



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**EFFECTOS DE LA DEPOSITACIÓN ÁCIDA
SOBRE ACRISOLES DEL SUR DE MÉXICO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(GEOLOGIA AMBIENTAL)

PRESENTA

LUCY NATIVIDAD MORA PALOMINO

DIRECTOR DE TESIS: CHRISTINA SIEBE GRABACH

MÉXICO, D.F. 2005



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.

Índice

	Página
Resumen	1
Introducción general	3
Hipótesis generales	4
Objetivos	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Procedimiento metodológico general	5
Estructura de la tesis	5
Capítulo 1.....	7
1. Depositación ácida: definición, transporte y efectos sobre los ecosistemas	7
1.1. Introducción	7
1.1.1. Depositación ácida	8
1.1.2. Transporte	9
1.1.3. Depositación	9
1.1.3.1. Depositación seca	10
1.1.3.2. Depositación húmeda	11
1.1.4. Efectos de los depósitos ácidos en los edafosistemas	12
1.1.4.1. Efectos sobre la vegetación	13
1.1.4.2. Efectos sobre los suelos	14
1.1.4.3. Efectos sobre los ecosistemas acuáticos	17
1.1.4.4. Efectos sobre la salud humana	18
1.1.5. Modelos	18
1.1.5.1. Intercambio catiónico	20
1.1.5.2. Movilidad e intercambio aniónico	20
1.1.5.3. Procesos biológicos	21
1.1.5.4. Intemperismo	22
1.1.5.5. Disolución de óxidos de Al y Fe	23
1.1.6. Modelos de acidificación de suelos	23
1.1.7. Suelos tropicales con carga variable	27
1.1.7.1. Factores de formación de suelo predominantes en ambientes tropicales.....	28
1.1.7.2. Minerales de arcilla en medios tropicales	30
1.1.7.3. Superficie específica	31
1.1.7.4. Cargas en las arcillas	32
Capítulo 2	35
2. Caracterización del área de estudio	35
2.1. Antecedentes	35
2.2. Localización	35
2.3. Geología	35
2.4. Fisiografía	37
2.5. Suelos presentes en las terrazas Miocénicas	39
2.6. Clima	39
2.7. Vegetación	40
2.8. Uso del suelo.....	40

	Página
Capítulo 3.	41
3. Efecto del secado sobre la extracción de sulfatos extractables en suelos con carga variable	41
3.1. Introducción	41
3.2. Materiales y métodos	42
3.2.1. Suelos	42
3.2.2. Extracción	43
3.2.3. Cuantificación de sulfatos	44
3.2.4. Métodos estadísticos	44
3.2.5. Resultados y discusión	45
3.3. Consideraciones finales	53
3.4. Conclusiones	53
Capítulo 4.	54
4. Propiedades y capacidad de amortiguamiento de los suelos afectados por los depósitos ácidos del área aledaña al CPG- Cactus en el sureste de México	55
4.1. Introducción	55
4.2. Materiales y métodos	56
4.2.1. Área de estudio y selección de sitios de muestreo	56
4.2.2. Muestreo de suelos	56
4.2.3. Muestreo y análisis de SO ₂ atmosférico	58
4.2.4. Análisis de azufre total, sulfatos solubles y extractables en suelo ...	58
4.2.5. Análisis de los suelos	59
4.2.5.1. Análisis físicos y químicos	59
4.2.5.2. Análisis mineralógicos	59
4.2.5.3. Muestreo de la solución del suelo	60
4.3. Resultados	61
4.3.1. Depósito de SO ₂ en los suelos	61
4.3.2. Azufre total, sulfatos solubles y adsorbidos en los suelos	62
4.3.3. Propiedades de los suelos	64
4.3.4. Química de la solución del suelo	70
4.4. Discusión	70
4.5. Conclusiones	70
Capítulos 5.	81
5. Mecanismos y cinética de las reacciones de amortiguamiento ácido en Acrisoles	81
5.1. Introducción	81
5.2. Materiales y métodos	83
5.2.1. Suelos	83
5.2.2. Experimento cinético	83
5.2.3. Tratamiento de los datos	85
5.3. Resultados	87
5.4. Discusión	97
5.4.1. Cinética de las reacciones de amortiguamiento	99
5.4.1.1. Reacciones de intercambio catiónico	99
5.4.1.2. Reacciones de intercambio aniónico	100
5.4.1.3. Reacciones de disolución o intemperismo de los minerales	102
5.4.2. Capacidad de amortiguamiento de los suelos	106
5.5. Conclusiones	108

	Página
Capítulo 6.	110
6. Contribución de la adsorción de sulfatos al amortiguamiento ácido en suelos con carga variable (Acrisoles)	110
6.1. Introducción	110
6.2. Materiales y métodos	112
6.2.1. Suelos	112
6.2.2. Determinación de la adsorción de sulfatos	112
6.2.3. Determinación de la capacidad de amortiguamiento	112
6.3. Resultados	113
6.4. Discusión	114
6.5. Conclusiones	118
Capítulo 7.	120
7. Conclusiones finales	120
7.1. Efectos del secado de los suelos sobre la determinación de sulfato extractable en suelos con carga variable	120
7.2. Propiedades y capacidad de amortiguamiento de los suelos afectados por la deposición ácida del área aledaña al CPG- Cactus en el sureste de México	121
7.3. Vulnerabilidad de los suelos a la depositación ácida	121
7.4. Mecanismos de amortiguamiento ácido en los suelos Acrisoles	122
7.5. Velocidad de amortiguamiento	123
7.6. Amortiguamiento por adsorción de sulfatos	123
7.7. Capacidad de amortiguamiento de los suelos	124
7.8. Perspectivas finales	125
Referencias	128
Anexo 1. Descripción de perfiles.....	137
Anexo 2. Base de datos del experimento “batch”.....	147
	152

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1.1. Degradación de suelos inducida por el hombre a nivel global.	7
Tabla 1.2. Estimación global de emisiones de nitrógeno (NO,NO ₂) y compuestos de azufre a la atmósfera.	8
Tabla 1.3. Impactos sobre las propiedades del suelo debidos a la depositación ácida.	16
Tabla 1.4. Orden de reacción para la disolución de algunos minerales.....	23
Tabla 1.5. Escala de sensibilidad a la acidificación en función de la CIC.....	24
Tabla 1.6. Grados de acidez en función del tipo de material parental y los minerales presentes en el suelo.....	24
Tabla 1.7. Mineralogía, clasificación del material parental del suelo y carga crítica para suelos forestales de 0-50 cm.	25
Tabla 3.1 Características de los horizontes Ah y Bt de los perfiles de suelos analizados para definir el efecto del secado en la extracción de sulfatos.	43
Tabla 3.2. Resultados del análisis de varianza para definir el efecto del secado en entre muestras húmedas y secas en los extractos utilizados.	47
Tabla 3.3. Coeficientes de variación (CV) por tratamiento.	50
Tabla 3.4. Diferencias en la concentración de sulfatos extraídos con agua (turbidimetría y cromatografía de iones), pH, Fe _o y COD entre muestras de suelos seco y húmedo.	51
Tabla 4.1. Emisión de gases y partículas contaminantes de origen industrial reportadas para diferentes localidades del Golfo de México	56
Tabla 4.2. Profundidad de instalación de los lisímetros y succión de la solución del suelo en los perfiles.	60
Tabla 4.3. Depósitos de SO ₂ en localidades a lo largo de un transecto lineal de 12 km a partir del CPG-Cactus.	62
Tabla 4.4. Características químicas de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.	65
Tabla 4.5. Características físicas de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.	67
Tabla 4.6. Contenidos de óxidos totales en los de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.	69
Tabla 4.7. Tipo de arcillas y minerales de cuatro perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.	70
Tabla 4.8. Carga crítica de azufre para suelos forestales 0-50 cm.	75
Tabla 5.1. Características físicas y químicas de los horizontes de los perfiles estudiados en el experimento cinético a pH constante.	84
Tabla 5.2. Parámetros cinéticos de las reacciones de amortiguamiento en los perfiles localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus a pH 3. ..	94
Tabla 5.3. Capacidad de amortiguamiento de los suelos localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus, determinada a partir de los parámetros cinéticos.	97
Tabla 5.4. Distribución del la capacidad de amortiguamiento en los diferentes tipos de reacciones para los perfiles localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus.	107
Tabla 6.1. Características químicas de los suelos utilizados para determinar la capacidad de adsorción de sulfatos.	112

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1.1. Esquema de dispersión de los gases en el ambiente.	9
Figura 1.2. Relaciones entre las concentraciones de los iones principales y el pH en la lluvia.	12
Figura 1.3. Cambios en la composición química del agua de lluvia a través de la vegetación y el suelo.	13
Figura 1.4. Esquema que representa los mecanismos de amortiguamiento en un suelo por efecto de la depositación ácida.	19
Figura 1.5. Influencia de la temperatura y precipitación sobre los procesos de formación de un suelo.	29
Figura 1.6. Relación entre superficie específica de los minerales y el estado de intemperismo del suelo.	32
Figura 1.7. Esquema de la protonación de un óxido de Fe.	33
Figura 2.1. Localización del área de estudio.	36
Figura 2.2. Provincias fisiográficas en el estado de Tabasco y norte de Chiapas.	38
Figura 3.1. Esquema del diseño experimental para determinar el efecto del secado los sulfatos extractables del suelo.	44
Figura 3.2. Promedio y desviación estándar (n=3) de la concentración de sulfatos determinada en muestras a humedad de campo y secas al aire de los horizontes Ah y extraídas con agua (a) o con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1M (b) y determinadas por turbidimetría y cromatografía de iones.	46
Figura 3.3. Promedio y desviación estándar (n=3) de la concentración de sulfatos determinadas en muestras a humedad de campo y secas al aire de los horizontes Bt y extraídas con agua (a) o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M (b) y determinadas por turbidimetría y cromatografía de iones.	46
Figura 3.4. Comparación de las regresiones entre las concentraciones de sulfatos determinados por turbidimetría y cromatografía de iones en el extracto de agua. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).	48
Figura 3.5. Comparación de las regresiones de sulfatos determinado por turbidimetría y cromatografía de iones en el extracto de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).	49
Figura 3.6. Comparación de las regresiones entre los sulfatos determinados en suelo seco al aire y a humedad de campo para el extracto en agua. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).	49
Figura 3.7. Comparación de la regresión de entre los sulfato determinados en suelos secos al aire y a humedad de campo, extraídos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).	50
Figure 3.8. Correlación entre las propiedades del suelo (horizontes Ah y Bt) y la concentración de sulfatos cuantificadas por cromatografía de iones en el extracto de agua en suelos a humedad de campo (a) y secos al aire (b).	52

Figura	Página
Figura 4.1. Localización de los perfiles y los muestreadores de SO ₂ a lo largo del transecto lineal a partir del CPG- Cactus.	57
Figura 4.2. Esquema de la ubicación de los sitios de muestreo en la catena y a lo largo del transecto.	58
Figura 4.3. Esquema de instalación de los lisímetros en el perfil del suelo. ...	61
Figura 4.4. Concentración de azufre total en función de la profundidad de los suelos a) ubicados en la catena que recibe mayor depositación de SO ₂ y a lo largo un transecto alejándose del CPG- Cactus.	62
Figura 4.5. Concentración de sulfatos solubles (a) y extractables (b) en los horizontes Ah y Bt de los perfiles que se ubican a lo largo del transecto alejándose del SO ₂ CPG- Cactus.	63
Figura 4.6. Proporción de azufre soluble, adsorbido y no disponible en los horizontes Ah y Bt de los perfiles que se ubican a lo largo del transecto alejándose del punto de emisión de SO ₂ CPG- Cactus. .	64
Figura 4.7. Contenido de arcilla (%) (a), Fe _o (b), Al _o (c), Fe _d (d), Al _d (e) en los perfiles de suelo localizado en la catena y a lo largo del transecto lineal a partir del CPG-Cactus.	68
Figura 4.8. Difracción de rayos X de la fracción arena fina (60 μm) y gruesa (120 μm) de los horizontes Ah y Bt de los perfiles del transecto lineal a partir del CPG-Cactus.	71
Figura 4.9. Comportamiento del pH en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias.	72
Figura 4.10. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica (CE) en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.	72
Figura 4.11. Comportamiento del Ca ²⁺ en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.	73
Figura 4.12. Comportamiento del Mg ²⁺ en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.	74
Figura 5.1. Esquema de control del pH en la solución con las resinas de intercambio catiónico.	85
Figura 5.2. Comportamiento del pH en función del tiempo de agitación del experimento.	89
Figura 5.3. Comportamiento del Ca ²⁺ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	90
Figura 5.4. Comportamiento de Mg ²⁺ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	90
Figura 5.5. Comportamiento de Al ³⁺ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	91
Figura 5.6. Comportamiento del H ₄ SiO ₄ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	91
Figura 5.7. Comportamiento de COD (-) liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	92
Figura 5.8. Comportamiento de SO ₄ ²⁻ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.	92

Figura	Página
Figura 5.9. Relación esteoquímica entre pH^+ y $-\text{p}[\text{Al}^{3+}]/3$ en los perfiles de Cactus valle y loma.	98
Figura 5.10. Fe^{3+} liberado en función del pH en los perfiles de Cactus valle y loma.	103
Figura 5.11. Concentración de Fe^{3+} vs. Al^{3+} liberado en los horizontes Ah y BT en suelos Acrisoles a condiciones controladas de pH, fuerza iónica y T°	104
Figura 5.12. H_4SiO_4 liberado vs. pH para los perfiles de Cactus valle y loma.	104
Figura 5.13. Concentración de pAl (mmol kg^{-1}) en función del pH y su relación con la solubilidad de la gibbsita en los horizontes Ah y Bt.	106
Figura 6.1. Isotermas de adsorción a diferente pH (3, 4 y 5) de los perfiles Cactus loma (a) y Cristo Rey (b) en los horizontes Ah y Bt.	115
Figura 6.2. Gasto de H^+ o OH^- en función de la adsorción de sulfatos de los perfiles Cactus loma (a) y Cristo Rey (b) en los horizontes Ah y Bt. a pH 3, 4 y 5.	116
Figura 7.1. Esquema de la capacidad de amortiguamiento de los suelos estudiados (Acrisoles).	126

Resumen

La deposición ácida afecta a la vegetación, los suelos y los sistemas acuáticos en áreas circundantes a industrias que emiten gases de SO₂ y NO_x. Se ha estudiado ampliamente en países de zonas templadas, pero se conoce poco sobre sus efectos en áreas tropicales.

En México la industria petrolera es una fuente que emite SO₂ y NO_x. Una parte importante de ésta se localiza en el sureste del país, En esta área se reportan efectos negativos sobre la vegetación, pero no se conocen los efectos sobre el suelo. Los suelos de la región son principalmente Acrisoles que se caracterizan por ser de carga variable y muy susceptibles a la deposición ácida.

En esta tesis se estudia la magnitud del impacto y los mecanismos de amortiguamiento en Acrisoles afectados por las emisiones de SO₂ de un Complejo Procesador de Gas, ubicado al norte del estado de Chiapas. El objetivo de la tesis es proponer un modelo conceptual de amortiguamiento ácido en éstos suelos.

En el área se llevó a cabo un muestreo de la deposición ácida y un muestreo de perfiles de suelos a lo largo de un transecto. También se muestrearon perfiles a lo largo de una catena, en el lugar de mayor deposición de SO₂. Por último, en los mismos sitios de los perfiles se instalaron lisímetros para monitorear la solución del suelo.

Previo al análisis de sulfatos, se probó el efecto del secado de las muestras en la determinación del sulfato extractable en los suelos. Para ello se realizó una comparación de extractantes (agua y Ca(H₂PO₄)₂), métodos analíticos (turbidimetría y cromatografía) en muestras a humedad de campo y secas al aire. Además los suelos fueron caracterizados físico, química y mineralógicamente. Para definir los parámetros de amortiguamiento ácido con muestras de los horizontes Ah y Bt de los perfiles se estableció un experimento "batch" a diferentes tiempos de agitación, bajo condiciones controladas y pH constante, con el uso de resinas de intercambio catiónico. Por último, se determinó el amortiguamiento por adsorción de sulfatos en dos de los perfiles de suelo a partir de isotermas de adsorción.

Se concluyó que la confiabilidad de la determinación de sulfatos extractable es afectada por el secado al aire de las muestras, en especial las muestras de horizontes orgánicos muestran interferencias con COD en la determinación por turbidimetría. Para obtener mejor precisión y exactitud en este análisis las muestras deben procesarse a humedad de campo y determinarse por cromatografía de iones.

La mayor concentración de SO₂ se deposita a una distancia de 4 km alrededor del CPG- Cactus. Los suelos ubicados en esta área se encuentran afectados por la

deposición ácida, ya que muestran disminución del pH y baja relación BC/Al. En la solución del suelo también disminuye el pH y aumenta la concentración de Ca^{2+} como mecanismo de amortiguamiento a la entrada de ácidos.

Los mecanismos de amortiguamiento identificados fueron: el intercambio catiónico, la disociación de la materia orgánica, la disolución de óxidos de Al y Fe en estado coloidal y finalmente la disolución de minerales primarios, particularmente vidrio volcánico, hornblenda y feldespatos cálcicos provenientes de las cenizas del volcán Chichonal.

El modelo conceptual propuesto considera el intercambio catiónico y la disociación de la materia orgánica, como las reacciones que se llevan a cabo rápidamente. También, considera que los minerales primarios están recubiertos por óxidos de Al y Fe en estado coloidal, lo que limita su disolución antes de otros minerales.

En todas las reacciones de amortiguamiento el Al^{3+} entra en solución, lo cual no representa un mecanismo real de amortiguamiento del pH, ya que este elemento participa en la acidez potencial del suelo y representa un riesgo para la nutrición de las plantas. La concentración de Al^{3+} en solución depende del contenido de arcilla del suelo. Los suelos de la localidad de Cactus son los más arcillosos, y por lo tanto, los que mayor riesgo a liberación de Al^{3+} tienen.

Finalmente, la retención de sulfatos en los suelos se lleva a cabo a partir de la adsorción de sulfatos y la precipitación de compuestos de $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$. El perfil de Cactus loma (0.7 km de la fuente de emisión) presenta saturación de su capacidad de adsorción, de esta manera este mecanismo no contribuye al amortiguamiento del pH. La precipitación de compuestos de $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ parecen jugar un papel importante, porque además de amortiguar el pH, pueden regular el Al en la solución.

Introducción general

La depositación ácida es un problema ambiental que ha sido estudiado ampliamente en países industrializados de regiones templadas. Gases como SO_2 y NO_x emitidos a la atmósfera pueden transportarse y transformarse en el aire y posteriormente ser depositados en la superficie terrestre en forma de compuestos ácidos como H_2SO_4 y HNO_3 .

Los efectos de estos compuestos sobre la vegetación son los más ampliamente conocidos. También se conocen los cambios producidos en las propiedades de los suelos y los cuerpos de agua. Los modelos han sido una herramienta para predecir cambios en la calidad del suelo, sin embargo éstos han sido limitados a las regiones templadas. En el trópico se desarrollan suelos con minerales de carga variable (caolinita y óxidos de Fe y Al). Éstos son muy sensibles al secado, generando cambios en la superficie y por lo tanto en los procesos de adsorción. A valores de pH ácido los procesos de adsorción aniónica dominan sobre la catiónica. Es de esperarse que los modelos que han sido generados para predecir el comportamiento de los suelos ante la depositación ácida, no puedan aplicarse directamente en los suelos del trópico.

La región de explotación petrolera de la república mexicana se ubica en el Golfo de México. En esta zona de México se emiten grandes cantidades de gases a la atmósfera. En esta región se ubica el Centro Procesador de Gas – Cactus, en el cual se registra la mayor cantidad de SO_2 emitido al ambiente. Esta localidad presenta condiciones muy cálidas, húmedas, también tiene superficies muy antiguas y suelos con avanzado desarrollo. Los suelos se caracterizan por tener baja reserva de nutrientes para las plantas, pH ácido y predominancia de cuarzo, arcillas de tipo caolinitico y sesquióxidos de Fe y Al que tienen carga variable. Por lo tanto, la adsorción de aniones puede ser un mecanismo importante en el amortiguamiento ácido, diferente a los mecanismos de intercambio catiónico y de disolución de minerales primarios, que controlan el amortiguamiento en los suelos con mineralogía cristalina de los climas templados. Asimismo, la intensidad y velocidad de las reacciones es presumiblemente diferente en estos suelos.

A partir de estos antecedentes, se considera que es importante profundizar en los procesos de degradación de suelos por efecto de la depositación ácida en suelos de desarrollo avanzado de regiones del trópico con el objetivo de entender las características de los procesos locales.

Hipótesis generales

En el trópico se desarrollan suelos que contienen minerales de carga variable (caolinita y óxidos de Fe y Al). Estos son muy sensibles al secado, el cual genera cambios en su superficie y por lo tanto en los procesos de adsorción.

A medida que el pH del suelo disminuye por efecto de depositación ácida, los procesos de adsorción aniónica, adquieren importancia sobre los de la adsorción catiónica.

A diferencia de los suelos desarrollados en condiciones templadas, los mecanismos de amortiguamiento de los suelos con carga variable incluyen procesos de adsorción aniónica y disolución de minerales secundarios, además de los de intercambio catiónico y la disolución de minerales primarios.

Objetivos

Objetivo General

Construir un modelo conceptual que represente el amortiguamiento de la depositación ácida en suelos de carga variable (caoliniticos y ferralíticos), de regiones tropicales.

Objetivos Específicos

- (i) Evaluar el efecto del secado de los suelos sobre la concentración de sulfatos extraídos de suelos muy intemperizados.
- (ii) Determinar la concentración de SO_2 depositado en el área y sus implicaciones en los suelos.
- (iii) Determinar los cambios de las propiedades químicas, tales como pH, saturación de bases, aluminio intercambiable, adsorción de sulfatos y formación de minerales secundarios en los suelos estudiados
- (iv) Evaluar la capacidad amortiguadora de los suelos a la depositación ácida y determinar la velocidad de las reacciones de amortiguamiento.
- (iii) Determinar la intensidad de amortiguamiento por la adsorción de sulfatos en función del pH.
- (iv) Plantear un modelo conceptual de la degradación de suelos estudiados por efecto de la depositación ácida, a partir de los datos obtenidos

Procedimiento metodológico general

Para la investigación se seleccionó el Centro de Procesamiento de Gas (CPG) Cactus debido a las grandes emisiones de SO₂ que presenta. En las inmediaciones se llevó a cabo un muestreo de suelos en un transecto lineal en dirección de los vientos, considerando que la mayor dispersión de los gases se hace en esta dirección. Los suelos del área poseen propiedades desarrolladas a partir de factores ambientales similares; material parental, edad y topografía.

Cada 4 km de distancia se describió un perfil de suelo, ubicado en la cresta de un lomerío con el objeto de conocer la dinámica de la acidificación en un gradiente de depositación de SO₂. Adicionalmente, en el lugar con mayor depositación de ácidos, se ubicaron tres perfiles en diferente posición del relieve, para estudiar el efecto del relieve en la acidificación.

Los perfiles fueron caracterizados físico, química y mineralógicamente. Se tomaron muestras de los horizontes Ah y Bt de los perfiles, asumiendo que en los horizontes superficiales (Ah), el amortiguamiento de ácidos está definido principalmente por la fase orgánica, mientras que en los horizontes subsuperficiales (Bt) el amortiguamiento depende de la fase inorgánica. En los mismos lugares de los perfiles se instalaron lisímetros para monitorear la solución de suelo a través del tiempo.

En una primera etapa se determinó la concentración de SO₂ depositado en el área, asimismo se determinó la concentración de las diferentes fracciones de azufre en el suelo como evidencia de la depositación ácida en el área.

En condiciones controladas de laboratorio se llevó a cabo un experimento "batch", a pH 3, y manteniendo la temperatura, la fuerza iónica constantes para evaluar la intensidad y cinética de las reacciones de amortiguamiento. Este experimento fue diseñado para responder al objetivo de evaluar la capacidad amortiguadora y determinar la velocidad de las reacciones.

Otra parte experimental, consistió en realizar isotermas de adsorción de sulfatos, en dos de los perfiles muestreados, el más próximo al foco de emisión y el más lejano. El objetivo de esta fase fue conocer la intensidad de amortiguamiento por adsorción de sulfatos.

Estructura de la tesis

Los resultados se presentan en 7 capítulos. El primero aborda una revisión bibliográfica de la depositación ácida considerando la definición, el transporte y los efectos de ésta en los ecosistemas. También incluye los antecedentes sobre modelos de acidificación como herramientas para predecir los cambios del suelo a largo plazo. Finalmente, se resumen las propiedades que caracterizan a los suelos tropicales.

El segundo capítulo presenta las características generales y los factores ambientales del área de estudio.

El tercer capítulo presenta las dificultades analíticas que puede presentar la determinación de sulfatos en el suelo. Particularmente los suelos con carga variable son muy sensibles al cambio por efecto del secado. En este caso se considera la extracción de sulfatos con dos tipos de solución y dos métodos de determinación en cinco perfiles de la localidad. Se discuten los efectos del secado en la extracción de sulfatos en las muestras de la zona de estudio.

El capítulo 4 presenta el estudio de caso de Complejo Procesador de Gas- Cactus. En él se integra la información de la concentración de SO_2 depositado en el área, las características de los perfiles muestreados en un transecto, los sulfatos extractables y el azufre total de los suelos. Complementariamente se presentan las concentraciones de iones de la solución del suelo obtenida en los lisímetros que se ubicaron en los sitios de los perfiles. A partir de la información se discuten las implicaciones de la deposición de SO_2 sobre los suelos del área.

El capítulo 5 presenta los datos experimentales de la cinética, llevada a cabo en los mismos perfiles caracterizados en el capítulo 4. En él se presenta el comportamiento de la concentración de cationes y aniones liberados a través del tiempo en el experimento "batch", con los cuales se discuten las reacciones de amortiguamiento asociadas a cada parte de la cinética.

El capítulo 6 presenta los datos de adsorción de sulfatos obtenidos en los dos perfiles del transecto. De ellos se obtiene la capacidad de amortiguamiento por la adsorción de sulfatos a tres pHs. Se presenta la contribución de la adsorción a las reacciones de amortiguamiento de los suelos estudiados.

Finalmente el capítulo 7 integra las conclusiones finales de los capítulos de la tesis. En conclusión se presenta el modelo conceptual de amortiguamiento ácido de los suelos estudiados y la vulnerabilidad de éstos frente a la deposición ácida.

Capítulo 1

1. Depositación ácida: definiciones, transporte y efectos sobre los ecosistemas

1.1. Introducción

La depositación ácida es un problema ambiental que ha sido estudiado ampliamente en países industrializados de regiones templadas. Gases como SO₂ y NO_x emitidos a la atmósfera pueden transportarse y transformarse en la atmósfera y posteriormente ser depositados en la superficie terrestre en compuestos promotores de acidez. Los efectos de estos compuestos sobre la vegetación son ampliamente conocidos. También se conocen los cambios producidos en las propiedades de los suelos y los cuerpos de agua. Los modelos han sido una herramienta para predecir cambios en la calidad del suelo, sin embargo éstos han sido limitados a las regiones templadas. En el trópico se desarrollan suelos con minerales de carga variable (caolinita y óxidos de Fe y Al). Éstos son muy sensibles al secado, generando cambios en la superficie y por lo tanto en los procesos de adsorción. También bajo condiciones de acidez en ellos llegan a dominar los procesos de adsorción aniónica sobre la catiónica.

La erosión es el proceso de degradación de suelo que afecta a un mayor número de hectáreas cultivables del mundo (1.542 millones = 83.6%) (GLASOD, 1991). A estas superficies se le suman las afectadas por degradación química (239.1 millones = 12.2%), entre las cuales se contabilizan las afectadas por acidificación. Estas últimas no representan un porcentaje importante frente aquellas afectadas por la erosión, sin embargo se debe considerar que sólo se ha contabilizado la contaminación local o puntual, y no la contaminación difusa provocada por emisiones atmosféricas, y el tratamiento inadecuado de depositación de lodos de depuración y aguas residuales (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Degradación de suelos inducida por el hombre a nivel global.

Tipo	Leve (Mha)	Moderada (Mha)	Fuerte (Mha)	Extrema (Mha)	Total (Mha)	Total (%)
Pérdida de suelo superficial	301.2	454.5	161.2	3.8	920.3	
Deformación del terreno	42.0	72.2	56.0	2.8	173.3	
TOTAL POR AGUA	343.2	526.7	217.2	6.6	1093.7	55.7
Pérdida de suelo superficial	230.5	213.5	9.4	0.9	454.2	
Deformación del terreno	36.1	30.0	14.4	-	82.5	
Dispersión	-	10.1	0.5	1.0	11.6	
TOTAL POR VIENTO	268.6	253.6	24.3	1.9	548.3	27.9
Pérdida de nutrientes	52.4	63.1	19.8	-	135.3	
Salinización	34.8	20.4	21.3	0.8	76.3	
Contaminación	4.1	17.1	0.5	-	21.8	
Acidificación	1.7	2.7	1.3	-	5.7	
TOTAL POR QUIMICA	93.0	103.3	41.9	0.8	239.1	12.2

Compactación	34.8	22.1	11.3	-	68.2	
Inundación	6.0	3.7	0.8	-	10.5	
Subsidencia de suelos orgánicos	3.4	1.0	0.2	-	4.6	
	44.2	26.8	12.3	-	83.3	4.2
TOTAL POR FÍSICA						
Total (Mha)	749.0	910.5	295.7	9.3	1964.4	
Total (porcentaje)	38.1	46.1	15.1	0.5		100

Fuente: GLASOD, 1991.

Total de terreno cultivado en el mundo 170 Mha (millones de hectáreas).

La acidificación es un proceso natural en el que se acumulan protones (H^+) a través del tiempo en el suelo. Este proceso puede ser acelerado por actividades antrópicas como el uso indiscriminado de fertilizantes, el riego y drenaje no controlado, la depositación de aguas y lodos residuales. La quema de combustibles fósiles genera precursores de depositación ácida en la atmósfera, como lo son los dióxidos de azufre y los óxidos nitrosos (Postel, 1984).

Por el auge industrial en los últimos 50 años, la quema de combustibles fósiles aumentó las emisiones de gases a la atmósfera y con ello incrementó el riesgo de acidificación del suelo por depósitos ácidos. Este fenómeno es conocido como depositación ácida.

1.1.1. Depositación ácida

El término depositación ácida hace referencia a compuestos que promueven acidez, estos se depositan en seco (aerosoles ácidos) o en húmedos (lluvia ácida). Las sustancias promotoras de acidez pueden estar en estado gaseoso, sólido o líquido, a modo de contaminantes primarios (emitidos a la atmósfera directamente por una fuente: SO_2 y NO_x) y contaminantes secundarios (formados en la atmósfera a través de reacciones que involucran las emisiones primarias) (Krupa, 1997).

Diferentes actividades humanas (Tabla 1.2) emiten precursores ácidos a la atmósfera, sin embargo se ha reportado que la quema de combustibles fósiles es la actividad que mayor cantidad de NO_x y SO_2 produce.

Tabla 1.2. Estimación global de emisiones de nitrógeno ($NO+NO_2$) y compuestos de azufre a la atmósfera.

Tipos de fuentes	Nitrógeno(10^{12} g año ⁻¹)
Combustión de combustibles fósiles	21 (14-28) [†]
Quema de biomasa	14 (4-24)
Relámpagos	8(2-20)
Actividad microbiana en suelos	8(4-16)
Oxidación de amoníaco	1-10
Procesos biológicos o fotolíticos en el océano	>1
Suministro de la estratosfera	>0.5
Total	25-29

	Azufre (10^{12} g año ⁻¹)
Combustión de combustibles fósiles (SO ₂)	80
Quema de biomasa (SO ₂)	7
Océanos (DMS)	40
Suelos y plantas (H ₂ S, DMS)	10
Volcanes (H ₂ S, SO ₂)	10
Total	147

Logan, 1983 y Houghton *et al.*, 1990; citado por Krupa 1997.

DMS: sulfuro de dimetilo

† NO= óxido nítrico, NO₂ = bióxido de nitrógeno

Casi el 90% del total de las emisiones de NOx y el 54% de SO₂ entran a la atmósfera como resultado de las actividades industriales (Tabla 1.2). Otra parte del azufre liberado a la atmósfera proviene de los océanos, volcanes y actividades biológicas del ciclo del azufre.

El impacto de los precursores ácidos sobre los ecosistemas está relacionado con el volumen y características de las emisiones y también el modo de transporte y depositación de las mismas.

1.1.2. Transporte

La velocidad y dispersión de un contaminante depende de las características del foco de emisión (estela), el viento, las turbulencias atmosféricas y la forma en que se encuentra el contaminante.

La altura de la estela, define la concentración de sustancias contaminantes a ras del suelo. También modifica el impulso de salida de los gases y la flotabilidad. A mayor altura se inducen la elevación de los gases, y la fuerza de los vientos y las turbulencias atmosféricas producen un desplazamiento horizontal de los contaminantes, permitiendo el arrastre, y dispersión en el ambiente Figura 1.1.



Figura 1.1. Esquema de dispersión de los gases en el ambiente.

En la ausencia de corrientes de viento se favorece el asentamiento sobre la superficie terrestre. Sin embargo, el transporte y dispersión de las sustancias están reguladas principalmente por factores físicos locales, como son altitud, topografía del terreno y velocidad de los vientos. El transporte es un proceso que puede ser rápido o lento, durante el cual algunos gases pueden transformarse químicamente y adherirse a las partículas para luego ser depositados.

1.1.3. Depositación

La depositación depende de las propiedades físicas y químicas del contaminante, como también de las condiciones meteorológicas locales o regionales. La depositación se realiza en forma seca y húmeda y ocurren por diferentes mecanismos. (Fowler, 1980; Galloway and Parker, 1980 y Cowling, 1982).

1.1.3.1 Depositación seca:

La depositación de compuestos contaminantes en ambientes secos se lleva a cabo mediante mecanismos físicos conocidos y clasificados como:

(i) *Depositación seca por caída*: Se refiere al transporte y caída por la fuerza de gravedad de las partículas sólidas o sales de tamaño entre 10 - 30 μm de diámetro.

(ii) *Depositación de aerosoles por impacto*: Se refiere a las partículas de tamaño $< 10 \mu\text{m}$ que se transportan mediante movimiento Browniano y se impactan o depositan sobre las superficies. Estas partículas generalmente están constituidas por compuestos derivados de sulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ y nitrato de amonio (NH_4NO_3) .

Las partículas de mayor tamaño se depositan rápida y localmente mediante sedimentación gravitacional. Las partículas de menor tamaño ($< 2,5 \mu\text{m}$) tienen mayor tiempo de permanencia en el ambiente, puesto que se transportan mediante movimiento Browniano, como se señaló. Por su tamaño, estas partículas tienen una tasa relativamente baja de transferencia de la atmósfera a la superficie, por lo tanto tienen un tiempo prolongado en el ambiente. De ahí, que tengan impacto regional y en algunas ocasiones superen las fronteras nacionales.

(iii) *Adsorción de gases*: Los gases se mueven por mecanismos de difusión, posteriormente pueden ser adsorbidos por el follaje de las plantas; por ejemplo la adsorción de gases como SO_2 , NO_x y CO_2 .

Los gases de SO_2 se mueven por difusión y adsorción. Este mecanismo es fuertemente dependiente de las condiciones atmosféricas (temperatura del aire) y de las superficies donde se depositan.

En función del tiempo de permanencia de los gases en la atmósfera, éstos pueden tener transformaciones químicas y depositarse como partículas pequeñas. Por ejemplo, el ácido nítrico (HNO_3) que inicialmente se forma como gas puede reaccionar de manera espontánea con el amoníaco (NH_3) del ambiente y formar partículas muy finas de nitrato de amonio (NH_4NO_3).

De acuerdo a la disponibilidad de H_2O_2 y O_3 en la atmósfera, los gases de SO_2 se transforman en partículas de SO_4^{2-} (Maahsm, 1983). Éstas suelen ser muy finas (tamaño $< 2.5 \mu\text{m}$) y reaccionan con NH_4^+ para formar sulfato de amonio de tamaño fino. Los compuestos de este tamaño se transportan por movimiento Browniano, por lo tanto, pueden depositarse en seco.

Si las superficies donde se depositan las partículas son líquidas o están húmedas, es posible que los gases y aerosoles con carácter ácido se disuelvan rápidamente; los ácidos resultantes de esta reacción son idénticos a los de la lluvia ácida. Durante la formación de una nube, las partículas de aerosoles o las gotas ácidas pueden actuar como núcleos de condensación de agua, de tal forma que mientras las gotas dentro de ésta no precipiten, se mantendrá el mecanismo de adsorción de SO_2 . Los gases con carácter ácido se pueden oxidar por medio de otras especies gaseosas como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), tornando ácido el pH de la gota de lluvia. Una vez iniciada la precipitación y conforme las gotas de lluvia caen de la nube, se podrán incorporar más gases ácidos y aerosoles mediante el fenómeno de coalescencia o colisión.

Desde el punto de vista de los efectos, la depositación seca se considera uno de los procesos más importantes de remoción de SO_2 de la atmósfera, así como también de metales. Durante muchos años la depositación seca fue ignorada, sin embargo, a partir de 1979, Lindberg *et al.* (1982) reportaron estudios en donde muestran que en periodos hasta de un año, la depositación seca es responsable de la presencia de fracciones importantes de Cd, Zn, SO_4^{2-} y Pb.

1.1.3.2 Depositación o precipitación húmeda

La depositación en húmedo involucra la eliminación del ambiente de compuestos químicos a través de la disolución de contaminantes primarios y secundarios en el agua de lluvia o las nubes hasta llegar a depositarse en la vegetación, suelos o cuerpos de agua. Los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la depositación húmeda son:

(i) *Precipitación húmeda incidente*: Consiste en el agua que cae directamente a la superficie de la tierra por gravitación.

(ii) *Precipitación indirecta*: Corresponde al agua que pasa por el dosel de las plantas con menor energía cinética.

(iii) *Precipitación neta*: Es la diferencia entre la precipitación incidente y la indirecta en un área.

A la precipitación húmeda se le han atribuido gran parte de los efectos negativos de la depositación ácida, ya que muchos gases y partículas finas se disuelven con la lluvia y se depositan rápidamente sobre la superficie. Por sus impactos, a este mecanismo se le ha tratado particularmente como lluvia ácida.

La diferencia entre una lluvia normal y la lluvia ácida se establece a partir de su pH. En condiciones naturales, el agua de la lluvia se combina con el CO_2 del aire, formando una solución de ácido carbónico. Se considera que la lluvia es ácida cuando su valor de pH es inferior a 5.6. Este valor corresponde al pH del agua destilada a 20°C en equilibrio con CO_2 a presión atmosférica a 760 mm de Hg (PPZMCM, 1994; Krupa, 1997).

Este umbral de 5.6 ha sido cuestionado por varios autores, puesto que el pH de la lluvia natural con las más bajas concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- e H^+ , puede estar entre 4.8 y 5.3. (Charlson y Rodhe, 1982; Pratt *et al.*, 1982, citado por Lefohn and Krupa, 1988) (Figura 1.2).

En áreas donde existen altas concentraciones de SO_2 y NO_x , se espera que el agua de lluvia transforme estos gases en H_2SO_4 y HNO_3 lo cual reduce el pH. No siempre ocurre esto, ya que los compuestos pueden conservarse o ser neutralizados por agentes presentes en la atmósfera como el NH_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por esta razón, el pH de la lluvia no necesariamente refleja las concentraciones de protones provenientes de la disociación del ácido sulfúrico y nítrico (Krupa, 1997).

Dado que aún no se ha definido un valor absoluto de pH que establezca el umbral de acidificación para denominar una lluvia como ácida, se mantiene el valor de pH menor de 5.6.

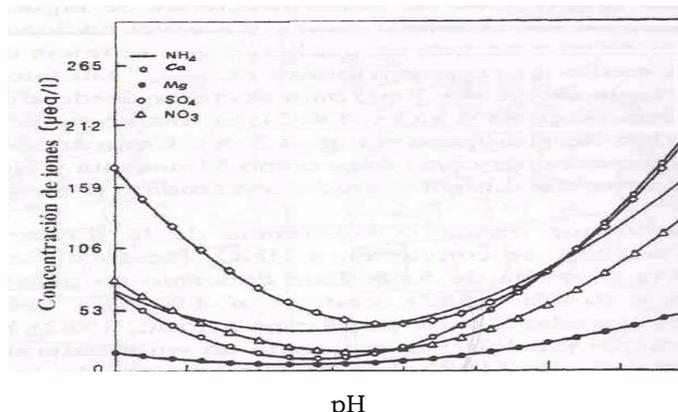


Figura 1.2. Relaciones entre las concentraciones de los iones principales y el pH en la lluvia (tomado de Krupa 1997).

1.1.4. Efectos de los depósitos ácidos en los edafocosistemas

Aunque la atmósfera puede producir una neutralización parcial con NH_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo normal es que los ácidos nítrico y sulfúrico se trasladen a los ecosistemas. La acidez que no es neutralizada por las copas de los árboles, entra en el suelo vía infiltración y escorrentía (Figura 1.3) y en su camino genera transformaciones y afectaciones.

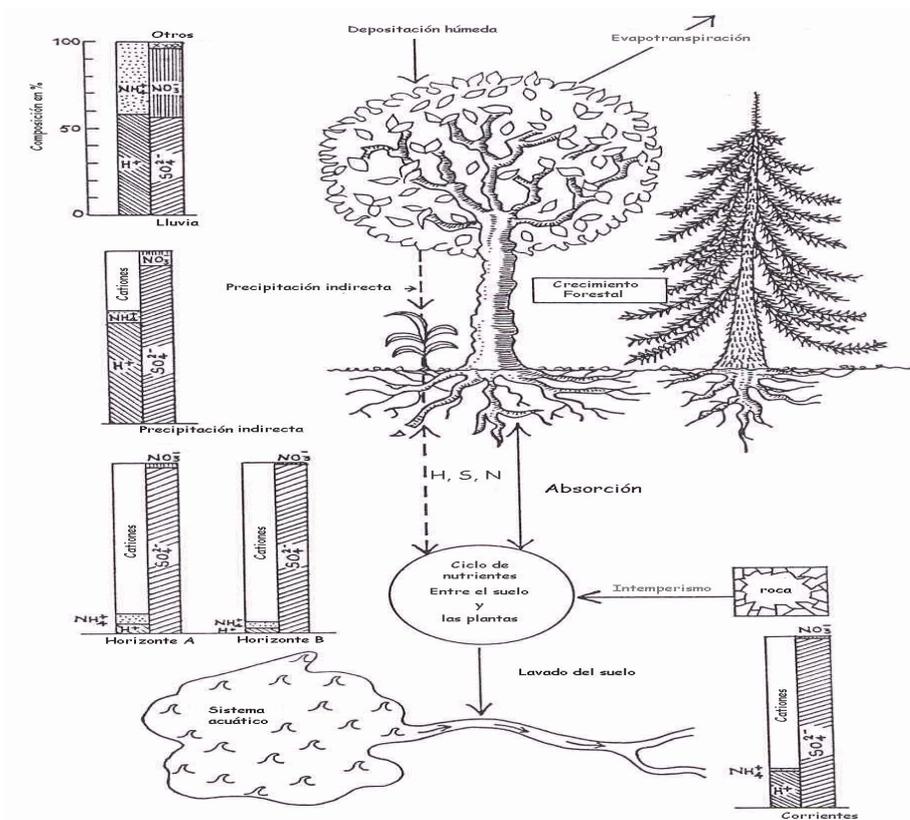


Figura 1.3. Cambios en la composición química del agua de lluvia a través de la vegetación y el suelo (Rose, 1999).

1.1.4.1 Efectos sobre la vegetación

En un orden vertical, la vegetación representa el primer sistema que tiene contacto con las partículas y los compuestos ácidos. Los primeros efectos pueden evidenciarse por el contacto de las hojas con los gases fitotóxicos (ozono y SO₂), las partículas finas o la lluvia ácida. También se identifican efectos indirectos, como una respuesta a factores de nutrición de las plantas, fenómeno que está relacionado con la disponibilidad de nutrientes en el suelo, el aumento en la disponibilidad de metales pesados y de aluminio activo.

Los depósitos de partículas de SO₄²⁻ y gases de SO₂ influyen de manera negativa en la vegetación. Vauglan (1976) lista un número de factores extrínsecos que operan en la superficie de las hojas y pueden modificar los procesos de sorción y traslocación. Dos de ellos están relacionados con los depósitos secos; el tamaño de las partículas y la carga de masa sobre las hojas, los cuales influyen en el ciclo de luz que recibe la planta. El autor reporta que una carga de masa por encima de 1 μg cm⁻² sobre la superficie de la hoja inhibe la traslocación de elementos fotosintetizados desde ésta a la raíz. Para el caso del SO₂, se ha documentado que el gas penetra a las plantas a través de los estomas, sin embargo, el 15 % de éste puede entrar directamente a través de la cutícula. El SO₂ se acumula en las hojas, por lo tanto, la cantidad que se encuentra en ellas es proporcional al tiempo de permanencia de las hojas en la planta (Krupa, 1997).

Otros efectos directos en la vegetación están relacionados con los depósitos de metales en forma de partículas finas sobre las hojas. Estos metales pueden acumularse en diferentes partes de las plantas sin que la planta muestre ningún cambio físico; sin embargo, su acumulación ya sea como consecuencia de una fuente externa o por que es trasladado desde suelo, puede causar daño a los animales y seres humanos (Postel, 1984; Krupa, 1997).

Los efectos indirectos de los depósitos ácidos sobre la vegetación están relacionados con el deterioro de la calidad del suelo. Las repercusiones negativas recaen en la producción de biomasa, debido a la reducción del follaje primario, meristemas auxiliares y disminución de la longitud del ápice en la raíz. En particular en la germinación y producción de semillas, se ha identificado que la lluvia ácida tiende a disminuir el tamaño de las semillas e inhibe su germinación (Bell, 1991; Linberd y Shriner, 1982).

El conocimiento de los efectos de la depositación ácida sobre la vegetación es muy amplio. Se conoce que los efectos no están relacionados exclusivamente a un sólo contaminante, puesto que en el ambiente existe una mezcla de gases y partículas que influye a diferentes niveles del sistema.

A pesar de la dificultad de relacionar un daño con un tipo de contaminante, se han obtenido algunos índices con respecto a las emisiones de SO₂: El protocolo de Tokio, 1982 estableció que la disminución de la producción de cultivos se daba en

concentraciones de SO₂ mayores de 25 - 50 µg m⁻³. En Alemania, en la década de los setentas se estableció que concentraciones mayores de 50 µg m⁻³ SO₂, afectaban las zonas forestales (Guderian and Stratamann, 1968; en Krupa, 1997).

1.1.4.2 Efectos sobre los suelos

La acidificación es el principal efecto negativo de la depositación ácida sobre los suelos, que repercute en la disminución de la producción agrícola y la capacidad de sostener poblaciones vegetales al igual que la acidificación de los cuerpos de agua, debido a su interrelación. Los efectos de la depositación ácida en el suelo son similares a los producidos por acidificación natural.

La acidificación de suelos se define como el incremento de la acidez total del suelo y la reducción del pH (Turchenek *et al.*, 1987). Las principales fuentes responsables de la acumulación de iones H⁺ en el suelo son:

La acidez debida al CO₂ atmosférico y del suelo. Generalmente el agua de lluvia disuelve el CO₂ atmosférico. Así la solución que se forma es ligeramente ácida, ya que el CO₂ cuando se disuelve en el agua forma ácido carbónico y como consecuencia produce H⁺, de acuerdo a la siguiente reacción:



La acidificación generada mediante la lluvia es relativamente baja ya que la concentración de CO₂ en la atmósfera es de 0.03% en volumen a una presión parcial de 3.16 x 10⁻⁴ atm) de esta manera el pH que alcanza la lluvia es de 5.65 (Bache 1980^a). Mientras que en el suelo la concentración de CO₂ alcanza hasta 10% y por lo tanto el pH puede disminuir hasta 4.45 (Tabatabai, 1985). La acidez generada por el CO₂ atmosférico es débil en comparación con la generada en la solución del suelo, embargo, cuando la generación de H⁺ es continua e intensa, se llega a disolver progresivamente los carbonatos del suelo y aportar significativamente H⁺ para la hidrólisis de los silicatos (Turchenek *et al.*, 1987).

Otra fuente de acidez son los ácidos orgánicos provenientes de la transformación parcial o completa de la materia orgánica proveniente de los organismos vivos.

Asociado a la transformación de la materia orgánica y como resultado de la descomposición microbiana y mineralización de los residuos de las plantas y el humus, se producen amonio (NH₄). En el ciclo biogeoquímico del nitrógeno estos iones son oxidados a HNO₃, que también se disocian liberando iones H⁺ a la solución del suelo.

La absorción de nutrientes por las plantas desde la raíz es otra fuente de acidez del suelo. El mecanismo por el cual las plantas toman nutrientes consiste en un

intercambio iónico entre un catión de la solución del suelo por un H^+ de la superficie de las raíces.

Por influencia de las actividades humanas como la fertilización indiscriminada, disposición de aguas y lodos residuales, también puede producir iones H^+ , y contribuir a la acidificación de los suelos.

La acidificación de suelos de origen natural se traduce en la disminución del pH por el aumento en la proporción de H^+ y Al^{3+} en el complejo de intercambio iónico y disminución de la saturación de bases. Es un proceso relacionado con el avanzado intemperismo de los minerales, en donde se acumulan iones H^+ y Al^{3+} en el complejo de intercambio iónico, debido a la pérdida de bases por lixiviación y acumulación de ácidos orgánicos.

Los factores que definen la intensidad de acidificación natural son el clima, la vegetación y el material parental, mientras que los factores que definen la acidificación del suelo por depositación ácida son la cantidad, tiempo de depositación y la capacidad de amortiguamiento de los suelos.

La vulnerabilidad a la depositación ácida se define a partir de las propiedades físicas y químicas del suelo. La capacidad de amortiguamiento ácido (CNA) es definida como la cantidad máxima de ácido que un suelo soporta antes de cambiar su pH en una unidad (Bache, 1980). Se define también como la resistencia de un suelo para variar su pH (Gessa, en Turchenek *et al.* 1987).

Los cambios que ocurren en los suelos no se evidencian inmediatamente, ya que cada suelo posee diferente nivel de amortiguamiento. Por lo tanto, la intensidad del impacto no puede extrapolarse a todos los suelos. En cada suelo hay que establecer relaciones entre la concentración y cantidad de la sustancia depositada, la frecuencia del depósito y las características del mismo.

La Tabla 1.3 resume los impactos potenciales de la depositación ácida sobre los suelos. Un aspecto que no se enuncia en esta Tabla, es el impacto benéfico que tiene la depositación de SO_4^{2-} y NO_3^{2-} en los suelos, ya que tienen una función fertilizante para las plantas. En algunas regiones de Escandinava y el Este de Alemania (Postel, 1984), la depositación ácida ha cumplido este papel. Sin embargo, los suelos pueden llegar a saturarse de estos iones, lo cual conlleva al lavado de otros elementos esenciales para las plantas como el calcio. Nuevamente, la intensidad del impacto benéfico depende de las características de los suelos.

Tabla 1.3. Impactos sobre las propiedades del suelo debidos a la depositación ácida.

Procesos	Impacto
Descomposición- mineralización De la materia orgánica	Disminución de la mineralización del C.

Dinámica de las poblaciones microbianas.	Disminución de la población de bacterias y aumento de los hongos tolerantes a la acidez.
Mineralización del ciclo del nitrógeno	Disminución de la amonificación y la nitrificación.
Absorción de nutrimentos y contaminantes por las raíces	Disminución de la disponibilidad de nitrógeno y toxicidad por aumento en la disponibilidad de metales pesados.
Complejo de intercambio Capacidad de intercambio iónico	Disminución de la capacidad de intercambio catiónico debido a la formación de minerales secundarios de aluminio y a la disolución/transformación de arcillas minerales 2:1. Aumento de la capacidad de intercambio aniónico en suelos por formación de sesquióxidos de Al y Fe.
Saturación de bases y acidez intercambiable	Disminución en la saturación de bases e incremento de la acidez intercambiable.
Lavado de elementos Aluminio Manganeso Metales pesados Nutrientes básicos Azufre	Incremento en la movilización y lavado. Incremento en el lavado. Incremento en la movilización/disponibilidad. Incremento en el lavado y pérdida. Retención de sulfatos, pérdida de azufre reducido y pérdida de cationes asociados al azufre.
Intemperismo Minerales primarios Arcillas minerales	Incremento del intemperismo. Formación de sesquióxidos de Fe y Al.

Fuente: Turchenek *et al.* (1987).

Un aspecto importante del impacto de la depositación ácida es el efecto negativo debido a la movilización de metales. Ulrich (1980) concluyó que debido a la disminución del pH de los suelos, se induce la solubilización de los minerales alumino-silicatados, lo cual trae como consecuencia el aumento en las concentraciones de aluminio. El cual afecta el desarrollo de las raíces y las plantas ven reducida su capacidad de captación de agua y nutrientes. Este efecto también aumenta la susceptibilidad de las plantas a las enfermedades.

En términos de nutrición el impacto más documentado es la pérdida de Ca^{2+} como elemento esencial para la nutrición de las plantas. Las bases intercambiables se

pierden por el desplazamiento por los iones H^+ . Éstos se originan de la lluvia ácida o por la liberación desde la raíz para establecer el balance de cargas dentro de las plantas (Johnson y Richter, 1994; Richter *et al.*, 1994). Para este caso, se ha probado que a medida que aumenta la concentración de Al^{3+} en solución, aumenta el desplazamiento de Ca^{2+} en ambientes de depositación ácida (Lawrence *et al.*, 1995).

1.1.4.3 Efectos sobre los sistemas acuáticos

Los sistemas acuáticos (ríos, lagos y lagunas) tienen relación directa con la vegetación y el suelo, por lo tanto estos sistemas son los receptores de gran parte de los compuestos acidificantes de la atmósfera y el suelo. Se consideran más vulnerables que los suelos, porque el agua posee menos mecanismos de amortiguamiento para los compuestos ácidos. Debido a la proporción en tamaño de los ecosistemas acuáticos ha sido difícil inspeccionar los efectos de la depositación ácida. Thomas (1986) reportó que en el noreste de EE.UU. se encontró entre 3 y 4 % de lagos con $pH < 5$, y que mucha de esta acidez no es debida a la depositación ácida.

Schindler *et al.*, 1985 reportaron disminución del pH , aumento en la concentración de Al^{3+} y disponibilidad de metales pesados (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) en los cuerpos de agua debido a la depositación ácida. Otro de los cambios reconocidos es la disminución en la velocidad de descomposición de la materia orgánica y aporte de nutrientes para los organismos vivos que los habitan.

También, el efecto de la acidificación de los lagos y ríos se expresa principalmente en la dinámica de la población animal y vegetación acuática. De acuerdo a la National Environmental Protection Board (1983), en los sistemas acuáticos que reducen su pH por debajo de 5.0 se induce la mortalidad de peces, probablemente por el aumento en la concentración de formas tóxicas de aluminio. Igualmente ha reportado que a niveles más bajos de pH , la reproducción de anfibios puede afectarse.

1.1.4.4 Efectos sobre la salud humana

Los efectos de la depositación ácida sobre la salud humana están relacionados con los diferentes contaminantes atmosféricos. Los efectos son difíciles de verificar, debido a la imposibilidad de hacer experimentos con humanos. No obstante, enfermedades tales como el asma, beriliosis, enfisema y mesotelioma están asociadas a contaminantes atmosféricos.

El edema pulmonar (acumulación anormal de líquidos acuosos en exceso en el tejido conectivo) se ha relacionado con altas concentraciones de NO_2 , los cuales se transforman rápidamente a partir de NO . En animales se ha determinado que a

exposiciones > 0.50 ppm de NO₂, existen daños en los cilios, destrucción de tejido alveolar y obstrucción de bronquios (Krupa, 1997).

Otro de los efectos indirectos de la depositación ácida sobre la salud, es la presencia de metales pesados en los alimentos y agua que se ingieren y que son producidos en zonas afectadas por este fenómeno. Esta acumulación en el organismo puede llevar a diferentes niveles de envenenamiento. Entre los metales de mayor riesgo se encuentra el plomo, mercurio y arsénico, se conocen detalles más específicos sobre los riesgos en la salud, sin embargo, no se profundizará en el tema.

1.1.5. Modelos

Los suelos presentan diferencias de sensibilidad frente a las emisiones atmosféricas, dependiendo de los mecanismos de amortiguamiento que éstos posean. Por consiguiente, en la evaluación de los impactos de la depositación ácida ha sido necesario diseñar modelos, que permiten predecir a futuro los efectos cuantitativos de la depositación ácida sobre el suelo y de esta manera proponer medidas de corrección.

Los modelos hasta hoy propuestos han definido algunos procesos que modifican el balance de H⁺ en el medio. El objeto de establecer estos criterios es cuantificar la cantidad de ácido que un suelo puede recibir sin que se produzcan daños ecológicos.

El criterio principal usado ha sido la capacidad de amortiguamiento ácido (CAA) y no corresponde a un punto fijo, ya que depende de las condiciones de la reacción, como por ejemplo la acidez inicial y las características del sistema.

La CAA está relacionada con la capacidad de intercambio catiónico del suelo. Sin embargo, en general, el amortiguamiento se lleva a cabo a partir de dos tipos de reservas de cationes: una reserva pequeña de bases intercambiables que las proveen los coloides del suelo, como las arcillas y la materia orgánica, y cuya disponibilidad es relativamente rápida. Por otro lado, también cuenta con una reserva mayor de cationes, de disponibilidad lenta proveniente del intemperismo químico de los minerales primarios.

La disponibilidad de los iones en solución son procesos dependientes del tiempo, por lo tanto, la química de la solución del suelo es controlada principalmente por la cinética (Sparks, 1989).

La Figura 1.4 presenta las reacciones que pueden llevarse a cabo para amortiguar un suelo en condiciones de depositación ácida. En él se definen dos escalas de tiempo en las que están propuestas reacciones dependiendo de su cinética.

Se muestra que la capacidad amortiguadora depende de las reacciones de disolución de carbonatos y bicarbonatos, intercambio catiónico y aniónico e intemperismo de los minerales del suelo (Figura 1.4).

Cada una de estas reacciones tiene lugar a diferentes pHs. Estas condiciones fueron descritas por Ulrich (1980, 1983) y son conocidas como intervalos de amortiguamiento del suelo.

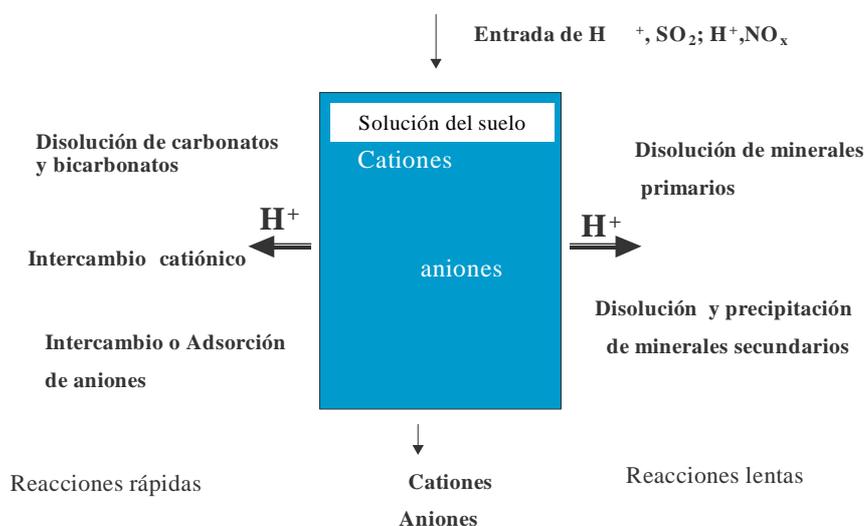


Figura 1.4. Esquema que representa los mecanismos de amortiguamiento en un suelo por efecto de la depositación ácida

Amortiguamiento por carbonatos, se presenta en suelos con $\text{pH} \geq 6.5$, en donde se llevan a cabo reacciones de disolución de carbonatos y bicarbonatos.

