

Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencias de la Tierra



Variación temporal en el contenido de metales pesados
en suelos regados con aguas residuales

T E S I S

Que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias de la Tierra

P r e s e n t a

María Chapela Lara

Directora: Dra. Christina Siebe Grabach

2011



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.

Agradecimientos

Esta tesis pudo llevarse a cabo gracias a las aportaciones de muchas personas, entre las que debo mencionar a las siguientes:

- En primer lugar a la Dra. Christina Siebe por su entusiasmo contagioso y por su paciencia en todas las etapas de mi tesis.
- A los doctores Silke Cram, Ofelia Morton, Francisco Romero y Mario Villalobos, que con sus observaciones contribuyeron a mejorar este trabajo.
- A los dueños de las parcelas y a las autoridades de los poblados de San José Bojay, Bojayito Chico, Ulapa, Tetepango, Tlaxcoapan, Juandhó y El Tigre, que nos permitieron tomar muestras de sus tierras.
- A Arturo González, Mario Cayetano, Cynthia Díaz, Lucy Mora, Magali Juárez y Rocío Alanís, que dejaron lágrimas, sudor y sangre en la colecta de las muestras de suelo.
- A Samuel Hernández, Laura Sánchez y Rocío Alanís, gracias a cuyo trabajo fue posible la preparación de un número tan alto de muestras.
- A la maestra Kumiko Shimada, por su amabilidad y paciencia en indicarme los procedimientos del laboratorio y por los análisis químicos que realizó a toda velocidad, y a los miembros de su equipo Roberto y Lucero Cabrera.
- A Lucy Mora, que me dedicó toda la atención posible para que no perdiera la motivación y para que siempre tuviera los materiales para procesar mis muestras.
- A Manuel Hernández, que dio las facilidades necesarias para el análisis de cadmio en el Laboratorio de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias, y a los duendes por su alegre compañía.
- A Richard Webster, por su generosa ayuda en el análisis y procesamiento estadístico de los datos.

Este trabajo fue financiado por el Proyecto Conacyt No. 83767 “Monitoreo de cambios en el suelo a través del establecimiento de parcelas de observación a largo plazo”. También recibí el apoyo de una beca de posgrado Conacyt y de una beca del Instituto de Geología, UNAM.



Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del riego prolongado con aguas residuales crudas en el contenido total de metales pesados (Cu, Zn, Pb y Cd) y otras propiedades del suelo (pH, CE, C total, N total y C orgánico) en el Valle del Mezquital, Hidalgo. Para ello estudié las tendencias de acumulación de estos metales en parcelas agrícolas que han sido regadas entre 0 y 99 años en tres tipos de suelo típicos de la región (vertisoles, feozems y leptosoles). Adicionalmente, comparé los valores obtenidos con los de muestras colectadas en las mismas parcelas hace 20 años.

Encontré una fuerte correlación positiva entre el tiempo bajo riego, el contenido total de metales pesados, el N total y el C orgánico. El N total y el C orgánico aumentan constantemente en los primeros 40 años de riego para luego mantenerse constantes. Este comportamiento se aproxima a una función exponencial que alcanza un máximo, lo cual indica que la materia orgánica no se acumula indefinidamente en el suelo, sino que alcanza un nuevo estado de equilibrio después de 40 años. El pH, cuyos valores variaron entre 6.33 y 8.24, muestra una ligera tendencia a la acidificación en función del tiempo bajo riego.

La concentración de metales pesados aumenta con el tiempo ajustándose a regresiones lineales simples con coeficientes de determinación (R^2) de 0.87 para Cu y Zn, 0.73 para Pb y 0.91 para Cd. Las pendientes de las rectas ajustadas representan la tasa de acumulación de los metales en el suelo y son diferentes para cada metal (Zn>Cu>Pb>Cd) y para cada tipo de suelo (vertisoles>feozems>leptosoles). En los sitios con menores periodos de riego las concentraciones promedio de los cuatro metales son mayores en 2009 que en 1990, mientras que a partir de 50 años las diferencias no son apreciables (Cu y Zn) o la concentración medida en 2009 es menor que la encontrada en 1990 (Pb y Cd). Las rectas ajustadas a los datos de 2009 tienen menores pendientes que las de 1990 en todos los casos. Este patrón es más marcado para el plomo, cuya tasa de acumulación ha disminuido en forma significativa durante las últimas dos décadas y presenta diferencias negativas 2009-1990 en parcelas regadas por más de 40 años. Esto significa que para este metal las salidas del suelo son mayores que las entradas, probablemente debido a que se asocia predominantemente con la materia orgánica, formando complejos solubles que se lixivian en el perfil o pasando a formas móviles cuando la materia orgánica se mineraliza.

En conjunto, mis observaciones indican una mayor movilidad de los cuatro metales respecto a 1990, inducida en parte por la disminución del pH y, por otro lado, por la dinámica de la materia orgánica, que parece haber alcanzado un estado de equilibrio y por lo tanto no continuará incrementando la capacidad del suelo de inmovilizar metales. Por ello es imperativo realizar un monitoreo regular de las parcelas regadas con aguas residuales empleando métodos de muestreo y de análisis que sean capaces de detectar los cambios en las concentraciones de metales pesados antes de que se observen efectos adversos. En este estudio encontré que la principal fuente de varianza se encuentra entre las parcelas, por lo que elegir sitios con distintos tiempos bajo riego es un enfoque adecuado. No obstante, los monitoreos posteriores deben considerar que la distribución de los metales tiene un patrón espacial definido y que la varianza aumenta con el tiempo bajo riego, por lo que debe realizarse un muestreo más detallado en parcelas regadas por más de 50 años.

Abstract

The aim of this work was to study the effects of long-term irrigation with raw wastewater on total heavy metal (Cu, Zn, Pb y Cd) contents and other soil properties (pH, CE, total C, total N and organic C) in the Mezquital Valley, Hidalgo. To achieve this, I studied the accumulation tendencies of these heavy metals in agricultural fields that have been irrigated from 0 to 99 years in three typical soil types (vertisols, phaeozems and leptosols) of the region. In addition, I compared the obtained values with those collected from the same fields 20 years ago.

I found a strong positive correlation among total heavy metal contents, length of irrigation, total N and organic C. Total N and organic C increase constantly in the first 40 years of irrigation and then remain constant. This behavior approaches an exponential curve that reaches a maximum, indicating that organic matter is not accumulated indefinitely in the soil, but reaches a new steady-state after 40 years. pH varies from 6.33 to 8.24 and shows a slight tendency towards acidification in function of irrigation length.

The heavy metal concentrations increase with time, fitting simple linear regressions with coefficients of determination (R^2) of 0.87 for Cu and Zn, 0.73 for Pb and 0.91 for Cd. The slopes of the fitted lines stand for the metals accumulation rates in the soil, and are different for each metal

(Zn>Cu>Pb>Cd) and for every soil type (vertisols>phaeozems>leptosols). At the sites irrigated for shorter periods, mean concentrations of the four metals are higher in 2009 than in 1990, whereas after 50 years of irrigation the differences are insignificant (Cu and Zn) or the concentrations measured in 2009 are lower than in 1990 (Pb and Cd). In all cases, the fitted lines for 2009 data have milder slopes than those for 1990. This pattern is more pronounced for Pb, for which the accumulation rate significantly decreased in the last two decades and has negative differences 2009-1990 in plots irrigated for more than 40 years. This means that Pb outputs to the soil are greater than the inputs, probably because it is associated predominantly with organic matter, forming soluble complexes that leach through the profile or shifting to mobile forms when organic matter is mineralized.

