatment and use of sewage sludge and liquid agricultural wastes. P.L. hermite(de). Elsevier. Science Pub. Co., New York pp. 122-127.
133. Waller, P.A. y W.P. Pickering. 1992. Effect of time and pH on the lability of copper and zinc sorbed on humic acid particles. *Chem. Speciation Bioavailability.* **4**:29-41.
134. Welté, B., N. Blés y A. Montiel. 1983. Study of different methods of speciation of heavy metals in sediments: II. Applications. *Environ. Technol. Lett.* **4**: 223.
135. Williams, D.E. J. Vlamis, A.H. Lpukite y J.E. Corey. 1987. Metal movement in sludgeamcnded soils: A nine-year study. *Soil. Sci.* **143**:124-131.
136. Zimdahl, R.L. y R.K. Stogerboe. 1977. *Environmental Science Technology Vol. II USA*; pp. 1202-1207.
137. Zinder, B., G. Furrer y W. Stumm. 1986. The coordination Chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III), oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**:1861-1869.