Amortiguamiento por intercambio iónico, se presenta al pH del suelo y son debidas a los sitios de intercambio de los coloides del suelo (arcillas y materia orgánica) con los protones del medio. También se puede presentar adsorción aniónica como un mecanismo de intercambio iónico, el cual afecta la capacidad amortiguadora del medio.

Amortiguamiento por silicatos; presente también al pH del suelo y consiste en la intemperización de los silicatos de los minerales primarios.

Amortiguamiento de Al y Fe, se lleva a cabo en intervalos de pH entre 3.8 y 4.2 y es debido a la disolución de minerales secundarios como sesquióxidos de Al y Fe.

De acuerdo al pH del suelo, se llevan a cabo reacciones como intercambio catiónico o movilidad de aniones en el medio, ya sea de coloides orgánicos o minerales, intemperismo químico de los minerales primarios y secundarios,.

1.1.5.1 Intercambio catiónico

El intercambio de cationes es un fenómeno controlado por la difusión, y la velocidad de las reacciones es controlada por el fenómeno de transferencia de masas, ya sea de láminas o partículas. En este caso el tamaño de la partícula no afecta el control de la reacción (Boy *et al.*, 1947).

En general el intercambio iónico en los suelos se lleva a cabo en tiempos que van desde unos pocos segundos hasta unos días, dependiendo de factores tales como tipo y cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos, carga y radio iónico. El tipo de arcilla es el componente más importante que determina la velocidad de intercambio catiónico, se ha probado que existen preferencias iónicas, dependiendo de la afinidad con las uniones iónicas. Sparks and Jardine (1984) encontraron que la velocidad de adsorción de K por la caolinita y la motmorilonita es muy rápida y llega a un equilibrio entre 40 y 120 min., respectivamente, mientras que la adsorción de K para la vermiculita es muy lenta.

La carga y el radio iónico son variables que también afectan la velocidad de intercambio iónico. La velocidad de intercambio disminuye cuando la carga de las especies aumenta (Helfferich, 1962^a) y a menor radio iónico mayor velocidad de intercambio (Sharma *et al.*, 1970).

1.1.5.2 Movilidad e intercambio aniónico

Los procesos de amortiguamiento establecen un balance iónico entre la entrada de un protón y la salida de un anión o viceversa. En ambientes de depositación ácida, llegan al suelo sulfatos y nitratos principalmente (Postel, 1984). Los nitratos son generalmente absorbidos por las plantas o establecen interacciones biológicas, mientras que, con los sulfatos no se llevan a cabo dichas interacciones con la misma intensidad; éstos generalmente son transportados y movilizados a través del suelo en formas no cargadas, fenómeno al cual se le conoce como movilidad aniónica (Stumm, 1985).

La movilidad de sulfatos en el suelo es afectada por tres factores; el intercambio aniónico de los suelos, los procesos de reducción y la presencia de minerales aluminicos.

Se conoce que los óxidos de Fe y Al a pH muy bajo tienden a estar cargados positivamente y de esta manera aumentar la capacidad de intercambio aniónico

(Parfitt, 1978).. En este caso la concentración de sesquióxidos controla la movilidad aniónica por la adsorción de sulfatos (Stumm, 1985).

En ambientes anaeróbicos la reducción de sulfatos a sulfitos llega a ser un proceso importante como mecanismo de movilidad, sólo que este proceso tiene sólo importancia local en los suelos.

Finalmente, otro mecanismo que llega a controlar la movilidad de sulfatos en los suelos, es la precipitación de sulfatos de aluminio, el cual se presenta en soluciones de suelo como minerales de alunita $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$, basaluminita $[AlOHSO_4 \cdot 5H_2O]$ y jurbanita $[Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O]$ (Adams and Rawajif, 1977; Nordstrom, 1982 ; Hue *et al.*, 1985; Wolf, 1994).

1.1.5.3 Procesos biológicos

Los procesos biológicos tienen importancia, en los mecanismos de generación o consumo de protones en del suelo y en el amortiguamiento de aguas superficiales.

Los ácidos orgánicos provenientes de la descomposición de la biomasa vegetal disminuyen el pH y afectan el balance ácido-base en el suelo. Por lo tanto, el volumen de biomasa y el tipo de biomasa son factores que contribuyen a la acidificación de los suelos. Sin embargo, la disminución en el pH del suelo por los ácidos orgánicos no significa que contribuyan a la acidificación de las aguas superficiales.

Para el diseño de varios modelos que incluyen el suelo y el agua superficial, no se ha considerado este parámetro directamente, puesto que se ha probado que en la acidificación de los suelos, los ácidos orgánicos tienen menor efecto acidificante, que la entrada de sulfatos al suelo (Drever, 1988).

Por otro lado, gran parte de compuestos orgánicos que entran en solución, como el carbono orgánico disuelto, tienen la capacidad de balancear los aniones de SO_4^{2-} que entran en el sistema, pero también pueden competir por sitios de intercambio, dependiendo de su carga (Kaiser *et al.*, 2001).

La vegetación tiene una importancia en el transporte de cationes y en la neutralización de ácidos. Se ha observado que el dosel de los árboles en contacto con la precipitación ácida puede llegar a neutralizar, antes de que ésta llegue al suelo (Likens *et al.*, 1977; en Drever, 1990). También las raíces de los árboles tienen una importancia en el balance iónico, ya que a través de ella se transportan iones desde la solución del suelo hasta las hojas de las plantas (Schnoor and Stumm, 1985).

La integración y correlación de los anteriores conceptos, ha permitido establecer los parámetros de funcionamiento de la acidificación de los sistemas naturales, que en todos los casos incluyen la relación entre la atmósfera, el agua superficial y el suelo.

1.1.5.4 Intemperismo

El intemperismo definido como la disolución o alteración de minerales, es un proceso que libera cationes al sistema como mecanismo de neutralización de los protones provenientes de la atmósfera.

El tipo de minerales primarios en el suelo es uno de los parámetros que determinan la velocidad e intensidad del intemperismo. La serie de disolución de Goldich, inversa a la serie de cristalización de Bowen, indica la intensidad del intemperismo de los minerales. La primera decrece a partir de los carbonatos en el siguiente orden: carbonatos → olivino → piroxenos → plagioclasas de Ca y Na → anfíboles → feldespatos de K → biotita y muscovita → óxidos de aluminio. Si el pH de la solución es muy bajo (<4.5) los óxidos de aluminio neutralizan la fase acuosa en forma de aluminio inorgánico (Al^{3+}).

La cinética del intemperismo químico es lenta y es controlada por el transporte de solutos y reacciones de superficie, en donde los iones o moléculas son liberados de la superficie del cristal y son acumulados en forma de solución saturada (Verbel, 1985; Berner, 1978).

La cinética de estas reacciones es dependiente del pH de la solución: a menor pH la velocidad del intemperismo incrementa. Como es un proceso controlado por las reacciones de superficie, la presencia de ligandos en la solución puede formar complejos activados que aumenta la disolución. Por otro lado, la actividad de CO_2 en solución acelera el proceso, debido al efecto agresivo que tiene el compuesto que forma en solución (H_2CO_3) (Seller, 1962, en Sparks, 1989). Al igual que la temperatura, el aumento en el flujo de la solución a través del suelo aumenta la velocidad. Finalmente, el tamaño del grano del mineral afecta la cinética ya que este factor está relacionado con la densidad de superficie de reacción; a mayor tamaño, menor superficie de reacción (Schonoor and Stumm, 1985).

1.1.5.5 Disolución del óxidos de Al y Fe

Los sistemas edáficos y acuáticos acidificados se caracterizan por la presencia de altas concentraciones de aluminio en solución, el cual puede provenir de la disolución de óxidos de aluminio o aluminosilicatos.

En términos generales la disolución es un proceso controlado por reacciones de superficie (Verbel, 1985). Se ha encontrado que la velocidad de disolución de los sesquióxidos depende fuertemente de la concentración relativa de grupos

superficiales de protones $\{\exists\text{-OH}_2^+\}$ y complejos de ligandos de superficie $\{\exists\text{-L}\}$, (Stumm, 1985), por lo tanto, es difícil establecer exactamente este parámetro.

Algunos trabajos sobre cinética de intemperismo establecen que el orden de la reacción es fraccional dependiendo de la actividad del ión hidrógeno (Tabla 1.4). Esta cinética necesita que el pH disminuya para ser compensada parcialmente por el incremento de cationes intemperizados, pero no totalmente. A $\text{pH} < 4.5$ el aluminio es el principal catión liberado, que junto con el hidrógeno hace un balance de carga contrarrestando el incremento de sulfatos provenientes de la depositación ácida.

Tabla 1.4. Orden de reacción para la disolución de algunos minerales.

Mineral	Fórmula	Solución	Orden de Reacción
Dolomita	$(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	HCl	$\{\text{H}^+\}^{0.5}$
Broncita	$(\text{Mg},\text{Ca})\text{SiO}_3$	HCl	$\{\text{H}^+\}^{0.5}$
Enstanita	MgSiO_3	HCl	$\{\text{H}^+\}^{0.8}$
Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	HCl	$\{\text{H}^+\}^{0.7}$
Feldespatos de K	KAlSi_3O_8	Buffer	$\{\text{H}^+\}^{0.33}$
Hidróxido de Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Gel}$	Varios ácidos	$\{\text{H}^+\}^{0.48}$
Óxido de Aluminio	$\Delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	HCl	$\{\text{H}^+\}^{0.4}$

Fuente Stumm, 1985).

1.1.6. Modelos de acidificación de suelos

Para definir el impacto de depositación ácida sobre los suelo se han desarrollado modelos a diferentes escalas con el propósito de considerar los problemas locales y regionales.

En general se consideran dos tipos de modelos: geoquímicos y de especies en equilibrio. Los geoquímicos simplifican el destino de los contaminantes por rutinas de procesos de adsorción y varios procesos biológicos y químicos que gobiernan la disolución parcial o total del contaminante en la solución. Mientras que los modelos de especies en equilibrio estiman la distribución del contaminante en varias formas, considerando el total de éste.

Los modelos de evaluación del impacto de la depositación ácida han considerado dos tipos de rutinas: la que describe el recorrido del agua y la otra que describe las reacciones hidroquímicas. Su construcción requiere de uso de criterios y parámetros empíricos del sistema que se pretende representar. La validación de cada uno de ellos igualmente requiere de la calibración de los valores de salida que cada modelo propone.

Para definir el impacto de la depositación ácida a escala regional con un modelo geoquímico, McFee (1980) utilizó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) como

el principal criterio para establecer la sensibilidad de los suelos a la acidificación (Tabla 1. 5).

Tabla 1.5. Escala de sensibilidad a la acidificación en función de la CIC

Sensibilidad	CIC (cmol _c (+) kg ⁻¹)	Características
Sensibles	< 6.2	En los 25cm superficiales
Ligeramente sensibles	6.2 – 15.4	”
No sensibles	> 15.4	”

Fuente: McFee (1980).

Por su parte, El Instituto Internacional para la el Análisis de Sistemas Aplicados (IIASA) desarrolló el modelo RAINS (Reversible Acidification In Norway) y lo aplicó como un modelo a escala regional en Europa en 1983. Este modelo consideró una resolución de 150 km², para toda Europa y parte de la antigua Unión Soviética y una escala de tiempo entre 1960 y 2040. Para la elaboración de este modelo, se tuvieron en cuenta principalmente las contribuciones totales de SO₂ y NO_x y los impactos de los aerosoles de SO₂ sobre las poblaciones forestales.

Los criterios principales de el RAINS fueron los propuestos por Reuss y Johnson (1987), que incluyen la sensibilidad del suelo a la pérdida de bases y la solubilidad del Al por disminución del pH, a partir de característica litológicas. La Tabla 1.6, pone de manifiesto que el modelo fundamenta la capacidad de amortiguamiento a partir del material parental del suelo.

Tabla 1.6. Grados de acidez en función del tipo de material parental y los minerales presentes en el suelo.

Clase	Minerales	Tipo de roca	Acidez total (CNA) kmolH ⁺ km ⁻² año ⁻¹	S Kg ha ⁻¹ año ⁻¹
1	Q, Fp	Granitos, cuarcitas	<20	<3
2	M, PI, B(5%)	Granitos, gneis	20-50	3-8
3	B,A (5%)	Dioritas, grauwacas, esquistos, gabros	50-100	8-16
4	Pi, E, O(<5%)	Gabros, basaltos	100-200	16-32
5	Carbonatos	Calizas, margas	>200	>32

Q= cuarzo, Fp= feldespatos potásico, M=moscovita, PI= plagioclasa, B= biotita, A=anfíboles, Pi= piroxenos, E= epidota, O=olivino.

Tomado de [www. Edafología.ugr.es](http://www.Edafología.ugr.es)

Con este modelo se elaboró el primer Mapa Europeo de la Sensibilidad de los suelos frente a la depositación ácida. En este sistema, los tipos de suelos se asignan a cinco clases de acuerdo a la mineralogía de la roca y la respuesta a la alteración.

Otros criterios que se han utilizado en los modelos a escala regional, son los discutidos por Ericsson (1986), en donde utilizan el concepto de “la carga crítica” y

los receptores de la depositación ácida: este último referido ya sea a los suelos forestales, los lagos, ríos y las aguas freáticas. La carga crítica se definió como “la cantidad expuesta de uno o más contaminantes, bajo la cual produce daños significativos en un elemento sensible específicamente en el ambiente” (Nordic Council of Minister, 1988).

A partir del criterio de la carga crítica se diseñó los siguientes parámetros (Tabla 1.7), que fueron aplicados con diferentes modelos para construir el mapa de cargas críticas a Escala Europea (Sverdrup, de Vries, and Hensiksen, 1990)

Tabla 1.7. Mineralogía, clasificación del material parental del suelo y carga crítica para suelos forestales de 0-50 cm.

Clase	Minerales que controla el intemperismo	Total de acidez (millimol m ⁻² a ⁻¹)	Cantidad equivalente de azufre (g m ⁻² a ⁻¹)
1	Cuarzo y feldespato-K	< 20	<0.3
2	Moscovita, plagioclasa, biotita(<5%)	20-50	.03-0.8
3	Biotita y amfibola (<5%)	50-100	0.8-1.6
4	Piroxeno, epidote y olivino (< 5%)	100-200	1.6-3.2
5	Carbonatos	>200	>3.2

Adaptado de Nordic Council of Minister 1988.

Este tipo de método ha tenido críticas por el uso de un modelo estacionario, la incertidumbre de la validez de los niveles críticos y porque algunos sistemas usados son demasiado simples.

Otro tipo de modelos a escala local que se ha planteado, es el propuesto para el área de una cuenca hidrográfica. De estos modelos el más utilizado ha sido el Model of Acidification of Groundwater in Catchments- MAGIC (Cosby *et al.*, 1985). En este grupo también se encuentra The Birkenes Model -BIM (Christophersen, *et al.*, 1992, 1984; Rustad *et al.*, 1986; Stone y Seip, 1989,1990; Stone *et al.*, 1990b) y el Integrated Lake and Watershed Acidification Models Incorporating Soil process codes -ILWAS (Gherini *et al.*, 1985). En éstos se modela se usa las rutas hidrológicas del agua superficial y subsuperficial para determinar los efectos de la depositación ácida sobre los cambios químicos en los cuerpos de agua.

Este grupo de modelos simula los componentes de la solución del suelo a partir de reacciones tales como: disociación de ácido carbónico, intercambio catiónico, adsorción de sulfatos, solubilidad del aluminio y el intemperismo de los minerales primarios. Estos procesos están relacionados con las propiedades de los suelos. La estructura del modelo busca relacionar los iones disueltos y los absorbidos entre la solución y la fase sólida del suelo (Reuss, 1980 and 1983).

El uso del MAGIC ha dado resultados para predecir el cambio de pH y la concentración de Al en solución. Sin embargo, la mayor desventaja de este modelo es la homogeneización de las propiedades de los suelos en la base de datos.

El modelo de Birkernes involucra tres componentes; la cubierta de nieve, la fase orgánica y la inorgánica del suelo. Cada una de estas fases es simulada con subrutinas, que integran las variables que representan las reacciones y procesos más importantes en ellos. Para la cobertura de la nieve, se representa la cantidad de componentes químicos disueltos en la nieve derretida (Johannessen y Hensinksen, 1978). En la fase inorgánica, dominada por los complejos órgano-minerales, la subrutina considera de manera importante los sulfatos, tanto los que se encuentran en solución como los que se encuentran asociados a la fase sólida. En esta subrutina lo más importante es representar los procesos de reducción/mineralización de los compuestos de azufre, relacionados con las condiciones de humedad del suelo. En esta fase los procesos de intercambio catiónico, complejación e ionización son representados a partir de constantes termodinámicas teóricas. Muchas de ellas pueden ser calibradas con datos de una cuenca.

Las críticas que se hacen de este modelo son principalmente las relacionadas con la concentración de aluminio en solución y que el modelo no representa bien la movilización de éste asociado a compuestos orgánicos.

Finalmente el ILWAS fue un modelo para predecir la concentración de H^+ y Al^{3+} en el agua superficial, que calcula los constituyentes químicos disueltos en cada compartimiento en la ruta que recorre el agua antes de llegar a los cuerpos subterráneos.

La complejidad de este modelo parte de la división de la cuenca en diferentes subunidades. En cada subunidad se tiene en cuenta que el agua pasa por tres compartimientos: precipitación o nieve, dosel y capas del suelo.

La concentración de H^+ es derivada de la capacidad de neutralización ácida del sistema, la concentración total de carbono orgánico (C_T), ácidos orgánicos análogos (R_T) y aluminio monomérico (Al_T).

Estos procesos son formulados a partir del concepto de conservación de la masa, para establecer el equilibrio en cada compartimiento, usando ecuaciones de velocidad de flujo, como la ley de Darcy y conceptos de nivel de flujo y gradientes de energía.

El balance de cargas que se formula a partir del concepto de la CAA de cada compartimiento, en donde se incluye el agua misma, el sistema de carbonatos, Al monomérico, complejos orgánicos y carbono orgánico disuelto (COD).

Los procesos en el suelo son los más complejos del modelo y son los que requieren mayor esfuerzo computacional: Se simula la respiración por raíces, el intercambio de CO₂, la nitrificación, la adsorción aniónica, el intercambio catiónico, el intemperismo de los minerales y las todas las posibles reacciones con el aluminio.

El ILWAS ha sido un modelo satisfactorio y ha mostrado los cambios de pH de manera más dinámica, debido a consideraciones tales como las diferentes cargas de los compuestos ácidos que entran al sistema. Si bien, este modelo integra muchos parámetros de los sistemas que intervienen en la acidificación, el ILWAS no ha sido ampliamente usado por necesitar una base de datos detallada.

Otro grupo de modelos que calculan reacciones y especies en equilibrio químico con la solución y que han sido usados para predecir especies en solución afectadas por la depositación ácida son los modelos de especies en equilibrio. Entre ellos se conoce el modelo GEOCHEM (Sposito y Mattigod, 1979) y El MICROQL (Johnson, 1971, Stumm *et al.*, 1983; Schnoor and Stumm, 1985). Este último modelo fue propuesto por Furrer *et al.* 1990, a partir del algoritmo STEADYQL, el cual calcula las especies químicas de un fluido a la entrada y la salida de un sistema, estableciendo un balance entre ellas, incluyendo las reacciones del carbono y nitrógeno.

Durante mucho tiempo los modelos han hecho énfasis en las reacciones de equilibrio, sin embargo en condiciones de campo estas reacciones no son relevantes debido a que los suelos y los sedimentos representan un sistema heterogéneo en donde el equilibrio no se mantiene a través del tiempo (Spark, 1989). El STEADYQL es uno de los modelos que tiene la ventaja de contribuir en un concepto sobre la cinética química de las reacciones, pero este modelo está diseñado con parámetros que restringen las reacciones a condiciones como tipo de minerales asociados a suelos con alta capacidad de amortiguamiento de ácidos, dejando de lado otras unidades de suelo más sensibles.

En México no se han realizado estudios sobre la construcción de modelos que representen el comportamiento de los suelos bajo condiciones de acidificación, por lo tanto no se tienen bases de datos para iniciar en este campo del conocimiento.

Como se presentó, la escala de trabajo es una de las mayores dificultades para la modelación de la acidificación, ya que en la medida que se aumenta la escala es necesario hacer muchas simplificaciones de las propiedades y características que controlan los procesos. En regiones en donde se cuenta con un mosaico de suelos y vegetación, la modelación es aún más compleja.

1.1.7. Suelos tropicales con carga variable

El trópico geográfico se ha definido a partir de los atributos climáticos de la región geográfica localizada entre los 23°27' de latitud norte y sur, la cual recibe

directamente la radiación solar, teniendo así, mayor número de horas día u horas luz que otras latitudes, a través del todo el año. Esta condición permite un mayor calentamiento y expansión del aire, condensación de la humedad y formación de nubes, los que determinan la intensidad y frecuencia de las lluvias.

En el trópico, la frecuencia e intensidad de la lluvia llegan a ser abundantes en el tiempo, igualmente, no se presentan fuertes variaciones de temperatura a través del año, de ahí, que los veranos se caractericen por la presencia de lluvias.

FAO (1981), considera zonas tropicales, aquellas donde el clima se mantiene por encima de 18°C, éstas se correlacionan con altitudes en donde no hay variación de temperatura mayor a 6°C por cada 100 m sobre el nivel del mar. En estas zonas la variación de temperatura en uno o dos meses es en un promedio de 5°C±. Por otro lado la longitud del día o el número de horas es más o menos constante de 12 horas a través de todo el año.

Las anteriores definiciones de zonas tropicales establecen que los factores más importantes son la temperatura y la humedad, los cuales forman parte de los factores de formación del suelo (Jenny *et al.* 1949).

1.1.7.1 Factores de formación de suelo predominantes en ambientes tropicales

El suelo es el resultado de la interacción en el tiempo, del clima, la geoforma y los organismos sobre el material parental (Jenny, 1949). Los procesos que dan origen a un suelo involucran reacciones químicas y trabajo físico, que afectan la vegetación y la fauna que actúan sobre la superficie (Van Wambeke, 1992).

Con base en estas definiciones, la respuesta a las interacciones de los factores ambientales en el trópico es diferente con respecto a los suelos de zonas templadas. El clima se considera el factor más importante en la formación de los suelos del trópico, ya que define la presencia y actividad de los organismos y plantas, así como también su distribución y relación.

Desde un punto de vista hipotético (Peltier, 1973; en Malagón, 1995), muestra la relación del clima con la formación de un suelo, a través de la influencia de la temperatura y precipitación, en específico sobre los fenómenos de meteorización, movimiento en masa y erosión, (Figura 1.5).

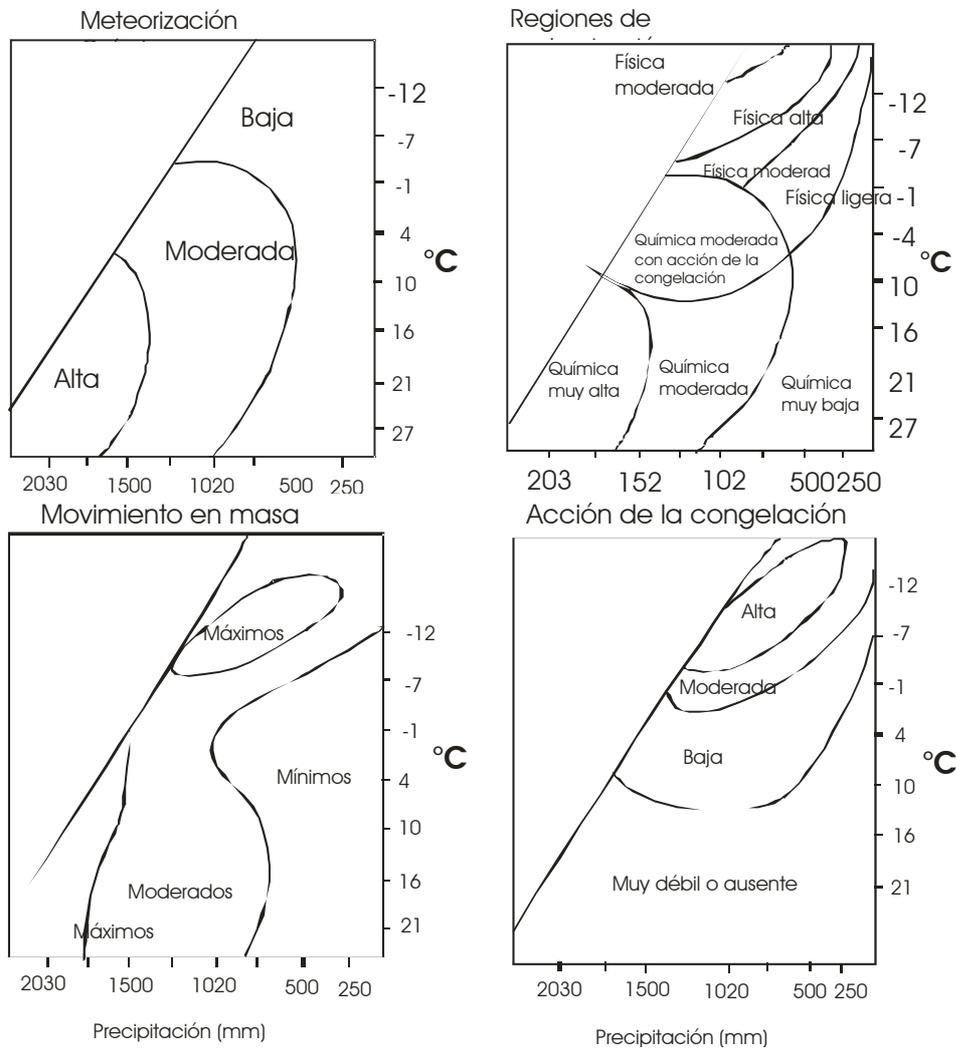


Figura 1.5. Influencia de la temperatura y precipitación sobre los procesos de formación de un suelo (Peltier, 1973; tomado de Malagon *et al.*, 1995).

Peltier plantea que los procesos de meteorización química son más intensos a medida que aumenta la temperatura y la precipitación. Una de las razones de este comportamiento es que la mayoría de las reacciones químicas incrementan su velocidad 2 o 3 veces por cada 10°C de incremento de la temperatura (Ley de Van't Hoff).

La temperatura y la intensidad de las lluvias se conjugan sobre los procesos de formación de los suelos, estableciendo diferencias en los resultados de la intemperización del material parental. Tal es el caso de zonas intertropicales, en

donde la presencia de altas temperaturas en el momento de lluvias intensas explica los fenómenos de lavado diferencial de elementos (mayor lavado de Si, en comparación con el Fe y Al). Ésto también explica la gran producción de biomasa y su velocidad de descomposición por microorganismos que se traduce en una fuerte acumulación de sus productos de alteración. Ejemplo de estos territorios es la selva amazónica. El balance hídrico positivo (predominio de flujos descendentes) determina el lavado de sales solubles, acidificación y en muchos casos incremento de los complejos orgánicos (Jenny *et al.*, 1949).

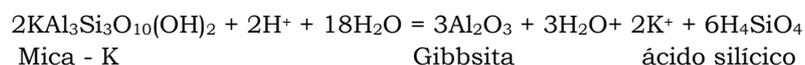
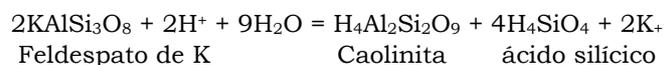
En el trópico la alteración geoquímica es completa debido a las condiciones de temperatura y humedad, ya que las reacciones de hidrólisis e hidratación pueden producir la liberación total de los constituyentes minerales; sílice, aluminio y bases. Además: una porción importante del trópico corresponde a superficies muy antiguas, por lo tanto, la acción de agua sobre estas superficies deja como resultado pocos minerales primarios.

1.1.7.2 Minerales de arcilla en medios tropicales

La transformación de arcilla *in situ*, neoformación o transformación de arcillas a otros minerales, es un proceso importante en el trópico.

La formación de arcillas residuales y arcillas tipo 2:1 se lleva a cabo principalmente en ambientes templados, ya sea por sustitución de elementos en la red cristalina de los silicatos primarios o por recristalizan a partir de soluciones ricas en Si y Mg. Estas arcillas se caracterizan por ser inestables con capacidad de transformarse a nuevo minerales, mientras que en el trópico el avanzado intemperismo de los minerales lleva a que las arcillas sean más estables, con pocas probabilidades de transformación a nuevos minerales secundarios.

Una de las hipótesis de síntesis de arcillas, establece que en condiciones húmedas y cálidas del trópico, se facilita la remoción rápida del potasio y disolución de silice de los feldespatos y micas permitiendo la formación de caolinita o gibbsita, denominada caolinitización y descrita en las siguientes ecuaciones, (Garrels and Christ, 1965 en Uehara y Gillman, 1981):



En los procesos de intemperización de los suelos, se presenta la descomposición y transformación química, como se muestra en la ecuación de formación de caolinita, a partir de los feldespatos. Otra consecuencia del intemperismo de las rocas y la

formación de los suelos es la síntesis de los minerales de arcilla extremadamente fina a expensas de los granos de arena a partir de las rocas.

Por ejemplo, en ambientes ácidos ($\text{pH} > 2$), la síntesis de arcilla se relaciona con los mecanismos de atracción que ejerce la carga negativa del SiO_2 , sobre las cargas positivas de los óxidos –hidróxidos de Al, para la formación de caolinita de los suelos ácidos. Mientras que para la formación de montmorillonita, es necesario un $\text{pH} >$ de 7.5, condición que también permite la presencia de Mg en los compuestos de Al.

La cristalización de óxidos en ambientes bien drenados, es otro de los procesos importantes en condiciones tropicales. Este es un proceso ampliamente probado por Bonifas (1959) y Fripiat y Herbillon (1971); citados en Malagon *et al.* (1995), dado por la alteración completa de minerales ferromagnesianos, en condiciones de alta humedad y buen drenaje, acumulándose óxidos de Fe y cuarzo recristalizado.

En la medida en que la descomposición, recombinación y síntesis son los procesos preferenciales para las zonas tropicales, los minerales del suelo son principalmente arcillas transformadas *in situ*, y minerales muy resistentes a la alteración, como por ejemplo los óxidos e hidróxidos de Fe y Al.

1.1.7.3 Superficie específica

Los minerales arcillosos provienen de la alteración de minerales primarios, cuyos residuos se rearreglan para conformar un cuerpo mineralógico cristalino con características coloidales y de tamaño menor de 2μ , denominado arcilla (Malagón, 1979). Las arcillas se caracterizan de acuerdo a sus propiedades fisico-químicas por presentar superficie específica y carga superficial.

Las arcillas minerales poseen un diámetro menor de $2\mu\text{m}$. El tamaño provee una propiedad especial a estos materiales, que consiste en su alta superficie específica.

La forma de las arcillas, generalmente laminar, de donde proviene su nombre filosilicatos, posee un área superficial tres veces mayor que la de un cubo del mismo volumen. La relación entre su forma y su superficie específica, es debida a la disposición de los silicatos. Así las cadenas simples poseen mayor superficie específica que los silicatos alargados y en dos dimensiones.

La superficie de las arcillas posee una carga superficial interna y externa, positiva y negativa. La presencia e intensidad de las cargas de las arcillas influye en la atracción y repulsión de las partículas entre ellas, por lo tanto influye en las propiedades físicas y químicas de los suelos.

Una consecuencia importante de la carga de las arcillas y también de los coloides (partícula o materia discontinua capaz de interactuar en solución), es la atracción

de iones de carga opuesta a la de la superficie, es decir la capacidad de adsorción de cationes o aniones, la cual se lleva a cabo al nivel externo e interno en los coloides.

Si bien la superficie específica aumenta con la intemperización, esto no quiere decir que los minerales altamente intemperizados posean alta superficie específica. Uehara y Gillman (1981), muestran que en el proceso de intemperización de los feldespatos, cuando se forma montmorillonita se obtiene la máxima superficie específica, en la medida que prosigue el proceso de síntesis, éste valor empieza a decrecer hasta alcanzar un valor muy bajo (Figura 1.6).

La superficie específica de los suelos no es la propiedad que diferencia los suelos del trópico de las zonas templadas. La diferencia marcada entre los suelos de estas dos zonas, es el producto de la superficie específica y la densidad de carga superficial. Este producto se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los suelos, expresado matemáticamente como: $CIC = S\sigma$, donde S es la superficie específica y σ es la densidad de carga.

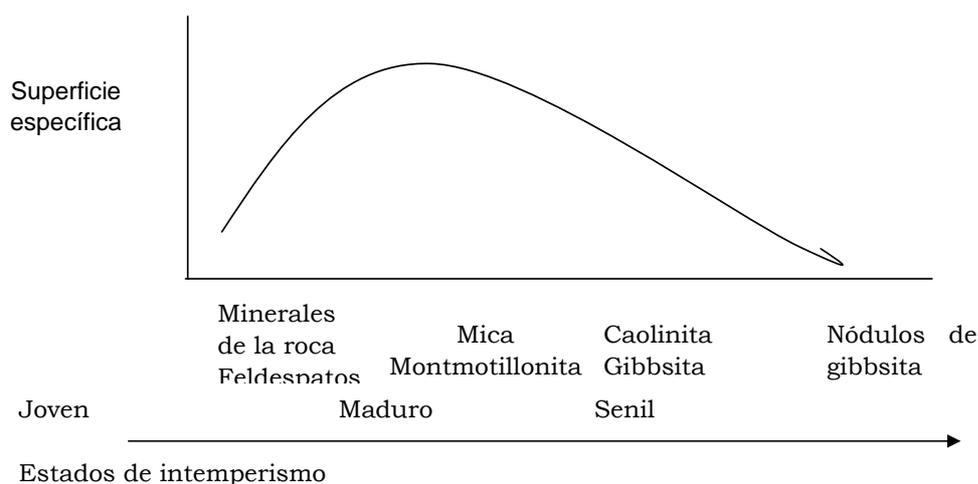


Figura 1.6. Relación entre superficie específica de los minerales y el estado de intemperismo del suelo. (Uehara y Gillman, 1981).

Este valor en términos prácticos es la capacidad de un suelo de retener y suplir nutrientes a las plantas, en forma de cationes (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+). Este valor se usa como índice de fertilidad de los suelos.

En suelos de las zonas templadas, los minerales de arcilla como micas o montmorillonitas, poseen CIC relativamente alta, porque poseen alta superficie específica y densidad de carga superficial. Mientras que en los minerales comunes en el trópico, como la caolinita y la gibbsita, la superficie específica es baja a

moderada y la densidad de carga superficial es baja o cero y esta última es atribuida a la sustitución isomórfica.

La superficie específica y la densidad de carga no sólo afectan el comportamiento químico y la fertilidad del suelo. Otras características son relacionadas con el comportamiento físico como el almacenamiento y conductividad del agua, gases, calor y solutos. También la capacidad de producción y el potencial de manejo (Malagon et al, 1995).

1.1.7.4 Cargas en las arcillas

Se conocen dos sistemas químicos que rigen el comportamiento de las arcillas en los suelos: de superficie de carga y potencia constante y superficie de carga y potencial variable.

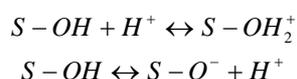
El grupo de las arcillas esmectitas, son un ejemplo de los minerales de carga constante, la cual es el resultado de los mecanismos de sustitución isomórfica, que ocurre al momento de la formación de la arcilla.

La sustitución isomórfica, es un proceso en el cual el lugar de un ión de valencia 4 es ocupado por uno de valencia 3. Por ejemplo, en las capas tetraédricas de las arcillas de grano fino se lleva a cabo el intercambio de Si^{4+} en el centro de la capa en el lugar de Al^{3+} , dejando una carga superficial negativa.

Las arcillas caolinitas y los sesquióxidos son ejemplo de los minerales que dominan en ambientes tropicales, debido al avanzado desarrollo e intemperismo de los suelos.

La carga de estos minerales está asociada principalmente con la disociación de los grupos funcionales hidroxilo (OH^-), ubicados en los bordes de las superficies de ruptura de los planos de estos coloides (Sposito 1984). Algunos compuesto orgánicos, también pueden tener grupos funcionales provenientes de la polimerización de las sustancias húmicas, por ejemplo los grupos carboxilo, carbonilo y fenólico capaces de disociarse de acuerdo al medio (Sposito 1984).

Estos grupos funcionales pueden protonarse o desprotonarse por adsorción de H^+ o OH^- , respectivamente como lo representa la siguiente reacción:



De esta manera la carga superficial es creada por la adsorción de iones en la superficie y la carga neta de estos minerales depende del ión que está adsorbido en exceso. La adsorción es gobernada por la actividad de protones (H^+) o iones hidroxilo (OH^-) de la solución del medio. Por ejemplo, los óxidos de Fe (hematita) en

una solución acuosa poseen una capa superficial con grupos hidroxilos (OH⁻), los cuales son capaces de adsorber y desorber protones (H⁺) o iones hidroxilos (OH⁻), de acuerdo al pH del medio. En un medio ácido pueden adsorber H⁺, mientras que en un medio alcalino absorben OH⁻ (Figura 1.7).

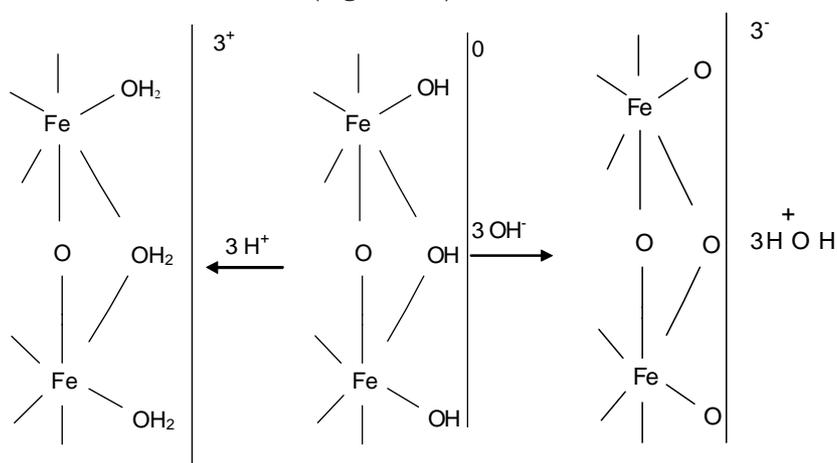


Figura 1.7. Esquema de la protonación de un óxido de Fe (hematita) (Uehara y Gilman, 1981).

Bajo condiciones ácidas, algunas arcillas y óxidos de Fe y Al muestran cargas positivas. En este caso los grupos OH⁻ de los coloides son protonados con iones H⁺, de la solución del suelo, generando así la carga positiva.

La principal respuesta de los ecosistemas a estas entradas es la acidificación, debido a los compuestos ácidos que se forman como el H₂SO₄ y HNO₃. Sin embargo la acidificación en los suelos es un proceso que puede darse de manera natural, por lo tanto, entender el grado de acidificación de un suelo, parte de conocer el grado de desarrollo del mismo.

Predecir el efecto de la depositación ácida en suelos tropicales con ayuda de los modelos desarrollados a partir del conocimiento de las zonas templadas es un problema. En esta última zona el clima es frío y los suelos son jóvenes, de tal manera que la velocidad de los procesos de alteración de estos suelos frente a los del trópico es diferente. Considerando que el desarrollo y comportamiento de los suelos están en función de diferentes factores ambientales, es difícil establecer criterios generales aplicables a todos los suelos del mundo.

Capítulo 2

2. Caracterización del área de estudio

2.1. Antecedentes

El descubrimiento de petróleo en la región de Tabasco-Chiapas en 1972, creó la necesidad de aprovechar el gas asociado con el crudo cuya localización geográfica permitiera rentablemente su procesamiento, razones que dieron lugar a la construcción del CPG-Cactus en el municipio de Reforma Chiapas, en el sureste mexicano.

El CPG Cactus inició sus operaciones el 10 de Septiembre de 1974 y es actualmente uno de los principales productores de gas a nivel nacional. Donde se procesa y condensados amargos extraídos de los yacimientos del Mesozoico de los estados de Chiapas y Tabasco, así como los condensados amargos que llegan del área marina de la Sonda de Campeche. El CPG ocupa un área 194 hectáreas.

Las actividades principales de este complejo son el tratamiento del gas natural, para eliminar los contaminantes y separar sus componentes, mediante cuatro procesos industriales: endulzamiento de gas amargo y recuperación de azufre, endulzamiento de condensados amargos del gas natural, recuperación de licuables del gas natural y fraccionamiento de licuables del gas natural.

http://www.gas.pemex.com/seccion_frame.asp?noticia_id=1812&seccion_id=537

2.2. Localización

El CPG- Cactus está ubicado entre los 17°15´ y 18° 39´ de latitud norte y 90°59´ y 94°08´ de longitud oeste, en la carretera Reforma-Cactus s/n, en la ranchería San Miguel, 2da. Sección, del Municipio de Reforma, Chiapas, encontrándose por vía terrestre a 39 km de la ciudad de Villahermosa, y a 13 km de la ciudad de Reforma, a una altura de 23 m sobre el nivel del mar (Figura 2.1).

El CPG-Cactus corresponde al área petrolera de la Zona Sur del Golfo de México, más precisamente sobre la formación denominada “Macizo de Jalpa”. Éste separa los dos distritos de petróleo más grandes de la zona: la Cuenca Salina del Istmo y la Cuenca de Mascuspana- Campeche (Benavides, 1956).

2.3. Geología

La geología de la región del sur del Golfo de México, fue determinada por eventos estratigráficos y estructurales del Mesozoico y Cenozoico.

Las rocas más antiguas se ubican sobre la Sierra Madre del Sur, que abarca hasta el sur del estado de Chiapas y corresponde a sedimentos del Paleozoico. Así como algunas rocas graníticas de edad Jurásica. Entre el Jurásico Tardío (180 Ma) y el Cretácico Tardío (70 Ma) el mar transgredió hacia el sur de la zona, manteniendo un mar cerrado y permitiendo sedimentación predominantemente calcárea.

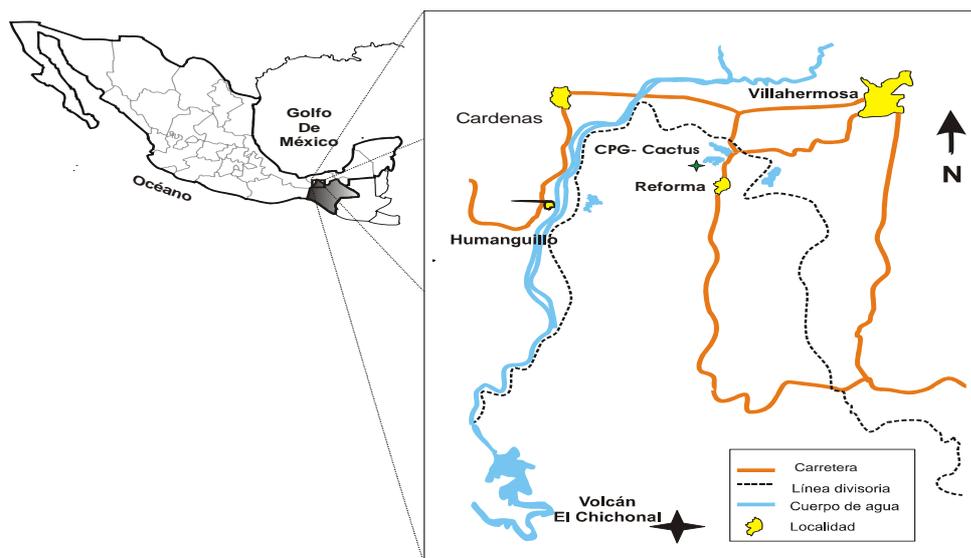


Figura 2.1. Localización del área de estudio.

La formación de las cuencas se inicia durante el Paleoceno (70 – 60 Ma), cuando el territorio permaneció cubierto por aguas marinas poco profundas. Posteriormente, en el Eoceno (60-40 Ma) hubo depósitos de sedimentos terrígenos, acarreados por las corrientes que drenaron desde la Sierra Madre Oriental hacia el antiguo Golfo de México que permitieron la formación de lutita arenisca y conglomerado. Durante el Oligoceno (40-25 Ma) se inicia la formación de las Cuencas Salina del Istmo y Macuspana-Campeche, que se manifestó por el depósito de lutita y caliza, con variaciones laterales debido al arqueamiento por la intrusión de cuerpos diapíricos. Las intrusiones diapíricas posteriormente dan lugar a la cuenca de Comalcalco y Macuspana mediante fallamiento. Por otro lado, el Macizo Jalpa aparece separando las cuencas Salina del Istmo y Mascupana, generando dos mares individuales, probablemente el “Macizo de Jalpa” existía desde el Mesozoico (Benavides, 1956).

Durante el Mioceno (25-5.3 Ma) las rocas sufrieron extensión, la cual dio lugar a fallas con dirección Noroeste a Sureste (Prinzhofer *et al.*, 2000). Durante el Plioceno (5.3-1.6 Ma) hubo depósito de arenas, arcillas de color gris a verde azulado, rosado a rojizo con restos de plantas. Las rocas del Plioceno se han interpretado como depósitos de delta y pantano.

Finalmente, en el Cuaternario (<1.700 Ma) se originan diferentes regiones o unidades de paisaje de la zona, debido a procesos erosivos por corrientes superficiales y rellenado por sedimentos de los ríos. Esta es la razón por la cual en la zona afloran rocas del Cuaternario (depósitos recientes de acarreo fluvial y cenizas volcánicas) y rocas Terciarias (lutitas, margas, arenas, areniscas). Se llevan a cabo procesos de sedimentación, erosión fluvial y transformación *in situ* de los sedimentos, en los cuales se observan procesos de laterización. Benavides (1956) establece que estos procesos erosivos dan origen a diferentes terrazas.

2.4. Fisiografía

De acuerdo con la fisiografía del área, en la región se diferencian cuatro grandes zonas (Palma *et al.*, 1995). A escala detallada se distinguen 10 unidades ecogeográficas, diferenciadas por procesos de modelado morfoclimático (Ortiz *et al.*, 2003).

Independientemente de la escala, el primer factor que define el reconocimiento de las unidades geomorfológicas es la geología. Los factores que han definido el modelado del relieve de esta zona son: el tectonismo en sus fases de plegamiento y dislocaciones del paquete rocoso, que se manifiesta en las sierras de Chiapas y Guatemala; diapirismo; y el relleno de cuencas marinas y lacustres con aportes de materiales terrestres, transportados por una compleja red de corrientes superficiales, en la Llanura Costera (INEGI, 1980).

Los límites entre las provincias está marcado por cambios de relieve local, manifiesto por un grueso paquete de calizas competentes, plegadas y fracturadas intensamente (INEGI, 1980).

La [Llanura Costera del Golfo Sur](#) se caracteriza por su relieve escaso, casi plano, con altitudes menores de 100 metros, las cuales son cortadas por amplios valles, sobre los cuales ocurre acumulación de depósitos fluviales en diferentes medios, como el lacustre, palustre y litoral.

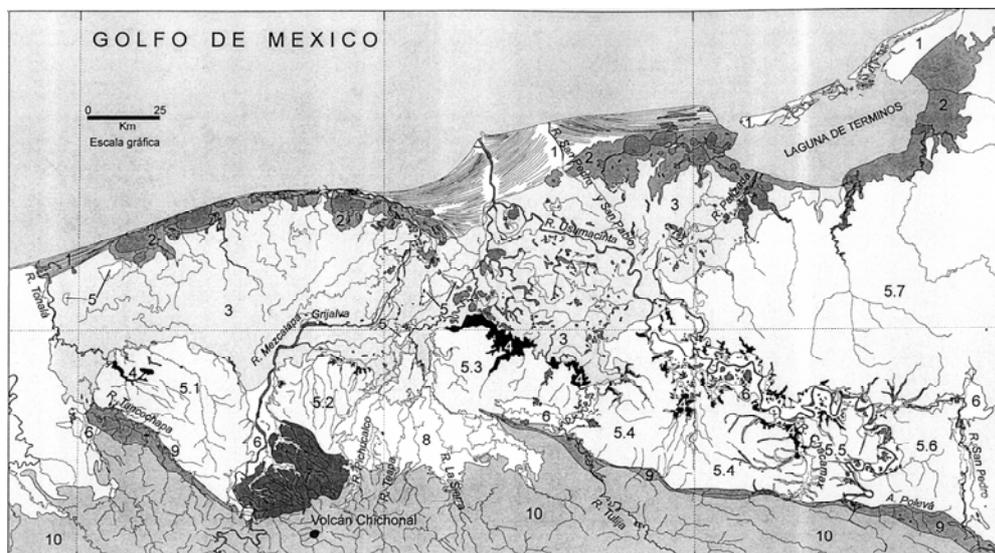
Las [Sierras de Chiapas y Guatemala](#) presentan, desde el punto de vista estructural algunos aspectos complejos, pues el muestra un patrón de estructuras conformadas sobre las secuencias rocosas del Mesozoico y Cenozoico. Esta provincia ha sido configurada a partir de un cinturón plegado de capas de calizas del Cretácico Tardío y por rocas del Neógeno (INEGI, 1980).

La diferenciación en cuatro regiones propuesta por Palma *et al.* (1995), establecen la presencia de: los bordos y dunas de playa, la gran planicie aluvial del Reciente, terrazas aluviales Pleistoceno y plegamientos de rocas sedimentarias del Terciario. Mientras que las reconocidas por Ortiz *et al.* (2003) son: 1) planicies costeras, 2) planicies bajas de inundación, lagunas de edad Holocénica, 3) planicie fluvio-deltaica de edad cuaternaria, 4) planicie lacustre de contacto de barrera de edad Pliocuaternaria, 5) terrazas o planicies estructurales de edad Miocénica, 6) planicies

fluviales de corrientes alóctonas, 7) Rampa de pie de monte del volcán Chichonal, 8) planicie fluvial interior del Río La Sierra, 9) Depresiones tectónicas de Plevá-Chacamax y Tancochapa-Ostucacán y 10) Laderas septentrionales de la Sierra Norte de Chiapas.

En ambos casos se considera la unidad de terrazas marinas o planicies estructurales, sin embargo, las anteriores clasificaciones no coinciden en edad. Probablemente estas unidades están formadas en los sedimentos depositados en el Mioceno (Ortiz *et al.*, 2003), y los procesos de modelación más importantes se llevaron a cabo principalmente en el Pleistoceno como lo propone Benavides (1956). En esta tesis se hace referencia a terrazas del Mioceno, teniendo en cuenta principalmente la edad de los sedimentos. Sobre esta unidad se localiza el CPG-Cactus.

Las Terrazas miocénicas corresponden a antiguas terrazas costeras y marinas de fondo somero, formadas por sedimentos del Terciario medio (lutitas y areniscas). Éstas fueron desplazadas por el mar a finales del Mioceno tardío permitiendo que emergiera la actual planicie aluvial. La actividad tectónica posterior y del Cuaternario favoreció la formación de estructuras plegadas y afalladas presentes hoy (Benavides, 1956). Ortiz *et al.* (2003) establecen que esta unidad se subdivide en 7 bloques bien separados por contacto de carácter disyuntivo o de falla geológica. Estos bloques son denominados 1) Terraza de Huimanguillo, 2) Terraza de la Reforma, 3) Terraza de Mascupana, 4) Terraza de Palenque, 5) Terraza del Arenal, 6) Terraza de Tenosique y 7) Terraza de Balancán (Figura 2.2)



Unidades ecogeográficas: 1. Planicie costera de cordones de playa. 2. Planicie baja de inundación lagunar. 3. Planicie fluviodeltáica. 4. Planicie lacustre de contacto. 5.1 Terraza de Huimanguillo. 5.2 Terraza de la Reforma. 5.3 Terraza de Macuspana. 5.4.

Terraza de Palenque. 5.5 Terraza del Arenal. 5.6 Terraza de Tenosique. 5.7 Terraza de Balancán. 6. Planicies fluviales de corrientes alóctonas. 7. Rampa de piedemonte del volcán Chichonal. 8. Planicie fluvial interior del Río La sierra. 9. Depresiones tectónicas de Polevá. Chacamax y Tancochapa y 10. Laderas septentrionales de la Sierra Norte de Chiapas.

Figura 2.2. Provincias fisiográficas en el estado de Tabasco y Norte de Chiapas.
Tomado de Ortiz *et al.* (2003).

La antigua planicie se conformó en un paisaje de lomeríos suaves productos de procesos denudatorios-erosivos con relieves de 20 a 50 m. Estas terrazas se ubican entre las tierras altas de la sierra septentrional de Chiapas y las tierras bajas de Tabasco (las planicies deltáicas), a lo largo de todo el estado de Tabasco.

2.4.1. Suelos presentes en las terrazas Miocénicas

En estudios edafológicos de la región se reportan cuatro grupos de suelo. El Colegio Regional Tropical de Puyacatengo (CRTP, 1979) describe los grupos como: suelos rojos arcillosos, suelos calcáreos, suelos hidromórficos y suelos aluviales. Estos grupos corresponden a los descritos por Palma *et al.* (1995) como: a) Suelos derivados de la actividad marina ubicados en las zonas costeras, con textura arenosas y cuya vegetación es cocoteros y pastizales, y clasificados como Regosoles (Fao-Unesco 1974). b) Suelos desarrollados en las planicies aluviales recientes, que se caracterizan por ser profundos, de color oscuro, ricos en nutrientes, generalmente localizados en relieve plano, las unidades que se identifican en este grupo son Vertisoles, Fluvisoles, Gleysoles e Histosoles. c) Suelos desarrollados sobre depósitos aluviales antiguos (Terrazas del Pleistoceno), son por lo general profundos de colores rojos y amarillos, textura media a arcillosa, ácidos, pobres en nitrógeno y fósforo. En esta unidad se identifican las unidades de Acrisoles, Luvisoles, Ferrasoles, Arenosoles y Cambisoles. d) El último grupo son los suelos que se desarrollan “*in situ*” de las rocas sedimentarias de las estribaciones de la sierra norte de Chiapas, son suelos de moderadamente delgados a delgados, con buena fertilidad, erosionables. Las unidades descritas son Litosoles, Benzinas, Vertisoles y algunos Luvisoles.

Asociados a las características geomorfológicas, en las Terrazas Miocénicas presentan suelos desarrollados *in situ*, a partir de materiales marinos del Terciario. En general los suelos son de desarrollo avanzado, asociado a la edad de las superficies. A pesar de sus variaciones debido a los sedimentos que les dieron origen, se pueden describir sus características como suelos rojos y amarillos, de textura media a arcillosa, ácidos, con capacidad de intercambio baja a moderada, baja disponibilidad de nitrógeno y fósforo, pueden clasificarse como Acrisoles, Alisoles, Luvisoles, Ferrasoles, Arenosoles y Cambisoles (Palma *et al.*, 1985 y Ortiz *et al.*, 2003).

En particular los bloques de Reforma y Macuspana presentan diferencias. Los suelos de Huimanguillo son más ácidos y más desbasificados que los bloques contiguos de Reforma y Macuspana, también tienen mayor concentración de aluminio intercambiable. Además de la composición química de los sedimentos de origen, probablemente la depositación de cenizas del volcán Chichonal (McFee *et al.* 1987) ha permitido “rejuvenecer” estos suelos (Ortiz *et al.*, 2003).

2.4.2. Clima

El gradiente altitudinal de la costa del Golfo a la Sierra de Chiapas, determina unas condiciones macroclimáticas definidas. En las montañas se presenta la mayor cantidad de precipitación (hasta 5.000 mm año⁻¹), debido al ascenso de los vientos alisios que vienen del golfo, que se enfrían y coalescen en lluvias abundantes.

Estas modificaciones del paisaje han permitido también diferencias del clima local. La localidad de Cactus se ubica sobre la franja de clima cálido con abundantes lluvias en verano (Am (f)) en las partes bajas, y el cálido húmedo con lluvias todo el año (Af(m)) (García, 1988). Las máximas lluvias se registran en septiembre y octubre y las mínimas en marzo y abril. El promedio anual de lluvias es de 3000 mm año⁻¹. La precipitación anual varía entre 2000 y 3000 mm. El promedio registrado es de 2620 mm y en el mes más seco precipitan 60 mm. La temperatura media anual es de 28°C. Los vientos dominantes son sureste y noreste, la humedad relativa es 60% permanente (INEGI, 1980).

2.4.3. Vegetación

En la región se asocian seis comunidades vegetales que se distribuyeron desde la costa hasta la sierra; el manglar, popal y mucal (vegetación de pantano), sabana, selva baja subperennifolia y selva alta perennifolia (West *et al.*, 1969). Sin embargo, hoy en día sólo se encuentran restos de la vegetación natural, tal es el caso de los acahuals (remanentes de selva alta perennifolia) que ocupan el 6 % del territorio del estado de Tabasco, seguido de una pequeña área ocupada por selva alta perennifolia (2.19%) y finalmente los relictos de manglares que ocupan el 3.22 % de Tabasco (Palma *et al.*, 1995; INEGI, 1980).

Actualmente, los pastizales cubren la mayor parte de la superficie del estado (54.8%). Entre los pastos nativos, como los de la Sabana, abundan las gramíneas de los géneros *Andropogon*, *Paspalum*, *Axonopus*, etc. Otras especies han sido introducidas como Estrella de África, Alemán y Privilegio (Palma *et al.*, 1995).

Finalmente, la vegetación que cubre el resto de área es la ocupada por la agricultura, que en este caso se trata de agricultura “tradicional”, que se caracteriza por tener poco o nulo uso de fertilizantes y maquinaria, con uso de agua de lluvia.

2.4.4. Uso del suelo

Como se anotó anteriormente los pastizales ocupan la mayor superficie de los terrenos, la cual es usada para prácticas de ganadería extensiva. Por otro lado, el uso de la tierra para la agricultura esta destinado principalmente a la siembra de cacao. La caña de azúcar es otro cultivo de importancia agroindustrial, así como el cocotero está destina para la producción de aceites. Seguido está el maíz como cultivo que aporta mayor beneficio social, ya que representa unos de los cultivos de autoconsumo. Los cultivos de frijol, plátano y café son otros cultivos que representan las actividades agrícolas de subsistencia. Cultivos perennes como mango, cítricos y aguacate son otros usos que se le da al suelo en la región (Palma *et al.*, 1995; INEGI, 1980).

Capítulo 3

3. Efecto del secado sobre la extracción de sulfatos extractables en suelos con carga variable.

3.1. Introducción

El azufre (S) es un elemento que limita la nutrición de las plantas, después del nitrógeno (N) y el fósforo (P). Las plantas absorben el S en forma de iones sulfatos. La combustión de combustibles fósiles ha incrementado la depositación de sulfato sobre los ecosistemas terrestres, particularmente en países industrializados. Durante muchos años en estas regiones no se consideró al S como un factor limitante para la producción agrícola. Sin embargo, en los años 80 el decline forestal fue atribuido a la contaminación del aire con compuestos azufrados entre otros (EPA, 1978). Esta razón ha obligado a la instalación de filtros en los focos de emisión para mejorar la calidad del aire y disminuir el aporte de estas fuentes hacia el suelo. Desde entonces, el análisis de S ha ganado nuevamente importancia en algunas regiones templadas. En condiciones tropicales la disponibilidad de S es reducida en suelos fuertemente intemperizados debido a la adsorción específica de iones sulfatos sobre superficies cargadas positivamente de las arcillas caolinita y los óxidos de Fe y Al (Johnson *et al.*, 1993). Estos minerales de carga variable dominan en la fracción arcilla de muchos suelos tropicales.