Altogether, my observations indicate a higher mobility of the four metals compared to 1990, partially induced by a pH drop and, on the other hand, by the organic matter dynamics, which seems to have reached a steady-state and therefore will not continue to increase the soil's capacity to immobilize metals. In view of this, it is imperative to monitor regularly the irrigated fields using sampling and analytical methods that are able to detect changes in the heavy metals concentrations before any adverse effect is observed. In this investigation I found that the major source of variance is between the fields, hence choosing sites under different irrigation periods was an appropriate approach. Nevertheless, subsequent monitoring must take into account that metals distribution has a defined spatial pattern and that variance increases with irrigation time, so that the sampling scheme must be more detailed in plots irrigated for more than 50 years.

Contenido

	<i>Página</i>
1. Introducción	1
1. 1 Trabajos previos.....	2
1. 2 Planteamiento del problema.....	4
1. 3 Hipótesis y objetivos.....	5
2. Marco teórico de referencia	7
2. 1 Aplicación de metales al suelo a través de aguas residuales.....	8
2. 2 Comportamiento geoquímico de los cuatro metales estudiados	9
2. 3 Factores que determinan el comportamiento de los metales en el suelo.....	11
2. 3. 1 Reacciones con minerales arcillosos	12
2. 3. 2 Reacciones con óxidos de hierro y manganeso	13
2. 3. 3 Reacciones con la materia orgánica.....	14
2. 3. 4 Precipitación con aniones específicos	15
2. 4 Reacciones a largo plazo.....	16
3. Materiales y métodos	19
3. 1 Zona de estudio	19
3. 2 Elección de sitios de muestreo	20
3. 3 Recolección de muestras de suelo.....	21
3. 4 Preparación y análisis de las muestras	22
3. 5 Análisis estadístico.....	24
4. Resultados	27
4. 1 Análisis exploratorio de los datos	27
4. 2 Variación de las propiedades del suelo en muestras colectadas en 2009.....	29
4. 2. 1 pH y conductividad eléctrica	30
4. 2. 2 Metales pesados.....	31
4. 2. 3 Carbono y nitrógeno	35
4. 3 Comparación entre los métodos analíticos de 2009-2010 y los de 1990	39
4. 4 Variación en las propiedades del suelo 1990-2009.....	41

4. 4. 1 pH y conductividad eléctrica	41
4. 4. 2 Metales pesados.....	43
4. 4. 3 Nitrógeno total y carbono orgánico	44
4. 5 Variación de la diferencia 2009-1990.....	45
5. Discusión	49
5. 1 Nitrógeno total y carbono orgánico	49
5. 2 Reacciones de acidez en el suelo	51
5. 3 Concentración de metales pesados	53
5. 4 Variación en la concentración de metales 2009-1990	58
5. 5 Tipo e intensidad del muestreo	62
6. Conclusiones y recomendaciones	68
Consideraciones finales	71
Literatura citada	73
Apéndices.....	79

Relación de Figuras

	<i>Página</i>
Figura 1-1. Localización del área de estudio al norte de la Ciudad de México.....	2
Figura 2-1. Diagrama pH-Eh para el plomo.....	14
Figura 3-1. Mapa de localización de sitios de muestreo.....	21
Figura 3-2. Croquis del prototipo de las parcelas muestreadas.....	22
Figura 4-1. Variación del pH y la CE con el tiempo bajo riego.....	31
Figura 4-2. Variación de las medias por parcela de los metales pesados respecto al tiempo bajo riego.....	32
Figura 4-3. Variación de la concentración promedio de cobre y zinc en función del tiempo bajo riego.....	33
Figura 4-4. Variación de la concentración promedio de plomo y cadmio en función del tiempo bajo riego.....	34

Figura 4-5. Variación en los contenidos de Ct, Nt y Corg al cambiar el tiempo bajo riego.....	35
Figura 4-6. Variación en los contenidos promedio de Nt y Corg al cambiar el tiempo bajo riego.....	36
Figura 4-7. Cambios del error estándar respecto al tiempo bajo riego para los metales pesados estudiados.....	37
Figura 4-8. Cambios del error estándar respecto al tiempo bajo riego para Nt y Corg.....	38
Figura 4-9. Comparación de pH y CE medidos en 1990 y en 2009.....	39
Figura 4-10. Comparación de la concentración de metales pesados medidos en 1990 y en 2009.....	40
Figura 4-11. Comparación entre del pH y la CE en 1990 y en 2009.....	42
Figura 4-12. Variación de las medias de pH por parcela en 1990 y en 2009.....	42
Figura 4-13. Variación en el pH en 1990 y en 2009 por tipo de suelo.....	43
Figura 4-14. Comparación entre las medias por parcela de la concentración de metales pesados para muestras colectadas en 1990 y en 2009.....	44
Figura 4-15. Comparación de Nt y Corg en muestras en 2009 y en 1990.....	45
Figura 4-16. Variación de la diferencia 2009-1990 en el contenido de metales pesados.....	46
Figura 4-17. Variación de la diferencia 2009-1990 en el pH, Nt y Corg.....	47
Figura 5-1. Comparación de la relación C/N en 1990 y en 2009.....	50
Figura 5-2. Extrapolación de las regresiones lineales que relacionan la concentración de metales pesados con el tiempo bajo riego.....	54
Figura 5-3. Comparación entre la regresión lineal de las medias por parcela y las que se obtendrían al aplicar al suelo las concentraciones mínima, media y máxima reportadas en el agua de riego del Valle del Mezquital.....	56
Figura 5-4. Regresión lineal obtenida de este estudio y curva que se obtendría si la adición de plomo en los últimos 20 años fuera casi nula.....	57
Figura 5-5. Distribución espacial del plomo en una parcela agrícola del Valle del Mezquital en 1990 y en 2009.....	62
Figura 5-6. Esquemas de muestreo en cuadrantes y perpendicular a la variación espacial dentro de la parcela.....	64

Relación de tablas

	<i>Página</i>
Tabla 2-1. Concentraciones de los cuatro metales estudiados en algunos materiales terrestres.....	7
Tabla 2-2. Concentraciones promedio de los cuatro metales estudiados en aguas superficiales y residuales.....	9
Tabla 2-3. Comportamiento de los metales estudiados en suelos.....	10
Tabla 2-4. Propiedades de las sustancias sólidas del suelo que determinan su capacidad de retención de metales pesados.....	12
Tabla 3-1. Localidades de muestreo seleccionadas y tiempo que sus parcelas se han regado con aguas residuales.....	19
Tabla 3-2. Valores de materiales de referencia y valores obtenidos en las mediciones de metales pesados de este trabajo.....	25
Tabla 4-1. Descriptores estadísticos de las muestras empleadas en este trabajo.....	29
Tabla 4-2. Comparación de los resultados obtenidos con valores de referencia.....	30
Tabla 4-3. Matriz de correlación entre el tiempo bajo riego y las propiedades del suelo en muestras de 2009.....	30
Tabla 4-4. Resultados de análisis de varianza por el método de REML para muestras colectadas en 1990 y en 2009.....	39
Tabla 5-1. Propiedades de los almacenes de materia orgánica en el suelo.....	50
Tabla 5-2. Comparación del contenido de metales pesados en parcelas de temporal y en parcelas regadas con aguas residuales crudas durante 99 años.....	53
Tabla 5-3. Estimación del tiempo en que se alcanzarán valores críticos en la concentración de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital.....	54
Tabla 5-4. Porcentaje de especies de Pb extraíble con agua.....	58

Abreviaturas usadas

CE = conductividad eléctrica

Corg = carbono orgánico

Ct = carbono total

DDR = distrito de riego

MO = materia orgánica

NOM = materia orgánica natural

Nt = nitrógeno total

R^2 = coeficiente de determinación

REML = probabilidad máxima del residuo

SE = error estándar

SOM = materia orgánica del suelo

1. Introducción

El uso de aguas residuales en el riego agrícola se practica en muchos sitios desde mediados del siglo XIX. En la mayoría de los países desarrollados las aguas residuales reciben previamente un tratamiento secundario o al menos primario (Mara y Cairncross, 1989). En cambio en México, de las 31 ciudades que practicaban el uso de agua residual para fines agrícolas en 1990, sólo 4 daban un tratamiento previo a las aguas (Colima, La Paz, Monclova y Reynosa; Arango Maldonado, 1990).

En el Valle del Mezquital las aguas residuales de la Ciudad de México se usan oficialmente para irrigación desde 1912 (De la Cruz Campa, 1965). La superficie irrigada creció paulatinamente, hasta que para 1990 se regaban 100 000 ha, lo cual representaba el área continua regada con aguas residuales más grande del mundo (Mara y Cairncross, 1989). El reuso de aguas residuales en regiones semi-áridas como ésta es un recurso valioso para la agricultura debido a que, además de agua, se adicionan nitrógeno, fósforo y materia orgánica a los suelos, factores que contribuyen a aumentar la productividad de los cultivos (Siebe, 1998). Beneficios sociales adicionales incluyen un mayor empleo rural y un ingreso más alto para los campesinos (Siebe y Cifuentes, 1995). Al mismo tiempo esta práctica representa una solución barata al problema de la deposición de las aguas de desecho de la Ciudad de México (Siebe, 1998).

Sin embargo, hay efectos potencialmente adversos tanto para el ambiente como para la salud de la población. Hay evidencia de una mayor frecuencia de enfermedades gastrointestinales en trabajadores agrícolas y sus familiares expuestos a las aguas residuales crudas. También hay preocupación acerca de la acumulación de sales, metales pesados, boro y surfactantes en los suelos (Siebe y Cifuentes 1995; Shuval, 1977). La contaminación del agua subterránea, especialmente por sales solubles, materia orgánica disuelta y detergentes, también es probable (Siebe y Cifuentes, 1995). Entre estos contaminantes los metales pesados ocupan un papel importante, ya que tienden a acumularse en los suelos a largo plazo y su remoción es prácticamente imposible (Siebe, 1994b).

1. 1 Trabajos previos

Desde la década de 1970 se han realizado investigaciones en el distrito de riego 03 (DDR-03, Tula, Hidalgo; Figura 1-1), pero la mayoría son reportes no publicados o tesis, por lo que no son de fácil acceso. Por ello se han realizado trabajos de revisión que resumen la información disponible hasta su publicación respecto a los efectos del agua residual en el rendimiento de los cultivos, el contenido de nutrientes en suelos y plantas, la acumulación de metales pesados en suelos y cultivos, la calidad del agua de riego (Gutiérrez Ruiz *et al.*, 1995; Siebe y Cifuentes, 1995) y los riesgos para la salud humana (Siebe y Cifuentes, 1995).

En el trabajo de Siebe (1994a) se compararon pedosecuencias (leptosoles réndzicos y mólicos, feozems háplicos y calcáricos en terrazas y vertisoles eútricos) en sitios que han sido regados por distintos periodos de tiempo. Se observaron tendencias al aumento para todos los metales al incrementarse el tiempo bajo riego, con una acumulación marcada en el horizonte Ap (0-30 cm) de todos los tipos de suelo. Después de 80 años de irrigación con agua residual las cantidades totales de metales fueron 3 a 6 veces mayores que en suelos regados con agua de pozo o cultivo de temporal (Siebe, 1994b). Las fracciones móviles de los metales en general se encuentran a bajas concentraciones, pero también tienden a aumentar con el tiempo bajo riego (Siebe, 1995).

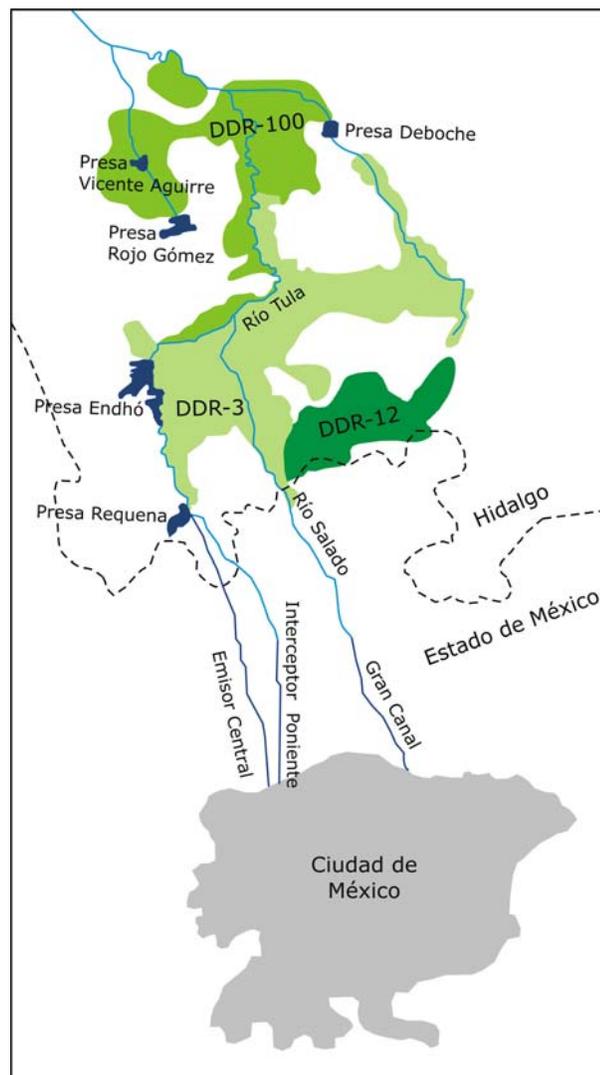


Figura 1-1. Localización del área de estudio al norte de la Ciudad de México. DDR=Distrito de riego.

Por otra parte, en muestras de alfalfa se determinó un mayor contenido de Cd, Pb, Cr y Zn, pero menor de Cu en las muestras tomadas en sitios regados con agua residual en comparación con aquellas colectadas en parcelas regadas con agua de pozo (Siebe, 1994a). El Pb y el Cd totales están dentro del rango considerado como normal en sitios no contaminados. El Zn total en alfalfas regadas con aguas residuales se encuentra dentro del nivel nutricional "suficiente" (Bergmann y Neubert, 1976); el Cu total, en contraste, se halla en niveles "bajos" y en sitios no contaminados está en cantidades "suficientes". Muestras de grano de maíz colectadas en los sitios regados con agua residual mostraron concentraciones en promedio de 0.033 mg/kg de masa seca de Pb, 0.033 mg/kg de Cd, 1.44 mg/kg de Cu y 32.5 mg/kg de Zn (Siebe, 1994a), todas consideradas como normales (Kabata Pendias y Pendias, 1992). De estos resultados puede concluirse que los metales pesados introducidos en los suelos a través del riego con agua residual tienden a acumularse en la capa arable, pero después de 80 años sólo se encuentran disponibles para las plantas en cantidades moderadas, siendo el Cd el más disponible. El Cu, en cambio, está menos disponible para la alfalfa en los sitios regados con aguas residuales, probablemente porque es inmovilizado por la materia orgánica (Siebe, 1994b).