Las recomendaciones de fertilización de suelos necesitan como soporte determinaciones confiables de sulfato disponible para las plantas. El sulfato extractable también puede indicar la exposición a la depositación de S atmosférico y es frecuentemente determinado en estudios ambientales.

La determinación de sulfato extractable en suelos tiene varias dificultades; alcanzar una buena precisión y exactitud es una de ellas (Crosland *et al.*, 2001). Crosland *et al.* (2001) reportan gran variabilidad en los resultados y escasa selectividad de las soluciones extractoras. Las soluciones extractoras más ampliamente usadas para caracterizar el sulfato soluble en los suelos son soluciones de cloruro de sodio, calcio, litio y agua. La fracción de sulfato adsorbido es extraído principalmente con una solución de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M o KH_2PO_4 0.1 M, mientras que la fracción orgánica es extraída con una solución de NaOH (Beaton *et al.*, 1968).

Actualmente la cuantificación de sulfatos en los diferentes extractos es realizada por cromatografía de iones. Este método es el más sensible y específico para la fracción de sulfato inorgánico (Crosland *et al.*, 2001; Aiwa y Tabaitabai, 1993). Frecuentemente también se utiliza el método de ICP, el cual determina de forma rápida y precisa la fracción de S inorgánico y orgánico (Crosland *et al.*, 2001). Ambos métodos son costosos y representa una gran inversión en un laboratorio. Por esta razón, métodos tradicionales de bajo costo como el gravimétrico, turbidimétrico y nefelométrico aun son ampliamente usados, particularmente en

países en desarrollo. El método turbidimétrico es considerado uno de los más rápidos y accesibles. Sin embargo, este método de cuantificación en extractos de suelo posee varias dificultades, debido a las interferencias por la materia orgánica y la formación de coprecipitados con iones metálicos en el extracto (Searle, 1988; Vendrell *et al.*, 1990). No es claro en que tipo de suelos este método se puede usar y que pretratamientos son necesarios para mejorar la confiabilidad de los resultados.

El secado de los suelos es un procedimiento frecuente en el análisis del suelo, ya que facilita la manipulación y homogeneización de la muestra. Sin embargo el secado de las muestras cambia irreversiblemente muchas de las propiedades de los mismos. Por ejemplo, Courchesne *et al.* (1995) y Ogner *et al.* (2001) reportaron un incremento entre 0.1 y 0.3 unidades de pH de suelo por efecto del secado. Kaiser *et al.* (2001) encontraron que el secado incrementa hasta 4 veces la liberación de COD. Tabaitabai y Bremner (1972) reportaron un incremento del 20% en la concentración de sulfatos cuando los suelos fueron secados al aire comparado con los suelos a humedad de campo y Comfort *et al.* (1991) determinó un incremento del 320% en la capacidad de adsorción de sulfatos después de secar los suelos. Los efectos del secado fueron considerables en suelos que contenían minerales con carga variable como óxido de Fe y Al. Ogner *et al.* (2001) reportan mayores contenidos de C, P y S extraído con NH_4NO_3 1M en muestras de suelo seco que en suelos extraídos a humedad de campo. La mineralización de la materia orgánica (Bartlett y James 1980) y la formación de compuestos amorfos de Fe y Al de baja solubilidad (Comfort *et al.*, 1991) durante el secado de las muestras son las responsables de estas diferencias. Aunque el efecto del secado ha sido reportado repetidas veces, éste no se ha considerado en la precisión y exactitud de los análisis de S.

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto del secado sobre la concentración de sulfatos extraídos de suelos fuertemente intemperizados. Se evaluaron dos soluciones de extracción (agua destilada y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M) y dos métodos de cuantificación (cromatografía de iones y turbidimetría) y se determinó la repetibilidad de cada método.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Suelos

Se seleccionaron 10 muestras de suelo de los horizontes Ah y Bt de cinco Acrisoles Húmicos (Word Referense Base, 2000) localizados entre el sur de Tabasco y norte de Chiapas, México. Los sitios tienen establecidos pastizales desde hace más de 20 años. La fracción arena de los suelos es dominada por cuarzo, mientras que la fracción arcilla es dominada por caolinita y óxidos de Fe y Al.

Los suelos son de moderadamente a fuertemente ácidos (pH 4.5 a 5.8 en agua y pH de 3.6 a 4.6 en KCl, Tabla 3.1). El contenido de carbono orgánico de los horizontes Ah varía entre 2 y 4%, mientras que en los horizontes Bt tienen menos de 0.7%. Los horizontes Ah contienen porcentajes de arcilla entre 21 y 56% y los Bt entre 31 y

57%. También el contenido de Fe extraído con ditionito de sodio es grande en los horizontes Bt y en algunos horizontes Ah (17- 32 mg g⁻¹), excepto en el perfil de Cristo Rey (8 - 9 mg g⁻¹, Tabla 3.1).

Las muestras a humedad de campo fueron tamizadas por una malla de 2 mm. Una alícuota de la muestra fue secada al aire por 5 días a una temperatura promedio de 30 °C, mientras otra parte de la muestra fue almacenada a 4°C en un recipiente plástico hermético. El contenido de humedad fue determinado gravimétricamente en 10 o 15 g de suelo secos a 105°C hasta llegar a peso constante. El pH, la concentración de Fe soluble y el COD fueron determinados en las muestras secas al aire y a humedad de campo. Se adicionaron 25 ml de agua destilada a 10 g de muestra (equivalente en masa seca) y se agitaron durante 4 horas en un cuarto de temperatura constante. El pH fue medido en el sobrenadante con un potenciómetro (Wissenschaftlich Technische Werkstätten pH meter), el Fe fue cuantificado por un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer 3110), y el COD fue determinado después de filtrado con una membrana de nitrocelulosa (<0.45 µm) con un analizador de carbono (TOC DIMATEC 100).

Tabla 3.1 Características de los horizontes Ah y Bt de los perfiles de suelos analizados para definir el efecto del secado en la extracción de sulfatos.

Perfil	Hor.	Humedad	pH †	pH†	CO‡	Arcillas§	Feo	Al _o	Fed	Ald
Muestras		%	H ₂ O	KCl	%	%	mg g ⁻¹			
1- Artesa	Ah	31.96	5.79	4.33	3.19	32.4	0.93	2.88	29.6	3.6
	Bt	34.14	5.71	4.43	0.74	51.0	2.16	2.31	31.8	3.4
2- Vernet	Ah	22.51	5.6	4.33	3.84	34.8	8.44	1.88	16.9	2.5
	Btg	33.14	5.08	3.57	0.56	57.0	6.26	3.11	21.8	4.6
3- Cristo Rey	Ah	17.12	5.68	4.57	2.55	21.2	2.79	2.76	8.72	2.9
	Btg	15.97	5.03	4.08	0.35	30.7	0.32	0.97	8.06	1.5
4- Cactus	Ah	10.35	4.85	3.95	3.06	55.9	0.15	1.65	8.73	2.6
	Bt	16.32	5.07	3.93	0.74	53.3	0.40	0.87	16.7	3.3
5- Tecominoacán	Ah	13.37	5.72	4.23	2.32	29.2	1.73	3.08	12.0	5.0
	Btg	15.33	4.72	3.88	0.38	38.1	0.41	1.50	25.3	5.0

†. Medido potenciométricamente en una relación suelos-solución de 1:2.5.

‡. Carbono orgánico determinado por oxidación con dicromato de potasio.

§. Determinada con el método de la pipeta.

Fe_o y Al_o: hierro y aluminio extraídos con oxalato de amonio.

Fe_d y Al_d: hierro y aluminio extraídos con ditionito-citrato de sodio.

3.2.2. Extracción

Dos soluciones de extracción fueron usadas: agua destilada y Ca(H₂PO₄)₂ 0.1 M. La extracción se realizó en 10 g de muestra (equivalente a peso seco), dentro de un envase de polietileno de 60 ml, y 25 ml de la solución de extracción con 0.1 g de carbón activado. Las muestras fueron agitadas durante 30 minutos a 180 rpm,

posteriormente filtradas con una membrana de nitrocelulosa 0.45 μm . El filtrado tomó aproximadamente 5 minutos por muestras. Tres réplicas de cada suelo fueron extraídas y analizadas (Figura 3.1).

3.2.3. Cuantificación de sulfatos

Para la cuantificación por turbidimetría, se utilizaron 5 ml de la solución con los sulfatos extraídos y 5 ml de una solución de BaCl_2 (0.3M), y goma arábiga en ácido acético (45%). Se agitó durante 5 minutos y posteriormente el sobrenadante fue leído a 420 nm, en un espectrofotómetro de luz visible marca CARY (Massouni y Corfiel, 1963).

La cuantificación por cromatografía fue realizada en un equipo de cromatografía de iones marca WATERS con una columna ICPak HR y un detector de conductividad, usando una solución de gluconato y borato de sodio a pH 8.45, separando los compuestos con un flujo de 1 ml min^{-1} a 35°C . Los sulfatos extraídos con agua fueron determinados sin dilución, mientras que los extraídos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M fueron diluidos usando la misma solución extractora (Waters, 1994). En ambos métodos las concentraciones fueron calculadas usando una curva de calibración de una solución estándar de sulfatos a 0, 5, 10, 10, 20, 40 y 60 mg L^{-1} . Los cálculos de las concentraciones se realizaron en base seca.

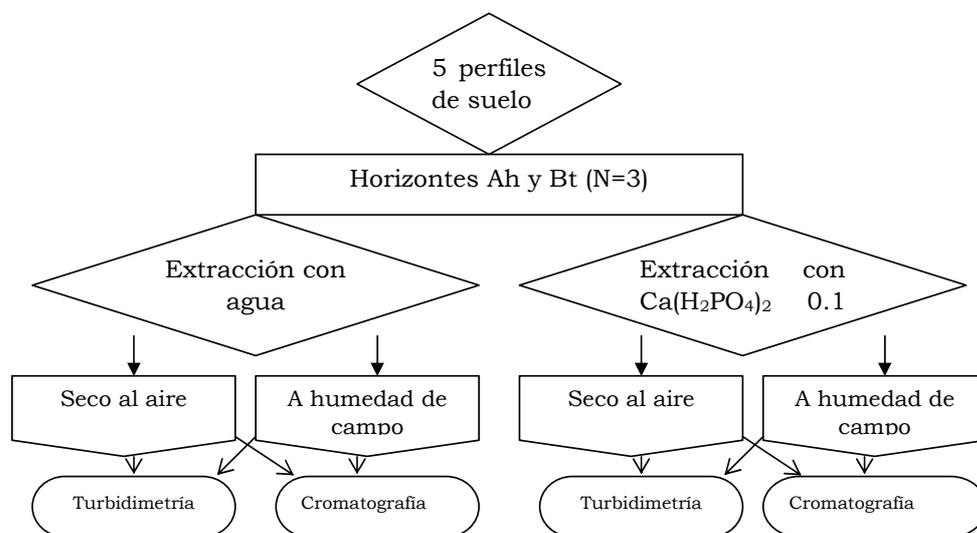


Figura 3.1. Esquema del diseño experimental para determinar el efecto del secado los sulfatos extractables del suelo.

3.2.4. Métodos estadísticos

Los métodos de cuantificación y las concentraciones de sulfato de los suelos secos y húmedos fueron comparados por un análisis de regresión lineal (Miller y Miller, 1993). El análisis fue realizado por separado para las dos soluciones extractoras y se realizó una prueba de comparación de pendientes de los coeficientes de regresión obtenidos para los datos de turbidimetría y cromatografía (Zar, 1974). Adicionalmente se realizó un análisis de varianza de dos por dos factores, para evaluar si existen las diferencias significativas ($\alpha = 0.05$) entre los pretratamientos (factor 1) y los métodos de cuantificación (factor 2). Se calculó para los horizontes Ah y Bt separadamente, considerando los extractantes en un diseño de bloques. El análisis fue realizado utilizando los promedios de los análisis de laboratorio de las réplicas de cada muestra. Los datos de los horizontes Ah fueron transformados logarítmicamente para homogeneizar la varianza. Finalmente, se llevó a cabo un análisis de correlación múltiple para relacionar las propiedades de los suelos y las medidas de concentración de sulfatos, considerando los horizontes del suelo en todos los perfiles.

3.2.5. Resultados y discusión.

La cantidad de sulfato extraído y determinado por los distintos métodos es muy variable (Figuras 3.2 y 3.3). En general, mayor cantidad de sulfatos se extrae de los suelos secos al aire. Este efecto se observó para ambos extractos, sin embargo las diferencias son pequeñas para muchas muestras. Es más evidente en las muestras de los horizontes Ah extraídos con agua y cuando los sulfatos son determinados por cromatografía de iones. También las muestras de los horizontes Bt extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M tienden a tener más sulfato cuando están secas al aire. La diferencia entre el sulfato extraído de las muestras secas y las muestras húmedas es mayor en los horizontes Bt que en los horizontes Ah, independientemente de la solución extractante o el método de cuantificación utilizado.

Cuando se utiliza el método cromatográfico, el sulfato extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M fue igual o excede al obtenido con el agua. Las muestras de los horizontes Bt, extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M tienen mayor concentración que las de los horizontes Ah, en 4 de los 5 perfiles. Esto puede ser atribuido a las mayores concentraciones de arcilla y de óxidos de hierro pedogénicos que por lo tanto representan mayores sitios de adsorción específica de los horizontes Bt. (Tabla 3.1).

La concentración de sulfato en todas las muestras extraídas con agua fueron mayores cuando se determinaron por turbidimetría que al ser cuantificados por cromatografía de iones. Particularmente las determinaciones turbidimétricas de los horizontes Ah fueron mayores que las de los horizontes Bt, excepto para el horizonte Bt del perfil 3 (Cristo Rey) (Figuras 3.2a y 3.3a). El análisis de varianza muestra diferencias significativas entre las concentraciones de sulfato los horizontes Ah, entre ambos métodos de cuantificación (Tabla 3.2).

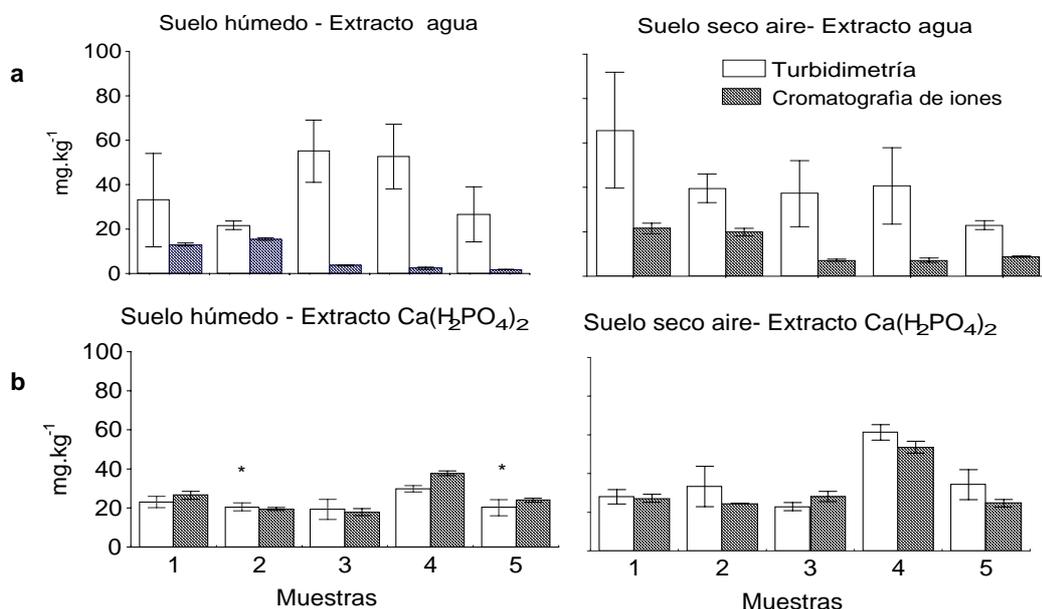
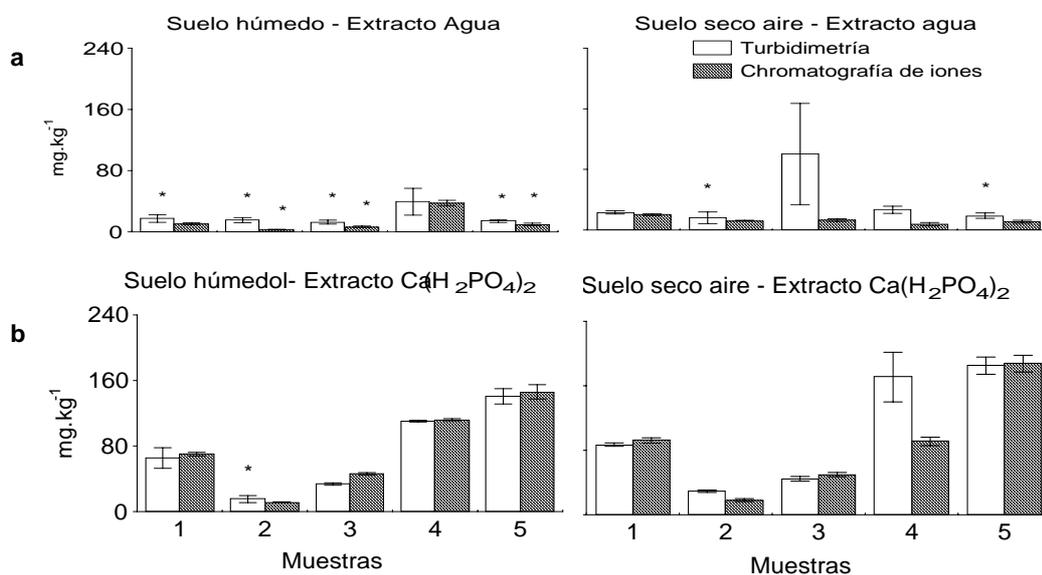


Figura 3.2. Promedio y desviación estándar (n=3) de la concentración de sulfatos determinada en muestras a humedad de campo y secas al aire de los horizontes Ah y extraídas con agua (a) o con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1M (b) y determinadas por turbidimetría y cromatografía de iones.



En el extracto de agua, ya sea en suelo húmedo o seco la determinación de sulfatos por ambos métodos tiene baja correlación (Figura 3.4). La correlación de métodos de las concentraciones de sulfatos extraídos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M es mejor que la de los sulfatos extraídos con agua (Figura 3.5). Las regresiones calculadas para ambos tratamientos son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). Cuando el análisis de regresión se realiza en muestras húmedas, los coeficientes

Figura 3.3. Promedio y desviación estándar ($n=3$) de la concentración de sulfatos determinadas en muestras a humedad de campo y secas al aire de los horizontes Bt y extraídas con agua (a) o $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M (b) y determinadas por turbidimetría y cromatografía de iones. *: Por debajo del límite de detección. de correlación son mayores comparados con los de las muestras seca (0.99 vs 0.91).

El método de cromatografía de iones es más sensible que el turbidimétrico, los límites de detección son 6 mg kg^{-1} y 21 mg kg^{-1} , respectivamente. En las extracciones con agua de los horizontes Bt, algunas concentraciones están por debajo del límite de detección por lo tanto no son valores confiables. Por otro lado, la turbidimetría es afectada por más interferencias que la cromatografía de iones. Se ha reportado que la materia orgánica coloidal incrementa las medidas de turbidimetría (Beaton *et al.*, 1968). Las mayores concentraciones de sulfatos medidas en el extracto en agua de los horizontes Ah por lo tanto pueden ser interpretadas como un artefacto, causado por las interferencias en la cuantificación de la materia orgánica. Se podría decir que la sensibilidad y las interferencias del método son las responsables de la baja correlación encontrada entre los métodos de cuantificación en los extractos de agua (Figura 3.4).

Tabla 3.2. Resultados del análisis de varianza para definir el efecto del secado en entre muestras húmedas y secas en los extractos utilizados.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Suma de medias	F	Probabilidad de F
<u>Horizontes Ah</u>					
Pretratamientos	1	6.836	6.836	3.75	0.061
Método de cuantificación	1	24.827	24.827	13.63	<.001*
Pretratamiento* Método	1	0.006	0.006	0.00	0.955
<u>Horizontes Bt</u>					
Pretratamiento	1	0.05818	0.05818	0.63	0.433
Método de cuantificación	1	0.27310	0.27310	2.95	0.095
Pretratamiento*Método	1	0.04174	0.04174	0.45	0.506

*Diferencias significativas ($\alpha = 0.05$)

Sin embargo, la determinación de sulfatos por turbidimetría comparada con la de cromatografía en muestras que tienen bajo contenido de materia orgánica

(horizontes Bt) son equivalentes, siempre y cuando las concentraciones estén por arriba de los límites de detección (en el extracto de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M) (Figura 3. 5).

Los coeficientes de correlación entre las concentraciones de sulfatos determinadas en el extracto de agua en las muestras húmedas y secas son bajos (Figura 3.6), independientemente del método de cuantificación considerado ($r= 0.66$ y 0.56). Las pendientes son similares, ($p=0.02$) 0.53 y 0.52 respectivamente, y menores que 1, lo cual indica que existen diferencias entre los resultados obtenidos cuando las muestras se secan. La intercepción de las dos regresiones difiere claramente (24.4 y 7.3), indicando que existe un error sistemático del método turbidimétrico debido a su baja sensibilidad y a las interferencias que se discutieron anteriormente.

En la extracción con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M y comparando las concentraciones de sulfatos entre suelo seco y húmedo los coeficientes de regresión son cercanos a 1 (Figura 3.7). Las pendientes son mayores que 1, y la pendiente utilizando en el método turbidimétrico es mayor que si se usa el cromatográfico ($1.33 > 1.11$). Lo anterior indica que se determina más sulfato cuando se realiza la extracción en muestras secas, particularmente si se cuantifica con el método turbidimétrico. Sin embargo, las pendientes de ambas regresiones son semejantes estadísticamente ($p=2.04$), además el análisis de varianza no muestra diferencias estadísticas entre las cantidades extraídas de las muestras secas y húmedas (Tabla 3.2). De nuevo, la intercepción de la regresión calculada para el método turbidimétrico es mayor que la del método cromatográfico (7.37 vs. 2.19), en este caso las magnitudes son más pequeñas. Probablemente la extracción con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M reduce las interferencias de cuantificación de sulfatos por COD, debido a su fuerza iónica.

Los coeficientes de variación (CVs) del análisis por triplicado (Tabla 3.3) son mayores en los extractos con agua y cuantificados por turbidimetría (40-64%) y son menores en los extractos de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M cuantificados por cromatografía de iones (0.3 – 4%). Las muestras secas al aire tienen un mayor coeficiente de variación que las muestras procesadas con humedad de campo, al menos 6 de las 10 muestras analizadas por tratamiento, excepto en las determinadas por cromatografía de iones y extraídas con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M, donde 8 de las 10 muestras presentan mayor CV por el extracto de suelo seco. Nuevamente, el aumento en los CVs se le atribuye a la extracción con agua y al método turbidimétrico, los cuales reducen la sensibilidad del método y aumenta las interferencias por COD, particularmente en los horizontes Ah. Sin embargo, el aumento en los CVs en los extractos con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M de los horizontes Bt, indican otro tipo de interferencias, en este caso atribuidas al secado

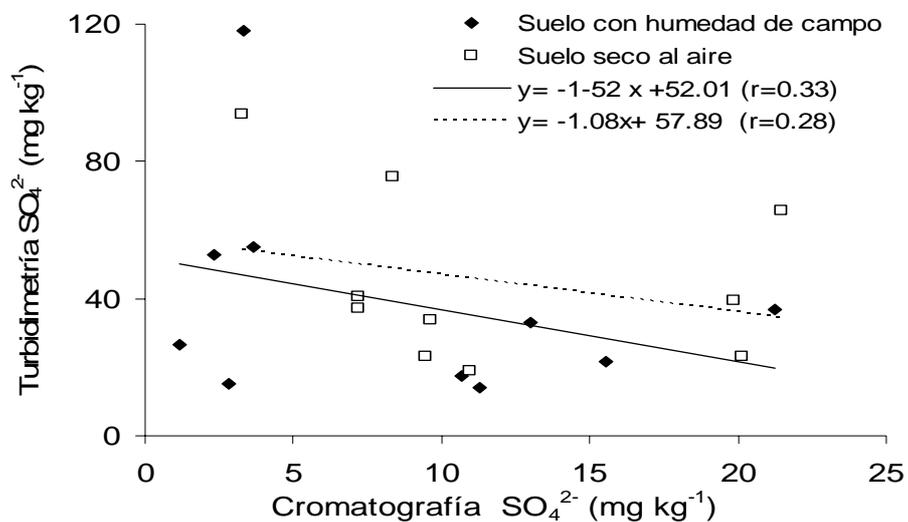


Figura 3.4. Comparación de las regresiones entre las concentraciones de sulfatos determinados por turbidimetría y cromatografía de iones en el extracto de agua. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).

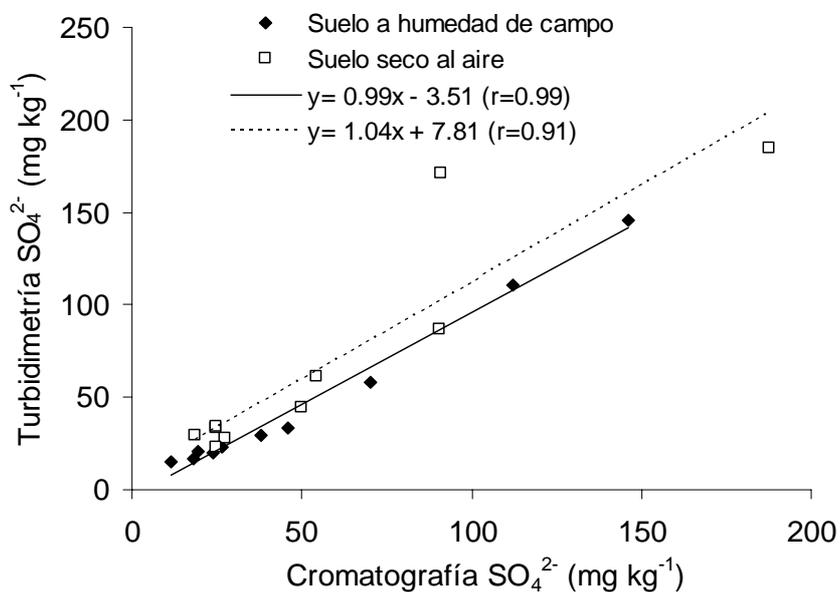


Figura 3.5. Comparación de las regresiones de sulfatos determinado por turbidimetría y cromatografía de iones en el extracto de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).

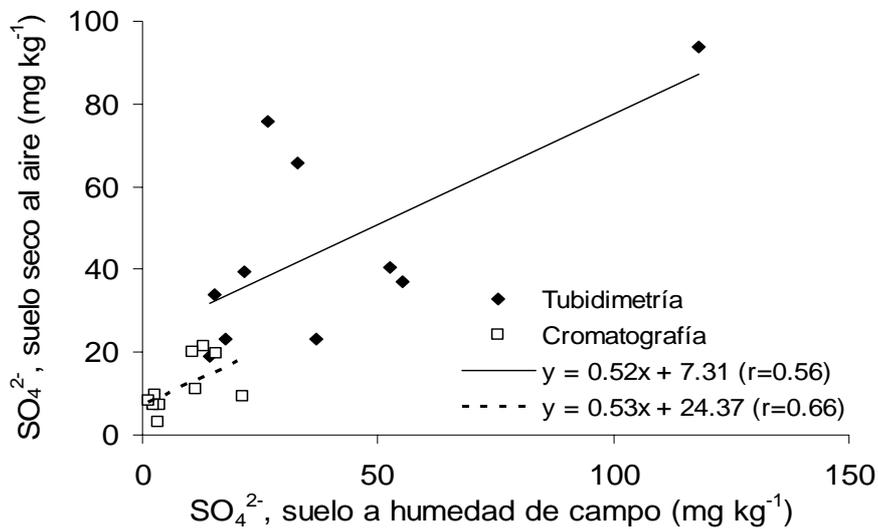


Figura 3.6. Comparación de las regresiones entre los sulfatos determinados en suelo seco al aire y a humedad de campo para el extracto en agua. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).

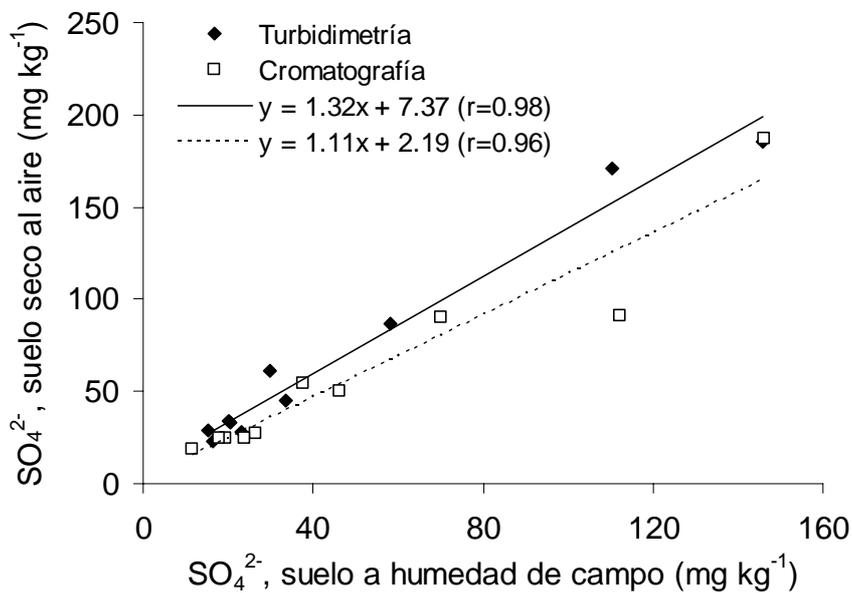


Figura 3.7. Comparación de la regresión de entre los sulfato determinados en suelos secos al aire y a humedad de campo, extraídos con Ca(H₂PO₄)₂ 0.1 M. Cada punto representa el promedio de las réplicas de cada muestra (n=3).

Tabla 3.3. Coeficientes de variación (CV) por tratamiento.

Solución extractora		Agua				Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 0.1 M				
Método de cuantificación		TM		IC		TM		IC		
Humedad		FM	AD	FM	AD	FM	AD	FM	AD	
Perfil de suelo	Horiz.	n	C.V (%)				C.V (%)			
1- Artesa	Ah	3	53.7	39.7	5.4	10.9	12.6	13.3	7.5	7.6
	Bt	3	28.9	8.9	13.9	6.3	19.2	2.4	3.1	3.5
2- Vernet	Ah	3	8.80	16.2	3.6	8.5	10.1	31.4	3.6	0.3
	Bt	3	22.7	47.7	14.9	3.4	27.8	4.9	2.5	9.7
3- Cristo Rey	Ah	3	25.5	40.1	5.8	7.0	26.6	9.2	10.0	9.4
	Bt	3	20.2	66.6	14.2	13.1	4.3	6.5	3.0	5.5
4- Cactus	Ah	3	27.6	42.3	23.8	13.7	5.4	6.6	3.1	5.8
	Bt	3	44.7	18.0	8.9	27.8	1.0	18.1	1.1	5.9
5- Tecominoacán	Ah	3	46.5	8.8	3.4	3.6	20.4	22.7	4.3	7.8
	Bt	3	13.5	19.0	16.6	17.6	6.7	5.8	6.0	5.5

TM: Turbidimetría

FM: humedad de campo

n= réplicas

IC: Cromatografía de iones

AD: seco al aire

La Tabla 3.4 muestra las diferencias entre los suelos que se extrajeron secos y con humedad de campo con agua y se cuantificaron por turbidimetría y cromatografía, y también el hierro determinado por oxalato, el pH y el COD. Un valor positivo indica un incremento en la variable debido al efecto de secado de la muestra; un valor negativo indica un decremento por el mismo efecto. Se observa que el secado aumenta las concentraciones de COD en todas las muestras. Siete de diez muestras son acidificadas entre 0.03 y 0.19 unidades de pH, y el contenido de Fe extraído con oxalato incrementa en 6 de 10 muestras.

La concentración de sulfatos determinada en muestras secas al aire correlaciona positivamente (Figura 3.8) con el contenido de humedad ($r= 0.76$), y con el pH del suelo ($r= 0.64$). Estas correlaciones no se observaron en las muestras con humedad de campo.

Otra parte de la mayor variabilidad en las muestras secas al aire está relacionada con la deshidratación de los óxidos de hierro pedogénicos (Lewis, 1992) y la desorción de los iones sulfato. El mayor efecto ocurre naturalmente en el campo y es evidente por la baja correlación entre la concentración de los sulfatos y el contenido de humedad en las muestras a humedad de campo ($r= 0.05$), y la correlación positiva con las muestras secas al aire (Figura 3.8).

La acidificación de algunas de las muestras después de secarlas al aire puede incrementar la capacidad de adsorción de sulfatos (Aylmore *et al.*, 1967 y Marsh *et al.*, 1987) y con ello disminuir la fracción extraída con agua. En los suelos tropicales los óxidos de Fe y Al confieren propiedades de carga variable a los suelos, y por lo tanto aumenta su capacidad de adsorción de sulfatos al disminuir el pH.

Tabla 3.4. Diferencias en la concentración de sulfatos extraídos con agua (turbidimetría y cromatografía de iones), pH, Fe_o y COD entre muestras de suelos seco y húmedo.

Perfiles	Horizonte	Dif. SO ₄ ²⁻	Dif. SO ₄ ²⁻	Dif. pH	Dif. Fe _o	Dif. DOC
		Turb. mg kg ⁻¹	Crom. mg kg ⁻¹		mg g ⁻¹	mg kg ⁻¹
1- Artesa	Ah	32.72	8.46	0.05	-0.03	59.7
	Bt	5.75	9.48	0.17	0.04	21.7
2- Vernet	At	17.86	4.32	-0.03	0.15	84.6
	Bt	0.86	9.58	-0.05	0.20	30.1
3-Cristo Rey	Ah	-17.92	3.54	0.16	0.17	37.8
	Bt	87.59	6.34	-0.11	-2.13	35.8
4- Cactus	Ah	-11.98	4.89	-0.19	0.07	55.5
	Bt	-12.67	-30.13	-0.08	-0.07	10.6
5- Tecominoacán	Ah	-3.62	7.03	-0.19	-0.51	76.3
	Bt	4.76	1.24	-0.10	2.02	14.5

Fe_o: Hierro extraído con oxalato de amonio a pH 3.5 en la oscuridad

COD: Carbono orgánico disuelto

Cuando se utiliza el Ca(H₂PO₄)₂ 0.1 M como extractante, en las muestras secas al aire no se incrementan la cantidad de sulfatos en proporciones similares. Probablemente esta solución remueve específicamente los sulfatos de los óxidos de hierro. La correlación entre los sulfatos extraídos con Ca(H₂PO₄)₂ 0.1 M y diferentes propiedades del suelo no es buena (No se muestran los datos).

3.3. Consideraciones finales

Se ha reportado que los suelos con concentraciones de sulfato extractable por abajo de 4 mg kg⁻¹ responden positivamente a la fertilización de S (Kang y Osamine, 1976; Castellanos *et al.*, 2000). Este criterio debe ser verificado, dependiendo si el umbral reportado está basado en cuantificaciones de sulfato por cromatografía o turbidimetría. En ambos casos se producen resultados diferentes, particularmente en los horizontes Ah. Muchas de las recomendaciones están basadas en el análisis de los suelos superficiales enriquecidos en materia orgánica; en estos suelos se pueden esperar diferencias importantes.

Si el análisis de azufre extractable es usado para detectar la influencia de la depositación ácida sobre las superficies de los suelos, las muestras deben ser analizadas por cromatografía de iones, y el secado de las muestras se debe evitar, para no confundir la concentración de sulfatos con el COD, principalmente cuando se usa el agua como extractante.

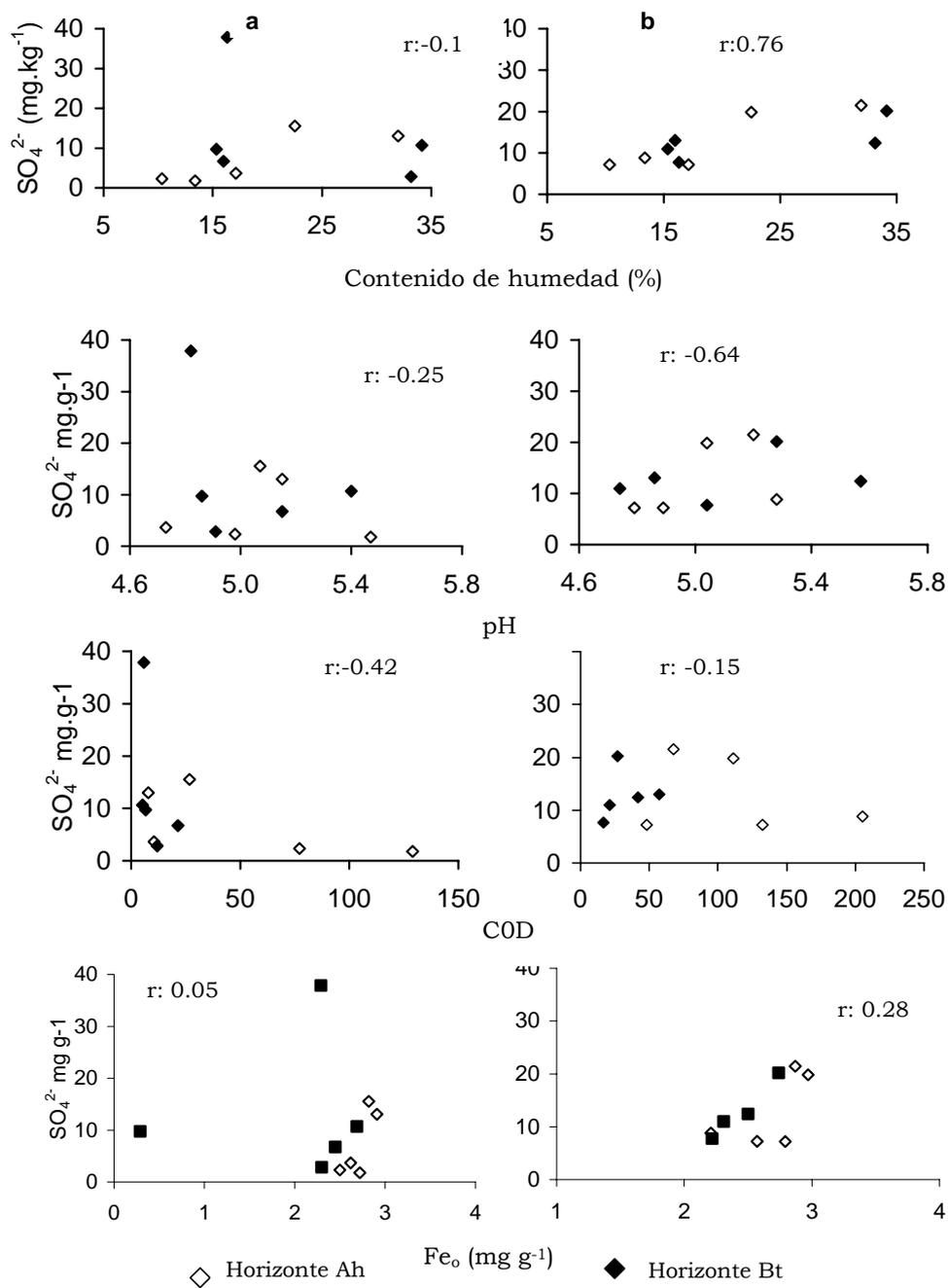


Figure 3.8. Correlación entre las propiedades del suelo (horizontes Ah y Bt) y la concentración de sulfatos cuantificadas por cromatografía de iones en el extracto de agua en suelos a humedad de campo (a) y secos al aire (b).

3.4. Conclusiones

- 1- El método turbidimétrico es menos sensible que el cromatográfico y sólo produce resultados confiables cuando las concentraciones de sulfatos en los suelos están por arriba de los límites de detección ($> 30 \text{ mg kg}^{-1}$) y la concentración de COD en las muestras es baja ($< 100 \text{ mg kg}^{-1}$).
- 2- El secado de las muestras incrementa la variabilidad de los resultados; particularmente cuando el método de cromatografía de iones es usado.
- 3- El secado de las muestras incrementa la cantidad de sulfatos extraídos con agua por 2.5 y hasta 5 veces. Varios procesos se ven involucrados y explican el aumento en la variabilidad de los resultados: uno de ellos es el incremento del COD, el cual produce interferencias positivas cuando los sulfatos son cuantificados por turbidimetría. El COD también desplaza los sulfatos de sus sitios de intercambio. Adicionalmente, el secado de las muestras refleja deshidratación de los óxidos de hierro y puede liberar sitios de adsorción. El secado también acidifica algunos suelos, lo cual incrementa la capacidad de adsorción de los mismos. Los resultados indican que no sólo los suelos con carga variable pueden ser afectados por el secado, sino en general las muestras con grandes contenidos de materia orgánica (horizontes Ah).
- 4- Una forma de aumentar la reproducibilidad y reducir las interferencias por carbono orgánico puede ser analizando las muestras con humedad de campo. Para incrementar la sensibilidad del método es preferible usar la cuantificación por cromatografía sobre la turbidimetría. El extractante a elegir debe estar de acuerdo a la fracción de sulfatos de interés en cada estudio (soluble o adsorbido).

Capítulo 4

4. Propiedades y capacidad de amortiguamiento de los suelos afectados por los depósitos ácidos del área aledaña al CPC-Cactus en el sureste de México.

4.1. Introducción

En los últimos 30 años la contaminación atmosférica ha capturado la atención de la comunidad científica. Varios autores determinaron efectos negativos sobre los bosques en Europa central en la década de los 70 (Ulrich, 1986; Van Breemen *et al.*, 1984; Matzner, 1998) y los atribuyeron a la depositación ácida. Canadá reclamó a EEUU el deterioro de sus cuerpos de agua por lluvia ácida (Krupa, 1997). En China en la década de los 90, se observaron daños en cuerpos de agua y en los suelos, debido a emisiones de gases industriales (Zhao *et al.* 1994). A pesar de que existen programas de control de emisiones de gases a la atmósfera, hay muchos lugares en donde aún se emiten grandes cantidades de éstos.

Los daños a la vegetación han sido los efectos más ampliamente reportados, ya sea por contacto directo de los gases o compuestos ácidos con el dosel de los árboles, (Vauglan 1976) o por efectos indirectos por la disminución del aporte de nutrientes del suelo (Krupa, 1997). La mayoría de estos daños se ha manifestado en una declinación y muerte de los bosques, necrosis de las plantas o disminución de la producción de los cultivos.

En el suelo la depositación ácida acelera la acidificación y conlleva a un desbalance nutricional; asimismo moviliza algunos metales pesados (Sverdrup *et al.*, 1994). Muchos de estos efectos se han evidenciado lentamente, y en muchos casos, la intensidad del daño tiene que ser evaluada a partir de aproximaciones espacio-temporales. Una de éstas es la determinación de la capacidad de amortiguamiento, a partir de la capacidad de intercambio iónico. Otra aproximación ha sido a partir de balances entre las entradas y salidas de protones. Ambos procedimientos llevaron a la construcción de modelos, que permite estimar a futuro los efectos de la depositación ácida sobre los suelos.

La vulnerabilidad de los suelos a la depositación ácida depende de la intensidad de la depositación (el volumen y el tiempo de exposición a los compuestos ácidos) y de la sensibilidad de los suelos. De esta manera también se puede evaluar el riesgo de los suelos a la acidificación.

Se han propuesto criterios de sensibilidad a la depositación ácida; McFee (1980) estableció como indicar a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), asociada al potencial de disponibilidad de cationes para las plantas, y consideró que suelos con CIC menor a 6.2 cmol kg^{-1} son muy sensibles. Flakengren-Grerup *et al.* (1995) proponen usar en lugar de la CIC, la relación BC/Al^{3+} como criterio de evaluación,

en donde BC equivale a la suma de Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ . Este criterio indica mejor el efecto de la acidificación en el crecimiento de las plantas. La relación $\text{BC}/\text{Al}^{3+} < 2$ establece suelos muy sensibles a la acidificación.

En esta escala de sensibilidad muchos suelos desarrollados en el trópico son muy sensibles a la depositación ácida, ya que tienen baja o muy baja capacidad de intercambio catiónico y altas concentración de Al^{3+} por su avanzado desarrollo. No obstante, son pocos los estudios que definen la sensibilidad de los suelos tropicales a la acidificación.

En México la actividad petrolera es responsable de la mayor cantidad de emisiones contaminantes a la atmósfera. La zona costera del Istmo de Tehuantepec y el Golfo de México es la región en donde se concentran estas emisiones (Bravo, 1987). En el país la historia de la explotación petrolera se remonta a los años 1990, cuando en el Golfo de México se descubrieron reservas importantes del combustible. Entre 1964 y 1970 se inicia la exploración y explotación con el descubrimiento del campo Reforma en Chiapas (www.pemex.org.mx). La actividad petrolera está ubicada principalmente en los estados de Veracruz (Minatitlán y Coatzacoalcos) y el estado de Tabasco y el municipio de Reforma, Chiapas (Cactus, Samaria y Cunduacán). En esta última zona es donde se reporta mayor cantidad de campos petroleros y centrales petroquímicas.

Los contaminantes atmosféricos presentes en la zona son principalmente compuestos de azufre (SO_x , H_2S , SO_4^{2-}), partículas e hidrocarburos (HC). Las actividades responsables de estas emisiones son la refinación del petróleo, la extracción de azufre, la producción de fertilizantes y productos orgánicos derivados. Sin embargo, las fuentes emisoras de SO_2 y NO_x más importantes son los centros procesadores de gas (CPG), en donde se emite SO_2 , proveniente del endulzamiento del gas amargo que se genera en el proceso de separación del gas. En las emisiones también se encuentran compuestos de NO_x que son productos secundarios de la combustión y partículas de carbón.

En el complejo de Cactus y sus alrededores ha sido el lugar donde más emisiones de gases contaminantes se han detectado (Tabla 4.1). Simulaciones matemáticas determinaron encontrar concentraciones de $5000 \mu\text{g m}^{-3}$ de SO_2 a una distancia menor de 10 km del complejo, en periodos de 3 horas. Se definió que la concentración de SO_2 en el aire rebasa en un radio de 20 km a la redonda del complejo la norma de calidad del aire anual ($80 \mu\text{g m}^{-3}$) (Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM, Bravo, 1987).

En estas zonas se ha reportado deterioro de la calidad del aire (Bravo, 1987) y daños en los cultivos, expresados en la disminución del rendimiento de las cosechas (Ceballos, 1986; Ortiz, 1985). Se han realizado estudios sobre la incidencia en la calidad del aire sobre la vegetación y los ecosistemas, pero no se tienen reportes sobre los efectos en la calidad del suelo.

Tabla 4.1. Emisión de gases y partículas contaminantes de origen industrial reportadas para diferentes localidades del Golfo de México.

Instalación	SO ₂ (g s ⁻¹)†	Emisiones de partículas ¹ (g s ⁻¹)	SO ₂ (g s ⁻¹)‡	NO _x (g s ⁻¹)‡
Complejo Cactus	5381.9	479.6	1726.58	160.19
Cunduacán	6.03	6.0		
Samaria LL	1.060	96.0		
Paredón	4.3	73.1	432.29	16.90
CPG Ciudad PEMEX			82.29	142.36
CPG Nuevo PEMEX	1.66			

† Bravo et al. (1985); Stoll, (1986)

‡ Grupo de Materiales – Batelle, 1999

Los objetivos de este estudio son: a) determinar la concentración de SO₂ depositada vía atmosférica en los suelos aledaños al CPG-Cactus, b) analizar el comportamiento del azufre total y fracciones solubles e intercambiables de azufre en una serie de perfiles de suelo ubicados en una catena y a distintas distancias del CPG; c) monitorear la solución del suelo; y, d) determinar la capacidad de amortiguamiento de los suelos a partir de sus características.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Área de estudio y selección de sitios de muestreo

El área de estudio está localizada al norte Chiapas, municipio de Reforma, entre los 17°15' y 18°39' de latitud norte y 90°59' y 94°08' de longitud oeste, en las inmediaciones del complejo petroquímico de Cactus (Figura 4.1).

4.2.2. Muestreo de suelos

Alejándose del foco de emisión y siguiendo una línea recta en dirección preferencial de los vientos, se seleccionaron cuatro perfiles tomados en cuatro localidades cada 4 km de distancia del CPG. La primera localidad se ubicó a 0.7 km del foco de emisión de SO₂. En este lugar se tomaron tres perfiles localizados en una catena (valle-ladera y cresta). Los otros tres perfiles se hicieron en la cresta de las lomas sobre las terrazas (Trapiche, Vergelito y Cristo Rey respectivamente) (Figura 4.2).

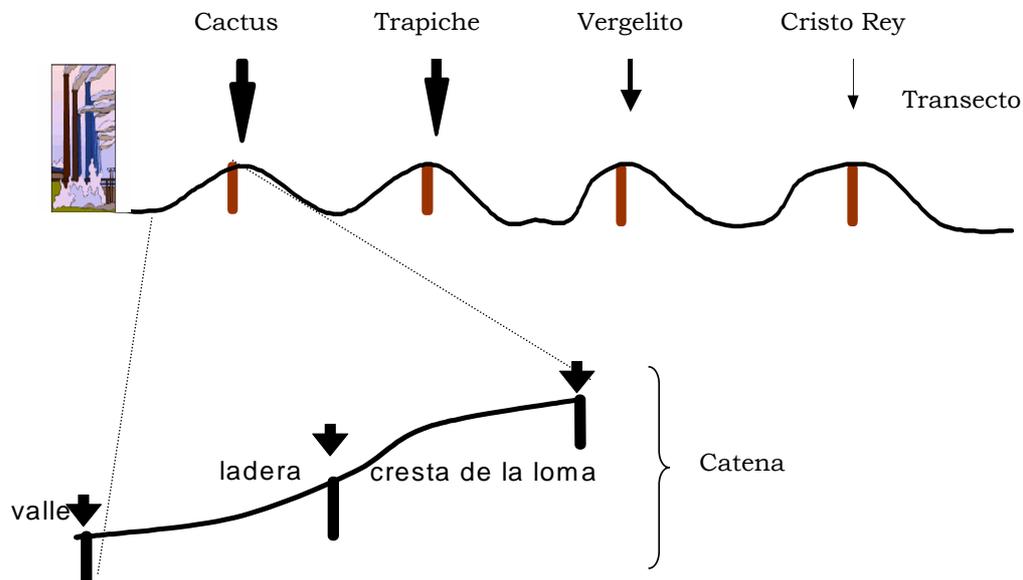


Figura 4.2. Esquema de la ubicación de los sitios de muestreo en la catena y a lo largo del transecto.

Los suelos se describieron de acuerdo al manual de descripción de suelos de Siebe *et al.* (1996). En cada sitio se tomaron muestras por horizonte genético. Las muestras fueron tamizadas a humedad de campo a través de una malla de 2 mm y almacenadas en un recipiente hermético de plástico refrigeradas a 4°C. Una alícuota de la muestra fue secada al aire para la caracterización de los suelos.

4.2.3. Muestreo y análisis de SO₂ atmosférico

En cada localidad de muestreo, se colocaron cuatro trampas para SO₂ en los árboles de los alrededores. Las trampas consistieron en cápsulas rellenas con una pasta de dióxido de plomo y goma de tragacanto, disueltos en agua destilada y etanol (Huey, 1968). Después de 3 días fueron colectadas dos de ellas y un mes después se colectaron las dos restantes. El muestreo se realizó en una época seca (sep-oct, 2002). En el laboratorio, se extrajo el SO₂ atrapado como PbSO₄ en las cápsulas con una solución de H₂CO₃ (10%) en agua caliente y se determinó como SO₄²⁻ por cromatografía de iones (Waters, con una columna ICPak- HR, en un flujo de 1ml min⁻¹, 35°C con una solución eluyente de gluconato borato de sodio a pH 8.45).

4.2.4. Análisis de azufre total, sulfatos solubles y extractables en suelo

El azufre total fue determinado mediante fluorescencia de rayos X. Posterior al secado a 110 °C por la noche, las muestras fueron molidas hasta pasar la malla 200

(<0.74mm). El análisis se realizó en muestras prensadas a 3100 kg cm⁻² utilizando 6 g de muestra y 0.6 g de cera-C (Hoechst) como aglutinante. Las tabletas se midieron en el espectrómetro SRS 3000, equipado con tubo de Rh y exitado a 30Kv y 70mA. La curva de calibración para azufre se preparó usando 8 materiales de referencia (SDO-1, MAG-1, SGR-1, GXR-4, JS1-1, GXR-3, Sco-1 y TS).

El sulfato soluble fue extraído en suelo húmedo equivalente a 10 g de suelo seco, con 25 ml de agua destilada y 1 g de carbón activado, con agitación durante 30 min. El sulfato adsorbido fue extraído con una solución de Ca(H₂PO₄)₂ 0.1 M. En ambos casos la determinación de sulfatos fue por cromatografía de iones (Waters, con una columna ICPak- HR, en un flujo de 1ml min⁻¹, 35°C con una solución eluyente de gluconato borato de sodio a pH 8.45).

4.2.5. Análisis de los suelos

4.2.5.1 Análisis físicos y químicos

La humedad de campo fue determinada en 15 g de suelo a 105°C hasta llevarlos a peso constante (ISRIC, 1992). El pH fue medido en agua y KCl 1M usando una relación suelo solución de 1:2.5, con un potenciómetro Beckman 34 con electrodo combinado de platino y vidrio. La CICE (capacidad de intercambio catiónico efectivo) y las bases intercambiables (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺) fueron determinadas mediante una extracción con cloruro de amonio 0.5 M, el Ca²⁺, Mg²⁺ y Al³⁺ fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica (AAS Perkin 3110). Na⁺ and K⁺ fueron determinados por flamometría (Schlichting, et al 1995 y van Reeuwijk. 1992). El carbono orgánico fue determinado por oxidación vía húmeda con dicromato de potasio 1 N a 120°C en un medio ácido y determinado por colorimetría a través de una curva patrón con glucosa (Schlichting *et al.*, 1995). El análisis del tamaño de partículas fue llevado a cabo por el método de la pipeta (partículas de 2 a 630µm como limos y partículas < 2 µm como arcillas), (Schlichting, et al 1995; Procedures for Soil Analysis, 1992; Siebe *et al.*, 1996). Los óxidos de Al y Fe en fases amorfas (Al_o and Fe_o) fueron determinados con una solución extractora de oxalato de amonio a pH 3.25 a temperatura ambiente en la oscuridad (Schewertmann, 1964; Tamm, 1992; Blume and Schewertmann, 1969). El Al y Fe pedogénicos fueron disueltos usando como solución extractante ditionito de sodio y como solución tampón y acomplejante una solución de citrato (0.24 M) y bicarbonato (0.2 M) de sodio. La extracción fue hecha a pH 7.3 y 75°C de temperatura durante 30 minutos (Mehra and Jackson, 1960; Schlichting and Blume, 1966 and Blume and Schwertmann, 1969). En ambas extracciones el Al y Fe fue determinado por espectrofotometría de absorción atómica (AAS Perkin 3110). La superficie específica fue determinada por el BET (Nova 1200) en muestra de suelo total.

4.2.5.2 Análisis mineralógicos

En los perfiles de las crestas y los horizontes Ah y Bt se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X para las fracciones de arcilla y arena. En la fracción arcilla, el

análisis se realizó en un intervalo angular de 2θ , de 2° a 40° , a 30Kv, 20mA y un factor de escala de $1 \cdot 10^3$. Las muestras fueron tratadas con etilén glicol y analizadas en un intervalo angular de 2θ , de 2° a 8° . Para esclarecer la presencia de caolinita o clorita, las muestras fueron tratadas térmicamente en una mufla a 550° durante 2 horas y analizadas en el intervalo de 2θ , de 2° a 28° .

Las fracciones de arena fina ($60\mu\text{m}$) y arena gruesa ($120\mu\text{m}$) se separaron en tamices después de pretratar las muestras con H_2O_2 para destruir materia orgánica y con ditionito de Na para destruir los óxidos de Fe. Las muestras se molieron en un mortero de ágata y se prepararon en un porta-muestras (sin orientación preferente). Se obtuvieron los difractogramas en el intervalo angular de 2θ de 4° a 70° con un equipo Siemens.

4.2.5.3 Muestreo de la solución del suelo

En los mismos sitios en que se excavaron los perfiles se instalaron lisímetros (dispositivos de cerámica para coleccionar solución del suelo), a diferentes profundidades (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Profundidad de instalación de los lisímetros y succión de la solución del suelo en los perfiles.

Perfiles	Profundidad (cm)	Horizontes
Cactus Valle (0.7 km)	10-50	Ag
Cactus Valle	60-91	Cr
Cactus Ladera (0.7 km)	18-26	AB
Cactus Ladera	50-94	Bg
Cactus loma (0.7 km)	14-22	AB
Cactus loma	22-47	Btg
Cactus loma	80	Cg
El Trapiche (4 km)	16-31	Ah
El Trapiche	40-70	Btg
El Trapiche	83-105	Cg
El Vergelito (8 km)	57-80	BA
El Vergelito	110	Cg
Cristo Rey (12 km)	26-43	AB
Cristo Rey	43-67	BA

La instalación se realizó en el lugar de cada perfil de suelo y sobre una de las caras del mismo, en los distintos horizontes identificados. Se excavó desde la parte superior del horizonte hasta la base, con una barrena (7 cm) del mismo ancho del dispositivo. El suelo extraído fue colectado en una vasija. El dispositivo se instaló justo en la base de cada horizonte, para coleccionar la solución correspondiente a todo el horizonte (Figura 4.3). Una vez enterrado el dispositivo, se inyectó suelo en suspensión a partir del material colectado del orificio excavado, de tal manera que el

dispositivo y el suelo quedaron en contacto directo. Los lisímetros se purgaron periódicamente (una vez por mes) durante 14 meses para establecer un equilibrio con la solución del suelo.

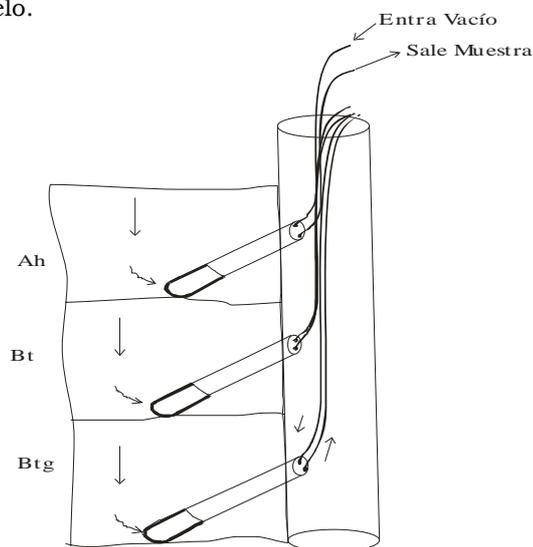


Figura 4.3. Esquema de instalación de los lisímetros en el perfil del suelo.

Se realizó un monitoreo de la solución del suelo paralelamente al muestreo del SO_2 depositado vía atmósfera, que se llevó a cabo a partir de la primera lluvia después de una época seca durante los días 17, 18, 19, 21 y 22 de octubre y 6, 14 y 23 de noviembre del 2002. Después de cada lluvia se tomaron muestras de la solución de suelo, poniendo vacío al lisímetro, 24 horas previamente. En el momento de obtener la muestra se determinó el pH con un potenciómetro Beckman 34 con electrodo combinado de platino y vidrio y la conductividad eléctrica usando un puente de conductividad (WTW) en dS m^{-1} .

4.3. Resultados

4.3.1. Depósito de SO_2 en los suelos

La concentración de SO_2 depositada en el área, medida por el método de captación con dióxido de plomo se muestra en la Tabla 4.3. Hay mayor depósito de SO_2 en los perfiles de Cactus, principalmente en el perfil localizado en la loma. A 4 km a lo largo del transecto, la depositación disminuye a la mitad y a 8 y 12 km se mantiene más o menos constante.

Para la localidad de Ciudad PEMEX y la Venta (localidad en Tabasco), se reportan $0.003 \text{ ppm día}^{-1}$ y $0.095 \text{ ppm día}^{-1}$ de SO_2 potencialmente depositado, capturado por el método de burbujeo (Bravo *et al.*, 1996). El SO_2 depositado en el área es mayor que lo reportado para otras localidades. En los puntos más cercanos se presenta la mayor concentración de SO_2 . Éste disminuye a medida que se aleja del punto de

emisión (Tabla 4.3). Excepto en la localidad de Cristo Rey, las concentraciones de SO₂ depositadas superan la norma mexicana que establece como límite máximo permisible 0.013 ppm.

Tabla 4.3. Depósitos de SO₂ en localidades a lo largo de un transecto lineal de 12 km a partir del CPG-Cactus.

Sitio	SO ₂ ppm día ⁻¹	gS m ⁻² .año ⁻¹
Cactus valle	0.034	0.18
Cactus ladera	0.037	0.20
Cactus loma	0.040	0.21
Trapiche	0.018	0.10
Vergelito	0.015	0.08
Cristo Rey	0.008	0.08

1ppm (20°C, 1013hPa) = 2866 µgSO₂ m³

4.3.2. Azufre total, sulfatos solubles y adsorbidos en los suelos

La Figura 4.4 muestra la concentración de azufre total en función de la profundidad del suelo, comparando los distintos perfiles estudiados. En los perfiles de la catena, cercano al CPG es donde más azufre total se concentra. Este se acumula principalmente en la ladera y el valle. En posición de cresta, la mayor concentración de azufre encuentra en los horizontes superficiales, excepto en el perfil de Vergelito, donde la concentración aumenta con la profundidad. A lo largo del transecto la concentración de azufre disminuye alejándose de foco de emisión.

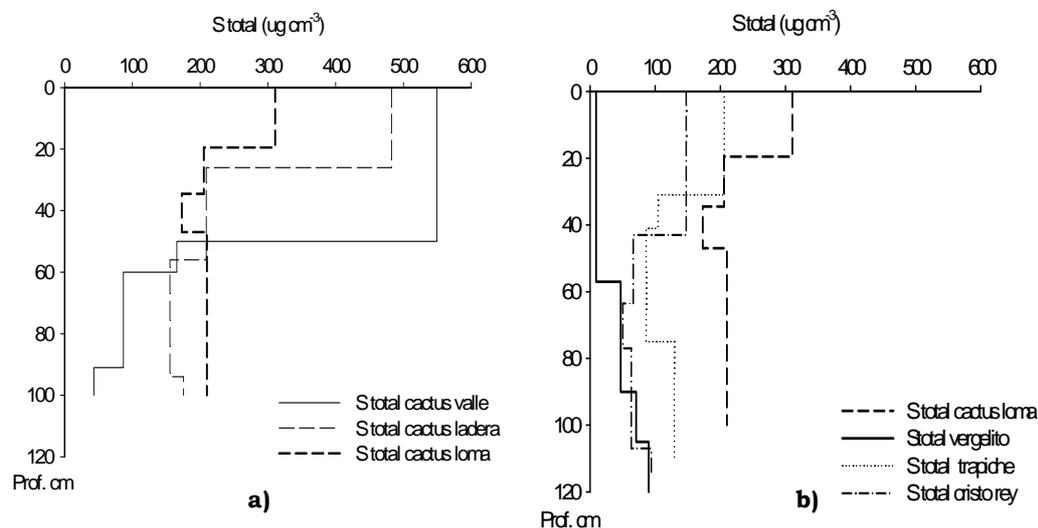


Figura 4.4. Concentración de azufre total en función de la profundidad de los suelos a) ubicados en la catena que recibe mayor depositación de SO_2 y a lo largo un transecto alejándose del CPG- Cactus.

La Figura 4.5 muestra las concentraciones de sulfatos solubles y extractables en los suelos. La mayor concentración de sulfato soluble se encuentra en los perfiles de Cactus, siendo ésta mayor en los horizontes Ah de la cresta y la ladera. En los sitios a 4, 8 y 12 km de distancia la concentración es significativamente menor.

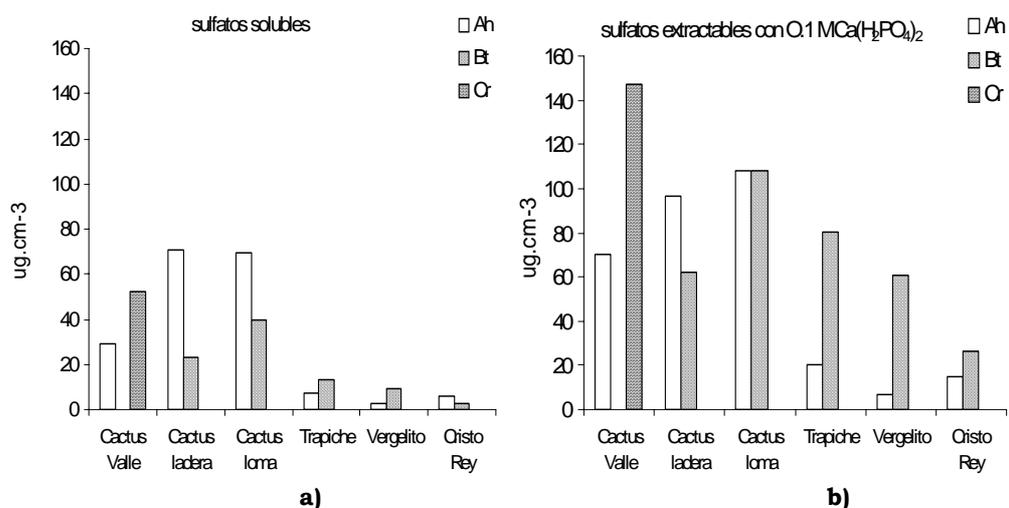


Figura 4.5. Concentración de sulfatos solubles (a) y extractables (b) en los horizontes Ah y Bt de los perfiles que se ubican a lo largo del transecto alejándose del SO_2 CPG- Cactus.

La concentración de sulfatos extraídos del suelo con una solución de 0.1M $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ se presenta en la Figura 4.5. Ésta representa la fracción adsorbida en los minerales del suelo más la fracción soluble. La mayor concentración de esta fracción se determina en los perfiles de la localidad de Cactus. Con frecuencia es mayor en los horizontes Bt y disminuye a lo largo del transecto (Figura 4.5).

La Figura 4.6 muestra la distribución proporcional del azufre soluble y adsorbido con respecto al azufre total, considerando el valor restante como azufre orgánico en los suelos. En los horizontes Ah se observa que la proporción del azufre soluble es ligeramente mayor en el perfil de Vergelito, seguido de los perfiles de Cactus. En los horizontes Bt la proporción de azufre extractable es mucho mayor en el perfil de Cactus valle y similar entre los demás perfiles. La proporción de azufre asignada como orgánica, es más importante en los horizontes Ah y Bt, con excepción del horizonte Cr de Cactus valle, en donde domina el sulfato adsorbido.

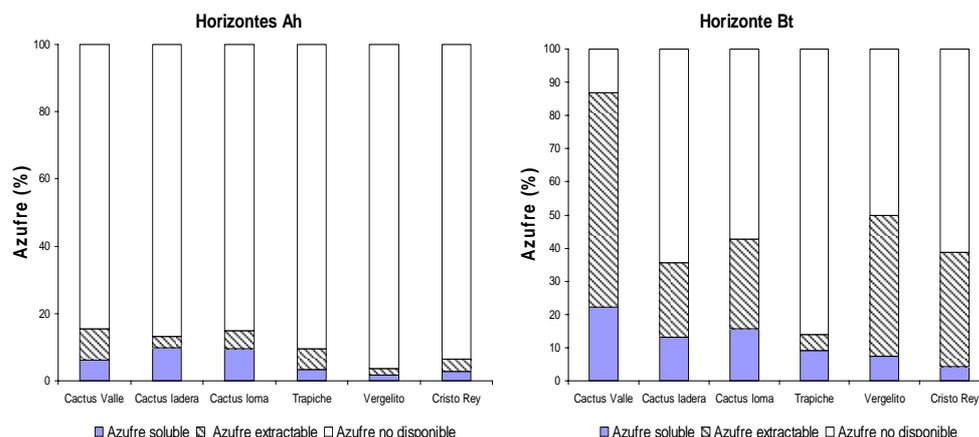


Figura 4.6. Proporción de azufre soluble, adsorbido y no disponible en los horizontes Ah y Bt de los perfiles que se ubican a lo largo del transecto alejándose del punto de emisión de SO₂ CPG- Cactus.

4.3.3. Propiedades de los suelos

La Tabla 4.4 resume las características químicas de los perfiles estudiados. Los primeros tres perfiles están localizados en la catena valle-ladera-cresta y los otros están localizados en el transecto, cada 4 km, en la posición de cresta de la loma. Los perfiles localizados en crestas y en la ladera se clasificaron como Acrisoles húmicos, debido a la presencia de un horizonte Bt argílico bien desarrollado, de baja CIC y saturación de bases < 50%, y la acumulación de materia orgánica en el horizonte superficial. El perfil del valle se clasificó como Gleysol húmico, debido a la presencia de un horizonte con propiedades reductomórficas y manto freático cercano a la superficie (< 1 m).

Los suelos de tipo Acrisol son profundos, de drenaje moderado, textura fina (franco arcillosa a arcillo arenosa), presentan una capa de gravas y gravillas a una profundidad entre 20 y 40 cm. En los horizontes subsuperficiales se presentan revestimientos de arcillas y canales de raíces rellenos con material de horizonte superior (crotowinas), desarrollo de estructura subangular y muestran manchas de colores rojizos y amarillentos.

El suelo de tipo Gleysol es de profundidad media, de drenaje deficiente, textura fina (arcillosa a arcillo arenosa), estructura subangular y angular en bloques. La mayor densidad de raíces se concentra en los primeros 50 cm. Muestra evidencias de procesos de óxido-reducción en forma de manchas a partir de los 10 cm de profundidad.

Tabla 4.4. Características químicas de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.

Perfil	Hori- zonte	Prof.	pH	pH	Cationes intercambiables (cmolc kg ⁻¹)							%	
			agua	KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H ⁺	CICE	BC/Al	C.org
Cactus	Ah	0-10	4.55	3.68	1.76	1.01	0.06	0.56	2.04	0.15	5.58	1.39	3.43
Valle ≈ 0.7	Ag	10-50	4.97	3.87	2.51	1.09	0.20	0.06	1.58	0.09	5.53	2.41	1.36
	AC	50-60	5.08	3.82	2.57	0.97	0.13	0.10	2.72	0.12	6.81	0.52	0.96
	Cr	60-91	5.13	3.66	0.32	0.81	0.16	0.09	4.01	0.15	5.53	0.88	0.40
Cactus ladera ≈ 0.7	Ah	0-18	4.85	3.95	2.57	Nd.	0.32	0.09	1.41	0.09	4.48	2.05	3.72
	AB	18-26	5.50	4.18	4.29	1.59	0.16	0.09	0.69	0.06	6.88	8.75	1.56
	Bt	26-50	5.07	3.93	3.88	1.28	0.13	0.09	2.27	0.07	7.72	2.33	0.91
	Bg	50->94	4.85	3.82	1.59	0.72	0.10	0.05	3.16	0.12	5.74	0.76	0.37
Cactus Loma ≈ 0.7	Ah	0-14	5.56	3.38	1.70	0.45	0.27	0.07	0.31	0.17	2.97	7.81	2.66
	AB	14/17- 22	4.81	4.05	1.89	0.44	0.21	0.04	0.16	0.07	2.81	15.88	1.45
		17/22- 47	4.71	3.39	2.03	0.55	0.01	0.04	0.18	0.14	2.99	14.36	0.81
	Cg	47>100	4.64	3.44	1.89	0.29	0.02	0.04	0.16	0.09	2.49	13.75	0.29
Trapiche ≈ 4 km	Ap	0-16	5.57	3.93	2.14	0.63	0.10	0.07	0.16	0.04	3.13	17.94	2.46
	Ah	16-31	5.50	3.87	2.48	0.33	0.00	0.04	0.20	0.06	3.10	14.05	1.02
	AB	31-20	5.18	3.69	1.58	0.40	0.00	0.04	0.29	0.06	2.37	6.83	0.96
	Bg	40-75	4.86	3.55	0.69	0.42	0.00	0.02	0.31	0.07	1.51	3.58	0.35
	Cg	75-100	4.72	3.50	0.75	0.32	0.00	0.02	0.30	0.11	1.49	3.57	0.36
Vergelito ≈ 8 km	Ah	0-33	5.45	4.53	0.64	0.22	0.05	0.02	0.18	0.04	1.14	5.06	1.26
	AB	33-57	5.49	3.99	0.63	0.06	0.04	0.07	0.20	0.06	1.05	3.65	0.97
		57/80- 100	5.20	3.66	0.54	0.05	0.17	0.07	0.24	0.10	1.16	3.17	0.36
	Btg	80-110	4.89	3.56	0.34	0.15	0.10	0.02	0.30	0.11	1.02	1.97	0.32
	Cg	>110	4.91	3.55	0.44	0.17	0.02	0.02	0.26	0.15	1.06	2.42	0.05
Cristo Rey ≈ 12 km	Ah	0 - 26	5.68	4.57	2.93	0.34	0.01	0.05	0.17	0.12	3.61	19.29	2.76
	AB	26-43	5.62	4.61	2.03	0.10	0.04	0.02	0.26	0.05	2.50	8.35	0.26
		43/60- 67	5.61	4.46	0.86	0.14	0.01	0.02	0.29	0.06	1.37	3.48	0.33
	Bt	60/67- 97	4.93	4.13	0.81	0.15	0.02	0.02	0.29	0.07	1.36	3.38	0.33
Btg	97-127	5.03	4.08	0.69	0.11	0.02	0.02	0.08	0.11	1.02	10.25	0.16	

BC: suma de Ca²⁺, Mg²⁺ y K⁺.

Nd. No determinó

Las propiedades químicas muestran que los suelos son ácidos y fuertemente ácidos (4.5 a 5.6 en agua y 3.4 a 4.6 en KCl) (Siebe *et al.*, 1996). Los perfiles más cercanos al CPG-Cactus son los más ácidos. En la catena los horizontes Ah de los perfiles del valle y ladera son más ácidos, mientras que en los perfiles de las crestas, los horizontes más ácidos son los supsuperficiales.

Todos los perfiles tienen capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) de baja a muy baja (1.02-7.72). Los perfiles del valle y ladera en la catena son los que poseen mayor CICE, especialmente los horizontes subsuperficiales. Los perfiles de

las crestas tienen menor CICE, particularmente el perfil de Vergelito. El catión dominante es el Ca^{2+} seguido del Al^{3+} . El contenido de carbono orgánico en los horizontes Ah es alto (1.26-3.72%). Estas tres propiedades son mayores en los perfiles de la localidad de Cactus.

Considerando los indicadores propuestos por McFee (1980) los suelos de la zona son sensibles a la acidificación. A partir del criterio establecido por Flakengren-Grerup *et al.* (1987) los suelos más sensibles son los perfiles del valle y la ladera de la localidad de Cactus.

La densidad aparente de los horizontes superficiales es menor que la de los subsuperficiales; en general varía entre 0.97 y 1.55 g cm^{-3} . Los perfiles de la catena tienen densidades aparentes menores en el subsuelo que los de las crestas (Tabla 4.5).

El porcentaje de arcilla es variable (6.77-57%), los perfiles de Cactus son más arcillosos; en la posición del valle hay menos arcilla que en la cresta y en la ladera. La concentración de arcilla se incrementa hacia los horizontes superficiales, excepto en el perfil de Cactus ladera, donde la mayor cantidad de arcilla se concentra en el horizonte superficial, así como también la fracción de arena gruesa (probablemente se encuentra estratificado). De los perfiles de las crestas, el suelo menos arcilloso es el de Vergelito (Figura 4.7a).

La mayor acumulación de arcilla en los perfiles de Cactus, posiblemente se deba al tipo de sedimentos depositados en la localidad. El perfil de Cactus ladera aparenta una estratificación, atribuido a su posición inestable en el paisaje.

Los perfiles de las crestas poseen mayor concentración de arena, particularmente Vergelito y Cristo Rey. Estos perfiles tienen mayor porcentaje de arenas medias, mientras que la fracción arena fina domina en los perfiles de Cactus, principalmente en el valle. El limo medio es la fracción que se encuentra enriquecida en los perfiles de Cactus. La distribución a lo largo del perfil es variable. En el valle y la loma se concentran más limos medios, mientras que en los perfiles de la cresta se determinan más limos gruesos.

La concentración de óxidos de Fe y Al extraídos con ditionito de sodio, representa los óxidos cristalino de Fe y Al de origen pedogénético. El Fe_d varía entre 5.9 y 20.1 mg g^{-1} , la mayor concentración se presenta en los perfiles de Cactus, particularmente el perfil de la ladera. En las crestas la distribución de Fe_d es constante a lo largo del perfil. El Al_d varía entre 1.02 y 5.02 mg g^{-1} , los perfiles de Cactus ladera y Cristo Rey tienen mayor concentración de Al_d en la superficie y disminuye hacia la base, en Cactus valle la mayor concentración está en la base, en los otros perfiles la concentración es constante a lo largo del perfil (Figuras 4.7b y 4.7c).

Tabla 4.5. Características físicas de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.

Perfil	Hori- zonte	Profundidad cm	Densidad		Distribución de tamaño de partículas (%)									Área su- perficial m ² g ⁻¹	
			aparente†	g cm ⁻³	Textura (%)			Arena			Limo				Arcilla
					arena	Limo	arcilla	gruesa	media	fina	grueso	medio	fino		
Cactus	Ah	0-10	0,97	37,2	31,4	31,2	2,5	15,6	19,1	0,6	25,0	5,7	31,2	11,22	
Valle ≈ 0.7	Ag	10-50	1,2	32,3	30,5	37,0	2,4	6,3	23,6	14,6	12,5	3,4	37,0		
	AC	50-60	1,2	25,4	33,1	41,3	2,1	5,5	17,8	15,1	8,1	9,8	41,3		
	Cr	60-91	1,27	31,2	31,6	37,1	2,8	8,4	19,9	14,9	6,6	10,1	37,1	31,77	
Cactus	Ah	0-18	1,14	28,4	37,9	33,5	7,1	4,6	16,7	15,6	7,3	15,0	33,5	20,64	
ladera ≈ 0.7	AB	18-26	1,2	19,8	32,0	48,1	4,7	2,9	12,0	11,3	11,0	9,7	48,1		
	Bt	26-50	1,3	18,8	27,8	53,2	0,9	0,8	17,1	7,4	12,9	7,4	53,2	38,68	
	Bg	50-94	1,36	16,7	30,9	52,3	0,2	0,4	16,1	12,3	9,9	8,6	52,3		
Cactus	Ah	0-14	1,30	27,0	28,1	44,8	6,1	3,9	16,9	15,3	8,1	4,6	44,8	16,71	
Loma ≈ 0.7	AB	14-17/22	1,25												
	Btg	17/22-47	1,45	12,8	31,8	55,3	0,2	0,5	12,0	15,2	8,4	8,2	55,3	22,97	
	Ctg	47->100	1,40	26,9	34,8	38,2	0,01	20,1	6,7	13,9	12,6	8,2	38,2		
Trapiche ≈ 4 km	Ah	16-31	1,20	57,5	14,5	27,9	11,5	27,8	18,0	6,3	4,2	3,9	27,9	17,28	
	AB	31-40	1,30	46,5	19,0	34,4	12,5	26,0	7,9	4,7	11,1	3,2	34,4		
	Bg	40-75	1,30	43,9	15,2	40,8	7,5	22,9	13,4	5,5	5,0	4,6	40,8	21,19	
	Cg	75-100	1,35	48,5	18,6	32,8	17,4	24,4	6,6	4,7	6,6	7,3	32,8		
Vergelito ≈ 8 km	Ah	0-33	1,30	78,6	12,8	8,5	17,1	36,7	24,8	7,0	4,2	1,6	8,5	5,68	
	AB	33-57	1,30	81,0	12,1	6,7	20,7	38,0	22,2	6,9	4,2	0,9	6,7		
	BA	57-80/100	1,30	65,0	9,7	25,2	19,4	30,3	15,2	5,2	3,5	0,9	25,2		
	Btg	80-110	1,50	83,0	6,0	10,9	22,3	46,5	14,1	3,5	1,5	1,0	10,9	20,73	
	Cg	> 110	1,55	72,3	6,1	21,5	15,4	44,5	12,3	2,6	2,3	1,2	21,5		
Cristo Rey ≈ 12 km	Ah	0-26	1,20	64,7	14,0	21,2	21,3	29,5	13,8	6,4	5,0	2,5	21,2	9,75	
	AB	26-43	1,30	65,8	13,8	20,3	23,1	30,6	12,0	4,8	0,0	10,9	20,3		
	BA	43-60/67	1,45	54,6	16,8	28,5	19,0	25,0	10,5	6,6	5,5	4,7	28,5		
	Bt	60/67-97	1,45	44,4	24,7	30,6	14,4	22,7	7,4	5,7	8,2	10,8	30,6	17,68	
	Btg	97-127	1,50	48,6	20,6	30,7	16,1	26,3	6,1	4,4	7,9	8,2	30,7		

La fracción de Fe y Al amorfa extraída con oxalato de amonio es representada en las Figuras 4.7d y 4.7e. El Fe_o varía entre 0.69 y 8.08 mg g⁻¹, y se encuentra mayor concentración en los perfiles de Cactus, destacándose el perfil de valle, mientras que el perfil de Vergelito es el de menor concentración. En todos los perfiles la concentración de Fe_o disminuye con la profundidad. El Al_o varía entre 0.22 y 3.74 mg g⁻¹, a diferencia del Fe_o, la mayor concentración de Al_o se encuentra en los perfiles de las crestas, en particular el perfil de Cactus loma. Hay una correlación positiva entre los óxidos de Fe y Al amorfos y cristalinos y el porcentaje de arcilla (Fe_d: r: 0.683 y Al_o: r: 0.607). La correlación positiva de la concentración de arcilla con Fe_d puede establecer que son suelos más desarrollados o provienen de materiales enriquecidos en Fe.

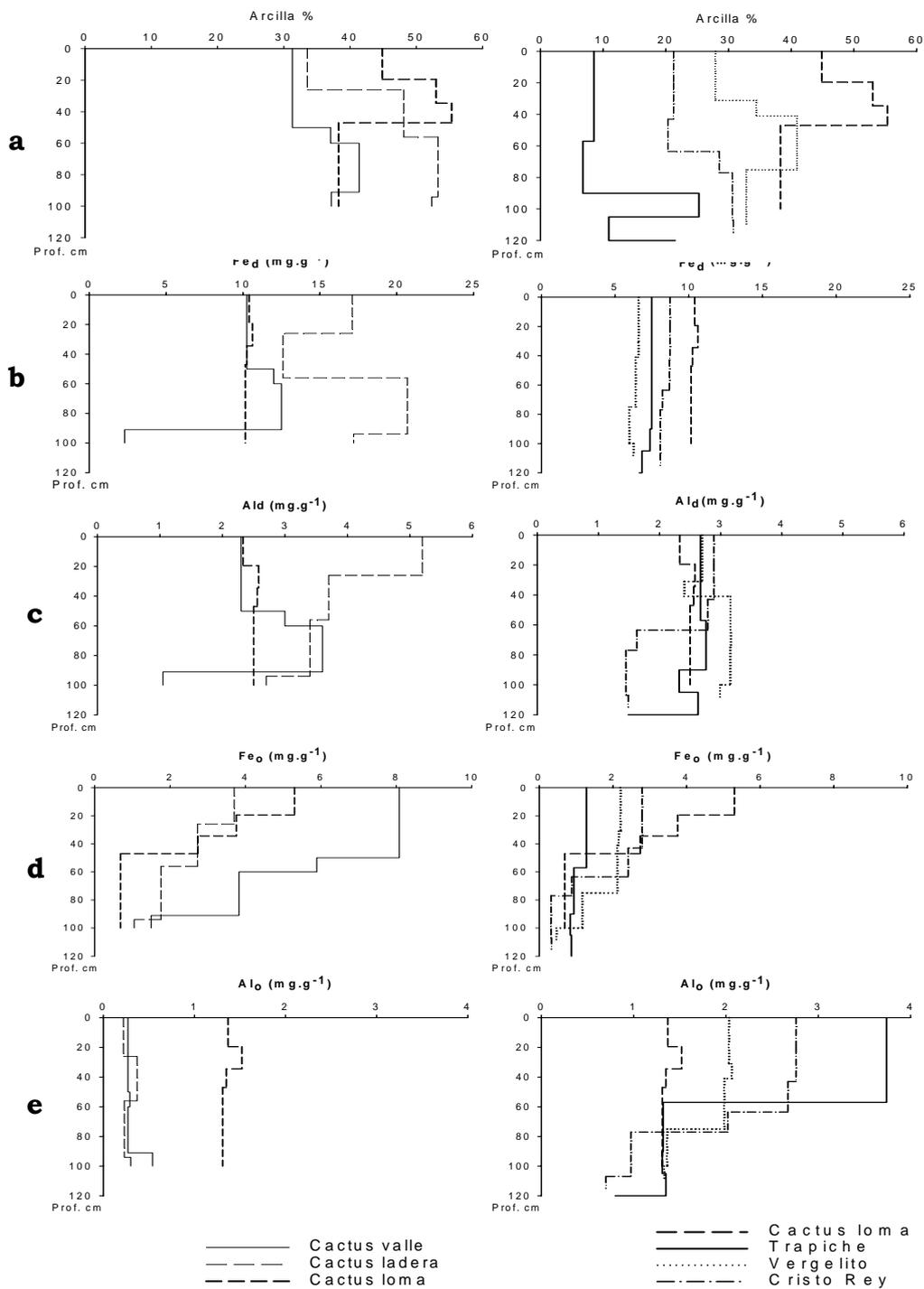


Figura 4.7. Contenido de arcilla (%)(a), Fe_o (b), Al_o (c), Fe_d (d), Al_d (e) en los perfiles de suelo localizado en la catena y a lo largo del transecto lineal a partir del CPG-Cactus.

La Tabla 4.6, presenta el porcentaje de óxidos totales en los suelos y el índice de intemperismo calculado a partir de la relación $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$. Los porcentajes de óxidos de Ti, Al y Fe son mayores en los perfiles de la localidad de Cactus, especialmente en la ladera y la loma, mientras que el porcentaje de Si es menor en estos perfiles. Los óxidos de Mg, K, Ca y Na son más abundantes en los perfiles de Cactus. En especial los óxidos de Mg y Ca son más abundantes en los horizontes Ah de todos los perfiles. Los índices de intemperismo calculados son mayores en los perfiles de las crestas, especialmente en el perfil de Vergelito.

Tabla 4.6. Contenidos de óxidos totales en los de seis perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.

Localidad	Hori- zonte	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC	total	Si/R ₂ O ₃ *
		%												
Cactus valle (≈ 0.7 km)	Ah	66.17	0.816	12.62	4.02	0.065	0.531	0.811	0.184	0.971	0.1	13.65	99.94	3.79
	Ag	66.55	0.912	15.77	5.17	0.028	0.534	0.426	0.011	0.942	0.055	10.02	100.42	3.05
	Ac	66.78	0.889	16.26	5.57	0.003	0.428	0.091	nd	1.025	0.043	9.05	100.14	2.94
	Cr	70.77	0.824	17.13	1.99	0.008	0.454	0.035	nd	1.516	0.026	7.37	100.12	3.55
Cactus ladera (≈ 0.7 km)	Ah	57.73	0.871	17.59	7.65	0.021	0.47	0.427	nd	0.556	0.097	14.87	100.28	2.21
	AB	55.34	1.000	21.2	8.66	0.018	0.488	0.306	nd	0.59	0.063	12.91	100.58	1.79
	Bt	52.9	1.079	24.03	8.64	0.004	0.534	0.176	nd	0.83	0.0444	12.08	100.32	1.57
	Bg	60.13	1.074	21.68	6.55	0.004	0.468	0.086	nd	0.827	0.029	9.77	100.62	2.05
Cactus loma (≈ 0.7 km)	Ah	60.72	1.043	17.49	6.52	0.03	0.495	0.584	0.056	0.513	0.061	12.17	99.68	2.42
	AB	61.99	0.906	15.86	10.32	0.012	0.409	0.39	nd	0.402	0.056	9.99	100.33	2.29
	Btg	54.14	1.242	23.69	8.76	0.011	0.459	0.119	nd	0.692	0.04	11.57	100.72	1.61
	Cg	52.37	1.195	25.19	8.84	0.002	0.467	0.046	nd	0.832	0.037	11.19	100.17	1.49
Trapiche (≈ 4 km)	Ap	74.31	0.584	11.85	3.01	0.022	0.378	0.613	0.002	0.23	0.049	9.06	100.11	4.81
	Ah	75.52	0.589	12.48	3.42	0.008	0.249	0.34	nd	0.173	0.03	7.53	100.34	4.58
	AB	70.41	0.642	16.71	3.77	0.006	0.22	0.101	nd	0.187	0.02	8.46	100.53	3.33
	Bg	63.11	0.686	21.76	4.32	nd	0.22	0.042	nd	0.306	0.02	9.41	99.87	2.36
	Cg	71.56	0.416	17.67	3.03	nd	0.16	0.03	nd	0.301	0.011	7.31	100.49	3.39
Vergelito (≈ 8 km)	Ah	87.95	0.499	4.41	1.47	0.023	0.202	0.354	nd	0.126	0.039	5.43	100.45	13.79
	AB	90.26	0.511	4.86	1.45	0.016	0.137	0.105	nd	0.069	0.014	3.09	100.51	13.23
	BA	83.17	0.543	9.01	2.39	nd	0.145	0.036	nd	0.1	0.018	4.65	100.06	6.96
	Btg	78.68	0.647	11.34	3.66	nd	0.152	0.034	nd	0.154	0.023	5.53	100.22	5.03
	Cg	86.05	0.598	8.2	1.83	0.014	0.154	0.028	nd	0.145	0.015	3.4	100.43	8.10
Cristo Rey (≈ 12 km)	Ah	81.84	0.319	8.85	1.83	0.007	0.198	0.426	nd	0.192	0.039	6.73	100.43	7.44
	AB	81.83	0.327	10.28	1.83	0.015	0.137	0.162	nd	0.113	0.021	5.74	100.45	6.58
	BA	78.62	0.335	12.81	2.11	0.008	0.104	0.063	nd	0.146	0.01	6.01	100.22	5.15
	Bt	73.58	0.348	16.64	2.53	nd	0.129	0.033	nd	0.249	0.014	7.26	100.78	3.77
	Btg	75.08	0.282	16.07	1.87	nd	0.128	0.027	nd	0.279	0.001	6.6	100.34	4.12

* $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$

nd: no detectado

La Tabla 4.7 presenta el tipo de arcillas y minerales identificados en la fracción < 2 μm de los suelos. La caolinita fue la arcilla dominante en los horizontes analizados. En los horizontes en donde se analizó el suelo total se identificaron además óxidos de Fe y Al cristalinos.

Tabla 4.7. Tipo de arcillas y minerales de cuatro perfiles de suelo ubicados en inmediaciones de CPG-Cactus.

Perfil	Tipo de arcilla y minerales identificados
Cactus loma Ah	Caolinita, interestratificados y esmectita
Cactus loma Bt _(suelo total)	Caolinita, interestratificados y esmectita?, ferrihidrita, gibbsita, goethita y hematita?
Trapiche Ah	Caolinita, interestratificados y esmectita
Vergelito Ah	Interestratificados y caolinita
Vergelito Bt _(suelo total)	Caolinita, ferrihidrita, gibbsita? y cuarzo
Cristo Rey Ah	Caolinita, interestratificados, esmectita y gibbsita?
Cristo Rey Bt _(suelo total)	Caolinita, illita?, ferrihidrita, gibbsita, hematita y cuarzo

?: no se confirma la presencia del mineral.

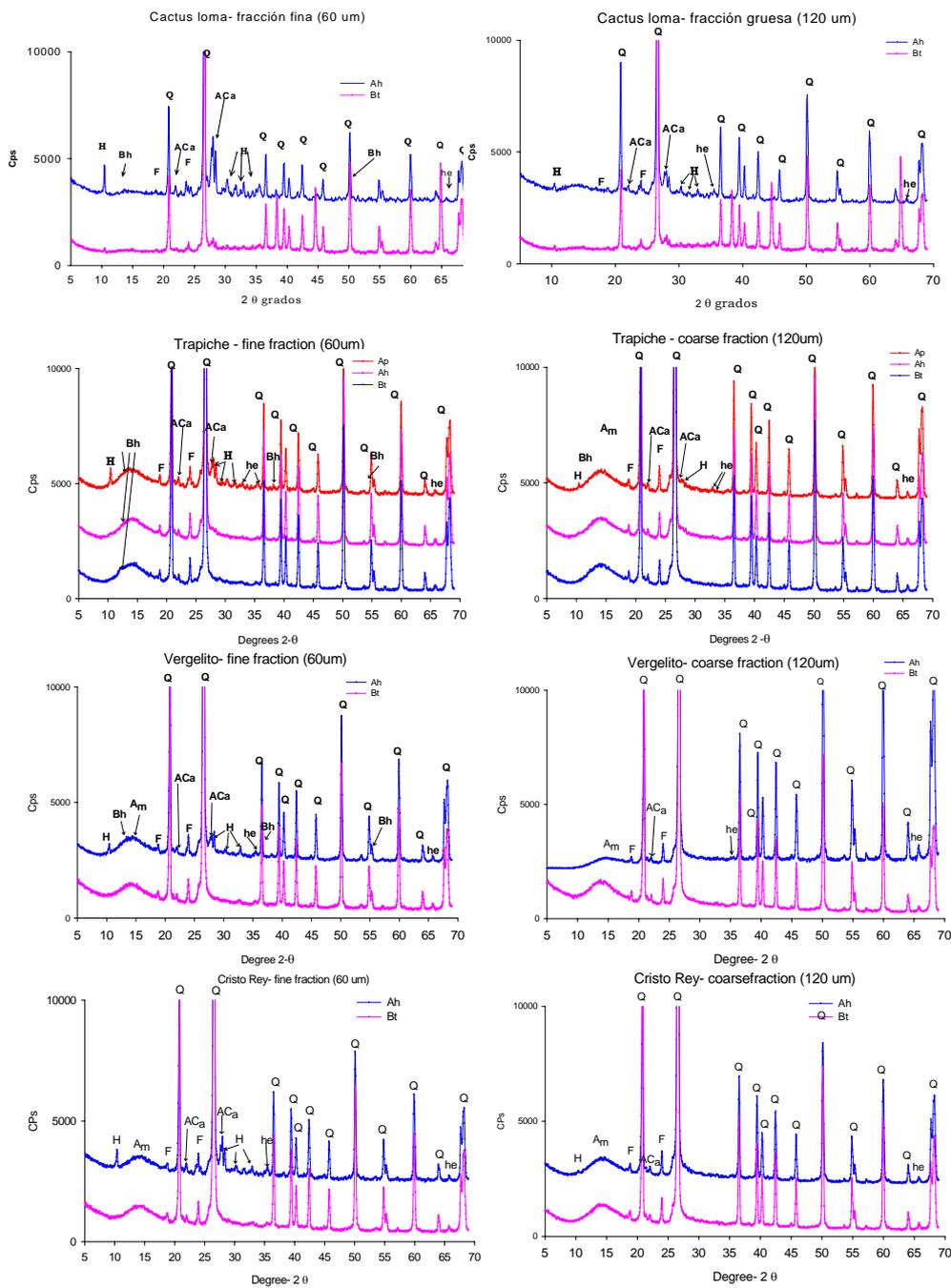
La Figura 4.8 presenta los diagramas de rayos X de las fracciones arena fina (60 μm) y gruesa (120 μm) en los horizontes Ah y Bt de los perfiles ubicados en las crestas. En todos los difractogramas se identificaron principalmente cuarzo (Q), hornblenda (H), feldespatos cálcicos (A_{cal}), bohemita (B_{h}), amorfos (A_{m}), hematita (he) y feldespatos (F). En la fracción de arena fina se observa que en los horizontes Ah los picos de H y A_{cal} son más grandes. En Trapiche, Vergelito y Cristo Rey se observa en ambas fracciones de arena la presencia de amorfos, mientras que el perfil de Cactus cresta no presenta amorfos. En todos los casos en los horizontes Bt no se identifica o son muy pequeños los picos de hornblenda.

El análisis mineralógico de los horizontes superficiales presenta hornblenda y feldespatos cálcicos. En algunos casos se observan picos más grandes de hornblenda, indicando mayor cantidad de ésta en el suelo.

4.3.4. Química de la solución del suelo

Las Figuras 4.9 al 4.11 muestran el comportamiento del pH, CE, Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} determinados en las muestras de la solución de suelo obtenida a través de los lisímetros. Las flechas representan los días en donde se presentó lluvia, las cuales empiezan a aumentar a partir del primer muestreo.

La Figura 4.9 presenta el cambio del pH de la solución del suelo durante los 32 días de muestreo. Se observa que el pH varía entre 8 y 5.5. La solución del suelo de los horizontes superficiales tiene pH mayor que los subsuperficiales y éste tiende a disminuir a partir de la segunda lluvia. Este comportamiento es más claro en los perfiles de Cactus, particularmente en aquellos de la loma y la ladera.



Cuarzo (Q), hornblenda (H), Ca-feldespatos (ACa), bohemitita (Bh), amorfos (Am), hematita (he), F(feldespatos).

Figura 4.8. Difracción de rayos X de la fracción arena fina (60 μm) y gruesa (120 μm) de los horizontes Ah y Bt de los perfiles del transecto lineal a partir del CPG-Cactus. Cps: señal (pico).

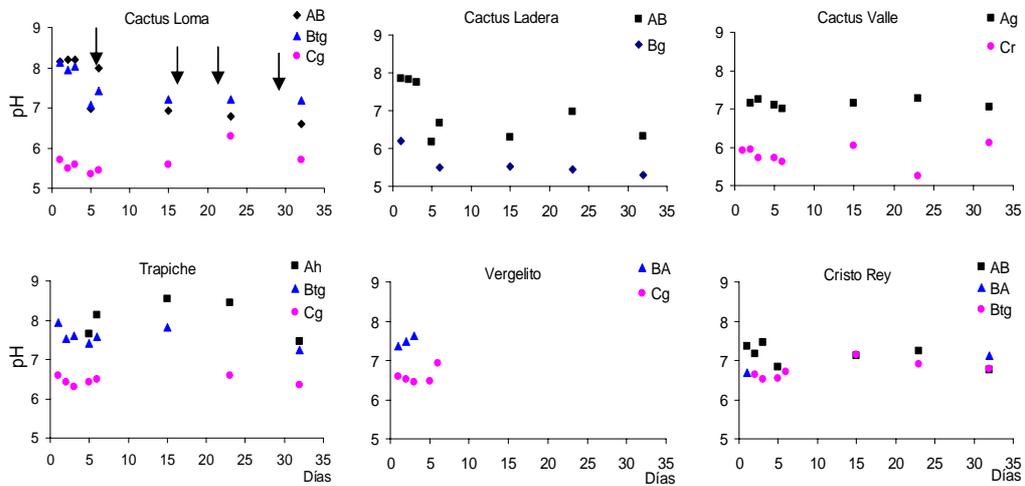


Figura 4.9. Comportamiento del pH en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias.

La Figura 4.10 muestra el cambio de la CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) en la solución del suelo, que varía entre 150 y 670 $\mu\text{S cm}^{-1}$. La CE es mayor en los horizontes superficiales y disminuye con la primera lluvia. Antes de la primera lluvia la CE es alta, y a partir de la segunda lluvia la CE tiende a incrementarse nuevamente en los horizontes superficiales de Cactus valle y Cactus loma.

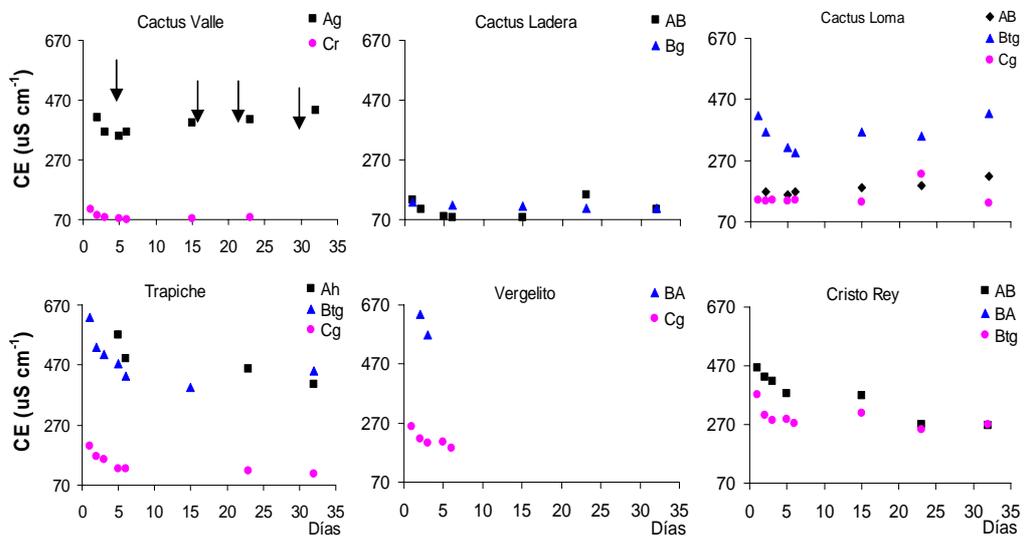


Figura 4.10. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica (CE) en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.

La Figura 4.11 representa la variación en la concentración de Ca^{2+} en la solución del suelo. La concentración cambia entre 7 y 35 mM L^{-1} . Ésta es mayor en los horizontes superficiales, excepto en el perfil de Cactus ladera y Cristo Rey. A lo largo del muestreo se observa un incremento en la concentración del Ca^{2+} en la solución, particularmente en los perfiles de la loma y el valle. La concentración de Ca^{2+} en el horizonte intermedio de los perfiles de Cactus loma y Trapiche (ambos localizados en crestas) es mayor que en los horizontes superficiales. Al igual que el pH y la CE los cambios claros se observan a partir de la segunda lluvia.

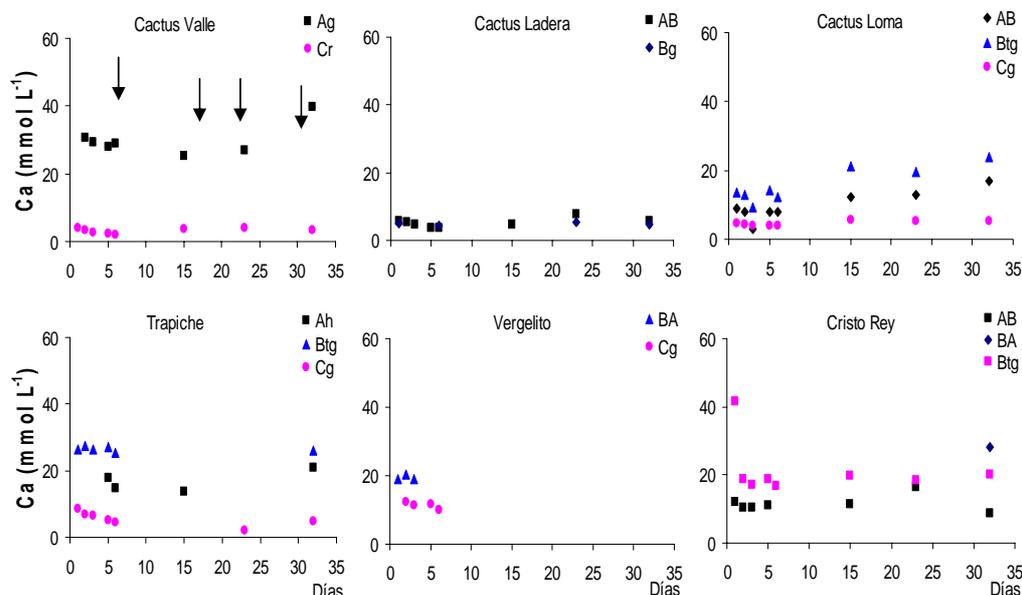


Figura 4.11. Comportamiento del Ca^{2+} en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.

La concentración de Mg^{2+} en la solución varió entre 4 y 50 mM L^{-1} (Figura 4.12). La mayor concentración se encontró en los horizontes superficiales. Los perfiles de las crestas son los que más Mg^{2+} tienen. En todos los perfiles la concentración disminuyó en los primeros 8 días y posteriormente aumenta.

La concentración de sulfatos en la solución del suelo varió entre 3 y 12 mM L^{-1} (Figura 4.13). Las mayores concentraciones se encontraron en los perfiles de Cactus, especialmente el que está ubicado en la loma. En los horizontes supsuperficiales se encontró una mayor concentración de sulfato que en los horizontes superficiales de la cresta y la ladera. En el valle este comportamiento se invierte.

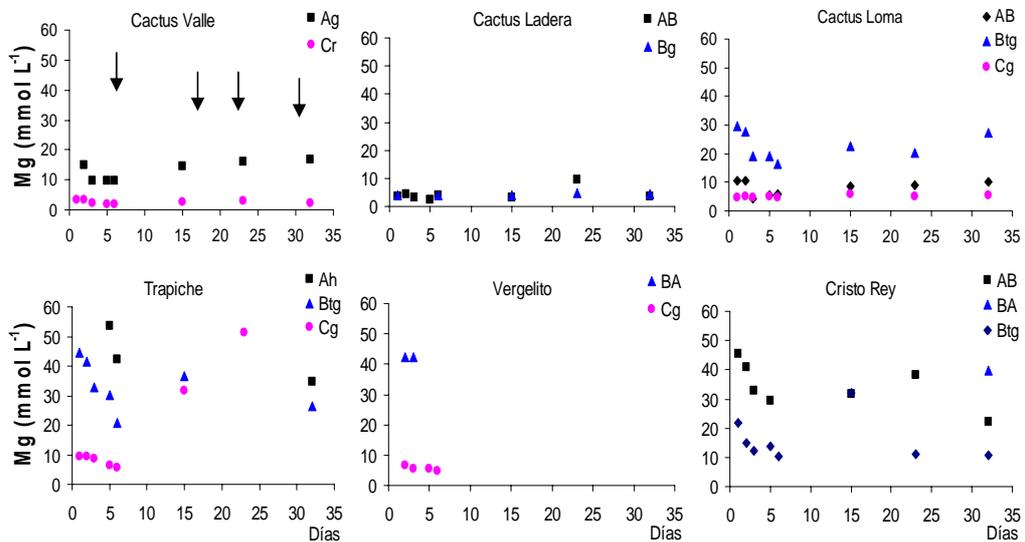


Figura 4.12. Comportamiento del Mg²⁺ en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.

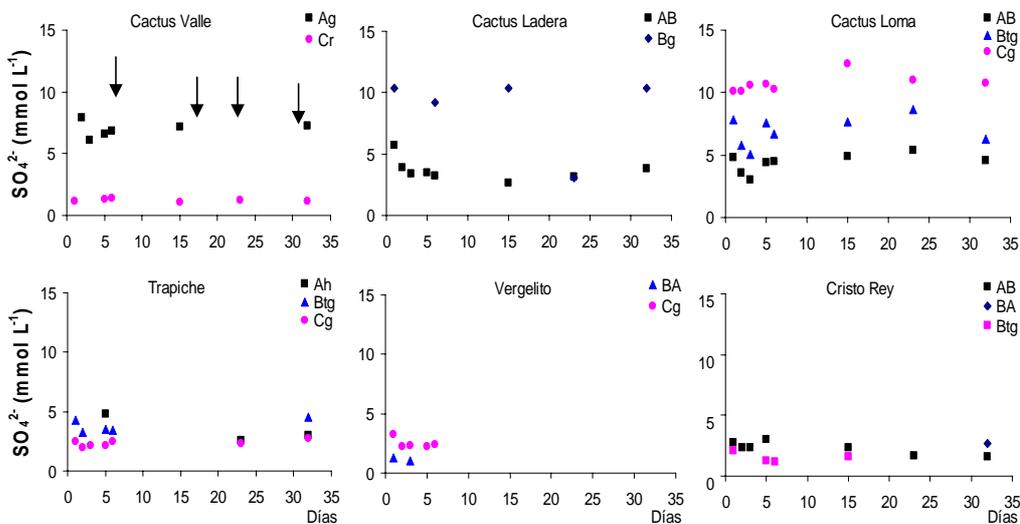


Figura 4.13. Comportamiento del SO₄²⁻ en la solución del suelo extraída de lisímetros de campo, durante 35 días al principio de la época de lluvias en los seis perfiles.

4.4. Discusión

The Nordic Council of Ministers (1988) (Tabla 4.8) estableció criterios de carga máxima de azufre sobre suelos forestales en sus primeros 50 cm. La carga crítica

de azufre depende de la velocidad de intemperismo más la remoción de cationes por la biomasa de los cultivos que se desarrollan en los suelos. La Tabla 4.8 muestra las cargas máximas de azufre que tolera un suelo antes de acidificarse, las cuales dependen de los minerales que controlan su intemperismo. La condición más sensible está referida a cargas de azufre $<0.3 \text{ gS m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ para suelos con cuarzo y feldespatos potásicos, como minerales que controlan el amortiguamiento por intemperismo. En esta escala de clasificación no se consideran los suelos muy intemperizados, por lo que no se puede establecer comparación directa con los perfiles del área de estudio. Ya que los Acrisoles tienen pocos minerales intemperizables, se podría inferir que $<0.3 \text{ gS m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ son valores críticos para este caso.

Tabla 4.8. Carga crítica de azufre para suelos forestales 0-50 cm.

Clase	Minerales que controlan el intemperismo	Material parental	Acidez total $\text{mM m}^{-2} \text{ a}^{-1}$	Cantidad equivalente de azufre $\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
1	Cuarzo y feldespato potásico	Cuarcita y granito	<20	<0.3
2	Muscovita, plagioclasaybiotita (5%)	Granito y gneiss	20-50	0.3-0.8
3	Biotita y anfíbole $\leq(5\%)$	Granodiorita, gabro, esquisto	50-100	0.8-1.6
4	Piroxeno, epidote y olivino $< (5\%)$	Gabro y basalto	100-200	1.6-3.2
5	Carbonatos	Caliza y marlstone	>200	>3.2

Fuente: adaptado de The Nordic Council of Ministers (1988).

La concentración de azufre en los perfiles cercanos al CPG se presenta como una evidencia de la depositación ácida sobre los suelos del área. La distribución en función de la distancia muestra la influencia local que tienen las emisiones en el área, la cual disminuye a medida que se aleja del área de influencia. A 4 km de distancia ya es la mitad de lo depositado en las inmediaciones y a 8 km se obtienen niveles de fondo.

La distribución de azufre en la catena muestra que la mayor cantidad de azufre depositado en la loma probablemente se distribuye por escorrentía superficial y subsuperficial hacia el valle. En general la mayor concentración se acumula en la superficie. El perfil de Vergelito tiene un comportamiento inverso, esto puede deberse a que es muy arenoso y pobre en materia orgánica (Tablas 4.4 y 4.5), por lo que la mayor cantidad de azufre depositado se transloca hacia los horizontes subsuperficiales. Además en esta localidad parece depositarse menos cantidad de SO_2 , según el modelo de depósitos reportado por Palacio *et al.* (1997).

Se conoce que los sulfatos pueden coprecipitar con iones metálicos en el suelo, tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} (Searle, 1988; Gobran and Nilson, 1988). En forma de sales de CaSO_4 , los sulfatos pueden transportarse en solución y ser lixiviados del suelo, lo cual implica movilidad y pérdida de cationes básicos en el suelo. Por lo tanto, a mayor concentración de sulfatos solubles, mayor pérdida de nutrientes, como por ejemplo Ca^{2+} .

Seguramente, en los horizontes Ah una gran parte del azufre está en forma orgánica, ya que el porcentaje de azufre soluble más el adsorbido es bajo (<11 %). En los horizontes Bt el porcentaje de azufre adsorbido es mayor que el azufre soluble y varía entre 1.5 y 66.6%.

Tanto el azufre soluble como el adsorbido tienen una correlación positiva con el porcentaje de arcilla ($r=0.86$). La adsorción de sulfatos depende de factores como el tipo y contenido de arcilla (Aylmore *et al.*, 1967; Parfitt, 1978), pH y la cantidad de sulfatos depositados. Los perfiles de Cactus, en particular el horizonte Ah de Cactura ladera, contienen más sulfatos adsorbidos ya que contienen más arcilla y reciben más SO_2 .

El horizonte Cr del valle es el que tiene mayor concentración de sulfatos adsorbidos y sulfatos solubles, lo cual indica que es el sitio de mayor acumulación. El perfil de la loma contiene concentraciones de sulfato adsorbido constantes a lo largo del perfil, ya que éste es el que más recibe SO_2 vía aérea.

El pH del suelo, también lleva a que la concentración de sulfatos adsorbidos sea mayor en los perfiles de Cactus, dado que mineralógicamente están compuestos de caolinita y óxidos de Fe y Al, cuya carga superficial positiva aumenta si el pH de la solución disminuye (Aylmore *et al.*, 1967; Parfitt, 1978).

En general en los horizontes Ah se obtiene menor proporción de azufre adsorbido que en los Bt. Para el perfil del valle ubicado en la catena esta proporción es mayor, ya que es el perfil que recibe aportes desde la parte alta. Los perfiles del transecto tienen mayor proporción de azufre adsorbido, a pesar de que son los perfiles que contienen menos arcilla y reciben menos depósitos de SO_2 , asimismo su pH es menor.

Las características de los perfiles de la catena son diferentes que los del transecto ya que son más ácidos, tienen mayor CICE, contienen mayor porcentaje de arcillas y Fe_d , Al_d y Fe_o (Tablas 4.4 y 4.5). El análisis mineralógico muestra que los perfiles fueron influenciados por las cenizas del Volcán el Chichonal.

La disminución de la acidez en los suelos de la catena, en particular la ladera y el valle, puede explicarse por la mayor cantidad de ácidos que se depositan en la localidad. Este argumento se apoya en el aumento de las concentraciones de Al^{3+} determinado en los cationes intercambiables así como también en la disminución de la relación BC/Al. Por lo cual se presenta como una evidencia de la acidificación de la localidad.

En contraste, los suelos ubicados en las crestas tienen pH mayor en los horizontes superficiales, probablemente por el “rejuvenecimiento” generado por las cenizas del volcán Chichonal, que conllevaron a un aumento en las bases y de esta manera amortiguan en el pH.

La distribución de partículas establece también que los perfiles de Cactus son los más arcillosos, razón por la cual presentan mayor CICE y superficie específica. Asociada a estas propiedades se le puede establecer que son perfiles con mayor capacidad de amortiguamiento. El análisis de distribución de partículas también muestra que la proporción de arenas y limos es variable entre los perfiles, seguramente los sedimentos que dieron origen a estos los suelos son igualmente variables.

Otra de las características que diferencia a los suelos de la catena es el enriquecimiento en la fracciones de Fe_o . La oxidación y deshidratación de hornblenda puede llevar a la acumulación de Fe amorfo en los suelos (Cocheme and Demaint, 1983). De ahí que este puede ser un argumento que explica la mayor concentración de Fe_o en los horizontes superficiales, ya que son éstos los que presentan mayor cantidad de la cenizas del Chichonal. En particular se determinó mayor contenido de Fe amorfo, debido a que las cenizas y el material piroclástico que arrojó el volcán fueron trasladados por las lluvias a las partes bajas o a los valles pocos días después de la erupción (comunicación con las personas de la localidad). Además la posición de este perfil en el relieve le permite recibir continuamente el material proveniente de la erosión superficial. Además el nivel freático (a menos de 1 m), al menos 6 de los 12 meses al año, favorece la acumulación de minerales poco cristalizados.

Las características mineralógicas no permiten establecer diferencias entre los perfiles de la catena y el transecto. El análisis de rayos X en la fracción arcilla muestra que la arcilla dominante en todos los perfiles es la caolinita (Tabla 4.7). Asimismo los seis perfiles contienen óxidos de Fe y Al cristalino, a los cuales se le atribuye la carga variable a los suelos.

Los difractogramas de los horizontes superficiales muestran que los minerales identificados corresponden en parte a lo reportado para las cenizas depositadas del volcán Chichonal; pórfidos, tranquiandesitas, relativamente ricas en SO_3 y K_2O , fenocristales de plagioclasa, hornblenda verde ($Mg/Fe = 51$), augita, anhidrita, titanomagnetita, apatita, esfero, pirrohotita y biotita ($Mg/Fe = 59.1$) (Luhr *et al.*, 1984; Cocheme and Demaint, 1983).

En el perfil de Cactus loma, el tamaño de los picos de hornblenda y feldespatos cálcicos es más grande, y el pico que representa los minerales amorfos no está presente. En este sitio se depositó mayor cantidad de materiales volcánicos, según Carey *et al.* (1986) sin embargo, podemos asumir que por los depósitos ácidos del área, éstos se han intemperizado más rápidamente que en las otras localidades.

Las primeras emisiones del Chichonal fueron dirigidas en dirección noroeste (Carey, *et al.*, 1986), por lo tanto los perfiles ubicados en la localidad de Cactus tuvieron más probabilidad de recibir estos depósitos. La composición porcentual de óxidos

de Ca en los perfiles de Cactus muestra que éstos tuvieron mayor aporte de cenizas, a su vez la composición de óxidos de TiO_2 establece que estos horizontes se formaron de sedimentos menos intemperizados.

Los índices de intemperismo calculados (Tabla 4.6) establecen que los suelos de las crestas a lo largo del transecto están menos intemperizados que los de la localidad de Cactus. Lo anterior deja en claro que los perfiles se originaron a partir de diferentes sedimentos, lo que lleva a su vez a diferencias en los niveles de intemperismo de los suelos.

Las concentraciones de CaO y MgO son mayores en la superficie de todos los perfiles, lo que marca otra evidencia del enriquecimiento de bases en los horizontes Ah. El “rejuvenecimiento” se expresa en índices de intemperismo menores en los horizontes superiores con respecto al perfil total.

Las emisiones de SO_2 en la localidad aumentan la acidez del suelo, probablemente bajo estas condiciones la hornblenda y los feldespatos cálcicos estén liberando cationes como Ca y Mg. Sverdrup (1994) y Kwong (1993a, 1993b) consideran que a pH 5 los feldespatos cálcicos son de rápido intemperismo y la hornblenda de intemperismo intermedio. Ésto puede explicar el aumento en la concentración de óxidos de Ca y Mg en los perfiles de Cactus, adicionalmente que el aumento en la saturación de bases de Ca^{2+} y Mg^{2+} y CICE en los perfiles de este sitio.

La cantidad de datos obtenidos en los lisímetros no permite establecer un balance claro entre la entrada y salida del sistema. No obstante, a través de la información presentada se pueden inferir algunos comportamientos del mismo. En corto tiempo el pH de la solución muestra una tendencia a la disminución debido a la entrada de protones. Ésto es más claro en el perfil de la cresta en la localidad de Cactus, el cual es el que recibe mayor cantidad de SO_2 disuelto en la lluvia y depositado como H_2SO_4 , como se presentó en la Tabla IV-8. Lo anterior muestra que los suelos tienen baja capacidad de amortiguamiento ácido. La CE tiende a aumentar, debido a la disolución de sales por la presencia de agua en el sistema, y se observa claramente en el perfil de Cactus valle.