Otros trabajos recientes que tratan sobre los metales pesados en suelos de esta zona son los de Mireles *et al.* (2004), Solís *et al.* (2005), Reyes-Solís *et al.* (2009), Vázquez *et al.* (2001), Ramírez-Fuentes *et al.* (2002), Vázquez-Alarcón *et al.* (2005) y Cayetano-Salazar (2010). Los tres primeros se basan en aplicar la técnica de emisión de rayos X inducida por protones (PIXE) para determinar el contenido total de metales pesados, y otros parámetros del suelo, en un número limitado de muestras de parcelas regadas con aguas residuales de la Ciudad de México. Reportan un aumento en el contenido de Zn, Cu y Pb en los primeros 20 cm del suelo. El trabajo de Ramírez-Fuentes *et al.* (2002) estudia la variación en el contenido total de metales pesados en los primeros 20 cm de parcelas regadas con aguas residuales entre 0 y 90 años, detectando un aumento en el contenido de Cu y una disminución en el de Zn. En este trabajo el tipo de suelo no es uniforme. Resultados similares son reportados por Vázquez *et al.* (2001), mientras que Vázquez-Alarcón *et al.* (2005) proponen valores de referencia para el contenido de Cd, Ni y Pb en suelos de acuerdo a parámetros como la ingesta diaria, el tipo de alimentos que se consumen y la tasa de transferencia suelo-planta, obteniendo valores similares a los de la Unión Europea para Cd.

Finalmente, Cayetano-Salazar (2010) estudia muestras individuales distribuidas en una retícula en un vertisol regado por 99 años con agua residual. El objetivo era detectar variaciones en

la distribución espacial de Zn, Cu, Pb y Cd totales dentro de una sola parcela y compararlas con los resultados obtenidos para el mismo lugar en 1990 (Siebe, 1994a). El autor encontró que, al igual que en el estudio anterior, existe un gradiente de concentración de los metales en el suelo de la parcela, con las máximas concentraciones en la entrada del agua de riego. Sin embargo, no detectó cambios entre las muestras de 1990 y las actuales (Cayetano-Salazar, 2010).

La adición de materia orgánica a los suelos a través del riego con aguas residuales en el Valle del Mezquital es otra cuestión que ha despertado interés (*v. gr.* Friedel *et al.*, 2000; Ramírez-Fuentes, 2002; Sánchez-González, 2006). Al respecto, Siebe (1994a) reporta un incremento de aproximadamente el doble en el contenido de carbono orgánico en suelos regados con aguas residuales por 80 años respecto a los regados con agua de pozo (de 1.6-3.37% a 3.1-6.4%), mientras que Friedel *et al.* (2000) encontraron que el contenido de carbono orgánico total (TOC) es 2.5 veces mayor en vertisoles regados durante 80 años que en los sitios control. Ramírez-Fuentes *et al.* (2002) reportan aumentos en el carbono orgánico y el nitrógeno total de 1.4 y 3 veces, respectivamente, tras 90 años de riego con aguas residuales.

1. 2 Planteamiento del problema

Actualmente existe poca documentación acerca de la sostenibilidad a largo plazo del reuso de aguas residuales, así como de la migración y el destino final de los contaminantes ambientales. Se han hecho algunos estudios para aguas residuales de diversos orígenes (de drenaje agrícola, de instalaciones de ganadería intensiva, de procesamiento de alimentos), pero generalmente por periodos de 1 a 2 años (Corwin y Bradford, 2008, y referencias citadas). El reuso de agua residual municipal es el caso más ampliamente documentado, con estudios de monitoreo conducidos bajo condiciones reales por periodos de una década o más (*e. g.* Schmidt *et al.*, 1975; Chakrabarti, 1995; Chen *et al.*, 2008), en los que se ha detectado que el agua de riego modifica las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Sin embargo, no se han estudiado los impactos del reuso de agua residual por más de medio siglo y es poco probable que se realicen trabajos para llenar este vacío en el conocimiento, debido al ciclo de financiamiento de corto plazo en la mayoría de las investigaciones (Corwin y Bradford, 2008).

No obstante, los resultados del trabajo de Siebe (1994a) hicieron notar que el riego con agua residual no puede practicarse durante períodos de tiempo ilimitados, ya que los metales tienden a acumularse en el horizonte superficial de los suelos, aumentando también su absorción por los cultivos. Por ello es importante supervisar periódicamente el contenido de metales en los suelos regados con aguas residuales en el Valle del Mezquital, así como otras propiedades del suelo que puedan ser indicadoras del estado del agro-sistema. Este monitoreo debe realizarse preferentemente con los mismos procedimientos de muestreo y análisis, para poder hacer comparaciones directas. También debe diseñarse de modo que puedan discernirse no sólo las variaciones actuales en la distribución de los metales, sino también el comportamiento del contenido de metales pesados en el tiempo. Para ello es importante considerar que los suelos pueden mostrar una variabilidad espacial marcada en sus propiedades físicas y químicas tanto a escala macroscópica como microscópica, por lo que un muestreo bien diseñado debe incluir el rango de variación de los parámetros en cada sitio investigado (Alloway, 1995b).

1.3 Hipótesis y objetivos

El objetivo general de este trabajo es estudiar los cambios temporales en el contenido total de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Valle del Mezquital. Para ello se optó por estudiar las tendencias de acumulación de los metales en sitios que llevan diferente tiempo bajo riego (crono-secuencia), siguiendo el diseño de muestreo propuesto por Siebe (1994a). De esta manera se logra abarcar un lapso de tiempo considerable (casi 100 años) sin tener costos exorbitantes para la obtención y el análisis de los datos. Se eligieron el cadmio y el plomo por su importancia toxicológica y cobre y zinc por su función como micronutrientes para las plantas. Además, estos metales presentan diferencias en cuanto a su comportamiento geoquímico en los suelos y en su disponibilidad para los cultivos ($Cd > Zn > Cu > Pb$; Scheffer y Schachtschabel, 1984).

Los objetivos específicos son:

- Analizar el contenido de metales pesados (Cd, Pb, Cu y Zn) en tres tipos de suelo (leptosoles, feozems y vertisoles), regados con aguas residuales durante distintos periodos de tiempo (0 a 99 años).

- Analizar propiedades del suelo que influyen en la movilidad de metales pesados (pH, carbono orgánico, nitrógeno total) en leptosoles, feozems y vertisoles regados con aguas residuales durante distintos periodos de tiempo.
- Comparar estos resultados con los reportados para muestras colectadas en 1990 en las mismas parcelas (Siebe 1994a).
- Contribuir al planteamiento de una estrategia para el monitoreo de cambios en los contenidos de metales pesados a mediano y largo plazo.

El riego en el Valle del Mezquital no fue diseñado como un experimento, por lo que no se cuenta con un registro continuo de la concentración de metales pesados en el agua residual. Pese a ello, considerando las investigaciones realizadas hasta el momento, podemos suponer que los suelos funcionan como un sumidero de metales pesados en este agro-ecosistema, debido a su alto contenido de materia orgánica y arcillas, que tienden a quelatar y a adsorber a los cationes. Además, las condiciones de pH no favorecen la movilidad de los metales pesados. Por ello esperaríamos:

- Un mayor contenido de cobre, zinc, plomo y cadmio en los suelos al aumentar el tiempo que las parcelas llevan bajo riego, con lo que las muestras colectadas en 2009 tendrían un mayor contenido de los cuatro metales respecto a las de 1990 para las mismas parcelas. Que la tasa de acumulación no sea la misma en los diferentes tipos de suelo, dado que difieren en sus contenidos de arcilla y de materia orgánica, y por lo tanto en su capacidad de sorción.
- Que las tasas de acumulación de metales no se hayan mantenido constantes en el tiempo, debido a que los suelos tienen una capacidad finita de retención, la cual depende de su contenido de arcillas, óxidos de Fe, Al y Mn y materia orgánica.
- Que el contenido de materia orgánica haya aumentado en el horizonte superficial del suelo como consecuencia del riego.

2. Marco teórico de referencia

El cadmio (Cd), el cobre (Cu), el plomo (Pb) y el zinc (Zn) comúnmente son clasificados como metales pesados (MPs), un subgrupo de un conjunto más grande de elementos que se presentan a bajas concentraciones en la corteza terrestre (Tabla 2-1). Aunque los metales pesados son aquellos con densidades mayores a 5 g/cm^3 y los elementos traza son los que están presentes en la litósfera en concentraciones menores a 1000 mg/kg , algunos autores los consideran sinónimos para fines de estudios ambientales (Callender, 2005). Algunos elementos traza son esenciales para la vida, pero muchos son tóxicos en altas concentraciones, por lo que un término más reciente que ha ganado aceptación para referirse a las propiedades nocivas de estos metales es el de “elementos potencialmente tóxicos” (EPT; Alloway, 1995a). Esto es resultado de su efecto bioquímico en los organismos, sus características físico-químicas y la cantidad y la forma en que son agregados a combinaciones específicas suelo-planta (Page *et al.*, 1981).

Tabla 2-1. Concentraciones de los cuatro metales estudiados en algunos materiales terrestres.

	Concentración (mg/kg)		
	Corteza terrestre ^a	Suelos mundiales ^b	Suelos agrícolas UK ^c
Cobre	25.0	13-24	23.1
Zinc	65.0	17-125	97.1
Plomo	16.0	15-106	74.0
Cadmio	0.1	0.06-1.1	0.8

UK=Reino Unido. ^a Wedepohl (1995); ^b Alloway (1995b) y Kabata-Pendias y Pendias, (1992); ^c McGrath y Loveland, 1992.

Como su nombre lo indica, los elementos traza usualmente están presentes a bajas concentraciones en los sistemas naturales (Tabla 2-1), pero algunos de ellos pueden encontrarse en concentraciones importantes en suelos tratados con aguas o con lodos residuales. Los lodos residuales son el sobrante semi-sólido que queda después del tratamiento de las aguas negras, mientras que el término “biosólido” se refiere más comúnmente al material que resulta tras procesar los lodos residuales para estabilizarlos. Estos residuos sólidos contienen metales pesados en concentraciones mayores que las aguas negras a tal grado que Bouwer y Chaney (1974)

concluyeron que, a las tasas de aplicación necesarias para evitar la contaminación por nitratos, pueden agregarse más metales al suelo por la aplicación de lodos residuales en un año que con aguas residuales por un siglo. No obstante, tanto los lodos como los efluentes de agua residual provienen de la misma fuente (aguas residuales crudas), por lo que hay suficientes semejanzas para que los datos seleccionados cuidadosamente puedan usarse para estudiar suelos regados con aguas negras o grises (Feigin *et al.*, 1991).

2. 1 Aplicación de metales al suelo a través de aguas residuales

Las características químicas específicas de las aguas residuales varían dependiendo de la fuente de agua potable, el sistema de drenaje, la estación del año y la naturaleza de las descargas industriales al sistema. En general, para su manejo debe tomarse en cuenta que las aguas residuales pueden ser diferentes del suministro regular de agua en los siguientes aspectos (Feigin *et al.*, 1991):

- Tienen mayor contenido de materia orgánica biodegradable y pueden contener trazas de sustancias orgánicas tóxicas.
- Tienen un mayor contenido de sales solubles inorgánicas. Los principales iones incorporados son sodio, cloruro y bicarbonatos.
- Contienen diferentes niveles de macro-nutrientes para las plantas, especialmente nitrógeno y fósforo.
- Poseen mayores concentraciones de elementos traza. Algunos elementos traza que son requeridos por las plantas (B, Cu, Mn, Mo y Zn) pueden encontrarse a niveles excesivos; otros, como Cd, Pb y Hg, pueden representar riesgos de toxicidad.
- Contienen microorganismos patógenos (virus y bacterias) y parásitos (protozoarios y helmintos).

En las aguas residuales los metales se encuentran tanto en los sólidos suspendidos como en la fase líquida. Cuando se aplican a los campos de cultivo, los que están asociados a los sólidos suspendidos se acumulan en la superficie a medida que el efluente se infiltra, mientras que los que

están disueltos penetran en el suelo. Ambas fracciones interactúan con los componentes del suelo participando en distintas reacciones químicas (Feigin *et al.*, 1991). Las pérdidas desde el suelo por absorción de los cultivos y por lixiviación normalmente son muy pequeñas (Chang *et al.*, 1984; McGrath, 1987; Dowdy *et al.*, 1991), por lo que los metales se acumulan en los suelos tratados con aguas y lodos residuales y básicamente permanecen allí por el tiempo de vida del suelo (McGrath *et al.*, 1994).

Por otro lado, la mayor parte del contenido de metales en aguas residuales está asociado con la fase sólida, la cual es removida fácilmente por los procesos de tratamiento (McGrath *et al.*, 1994; Tabla 2-2). En el caso que nos ocupa las concentraciones totales promedio encontradas en el agua residual cruda fueron 0.005 mg/L de Cd, 0.110 mg/L de Pb, 0.150 mg/L de Cu y 0.400 mg/L de Zn (Siebe, 1994a), intermedias entre las típicas de aguas crudas y de efluentes de tratamiento primario (Tabla 2-1). Este efluente se emplea para el riego sin tratamiento alguno, pero se ha encontrado que el agua residual que proviene de la salida de la presa Endhó contiene 3-5 veces menos Pb (0.03 mg/L), 5-10 veces menos Cu (0.02 mg/L) y 6-15 veces menos Zn (0.03 g/L) que el agua residual que entra al distrito de riego, lo cual indica que durante el periodo de almacenamiento en la presa hay una remoción de metales por precipitación, sedimentación o ambos procesos (Siebe, 1994a).

Tabla 2-2. Concentraciones totales promedio de los cuatro metales estudiados en aguas superficiales y residuales.

	Agua de río mundial (mg/L) ^a	Aguas residuales (mg/L)		
		Crudas ^b	ETP ^b	Valle del Mezquital ^c
Cobre	0.00150	0.420	0.10	0.150
Zinc	0.00060	0.520	0.12	0.400
Plomo	0.00008	0.120	<0.20	0.110
Cadmio	0.00008	0.024	0.02	0.005

ETP = Efluente de tratamiento primario. ^aCallender (2005) y referencias citadas; ^bFeigin *et al.*, (1991); ^cSiebe (1994a).

2. 2 Comportamiento geoquímico de los cuatro metales estudiados

El comportamiento de los metales pesados en el ambiente depende de la forma química en la que se encuentran. Por ejemplo, el Cu cúprico forma complejos fuertes con muchos compuestos orgánicos

(Callender, 2005). En ambientes oxidantes el Cu será más soluble bajo condiciones ácidas que alcalinas (Garrels y Christ, 1965), mientras que bajo condiciones reductoras la solubilidad es marcadamente menor y la fase estable predominante es el sulfuro cuproso (Cu_2S ; Leckie y Nelson, 1975). En sistemas acuosos naturales parte del Cu está disuelto en forma de complejos carbonatados y orgánicos, la mayor parte asociado a las fases sólidas. Mucho del cobre particulado está fijado en la matriz cristalina de las partículas (Gibbs, 1973). El cobre tiene una mayor afinidad que la mayoría de los otros metales por la materia orgánica, los organismos y las fases sólidas, por lo que la competencia por el Cu entre las fases acuosa y sólida del suelo es muy fuerte (Leckie y Davis, 1979; Tabla 2-3).