Otro comportamiento de acidificación se muestra en la variación en la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} de la solución del suelo. A medida que disminuye el pH, éstos entran en solución, principalmente el Ca^{2+} . En la escala de tiempo observada, se podría decir que parte de estos iones provienen del intercambio catiónico con las arcillas. Sin embargo, el perfil del valle es el que mayor Ca^{2+} presenta en la solución, y es el que tiene menor saturación de Ca^{2+} en los sitios de intercambio iónico (Tabla 4.4). Una de las explicaciones puede ser el aporte por flujo superficial y movimiento lateral del agua en el suelo. En el perfil de Cactus de la cresta la mayor concentración se ubica en el horizonte Btg, éste tiene mayor contenido de arcilla, por lo tanto mayor capacidad de intercambio catiónico. Asimismo este horizonte

recibe aporte vertical desde la superficie. Esta explicación aplica también a los otros perfiles en posición de cresta.

Las concentraciones de Mg^{2+} en la solución también pueden explicarse por intercambio catiónico. Sin embargo, en los perfiles de las crestas el comportamiento es diferente, ya que las mayores concentraciones se encuentran en los horizontes superficiales. Probablemente, el Mg^{2+} no se moviliza desde la superficie tan rápido como el Ca^{2+} .

Finalmente, el comportamiento de SO_4^{2-} en la solución del suelo, es otro elemento claro. Se observa que la mayor concentración de éste es identificada en el perfil de Cactus loma, debido a que es el que mayor cantidad de SO_2 recibe. En la catena el perfil de la cresta tiene menor concentración de SO_4^{2-} en el horizonte superficial, en donde se infiere movimiento vertical de SO_4^{2-} , mientras que en el valle, se acumula en la superficie. Este corrobora las afirmaciones anteriores sobre el movimiento lateral de SO_4^{2-} en el suelo.

4.5. Conclusiones

El Complejo Procesador de Gas-Cactus tiene aproximadamente 40 años de emitir SO_2 en niveles superiores a la norma mexicana y muestra evidencias de afectación en los suelos. El efecto de la acidificación se observa en los primeros tres perfiles localizados en inmediaciones del CPG, de manera local.

Los seis perfiles se han desarrollado sobre sedimentos con textura variada, los cuales definen diferencias tales como: Los perfiles de la catena son más arcillosos, con mayor superficie específica y CICE, y por lo tanto más capacidad de amortiguamiento. En contraste el perfil de Vergelito es más arenoso y asociado a ésta característica posee menor capacidad de amortiguamiento.

Si bien los suelos de la localidad de Cactus tienen mayor capacidad de amortiguamiento, en ellos se presentan los pHs más bajos y la mayor concentración de Al^{3+} en solución. Estas condiciones se interpretan como evidencias de acidificación por efecto de la depositación ácida.

Se presentan evidencias de enriquecimiento de bases, denominada como "rejuvenecimiento" de los suelos, dado por aporte de cenizas provenientes del volcán Chichonal. Ésto se fundamenta con el aumento del porcentaje de óxidos de Ca y Mg en los horizontes superficiales y la presencia de minerales primarios como hornblenda y feldespatos cálcicos en éstos horizontes. Éstas son más claras en los perfiles de la localidad de Cactus, debido a la orientación preferencial (norte) de las emisiones del Chichonal. A su vez esta localidad es la que mayor depositación ácida recibe, por lo tanto el efecto en los cambios en las propiedades de los suelos en el transeco no es comparable con los demás perfiles.

Las características de los suelos definen los seis perfiles como ácidos, muy sensibles a la acidificación de acuerdo a los criterios establecidos por McFee (1980). Sin embargo, la aplicación del criterio de BC/Al_{total} , determina que los perfiles más afectados por la depositación ácida son Cactus valle y ladera.

En la fracción mineral, se observa mayor acumulación de minerales amorfos, y a su vez mayor concentración de arcillas y minerales cristalinos de Fe y Al, que le confieren mayor intensidad de carga variable. Esta propiedad puede definir mayor capacidad de amortiguamiento por intercambio aniónico.

En los perfiles más cercanos al CPG se encuentra mayor concentración de azufre total, sulfatos solubles y adsorbidos. De éstos gran parte parece estar en forma orgánica.

Las muestras de la solución del suelo, permiten reconocer la disminución del pH, y en esta medida la baja capacidad de amortiguamiento ácidos que tienen estos suelos. Asimismo se evidencia la pérdida de Ca^{2+} , Mg^{2+} , como mecanismos de amortiguamiento por intercambio catiónico. Finalmente, se observa el aumento en la concentración de SO_4^{2-} en el suelo y por lo tanto, existe el riesgo al lavado de bases al subsuelo.

Capítulo 5

5. Mecanismos y cinética de las reacciones de amortiguamiento ácido en Acrisoles

5.1. Introducción

La depositación ácida consiste de compuestos de N y S que llegan al suelo por vía atmosférica y promueven la acidificación del mismo. La vulnerabilidad de los suelos a la depositación ácida depende de las propiedades de los mismos así como de la cantidad depositada y el tiempo de exposición.

La capacidad de amortiguamiento ácido (CNA) es el criterio que define la carga máxima de ácidos que un suelo puede soportar antes de que tenga efectos nocivos (Nordic Council of Ministers, 1988). La carga crítica para depósitos de sulfatos en suelos con baja capacidad de adsorción de los mismos depende principalmente de la velocidad del intemperismo y de la remoción de bases por la biomasa vegetal. La carga crítica para los depósitos de nitratos depende de la absorción biológica de nitrógeno y la producción de biomasa (Nordic Council of Minister, 1988).

Los modelos diseñados para programar medidas de control de emisiones de gases y disminuir los depósitos de ácidos sobre los suelos utilizan la CNA para calcular la carga crítica. El método usado para calcular la carga crítica ha sido el “balance de masas simple” que considera equilibrio estacionario en el sistema, a partir de parámetros como $\text{pH} > 4.0$ ó 4.4 , saturación de bases en los sitios de intercambio iónico menor a 15% y relación Al/Ca en la solución menor a 1.5 (meq), condiciones que garantizan el aporte de nutrientes del suelo a la planta.

Sin embargo, la CNA es distinta para cada suelo y depende de los factores de formación y los productos del intemperismo tales como los minerales secundarios. Las condiciones de equilibrio también son distintas ya que en la cinética de los mecanismos de amortiguamiento interviene la temperatura, que debe ser más eficiente hacia los trópicos que hacia las áreas templadas.

El amortiguamiento en los suelos se lleva a cabo por diferentes reacciones, que ocurren a distintas escalas de tiempo (Sparks, 1989). Estas reacciones se presentan dependiendo del pH inicial del suelo (Ulrich, 1980 y 1983). Una primera reacción de amortiguamiento es la disolución de carbonatos y bicarbonatos presentes en suelos con $\text{pH} \geq 6.5$. El intercambio catiónico es otra reacción de amortiguamiento que se da en un intervalo amplio de pH. Esta reacción ocurre en los sitios de intercambio iónico en las superficies de los coloides del suelo (arcilla y materia orgánica). El intercambio catiónico es controlado por difusión y su velocidad por la transferencia de masas (Boy *et al.*, 1947). La velocidad de la reacción depende de la carga y el

radio iónico del ión intercambiable (Helferich, 1962^a, Sharma *et al.*, 1970), pero el tipo de arcilla es el componente más importante que determina la velocidad de la reacción (Sparks, 1989), los suelos de desarrollo avanzado en zonas tropicales contienen arcillas caoliníticas y óxidos de Fe y de Al. Estos minerales proveen carga variable al suelo y con ella mayor capacidad de amortiguamiento aniónico.

Las reacciones de intercambio aniónico también contribuyen a amortiguar el pH del suelo, en particular en los suelos que tienen óxidos e hidróxidos de Fe y Al en su fracción inorgánica. Estos minerales intercambian un grupo OH⁻ por un ión cargado negativamente. El proceso se lleva a cabo por sorción física (atracción electrostática) y/o química (intercambio de ligandos). La intensidad de amortiguamiento depende del pH de la solución (Zachara *et al.*, 1988), del estado de oxidación del medio y la fuerza iónica de la solución. La cinética de adsorción de aniones es rápida en la primera etapa en donde predomina la adsorción inespecífica, seguida de una adsorción específica que toma horas o días y que llega a reacciones de precipitación.

Los productos de transformación de la materia orgánica también son responsables del amortiguamiento ácido en los suelos. En particular se le atribuye al carbono orgánico disuelto (COD) gran capacidad de sorción sobre oxi-hidróxidos de Fe y Al y minerales de arcillas (Jardine *et al.*, 1989). La interacción se le atribuye al intercambio de ligandos por el cual un grupo carboxilo desplaza un grupo OH y OH₂ de la superficie de los óxidos de Fe y Al (Davis, 1982; Gu *et al.*, 1994). La velocidad de las reacciones es un tema aun muy discutido, en el que se considera que la difusión depende de la humedad y la concentración electrolítica (Schaumann, 1999).

Finalmente las reacciones de disolución de minerales primarios y secundarios permiten amortiguar el pH de los suelos a través de la liberación de iones como Al³⁺, Fe³⁺ y Si. La cinética es dependiente del pH y la temperatura, de modo que a menor pH y mayor temperatura, mayor es la velocidad de amortiguamiento. Estas reacciones son lentas y son controladas principalmente por el transporte de solutos y reacciones superficiales (Verbel, 1985). El tamaño del grano del mineral afecta la cinética, de modo que a menor tamaño mayor es la superficie de reacción (Schonoor and Stumm, 1985).

Muchos trabajos que describen los procesos de amortiguamiento en suelos de zonas templadas han sido sintetizados en modelos. En regiones tropicales los procesos de amortiguamiento y su intensidad ha sido poco estudiados. Profundizar en los procesos de disolución contribuirá a entender los procesos que regulan la química del agua en condiciones ambientales y permitirá establecer comparaciones con los modelos hasta hoy elaborados.

Comúnmente en suelos muy intemperizados los cationes intercambiables y la disolución de minerales secundarios (óxidos y arcilla caolinita) son la fuente principal de neutralización ácida, ya que están ausentes los carbonatos y minerales

primarios intemperizables. La cinética de estas reacciones es aún poco conocida. En estos suelos las reacciones son rápidas y debido a su carga variable, la protonación de los grupos superficiales OH es el principal mecanismo de amortiguamiento. La protonación superficial puede estar acompañada de adsorción de aniones (Zhang, 1991).

Los objetivos de este trabajo fueron: 1) entender las reacciones de amortiguamiento ácido en suelos caoliníticos en condiciones de depositación ácida del sur de México, así como conocer su cinética, 2) comparar la cinética de las reacciones a lo largo de una catena con la misma concentración de SO₂ depositado y 3) comparar la cinética de las reacciones en sitios que reciben diferentes cantidades de SO₂.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Suelos

Se seleccionaron muestras de suelo de los perfiles que se ubicaron sobre un transecto lineal en dirección de los vientos (sur-oeste), a partir del Centro de Procesamiento de Gas (CPG)-Cactus en el municipio de Reforma-Chiapas. Los tres primeros perfiles están localizadas a 0.7 km. del CPG ubicados en una catena (valle, ladera y loma) y otros tres están en posición de cresta de loma a 4, 8 y 12 km. de distancia del CPG (Trapiche, Vergelito y Cristo Rey, respectivamente). Los suelos se desarrollaron sobre antiguos sedimentos marinos del Terciario (Mioceno) en terrazas disectadas. Los sitios recibieron cenizas volcánicas de la erupción de 1982 del volcán El Chichonal, las cuales aportaron pequeñas cantidades de minerales primarios. Estos minerales corresponden a vidrio volcánico, hornblenda y feldespatos (sódicos y calcios) y están presentes principalmente en los horizontes superficiales. En la fracción arena domina el cuarzo y en la fracción arcilla la caolinita y los óxidos de hierro.

Los perfiles en posición de cresta y la ladera de Cactus fueron clasificados como Acrisoles húmicos y el perfil estudiado en el valle como Gleysol húmico (WRB, 2000). Todos tienen reacción ácida y fuertemente ácida en agua, con CICE baja, texturas finas excepto el perfil de Vergelito (Tabla 5.1). Por su CICE se clasifican como suelos sensibles a la acidificación (McFee, 1980).

5.2.2. Experimento cinético

De los seis perfiles se tomaron muestras en campo de los horizontes Ah y Bt, que se transportaron empacadas en bolsas plásticas, se tamizaron en húmedo a través de una malla de 0.5 cm y posteriormente se almacenaron a 4°C, en botellas de plástico bien cerradas para evitar la pérdida de humedad.

Tabla 5.1. Características físicas y químicas de los horizontes de los perfiles estudiados en el experimento cinético a pH constante.

Perfiles	Hori zonte	Prof. cm	pH agua	COT %	Cationes intercambiables cmol g ⁻¹					CICE cmol g ⁻¹ %	arcilla	Fe _d mg g ⁻¹	Al _d	Fe _o	Al _o	Area superficial específica m ² g ⁻¹
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺							
Cactus	Ah	0-10	4.55	3.43	1.76	1.01	0.06	0.56	2.04	5.58	31.3	10.25	2.3	8.08	0.27	11.22
Valle	Cr	60-91	5.13	0.40	0.32	0.81	0.16	0.09	4.01	5.53	37.1	2.30	1.05	1.5	0.54	31.77
Cactus	Ah	0-18	4.85	3.72	2.57	Nd.	0.32	0.09	1.41	4.48	33.5	17.1	5.2	3.7	0.22	20.64
Ladera	Bt	26-50	5.07	0.91	3.88	1.28	0.13	0.09	2.27	7.72	53.3	17.2	2.7	1.05	0.3	38.68
Cactus	Ah	0-14	5.56	2.66	1.7	0.45	0.27	0.07	0.31	2.97	44.8	10.4	2.33	5.3	1.37	16.71
loma	Btg	17/22-47	4.71	0.81	2.03	0.55	0.01	0.04	0.18	2.99	55.3	10.25	2.56	2.74	1.35	22.97
Trapiche	Ah	16-31	5.5	1.02	2.48	0.33	0.0	0.04	0.2	3.1	27.9	6.56	2.4	2.15	2.06	17.28
	Bg	40-75	4.86	0.35	0.69	0.42	0.0	0.02	0.31	1.51	40.8	5.94	3.15	1.16	1.36	21.19
Vergelito	Ah	0-33	5.45	1.26	0.64	0.22	0.05	0.02	0.18	1.14	8.5	7.48	2.76	0.94	1.32	5.68
	Btg	80-110	4.89	0.32	0.34	0.15	0.10	0.02	0.3	1.02	10.9	6.64	1.49	0.38	0.8	20.73
Cristo	Ah	0-26	5.68	2.76	2.93	0.34	0.01	0.05	0.17	3.61	21.3	8.68	2.79	2.41	2.67	9.75
Rey	Bt	60/67-97	4.93	0.33	0.81	0.15	0.02	0.02	0.29	1.36	30.6	8.06	1.49	0.33	0.7	17.68

Nd: no determinada. Previo al experimento una alícuota de 1kg de muestra fue esterilizada con HgCl₂, para detener la actividad microbiana de los suelos.

Las reacciones de amortiguamiento y su cinética se obtuvieron mediante experimentos "batch". Un reactor batch es simplemente un envase que contiene un volumen de solución y una cantidad de sólidos fijos, comúnmente en condiciones de pH controlado. En este caso se utilizaron muestras de suelo a humedad de campo equivalentes a 10 g de peso seco dentro de vasos de polipropileno de 150 ml., en una relación suelo- solución 1:10. El pH de la solución se llevó a 3 con una solución de HCl 0.01 M y se mantuvo constante con una resina de intercambio catiónico saturada con iones H⁺ (Amberlite IR 120 Merck) (Figura 5.1), empacada en bolsas de nylon (≈ 2g por bolsa). La fuerza iónica se mantuvo constante BaCl₂ 0.1M al igual que la temperatura (25°C).

Se considera que el pH se encuentra en equilibrio a partir del balance estequiométrico entre el H⁺ de la solución, la resina y los cationes liberados por el suelo, de acuerdo al esquema de la Figura 5.1.

Las muestras se agitaron por duplicado a velocidad constante en diferentes lotes en un cuarto con temperatura constante. En la cinética se consideraron dos escalas de tiempo: rápido (0.5h¹, 1h, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 72h, 96h y 190h, 336h y 864h) y lento (1446h, 2208h, 2929h, 3720h y 4464h). La reacción de los lotes de la

¹ hora = h

Deleted: ¶

¶
¶
¶
¶
¶
¶
¶

primera escala de tiempo se llevó a cabo agitando continuamente, mientras que las muestras correspondientes a tiempos lentos, se agitaron continuamente hasta 864h, pero posterior a este tiempo sólo se agitaron por 5 minutos cada día.

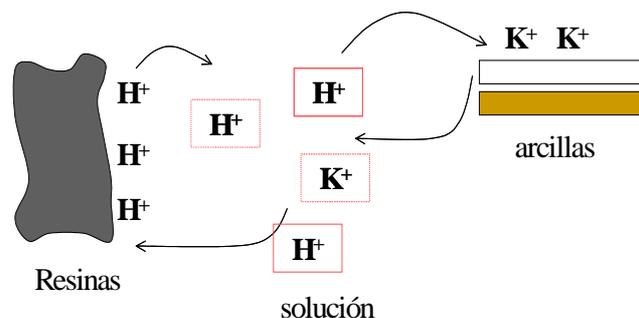


Figura 5.1. Esquema de control del pH en la solución con las resinas de intercambio catiónico.

Al final de cada tiempo de agitación, en cada lote se verificaron el pH y la conductividad eléctrica (CE) con un potenciómetro y un conductímetro (Wissenschaftlich Technische Werkstätten). Una vez detenida la agitación, las bolsas de resina fueron retiradas inmediatamente de la solución y colocadas en un recipiente aparte. Posteriormente fueron lavadas con abundante agua destilada hasta eliminar residuos de solución y partículas de suelo.

Finalmente, las bolsas con resina se colocaron en una solución de 100 ml de HCl 2M y se agitaron durante 30 min, para intercambiar los cationes retenidos en ella. En esta solución se determinaron Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Al^{3+} y Fe^{3+} , COD(+).

El suelo en la solución restante se dejó sedimentar durante un día, y posteriormente el sobrenadante se filtró a través de una membrana de nitrocelulosa $0.45 \mu m$ para determinar la concentración de sulfatos, sílice, COD (-) y NOD(-).

La determinación de Ca, Mg, Si, Al y Fe, se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica en un equipo marca Perkin Elmer 3110. El Na y el K fueron determinados por flamometría en un equipo marca Corning 400. La determinación de sulfatos se determinó por cromatografía de iones en un equipo WATERS (con una columna ICPak- HR, $35^{\circ}C$, en un flujo de $1 ml min^{-1}$ de una solución eluyente de gluconato borato de sodio a pH 8.45). El carbono y nitrógeno orgánico disuelto (COD y NOD) fueron determinados en un analizador de carbono y nitrógeno (TOC DIMATE-100).

5.2.3. Tratamiento de los datos

Los datos obtenidos (pH, CE, cationes adsorbidos por las resinas y iones liberados en el sobrenadante de cada horizonte) se graficaron en función del tiempo (h). La concentración de los iones se expresó en función del área superficial de cada horizonte en unidades de meq m⁻² ó mg m⁻².

En todos los casos los coeficientes de velocidad fueron calculados con el software Sigma plot 8.0. Dependiendo del comportamiento de cada uno de los elementos, los datos se ajustaron a una o todas las parte de la ecuación matemática (1) que representa los diferentes procesos de amortiguamiento a distintas escalas de tiempo:

$$C(t) = a_1 \exp^{-b_1 t} + a_2 \exp^{-b_2 t} + b_3 t \quad (1)$$

Las dos primeras partes de esta ecuación son de tipo exponencial y están basadas en la ecuación propuesta por Boy *et al.* (1947), que describe la difusión de iones sobre resinas de intercambio catiónico. En ella se establece que la adsorción sobre las resinas está limitada por la difusión alrededor de las resinas (i), la difusión entre y dentro de las partículas (ii) y reacciones de intercambio (iii):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{3D}{r_o \Delta r_o \kappa} \left[\frac{4\pi r_o^3 C_\kappa}{3} - Q \right], \quad (2)$$

en donde: D =coeficiente de difusión de películas, r_o =radio de las resinas, Δr_o =grosor de la película alrededor de las partículas, C =concentración en volumen del ión intercambiado, κ =coeficiente de distribución, Q =cantidad del ión adsorbido o desorbido por la resina al tiempo t .

Si se considera el término $\frac{3D}{r_o \Delta r_o \kappa}$ como una constante k_d y se define que $\left[\frac{4\pi r_o^3 C_\kappa}{3} \right]$ es constante en un tiempo ∞ , y si las condiciones de frontera son $Q=0$ a $t=0$, la integración de la ecuación (1) es:

$$Q = Q_\alpha [1 - \exp(-k_d t)] \quad (3)$$

El último término describe la disolución de los minerales. Se ha establecido que la disolución de minerales está controlada por tres etapas: (1) transporte de solutos hacia el sólido, (2) reacciones en la superficie del sólido, cuya cinética depende de la superficie de reacción y (3) combinación del transporte y las reacciones superficiales (Berner, 1978). En la ecuación (1) se consideran principalmente las reacciones en la superficie del sólido ya que las reacciones que implican transporte son muy rápidas. Por lo tanto, en este caso la velocidad depende de la superficie de reacción del sólido.

Por último, la liberación de COD (-) y la desorción de sulfatos fueron ajustadas a una ecuación potencial (4).

$$C(t) = at^b \quad (4)$$

5.3. Resultados

El comportamiento del pH al final de cada punto de la cinética se presenta en la figura 5.2. Se observa que el pH llega al equilibrio hasta las últimas horas de la cinética, su comportamiento se ajustó a un modelo logarítmico, con una variación entre 3.20 y 2.75 unidades de pH. En los horizontes Bt el pH fue mayor que en los horizontes Ah.

La CE se incrementó en forma logarítmica a través del tiempo en sentido inverso al del pH (Anexo 2). La CE varió entre 350 y 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, dependiendo de las características de cada horizonte. En todos los horizontes Bt las muestras se mantienen por encima de los horizontes Ah.

El comportamiento del Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} se representa en unidades de meq m^{-2} en función del tiempo (h), ya que son iones que tienen cargas definidas a pH 3. Las figuras 5.3 y 5.4 muestran la cinética de liberación de Ca^{2+} y Mg^{2+} de los horizontes Ah y Bt de los seis perfiles. La concentración de Ca^{2+} liberado varió entre 0 y 0.8 meq m^{-2} y aumentó rápidamente en las primeras horas y se acercó a un valor constante al final del experimento. Las mayores concentraciones se presentaron en los perfiles de la catena, de ellos los horizontes Cr y Bt son los que mayor Ca^{2+} liberaron. En el transecto las concentraciones disminuyeron especialmente en el perfil de Vergelito. En los perfiles de Trapiche y Cristo Rey los horizontes Ah son los que más liberaron Ca^{2+} por área. Para los primeros cuatro perfiles se aprecia un ligero aumento en la concentración en las últimas horas de la cinética. El Na^+ y el K^+ tienen un comportamiento semejante al Ca^{2+} .

La concentración de Mg^{2+} liberado alcanza hasta 2.0 meq m^{-2} y su comportamiento es diferente al del Ca^{2+} . En la mayoría de perfiles la concentración se eleva rápidamente en los primeros minutos y llega a un equilibrio aparente, pero en la parte final se incrementa de nuevo la concentración. Las mayores concentraciones se presentan en los perfiles de la catena, particularmente en Cactus valle y ladera. En los perfiles del transecto esta concentración disminuye hasta la mitad. En la catena los horizontes Cr y Bt son los que mayor concentración de Mg^{2+} liberan, mientras que en el transecto la concentración entre Ah y Bt es similar, excepto en Vergelito.

La Figura 5.5 presenta el comportamiento de Al^{3+} liberado. Las mayores concentraciones se presentan en los perfiles de la catena, particularmente en el perfil de Cactus ladera que llega a 12 meq m^{-2} . La concentración de Al^{3+} en los horizontes Ah y Bt es similar para los perfiles de la ladera y la loma, mientras que en Cactus valle la concentración es mayor en el horizonte Cr. En el transecto la

mayor concentración se presenta en el horizonte Ah del perfil del Trapiche. En los perfiles de Vergelito y Cristo Rey las concentraciones son menores, especialmente en los horizontes Ah.

La cinética de liberación de Al^{3+} se diferencia de los anteriores cationes, porque es más lenta en las primeras horas y en algunos horizontes se observa una fase de incremento en tiempos intermedios. En todos los casos se presenta un incremento en forma lineal en la última parte del experimento.

El Fe^{3+} liberado (Anexo 2), tiene un comportamiento menos definido que los anteriores iones. En la localidad de Cactus las concentraciones son similares entre los tres perfiles y alcanzan valores de 5 meq m^{-2} . En estos perfiles los horizontes Ah tienen mayor concentración que el Cr y Bt. Además la velocidad de liberación en los horizontes Ah es aparentemente más rápida que en los Bt. En los perfiles del transecto el comportamiento es más definido que en la catena, y las concentraciones son menores, especialmente en el perfil de Vergelito. En estos perfiles la concentración de Fe es similar entre ambos horizontes, excepto en el perfil de Trapiche, donde el horizonte Ah libera más Fe que el Bt.

En las resinas también se determinaron dos fracciones orgánicas con carga positiva. Ellas fueron carbono orgánico disuelto COD(+) y nitrógeno orgánico disuelto NOD(+) (Anexo 2). En los perfiles de la catena se encuentra la mayor concentración de COD(+), particularmente en los del valle y la ladera, que alcanzan hasta 0.6 meq m^{-2} . La fracción de NOD(+) se determinó sólo en los horizontes Ah, principalmente en los perfiles de Cactus. El perfil de Cactus ladera es el que mayor concentración posee, y alcanza hasta 2.5 meq m^{-2} .

En el sobrenadante se determinaron Si, SO_4^{2-} , NO_3 y COD (-). La Figura 5.6, muestra el comportamiento de Si en forma de H_4SiO_4 . En este caso las concentraciones son altas en los primeros cuatro perfiles, alcanzando concentraciones hasta de 190 mg m^{-2} . En este elemento la concentración se eleva rápidamente hasta un punto de equilibrio, mientras que en los perfiles del transecto la velocidad de liberación es menor y aparentemente no llega al equilibrio. En la catena, el perfil del valle y la ladera liberan mayor concentración en los horizontes Cr y Bt, mientras que en el perfil de la loma, la concentración es similar entre los horizontes. Igualmente en el perfil de Trapiche y Cristo Rey la concentración entre los horizontes es semejante.

El comportamiento del COD (-) representada en la Figura 5.7, alcanza valores de 3.9 mg m^{-2} . Nuevamente las mayores concentraciones se obtienen en los primeros cuatro perfiles. En la localidad de Cactus no se muestra una diferencia clara entre los horizontes Ah y Bt, mientras que en el perfil de Trapiche la concentración del horizonte Ah es mayor que Bt.

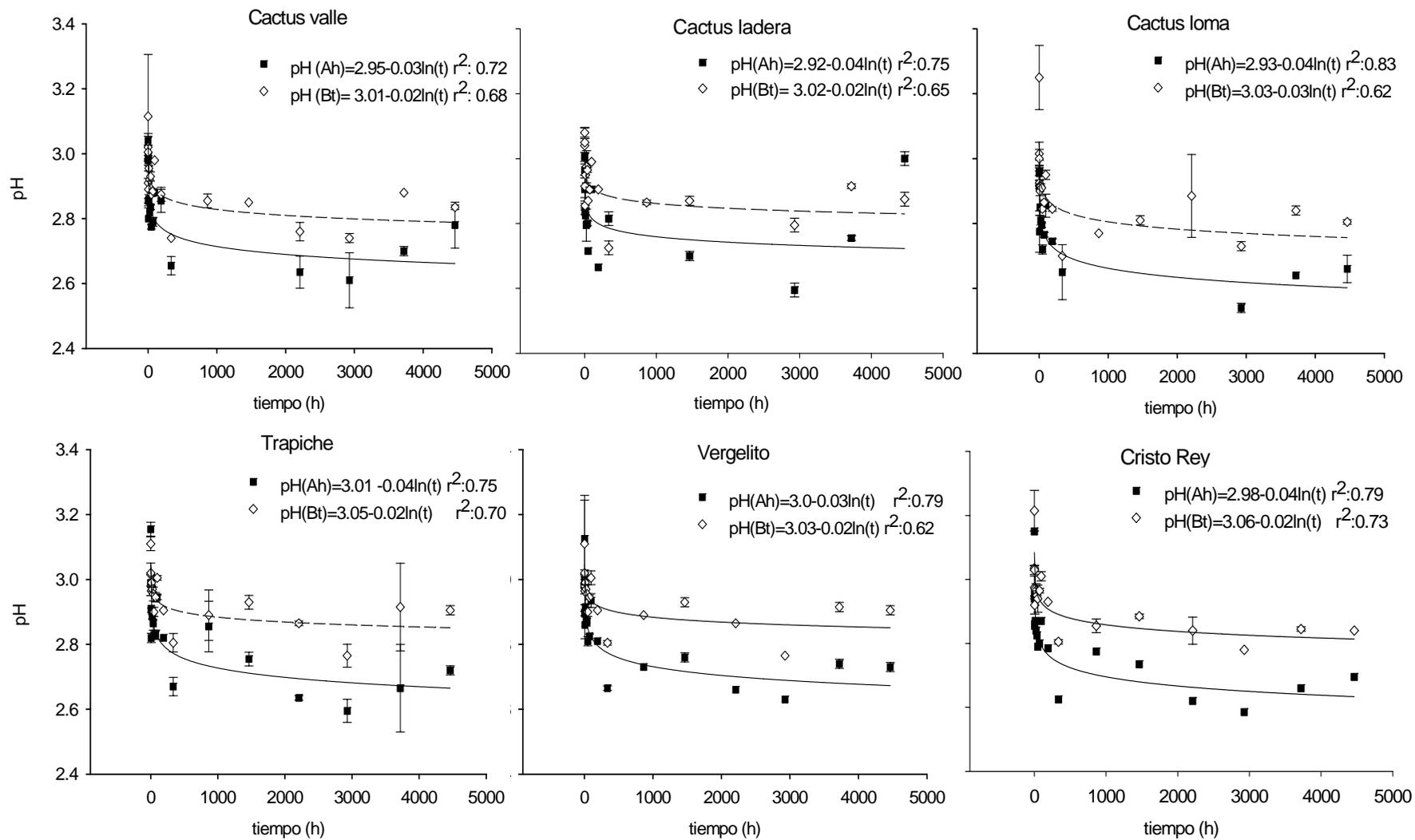


Figura 5.2. Comportamiento del pH en función del tiempo de agitación del experimento.

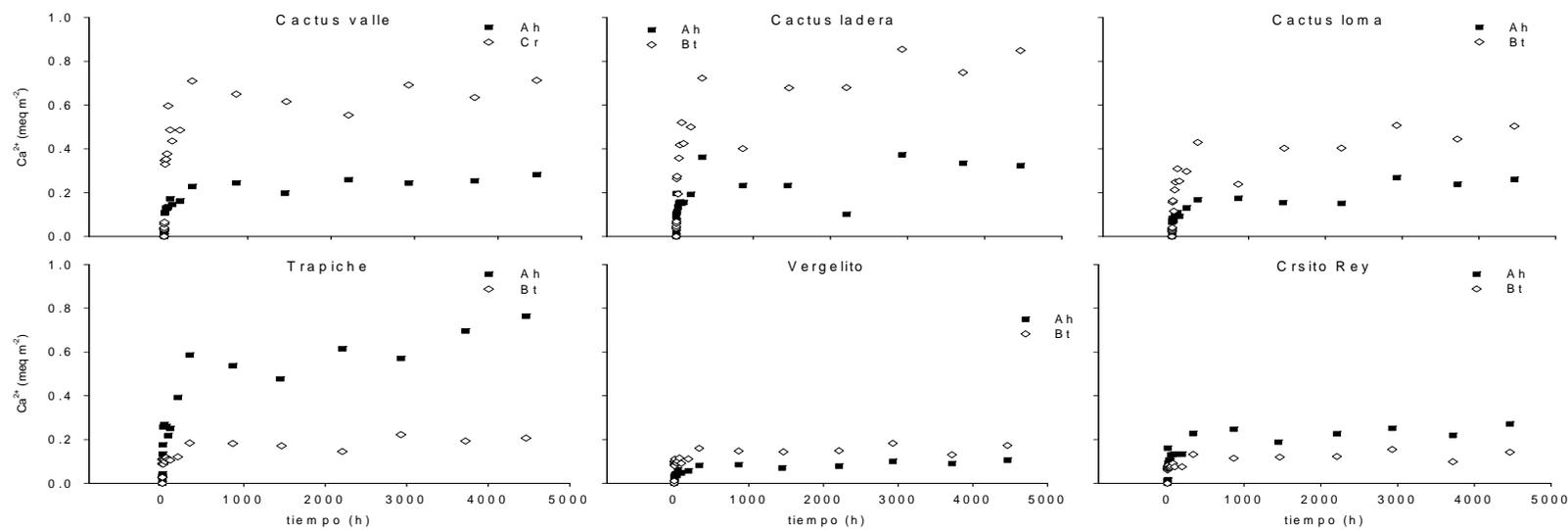


Figura 5.3. Comportamiento del Ca²⁺ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

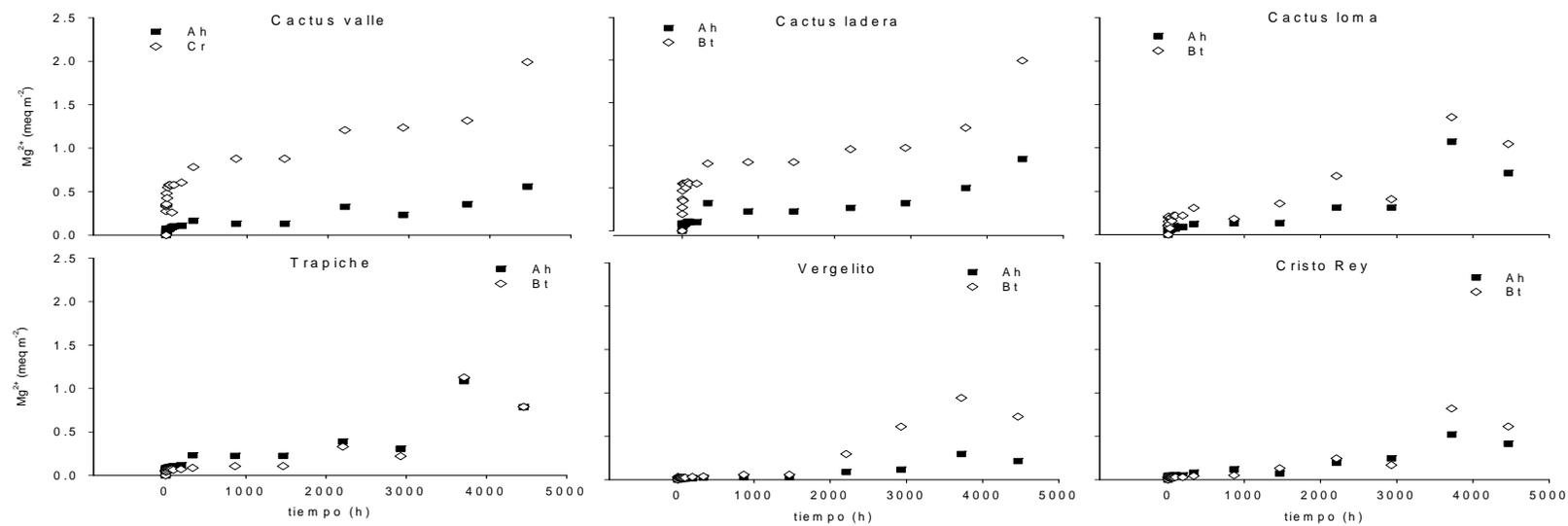


Figura 5.4. Comportamiento de Mg²⁺ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

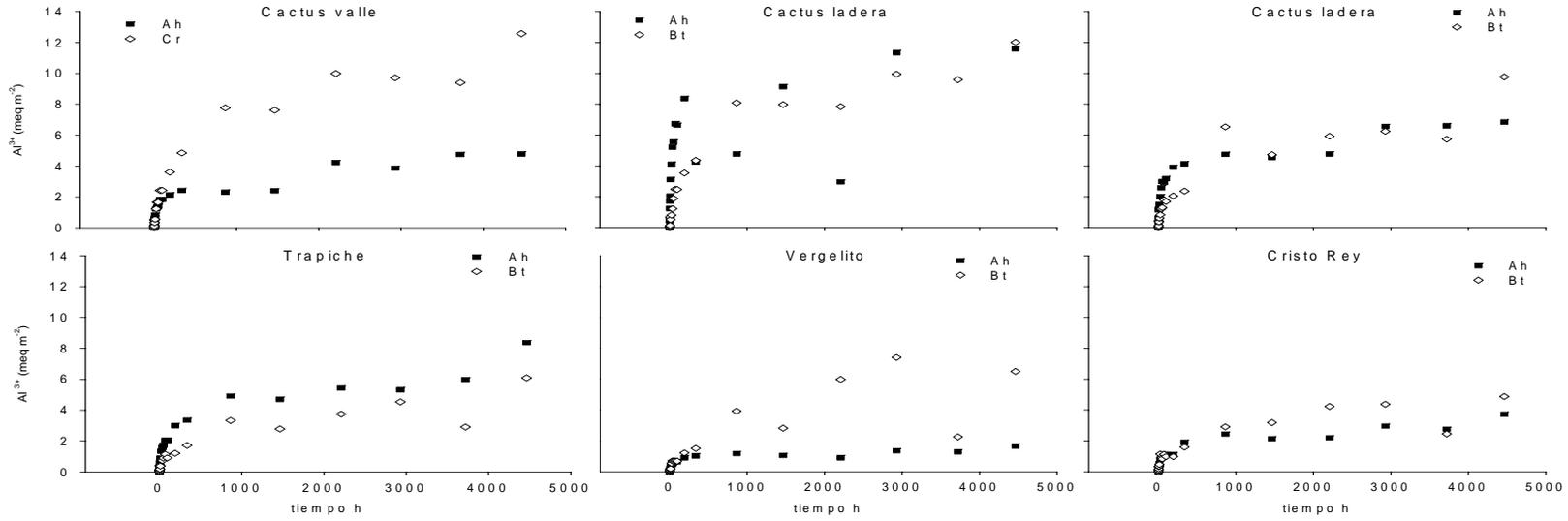


Figura 5.5 Comportamiento de Al^{3+} liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

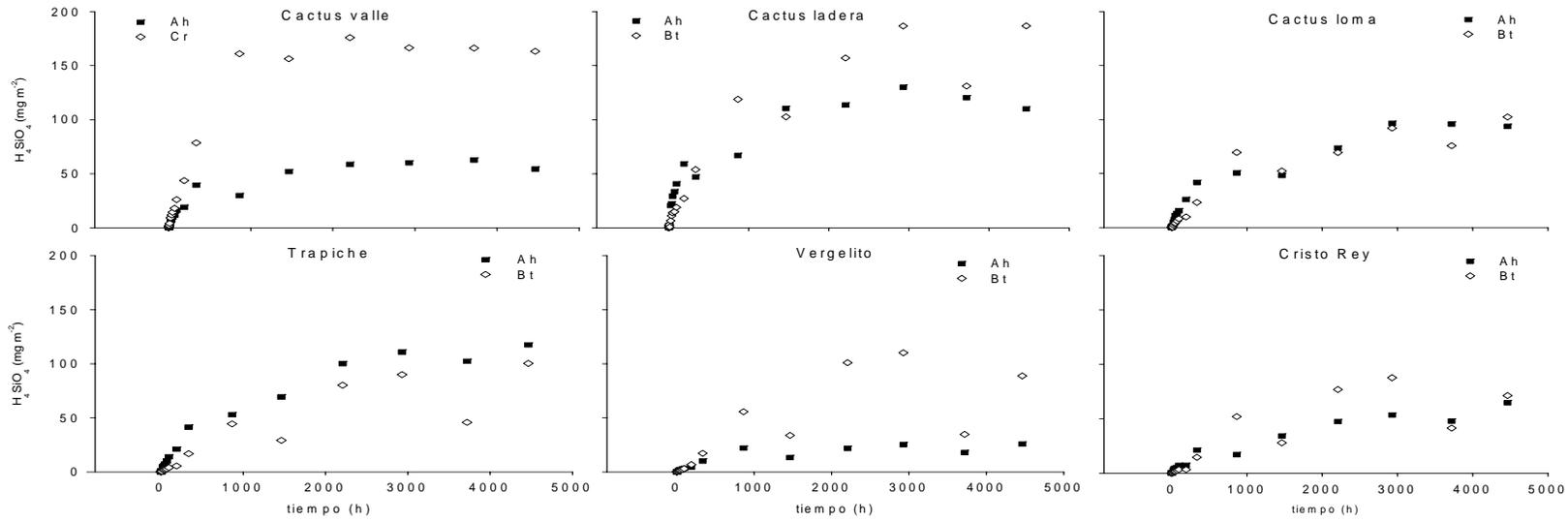


Figura 5.6. Comportamiento del H_4SiO_4 liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

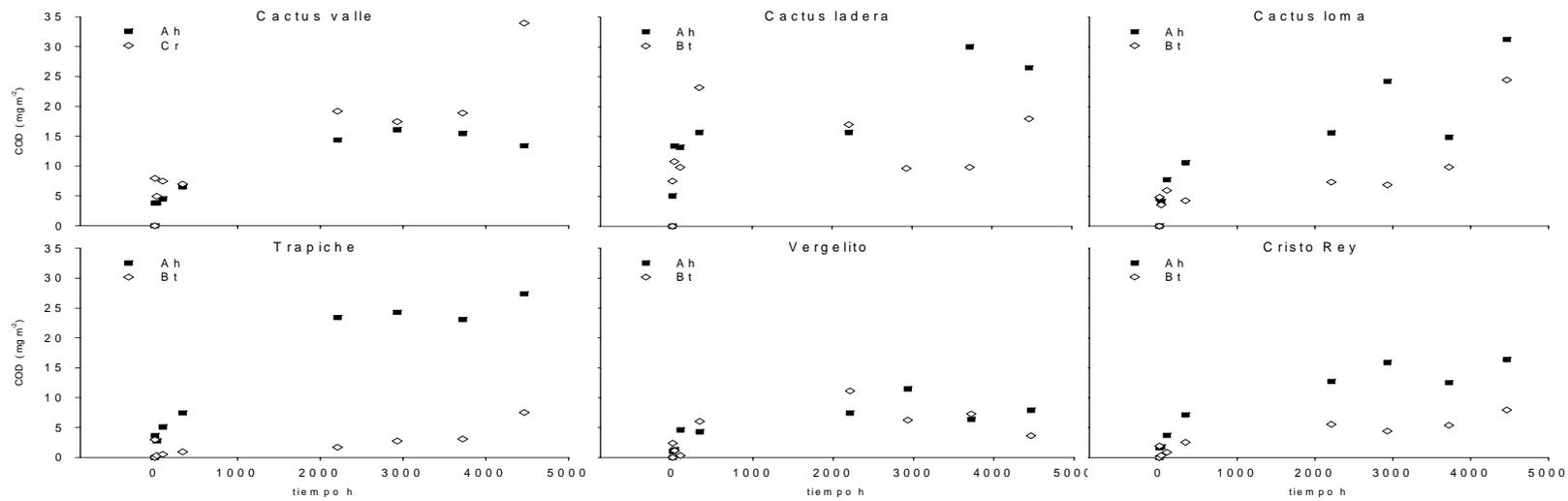


Figura 5.7. Comportamiento de COD (-) liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

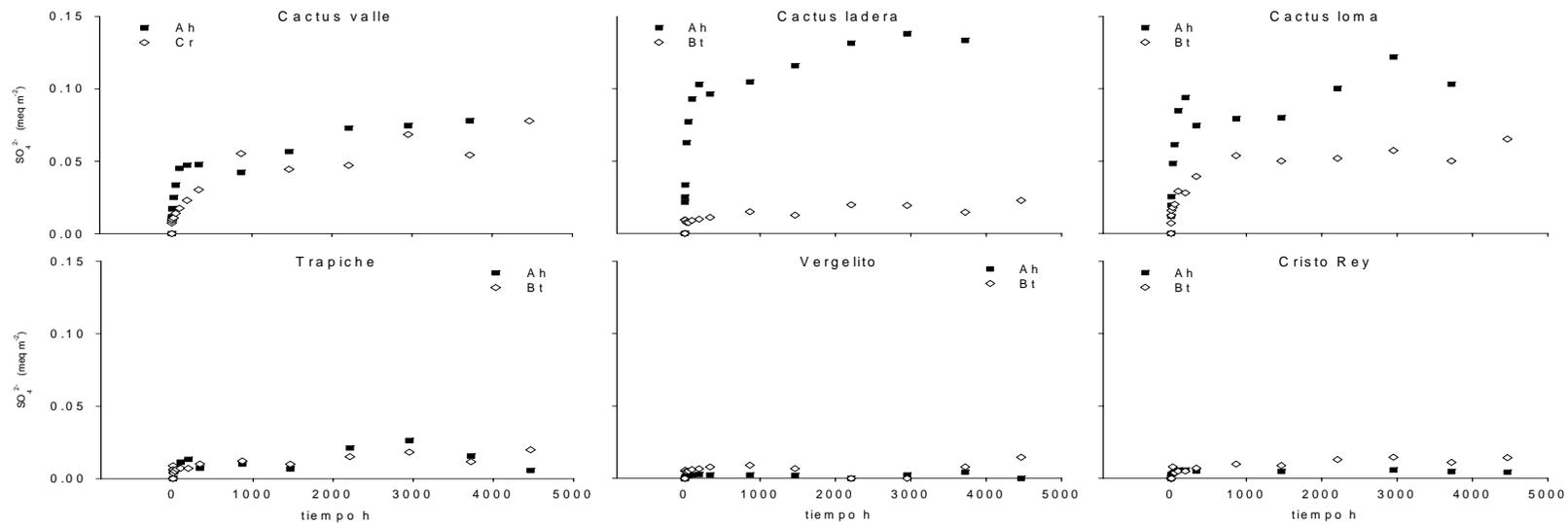


Figura 5.8. Comportamiento de SO₄²⁻ liberado como amortiguamiento ácido a pH 3, fuerza iónica y T° constantes.

El comportamiento del SO_4^{2-} se presenta en la Figura 5.8. Las mayores concentraciones se obtienen en los perfiles de Cactus, principalmente en los horizontes Ah. El SO_4^{2-} se libera rápidamente hasta llegar a concentraciones más o menos constantes.

Finalmente, el comportamiento del NO_3 en la solución tampoco es claro debido al número de determinaciones. Se obtuvieron concentraciones hasta 0.03 meq m^{-2} , principalmente en los perfiles de la catena.

La Tabla 5.2 presenta los parámetros de velocidad calculados para cada elemento, a partir del ajuste de los datos experimentales con la ecuación (1) y (4).

Para los casos de H_4SiO_4 y $\text{COD}(-)$, las unidades reportadas son mg m^{-2} , ya que el Si a pH 3 no tiene carga y no se conoce la carga real de carbono orgánico disuelto. En la mayoría de las ecuaciones los ajustes tuvieron coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0.9.

De acuerdo a los datos ajustados de la Tabla 5.2, los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ fueron ajustados a la primera y última parte de la ecuación (1), el Al^{3+} se ajustó a todas las parte de la misma ecuación, mientras que el Fe^{3+} y H_4SiO_4 fueron ajustados a la segunda y última parte de ésta ecuación. Cómo ya se había enunciado, los datos de $\text{COD}(-)$ y SO_4^{2-} fueron ajustados a la ecuación (2).

Los parámetros a_1 y b_1 se relacionan con la concentración y velocidad de la primera parte del amortiguamiento en donde participan los siguientes iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Al^{3+} , de acuerdo a los datos calculados. Asimismo, en esta primera fase se identificaron a el $\text{COD}(-)$ y el SO_4^{2-} .

La concentración de amortiguamiento por Ca^{2+} varía entre 0.15 y 0.62 meq m^{-2} y para el Mg^{2+} varía entre 0.03 y 0.53 meq m^{-2} . En ambos casos las concentraciones son mayores en los horizontes Bt que en los Ah, particularmente en los perfiles de la localidad de Cactus. La concentración de amortiguamiento por Na^+ varía entre 0.003 y 0.05 meq m^{-2} y la del K^+ varía entre 0.004 y 0.05 meq m^{-2} . Las concentraciones de Na^+ y K^+ son bajas en general y no muestran ningún patrón de comportamiento, ni en función de los horizontes, ni en función de los perfiles. Finalmente, la concentración por Al^{3+} varía entre 0.33 y 6.04 meq m^{-2} , en este caso las concentraciones son mayores en los horizontes Ah que en los Bt, a excepción de los perfiles Vergelito y Cristo Rey, en donde en general son más bajas las concentraciones.

Para el SO_4^{2-} la concentración varía entre 8.0×10^{-4} y 0.03 meq m^{-2} y para el $\text{COD}(-)$ entre 1.8×10^{-6} y 9.75 mg m^{-2} . Los perfiles de la localidad de Cactus y siempre los horizontes Ah son los que mayor concentración presentan.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos de las reacciones de amortiguamiento en los perfiles localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus a pH 3.

Cactus Valle Ah						Cr						
a1						a1						
	b1	a2	b2	b3	r ²		b1	a2	b2	b3	r ²	
Parámetros	meq m ⁻²	meq m ⁻² h ⁻¹	meq m ⁻² 10 ⁻³	meq m ⁻² 10 ⁻⁵	meq m ⁻² h ⁻¹	Parámetros	meq m ⁻²	meq m ⁻² h ⁻¹	meq m ⁻² 10 ⁻³	meq m ⁻² 10 ⁻⁵	meq m ⁻² h ⁻¹	
Ca²⁺	0.180.65			2.3	0.93	Ca²⁺	0.62	0.05		1.2	0.92	
Mg²⁺	0.081.10			9.6	0.95	Mg²⁺	0.53	0.72		28	0.94	
Na⁺	0.022.37			1.5	0.92	Na⁺	0.05	1.84		2.2	0.95	
K⁺	0.022.16			0.84	0.72	K⁺	0.02	0.77		4.4	0.86	
Al³⁺	0.610.23	1.47	18.0	70	0.97	Al³⁺	1.47	0.02	0.61	230	70	0.97
Fe³⁺		2.31	6.6	60	0.93	Fe³⁺			22.8	0.20	-2.30	0.99
H₄SiO₄[*]		40.54	4.6	500	0.95	H₄SiO₄[*]			192.8	1.7	-710	0.99
SO₄²⁻	0.010.21				0.94	SO₄²⁻	0.00	0.32				0.93
COD(-)[*]	1.670.27				0.93	COD(-)[*]	0.88	0.40				0.79
Cactus ladera Ah						Bt						
Ca²⁺	0.170.32			3.8	0.56	Ca²⁺	0.51	0.04		8.0	0.90	
Mg²⁺	0.0814.08			10.0	0.85	Mg²⁺	0.53	0.85		24	0.89	
Na⁺	0.030.94			1.6	0.84	Na⁺	0.06	1.37		3.7	0.97	
K⁺	0.042.34			0.46	0.60	K⁺	0.02	1.63		2.0	0.90	
Al³⁺	6.040.02	2.00	25.0	1100	0.97	Al³⁺	3.84	2.7E-03	2.00	24.0	130	0.99
Fe³⁺		8.34	0.6	-1000	0.98	Fe³⁺			2.68	1.3	20	0.98
H₄SiO₄[*]		112.83	4.7	1300	0.98	H₄SiO₄[*]			132.1	1.5	950	0.95
SO₄²⁻	0.040.17				0.95	SO₄²⁻	0.004	0.18				0.79
COD(-)[*]	5.640.20				0.79	COD(-)[*]	9.75	0.05				0.51
Cactus loma Ah						Bt						
Ca²⁺	0.110.23			4.0	0.82	Ca²⁺	0.30	0.04		4.8	0.90	
Mg²⁺	0.066.01			13	0.94	Mg²⁺	0.17	1.31		21	0.83	
Na⁺	0.034.05			3.0	0.87	Na⁺	0.03	0.94		2.4	0.94	
K⁺	0.044.03			1.3	0.78	K⁺	0.05	2.97		1.4	0.93	
Al³⁺	1.010.40	2.87	19.0	70	0.98	Al³⁺	-0.76	0.02	2.75	22.0	150	0.94
Fe³⁺		2.30	13.0	60	0.97	Fe³⁺			1.17	1.6	50	0.92
H₄SiO₄[*]		39.06	5.4	1400	0.97	H₄SiO₄[*]			52.78	1.9	970	0.95
SO₄²⁻	0.030.17				0.87	SO₄²⁻	0.01	0.21				0.95
COD(-)[*]	1.610.32				0.79	COD(-)[*]	0.18	0.53				0.46

...Continuación Tabla 5.2

Trapiche Ah						Bt						
a1						Bt						
	b1	a2	b2	a3		a1	b1	a2	b2	a3		
Parámetros	meq	meq m ⁻² h ⁻¹	meq m ⁻² 10 ⁻³	meq m ⁻² h ⁻¹ 10 ⁻⁵	meq m ⁻² r ²	Parámetros	meq m ⁻²	meq m ⁻² h ⁻¹	meq m ⁻² 10 ⁻³	meq m ⁻² h ⁻¹ 10 ⁻⁵	meq m ⁻² r ²	
Ca²⁺	0.32	0.11			10	0.89Ca²⁺	0.12	0.94			2.5	0.76
Mg²⁺	0.08	3.03			13	0.90Mg²⁺	0.04	221 (?)			130	0.84
Na⁺	0.03	0.75			2.2	0.79Na⁺	0.03	1.31			1.2	0.95
K⁺	0.01	2.24			0.53	0.88K⁺	0.004	2.83			0.47	0.92
Al³⁺	1.12	0.09	2.42	6.0	90	0.97Al³⁺	-0.26	0.01	2.24	9.2	70	0.85
Fe³⁺			2.46	1.1	10	0.98Fe³⁺			0.05	11.0	30	0.90
H₄SiO₄[*]			71.19	1.5	1000	0.98H₄SiO₄[*]			66.38	0.70	490	0.86
SO₄²⁻	0.004	0.20				0.81SO₄²⁻	0.003	0.17				0.75
COD(-)[*]	0.81	0.42				0.97COD(-)[*]	1.8x10 ⁻⁶	1.79				0.97
Vergelito Ah						Bt						
Ca²⁺	0.06	0.10			1.1	0.91Ca²⁺	0.11	0.88			1.8	0.87
Mg²⁺	0.03	0.01			6.6	0.65Mg²⁺	0.05	0.03			20	0.92
Na⁺	0.001	0.16			0.67	0.93Na⁺	0.04	0.27			0.84	0.83
K⁺	0.003	2.66			0.09	0.89K⁺	0.01	3.08			0.43	0.69
Al³⁺	0.33	0.17	0.64	8.7	10	0.98Al³⁺	0.33	0.17	0.64	8.7	10	0.98
Fe³⁺			0.22	3.1	3.6	0.97Fe³⁺			0.25	0.14	-200	0.99
H₄SiO₄[*]			17.64	2.4	140	0.92H₄SiO₄[*]			14.63	0.10	-23000	0.99
SO₄²⁻	0.00	0.17				0.72SO₄²⁻	0.00	0.16				0.75
COD(-)[*]	1.20	0.24				0.82COD(-)[*]	1.26	0.21				0.52
Cristo Rey Ah						Bt						
Ca²⁺	0.15	0.18			2.8	0.81Ca²⁺	0.08	2.24			1.8	0.82
Mg²⁺	0.04	1551			9.4	0.92Mg²⁺	0.04	0.1E-4			11	0.87
Na⁺	0.03	0.01			5.0	0.92Na⁺	0.03	0.49			0.93	0.88
K⁺	0.03	6.09			1.0	0.78K⁺	0.005	1.80			0.20	0.71
Al³⁺	0.59	0.12	0.97	10.0	40	0.97Al³⁺	0.60	0.10	0.96	9.9	40	0.97
Fe³⁺			0.86	5.4	10	0.97Fe³⁺			1.33	0.90	40	0.91
H₄SiO₄[*]			14.46	4.0	1000	0.96H₄SiO₄[*]			9.30	0.10	-7300	0.93
SO₄²⁻	0.003	0.08				0.72SO₄²⁻	0.001	0.27				0.88
COD(-)[*]	0.90	0.34				0.96COD(-)[*]	0.16	0.44				0.87

* Unidades en mg m⁻² h⁻¹

Las velocidades calculadas en esta fase son para el Ca²⁺ entre 0.1 y 2.44 meq m⁻² h⁻¹, en el Mg²⁺ varía entre 0.1 a 21 meq m⁻² h⁻¹, el Na⁺ entre 0.01 y 4 meq m⁻² h⁻¹, el K⁺ entre 0.77 y 6.09 meq m⁻² h⁻¹, el Al³⁺ entre 0.003 y 0.4 meq m⁻² h⁻¹. Para el SO₄²⁻ la velocidad varía entre 0.16 y 0.32 meq m⁻² h⁻¹ y para el COD (-) entre 0.21 y 0.53 meq m⁻² h⁻¹.

Las velocidades de las reacciones de estos iones en esta fase tienden a ser mayores en los horizontes Ah que en los Bt, en particular en los horizontes Ah de los perfiles de Cactus. A excepción de las velocidades de los iones Mg^{2+} , Al^{3+} y Na^+ que son mayores en los horizontes Bt de los perfiles de esta localidad. Para los SO_4^{2-} los horizontes Ah de los perfiles de Cactus tienen menor velocidad que los Bt, mientras que para el COD (-) los horizontes Ah tienen mayor velocidad de reacción en estos perfiles.

El segundo parámetro de la ecuación (1) representa una fase intermedia de los procesos de amortiguamiento, en este caso descrita por los parámetros a_2 y b_2 . Una parte de los datos de los iones Al^{3+} , Fe^{3+} y H_4SiO_4 fueron ajustados a este término.

La Tabla 5.2 muestra que la concentración del amortiguamiento por Al^{3+} varía entre 0.61 y 2.87 meq m^{-2} , para el Fe^{3+} varía entre 0.22 y 5.34 meq m^{-2} y para el H_4SiO_4 entre 9.3 y 192 mg m^{-2} . La tendencia que muestran las concentraciones de Al^{3+} y Fe^{3+} es que son mayores en los horizontes Ah de los perfiles de Cactus para, mientras que las concentraciones de H_4SiO_4 son mayores en los horizontes Bt, en particular en los perfiles de Cactus valle, ladera y Vergelito.

Las velocidades calculadas en estos elementos varían para el Al^{3+} entre 6.0×10^{-3} a $0.25 \text{ meq } m^{-2} h^{-1}$, en el Fe^{3+} entre 1.4×10^{-4} y $1.3 \times 10^{-2} \text{ meq } m^{-2} h^{-1}$, y para el H_4SiO_4 entre 1.9×10^{-3} y $1.0 \times 10^{-4} \text{ mg } m^{-2} h^{-1}$. Las velocidades en el Al^{3+} son mayores en los perfiles de la localidad de Cactus. Por su parte, las velocidades en el Fe^{3+} tienden a ser mayores en los horizontes Ah y variables entre los perfiles. Las velocidades del H_4SiO_4 siempre son mayores en los horizontes Ah de los perfiles de Cactus.

En la fase final evaluada, el amortiguamiento está representado por el último término de la ecuación (1), en el que participan H_4SiO_4 , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} y Ca^{2+} . En este caso el parámetro que describe la velocidad del amortiguamiento es b_3 .

La velocidad de amortiguamiento es mayor por el H_4SiO_4 en un orden de velocidad entre 1.1×10^{-3} a 2.3×10^{-1} , el Fe^{3+} entre 2.0×10^{-4} y 3.1×10^{-3} y Al^{3+} entre 1.0×10^{-4} y 1.5×10^{-3} . Finalmente, el Ca^{2+} y el Mg^{2+} presentan velocidades en orden 1.1×10^{-5} y 2.4×10^{-4} . En términos generales no se encuentra un patrón de comportamiento claro entre los horizontes y los perfiles.

La Tabla 5.3 presenta la capacidad de amortiguamiento por cada etapa del amortiguamiento. Se consideran cuatro procesos de amortiguamiento: a) el amortiguamiento debido a la adsorción de compuestos orgánicos y representado por el COD (-). Se puede establecer que el amortiguamiento por estos compuestos varía entre 0.02 y 0.17 meq m^2 , considerando la equivalencia que proponen Cronan and Aiken, 1985 (en Stumm, 1985) que $30 \text{ mg } L^{-1} C$ es igual a $150 \text{ } \mu\text{eq } L^{-1}$. b) El amortiguamiento por intercambio catiónico, representado por la suma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Al^{3+} liberado en las primeras 200 horas del experimento.

La Tabla 5.3 discrimina entre el IC por Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ varía entre 0.1 y 1.2 meq m^{-2} , y el IC por Al^{3+} que aporta entre 0.9 y 8.4 meq m^{-2} . El total del IC está entre 1.0 y 9.6 meq m^{-2} . Los perfiles de la localidad de Cactus tienen mayor capacidad de amortiguamiento por adsorción orgánica y por IC, en particular el perfil de Cactus ladera.

Tabla 5.3. Capacidad de amortiguamiento de los suelos localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus, determinada a partir de los parámetros cinéticos.

		COD(-) meq m^{-2}	IC			Intemp _{inicial} Al+ Fe meq m^{-2}	Intemp _{final} Mg + Ca meq m^{-2}	CAT Total meq m^{-2}
			Ca+ Mg+K+Na meq m^{-2}	Al	IC _{total}			
Cactus Valle	Ah	0.07	1.1	2.1	3.2	6.8	0.5	10.7
	Cr	0.17	1.2	3.6	4.8	12.7	1.4	19.2
Cactus ladera	Ah	0.13	1.2	8.4	9.6	4.3	0.5	14.7
	Bt	0.09	0.9	3.5	4.5	12.3	1.6	18.4
Cactus loma	Ah	0.16	0.6	3.9	4.5	7.7	0.8	13.2
	Bt	0.12	0.7	2.1	2.8	11.0	0.0	14.0
Trapiche	Ah	0.14	0.8	3.0	3.8	8.2	0.0	12.1
	Bt	0.04	0.3	1.2	1.5	6.2	0.0	7.7
Vergelito	Ah	0.04	0.1	0.9	1.0	1.1	0.0	2.2
	Bt	0.02	0.3	1.2	1.5	6.2	0.0	7.8
Cristo Rey	Ah	0.08	0.3	1.1	1.5	4.0	0.0	5.6
	Bt	0.04	0.2	1.0	1.2	5.6	0.0	6.8

IC: Intercambio catiónico.

Intemp_{inicial}: Intemperismo inicial.

Intemp_{final}: Intemperismo final.

COD: Carbono orgánico disuelto.

CAT: Capacidad de amortiguamiento total.

c) La otra parte importante del amortiguamiento se presenta por el intemperismo inicial de los minerales secundarios, en donde es liberado Al^{3+} y Fe^{3+} . Este amortiguamiento es mayor que al amortiguamiento por intercambio catiónico, y es 3 a 5 veces mayor en los horizontes Ah y 6 a 9 veces mayor en los horizontes Bt.

d) Finalmente, el amortiguamiento por intemperismo final de los minerales primarios, representado por la suma de Ca y Mg liberado en la fase final del experimento. Este proceso libera entre 0.5 y 1.6, sólo en los perfiles de la catena de la localidad de Cactus.

La capacidad de amortiguamiento total (CAT) varía entre 5.6 y 19.2 meq m^{-2} . Es mayor en los perfiles de la catena de Cactus, y en los horizontes Bt. En el transecto, el perfil de Vergelito es el que menor capacidad de amortiguamiento tiene.

5.4. Discusión

Durante el experimento el pH no se mantuvo constante, ya que disminuye en 0.25 unidades de pH. Una explicación puede ser que haya bajado la eficiencia de la

resina de intercambio catiónico y consecuentemente varíe el pH de la solución. En este caso el pH tendería a aumentar, si los cationes se mantienen en la solución, a menos que el catión que participe en la acidez intercambiable sea el Al^{3+} . Una explicación alternativa es que en el proceso los compuesto orgánicos de carga positiva no sean retenidos por la resina y contribuyan a aumentar la acidez.

La actividad del Al^{3+} en la solución del suelo está controlada por la complejación de Al con la materia orgánica (Bloom *et al.*, 1979^a; Mulder and Stein, 1994; Wesselink *et al.*, 1996) y el equilibrio con $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Marrion *et al.*, 1976). Se conoce que en una solución salina neutral el Al^{3+} es parcialmente intercambiado. Se conoce también que la disminución del pH aumenta la disolución de la materia orgánica y por lo tanto la liberación de Al acomplejado. Lo anterior puede también explicar porque el pH en los horizontes Ah es menor que en los Bt.

En suelos moderadamente ácidos, Simmonson (2000) reportó una relación no estequiométrica en el intercambio de $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ de 1.94/1, debido a la presencia de ácidos fúlvicos que controlan la actividad del Al^{3+} en la solución. El desbalance es atribuido a la presencia de grupos orgánicos mono y bidentados, que pueden desprotonarse parcialmente. De esta manera una parte de los iones Al^{3+} quedan en la solución y disminuyen el pH.

Una forma de mostrar la relación estequiométrica del Al intercambiado y el H^+ es a través de la relación entre la concentración de Al^{3+} (como $-\text{p}[\text{Al}^{3+}]/3$) en función del pH para los suelos estudiados. Si se ajusta una regresión lineal, la pendiente equivale a la relación de intercambio $\text{H}^+/\text{Al}^{3+}$ por cada horizonte (Figura 5.9). Para los horizontes Ah la pendiente varía entre 0.85 y 1.18 y para los horizontes Bt entre 1.15 y 2.18. Lo anterior significa que no hay una relación 3/1 entre el Al liberado y el H^+ absorbido, por lo cual no se mantiene el pH constante. Esto también explica porque en los horizontes Ah el pH disminuye más, ya que en éstos la relación es menor.

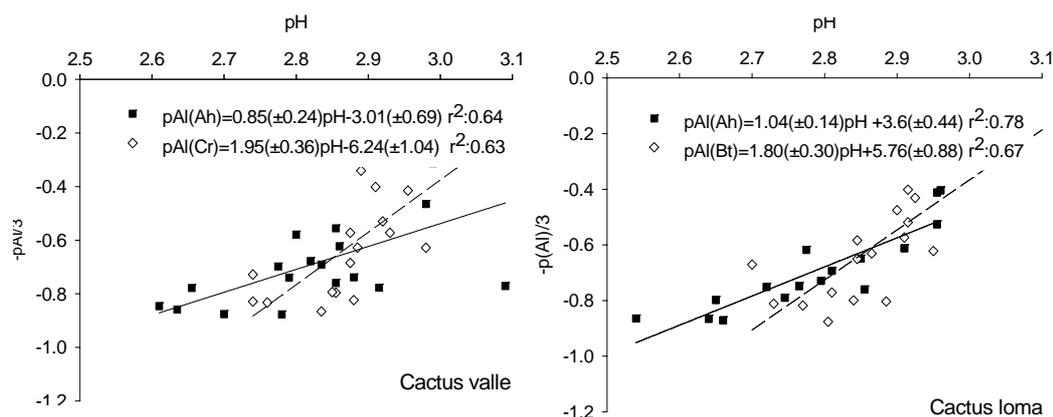


Figura 5.9. Relación esteoquímica entre pH^+ y $-\text{p}[\text{Al}^{3+}]/3$ en los perfiles de Cactus valle y loma.

5.4.1. Cinética de las reacciones de amortiguamiento

5.4.1.1 Reacciones de intercambio catiónico

Sparks (1989) reporta que la velocidad de las reacciones de intercambio catiónico es muy rápida, estas reacciones toman algunos minutos u horas. Por esta razón en el modelo que representa la ecuación 1, el primer término se ha relacionado con reacciones de intercambio catiónico. En estos suelos las reacciones de intercambio catiónico están representadas por el Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Al^{3+} . Otra parte del amortiguamiento por intercambio se lleva a cabo a través del carbono orgánico disuelto COD (+). Estos iones llegan a un equilibrio en las primeras 200 horas. Algunos de ellos mantienen este equilibrio durante la fase intermedia del amortiguamiento.

El intercambio catiónico se lleva a cabo en las superficies de los coloides (arcillas o materia orgánica). Para el Ca^{2+} y Mg^{2+} la concentración del intercambio siempre es mayor en los horizontes Bt que en los Ah, y es mayor en los perfiles de Cactus, debido a que tienen mayor contenido de arcilla (Tabla 5.1). En el caso del Al^{3+} la concentración de amortiguamiento tiende a ser mayor en los horizontes Ah, debido al mayor contenido de materia orgánica en estos.

La concentración de amortiguamiento en los perfiles de la catena es mayor para los iones Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Lawrence y Huntington (1998) reportaron que el incremento de Al^{3+} en la solución del suelo, aumenta la pérdida de Ca^{2+} . Lo anterior significa que grandes cantidades de Ca^{2+} se pierden en el suelo por acidificación. Sin embargo, la velocidad de liberación de K^+ calculada en estos suelos es más rápida que la de los demás iones intercambiables. Lo anterior significa que el K^+ es un ión que se pierde más rápidamente, mientras que el Ca^{2+} se pierde con más abundancia. Agbenin *et al.* (1999) muestran que el K^+ se libera más rápido que el Ca^{2+} y Mg^{2+} , de tal modo que pareciera que el K^+ difunde más específicamente desde las superficies de las partículas a la solución.

Algunos autores han reportado que en suelos con arcillas caolinitas el intercambio es muy rápido debido a la los pocos sitios de intercambio catiónico. En este estudio se observa que el equilibrio completo en todas las bases intercambiables se alcanza en las primeras 200 horas. Las condiciones del experimento no permiten evaluar detalladamente la velocidad del intercambio en los primeros minutos, pero de manera general el intercambio catiónico se puede establecer en este rango de tiempo. No se pueden realizar comparaciones directas con trabajos como los de Agbenin *et al.* (1999), ya que el ácido para controlar las reacciones fue menos fuerte que el que se utilizó en este caso.

Para conocer al amortiguamiento por compuestos orgánicos se determinó la fracción COD (+). Estos compuestos tienen aparentemente un amortiguamiento rápido en la primera media hora y del cual no se calculó la velocidad de la reacción debido a que los datos son muy escasos. La cantidad de COD (+) liberado es mayor en los

primeros cuatro perfiles, probablemente porque son estos los que más materia orgánica poseen y además están más afectados por la depositación ácida.

La presencia de COD (+) se debe a la naturaleza de la materia orgánica, la mayoría de estos compuestos están retenidos sobre las cargas negativas de las arcillas y su liberación es rápida, lo que puede deberse a que las uniones son débiles de tipo electrostático.

El orden de reacción de los iones que participan en el intercambio iónico de acuerdo a la velocidad determinada, es el siguiente: $Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$. La velocidad de intercambio depende de la carga y el radio iónico (Helfferich, 1962^a, Sharma *et al.*, 1970) y el tipo de arcilla (Sparks, 1989). En términos generales el tipo de arcilla es predominantemente caolinita en todos los suelos, por lo tanto, para estos suelos la velocidad depende de las características de los iones intercambiables. Seguramente el radio iónico del ión Mg^{2+} (0.65 Å) favorece el intercambio frente al Na^+ y K^+ que poseen sólo una carga. Si bien el Al^{3+} (0.5 Å) tiene un radio iónico menor que el Mg^{2+} , su carga es mayor y por lo tanto la velocidad es menor. Las velocidades de intercambio están limitadas por la concentración de los iones en el complejo de intercambio; por esta razón la reacción es menor para Na^+ y K^+ en los perfiles del transecto. En términos prácticos en estos suelos el amortiguamiento se lleva a cabo principalmente por Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Se determinó que el amortiguamiento por intercambio catiónico en los perfiles de la catena es más rápido que en los perfiles del transecto. Pero comparando estos perfiles entre sí, no se encuentra un patrón claro de reacción, ya que la velocidad de amortiguamiento en cada perfil depende del elemento. Por ejemplo, el perfil de Cactus loma amortigua más rápidamente con Na^+ , K^+ y Al^{3+} .

En el intercambio de Al^{3+} la velocidad de la reacción es mayor en los perfiles de la catena, principalmente en el horizonte Ah del perfil de la loma. Éste es el perfil que recibe mayor depositación ácida, lo cual puede ser una explicación del aumento en la velocidad de reacción.

5.4.1.2 Reacciones de intercambio aniónico

Otro tipo de reacciones que se observaron como mecanismo de amortiguamiento en los suelos fue el intercambio aniónico. Estas reacciones se consideran a partir de la fracción de COD (-), NOD (-) y SO_4^{2-} .

La mayor concentración de la fracción de COD (-) es liberada en la primera etapa del amortiguamiento. En este caso los horizontes Ah liberan más COD (-), asimismo el perfil que mayor concentración presenta es el de Cactus ladera. Este comportamiento se explica a partir de la concentración de materia orgánica en el suelo (Tabla 5.1).

La concentración de amortiguamiento por COD (-) es de 2 a 5 veces mayor que la del COD (+). Davis (1980) demostró que la gibsitita tiene fuerte capacidad de adsorción de ácidos húmicos y fúlvicos. En 1982 Davis propuso que estos ácidos estaban adsorbidos sobre las aristas de la caolinita. También se han encontrado cantidades apreciables de COD (-) adsorbidas sobre hidróxidos y óxidos de Fe sintéticos (Sibanda and Young, 1986). Muchos mecanismos han sido postulados para la adsorción de COD a la superficie de los minerales: intercambio de ligandos (Tipping, 1981a, b). Intercambio aniónico (Inoue y Wada, 1968) y adsorción hidrofóbica no iónica (Kodama y Schnitzer, 1974).

Los suelos estudiados tienen caolinita y óxidos de Fe y Al y parte del COD (-) está acomplejado a estos minerales, lo cual se demuestra por medio de la correlación entre Fe_d y Al_d vs. COD (-) (r^2 : 0.7-0.9). Podemos decir que parte del COD (-) liberado como amortiguamiento proviene del rompimiento de estos complejos. La velocidad del amortiguamiento determinada para estos compuestos es alta. Observando el comportamiento de intercambio en la Figura 5.7 puede decirse que el amortiguamiento en los primeros minutos es muy rápido, probablemente por rompimiento de uniones débiles (electrostáticas) como ha sido propuesto. La velocidad a largo plazo disminuye debido a que las reacciones de rompimiento de los complejos con los minerales necesitan mayor energía, ya que muchas de las moléculas orgánicas son muy grandes.

De la cinética de amortiguamiento por compuestos orgánicos se han hecho pocos trabajos, los cuales reportan que la cinética se puede representar a través diferentes modelos, por ejemplo; modelos empíricos y modelos de adsorción como el modelo de Langmuir. Todos los modelos son no lineales y están relacionados principalmente con fenómenos de sorción. La velocidad de adsorción o desorción depende de la fuerza iónica, el tipo de compuesto orgánico y el pH de la solución. Para el caso del amortiguamiento por COD (-), el mecanismo es principalmente protonación, y al igual que para la sorción, su comportamiento es no lineal.

La otra fracción orgánica determinada como amortiguamiento ácido fue el NOD (-). Esta fracción es importante en los perfiles de la catena y siempre en los horizontes Ah. Seguramente esta fracción proviene de la disociación de los compuestos orgánicos, debido a la protonación de los mismos. La presencia de mayor concentración de NOD (-) en los perfiles de la catena establece que parte de los compuestos ácidos proveniente de la oxidación de los NO_x queda acomplejada en la materia orgánica. También se puede considerar como un indicador de aporte de compuestos de N al suelo.

La fracción inorgánica de intercambio aniónico de la solución fue determinada por la desorción de SO_4^{2-} . El amortiguamiento por desorción de SO_4^{2-} es importante en los perfiles de la catena, principalmente en los horizontes Ah. En la localidad de Cactus es donde mayor cantidad de SO_4^{2-} se deposita, y por lo tanto, son estos los horizontes que más SO_4^{2-} pueden liberar en el amortiguamiento. La adsorción de

SO₄²⁻ es preferencial sobre los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, la desorción depende del pH y los aniones competentes. Los resultados muestran que posiblemente los sulfatos asociados a la materia orgánica entran a la solución como mecanismo de amortiguamiento. Se traduce como disociación de compuestos orgánicos que contienen azufre en su molécula. La velocidad de desorción es baja, ya que se trata de la ruptura de uniones fuertes con moléculas orgánicas. La concentración del SO₄²⁻ en los horizontes Bt es muy baja, debido a que el anión Cl⁻ utilizado para controlar la fuerza iónica de la solución no es competente con el SO₄²⁻.

A diferencia de los cationes, en los casos de SO₄²⁻ y COD (-), los datos se ajustaron mejor a una ecuación potencial ($a_1 t^{-b}$). Una explicación de este comportamiento es que estos compuestos están unidos a la fracción sólida por fuerzas electrostáticas, como se ha propuesto también para el COD (+).

5.4.1.3 Reacciones de disolución o intemperismo de los minerales

En general las reacciones de intemperismo determinadas en los suelos ocurren en dos etapas; la primera etapa es de liberación de Fe³⁺, Al³⁺ y H₄SiO₄ y se describe a través de los parámetros del segundo término de la ecuación 1, y la segunda es de liberación de Fe³⁺, Al³⁺, H₄SiO₄, Mg²⁺ y Ca²⁺, descrita a través del tercer término de la ecuación (1).

Con los valores de velocidad del segundo término se definió que en la primera fase de disolución el Al³⁺ se libera más rápidamente que el Fe³⁺ y el H₄SiO₄, mientras que en la fase final el H₄SiO₄ es el más rápido en ser liberado.

El aumento de velocidad en la liberación de Al³⁺ y Fe³⁺ se interpreta como la disolución de óxidos de Al y Fe en la primera etapa. A su vez las altas concentraciones de H₄SiO₄ en la solución se asocian a disolución de compuestos amorfos de Si (vidrio) provenientes de las cenizas de la erupción de 1982 del volcán El Chichonal.

Claramente la disolución de Al³⁺ está controlada por el pH (Figura 5.9), por lo tanto los horizontes Ah liberan mayor concentración de Al³⁺ a la solución. La concentración de Al³⁺ en solución depende de la concentración de óxidos de Al, materia orgánica y arcillas (Tabla 5.1). Estos argumentos justifican el incremento en la concentración y la velocidad de liberación de Al³⁺ en la localidad de Cactus y el perfil del Trapiche.

Por su parte la liberación de Fe³⁺ depende más fuertemente del pH. En la Figura 5.10 se observa que la disolución es más intensa cuando el pH desciende por debajo de 2.9. A medida que el Al³⁺ entra a participar en el pH, se esperaría una dependencia del Fe³⁺ en solución con el Al³⁺. Sin embargo, la Figura 5.11 muestra que este comportamiento es más claro sólo en la fase final del experimento y de

manera particular en los perfiles de la localidad de Cactus. Por lo tanto, la liberación de Fe^{3+} es un proceso importante en suelos con un alto contenido de arcilla y óxidos de Al, como es el caso en los perfiles de Cactus (Tabla 5.1).

En la fase inicial de amortiguamiento el Fe^{3+} en solución parece estar relacionado con otros procesos. La disociación de la materia orgánica puede ser uno de los procesos por los cuales el Fe^{3+} se libera, ya que la mayor cantidad de COD (-) se presenta en las primeras horas del experimento. Por lo tanto, la concentración del Fe^{3+} en solución depende de la materia orgánica y la concentración de óxidos de Fe amorfos de los suelos (Tabla 5.1) y son éstos los que participan en el proceso de amortiguamiento en la primera fase de disolución de los compuestos de Fe. En la fase final de disolución se inicia la disolución de Fe cristalino y no se descarta que el Fe^{3+} también provenga de la disolución de la hornblenda, ya que ésta es más abundante en los horizontes superficiales.

La liberación de H_4SiO_4 tiene un comportamiento parecido al Fe^{3+} ; la disolución se lleva a cabo por debajo de pH 2.9 (Figura 5.12), su concentración es semejante en todos los perfiles, sin embargo, la actividad del H_4SiO_4 aparenta ser menor en los horizontes Bt, en donde se esperaría mayor actividad por el mayor contenido de arcillas en estos. Este comportamiento lleva a pensar que hay compuestos que se están disolviendo más rápidamente en los horizontes Ah que en el Bt. Considerando que los perfiles de la localidad han recibido nuevos materiales provenientes del volcán Chichonal, se puede decir que los vidrios volcánicos son los responsables de la concentración de H_4SiO_4 en la solución.

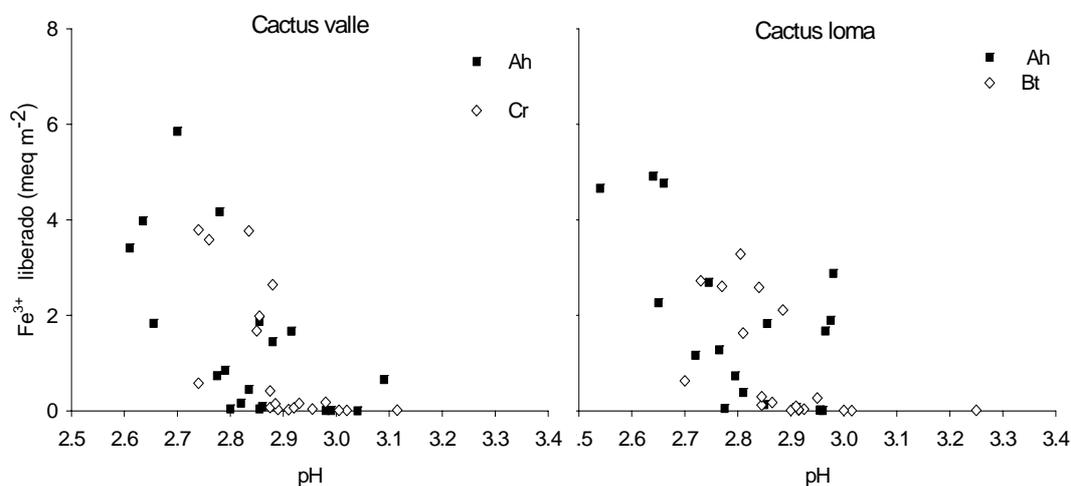


Figura 5.10. Fe^{3+} liberado en función del pH en los perfiles de Cactus valle y loma.

En la última etapa de disolución, el comportamiento cambia de un modelo exponencial a un modelo lineal. En esta etapa los compuestos de H_4SiO_4 reaccionan más rápidamente con respecto a los otros elementos implicados en esta etapa. Esta

etapa se interpreta como la disolución de minerales primarios y secundarios. En esta etapa se determinan velocidades de disolución para el Mg^{2+} y Ca^{2+} , las cuales establecen que el intemperismo de minerales que contienen Mg^{2+} es más rápido que el de los minerales que contienen Ca^{2+} .

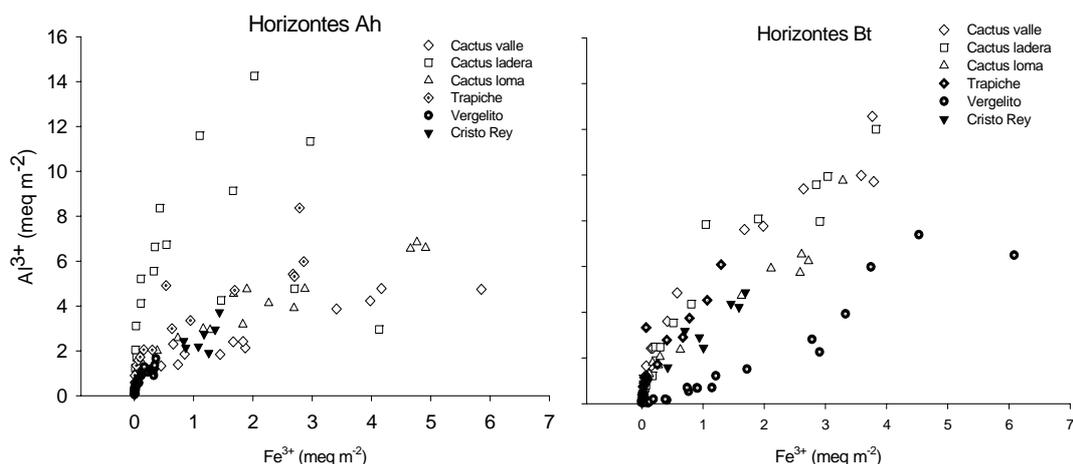


Figura 5.11. Concentración de Fe^{3+} vs. Al^{3+} liberado en los horizontes Ah y BT en suelos Acrisoles a condiciones controladas de pH, fuerza iónica y T° .

La información de rayos X de los suelos estudiados muestra que estos están enriquecidos con cenizas provenientes del Chichonal, constituidas principalmente por hornblenda y feldespatos cálcicos (ver capítulo 4). Por lo tanto, se puede decir que las hornblendas se están intemperizando más rápido que los feldespatos cálcicos.

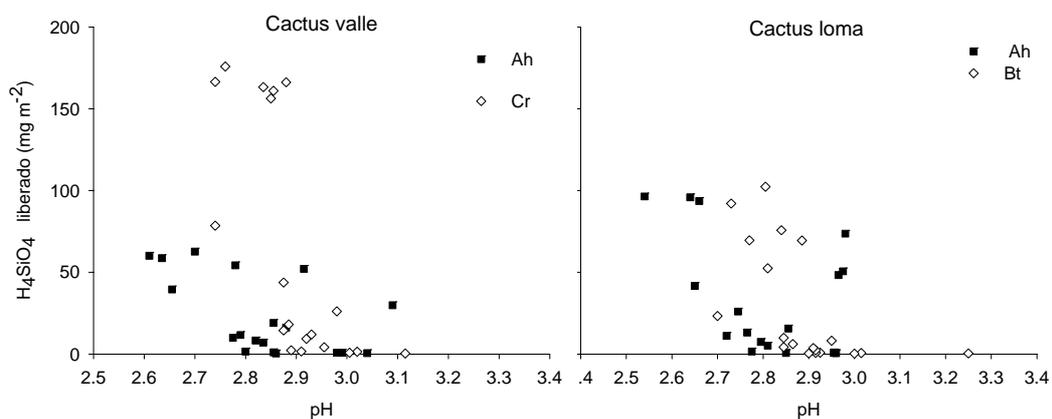


Figura 5.12. H_4SiO_4 liberado vs. pH para los perfiles de Cactus valle y loma.

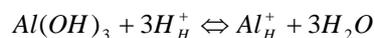
El orden de reacción de algunos elementos y perfiles es hasta 10 veces más rápido en el segundo término y a su vez que el tercer término. Holdren y Berner (1979)

establecieron que inicialmente la velocidad de las reacciones de disolución es alta, pero con el tiempo ésta disminuye. Observaciones en el microscopio les permitieron establecer que la disolución en los primeros tiempos está controlada por la difusión y posteriormente por las reacciones de superficie. Ellos describen estas reacciones por medio de dos funciones: en la primera etapa se disuelven rápidamente las partículas menores de 1 μm y la disolución tiene un comportamiento no lineal (función parabólica) debido al control de la difusión. En la segunda etapa la disolución ocurre en los sitios de exceso de energía o de mayor reactividad y se representa como una función lineal. Estos argumentos coinciden con el comportamiento y las constantes de velocidad obtenidas en la Tabla 5.2.

Por otro lado, Holdren y Speyer (1985) establecieron que las reacciones de disolución se pueden representar como reacciones de orden pseudo-cero o de primer orden. Generalmente las reacciones que no describen este comportamiento se deben a que existen partículas ultra finas o a que los cristales tienen regiones de deformación o distorsión interna. En este estudio la velocidad de amortiguamiento por disolución, en este caso representado por el segundo término de la ecuación (1), es mayor que la velocidad del tercer término. Probablemente la granulometría de los suelos determina que gran parte de las partículas finas, es decir de los minerales secundarios, se disuelvan más rápidamente y sean muy importantes en el amortiguamiento por disolución de minerales de tamaño mayor a las partículas de los minerales primarios.

La velocidad de intemperismo químico en suelos y sedimentos depende de varios factores: mineralogía, temperatura, velocidad de flujo, área superficial, concentración de ligandos, CO_2 en el agua y concentración de H^+ . En minerales tales como los óxidos de Fe y Al y caolinita, el principal factor que limita la reacción es la superficie de reacción ya que son minerales con carga superficial capaces de adsorber o no iones. Sin embargo, Lagache (1976) concluye que la velocidad de disolución de los minerales está en función de los defectos o de la deformación de los cristales, más que del área específica de reacción.

Uno de los mecanismos de control del Al^{3+} en la solución está determinado por la solubilidad de los precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$ del suelo. La actividad del Al^{3+} en una solución salina neutral está representada por la reacción propuesta por Dahlgren & Walter (1993):



Comparando la concentración de Al liberado en los suelos vs. la concentración teórica de Al liberado en la disolución de gibbsita a 25°C (Figura 6.9), se encuentra que la solución está sobresaturada con Al. Esto significa que además del Al^{3+} aportado por la disolución de gibbsita, hay aporte de Al^{3+} por otros compuestos. Se concluye entonces que la mayor concentración de óxidos de Al son disueltos en las condiciones del experimento. La otra parte del Al^{3+} en la solución probablemente proviene de la disociación de compuestos orgánicos, ya que la concentración de

estos aumenta en los horizontes Ah. El Al^{3+} participa en la acidez intercambiable, y por lo tanto contribuye a disminuir el pH.

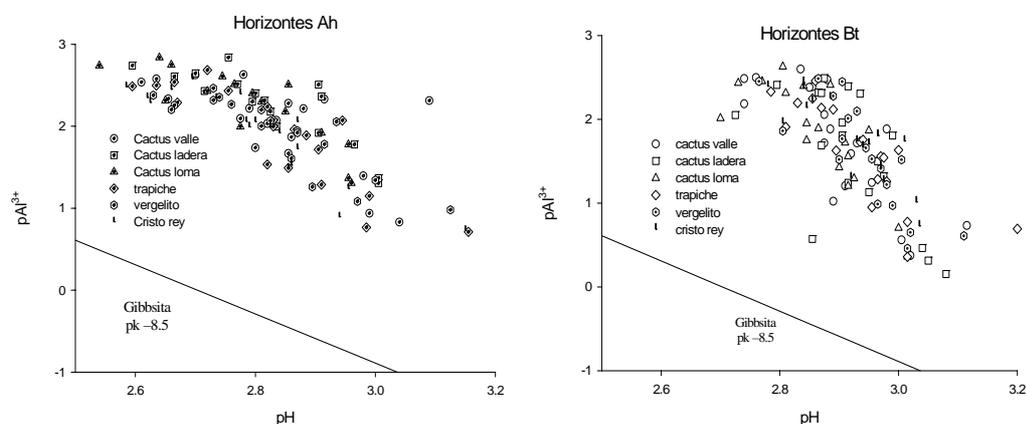


Figura 5.13. Concentración de pAl (mmol kg^{-1}) en función del pH y su relación con la solubilidad de la gibbsita en los horizontes Ah y Bt.

Jackson *et al.* (1948) establecen la siguiente secuencia de intemperismo para los minerales primarios: yeso > calcita > hornblenda > feldespatos-Ca > feldespatos-K > feldespatos-Na > montmorillonita > mica > caolinita. Por su parte, Drever (1999) ubica a los óxidos, caolinita y el cuarzo como los últimos minerales en intemperizarse.

Por lo tanto, el modelo de intemperismo que los datos presentan no coincide con el propuesto por Jackson *et al.* (1948) y Drever (1997), ya que la velocidad de disolución de los óxidos de Fe^{3+} y Al^{3+} es mayor que la de los de Mg^{2+} y Ca^{2+} , asociados al intemperismo de minerales primarios. La alternativa a los datos obtenidos se puede explicar a partir de un modelo, en donde se presume que los minerales como la hornblenda y feldespatos, provenientes de las cenizas del Chichonal han sido recubiertos por óxidos en forma coloidal, formando una capa protectora. De esta manera en el intemperismo de estos suelos, primero se necesita la disolución de esta cubierta de óxidos para que los minerales primarios puedan ser alterados. Por lo tanto, los óxidos superficiales se disuelven inicialmente liberando grandes cantidades de Al y Fe. En la fase siguiente, los minerales primarios inician la disolución liberando rápidamente H_4SiO_4 , Mg^{2+} y Ca^{2+} .

5.4.2. Capacidad de amortiguamiento de los suelos

El modelo considera dos fases iniciales de amortiguamiento principales en los Acrisoles: una primera etapa debida al intercambio catiónico, en donde participan Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ y Al^{3+} . Esta representa entre el 17 y 65% del total, y una segunda etapa de disociación de la materia orgánica. Este amortiguamiento es muy rápido y mayor en los perfiles de la localidad de Cactus, ya que tienen mayor contenido de arcillas y materia orgánica, que los demás perfiles del transecto.

A lo largo de la catena, los perfiles del valle y la ladera tienen mayor capacidad de amortiguamiento en los horizontes Ah, mientras que en la loma ésta es mayor en el horizonte Bt. El perfil que tiene la mayor capacidad de amortiguamiento es Cactus ladera. Este perfil libera mayor concentración de cationes en la primera fase de intercambio, pero el 87 % de esta capacidad está representada por la liberación de Al^{3+} (Tabla 5.4). Por lo tanto, es un amortiguamiento que induce una mayor acidificación. Este es el perfil que mayor área superficial tiene, lo cual muestra que en este caso el área superficial está ocupada por Al^{3+} . Por la posición en el relieve, seguramente el perfil de la ladera recibe aportes de cationes, en especial Al^{3+} en solución proveniente de la parte superior de la catena, la cual está fuertemente afectada por depositación ácida. El perfil del valle debería reportar mayor capacidad de amortiguamiento por intercambio catiónico, sin embargo, el área superficial es menor y no tiene capacidad de retener mayores contenidos de iones para el amortiguamiento.

Tabla 5.4. Distribución de la capacidad de amortiguamiento en los diferentes tipos de reacciones para los perfiles localizados en inmediaciones de la CPG- Cactus.

		COD(-) %	IC			Intemp _{inicial}		Intemp _{final}
			Ca+ Mg+K+Na %	Al	IC _{total}	Al+ Fe %	Mg + Ca %	
Cactus Valle	Ah	0.6	33.27	66.73	29.9	63.9	4.8	
	Cr	0.9	24.74	75.26	25.0	66.4	7.3	
Cactus ladera	Ah	0.9	12.83	87.17	65.2	29.4	3.6	
	Bt	0.5	20.83	79.17	24.2	66.7	8.4	
Cactus loma	Ah	1.2	12.81	87.19	33.8	58.1	6.1	
	Bt	0.9	26.36	73.64	20.0	78.7	0.0	
Trapiche	Ah	1.1	20.21	79.79	31.1	67.7	0.0	
	Bt	0.5	18.97	81.03	19.3	79.9	0.0	
Vergelito	Ah	1.8	13.49	86.51	47.2	50.8	0.0	
	Bt	0.2	20.18	79.82	19.7	79.8	0.0	
Cristo Rey	Ah	1.5	23.62	76.38	26.2	72.3	0.0	
	Bt	0.6	16.27	83.73	17.1	82.0	0.0	

A lo largo del transecto la capacidad de amortiguamiento puede relacionarse directamente con el área superficial de cada suelo. Por lo tanto, el perfil de Vergelito es el que menor capacidad de amortiguamiento tiene, debido a su bajo contenido de arcilla. sin embargo el porcentaje de amortiguamiento por este proceso es más importante que en los demás perfiles.

La otra parte del amortiguamiento está dada por la disolución inicial de los óxidos de Fe y Al. En el modelo la liberación de estos iones se ha atribuido a las partículas que probablemente recubren los minerales primarios a manera de película o revestimiento. En esta segunda etapa nuevamente los perfiles localizados en la localidad de Cactus son los que mayor concentración de Fe y Al liberan a la

solución. El porcentaje de amortiguamiento por este proceso supera el 60%, lo cual genera igualmente mayor riesgo de acidificación, ya que el Al^{3+} participa en la acidez total del suelo.

El amortiguamiento por intemperismo final de los minerales primarios varía entre 3.6 y 8.4% y sólo se presenta en los perfiles de la catena de Cactus. Este comportamiento se puede explicar considerando que estos suelos son los que están más afectados por la depositación ácida, a tal grado que presentan intemperismo de estos minerales como mecanismo de amortiguamiento.

5.5. Conclusiones

El modelo general propuesto es el amortiguamiento por intercambio catiónico en la primera etapa, paralelamente a la disociación de la materia orgánica y la desorción de sulfatos. Estos son seguidos por la disolución de coloides de óxidos de Fe y Al que recubren las arcillas y minerales primarios remanentes. Finalmente, los minerales primarios como la hornblenda se disuelven y comienza la disolución inicial de minerales secundarios como la caolinita y óxidos de Fe y Al de tamaño mayor.

Los procesos de intercambio catiónico y disolución de minerales fueron representados por la ecuación

$$C(t) = a_1 \exp^{-b_1 t} + a_2 \exp^{-b_2 t} + b_3 t \quad (1)$$

Mientras que la disociación de la materia orgánica y desorción de sulfatos se representó con la ecuación

$$C(t) = at^b \quad (2)$$

La velocidad de amortiguamiento en la fase de intercambio tiene el siguiente orden $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. El orden de reacción para el K^+ es de 0.77 a 6.09 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$, para el Mg^{2+} es de 1.0×10^{-4} a 6.01 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$, para el Na^+ es de 0.01 a 4.05 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$, para el Ca^{2+} es de 0.04 a 0.65 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$, y para el Al^{3+} entre 2.7×10^{-3} a 0.4 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Las reacciones de disociación de la materia orgánica reaccionan entre 0.05 a 1.79 $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ y la desorción de sulfato entre 0.08 y 0.32 $\text{meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Las reacciones de intemperismo de minerales ricos en Al^{3+} son mayores que los minerales ricos en Fe^{3+} y varían de orden entre 1.0×10^{-4} y $2.3 \times 10^{-1} \text{ meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$ y 1.4×10^{-4} y $1.1 \times 10^{-2} \text{ meq m}^{-2} \text{h}^{-1}$ respectivamente.

Las reacciones de disolución de minerales primarios y secundarios se expresan en la fase final del rango evaluado. Este proceso se representa por la velocidad de disolución de H_4SiO_4 en un orden de 5.0×10^{-4} a $1.0 \times 10^{-2} \text{ mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$. La cual expresa el intemperismo de varios minerales, mientras que la velocidad de

intemperismo de los minerales primarios como la hornblenda y feldespatos cálcicos es 10 veces menor.

En todos los perfiles la capacidad de amortiguamiento está en función de propiedades tales como la superficie específica, que a su vez depende del contenido de arcillas, óxidos de Fe y contenido de materia orgánica.

La capacidad de amortiguamiento por intercambio catiónico representa entre el 17 y 65% de la capacidad total y es mayor en los perfiles de la localidad de Cactus. En los perfiles del transecto la capacidad de amortiguamiento por intercambio catiónico es hasta 65%.

En la catena la mayor capacidad de amortiguamiento se presenta en el perfil de la ladera, debido a la superficie específica del mismo. Sin embargo, el 87% de la capacidad de amortiguamiento lo representa la liberación de Al. El perfil de Cactus loma es el de menor capacidad de amortiguamiento, debido a su posición en el relieve y la exposición a la depositación ácida.

Capítulo 6

6. Contribución de la adsorción de sulfatos al amortiguamiento ácido en suelos con carga variable (Acrisoles).

6.1. Introducción

En las últimas tres décadas, la depositación de SO_4^{2-} a los suelos por emisiones de SO_2 provenientes de la actividad industrial ha incrementado y contribuido en 5.7Mha a la degradación de suelos de todo el mundo (GLASOD, 1991). La capacidad de amortiguamiento ácido de los suelos se lleva a cabo por diferentes reacciones, entre ellas la disolución de carbonatos y el intercambio de cationes básicos juegan un papel importante. Sin embargo, los suelos con carga variable retienen sulfatos, atribuido a la asociación con los hidróxidos de Fe y Al, probablemente por la formación de Al o Fe-hidroxil sulfatos (Nordstrom, 1982, Fuller *et al.*, 1985; Khanna *et al.*, 1987). Por la retención de sulfato se supone el consumo de 1 ó 2 iones H^+ , a manera de amortiguamiento ácido (Jonson and Cole, 1977; Fuller *et al.*, 1985) Por lo tanto, en suelos con carga variable la adsorción de sulfatos puede contribuir significativamente al amortiguamiento en los suelos bajo depositación ácida.

Se ha mostrado que la adsorción de sulfatos está asociada principalmente a la presencia de óxidos de Al, Fe y a lofano en los suelos (Aylmore *et al.*, 1967; Chao *et al.*, 1964; Parfitt, 1978). Los principales factores que controlan la adsorción son; el pH (Hue *et al.*, 1984; Singh, 1984b; Bolan *et al.*, 1986; Nodvin *et al.*, 1986; Marsh *et al.*, 1987), y otros aniones competentes en el medio, como por ejemplo los fosfatos (Haron and Hanson, 1988; Kamprath *et al.*, 1956; citados por Sharpley, 1990; Bolan *et al.*, 1986; Marsh *et al.*, 1987).

Los mecanismos de adsorción de sulfatos hasta ahora son los menos claros, por lo que se proponen tres explicaciones alternativas. Parfitt and Smart (1978) consideran que la adsorción de sulfatos sobre óxidos de Fe es específica y se lleva a cabo por intercambio de ligandos. Aquí los grupos funcionales FeOH y FeOH_2 (tipo A), son reemplazados por dos grupos de complejación superficial $\text{Fe-O-S-(O}_2\text{)-O-Fe}$. Se plantea que la adsorción es semejante a la de los fosfatos, pero menos fuerte. Por su parte Rajan (1978) expone que la adsorción de sulfatos sobre alofanos sintéticos también es a través de intercambio de ligandos. Esta idea del intercambio de ligandos es el mecanismo mejor relacionado con la adsorción de sulfatos, pero aún no es totalmente explicado. Alternativamente, Marsh *et al.* (1987) sugieren que los sulfatos son adsorbidos mediante atracción electrostática y es un proceso dependiente del pH y de la fuerza iónica.

Adams and Rawajif (1977), Nordstrom (1982), Hue *et al.* (1985) y Wolf (1994) sugieren que la adsorción de sulfatos no se puede explicar totalmente como un proceso de adsorción. Ellos argumentan que los sulfatos se precipitan con el Al^{3+}

como un mecanismo de coadsorción, formado una sal de basaluminita, alunita y juranita. La reacción es controlada por el pH de la solución y se acelera a medida que este es menor. La precipitación es posible si el Al se encuentra en solución. Algunas evaluaciones teóricas han mostrado que la precipitación podría ser más importante que la adsorción (Gobran and Bosatta, 1988; en Gobran and Nilsson, 1988). Estos argumentos muestran que la adsorción de sulfatos en suelos ácidos no se puede explicar como un mecanismo simple.

La explicación más aceptada de la retención de sulfatos por el suelo, establece mecanismos bifásicos. Por reacciones de adsorción, por intercambio de ligandos (Chao *et al.*, 1962; Aylmore *et al.*, 1967; Barrow, 1967; Barrow *et al.*, 1969; Hasan *et al.*, 1970) y por reacciones de precipitación, que son controladas las superficies de reacción, y se llevan a cabo tan rápidamente como para ser consideradas como mecanismos de adsorción (Nordstrom, 1982; Wolt, 1985; Hue *et al.*, 1985; Marcano-Martines y McBride, 1989).

Aunque los mecanismos como se lleva a cabo el proceso de adsorción no son claros, la retención de sulfatos parece estar relacionado principalmente por las superficies de reacción. En suelos con carga variable estas superficies dependen del grado de intemperismo de los mismos (Barrow *et al.*, 1969; Gebhart and Coleman, 1974; Hasan *et al.*, 1970). También de la cantidad de S adicionado al suelo (Marcano-Martinez and McBride, 1989) y el contenido de humedad del suelo (Hasan *et al.*, 1970; Wolt *et al.*, 1992).

En los modelos de acidificación de los suelos, el problema frecuente, es la definición de la capacidad de adsorción de sulfatos. Algunos autores han propuesto correlacionar las propiedades de los suelos con la capacidad de adsorción de sulfatos. MacDonald and Hart (1990) plantean que el potencial de adsorción de sulfatos, puede estimarse a partir de las propiedades de suelos tales como el porcentaje de carbono, Fe y Al obtenidos con la extracción con citrato-ditionito y oxalato, pH de la solución y SO_4^{2-} extractable con P.

El riesgo de acidificación en suelos muy intemperizados depende del agotamiento de la capacidad de amortiguamiento por intercambio catiónico, que puede ser contrarrestado por el aumento de la capacidad de intercambio aniónico. La mayor cantidad de estudios alrededor de la adsorción de sulfatos está dirigida a la disminución en la disponibilidad de los sulfatos como nutrientes. Sin embargo, poco se conoce sobre el potencial de este mecanismo como amortiguamiento ácido.

El objetivo de este capítulo fue determinar la contribución al amortiguamiento por adsorción de sulfatos en los suelos estudiados.

6.2. Materiales y Métodos

6.2.1. Suelos

Se seleccionaron dos perfiles de suelo ubicados a 0.7 km y 12 km del CPG Cactus, sobre un transecto lineal en dirección de los vientos (sur-este), municipio de Reforma- Chiapas. Los suelos se desarrollaron sobre antiguos sedimentos marinos del Terciario en terrazas disectadas del Mioceno, ubicados sobre la cresta de dos lomeríos.

Los perfiles fueron clasificados como Acrisoles húmicos (WRB, 2000). Tienen reacción ácida y fuertemente ácida en agua, con CICE baja, texturas finas, dominada por arcillas caolinita y sesquióxidos de hierro y aluminio. Por su CICE se clasifican como suelos sensibles a la acidificación (McFee, 1980) (Tabla 6.1). El suelo de Cactus loma se diferencia del de Cristo Rey por el contenido de carbono orgánico, arcilla, S total y Sulfatos extractables con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1M.

Tabla 6.1. Características químicas de los suelos utilizados para determinar la capacidad de adsorción de sulfatos.

Perfil	Horiz	pH	CICE	C. org.	Fe _o	Al _o	Fe _d	Al _d	Arcilla	S total	*SO ₄ ²⁻
		agua	cmol g ⁻¹	%	mg. g ⁻¹			%	mg g ⁻¹	Mg L ⁻¹	
Cactus loma	Ah	5.56	2.97	2.66	5.3	1.37	10.4	2.33	44.87	945	56.23
	Btg	4.71	2.99	0.81	2.74	1.35	10.25	2.56	55.34	365	62.5
Cristo rey	Ah	5.62	2.5	0.26	2.41	2.67	8.68	2.79	20.33	272	7.16
	Bt	5.03	1.02	0.16	0.33	0.7	8.06	1.49	30.77	98	15.17

* SO₄²⁻: Extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.1 M

6.2.2. Determinación de la adsorción de sulfatos

De los horizontes Ah y Bt se tomaron muestras de suelo húmedo y se tamizaron por una malla 2mm. Por duplicado se tomaron 2.5 g (equivalente a suelo seco) de suelo húmedo y se colocaron en un matraz de 100 ml con 40 ml de solución de KCl 0.01 M. Constantemente se agitó la solución y determinó el pH. La suspensión se agitó por 3 días, tiempo en el que se ajustó el pH a tres valores (3, 4 y 5) con HCl (0.1M) y KOH (0.1M) hasta mantener el pH equilibrado.

En el momento en que el pH se mantuvo constante (± 0.1 unidad de pH), utilizando una bureta se adicionó a la suspensión una solución concentrada de K_2SO_4 para obtener concentraciones diferentes de SO_4^{2-} adicionado ($S_i = 0.0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.12, 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.08 mM) en un volumen total de 50 ml.

6.2.3. Determinación de la capacidad de amortiguamiento

Al mismo tiempo de la adición de SO_4^{2-} se determinó el consumo de OH^- o H^+ para mantener constante el pH de la solución, adicionando HCl (0.01M) o KOH (0.01M) con una bureta. Después se dejó sedimentar la solución durante 2 horas y se filtró

a través de una membrana de nitrocelulosa de 0.45 μ m para determinar la concentración de SO₄²⁻ en la solución.

El SO₄²⁻ (S₂) remanente en la solución se determinó por cromatografía de iones (Waters, con una columna ICPak- HR, en un flujo de 1ml min⁻¹, 35°C con una solución eluyente de gluconato borato de sodio a pH 8.45). La concentración de sulfato adsorbido se calculó a partir de la diferencia de la concentración de SO₄²⁻ adicionado inicial (S₁) menos la concentración de SO₄²⁻ remanente (S₂).

$$S_{ad} = S_1 - S_2.$$

La cantidad equivalente en mM de OH liberado se calculó de la siguiente manera:

$$X \text{ mlHCL} \left(\frac{0.1 \text{ mol}}{1000 \text{ ml HCL}} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ mM}}{1 \text{ mol}} \right) = X \times 0.1 \text{ mM}$$

X = volumen de HCl utilizado

En la solución sobrenadante se determinó la concentración de Al, por espectrofotometría de adsorción atómica (Perkin Elmer 3110).

6.3. Resultados

La Figura 6.1 muestra las isotermas de adsorción para los horizontes Ah y Bt del perfil de Cactus loma (0.7 km del centro procesador) y Cristo Rey (12 km de distancia del centro procesador) a tres diferentes pHs. A pH 3 y 4 se observan dos etapas del proceso de retención de sulfatos; en la primera se observa un incremento en forma asintótica en donde alcanza un equilibrio relativo en una concentración de 0.4 mM de sulfato adicionado, si se adicionan concentraciones mayores a 0.06mM la retención de sulfato en la fase sólida y el sulfato en solución mantiene una relación lineal. Este comportamiento se presenta en ambos horizontes Ah y el horizonte Bt de Cristo Rey, mientras que ésto no ocurre en el perfil de Cactus loma Bt en donde parece llegar a un equilibrio y mantenerse en éste a lo largo de la evaluación. A pH 5 y a concentraciones <0.12 mM se lleva a cabo un proceso de desorción de sulfatos disminuye. A adiciones > 0.12 mM nuevamente hay una relación lineal entre el sulfato de la fase sólida y el sulfato en solución, a excepción del perfil Cactus loma Bt, en donde en todo el proceso disminuye la retención.

La mayor cantidad de retención de sulfato se presenta en el horizonte Ah de Cactus, en donde se retienen hasta 40 mM kg⁻¹ en el rango evaluado, seguido de los horizontes de Cristo Rey (20 mM kg⁻¹). En contraste el horizonte Bt de Cactus loma es el que más sulfato libera a la solución.

La Figura 6.2 muestra el consumo de H^+ o OH^- en función de la adsorción de sulfatos de los perfiles de Cactus loma (a) y Cristo Rey (b) en los horizontes Ah y Bt respectivamente. Esta relación fue considerada sólo para el intervalo en donde se alcanza un equilibrio relativo.

En los dos perfiles la tendencia general es que a menor pH mayor consumo de H^+ para la adsorción de sulfatos. A pH 3, el horizonte Ah de Cactus la relación entre el H^+ consumido y el SO_4^{2-} adsorbido tiene una pendiente aproximada de 1, mientras que en el horizonte Bt la pendiente es de 0.6. En el horizonte Ah de Cristo Rey la relación entre el H^+ consumido y el SO_4^{2-} adsorbido tiene una pendiente de 0.2 y en el horizonte Bt la relación es 0.4. A pH 4 la relación de H^+ consumido y SO_4^{2-} adsorbido disminuye hasta 10 veces y está entre 0.03 y 0.17 en los cuatro horizontes. A pH 5 esta relación es casi nula (Figura 6. 2).

En la Figura 6.2 también se observa que pH 5 en comportamiento es diferente entre el horizonte Ah y Bt de ambos perfiles. En el perfil de Cactus loma, en el horizonte Ah el sistema libera sulfatos consumiendo H^+ , y en el horizonte Bt el sistema desorbe sulfatos consumiendo OH^- . En el perfil de Cristo Rey el sistema consume OH^- en ambos horizontes mientras resorbe sulfatos.

6.4. Discusión

Las isotermas muestran que el proceso de retención de sulfatos en estos suelos se lleva a cabo por dos mecanismos; adsorción y precipitación. En ambos perfiles y ambos horizontes se observa que existe una primera etapa de equilibrio, interpretada como la etapa de adsorción. Esta interpretación es apoyada en que la adsorción es un proceso que depende de las superficies de reacción y en esta medida es un proceso que tiende a un límite finito.

La siguiente etapa del proceso de retención de sulfatos observada en la fase final de la Figura 6.1, se relaciona con mecanismos de precipitación. En este caso se considera principalmente la precipitación de compuestos de $Al(OH)SO_4$. Para que se lleve a cabo la precipitación es necesario que el Al se encuentre en solución, y en ambos perfiles es posible encontrar Al en solución ya que una parte de éste se encuentre en el complejo de intercambio catiónico (0.1 a 4 $cmol\ kg^{-1}$, Capítulo 3).

La capacidad de adsorción depende del contenido de arcilla y óxidos de Fe y Al (Aylmore *et al.*, 1967; Chao *et al.*, 1964), el potencial de adsorción lo define el pH inicial del suelo (Nodvin *et al.*, 1986; Marsh *et al.*, 1987). Con base en estos antecedentes, se espera que el perfil de Cactus loma es el que mayor capacidad de adsorción tiene, ya que el contenido del arcilla es dos veces mayor que el perfil de Cristo Rey, también el contenido de óxidos de Fe es mayor y el pH es menor. Sin embargo, el perfil de Cactus loma recibe tres veces mayor concentración

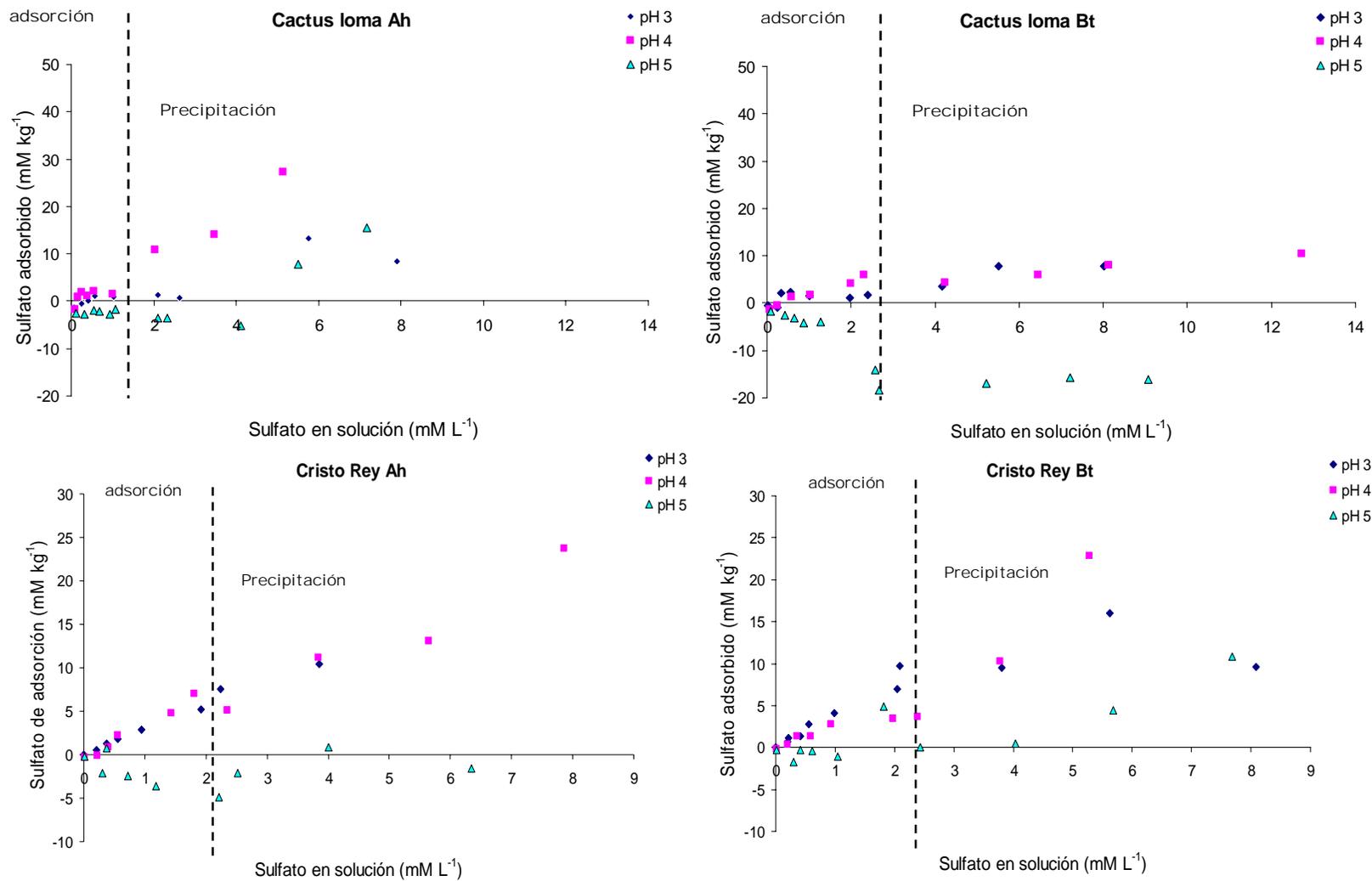


Figura 6.1. Isothermas de adsorción a diferente pH (3, 4 y 5) de los perfiles Cactus loma (a) y Cristo Rey (b) en los horizontes Ah y Bt.