El zinc también puede presentar una complejación significativa con ligandos orgánicos en aguas con altas concentraciones de carbono orgánico disuelto (Callender, 2005). A valores de pH mayores a 7, el Zn acuoso complejado comienza a convertirse en Zn particulado como resultado de la sorción a oxihidróxidos de hierro. La montmorillonita es particularmente eficiente en remover el Zn de la solución por adsorción (Farrah y Pickering, 1977). En varios aspectos de su geoquímica el Cd es similar al Zn (son vecinos en la tabla periódica) y casi siempre está asociado al Zn en los materiales terrestres (Callender, 2005). Sin embargo, parece tener una afinidad más fuerte por el azufre que el Zn y también tiene una movilidad más alta que el Zn en ambientes ácidos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Tabla 2-3).

Tabla 2-3. Comportamiento de los metales estudiados en suelos

	Movilidad en el suelo	pH de movilización	Especie dominante a pH neutro	Adsorción a:		
				Arcillas	M. O.	Óxidos
Cd		6	Cd^{2+} , CdCl^+			
Pb		4	PbCO_3 , Pb^{2+} , org			
Cu		4.5	CuCO_3 , org			
Zn		5.5	Zn^{2+}			

Los tonos grises más oscuros indican una mayor importancia del proceso. org=complejos orgánicos. Comparación a partir datos de Alloway (1995b, c), Callender (2005), Kabata-Pendias y Pendias (1992), Sposito (2008) y referencias ahí citadas.

El cadmio es un ácido débil, por lo que reacciona y forma complejos más fácilmente con bases débiles de Lewis, como los grupos cloruro e hidroxilo (Alloway, 1995d). Se considera que la especiación del Cd es dominada por formas disueltas, excepto en los casos en que la concentración de materia particulada suspendida es alta (Li *et al.*, 1984). Al evaluar cuantitativamente el papel de los minerales arcillosos, las sustancias húmicas y los óxidos hidratados metálicos en la adsorción

de Cd, se encuentra que una fracción del Cd ligado a las partículas es atrapada irreversiblemente por el sustrato sólido (Pickering, 1980).

El destino del plomo en el ambiente es controlado en forma importante por su interacción con óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn (Tabla 2-3); su grado de sorción es influido por las características físicas del adsorbente (superficie específica, cristalinidad, etc.) y la composición de la fase acuosa (*v. gr.* pH, Eh, complejación, cationes en competencia; Callender, 2005). Sin embargo, la adsorción y la agregación-complejación con materia orgánica parecen ser los procesos más importantes que transforman el Pb disuelto en formas particuladas en los sistemas acuosos (Krauskopf, 1956; Tabla 2-3). Específicamente, se ha reportado que en suelos regados con aguas residuales el Pb tiene una alta afinidad por la fracción de ácidos fúlvicos (Tarchouna Gharbi *et al.*, 2010).

2.3 Factores que determinan el comportamiento de los metales en el suelo

El suelo es un sistema dinámico, sujeto a fluctuaciones a corto plazo, como cambios en el contenido de humedad y en las condiciones de pH y redox, y también a alteraciones graduales en respuesta a cambios en el manejo o en factores ambientales. Todos estos cambios en las propiedades del suelo afectan la forma química y con ello la biodisponibilidad y movilidad de los metales. Es ampliamente reconocido que la reacción del suelo es el factor más importante en el control del comportamiento químico de los metales y muchos otros procesos. En general, los cationes metálicos están más disponibles a menores valores de pH (Alloway, 1995b).

En suelos regados con aguas residuales la distribución potencial de metales también es controlada por las características químicas específicas de cada elemento del efluente. Propiedades del agua residual como el pH, la conductividad eléctrica, el contenido de materia orgánica (particulada y coloidal), el nitrógeno potencialmente mineralizable y la fuerza iónica afectan en forma indirecta la disponibilidad potencial de los elementos traza (Wegglar-Beaton *et al.*, 2000), mientras que el contenido de metales y la capacidad de sorción de los componentes orgánicos e inorgánicos la afectan directamente (Zhou y Wong, 2001).

Los elementos traza pasan por una gran variedad de reacciones químicas en los suelos naturales y en los sistemas suelo-agua residual. Revisarlas todas está más allá del objetivo de este trabajo, por lo que sólo se presentan las reacciones que afectan en mayor medida la disponibilidad de elementos traza en ambientes terrestres aeróbicos o sujetos a condiciones anóxicas durante periodos breves de tiempo.

2. 3. 1 Reacciones con minerales arcillosos

Los minerales arcillosos contribuyen a las propiedades químicas del suelo debido a su área superficial comparativamente alta y a su carga negativa permanente (Tabla 2-4), producto de la sustitución de Si tetravalente por Al trivalente o a la sustitución del Al por Mg divalente (Alloway, 1995b). Gracias a esta carga superficial, y en menor medida a la carga variable en sus extremos, las arcillas pueden atrapar cationes metálicos por co-precipitación. Este fenómeno se divide en tres grandes grupos: inclusión, adsorción y formación de soluciones sólidas (Sposito, 2008). Otras sustancias del suelo y de las aguas residuales como la materia orgánica, los carbonatos y los óxidos de hierro, de aluminio y de manganeso y la materia orgánica también fijan elementos traza de este modo (Tabla 2-4).

Tabla 2-4. Propiedades de las sustancias sólidas del suelo que determinan su capacidad de retención de metales pesados.

	Carga negativa **			Carga positiva (cmol _c /kg)**	Superficie específica (m ² /g)***	Metales que coprecipitan*
	Total (cmol _c /kg)	Constante %	Variable %			
Óxidos de Fe y Al	4	0	100	5	50-200	Cu, Zn, Cd, Pb
Óxidos de Mn	150	0	100	0	32-300	Cu, Zn, Cd, Pb
Carbonatos de Ca						Cd, Pb
Illita	35	95	5	0	130	Cu, Zn, Pb
Esmectita	100	95	5	0	700	Cu, Zn, Pb
Caolinita	8	5	95	2	7-30	
Humus	200	10	90	0	100-300	Cu, Zn, Cd, Pb

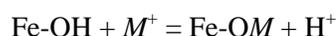
*Sposito (2008). **Brady y Weil, 2007; cargas a pH 7. ***Kabata-Pendias (2000), Bigham *et al.* (2002) y referencias ahí citadas. MP = metales pesados.

La adsorción es el proceso a través del cual una sustancia química reacciona en el límite común entre dos fases contiguas. De acuerdo a Sposito (2008), la adsorción de iones en la superficie de arcillas del tipo 2:1 (*v. gr.* esmectita y vermiculita) puede ocurrir de tres maneras:

- a) Complejos de esfera interna. Si no hay ninguna molécula de agua que se interponga entre la superficie adsorbente y el ión o la molécula a la que enlaza. Se forman a través de enlaces iónicos, covalentes o una combinación de ambos.
- b) Complejos de esfera externa. Cuando hay por lo menos una molécula de agua entre el grupo funcional de la superficie y la molécula o ión que está siendo enlazado. Se forman a través de enlaces electrostáticos y por lo tanto son menos estables que los de esfera interna.
- c) Nubes de ión difuso. Cuando un ión rodeado por moléculas de agua no forma un complejo con un grupo funcional de la superficie, sino que interactúa con la carga de una superficie en forma no localizada. También involucra solamente enlaces electrostáticos.