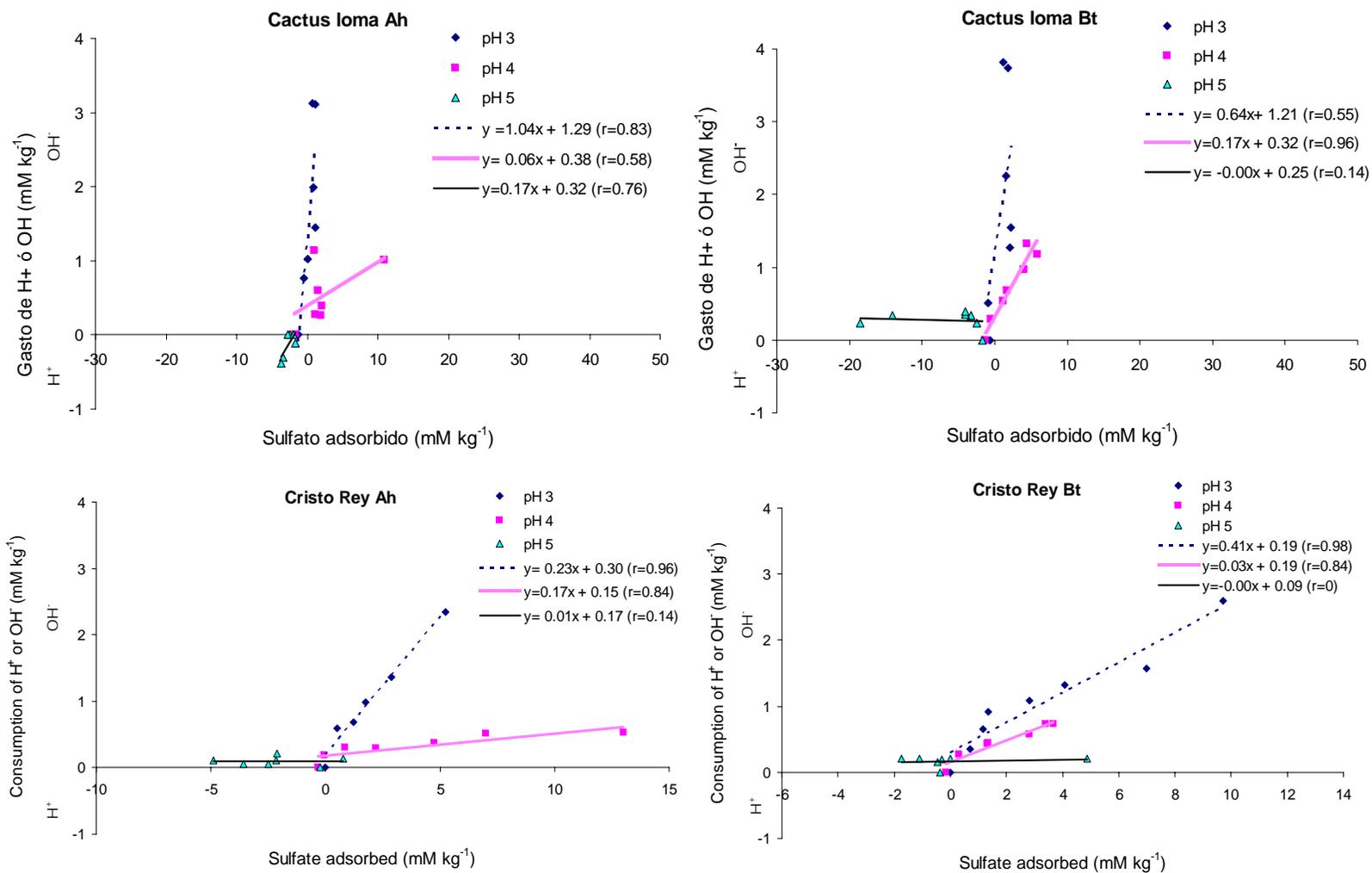


Figura 6.2. Gasto de H⁺ o OH⁻ en función de la adsorción de sulfatos de los perfiles Cactus loma (a) y Cristo Rey (b) en los horizontes Ah y Bt. a pH 3, 4 y 5.

de SO₂ depositado (Capítulo 2). Por otro lado, la mayor cantidad de sulfatos extraídos se presenta en Cactus loma, lo que sugiere que este perfil tiene más saturada su capacidad de adsorción.

La Figura 6.1 muestra que la cantidad de sulfato adsorbido es semejante entre los pH 3 y 4. Partiendo de que los suelos tienen carga variable se esperaría que a menor pH, mayor densidad de superficies de adsorción. Sin embargo, este comportamiento se presenta sólo en el horizonte Bt del perfil de Cristo Rey y en los demás horizontes la retención es mayor a pH 4 que a pH 3.

On apoyo en el código de modelación geoquímica Visual MINTEQ y utilizando la concentración de sulfato y Al en solución obtenidas en el experimento, se determinó los índices de saturación de la precipitación de Al(OH)SO₄ a pH 4. Los índices de saturación obtenidos fueron muy cercanos a 0 (datos no mostrados), lo que significa que están próximos a la saturación. Una de las razones por las cuales no se presenta precipitación en el código de modelación es que las concentraciones de Al en solución a pH 4 determinadas en el experimento son bajas. Sin embargo, se puede pensar en una explicación alternativa para fundamentar porque la información no reporta precipitación en el MINTEQ. Y es que los códigos de modelación calculan índices de saturación sólo para precipitados cristalinos. El tiempo en que se lleva a cabo el experimento, no permite la formación de cristales, pero se pueden precipitar geles amorfos. Por lo tanto si es posible tener precipitados y de esta manera ser un mecanismo importante en la retención de sulfatos, cómo lo muestran las isotermas.

De acuerdo a lo que se señala en la Figura 6.1, la capacidad por adsorción se puede determinar aproximadamente en la línea en que muestra una inflexión en las isotermas. De esta manera determinar la capacidad por adsorción de sulfatos en el perfil de Cactus loma es de aproximadamente 2 mM kg⁻¹ en ambos horizontes, mientras que, en el perfil de Cristo Rey es 2 y 5 mM kg⁻¹ para Ah y Bt respectivamente. La otra parte de la retención de sulfatos se atribuye entonces a la precipitación la cual llega a ser 5 o 20 veces mayor que la adsorción, dependiendo de la concentración de sulfatos adicionada.

El amortiguamiento determinado a partir del consumo de H⁺ por sulfato retenido muestra que varía entre horizontes. A pH 3 la relación entre H⁺ gastado y SO₄²⁻ adsorbido es mayor en el horizonte Ah de Cactus loma, mientras que, en el Cristo Rey es menor. En todos los casos la relación establece la liberación de 1 ó 2 mM OH⁻ por la adsorción de un 1 mM de SO₄²⁻, como lo propuesto por Fuller *et al.* (1985). A medida que el pH aumenta la liberación de OH⁻ disminuye. Se espera que a pH 3 hayan más sitios de adsorción y los sitios ocupados por compuestos orgánicos se hayan liberado. De esta manera se puede establecer que a pH 3 la adsorción en su totalidad se debe a los sitios libres de los coloides inorgánicos. Mientras que a pH 4 y 5, los sitios de adsorción son interferidos por otros compuestos. Esto explicaría

porque la relación $H^+ : SO_4^{2-}$ a pH 4 es diferente entre los horizontes Ah y Bt de ambos perfiles.

Por otro lado, a pH 5 en ambos horizontes es distinto, este cambio se le puede atribuir a que el PZC en ambos horizontes debe ser distinto. La carga en el horizonte Ah depende en mayor proporción de las cargas de los compuestos orgánicos y por lo tanto su PZC debe ser menor al de los horizontes Bt.

Sin conocer el valor exacto del PZC de los horizontes, el comportamiento entre los horizontes Ah y Bt, puede interpretarse que para el perfil de Cactus loma, el PZC del horizonte Ah es menor que el del Bt y parece estar entre pH 4 y 5. En el horizonte Bt también está entre pH 4 y 5, pero la intensidad de adsorción aumenta, ya que el sistema sigue liberando OH^- como mecanismo de amortiguamiento. De tal manera que a pH por debajo de 5, los horizontes Bt tienen a amortiguar SO_4^{2-} de manera natural. En el perfil de Cristo Rey, el comportamiento a pH 5 difiere del anterior, ya que el sistema sigue amortiguando a pH 5. En concordancia con ésta explicación, entonces el PZC en ambos horizontes es más arriba del pH 5.

Una explicación al comportamiento del amortiguamiento presentado a pH 5 por el perfil de Cactus loma es que la capacidad de adsorción de sulfatos en este perfil está saturada, como se discutió anteriormente. Entonces, en el horizonte Ah que tiene pH 5.56 (Tabla 6.1), cuando el pH de la solución se mantiene a pH 5, se le está generando un poco de carga negativa y por lo tanto es posible que el suelo adsorba un poco más de sulfatos, principalmente cuando se adiciona altas concentraciones de éste. Mientras que en el horizonte Bt, el pH es 4.71 (Tabla 6.1), y cuando se mantiene la solución a pH 5 se disminuye su capacidad de retención aniónica y por lo tanto no puede adsorber más sulfatos, como se muestra en la Figura 6.1. El comportamiento en el perfil de Cristo Rey en ambos horizontes es semejante a lo que se explica para el perfil Ah de Cactus, ya que el pH de estos horizontes está por arriba de 5.

En ambos suelos la capacidad de amortiguamiento por adsorción aniónica incrementa a medida que disminuye el pH. En el perfil de Cactus, un cambio de pH de 5 a 4 incrementa su capacidad de adsorción 2 o 3 veces, y un cambio de pH de 4 a 3 la incrementa hasta 4 veces. En el perfil de Cristo Rey las proporciones son similares, aunque la capacidad es pequeña.

6.5. Conclusiones

La retención de sulfatos en estos suelos se lleva a cabo por dos mecanismos, adsorción y precipitación.

En ambos perfiles y a pH 4 la precipitación de compuestos de $Al(OH)SO_4$ parece ser más importantes que la adsorción para la retención de sulfatos.

La capacidad de adsorción de sulfatos en el perfil de Cactus loma esta saturada a condiciones de campo, debido a la concentración de SO_2 depositada en el sitio.

A medida que se disminuye el pH del suelo el potencial de amortiguamiento por adsorción de sulfatos gana importancia. Un cambio del pH inicial hasta pH 3 la contribución por adsorción sulfatos llega hasta 2Mm kg^{-1} en el perfil de Cactus loma y hasta 5 Mm kg^{-1} en el perfil de Cristo Rey. Mientras que por precipitación de compuestos de Al(OH)SO_4 llega a ser 5 a 10 veces mayor.

A medida que disminuye el pH la proporción de liberación de OH por amortiguamiento aumenta hasta tres veces cuando se cambia de pH 4 a 3 y aumenta hasta siete veces cuando hay un cambio del pH 5 a 3.

Capítulo 7

7. Conclusiones finales

En este trabajo se evaluó el efecto de la depositación ácida sobre suelos caoliniticos cercanos a un Complejo Procesador de Gas (CPG) en el municipio de Reforma-Chiapas. Inicialmente fue necesario resolver el problema analítico relacionado con la determinación de sulfatos en suelos. Después se evaluó la depositación de azufre en los suelos y su distribución en el área de estudio. Asimismo se evaluó la capacidad amortiguadora a la depositación ácida, a partir de la caracterización de seis perfiles de suelos. Adicionalmente se hicieron experimentos “batch” para determinar los mecanismos, la magnitud y velocidad de las reacciones de amortiguamiento. Los resultados se emplearon para proponer un modelo conceptual del amortiguamiento de los suelos con carga variable en condiciones de depositación ácida.

Hipótesis

En el trópico se desarrollan suelos que contienen minerales de carga variable (caolinita y óxidos de Fe y Al). Estos son muy sensibles al secado, el cual genera cambios en su superficie y por lo tanto en los procesos de adsorción.

A medida que el pH del suelo disminuye por efecto de depositación ácida, los procesos de adsorción aniónica, adquieren importancia sobre los de la adsorción catiónica.

A diferencia de los suelos desarrollados en condiciones templadas, los mecanismos de amortiguamiento de los suelos con carga variable incluyen procesos de adsorción aniónica y disolución de minerales secundarios, además de los de intercambio catiónico y la disolución de minerales primarios.

7.1. Efectos del secado de los suelos sobre la determinación de sulfato extractable en suelos con carga variable.

El secado de las muestras incrementa la cantidad de sulfatos extraídos con agua por 2.5 y hasta 5 veces. Varios procesos se ven involucrados y explican el aumento en la variabilidad de los resultados: uno de ellos es el incremento del DOC, el cual produce interferencias positivas cuando los sulfatos son cuantificados por turbidimetría. El DOC también compite con los sulfatos por los sitios de intercambio.

El secado de las muestras también deshidrata los óxidos de hierro y liberación de sitios de adsorción. Así mismo acidifica algunos suelos, lo cual incrementa la capacidad de adsorción aniónica de los mismos. Los resultados indican que no sólo

los suelos con carga variable pueden ser afectados por el secado, sino en general las muestras con grandes contenidos de materia orgánica (horizontes Ah).

Una forma de aumentar la reproducibilidad y reducir las interferencias por carbono orgánico puede ser analizando las muestras a humedad de campo. Para incrementar la sensibilidad del método es preferible usar la cuantificación por cromatografía sobre la turbidimetría.

7.2. Propiedades y capacidad de amortiguamiento de los suelos afectados por los depositación ácida del área aledaña al CPC-Cactus en el sureste de México.

Las mayores depositaciones de SO₂ se registraron en las inmediaciones (< 4km) al CPG. Su magnitud se determinó entre 0.20 y 0.10 gS m⁻² año⁻¹, la cual representa un riesgo a la acidificación de los suelos del área dado que rebasan los umbrales establecidos en la norma mexicana de emisiones de gases a la atmósfera.

Las crestas de los lomeríos son los sitios que reciben mayor cantidad de SO₂. En el suelo los sulfatos se distribuyen vertical y horizontalmente por infiltración y por escorrentía superficial o por movimiento lateral de agua subsuperficial. Como consecuencia las partes bajas acumulan la mayor cantidad de S total.

Entre 2 y 21% del S total se encuentra en forma de sulfatos solubles. De esta fracción, el mayor porcentaje se presenta en la ladera y la cresta en los horizontes superficiales, mientras que en los horizontes subsuperficiales se muestra una translocación hacia el valle. Si bien el sulfato soluble es una fuente de S para las plantas, también contribuye a movilizar y lixiviar a nutrientes como el Ca²⁺. Por lo tanto, los horizontes superficiales en las laderas y las crestas y el horizonte subsuperficial del valle tienen mayor riesgo de desbasificación.

Otra proporción (entre 2 y 60%) del S total, se determinó como sulfato adsorbido, el cual se retiene principalmente en los horizontes Bt o Cr. Esta fracción también muestra una mayor acumulación en el valle. Por lo tanto, los perfiles de los valles pueden tener mayor potencial de amortiguamiento por adsorción de aniones.

7.3. Vulnerabilidad de los suelos a la depositación ácida

En las laderas y las crestas de los lomeríos de la zona de estudio se desarrollan suelos de tipo Acrisol Húmico, asociados a Gleysoles húmicos en los valles.

En los Acrisoles la mineralogía dominante es caolinita, óxidos de Fe y Al en la fracción arcilla, y cuarzo en la fracción arena. Sus propiedades son variables, ya que son suelos desarrollados a partir de diferentes sedimentos (lutitas, margas, arenas y areniscas). Sin embargo, comparten algunas características como el pH

ácido a muy ácido y la baja saturación de bases en el complejo de intercambio catiónico (CIC).

Los perfiles localizados en la catena de Cactus (0.7 km) son más ácidos y poseen mayor concentración de Al^{3+} , también tienen mayor contenido de arcilla y concentración de Fe y Al pedogenético y Fe amorfo que los perfiles del Trapiche (4 km) y Cristo Rey (12 km), mientras que el perfil de Vergelito (8 km) es el más arenoso, con menor CIC y Fe pedogenético.

Dado el bajo contenido de bases en el complejo de intercambio catiónico, los seis perfiles son muy susceptibles a degradarse por la entrada de ácidos vía atmosférica (McFee. 1980). Han recibido cenizas durante la última erupción del volcán Chichonal, las cuales aportan hornblendas, feldespatos cálcicos y vidrio volcánico. Estos minerales participan en el amortiguamiento.

Debido a su alto contenido de arcilla, los perfiles de la localidad de Cactus tienen mayor CIC traducida en mayor capacidad de amortiguamiento. Sin embargo, la relación BC/Al es menor en estos perfiles, reflejando mayor agotamiento de las bases. Este criterio evidencia el efecto de la depositación ácida sobre los suelos y el alto riesgo que tienen los suelos del área a acidificarse.

Otra de las evidencias de la baja capacidad de amortiguamiento se muestra en la química de la solución del suelo, determinada a través del muestreo con los lisímetros. La información presentada, muestra que a corto tiempo después de una lluvia en los perfiles de Cactus y particularmente en el de Cactus loma, disminuye el pH en 1 unidad y se incrementa la concentración de Ca^{2+} en la solución.

7.4. Mecanismos de amortiguamiento ácido en los suelos Acrisoles

Para los suelos de regiones templadas se ha propuesto que el amortiguamiento a la entrada de ácidos vía atmosférica ocurre a través de la disolución del ácido carbónico, el intercambio catiónico, la disolución de minerales secundarios y secundarios. Se conoce que la adsorción de sulfatos puede llegar a ser un mecanismo de amortiguamiento, sin embargo por las características de estos suelos se ha considerado despreciable en las simulaciones de los modelos de acidificación.

En este estudio se simuló la acidificación de suelos caolinitos con un experimento "batch" el cual permitió construir el siguiente esquema conceptual de los mecanismos de amortiguamiento ácido:

El amortiguamiento en tiempos menores a 200 h, se llevó a cabo por disociación de la materia orgánica, el intercambio catiónico y adsorción aniónica. En una segunda etapa las reacciones a escalas de tiempo intermedio (200-1000 h), fueron la disolución de partículas finas de óxidos de Al y Fe coloidal. En esta escala de tiempo probablemente también se está disolviendo partículas finas de vidrio

volcánico, provenientes de las cenizas del Chichonal, las cuales pueden precipitar en otros compuestos.

A tiempos lentos (> 1000 h) se llevaron a cabo reacciones de disolución de minerales primarios y secundarios. Los minerales primarios provienen de las cenizas de la erupción de 1982 del volcán Chichonal.

7.5. Velocidad de amortiguamiento

Los suelos de la localidad de Cactus son más ácidos y a su vez contienen mayor contenido de arcilla. Contrastan con los suelos del transecto que tienen menos arcilla, particularmente en el perfil de Vergelito.

La velocidad de intercambio catiónico del Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} tiende a ser mayor en los perfiles de Cactus que en los del transecto, particularmente en los horizontes Ah. Asimismo la velocidad de las reacciones de disolución de óxidos de Al son mayores en los perfiles de Cactus. Lo anterior establece que los suelos con menor pH reaccionan más rápidamente a la entrada de ácidos.

Por lo tanto, se puede decir que la velocidad de reacción de suelos caoliníticos es mayor y de esta manera también es mayor el riesgo de acidificación.

7.6. Amortiguamiento por adsorción de sulfatos

Se determinó que los mecanismos por los cuales estos suelos retienen sulfatos son adsorción y precipitación de compuestos de $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$. A pH 4 la precipitación es más importante que la adsorción, probablemente porque los suelos tienen altas concentraciones de Al en el complejo de intercambio.

La capacidad de adsorción en el perfil de Cactus loma está saturada, dado a que es el perfil que más SO_2 recibe. Debido a esto la adsorción de sulfatos no es un proceso importante en el amortiguamiento ácido. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de sulfato adicionado, la contribución por la precipitación es mayor que la de la adsorción.

La contribución al amortiguamiento por la adsorción de sulfatos es hasta 2mM kg^{-1} en el perfil de Cactus loma y 5 mM kg^{-1} en el de Cristo Rey. A medida que aumenta la concentración de sulfato adicionado, la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ contribuye hasta 5 o 10 veces más que la adsorción. La contribución por la precipitación es mayor que la adsorción y depende de la cantidad de sulfato depositado.

7.7. Capacidad de amortiguamiento de los suelos

La suma de las concentraciones de cada elemento permitió calcular la capacidad de amortiguamiento total (CA) de los suelos. En los tiempos definidos para cada reacción se calculó la capacidad de amortiguamiento por cada reacción.

La CNA varía de 2.2 a 14.7 meq m⁻² en los horizontes Ah y 6.8 y 19.2 meq m⁻² en los horizontes Bt. Las reacciones de amortiguamiento asociadas a la materia orgánica, determinada por el DOC(-), representan entre el 0.6 y 1.8% para el horizonte Ah y 0.5 y 1.2% para el horizonte Bt.

La disolución de la materia orgánica es uno de los mecanismos implicados en el amortiguamiento en los suelos. Esta reacción se representa en nuestro modelo sólo por la liberación de DOC(-). Sin embargo, se conoce que parte de la materia orgánica está acomplejada al Al³⁺. La disociación de ésta conduce a la liberación de Al³⁺, sin embargo en el estudio no se determinó la proporción de éste, pero se supone que es una proporción importante. De esta manera, el amortiguamiento por disociación de la materia orgánica contribuye a la disminución del pH, principalmente en los horizontes Ah.

Por otro lado, se conoce que el DOC(-) compite con los sulfatos por los sitios de adsorción. En nuestro modelo se determinó que la contribución de amortiguamiento por DOC(-) es mayor que aquella correspondiente a la adsorción específica de sulfatos.

En el intercambio catiónico (IC) se diferencia entre aquel debido al Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ y el debido a la liberación de Al³⁺. La contribución del IC al amortiguamiento en general varía entre 17.1 y 25% para los horizontes Ah y 26 y 47% en los horizontes Bt. La contribución del Al³⁺ al amortiguamiento representa entre el 66 y 87% del IC.

El Al³⁺ en solución disminuye la capacidad de amortiguamiento real del mismo, ya que el concepto de amortiguamiento considerado en los modelos, es aquel en donde el pH está controlado, de tal forma que ningún catión genere daño a las raíces y haya un adecuado aporte de nutrientes para las plantas. Contrario a este criterio, en estos suelos el amortiguamiento por intercambio catiónico representa un riesgo muy alto.

Para los perfiles de Cactus se calculó hasta un 87% en la participación del Al³⁺ en las reacciones de intercambio catiónico como potencial de amortiguamiento, dado que los suelos arcillosos tienen mayor capacidad de liberar Al³⁺ a la solución, a medida que el pH disminuye.

Ésta es una de las razones por las cuales, se determinó que en los perfiles de Cactus la relación BC/Al es menor. Estos suelos tienen mayor contenido de arcilla y por lo tanto mayor CIC, pero a su vez son los que más cantidad de ácidos vía atmosférica

han recibido. Entonces la relación BC/Al evidencia que en el amortiguamiento se libera más Al, mientras se pierden cationes básicos.

A escala de tiempos rápidos, la adsorción aniónica representa la reacción que menos contribuye al amortiguamiento, ya que varía entre 0.005 y 0.02%. Contrario a la hipótesis propuesta en el trabajo, la adsorción de sulfatos no representa un proceso importante. Sin embargo, y como se discutió en el capítulo 6, más que la adsorción, es la precipitación de compuestos de Al(OH)SO_4 quien gana importancia en la retención de sulfatos.

En estos suelos en donde el Al^{3+} se encuentra en el complejo de intercambio catiónico, la precipitación de Al(OH)SO_4 puede aportar al amortiguamiento, y regular la toxicidad por Al. Sin embargo en el trabajo no se logró aclarar estos procesos en paralelo.

En la escala de tiempos largos se representan las reacciones de intemperismo inicial de minerales secundarios y el intemperismo final de los mismos. Estos procesos están representados por el aporte de Al y Fe a tiempos mayores de 200 h. La contribución de estas reacciones está entre 29 y 72% en los horizontes Ah y 66 y 82% en los horizontes Bt. Por separado se presenta el aporte al amortiguamiento debido al intemperismo de los minerales primarios, éste representa entre el 3 y 6 % en los horizontes Ah y 7 y 8% en los horizontes Bt.

En este grupo de reacciones se consideraron las reacciones intermedias y las reacciones lentas. En ambas reacciones el Al liberado también puede participar en la toxicidad.

La contribución de la disolución de minerales primarios es baja y muy lenta, de tal manera que no es un proceso que evite la acidificación de los suelos.

La razón propuesta en el modelo y que justifica porque los óxidos de Fe y Al se disuelven más rápido que los minerales primarios como la hornblenda y feldespatos cálcicos, es que éstos últimos recubren a los minerales primarios en forma de películas. Ésta también es una razón que puede explicar porqué en los perfiles de Cactus, el balance BC/Al no es mayor pese al aporte de nuevos minerales primarios por la ceniza volcánica.

7.8. Perspectivas finales

Este trabajo es un primer aporte a los modelos de amortiguamiento en suelos muy desarrollados. En él se proponen lineamientos iniciales sobre los procesos más importantes en el amortiguamiento ácido. Sin embargo, no se aclararon algunos procesos que pueden llegar a controlar el balance iónico en estos suelos.

Se considera importante definir los procesos de retención de sulfatos a partir de la precipitación de compuestos de $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, los cuales pueden regular la actividad del Al^{3+} , el cual es tóxico para las plantas.

Por otro lado, es importante refinar las constantes cinéticas y la magnitud del amortiguamiento para la construcción de un modelo matemático y la calibración en campo y de esta manera, se podría predecir la degradación de los suelos en el área y proponer alternativas de recuperación de los mismos.

Para la calibración y simulación de los modelos, es importante obtener más información sobre los volúmenes de depositación de sulfatos, tanto vía seca como vía húmeda, asimismo monitoriar la solución del suelo en los lisímetros, considerando diferentes épocas del año a lo largo de dos o tres años.

Es necesario verificar la hipótesis de que los minerales de hornblenda y feldespatos cálcicos están recubiertos por partículas coloidales que podrían hacerse con estudios de microscopía electrónica en los diferentes horizontes.

Referencias

- Adams, F. and A. Rawajfih. 1977. Basaluminite and alunite: A possible cause of sulfate retention in acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41: 688 – 692.
- Agbenin, J., and B. van Raij. 1999. Rate processes of calcium, magnesium and potassium desorption from variable-charge soils by mixed ion-exchange resins. *Geoderma* 93: 141-157.
- Aiwa, A. and M. A. Tabatabai. 1993. Comparison of some methods for determination of sulfate in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24:1817-183.
- APHA. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th Edition
- Aylmore, G., M. Karim, and J. P. Quirk. 1967. Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. *Soil Sci.* 103:10-15.
- Bache, B. W. 1980a. *The acidification of soils*. In: Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems. NATO Conference Series. 4:255-282. Eds. T.C. Hutchinson.
- Barrow, N. J. 1967. Studies on the adsorption of sulfate by soils. *Soil Sci.* 104: 342-349.
- Barrow, N. J. Spence, K. and McArthur, W.M. 1969. Effects of rainfall and parent material on the ability of soils to adsorb sulfate. *Soil Sci.* 108: 120-126.
- Batelle, 1999. Diagnosis of the environmental effects associated with the petroleum industry in region south of PEP. Report.
- Beaton, J. D., G. R. Burns, and J. Platou. 1968. Determination of sulfur in soils and plant material. Technical Bulletin No. 14. *The Sulfur Institute*, Washington, D. C. 56 p.
- Bell, 1991. Effect of acid deposition on vegetation. www.US.net.
- Benavides. L. 1956. *Notas sobre la geología petrolera de México*. En: Guzman. E. (Ed): Symposium sobre yacimientos de petróleo y gas. Tomo III: América del Norte. Pp 351-562. XX Congreso Geológico Internacional. Edit. Stylo.
- Berner. R. A. 1978. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. J. Sci.* 278: 1235-1252.
- Bloom, P. R., M. B. McBride, and R. M. Weaver. 1979. Aluminium organic matter in acid soils: Buffering and solution aluminium activity. *Soil Sci. Am. J.* 43: 488-493.
- Blume, H. P. and U. Schwertmann. 1969. Genetic evaluation on profile distribution of aluminium, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33: 438-444.
- Bolan, N. S., J. K. Syers, and R. W. Tillman. 1986. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. *J. Soil Sci.* 37: 379 – 388.
- Boy, G. E., A. W. Adamson, and L.S. Myers. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolite: II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69: 2836-2848.

- Bravo, H. A. 1987. *La contaminación del aire en México*. Fundación Universo Veintiuno A. C. 296 p. México, D.F.
- Bravo, H. A. y J. R. Torres. 1985. Evaluación de la meteorología en la zona Minatitlán- Coatzacoalcos y su importancia sobre la contaminación atmosférica. 2^{do}. Seminario sobre preservación al medio ambiente. Instituto Tecnológico de Minatitlán, SEP.
- Bravo, H. A., T. Jardon, J. Harris, M. I. Saavedra, P. Sánchez, C. R. Camacho, S. R. Echeverría, and R. T. Gamboa. 1996. Estudios de caso sobre química atmosférica y lluvia ácida. In: A.V. Botello, J. L., Rojas-Galvis, J. A. Benitez, D. Zárate-Lomeli (Eds). Golfo de México, *Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias* 5: 666 p. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica.
- Carey, S. and H. Sigurdsson. 1986. The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Mexico (2): Observations and numerical modelling of tephra-fall distribution. *Bulletin of Volcanology* 48: 127-141.
- Castellanos, J. Z., J. X. Uvalle Bueno, y A. Aguilar Santelises. 2000. *Manual de interpretaciones de análisis de suelos y aguas*. San Miguel de Allende, México. Colección INCAPA, Segunda edición.
- Ceballos, M. A. 1986. Estudio preliminar de los efectos de la contaminación ocasionada por la industria petrolera sobre el cultivo de sandía en el ejido Rancho Nuevo. Cunduacán Tabasco. *Tesis Lic.* Colegio Superior de Agricultura Tropical. 105 p. Cárdenas. Tabasco.
- Cocheme, J.J and A. Demant. 1983. Naturaleza y composición del material emitido por el volcán Chichonal, Chiapas. *Bulletin of Volcanology*
- Cole, D. W. and D. W. Johnson. 1977. Anion Mobility in Soils: relevance to transport from terrestrial to aquatic ecosystems *Water, Air and Soil Pollution* 7: 489.
- Comfort, S. D., R. P. Dick, and J. Baham. 1991. Air-Drying and pretreatment effects on soil sulfate sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:968-973.
- Cosby, B. J., M. Hornberger, and J. N. Galloway. 1985. Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry. *Water Resources Research* 21: 51-63.
- Courchesne, F., S. Savoie, and A. Dufresne. 1995. Effects of air-drying on the measurements of soil pH in acid forest soils of Quebec, Canada. *Soil Sci.* 160:56-68.
- Cowling, E. B. 1982. A Status report on acid precipitation and its biological consequences as of abril 1981. In: *Acid Precipitation effects on ecological systems*. D'Itri, F. M. 1982. Ann Arbor Science. 3-20.
- Crosland, A. R., F.J. Zhao, and S.P. McGrath. 2001. Inter-laboratory comparison of sulphur and nitrogen analysis in plant and soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32:685-695.
- Chao, T. T., M. E. Harvard, and S. C. Fang. 1962. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Sci.* 94: 276-283.
- Chao, T., M. E. Harvard, and S. C. Fang. 1964. Iron and aluminium coating in relation to sulfate adsorption characteristics of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28: 632-635.

- Christophersen, N. and R. P. Hooper. 1992. Multivariate analysis of stream water chemical data: the use of principle components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resour. Res.* 28 99-107.
- Dahlgren, R. A. and W. J. Walker. 1993. Aluminium release rates from selected Spodosols Bs horizons: Effects of pH and soil-phase aluminium pools. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 57-66.
- Davis, J. A. 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 2381-2393.
- Davis, J. and D. Kent. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry Mineral-Water Interface *Geochemistry* 23: 177-260 Mineralogical Society of America Washingtgon, D.C.
- Drever, J. I. 1988. *The geochemistry of natural waters*. Academic Press. Sydney Australia.
- Drever, J. I. 1999. *The geochemistry of natural waters*. Edition. Academic Press. Sydney Australia.
- Eriksson, E. 1986. Critical loads for acid deposition on groundwater. In Critical loads for nitrogen and sulphur, pp. 71-86. Nordic Council of Minister, Environmental Report 1986:11.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1976. Diagnosing vegetation injury caused by air pollution. Training Institute, Research Triangle park, NC.
- Falkengren-Grerup, U. 1987. Long-term changes in pH of forest soils in southern Sweden. *Environmental Pollution* 43: 79-90.
- FAO-UNESCO. 1974. Soil map of the world. Revised legend. World Soil Resources Report. Rome.
- Fowler, D. 1980. Wet and dry deposition of sulphur and nitrogen compounds from the atmosphere. In: *Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems*. NATO Conference Series. 4 9-27 Eds. T.C. Hutchinson and M. Havas. New York: Plenum Press.
- Fuller, R. D., M. B. David, and C. T. Driscoll. 1985. Sulfate adsorption relationships in forested spodosols of the Northeast U.S.A. *Soil, Sci. Soc. Am. J.* 49: 1034-1040.
- Furrer, G., P. Sollins, And J. Westall. 1990. The study of soil chemistry though quasi-steady-state models: Acidity of soil solution *Geochim. Cosmochim.* 54: 2363-2374.
- Galloway, J. N. and G. G. Parker. 1980. Difficulties in measuring wet and dry deposition on forest canopies and soil surfaces. In: *Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems*. NATO Coference Series 4, 57-68 Eds. T.C. Hutchinson and M. Havas. New York: Plenum Press.
- García, E. 1988. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köapen, para adaptarlo a las condiciones de la República Mexicana, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Gebhart and Coleman, 1974.
- Gherini, S. A., L. Mok, J. Hudson, G. F. Davis, C. W. Chen, and R.A. Goldstein. 1985. The ILWAS model: Formulation and application. *Water, Air and Soil Pollution* 26: 425-459.

- Global Assessment of Soil Degradation (GLASOD) 1991.
<http://edafologia.ugr.es/conta/tema10/import.htm>.
- Gobran, G. R. and S. I. Nilsson. 1988. Effects of forest floor leachate on sulfate retention in a spodosol soil. *J. Environ. Qual.* 17: 235-239.
- Hasan *et al.*, 1970.
- Helferich, F. 1962a. Ion exchange kinetics. III Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange. *J. Phys Chem.* 66: 39-44.
- Hesse, P.R. 1957. The effects of colloidal organic matter on the precipitation of barium sulphate and a modified method for determining soluble sulphate in soils. *Analyst.* 82: 710-712.
- Holdren, G. R. and P. M. Speyer. 1985. Reaction rate-surface area relationships during early stages of weathering I. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 675-681.
- Holdren, G. R. and P. M. Speyer. 1987. Reaction rate-surface area relationships during early stages of weathering. II. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 2311-2318.
- Holdren, G. R. and R. A. Berner. 1979. mechanism of feldspar weathering I. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1161-1171.
- Hue, N. V., F. Adams, and E. Evans. 1985. Sulfate retention by an acid BE horizon of an Ultisol. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 49: 1196-120.
- Huey, N. A. 1968. The lead dioxide estimation of sulfur dioxide pollution. *J. Air Pollution Control Association.* Vol 18: 9.
- INEGI, 1980. www.inegi.gov.
- Jackson, M. L, S. A. Tuler, A. L. Willis, O. A. Borbeau, R. P. Pennington. 1948. Weathering sequence of clay size minerals in soils and sediments. *J. Phys. and Coll. Chemistry* 52 (5): 1237-1261.
- Jardine, P. M. Weber, N. L. and J. F. McCarthy. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 53: 1378-1385.
- Jardine, P. M., L. W. Zelazny, and J. C. Arker. 1985. Kinetics and mechanisms of aluminum adsorption on kaolinite using a two-site nonequilibrium transport model. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 49: 867-873.
- Jenny, H. 1949. *Factors of soil formation.* 281p. McGraw-Hill, New York.
- Jenny, H., S. P. Gessel, and F. T. Bingham. 1949. Comparative study of decomposition rates of organic matter in temperate and tropical regions. *Soil Sci.* 68: 419-432.
- Johannessen, M. and Henriksen, A. 1978. Chemistry of snowmelt water: changes in concentration during melting. *Water Resour. Res.* 14: 615- 619.
- Johnson D, W., W. T. Swank, and J. M. Vose. 1993. Simulated effects of atmospheric sulfur deposition on nutrient cycling in a mixed deciduous forest. *Biogeochemistry* 23:169-196.
- Johnson, D. W. and D. D. Richter. 1984. Effects of atmospheric deposition on forest nutrient cycles. *Tappi Journal* 67: 82 - 85.
- Johnson, N. M. 1971. Mineral equilibrium ecosystem geochemistry. *Ecology* 52: 529-531

- Kaiser, K., M. Kaupenjohann, and W. Zech. 2001. Sorption of dissolved organic carbon in soils: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, and temperature. *Geoderma* 99:317-328.
- Kang, B. T. and Osiname, O. A. 1976. Sulfur response of maize in western Nigeria. *Agronomy Journal* 68:333-336.
- Khana, P. K., J. Prenzel, K. J. Meiwes, B. Ulrich, and E. Matzner. 1987. Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 51: 446-452.
- Khanna, P. K., G. T. Weaver, and F. Beese. 1986. Effects of sulfate on ionic transport and balance in a slightly acidic forest soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50: 770-776.
- Krupa, S. 1997. *Air pollution, people and plants. An introduction.* 204 p. The American Phytopathological society. Minnesota, USA.
- Kwong, Y. T. J. 1993a. Minesite acid rock drainage assesment and prevention- A new challenge for mining geologist. *Proc. International Mining Geology Conference.* Kalgoorlie. W.A. 213-217.
- Kwong, Y. T. J. 1993b. Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical prespective. MEND Report 1.32.1. Ottawa. ON (NHRI contributin CS-92054)
- Lagache, M. 1976. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200 in CO₂ charged water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 157-161.
- Lawrence, G. and G. Huntington. 1999. Soil-calcium depletion linked to acid rain and forest growth in the eastern united states. <http://bqs.usgs.gov/acidrain>
- Lawrence, G. B., M. B. David And W. C. Shortle. 1995. A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils. *Nature* 378: 162-164.
- Lefohn, A. S. and S. V. Krupa. 1988. The relationship between hydrogen and sulfate ions in precipitation - A numerical analysis of rain and snowfall chemistry. *Environ. Pollut.* 49: 289-311.
- Lewis, D. G. 1992. Transformations induced in ferrihydrite by oven-drying. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 155:461-466.
- Lindberg, S. E., D. Shriner, and W. A. Hoffman. 1982. The interation of wet and dry deposition with the forest canopy; *In: Acid Precipitation effects on ecological systems.* Frank M. D'Itri Ann Arbor Science. 385-409.
- Luhr, J. F., I. S. E. Carmichael, and J. C. Varekamp. 1984. The 1982 eruptions of el Chichon Volcano. Chiapas. Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 23: 69-108.
- MacDonald, N. W. and J. Hart. 1990. Relating sulfate adsorption to soil properties in Michigan forest soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 54: 238-245.
- Malagón, C. D. 1979. *Fundamentos de mineralogía de suelos.* Tomo I. CIDIAT. Series suelos y clima SC-36. Mérida, Venezuela. 484 p.
- Malagón, C. D., R. Pulido, R. Llinas, B. Chamorro, y L. Fernández. 1995. *Suelos de Colombia.* 632p. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Bogotá.
- Malengreau, N. and G. Sposito. 1997. Short-time dissolution mechanism of kaolinit tropical soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: No. 20. 4297-4307.

- Marcano-Martínez, E. and M. B. McBride. 1989. Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian Cerrado. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 53: 63-69.
- Marsh, K. B., R.W. Tillman, and J. K. Syers. 1987. Charge relationships of sulfates sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 51:318-32.
- Massoumi, A. and Cornfield, A. H. A. 1963. A rapid method for determining sulphate in water extracts of soils. *Analyst* 88:321-322.
- Matzner, E., M. Pijpers, W. Holland, and B. Manderscheid. 1998. Aluminium in soil solutions of forest soils: Influence of water flow and soil aluminium pools. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 62: 445-454.
- McFee, J. J., R. T. Tilling, and W. A. Duffield. 1987. Petrologic characteristics of the 1982 and pre-1982 eruptive products of el Chichon volcano. Chiapas. Mexico. *Geof. Int.* Vol: 26-1. 85-108.
- McFee, W. W. 1980. Sensitivity of soil regions to acid rain precipitation, EPA/600/3-803013, Environmental Protection Agency. Environmental Research Laboratory, Corvallis, OR.
- Mehra, O. P. and M. L. Jackson. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7: 317-327.
- Miller, J. N. and J. C. Miller. 1993. Statistics for analytical chemistry. 3rd edition Prentice Hall, New York.
- Mulder, J. and A. Stein. 1994. The solubility of aluminium in acid forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 85-94.
- Nagpal, K. P. 1986. Effects of soil and effluent characteristics on phosphorus sorption in dosed columns. *J. Environ. Qual.* 15: No. 1 pp: 73-77.
- National Environmental Protection Board. 1983. *Acidification and Pollution A Brief Guide.*
- Noble, A. D., M. V. Fey, and M. E. Sumner. 1988. Calcium-aluminium balance and the growth of soybean roots in nutrient solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 52: 1651-1656.
- Nodvin, S.C., C. T. Driscoll, and G. E. Likens. 1986. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in a forest soil. *Soil Sci.* 142: 27-35.
- Nordic Council of Ministers. 1988. *Critical loads for Sulphur and Nitrogen.* 19-24 March. eds. J. Nilsson and P. Greefelt. Report from a workshop held at Skokloster. Sweden.
- Nordstrom, D. K. 1982. The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 681- 692.
- Ogner, G., G. Randem, G. Remedios, and M. T. Wickstrøm. 2001. Increase of soil acidity and concentration of extractable elements by 1M ammonium nitrate after storage of dry soil for up to 5 years at 22°C. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32: 675-684.
- Ortiz, C. G. 1985. Estudio preliminar sobre daños ocasionados por la explotación petrolera en la agricultura en la zona de "La isla". Centro de Tabasco. *Tesis Lic.* Colegio Superior de Agricultura Tropical. 135 p. Cárdenas. Tabasco.
- Ortiz, M. A. Siebe. C. and Cram S. 2003. Diferenciación ecogeográfica del Estado de Tabasco. (En proceso)

- (PPAZMCM) Programa de Precipitaciones Ácidas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. 1994. *Informe anual Dirección General de Prevención y Control de Contaminación*. 71 p.
- Palacio, A. 1997. Diagnóstico del los efectos de las actividades de PEMEX en los ecosistemas del sureste de México. Informe final, 1° etapa. Grupo aire y materiales. Instituto de Ingeniería, UNAM. México.
- Palma, D. J., D. J. Cisneros, N. A. Trujillo, A. N. Granados y B. J. Serrano. 1985. *Caracterización de los suelos de Tabasco; uso actual, potencial y taxonomía*. Gobierno del estado de Tabasco. 37 p. Secretaria de educación, cultura y recreación. Villahermosa, Tabasco.
- Parfitt, R. D. and R. S. Smart. 1978. The mechanisms of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 48-50.
- Postel, S. 1984. *Air Pollution, Acid Rain, and the Future of Forests*. Worldwatch Paper 58. 54 p. Copyright Wordwatch Institute.
- Prinzhofer, A., G. A. Vega, A. Battani, and E. Escudero. 2000. Gas geochemistry of the Macuspana basin (Mexico): thermogenic accumulations in sediments impregnated by bacterial gas. *Marine and Petroleum Geology* 17: 1029-1040.
- Publicaciones Del CRTP. 1979. *Suelos y su génesis, Tabasco*. 38 p. Centro Regional Tropical Puyacatengo. Teapa, Tabasco. zona de estudio.
- Rajan, S. 1978. Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 43: 65-69.
- Reuss, J. 1980. Simulation of soil nutrient losses resulting from rainfall acidity. *Ecol. Modeling*. 11: 15-38.
- Reuss, J. 1983. Implications of the Calcium-Aluminum exchange system for the affect of acid precipitation on soils. *J. Environ. Qual.* 12: 591-595.
- Reuss, J. O. and D. W. Johnson. 1987. *Acid deposition and the acidification of soils and waters*. 119p. New York, Springer-Verlag.
- Reuss, J. O., P. M. Walthall, E. C. Roswall, and R. W. Hooper. 1990. Aluminium solubility, calcium-aluminium exchange, and pH in acid forest soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 54: 374-380.
- Richter, D. D., D. Markewitz and A. Wells. 1994. Soil chemical in an old-field loblolly pine ecosystem. *Ecology* 75: 1463-1473.
- Rose, J. 1999. *Acid Rain; Currently situation and remedies*. 269 p. Gordon and Breach Science Publishers Amsterdam.
- Rustad, S., Chistophersen, N., Seip, H. M, and P. J. Dillon. 1986. Model for streamwater chemistry of a tributary to Harp Lake Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43: 625-633.
- Schindler, D. W., K. H. Mills, D. F. Malley, L. Findlay, J. A. Shearer, I. J. Davies, M. A. Turner, G. A. Linsey, and D. R. Cruikshank. 1985 Long-term ecosystem stress: The effects of years of experimental acidification on as small lake. *Science* 228: 1395-1401.
- Schlichting, E. and H. P. Blume. 1966. *Bodenkundliches praktikum*. Verlag Paul Parey. Hamburg & Berlin. Alemania.
- Schlichting, E., H. P. Blume, and K. Stahr. 1995. *Bodenkundliches praktikum pareys studentexte 81*. S.A. Ed. Blackwell Wissenschafts-Verlag Berlin.

- Schnoor, J. and W. Stumm. 1985. *Acidification of aquatic and terrestrial systems in; Chemical Process in Lakes*. 530 p. John Wiley & Sons USA.
- Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenemähr Düng, Bodenk*, 105: 194-202.
- Searle, F. L. 1988. The determination of phosphate-extractable sulphate in soil with an anion-exchange membrane. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 13:1477-1493.
- Sharma, H. D., R. E. Jarvis, and McMillen, L. W. 1970. Kinetics of ion exchange diffusion of trace components. *J. Phys Chem.* 74: 969-978.
- Sharpley, A. N. 1990. Kinetics of sulfate desorption from soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 54: 1571-1575.
- Shriner, S. D., Ch. R. Richmond, and S. Lindberg. 1979. *Atmospheric sulfur deposition; Environmental Impact and Health effects*. 561p. Ann Arbor Science, USA.
- Siebe, Ch., R. Jahn, and K. Stahr. 1996. *Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo*. Publicación Especial 4. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. A.C. Chapingo. México.
- Simonsson, M. 2000. Interactions of aluminium and fulvic acid in moderately acid solutions: stoichiometry of the H^+/Al^{3+} exchange. *European J. Soil Sci.* 51: 655-666.
- Singh, S. S. 1984. Increase in neutral salt extractable cation exchange capacity of some acid soils as affected by $CaSO_4$ applications. *Canadian J. Soil Sci.* 64: 153 – 161.
- Sparks, D. L. 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. 210 p. Academic Press, INC San Diego, California.
- Sparks, D. L. and P. M. Jardine. 1984. Comparison of kinetics equations to describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.* 138: 115-122.
- Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G. and S. V. Mattigod. 1980. GEOCHEM: A computer Program for the Calculation of Chemical Equilibria in Soil Solutions and Other Natural Water Systems. Riverside and Berkeley, CA. Kearny Foundation Report. University of California.
- Stoll, S. G. 1986. Impacto atmosférico inducido por las instalaciones de explotación de gas natural en Cactus, Chiapas. Tesis de la Fac. de Química, UNAM.
- Stone, A. and Seip, H.M. 1989. Mathematical models and their role in understanding water acidification an evaluation using the Birkenes models as an example. *Ambio.* 18: 192-199.
- Stone, A., H. M. Seip., S. Tuck, A. Jenkins, R.C. Ferrier, and R. Harriman. 1990b. Simulations of hydrogeochemistry in a highland Scottish catchment using the Birkernes model. *Water, Air and Soil Pollution* 51: 239-259.
- Stumm, W. 1985. *Chemical processes in lakes*. John Wiley & Sons. New York.
- Stumm, W., G. Furrer, and B. Kunz. 1983. The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral phases. *Croat. Chem. Acta* 56: 585.
- Sverdrup, H. U. 1994. *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Lund University Press.

- Sverdrup, H. U., W. de Vries, and A. Henriksen. 1990. Mapping critical loads. Nordic Council of Minister, Environmental Report. 1990: 14.
- Sverdrup, H., and W. De Vries. 1994. Calculating critical loads for acidity with the simple mass balance method. *Water, Air and Soil Pollution* 72: 143-162.
- Tabatabai, M. A. 1985. Effect of acid rain on soils. *Critical Reviews in Environmental Control* 15: 65-110.
- Tabatabai, M. A. and J. M. Bremner. 1972. Formas of sulfur, and carbon, nitrogen and sulfur relationship, in Iowa soils. *Soil Sci.* 114: No 4 380-386.
- Tabatabai, M. A. and J. M. Bremner. 1972a. Distribution of total and available sulfur in selected soils and soil profiles. *Agronomy Journal* 64: 40-44.
- Tamm, O. 1992. Eine methode zur bestimmung der anorganisehe komponenten des gelkomplexes im boden. *Medd. Statens Skogsföksanstalt* 10, 385-404.
- Tipping, E., D. Berggren, J. Mulder, and C. Woof. 1995. Modelling the solid-solution distributions of protons, aluminium, base cations and humic sustances in acid soils. *European J. Soil Sci.* 46: 77-94.
- Turchenek, L. D, S. A. Abood, C. J. Tomas, R. J. Fassenden, and Holowaychuk. 1987. *The acid deposition research program; Effects of acid deposition on soils in Alberta.* 202 p. The Kananaskis Centre for Environmental Research. The University of Calgary. Alberta, Canada.
- Uehara, G. and Gillman. G. 1981. *The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays.* Westview Press, Boulder, CO.
- Ulrich, B. 1980. Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. *In: Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems.* NATO Conference Series. Volume 4: eds. T.C. Hutchinson and M. Havas.
- Ulrich, B. 1983. A concept of forest ecosystem stability and of acid deposition as driving force for destabilization. *In: Ulrich B. and J. Pankrath (ed) Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems.* 1- 29. Reidel Publ. Co. Dorecht, Holland.
- Ulrich, B. 1986. Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* 149: 702-717.
- van Breemen, N., C. T. Driscoll, and Mulder. J. 1984. Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters. *Nature* 307: 599-604.
- van Reeuwijk, L. P. 1992. Procedures for soil analysis. ISRIC. Wageningen.
- van Wambeke, A. 1992. *Soils of tropics; properties and appraisal.* 343 p. Mc Graw Hill.
- Vasquez, G.P. 1994. Efectos de la industria petrolera en la agricultura del Estado de Tabasco, especificamente en el cultivo de cacao (*Theobroma cacao*) Tesis. UACH Chapingo, México.
- Vaughan, B. E. 1976. Suspended particle interactions and uptake in terrestrial plants. *In. "Atmosphere-surface exchange of particle and gaseous pollutants, 1974".* 228-243. ERDA Symposium Series 38. CONF 740921. National Technical Information Services. Springfield, Virginia.
- Vendrell, P., K Frank, and D. Darning. 1990. Determination of soil sulfur by inductively coupled plasma spectroscopy. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21:1695-1703.

- Verbel, M. A. 1985. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watershed in southern Blue Ridge. *American Journal of Science* 285: 904-930.
- Waters. 1994. Waters IC-Pack Column and Guard Column: Care and use manual. Waters Corporation. Milford. M.A. USA.
- Wesselink, L. G., Van Breemen, N., J. Mulder, J. H. Janssen. 1996. A simple model of soil organic matter comperation to predict the solubility of aluminium in acid forest soils. *European J. Soil Sci.* 47: 373-384.
- West, R. C., N. P. Psuty and B. C. Thom. 1969. *The Tabasco lowlands of southeastern Mexico*. 88 p. Louisinana State University Press.
- Wit, H. A., M. Kotowski, and J. Mulder. 1999. Modeling aluminium and organic matter solubility in the forest floor using WHAM. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 63: 1141-1148.
- Wolt, D. C., T. H. Dao, H. D. Scott, and T. L. Lavy. 1989. Influence of sterilization methods on selected soil microbiological, physical, and chemical properties. *J. Environ. Qual.* 18: 39-44.
- Wolt, J. D., N. V. Hue, and R. L. Fox. 1992. Solution sulfate chemistry in three sulfur-retentive hydrandepts. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 56: 89-95.
- Word Reference Base for Soil Resources, 2000. <http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/wrbmaps/htm/acrisols.htm>
- Wright, R., B. J. Cosby, M.B. Flaten, and J. O. Reuss. 1990. Evaluation of an acidification model with data from manipulated catchments in Norway. *Letters to Nature* 343: (4) 53-55
- www.ecotox.lu.se 2001.
- www.edafologia.ugr.es/2002
- www.gas.pemex.com/seccion_frame.asp?noticia_id=1812&seccion_id=537 2003.
- www.pemex.org.mx 2003
- Zachara, J. M., C. E. Cowam, R. L. Schmidt, and C. C. Ainsworth. 1988. Cromate adsorption by kaolinite *Clays and Clays Minerals* 36: 317-326.
- Zar, Jerrold. H. 1974. *Bioestatistical analysis*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N, J. USA.
- Zhang, G. L. and T. U. Yu. 1991. Reactions of hidrog ions with variable charge soils. II. Kinetics of reaction. *Soil Sci.* 152: 25-32.
- Zhao, D., Sip, H. M. Zhao, D., Zhang., D. 1994. Pattern and cause of acidic deposition in the Chongquing region, Sichuan Province, China. *Water, Air and Soil Pollution* 77: 27-48.

Anexo 1.

Descripción de perfiles

Perfil: Cactus Valle

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 1
- b. Nombre del sitio: junto al CP Cactus en el costado SW, aproximadamente 0.7 km
- c. Clasificación del suelo:
WRB 2000: Gleysol mólico
- d. Fecha de la descripción: 26 de septiembre del 2000.
- e. Autor: Manuel Hernández y Lucy Mora
- f. Localización: Distrito Reforma Tabasco,
Coordenadas: UTM 478400 y 197760
- g. Altitud: 40 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: ladera baja casi valle
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: 2°, exposición E
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero
- k. Clima: Amgw"

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló a partir de material coluvial de las laderas desarrolladas de rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 3 a 4 = moderado a deficientemente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco a mojado
- d. Profundidad al manto freático: aproximadamente 1 m
- e. Presencia de rocas superficiales: no.
- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil medio, de drenaje deficiente debido a la cercanía al manto freático, de texturas finas (arcillo arenosas a arcillo limosas y arcillas). Muestra evidencias de procesos de óxido-reducción en forma de manchas a partir de los 10 cm de profundidad. Presenta una estructura subangular a angular en bloques. La densidad de raíces se concentra en los primeros 50 cm.

D Descripción del perfil

Ah	0-10 cm	Color en húmedo (10 YR 2/3) con manchas frecuentes (35%) de color (5YR 3/6), textura franco limosa a franco arcillo limosa, contenido alto de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular y granular de grano fino, moderada; muchos poros tubulares finos, densidad muy alta de raíces, límite claro uniforme
Ag	10 - 50 cm	Color (5 Y 3/3) con manchas comunes (20%) de color (10 YR 6/8), reticulares en canales de 1 mm, textura franco arcillosa, alto contenido de materia orgánica, ácido (pH 5 en CaCl ₂), estructura subangular gruesa que rompe a subgranular, media, muchos poros tubulares finos, densidad de raíces medias, límite difuso
AC	50 - 60 cm	Color (10YR 4/6) con manchas comunes (10%) manchas de color (10 YR 6/8) reticulares en canales y raíces, textura arcillo limosa, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 5 en CaCl ₂), estructura angular muy fina y media; comunes poros tubulares medios y finos, densidad media de raíces, límite gradual y uniforme
AB	60-91 cm	Color (10YR 4/6) con escasas manchas (3%) manchas reticulares en canales y raíces, textura arcillosa a arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 5 en CaCl ₂), estructura angular muy fina y media; poros comunes tubulares medios y finos, densidad baja de raíces. Reacciona al ferrocianuro del potasio

Perfil: Cactus Ladera

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 2
- b. Nombre del sitio: junto al CP Cactus en el costado SW, aproximadamente 0.7 km
- c. Clasificación del suelo:
WRB, 2000: Acrisol Mólico
- d. Fecha de la descripción: 26 de septiembre del 2000.
- e. Autor: Manuel Hernández y Lucy Mora
- f. Localización: Distrito Reforma Tabasco,
Coordenadas: UTM 478350 y 197760
- g. Altitud: 50 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: ladera
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: 4 °, exposición NW
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero
- k. Clima: Amgw''

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló a partir de material coluvial sobre rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 2 a 3 = de bien drenado a moderadamente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco a húmedo
- d. Profundidad al manto freático: aproximadamente 1 m
- e. Presencia de rocas superficiales: no.
- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil profundo, moderadamente drenado, de texturas finas (arcillosas a franco arcillosas). Entre los 25 y 50 cm de profundidad presenta una acumulación de gravas de tamaños diversos ("stone line"). A partir de los 26 cm presenta revestimiento de arcillas (argilanes) localizados en las caras de los agregados. Los primeros dos horizontes presentan una estructura subangular en bloques que rompe en granular y una densidad de raíces mediana, mientras que los horizontes inferiores son de estructura masiva y una densidad de raíces alta a media. A partir de los 94 cm la matriz presenta abundantes manchas en forma reticulada y de colores rojos y amarillos..

D Descripción del perfil

Ah	0-18 cm	Color en húmedo (7.5 YR 3/4) con a 10% de gravas medias y finas, textura franco arcillosa, contenido medio alto de materia orgánica, moderadamente ácido (pH 5 en CaCl ₂), estructura subangular medio y fino; muchos poros tubulares finos, densidad alta de raíces, límite claro uniforme
AB	18-26 cm	Color (7.5 YR 4/6), con 30 % de cantos medios, textura franco arcillo arenosa, bajo contenido de materia orgánica, ácido (pH 5 - 6 en CaCl ₂), estructura subangular medios y finos, muchos poros tubulares finos, densidad de raíces alta, límite gradual
Bt	26-50 cm	Color (2,5YR 5/8), textura arcillosa, ácido (pH 5 - 6 en CaCl ₂), estructura angular en bloques mediana que rompe en fina; pocos poros tubulares finos, densidad media de raíces, con revestimientos de arcilla y óxidos de hierro sobre las caras de los agregados, muchos, quebrados, delgados; límite difuso
Bg	50->94 cm	Igual que el anterior, con 50% de manchas blancas y amarillas, clara en forma reticular en la matriz.

Perfil Cactus loma

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 3
- b. Nombre del sitio: Ranchería La Ceiba, junto al CP Cactus, aproximadamente 0.7 km
- c. Clasificación del suelo:
WRB, 2000: Acrisol húmico
- d. Fecha de la descripción: 12 de junio de 1996.
- e. Autor: Christina Siebe
- f. Localización: junto al CP Cactus, Distrito Reforma, Tabasco
Coordenadas: UTM 478010 y 1977961
- g. Altitud: 60 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: cresta de loma
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: casi plano
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero con pasto "arrocillo", sembrado hace de 20 años, se ha fumigado contra garrapatas.
- k. Clima: Amgw", 2000 - 2500 mm

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló aparentemente *in situ* a partir de rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 2 a 3 = de bien drenado a moderadamente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco
- d. Profundidad al manto freático: desconocida, no influye al perfil.
- e. Presencia de rocas superficiales: no.
- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil profundo, moderadamente drenado, de texturas finas (franco arcillo limoso a arcilla). Entre los 14 y 22 cm de profundidad presenta una acumulación de gravas de tamaños diversos ("stone line"). Muestra también revestimientos de arcillas (argilanes) gruesos y continuos a partir de los 22 cm de profundidad, localizados sobre las caras de los agregados. Los primeros dos horizontes presentan una estructura subangular en bloques que rompe en granular y una densidad de raíces mediana, mientras que los horizontes inferiores son de estructura masiva que rompe en angular en bloques de tamaño medio y moderada y una densidad de raíces muy baja a nula. A partir de los 47 cm la matriz presenta abundantes manchas en forma reticulada y de colores rojos, amarillos y rosados.

D Descripción del perfil

- Ah 0-14 cm Color café oscuro en húmedo (7.5 YR 3/4) con escasas (1 %) manchas rojas y naranjas de forma irregular localizadas en la matriz y de diámetros de 2 a 3 mm, textura franco arcillo limosa, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl₂), estructura subangular en bloques que rompe en granular, mediana, moderada y fina; 1% en volumen de gravas medianas y finas, poros intersticiales y tubulares, finos, comunes; densidad mediana de raíces, densidad aparente mediana (compactado), limite gradual y uniforme.
- AB 14 - 17/22 cm Color café oscuro en húmedo (7.5 YR 3/4) con manchas comunes (7%) de color café rojizo oscuro (2.5 YR 3/6) de forma irregular localizadas en la matriz, textura arcillo limosa, contenido medio de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl₂), estructura subangular en bloques, mediana que rompe en fina y muy fina, moderada, con 30 % de gravas finas, medianas y gruesas, poros intersticiales y tubulares finos y medianos, densidad de raíces mediana, densidad aparente mediana a baja, limite gradual e irregular
- Btg 17/22 - 47 cm Color café brillante en húmedo (7.5 YR 5/8) con comunes manchas (15%) de color café rojizo brillante y amarillo café grisáceo (5 YR 5/8 y 10 YR 5/2) de forma reticulada en la matriz y de 5 a 10 mm, textura arcillosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl₂), estructura masiva que rompe a angular en bloques, moderada, mediana, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, gruesos y continuos sobre las caras de los agregados; poros finos intersticiales comunes y pocos medianos tubulares, densidad muy baja de raíces finas, densidad aparente mediana a alta, limite difuso uniforme.
- Ctg 47 - > 100 cm Color rojizo café en húmedo (2.5 YR 4/8) con abundantes manchas (30%) de color rojizo naranja y gris claro (10 R 6/6 y 5 Y 8/1) de forma reticulada en la matriz y de 10 a 20 mm, textura arcillosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl₂), estructura masiva que rompe a angular en bloques, moderada, mediana, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, gruesos y quebrados sobre las caras de los agregados y pocos nódulos muy finos (1mm), negros, redondos y suaves (Mn); poros finos intersticiales comunes, densidad nula de raíces finas, densidad aparente mediana a alta.

Perfil el Trapiche

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 5
- b. Nombre del sitio: Ranchería El Trapiche, a 2 km en dirección SW del CP Cactus
- c. Clasificación del suelo:
WRB, 2000: Acrisol húmico
- d. Fecha de la descripción: 12 de junio de 1996.
- e. Autor: Christina Siebe
- f. Localización: Distrito Reforma, Tabasco
Coordenadas: UTM 476024 Y 1976689
- g. Altitud: 60 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: cresta de loma
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: casi plano (1°), Exposición: N
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero sembrado hace 1.5 años, anteriormente milpa de maíz, se fertilizó con urea
- k. Clima: Amgw"

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló aparentemente *in situ* a partir de rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 2 a 3 = de bien drenado a moderadamente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco
- d. Profundidad al manto freático: desconocida, no influye al perfil.
- e. Presencia de rocas superficiales: no.
- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como milpa y posteriormente potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil profundo, moderadamente drenado, de texturas finas (franco arcillo limoso a arcilla arenosa). Entre los 28 y 31 cm de profundidad presenta una acumulación de gravas de tamaños diversos ("stone line"). Muestra también revestimientos de arcillas (argilanes) gruesos y continuos entre los 40 y 83 cm de profundidad, localizados sobre las caras de los agregados. En los primeros 40 cm presenta una estructura subangular en bloques que rompe en migajón o granular, mientras que los horizontes inferiores son de estructura masiva. A partir de los 40 cm la matriz presenta abundantes manchas en forma reticulada y de colores rojos, amarillos y rosados, las cuales aumentan en abundancia y tamaño con la profundidad. Entre los 31 y 40 cm de profundidad se presentan canales de raíces rellenos con material

del horizonte superior (crotowinas). La densidad de raíces es alta a mediana en los primeros dos horizontes (0 - 28 cm) y muy baja en los horizontes subyacentes.

D Descripción del perfil

Ap	0-16 cm	Color café negro en húmedo (5 YR 2/1), textura franco arcillo limosa, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques que rompe en migajón, mediana, moderada; 1% en volúmen de gravas medianas y finas, abundantes poros intersticiales y tubulares, finos; densidad alta de raíces, límite claro y uniforme.
Ah1	16 - 28 cm	Color café negro en húmedo (2.5 Y 3/2), textura franco arcillo arenosa a arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques, mediana, moderada, con 3 % de gravas finas, abundantes poros intersticiales y tubulares, finos, densidad de raíces mediana, límite claro y uniforme
Ah2	28 - 31 cm	Color café amarillo opaco húmedo (10 YR 4/3), textura arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques que rompe a granular, mediana, moderada, con 30 % de gravas gruesas, medianas y finas, abundantes poros finos intersticiales y tubulares, densidad de raíces baja, límite claro y uniforme
AB	31 - 40 cm	Color café en húmedo (10 YR 4/6), textura arcillosa a arcillo arenosa, contenido bajo de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular a angular en bloques, mediana, moderada, con 5 % de gravas medianas y finas, presenta algunos canales de raíces (30%) rellenos de material oscuro (7.5 YR 4/2), comunes poros finos tubulares, densidad de raíces muy baja, límite gradual e irregular
Bgt	40 - 70 cm	Color amarillo naranja en húmedo (10 YR 7/8) con comunes manchas (15%) de color rojizo café (2.5 YR 4/8) de forma irregular en la matriz y de 3 a 5 mm, textura franco arcillosa a arcillosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura masiva, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, gruesos y continuos en canales de raíces, algunos canales se encuentran rellenos de material oscuro (7%); poros finos intersticiales comunes, densidad nula de raíces finas, límite difuso

BC	70 - 83 cm	Color café amarillo brillante en húmedo (10 YR 7/6) con comunes manchas (20%) de color naranja (2.5 YR 6/8) de forma irregular en la matriz y de 5 a 10 mm, textura franco arcillosa a arcillo arenosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura masiva, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, delgados y quebrados en canales de raíces, algunos canales se encuentran rellenos de material oscuro (3%); poros finos intersticiales comunes, densidad muy baja de raíces finas, limite difuso
Cg	83 - > 105 cm	Color café amarillo brillante en húmedo (2.5 Y 7/6) con abundantes manchas (25%) de color rojizo (2.5 YR 5/8) de forma irregular en la matriz y de 10 a 30 mm, textura arcillo arenosa a franco arcillo arenosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura masiva ; poros finos intersticiales comunes, densidad muy baja de raíces finas.

Perfil el Vergelito

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 5
- b. Nombre del sitio: Ranchería Zapotal 2a sección, a 4 km en dirección SW del CP Cactus
- c. Clasificación del suelo:
WRB, 2000: Acrisol húmico
- d. Fecha de la descripción: 11 de junio de 1996.
- e. Autor: David Palma y Christina Siebe
- f. Localización: Distrito Reforma, Tabasco, propiedad de Victoriano López Gorrea
Coordenadas: UTM 473010 y 1974500
- g. Altitud: 50 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: ladera alta, casi cresta de loma
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: casi plano (2°), exposición E
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero se desmontó hace más de 80 años.
- k. Clima: Amgw"

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló aparentemente *in situ* a partir de rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 2 a 3 = de bien drenado a moderadamente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco en superficie y húmedo en profundidad.
- d. Profundidad al manto freático: desconocida, no influye al perfil.
- e. Presencia de rocas superficiales: no.

- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil profundo, moderadamente drenado, de texturas medias a finas (francas a arcillo arenosas). Muestra revestimientos de arcillas (argilanes) delgados y continuos a partir de los 57 cm de profundidad, localizados en canales de raíces. Los primeros tres horizontes presentan una estructura subangular en bloques, mientras que el horizonte inferior es de estructura masiva que rompe en angular en bloques de tamaño medio y moderada. La densidad de raíces disminuye con la profundidad de muy alta a muy baja. A partir de los 57 cm la matriz presenta abundantes manchas en forma reticulada y de colores rojos. A partir de los 80 cm presenta abundantes gravas medianas y finas (20 - 50 %).

D Descripción del perfil

- | | | |
|----|----------------|---|
| Ah | 0-30 cm | Color café negro en húmedo (7.5 YR 2/2), textura franca, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques que rompe en granular, mediana, moderada y fina; muchos poros tubulares finos y pocos medianos, densidad muy alta de raíces, densidad aparente mediana, límite gradual y uniforme. |
| AB | 33 - 57 cm | Color café en húmedo (10 YR 4/6), textura franco arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques, fina, moderada, con 3 % de gravas finas y medianas, presenta antiguos canales de raíces rellenos de material oscuro (10%), poros comunes tubulares finos, densidad de raíces mediana, límite uniforme y difuso |
| BA | 57 - 80/100 cm | Color café en húmedo (10 YR 4/6) con escasas manchas (2%) de color naranja (2.5 YR 6/8) de forma reticulada en la matriz y de 3 a 5 mm, textura arcillo arenosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques, débil y fina, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, delgados en canales de raíces; presenta antiguos canales de raíces rellenos de material oscuro (3%), con 2% de gravas medianas y finas, poros comunes, finos tubulares y pocos medianos, intersticiales, densidad baja de raíces finas, límite irregular y gradual |

- Btg 80/100 - Color amarillo naranja en húmedo (10 YR 7/8) con abundantes
>110 cm manchas (50%) de color café rojizo brillante (2.5 YR 5/8) de forma reticulada en la matriz y de 10 a 20 mm, textura arcillo arenosa a arcilla, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl₂), estructura masiva que rompe a angular en bloques, débil, fina, con 20% de gravas medianas y finas, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, en canales de raíces, poros finos interestriciales comunes, densidad muy baja de raíces finas, densidad aparente mediana a alta.
- Cg >110 cm igual que el anterior, pero con 50% de gravas medianas y finas.

Perfil de Cristo Rey

A Información acerca de la localidad

- a. Número del perfil: 6
- b. Nombre del sitio: Ranchería Cristo Rey, a 6 km en dirección SW del CP Cactus
- c. Clasificación del suelo:
WRB, 2000: Acrisol húmico
- d. Fecha de la descripción: 11 de junio de 1996.
- e. Autor: David Palma y Christina Siebe
- f. Localización: , Chiapas, potrero del Sr. Isidro García Suárez
Coordenadas: UTM 471209 y 1971365
- g. Altitud: 50 msnm
- h. Forma del terreno:
posición fisiográfica: cresta de loma
forma del terreno circundante: ondulado, lomeríos bajos de terrazas disectadas
microrelieve: ninguno
- i. Pendiente: casi plano (<2°)
- j. Uso del suelo o vegetación: potrero sembrado con pasto Chontalpo, último barbecho hace 3 años, se desmontó hace aprox. 20 años.
- k. Clima: Amgw"

B Información general acerca del suelo

- a. Material parental: el suelo se desarrolló aparentemente *in situ* a partir de rocas sedimentarias del Terciario (Mioceno)
- b. Drenaje natural: clase 2 a 3 = de bien drenado a moderadamente drenado.
- c. Condiciones de humedad en el perfil: fresco
- d. Profundidad al manto freático: desconocida, no influye al perfil.
- e. Presencia de rocas superficiales: no.
- f. Evidencia de erosión: no.
- g. Presencia de sales o soda: ninguna.
- h. Influencia humana: desmonte de la vegetación natural (selva mediana) y uso como potrero.

C Descripción breve del perfil

Perfil profundo, moderadamente drenado, de texturas finas (franco arcillo arenosas a arcillo arenosas). Entre los 26 y 43 cm de profundidad presenta una acumulación de gravas de tamaños diversos ("stone line"). Muestra revestimientos de arcillas (argilanes) gruesos y continuos entre 60 y 97 cm de profundidad, localizados en caras de agregados. Los primeros tres horizontes presentan una estructura subangular en bloques, mientras que el horizonte inferior es de estructura angular en bloques de tamaño medio y moderada. La densidad de raíces disminuye con la profundidad de muy alta a muy baja. A partir de los 43 cm la matriz presenta abundantes manchas en forma reticulada y de colores rojos.

D.Descripción del perfil

Ah	0-26 cm	Color café negro en húmedo (10 YR 2/3), textura franco arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques que rompe en granular, mediana, moderada y fina; muchos poros tubulares finos y medianos, densidad muy alta de raíces, límite difuso
AB	26 - 43 cm	Color café negro en húmedo (10 YR 3/2), textura franco arcillo arenosa a arcillo arenosa, contenido medio de materia orgánica (2%), fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques que rompe en granular, fina, moderada, con 7 % de gravas finas y medianas más o menos alineadas (stone line), presenta antiguos canales de raíces rellenos de material oscuro (5%), poros comunes tubulares finos y medianos, densidad de raíces alta, límite uniforme y gradual
BA	43 - 60/67 cm	Color café en húmedo (7.5 YR 4/4) con comunes manchas (10%) de color café rojizo opaco (5 YR 5/8) de límites difusos y de 2 a 5 mm, textura arcillo arenosa, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular en bloques, mediana y moderada, presenta antiguos canales de raíces rellenos de material oscuro (7%), con 5% de gravas medianas y finas, poros comunes, finos tubulares y pocos medianos, densidad muy baja de raíces finas, límite ondulado y difuso
Bt	60/67 - 97 cm	Color café rojizo brillante en húmedo (5 YR 5/8), textura arcillo arenosa a arcilla, fuertemente ácido (pH 4 - 5 en CaCl ₂), estructura subangular a angular en bloques, mediana y moderada, con 2% de gravas medianas y finas, con revestimientos de arcilla con materia orgánica, en caras de agregados, gruesos y continuos, poros finos y medianos tubulares comunes, densidad muy baja de raíces finas, densidad aparente mediana a alta.
Btg	97 - >127 cm	igual que el anterior, pero de textura arcillosa y con manchas en forma de venas reticuladas de color amarillo claro (2.5 Y 7/3) de 1 a 2 mm de ancho y presencia de nódulos negros de 1 mm de diámetro, suaves (Mn).

Anexo 2.

Base de Datos del experimento cinético

pH

Tiempo	CV-Ah	CV-Bt	Cla-Ah	Cla-Bt	Clo-Ah	Clo-Bt	Tra - Ah	Tra - Bt	Ver-Ah	Ver-Bt	CRy - Ah	CRy - Bt	Blanco
	mean SD												
0.5	3.04 0.01	3.12 0.19	3.01 0.01	3.04 0.06	2.96 0.00	3.25 0.10	3.16 0.02	3.20 0.07	3.13 0.13	3.11 0.01	3.15 0.01	3.22 0.06	3.04 0.00
1	2.99 0.01	3.02 0.04	3.01 0.01	3.08 0.01	2.96 0.02	3.02 0.04	2.99 0.04	3.02 0.02	2.97 0.01	3.02 0.01	2.94 0.00	3.04 0.01	2.99 0.01
2	2.98 0.01	3.01 0.02	2.97 0.04	3.05 0.00	2.96 0.01	3.00 0.03	2.99 0.00	3.02 0.01	3.00 0.00	3.02 0.00	2.96 0.01	3.03 0.01	2.98 0.01
4	2.86 0.01	2.91 0.07	2.91 0.04	2.92 0.04	2.91 0.08	2.93 0.01	2.91 0.00	2.97 0.01	2.90 0.01	2.98 0.03	2.86 0.00	2.98 0.04	2.98 0.01
6	2.80 0.00	2.89 0.06	2.84 0.05	2.86 0.01	2.78 0.06	2.92 0.01	2.82 0.01	2.96 0.01	2.86 0.04	2.97 0.01	2.86 0.02	2.92 0.03	2.96 0.00
12	2.86 0.01	2.96 0.01	2.83 0.02	2.95 0.00	2.85 0.00	2.90 0.01	2.91 0.01	2.98 0.00	2.92 0.01	2.99 0.00	2.87 0.00	2.97 0.00	2.99 0.01
24	2.82 0.00	2.92 0.00	2.80 0.01	2.98 0.05	2.81 0.01	2.92 0.01	2.89 0.01	2.97 0.01	2.87 0.01	2.97 0.01	2.84 0.00	2.97 0.02	2.99 0.00
36	2.84 0.01	2.93 0.01	2.80 0.01	2.97 0.01	2.80 0.01	2.91 0.00	2.87 0.02	2.98 0.02	2.87 0.00	2.96 0.01	2.83 0.01	2.95 0.01	2.99 0.00
48	2.78 0.01	2.88 0.01	2.72 0.01	2.87 0.00	2.72 0.01	2.85 0.01	2.83 0.01	2.90 0.01	2.81 0.01	2.90 0.00	2.79 0.01	2.94 0.04	2.98 0.01
72	2.79 0.01	2.89 0.01	2.77 2.91	0.01 0.01	2.77 0.01	2.87 0.01	2.83 0.01	2.94 0.01	2.83 0.01	2.95 0.02	2.80 0.00	2.97 0.01	3.00 0.01
96	2.88 0.00	2.98 0.00	2.91 0.01	2.99 0.00	2.86 0.04	2.95 0.01	2.95 0.01	3.00 0.01	2.94 0.02	3.01 0.01	2.87 0.01	3.01 0.01	3.06 0.00
190	2.86 0.04	2.88 0.02	2.67 0.01	2.87 2.75	0.01 0.01	2.85 0.01	2.82 0.00	2.94 0.00	2.81 0.00	2.91 0.02	2.79 0.02	2.93 0.00	2.99 0.01
336	3.09 0.03	2.74 0.00	2.82 0.12	2.73 0.02	2.65 0.08	2.70 0.00	2.67 0.03	2.81 0.01	2.67 0.01	2.81 0.01	2.63 0.02	2.81 0.01	2.93 0.01
864	2.65 0.13	2.86 0.02	3.27 0.04	2.87 0.01	2.98 0.14	2.77 0.00	2.86 0.08	2.83 0.00	2.73 0.00	2.89 0.01	2.78 0.06	2.86 0.02	2.94 0.00
1464	2.92 0.08	2.85 0.00	2.70 0.17	2.87 0.01	2.97 0.01	2.81 0.01	2.76 0.02	2.89 0.01	2.76 0.01	2.93 0.00	2.74 0.02	2.89 0.01	3.00 0.00
2208	2.64 0.05	2.76 0.03	3.25 0.34	2.94 0.13	2.98 0.34	2.89 0.13	2.64 0.01	2.86 0.01	2.66 0.00	2.87 0.01	2.62 0.01	2.84 0.04	2.92 0.01
2929	2.61 0.08	2.74 0.01	2.60 0.04	2.80 0.02	2.54 0.01	2.73 0.01	2.60 0.04	2.79 0.02	2.63 0.00	2.77 0.01	2.59 0.01	2.78 0.00	2.91 0.01
3720	2.70 0.01	2.88 0.00	2.76 0.16	2.92 0.01	2.64 0.00	2.84 0.01	2.67 0.13	2.87 0.01	2.74 0.01	2.92 0.01	2.66 0.00	2.85 0.01	3.06 0.01
4464	2.78 0.07	2.84 0.01	3.00 0.17	2.88 0.02	2.66 0.04	2.81 0.01	2.72 0.01	2.86 0.06	2.73 0.01	2.91 0.01	2.70 0.01	2.84 0.00	2.99 0.00

CE ($\mu\text{s/cm}$)

Tiempo	CV-Ah	CV-Bt	Cla-Ah	Cla-Bt	Clo-Ah	Clo-Bt	Tra - Ah	Tra - Bt	Ver-Ah	Ver-Bt	CRy - Ah	CRy - Bt	Blanco				
	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD	meanSD				
0.5	355.5	9.2340.0	19.8366.0	2.8326.531.8	406.0	5.7346.5	7.8	375.520.5351.5	0.7	402.018.4359.0	4.2419.0	45.3338.5	10.6407.5	0.7			
1	386.5	19.1340.0	17.0388.5	10.6310.5	7.8	425.5	16.3355.0	25.5	393.519.1342.0	2.8	401.5	0.7347.0	1.4436.5	3.5340.5	2.1374.0	4.2	
2	424.5	12.0372.0	19.8452.5	10.6368.024.0	448.0	15.6389.5	4.9	423.0	2.8362.0	0.0	416.5	4.9374.5	4.9468.5	0.7365.5	2.1392.5	6.4	
4	523.5	17.7480.5	84.1471.5	64.3431.0	9.9	540.0	7.1438.0	24.0	474.0	2.8404.0	2.8	479.0	2.8419.0	0.0542.5	0.7409.0	11.3405.0	4.2
6	487.5	6.4393.5	7.8500.5	6.4394.5	0.7	552.5	21.9418.5	9.2	453.0	5.7390.5	6.4	482.517.7384.0	5.7479.0	8.5383.0	1.4387.0	1.4	
12	556.0	19.8427.0	1.4592.0	17.0428.0	2.8	587.0	9.9486.0	2.8	518.5	3.5426.0	0.0	503.0	4.2421.5	2.1567.0	11.3422.5	2.1407.011.3	
24	524.0	1.4400.0	7.1593.5	3.5389.512.0	583.0	15.6433.0	9.9	372.0	388.5	2.1498.0	5.7398.0	9.9532.5	3.5396.5	6.4381.0	1.4		
36	544.5	2.1407.5	2.1598.5	29.0404.0	7.1	593.5	2.1440.0	5.7	483.5	2.1389.0	7.1	496.510.6406.5	2.1557.0	1.4412.5	0.7386.0	2.8	
48	597.0	4.2450.0	15.6667.5	2.1446.5	2.1	679.0	9.9478.5	7.8	516.0	1.4433.0	1.4	552.5	6.4436.0	7.1631.5	62.9434.0	8.5416.0	2.8
72	599.0	21.2444.5	3.5658.0	442.5	6.4	668.5	0.7484.5	2.1	523.5	4.9417.5	2.1	556.0	5.7435.5	0.7593.5	2.1429.0	2.8402.0	5.7
96	620.5	4.9441.0	9.9620.5	4.9437.5	2.1	706.5	43.1485.5	27.6	538.0	9.9422.011.3	611.063.6436.5	6.4627.0	4.2482.0	73.5402.0	0.0		
190	567.5	26.2441.5	27.6751.0	18.4447.029.0	667.5	17.7472.5	9.2	523.5	9.2396.0	0.0	554.0	7.1423.529.0616.0	12.7421.5	19.1385.5	2.1		
336	664.0	449.5	6.4540.0113.1	419.0	4.2	670.5	77.1501.0	1.4	569.582.7419.513.4	624.5	3.5431.5	4.9691.0	19.8454.0	2.8382.0	4.2		
864	455.5	65.8510.0	11.3395.5	12.0487.011.3	498.5301.6610.5	3.5	548.572.8504.5	6.4	719.510.6503.019.8665.0	82.0518.0	18.4436.5	0.7					
1464	526.0	67.9486.5	6.4795.5227.0	476.5	2.1	503.0	2.8569.0	1.4	653.014.1463.018.4	687.0	9.9444.0	9.9718.0	21.2485.5	0.7398.5	2.1		
2208	754.5	9.2574.5	26.2356.5	55.9417.579.9	519.0223.4433.5261.1	749.0	9.9457.0	7.1	737.019.8478.0	5.7795.5	4.9499.0	39.6396.5	2.1				
2929	848.5	582.5	12.0881.0	48.1515.5	3.5	981.0	52.3558.0	11.3	831.541.7517.521.9	796.5	2.1564.0	0.0874.0	1.4561.5	3.5439.0	7.1		
3720	978.0	63.6619.5	2.1900.5266.6	545.0	1.41056.5	26.2650.0	8.5	910.5	594.024.0	820.540.3570.510.6982.0	1.4649.0	9.9498.5	3.5				
4464	797.0	97.6615.5	13.4604.0128.7	565.533.2	958.5	74.2666.5	7.8	817.028.3612.066.5	822.0	9.9580.0	1.4925.5	17.7631.0	11.3488.5	0.7			

Calcio (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	1.34	0.00	0.98	0.02	4.42	0.10	1.56	0.02	3.83	0.01	0.95	0.14	1.87	0.34	4.17	0.20	1.76	1.16	0.53	0.10	1.21	0.03	3.44	0.15
1	1.32	0.00	1.23	0.03	5.02	0.17	1.79	0.06	4.13	0.04	1.17	0.02	1.38	0.77	1.30	0.96	0.92	0.03	4.21	0.07	1.23	0.06	3.82	0.00
2	1.64	0.00	1.78	0.07	0.88	0.02	2.86	0.10	4.21	1.55	1.51	0.03	2.45	0.01	5.25	0.63	1.39	0.27	4.73	0.25	1.64	0.03	4.40	0.06
4	1.80	0.13	2.03	0.12	9.48	1.15	3.67	0.22	0.85	0.05	1.74	0.06	7.70	6.49	5.08	0.16	5.05	0.71	4.88	0.43	16.49	2.23	3.91	0.78
6	9.51	2.97	10.93	1.26	3.41	0.15	24.82	11.55	4.97	0.21	6.80	5.16	10.19	1.49	4.35	0.10	6.25	2.30	3.86	0.52	8.25	1.71	4.06	0.08
12	9.69	1.08	10.37	0.41	5.49	0.04	22.77	0.33	4.46	0.30	7.09	2.60	14.87	0.59	4.12	0.11	7.09	1.19	5.36	0.01	9.66	0.37	4.69	0.12
24	11.58	0.19	11.11	2.19	6.59	0.04	22.27	7.21	4.31	1.56	5.02	0.07	15.55	0.45	5.02	0.08	7.56	0.30	4.59	0.01	10.93	0.67	4.13	0.11
36	11.45	0.22	11.87	0.07	7.35	0.74	26.21	2.97	5.73	0.03	9.24	0.52	14.92	2.08	4.69	0.13	6.22	1.15	4.46	0.14	10.48	0.26	4.07	0.24
48	12.00	0.85	18.78	2.34	7.56	0.89	26.68	2.82	6.04	0.07	10.79	0.78	14.92	7.80	5.58	0.24	10.77	2.60	4.86	0.06	13.37	4.35	4.39	0.22
72	15.31	0.41	15.31	2.38	7.35	1.26	20.28	2.08	6.46	1.49	13.45	2.08	12.61	4.16	5.12	0.33	8.67	1.04	5.59	0.16	13.42	0.33	5.17	0.14
96	13.00	0.48	13.71	0.52	7.51	0.22	25.84	8.02	5.46	0.00	10.98	0.00	14.50	1.04	4.99	0.03	8.35	0.59	4.41	0.16	13.68	0.41	4.27	0.06
190	14.42	0.04	15.29	0.59	9.30	6.57	34.25	1.19	7.75	0.19	12.92	0.82	22.69	1.11	5.71	0.05	10.09	0.07	5.37	0.22	13.68	0.41	4.27	0.06
336	20.35	1.23	22.35	0.04	17.54	0.74	50.01	3.79	10.01	0.11	18.70	0.07	33.91	1.30	8.69	0.11	14.37	1.30	7.72	0.37	23.37	0.59	7.49	0.04
864	21.80	2.67	20.46	0.19	11.24	0.52	46.96	0.82	10.37	0.82	10.37	2.27	31.04	0.74	8.59	0.78	15.05	0.11	7.12	0.19	25.37	5.65	6.49	0.26
1464	17.60	1.78	19.38	0.00	11.24	0.71	23.93	17.42	9.22	0.04	17.54	0.37	27.60	2.49	8.09	0.07	12.26	0.48	6.93	0.30	19.25	0.71	6.78	0.07
2208	23.11	0.19	17.44	6.37	4.88	0.10	40.05	17.13	9.01	0.98	17.58	1.94	35.56	0.45	6.87	0.15	13.89	0.49	7.19	0.06	23.22	0.64	6.93	0.11
2929	21.72	2.47	21.77	0.21	18.05	0.35	49.56	0.93	16.02	0.53	22.10	0.04	33.04	4.98	10.49	0.44	17.60	0.14	8.81	1.27	25.78	1.53	8.76	1.68
3720	22.61	3.62	19.98	0.46	16.19	0.07	51.50	2.56	14.21	0.55	19.35	0.01	40.29	0.67	9.12	0.19	15.87	0.58	6.29	0.21	22.48	0.84	5.58	0.12
4464	25.17	1.42	22.45	0.80	15.65	0.46	56.20	3.12	15.56	0.65	21.94	0.53	44.20	0.26	9.76	0.09	18.70	0.21	8.35	0.40	27.77	0.41	8.04	0.00

Magnesio (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	2.51	0.24	8.66	0.00	4.20	0.80	7.06	0.18	3.25	0.31	4.72	0.31	4.20	0.31	2.26	0.86	1.45	1.97	1.47	0.12	4.68	1.04	1.47	0.12
1	5.33	0.43	10.39	4.90	3.90	0.24	5.07	0.31	4.94	0.37	4.42	1.84	3.98	0.00	2.55	1.04	1.56	0.00	1.04	0.24	3.46	0.12	1.26	0.06
2	6.24	0.24	10.83	4.29	3.51	0.31	9.53	0.00	3.77	1.67	6.63	0.06	4.98	0.06	2.03	1.65	1.82	0.88	1.39	0.00	4.42	0.12	2.25	0.37
4	6.19	0.06	11.26	0.00	4.11	0.31	12.13	1.22	2.99	0.06	8.66	0.00	3.03	1.84	3.09	0.37	1.65	0.24	1.34	0.06	4.37	0.06	1.39	0.24
6	6.32	0.98	15.16	3.06	3.72	0.12	14.29	1.84	2.95	0.49	9.09	0.61	4.42	0.37	2.41	0.24	1.21	0.06	0.82	0.06	2.47	0.18	1.47	0.37
12	4.16	0.37	13.43	1.84	2.64	0.06	9.09	0.61	1.99	0.37	5.20	0.12	3.51	0.06	2.12	0.06	1.43	0.31	1.04	0.12	2.82	0.06	1.13	0.12
24	6.15	0.12	17.32	0.00	3.90	0.00	14.29	1.84	3.33	0.18	3.20	0.00	5.11	0.86	3.20	0.24	1.95	0.06	1.21	0.00	4.50	0.24	1.39	0.00
36	6.37	0.43	18.19	0.00	3.77	0.43	13.86	2.45	3.42	0.06	8.66	0.00	5.28	0.24	2.54	0.37	1.60	0.18	1.26	0.06	4.29	0.06	1.26	0.02
48	6.97	0.06	18.19	3.06	4.37	0.06	12.99	2.45	4.07	0.12	6.93	1.41	5.67	0.67	3.26	0.49	2.30	0.18	1.08	0.06	3.29	1.84	1.39	0.12
72	8.23	0.61	8.23	0.00	5.24	0.55	14.73	1.22	5.93	0.06	9.53	1.22	5.67	0.18	3.35	0.49	2.17	0.00	1.13	0.24	5.11	0.12	1.34	0.31
96	9.09	0.61	18.19	1.22	4.85	0.24	14.29	1.84	4.20	0.31	9.53	0.00	6.19	0.18	2.98	0.73	2.04	0.06	1.13	0.24	4.98	0.55	1.65	0.37
190	9.53	0.00	19.06	0.00	4.94	3.49	14.29	0.61	5.33	0.18	9.53	2.45	6.67	0.49	3.33	0.18	2.77	0.00	1.56	0.12	4.98	0.55	1.65	0.37
336	14.73	2.45	24.69	3.06	15.59	0.86	20.36	1.84	7.28	0.24	13.43	0.61	13.43	0.61	4.07	0.12	4.11	0.18	1.78	0.06	8.27	0.43	2.43	0.00
864	11.69	0.61	27.72	1.22	10.91	0.98	20.79	0.00	7.93	0.00	7.93	0.00	12.99	1.22	5.02	0.00	5.41	0.06	2.82	0.55	12.13	0.00	2.82	0.18
1464	11.69	0.61	27.72	1.22	10.91	0.98	20.79	0.00	7.93	0.18	15.59	0.00	12.99	1.22	5.02	0.00	5.46	0.00	2.82	0.55	7.28	6.86	7.41	6.68
2208	29.02	0.61	38.11	8.57	12.99	0.61	24.69	6.74	18.62	0.61	29.45	12.25	22.52	0.00	15.59	0.00	15.59	0.00	14.29	0.61	19.92	0.00	13.86	0.00
2929	20.79	3.67	38.98	2.45	15.59	1.84	25.12	0.00	18.62	1.84	17.76	0.61	17.76	4.29	10.39	0.00	20.36	12.86	29.45	0.00	25.12	14.70	9.53	1.22
3720	31.62	4.29	41.58	0.00	24.25	0.00	31.18	1.22	64.10	1.22	58.90	1.22	62.80	3.06	53.27	0.61	51.83	1.23	45.47	1.84	53.27	1.84	46.34	0.61
4464	49.81	1.84	62.80	0.61	40.71	0.61	51.54	0.61	42.44	0.00	45.47	0.61	45.47	0.61	37.25	0.00	37.68	0.61	35.08	0.61	42.44	0.00	34.65	0.00

Sodio (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	1.33	0.86	0.87	0.27	0.66	0.45	0.75	0.31	1.24	0.10	0.49	0.14	0.78	0.21	0.80	0.38	0.53	0.14	0.22	0.10	0.44	0.21	0.32	0.17
1	1.28	0.03	1.40	0.07	0.97	0.00	1.21	0.07	1.74	0.07	1.06	0.07	1.21	0.00	1.04	0.03	0.77	0.14	1.09	0.17	1.11	0.41	0.87	0.03
2	1.28	0.03	1.26	0.00	0.87	0.14	1.14	0.03	1.60	0.25	1.06	0.14	1.19	0.03	1.26	0.48	0.82	0.00	0.85	0.31	0.87	0.07	0.85	0.03
6	1.14	0.10	1.53	0.38	1.09	0.03	1.33	0.24	1.77	0.17	0.92	0.00	1.11	0.07	0.89	0.03	0.77	0.07	1.72	1.41	0.85	0.02	1.89	1.37
12	1.26	0.00	1.00	0.17	1.02	0.55	1.00	0.03	1.48	0.17	0.61	0.03	0.78	0.00	0.56	0.03	0.51	0.03	0.39	0.00	0.49	0.00	0.36	0.38
36	1.94	0.21	1.91	0.03	1.31	0.41	1.84	0.34	2.04	0.21	1.45	0.07	1.84	0.07	1.50	0.00	1.79	0.00	1.36	0.07	1.91	0.03	1.40	0.34
48	1.99	0.27	1.60	0.00	1.55	0.34	1.45	0.07	2.23	0.21	1.65	0.89	1.55	0.07	1.21	0.14	1.55	0.34	0.87	0.07	1.16	0.21	0.82	0.00
72	1.55	0.07	1.55	0.00	0.92	0.76	1.36	0.07	1.89	0.41	1.26	0.07	1.70	0.00	1.36	1.06	1.11	0.00	0.97	0.07	1.45	0.07	0.92	0.00
336	2.96	1.31	3.66	0.31	1.89	0.58	1.48	0.24	3.93	0.55	1.00	0.03	3.98	0.34	3.13	0.17	3.27	0.17	2.69	0.10	3.86	0.17	2.67	0.14
864	2.08	0.00	2.42	0.21	1.53	0.10	2.81	0.07	2.04	0.07	2.52	0.07	2.18	0.55	2.04	0.07	3.10	0.07	1.99	0.14	3.15	0.82	1.79	0.27
1464	2.72	0.62	2.86	0.14	3.30	1.58	3.30	0.89	2.08	0.14	1.89	0.34	3.98	1.03	2.52	0.34	4.51	0.41	2.18	0.00	4.51	0.41	2.42	0.07
2208	5.69	0.24	3.37	0.07	1.87	0.14	3.62	2.07	4.42	2.21	2.89	0.20	7.55	0.38	2.98	0.21	6.35	0.14	4.40	0.41	7.47	0.48	3.76	0.90
2929	6.76	0.82	3.76	0.21	5.09	0.62	4.57	0.10	8.49	0.06	5.03	0.69	6.03	0.93	3.50	0.10	5.54	0.10	2.93	0.27	7.35	0.80	2.98	0.55
3720	6.47	0.78	3.65	2.09	4.23	0.73	5.12	0.07	10.24	0.76	5.71	0.35	7.24	0.04	1.64	3.10	6.34	0.28	3.83	0.03	6.80	0.10	3.81	0.28
4464	6.68	0.59	4.44	0.62	3.66	0.21	5.20	0.03	8.14	1.79	5.24	0.45	5.54	0.10	3.47	0.20	6.68	0.28	3.34	0.17	7.87	0.52	3.69	0.04

Potasio (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	0.91	0.46	0.31	0.03	1.17	0.03	0.23	0.01	1.96		1.45	0.04	0.51	0.24	0.16	0.01	0.38	0.05	0.35	0.05	2.88	0.02	0.16	0.01
1	1.66	0.06	0.50	0.02	1.58	0.02	0.34	0.00	2.67	0.00	2.05	0.05	0.85	0.00	0.23	0.00	0.49	0.01	0.46	0.01	3.17	0.14	0.23	0.03
2	1.65	0.00	0.50	0.02	1.44	0.02	0.36	0.01	2.44	0.26	2.00	0.02	0.77	0.01	0.20	0.00	0.44	0.02	0.42	0.01	3.14	0.06	0.21	0.02
4	1.76	0.04	0.60	0.08	1.51	0.01	0.37	0.00	1.24		2.05	0.00	0.58	0.27	0.17	0.00	0.33	0.04	0.36	0.03	3.24	0.16	0.17	0.02
6	1.73	0.24	0.60	0.05	1.42	0.00	0.44	0.00	2.64	0.20	1.72	0.14	0.69	0.03	0.20	0.00	0.34	0.00	0.36	0.03	3.18	0.08	0.28	0.00
12	1.88	0.12	0.76	0.03	1.57	0.12	0.46	0.04	2.46	0.14	1.80	0.32	0.86	0.04	0.24	0.00	0.52	0.02	0.45	0.02	1.75	0.02	0.24	0.04
24	1.85	0.04	0.65	0.01	1.62	0.10	0.38	0.06	2.13	0.60	0.21	0.01	0.85	0.04	0.21	0.01	0.52	0.03	0.43	0.00	3.75	0.00	0.26	0.04
36	1.80	0.05	0.77	0.12	1.67	0.36	0.38	0.10	2.30	0.04	2.07	0.01	0.90	0.02	0.20	0.00	0.53	0.02	0.43	0.00	3.21	0.28	0.26	0.04
48	1.87	0.03	0.71	0.00	1.61	0.06	0.48	0.00	2.50	0.00	2.03	0.06	0.88	0.00	0.20	0.00	0.48	0.00	0.41	0.02	3.47	0.00	0.20	0.00
72	1.86	0.02	1.86	0.02	1.73	0.28	0.48	0.00	2.24	0.24	2.17	0.06	0.91	0.00	0.23	0.00	0.51	0.00	0.44	0.02	3.59	0.02	0.23	0.00
96	1.82	0.04	0.88	0.04	1.10	0.03	0.58	0.06	2.29	0.02	2.23	0.02	0.96	0.05	0.24	0.02	0.55	0.01	0.48	0.04	3.61	0.04	0.27	0.06
190	1.65	0.10	0.97	0.11	2.77	1.15	0.67	0.04	1.93	0.04	2.22	0.04	0.95	0.00	0.26	0.02	0.52	0.01	0.50	0.04	3.61	0.04	0.27	0.06
336	1.71	0.44	1.14	0.03	2.07	0.06	0.71	0.02	1.97	0.38	2.22	0.04	1.00	0.15	0.42	0.14	0.58	0.04	0.54	0.03	3.82	0.32	0.54	0.09
864	0.82	0.02	1.33	0.30	0.46	0.02	0.66	0.25	1.29	0.25	1.29	0.02	0.64	0.19	0.61	0.00	0.71	0.02	0.79	0.06	2.97	0.97	0.39	0.02
1464	1.17	0.12	1.40	0.00	0.89	0.52	0.82	0.18	1.32	0.00	2.07	0.01	0.88	0.18	0.44	0.08	0.63	0.04	0.58	0.00	1.78	0.02	0.30	0.01
2208	4.79	0.41	4.79	0.97	0.27	0.16	1.41	1.47	2.34	0.51	1.41	0.36	1.84	0.09	0.81	0.01	1.21	0.17	1.57	0.01	6.36	0.13	0.79	0.30
2929	3.85	1.63	6.83	1.19	2.77	0.39	2.64	0.01	5.74	0.04	4.17	0.77	1.42	0.27	1.11	0.25	1.08	0.05	1.33	0.34	6.36	0.42	0.67	0.12
3720	5.37	1.06	4.82	0.01	2.82	1.03	1.90	0.00	6.32	0.13	4.37	0.39	1.79	0.06	0.86	0.15	1.01	0.09	0.81	0.01	7.42	1.08	0.53	0.01
4464	4.20	1.07	6.46	1.04	2.54	0.38	2.81	0.10	5.07	1.04	4.46	0.32	1.53	0.03	1.31	0.28	1.24	0.01	1.28	0.07	7.96	1.13	0.71	0.00

Aluminio (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt		
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	
0.5	6.77	1.80	5.40	0.26	20.21	0.55	2.91	2.19	16.30	0.19	4.87	0.04	5.14	2.68	4.93	0.09	9.53	1.70	4.07	2.11	5.35	2.82	4.17	2.15	
1	8.67	1.01	2.37	1.65	23.24	1.03	1.43	0.40	17.19	0.94	2.30	0.72	5.83	0.66	2.28	0.26	12.10	0.11	2.88	1.39	7.83	0.70	5.35	2.02	
2	24.85	1.30	3.63	1.25	59.85	2.79	2.07	0.17	37.86	18.76	5.05	0.44	14.09	1.75	5.97	0.83	22.01	1.56	4.47	0.10	17.40	1.13	10.31	0.78	
4	46.49	1.19	16.04	17.19	82.95	2.61	17.46	2.23	68.66	3.68	19.63	1.07	19.35	21.91	19.28	1.79	18.24	1.99	16.66	2.62	33.51	6.18	18.35	8.41	
6	54.72	1.07	10.51	1.08	99.11	2.95	3.73	0.28	71.46	1.98	16.02	0.15	34.16	1.75	8.91	4.16	40.43	0.12	9.76	0.55	30.10	5.39	20.05	0.58	
12	73.77	8.92	17.60	0.87	150.85	2.63	13.54	1.77	88.69	2.78	26.66	0.57	52.09	3.21	18.12	0.01	60.26	0.22	9.38	3.82	53.45	3.09	26.50	0.15	
24	108.03	0.65	38.86	1.04	199.22	2.04	20.89	13.32	120.2084	99.36	0.8	4.97	77.64	8.63	36.08	2.86	88.43	1.90	25.92	5.14	83.54	1.06	64.54	26.57	
36	118.57	2.34	52.16	2.42	252.45	1.14	31.47	5.91	154.00	5.86	52.58	4.31	91.51	0.43	34.91	3.44	83.43	13.28	33.70	0.72	97.17	0.32	50.47	3.50	
48	124.11	0.07	52.06	0.44	268.99	28.01	48.79	3.29	178.75	6.44	56.25	1.00	99.59	2.62	42.44	2.09	100.47	1.92	33.16	1.53	98.51	3.61	46.84	1.22	
72	165.36	8.71	76.47	0.12	326.05	17.58	64.17	6.13	175.4029	0.7	78.11	0.21	118.48	3.38	54.01	0.55	116.64	3.81	45.52	0.67	114.21	3.67	63.81	0.25	
96	164.15	3.67	76.60	1.32	321.61	12.44	63.93	0.44	190.31	7.35	73.48	1.67	117.98	1.22	42.97	0.10	113.62	1.70	32.96	1.59	114.62	0.12	55.05	0.17	
190	190.32	2.31	113.60	7.13	405.19286	51.91	35	8.20	233.93	0.42	89.43	4.22	173.19	4.49	57.02	3.18	158.37	1.42	58.62	8.85	114.62	0.12	55.05	0.17	
336	216.0127	9.1152	98	3.69	205.78	27.91	112.57	6.78	247.20	7.67	102.95	3.81	193.96	3.43	81.03	4.18	180.1942	60.72	75	7.71	195.56	3.75	89.89	6.33	
864	205.8613	4.1244	94	2.52	231.11	61.97	208.94	0.30	284.34	0.30	284.34	9.90	31.04	26.57	157.08	1.37	207.87	2.23	189.16	13.97	250.4214	60164	1830	19	
1464	214.53	2.63	240.32	4.00	442.41	21.75	206.13	90.37	271.88	0.10	205.78	3.48	271.81	19.93	131.2914	0.0185	48	5.88	124.86	15.19	219.12	4.87	179.87	5.36	
2208	377.42	2.62	315.03108	32143	31	8.74	202.61	85.61	285.3840	18257	5841	0.6313	80	19.22	176.66	1.75	159.3715	72287	85	25.33	224.85	6.99	239.05	18.34	
2929	345.3055	0.3306	38	52.41	549.14	16.60	256.97	0.00	392.2413	10271	7913	98307	62	36.69	213.7338	44239	0.5	7.86	283.53102	21302	6861	15247	0.854	16	
3720	423.7519	2.2296	50	8.74690	60	68.14247	70	9.61394	7116	60249	5510	48345	92	47.17137	13	6.99226	0.819	22102	54	8.74282	29	6.11138	37	3.49	
4464	426.8420	0.9396	57	8.74561	50156	37310	42163	36409	5476	0.0424	9852	41484	28178	21287	2351	54291	5624	46281	06	44	55381	7415	72275	5015	72

Hierro (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	0.27	0.21	0.43	0.13	0.45	0.03	0.31	0.08	0.57	0.08	0.53	0.03	0.46	0.13	0.43	0.14	0.28	0.05	0.51	0.12	0.31	0.06	0.58	0.35
1	0.70	0.11	0.34	0.09	0.38	0.09	0.47	0.30	0.73	0.01	0.22	0.04	0.23	0.01	0.25	0.18	0.16	0.01	0.27	0.11	0.45	0.06	0.23	0.02
2	0.95	0.09	0.40	0.43	0.60	0.07	0.45	0.00	1.47	0.57	0.44	0.06	0.64	0.01	0.24	0.08	0.22	0.03	0.36	0.10	0.35	0.02	0.25	0.02
4	3.76	0.56	0.81	0.14	1.72	0.82	1.42	0.03	4.48	0.30	1.56	0.61	0.90	0.05	1.30	0.38	0.53	0.00	1.27	0.28	1.12	0.05	1.08	0.30
6	3.78	0.11	0.95	0.11	0.77	0.10	0.64	0.02	3.05	0.13	0.86	0.01	0.52	0.11	0.31	0.07	0.36	0.03	0.55	0.01	0.79	0.19	0.55	0.06
12	8.41	0.95	1.23	0.44	1.32	0.33	0.82	0.48	7.91	1.12	0.56	0.10	0.67	0.11	0.38	0.10	0.63	0.15	0.29	0.00	1.65	0.54	0.98	0.90
24	14.34	14.51	2.04	0.37	5.37	0.38	1.76	1.10	23.04	14.04	1.21	3.26	2.15	0.66	1.21	0.22	7.94	8.02	0.96	0.45	6.29	0.08	1.47	0.25
36	40.26	1.08	4.97	3.91	5.34	2.24	4.51	1.82	43.89	7.94	4.16	1.41	4.08	0.00	1.07	0.16	3.12	2.05	1.46	0.08	13.00	0.08	1.66	0.10
48	65.83	2.17	2.27	0.14	15.82	8.93	5.88	2.39	69.62	8.20	5.29	0.04	5.75	0.61	1.76	0.0213	6.2	9.69	1.79	0.25	10.93	9.15	1.88	0.13
72	75.88	66.66	4.75	0.34	26.2120	66	5.72	3.84	76.55	13.90	7.65	0.11	9.27	1.33	1.93	0.17	6.42	2.17	1.93	0.06	25.35	3.49	2.59	0.03
96	129.33	0.57	5.67	1.10	16.76	0.61	7.79	0.53109	59	2.66	11.76	1.29	17.57	2.81	1.86	0.0711	2.3	1.60	1.65	0.25	34.97	0.23	5.53	0.68
190	167.14	35.90	13.21	3.19	20.7929	4013	27	2.36161	1536	84	12.95	2.36	36.74	2.51	3.60	0.3020	2.5	4.33	5.16	0.38	34.97	0.23	5.53	0.68
336	163.84	63.05	18.24	0.80	70.91	6.4220	90	1.22135	6416	33	27.40	2.28	54.79	9.1211	98	0.1521	76	1.14	8.86	0.61128	9299	52	23.85	0.15
864	58.55	9.12	62.58	3.42130	8012	5349	15	5.70113	61	5.70113	61	1.52	31.0429	25	3.36	0.1944	59	3.0429	28	5.70	85.41	14.43	53.18	4.56
1464	149.07	37.60	52.91	0.38	80.5833	4375	2144	06100	18	9.50	70.91	3.04	98.04	1.1419	31	4.0639	48	0.3815	55	2.32	88.90	5.70	39.75	5.32
2208	355.35	3.42113	1031	79200	15	1.4427	0215	19172	1749	11	91.94	19.9415	4.87	4.3336	72	1.7957	7516	3353	72	5.39110	85	4.37	89.76	3.34
2929	304.50	79.12119	55	9.38143	7018	8878	5115	31278	7710	67118	61	3.57156	3718	3850	4713	2660	46	1.1055	3319	52139	91	12.80	82.38	4.06
3720	522.70	53.14	83.40	14.02	98.0445	7773	67	3.84294	1121	65112	65	5.17165	43	6.4231	67	0.4229	7327	7718	59	1.06120	70	4.41	57.00	2.36
4464	372.21103	39118	82	10.79	53.4033	0198	90	3.72285	3219	49143	00	5.62161	32	8.2061	1010	7563	82	0.1544	18	8.39147	35	2.96	95.78	5.24

Ácido silícico (mg/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	52.7	22.1	9.2	12.0	34.0	13.0	0.0	0.0	35.3	6.1	16.6	3.6	16.9	1.0	9.5	13.5	22.3	4.1	13.7	8.1	30.6	2.5	1.8	2.0
1	68.6	6.9	43.9	4.1	45.9	0.3	33.3	5.9	56.5	1.5	25.2	4.1	25.2	1.0	21.1	12.0	26.6	2.0	11.0	3.3	33.3	6.9	13.7	12.2
2	73.6	2.8	25.9	3.1	49.7	3.1	17.6	15.3	38.5	18.5	11.2	6.6	18.2	9.4	4.1	5.9	14.2	5.3	4.9	6.4	19.3	17.1	1.8	2.5
4	93.2	2.5	48.6	14.8	83.7	8.4	63.4	13.2	88.9	13.7	35.3	9.7	47.9	6.6	19.1	4.6	24.5	4.1	8.5	2.8	50.0	16.8	8.1	11.5
6	140.6	22.7	72.5	0.3	128.3	4.3	76.3	10.2	91.4	32.6	31.9	1.3	48.6	17.3	10.3	12.0	66.1	11.5	10.1	12.7	72.2	8.4	8.8	12.5
12	32.9	12.0	131.6	61.9	21.8	2.3	23.9	3.3	41.9	26.2	14.8	20.9	17.5	12.5	24.7	13.5	31.9	3.8	20.2	17.3	47.5	15.8	54.7	41.7
24	736.0	267.0	292.3	30.5	999.3	211.8	171.3	138.5	307.1	105.4	99.4	30.3	271.8	2.5	99.4	7.1	250.7	8.9	48.8	17.1	314.3	7.6	88.7	7.4
36	629.0	40.0	377.1	19.1	1066.0	26.2	289.4	13.7	441.3	36.1	161.1	17.6	326.0	13.0	84.2	19.9	292.7	19.3	65.3	18.6	447.8	31.1	84.2	0.0
48	892.0	65.7	454.6	16.8	1417.9	25.5	358.5	48.9	668.6	50.7	185.0	20.9	415.2	39.5	118.4	19.3	370.2	12.5	86.6	4.8	454.5	33.3	109.4	4.6
72	1041.0	45.8	570.0	15.5	1616.6	1143.1	385.9	11.2	787.3	49.4	266.4	14.3	572.5	15.5	131.7	0.0	459.9	38.4	108.9	6.4	551.5	13.2	146.3	3.8
96	1442.2	70.0	822.9	35.6	1967.8	35.4	491.7	3.6	932.7	90.1	355.3	1.5	809.8	94.4	187.0	9.9	588.0	14.5	142.2	10.7	743.0	19.9	187.7	11.5
190	1700.0	23.2	1378.7	200.6	2858.7	21.1	702.5	92.4	1555.1	4.6	431.1	53.2	1215.8	2.8	255.8	14.0	794.1	5.6	323.8	66.4	743.0	19.9	187.7	11.5
336	3523.4	1021.2	2477.9	36.9	2280.8	378.0	1393.4	74.8	2493.3	86.3	1013.7	59.6	2395.8	460.5	794.5	7.6	1781.5	10.7	826.0	16.5	2171.2	22.7	825.8	103.3
864	2670.1	346.9	5078.5	40.7	3236.5	331.4	3072.0	108.4	3028.2	108.4	3028.2	2120.9	93062.8	375.2	22096.3	20.1	13894.5	5335.5	52678.4	4372.9	1745.5	2468.5	2942.0	0998.3
1464	4649.4	1409.1	4929.4	63.1	5349.1	11125.3	32654.4	74.3	2890.6	134.4	2280.8	61.6	4012.9	50.9	1375.3	187.6	2337.6	65.7	1622.2	102.6	3499.3	11.7	1579.5	6.6
2208	5232.9	745.8	5548.3	232.1	15502.7	1860.3	4060.0	1084.9	4405.3	1721.7	73023.8	321.3	35792.6	40.3	3783.9	234.0	3835.6	102.4	44859.8	25.8	4866.2	271.4	44354.4	4618.0
2929	5371.8	94.3	5249.8	124.9	96298.5	126.5	4825.2	220.9	95769.1	204.7	4006.2	173.3	36415.4	79.0	4244.4	1100.2	4439.4	84.6	5298.8	300.7	5481.2	439.3	4965.4	4828.6
3720	5596.2	285.9	5243.6	6.4	5831.7	466.4	3389.3	113.9	95736.0	533.1	3297.4	4400.9	95917.6	91.4	2162.8	47.3	3147.7	45.1	1669.6	93.5	54916.8	135.4	2346.7	249.3
4464	4843.6	103.4	5148.6	217.6	65326.2	656.9	94826.5	149.1	15603.6	420.5	4456.1	1146.4	6792.9	9662.3	4734.4	1354.1	14551.1	1143.7	4271.8	471.5	6649.4	800.7	4036.2	377.5

Sulfatos (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	1.04	0.07	0.23	0.02	1.05	0.03	0.24	0.08	0.71	0.05	0.31	0.16	0.31	0.13	0.42	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.15	0.00	0.00
2	0.93	0.01	0.28	0.01	1.21	0.01	0.00	0.00	1.16	0.36	0.54	0.00	0.29	0.05	0.29	0.11	0.00	0.00	0.24	0.02	0.24	0.01	0.00	0.00
6	1.53	0.01	0.31	0.01	1.62	0.02	0.24	0.02	1.52	0.04	0.69	0.00	0.27	0.01	0.19	0.00	0.23	0.00	0.27	0.11	0.28	0.00	0.00	0.00
24	2.23	0.07	0.34	0.02	3.04	0.03	0.20	0.01	2.89	0.39	0.77	0.05	0.42	0.06	0.25	0.01	0.33	0.02	0.23	0.00	0.38	0.01	0.45	0.24
48	2.99	0.04	0.44	0.03	3.73	0.21	0.19	0.14	3.67	0.13	0.87	0.03	0.47	0.02	0.31	0.03	0.35	0.05	0.24	0.00	0.45	0.01	0.22	0.00
96	4.02	0.01	0.55	0.00	4.50	0.37	0.23	0.03	5.07	0.18	1.27	0.02	0.65	0.03	0.34	0.02	0.41	0.00	0.29	0.00	0.59	0.18	0.28	0.01
190	4.21	0.04	0.72	0.10	4.99	0.04	0.25	0.02	5.62	0.08	1.22	0.11	0.77	0.02	0.33	0.00	0.47	0.09	0.32	0.03	0.59	0.18	0.28	0.01
336	4.26	0.37	0.96	0.08	4.67	0.02	0.29	0.02	4.46	0.01	1.71	0.08	0.41	0.05	0.48	0.03	0.41	0.07	0.38	0.07	0.51	0.00	0.40	0.03
864	3.77	0.13	1.74	0.02	5.07	0.03	0.39	0.00	4.74	0.00	2.34	0.01	0.59	0.26	0.57	0.04	0.40	0.01	0.44	0.07	0.20	0.56	0.01	0.01
1464	5.06	0.60	1.40	0.07	5.61	3.77	0.32	0.01	4.78	0.07	2.18	0.09	0.39	0.10	0.47	0.03	0.35	0.00	0.32	0.00	0.49	0.01	0.50	0.02
2208	6.50	0.30	1.49	1.09	6.37	0.80	0.51	0.00	5.99	0.93	2.26	0.15	1.23	0.12	0.71	0.04	0.03	0.00	0.00	0.15	0.74	0.04	0.04	0.04
2929	6.66	0.43	2.16	0.17	6.68	0.09	0.50	0.01	7.30	0.12	2.49	0.06	1.52	0.03	0.86	0.22	0.42	0.05	0.01	0.59	0.01	0.83	0.14	0.14
3720	6.96	0.34	1.71	0.02	6.46	0.05	0.38	0.01	6.17	0.06	2.18	1.54	0.90	0.77	0.55	0.02	0.75	0.38	0.01	0.48	0.02	0.63	0.06	0.06
4464			2.45	0.05	0.00	0.59	0.03	0.00	2.84	0.01	0.33	0.01	0.94	0.23	0.00	0.70	0.03	0.43	0.01	0.81	0.01	0.81	0.03	0.03

DOC-(mg/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
0.5	340.0	113.1	250.0	42.4	245.0	35.4	195.0	7.1	275.0	21.2	210.0	49.5	210.0	14.1	140.0	0.0	180.0	70.7	115.0	7.1	165.0	21.2	110.0	0.0
24	340.0	84.9	155.0	21.2	650.0	169.7	280.0	268.7	245.0	21.2	155.0	91.9	160.0	14.1	15.0	7.1	230.0	14.1	55.0	35.4	185.0	7.1	20.0	14.1
96	400.0	28.3	235.0	35.4	640.0	0.0	255.0	360.6	465.0	49.5	260.0	226.3	295.0	21.2	25.0	7.1	810.0	480.8	15.0	21.2	380.0	14.1	50.0	28.3
336	580.0	268.7	220.0	0.0	760.0	198.0	600.0	735.4	635.0	63.6	185.0	35.4	430.0	84.9	45.0	7.1	755.0	35.4	290.0	311.1	730.0	0.0	145.0	21.2
2208	1280.0	297.0	605.0	473.8	760.0	268.7	440.0	42.4	935.0	572.8	320.0	14.1	1355.0	247.5	80.0	113.1	1305.0	176.8	535.0	558.6	1305.0	205.1	315.0	35.4
2929	1435.0	459.6	550.0	1845.0	91.9	250.0	1450.0	1470.8	300.0	1405.0	148.5	130.0	2020.0	721.2	300.0	1630.0	14.1	250.0						
3720	1380.0	14.1	595.0	615.2	1455.0	261.6	255.0	21.2	890.0	961.7	430.0	99.0	1335.0	63.6	145.0	63.6	1125.0	7.1	350.0	424.3	1285.0	91.9	305.0	77.8
4464	1195.0	68.0	1070.0	141.4	1285.0	261.6	465.0	7.1	1870.0	0.0	1065.0	615.2	1585.0	176.8	355.0	134.4	1390.0	14.1	175.0	7.1	1680.0	28.3	450.0	14.1

NOD (meq/kg)

Tiempo	C- V Ah		C- V Bt		C- Lad Ah		C- Lad Bt		C- Lom Ah		C- Lom Bt		Trap Ah		Trap Bt		Ver Ah		Ver Bt		CR Ah		CR Bt	
	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
1	30.0	28.3	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	14.1	0.0	0.0	5.0	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	14.1	0.0	0.0
24	10.0	14.1	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0	35.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	7.1	0.0	0.0
96	20.0	0.0	30.0	42.4	25.0	35.4	0.0	0.0	25.0	7.1	20.0	28.3	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	7.1	0.0	0.0	20.0	0.0	0.0	0.0
336	35.0	7.1	0.0	0.0	75.0	21.2	0.0	0.0	40.0	0.0	0.0	0.0	5.0	7.1	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0
2208	60.0	14.1	0.0	0.0	110.0	14.1	5.0	7.1	85.0	21.2	15.0	7.1	35.0	7.1	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2929	65.0	7.1	0.0	0.0	80.0	0.0	0.0	0.0	40.0	28.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	65.0	21.2	0.0	0.0	60.0	0.0	0.0	0.0
3720	55.0	7.1	0.0	0.0	90.0	14.1	0.0	0.0	20.0	28.3	20.0	14.1	35.0	7.1	10.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	40.0	0.0	5.0	7.1
4464	75.0	7.1	10.0	14.1	140.0	0.0	65.0	63.6	0.0	0.0	10.0	0.0	70.0	14.1	0.0	0.0	35.0	7.1	0.0	0.0	55.0	7.1	0.0	0.0