2. 3. 2 Reacciones con óxidos de hierro y manganeso

Los minerales de óxidos de hierro, aluminio y manganeso son sumideros importantes para los elementos traza en el suelo en general (McBride, 1994) y en suelos tratados con derivados de aguas residuales en particular (Essington y Mattigod, 1991; Hettiarachchi *et al.*, 2003). La sorción de elementos traza por la superficie de un óxido es un proceso altamente dependiente del pH descrito por la siguiente reacción química:



donde Fe-OH es una superficie de óxido de hierro y M es un catión de elemento traza. La adsorción de elementos traza catiónicos por las superficies de óxidos aumenta hasta 100% al aumentar el pH. Las diferencias en las isotermas de adsorción y desorción típicamente muestran una histéresis significativa, lo cual indica que este proceso no es sólo una reacción de intercambio iónico competitiva entre iones metálicos y protones. Algunos metales sorbidos están fuertemente ligados y no se desorben inmediatamente de las superficies de los óxidos (Basta *et al.*, 2005).

Una revisión acerca de la sorción de elementos traza por óxidos (Brown y Parks, 2001) muestra que los óxidos de Fe y Mn tienen una capacidad de adsorción mucho mayor que los óxidos de aluminio y que los minerales arcillosos. Estudios de espectroscopia de Rayos X a escala molecular muestran que el fuerte enlace de Pb, Cu, Co, Cr, Mn, Ni y Zn a estas superficies de

óxidos se debe a la formación de complejos metal-superficie de esfera interna y a la formación de fases precipitadas de hidróxido del metal (Brown y Parks, 2001; Sparks, 2001). La sorción por óxidos es un mecanismo fundamental para la remoción de cationes (*v. gr.* Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni y Zn) y oxianiones de elementos traza de la solución del suelo (Sparks, 2003; Stumm, 1992).

2. 3. 3 Reacciones con la materia orgánica

La disponibilidad de diversos contaminantes, como los metales pesados, depende en gran parte de la concentración y la calidad de la materia orgánica del suelo. Específicamente, la materia orgánica disuelta puede modificar sensiblemente la concentración de los MPs en la solución del suelo, favoreciendo su movilidad y en algunos casos también su biodisponibilidad (Haitzer *et al.*, 2002). Bajo condiciones de pH ácidas y neutras, la sorción de MPs por las partículas de las aguas residuales aumenta al aumentar el pH. No obstante, se ha encontrado que en la región alcalina la sorción de cationes disminuye al aumentar el pH, debido a que hay una mayor concentración de materia orgánica disuelta, la cual contiene sitios de ácido débil que pueden enlazar metales (Wang *et al.*, 2003).

Los cationes también son sorbidos a la materia orgánica del suelo y a otras formas de materia orgánica natural (NOM) humificada. La fuerte adsorción de la NOM a los residuos por formación de quelatos metálicos reduce la solubilidad de varios metales en el suelo (Adriano, 2001). Estudios de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier a escala molecular muestran que los elementos traza forman enlaces con grupos funcionales específicos de la materia orgánica del suelo, incluyendo grupos COOH, fenólicos y tiol (SH). Los metales de ácido débil (Cd^{2+} , Hg^{2+}) prefieren ligandos de base débil (SH); los metales de ácido fuerte (Fe^{3+} , Mn^{2+}) prefieren ligandos de base fuerte (OH^- , COO^-); los de transición (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) formarán complejos con una base débil o fuerte (Essington, 2004). La estabilidad de estos complejos depende de la calidad de la NOM a la que se asocian los metales, pues si la materia orgánica se mineraliza puede liberar los metales sorbidos a la solución del suelo. La tasa de mineralización de la MO es afectada por cambios en la humedad, en la temperatura (Brady y Weil, 2007), e incluso en las prácticas de riego y de manejo del suelo (Herre *et al.*, 2004)

Las propiedades electrónicas del Cu y el Pb resultan en una afinidad muy alta por la materia orgánica del suelo (SOM), con la que forman complejos fuertes de esfera interna entre el metal y la superficie. La sorción de elementos traza por la NOM o por la SOM aumenta con el pH porque los metales se enlazan preferentemente con grupos funcionales ionizados que se forman a pH crecientes, sin embargo, la sorción de metales por la NOM es menos afectada por la disminución del pH que la sorción a los óxidos (Basta *et al.*, 2005).

2.3.4 Precipitación con aniones específicos

Los cationes de elementos traza pueden formar precipitados poco solubles con fosfatos, sulfuros y otros aniones (Lindsay, 2001). Estas reacciones son altamente dependientes del pH, aumentando junto con éste para la mayoría de los cationes, y también son influidas por el potencial redox. Los minerales que se forman por precipitación de los elementos traza pueden controlar la cantidad de éstos en solución y con ello su movilidad y su disponibilidad (Basta *et al.*, 2005).

Por ejemplo, en el caso del plomo el pH es el factor que desempeña el papel principal en su solubilidad (Wilkin *et al.*, 2007), por lo que se espera que sea móvil en condiciones ácidas y reductoras o altamente oxidantes (Figura 2-1). En cambio, en condiciones de pH cercanas a la neutralidad, los carbonatos de plomo (cerusita e hidrocerusita) son estables (Marani *et al.*, 1995). En ambientes sulfurosos, el sulfuro de plomo (galena) es estable en un amplio rango de pH (Figura 2-1). Los minerales de fosfatos de plomo (como la cloropiomorfita) se forman rápidamente en un amplio rango de pH y de relaciones molares P/Pb (Zhang y Ryan, 1999). A potenciales redox altamente oxidantes precipita la fase de Pb(IV), platnerita, que

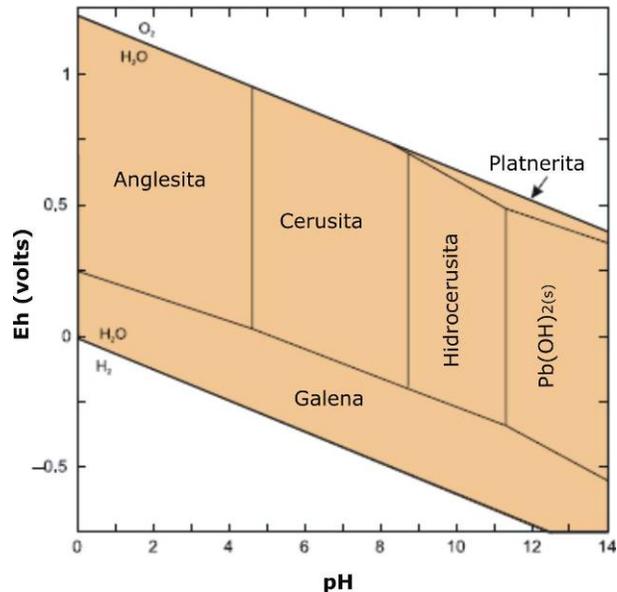


Figura 2-1. Diagrama Eh-pH para el plomo a 25 °C. Pb total = 10^{-5} M, C total = 10^{-3} M, S total = 10^{-3} M. No se consideran complejos orgánicos. Modificada de Wilkin *et al.*, 2007.

es estable desde pH alcalino hasta moderadamente alcalino (Figura 2-1).

La solubilidad del Zn es determinada principalmente por el pH, de modo que en condiciones alcalinas pueden precipitar óxidos, hidróxidos y carbonatos de Zn. En aguas residuales el hidróxido de Zn precipita más rápidamente que el carbonato de Zn (Patterson *et al.*, 1977). Este metal no es afectado directamente por cambios en el potencial redox, pero las valencias y las reactividades de ligandos que reaccionan con zinc si lo son (Callahan *et al.*, 1979). En general, la precipitación de minerales de Zn es más probable a menores valores de Eh y a mayores valores de pH (Pedroli *et al.*, 1990).

A concentraciones bajas (<1 $\mu\text{mol/g}$) la calcita tiene una gran afinidad por el Cd, que es sorbido con el reemplazo de Ca por Cd en las superficies cristalinas del mineral formando una solución sólida. A altas concentraciones de este metal predomina la precipitación de carbonato de cadmio (CdCO_3) y puede esperarse que se formen también fosfatos (Alloway, 1995d). Sin embargo, parece ser que son los procesos de sorción, más que la precipitación, los que controlan la distribución del Cd entre las formas solubles y ligadas al suelo a las concentraciones encontradas normalmente incluso en suelos contaminados (Street *et al.*, 1977).

Al igual que los otros tres metales estudiados, el cobre es más móvil a pH's ácidos que alcalinos. El hidroxicarbonato de cobre (malaquita) tiene un campo de estabilidad estrecho en condiciones de pH cercanas a neutras y moderada a altamente oxidantes. Los óxidos de cobre son estables a condiciones neutras a alcalinas. Con condiciones progresivamente más reductoras, el cobre nativo y el óxido cuproso tienen campos de estabilidad mayores (Wilkin, 2007). No obstante, la mayoría de los minerales que contienen este metal son demasiado solubles para controlar las actividades tan pequeñas de Cu^{2+} en la solución del suelo (Baker y Senft, 1995). Lo mismo sucede con el zinc.

2. 4 Reacciones a largo plazo

La disponibilidad de elementos traza es afectada por la capacidad de sorción y las propiedades tanto del suelo como de las aguas residuales. Las aguas residuales y los biosólidos derivados de éstas suelen contener cantidades significativas de sorbentes (*e. g.* óxidos, materia orgánica,

fosfatos) que reducen la solubilidad y la fito-disponibilidad de los elementos traza (Basta *et al.*, 2005). La fase sorbente responsable de la reducción en la bio-disponibilidad de metales es objeto de debate para el caso de los biosólidos. Algunos sugieren que los elementos traza son secuestrados sobre todo por quelatación con la materia orgánica (*v. gr.* McBride, 1995), mientras otros señalan la importancia de las superficies inorgánicas (*e. g.* Li *et al.*, 2001; Hettiarachchi *et al.*, 2003). Sin embargo, la fase sólida de las aguas residuales consta sobre todo de materia orgánica (Feigin *et al.*, 1991), por lo que en este caso es claro su papel preponderante en la disponibilidad de los metales traza. Además de la cantidad de fase sorbente, la capacidad de sorción de elementos traza varía de acuerdo a las propiedades químicas de las aguas residuales, especialmente el pH y la salinidad. Por ejemplo, se ha encontrado que los metales están menos solubles en lodos alcalinos que en no alcalinos (Sloan y Basta, 1995).

Los elementos traza no se degradan en el suelo y muchos son considerados toxinas persistentes. El riesgo para la salud humana y del ecosistema depende de la solubilidad y la biodisponibilidad de estos contaminantes en el suelo tratado con residuos, las cuales son determinadas por las reacciones químicas entre el elemento traza y las matrices del suelo y del residuo. Sin embargo, las reacciones químicas son temporales: algunas ocurren en segundos o días, mientras que reacciones mucho más lentas ocurren a escalas de meses o años (Sparks, 2003). En este sentido, sigue siendo necesaria más investigación en el destino a largo plazo de los elementos traza aplicados a suelos regados con aguas negras, pues la mayoría de los estudios han reportado el efecto a corto plazo (<5 años) y tratan sobre todo con biosólidos. Todavía hay incertidumbre sobre el efecto de la descomposición de los complejos de materia orgánica del suelo que enlazan a los metales y sobre el efecto de reacciones más lentas entre los metales adsorbidos a las superficies de óxidos inorgánicos en el suelo en la solubilidad y la biodisponibilidad de los metales (Basta *et al.*, 2005).

La capacidad de predecir los cambios a largo plazo en la disponibilidad de los metales depende del destino de la fase sólida que secuestra al metal. Si el elemento traza es secuestrado por la NOM del suelo o de los residuos, las reacciones de mineralización lenta de la materia orgánica podrían liberar los metales adsorbidos a la solución del suelo, incrementando con ello su biodisponibilidad (McBride, 1995). Investigaciones recientes mostraron que los elementos traza secuestrados en las superficies de los óxidos probablemente permanecerán secuestrados por más tiempo que los metales complejados por la NOM de los biosólidos (Hettiarachchi *et al.*, 2003; Li *et*

al., 2001). Estudios a largo plazo en los que la materia orgánica de los suelos mejorados con biosólidos ha declinado a un nivel equivalente a los suelos control, muestran que los cambios en la química y en la fitodisponibilidad de los metales causados por la aplicación de biosólidos no son alterados por la descomposición de la materia orgánica agregada (Brown *et al.*, 1998). Este resultado implica que una fase inorgánica u orgánica muy recalcitrante es responsable de la reducción en la fitodisponibilidad de los metales que inducen los biosólidos (Basta *et al.*, 2005). Otra serie de estudios ha documentado cambios a largo plazo (>10 años) en la disponibilidad de los metales después de terminarse la aplicación de biosólidos (Brown *et al.*, 1998; McBride, 1995; Sloan *et al.*, 1997; Stuckenberg *et al.*, 1993). En general, los resultados han mostrado que la disponibilidad de elementos traza permanece constante después de que cesara la aplicación de biosólidos, siempre y cuando el pH se mantenga relativamente estable.

Los cambios en el manejo del suelo en el tiempo también pueden afectar la disponibilidad de los metales. Los cambios en el sistema de cosecha o en la rotación de cultivos pueden afectar propiedades del suelo que tienen gran influencia en la disponibilidad de los elementos traza, como el pH o la calidad de la materia orgánica (Basta *et al.*, 2005). Una mayor frecuencia o profundidad de arado fortalece la mineralización de la materia orgánica. Otro factor que puede favorecer este proceso es el aumento en la temperatura del aire, la cual fomenta la actividad microbiana en el suelo, por lo que el cambio climático podría inducir una mayor tasa de mineralización de la SOM (Kirschbaum, 1995).

Por ejemplo, las rotaciones de cultivos a largo plazo (>30 años) afectaron los máximos de adsorción de metales en dos suelos en diferentes estaciones experimentales en Iowa (Basta y Tabatabai, 1992a). El suelo bajo rotación de maíz continua tenía menores máximos de adsorción (aproximadamente 15 a 20% menores) de Cd, Cu y Pb que el mismo suelo bajo rotación maíz-soya o maíz-avena-alfalfa-alfalfa (Basta y Tabatabai, 1992a). Estas diferencias en la adsorción de metales se atribuyeron en parte a diferencias en el pH del suelo bajo distintas rotaciones de cultivos (Basta y Tabatabai, 1992a, 1992b). Esto significa que el cambio en el manejo del suelo (*i. e.* rotación de cultivos, desarrollo residencial) puede afectar la disponibilidad a largo plazo de los elementos traza en los sistemas suelo-residuo, lo cual debe tomarse en cuenta en zonas con cambios de uso de suelo activos como el Valle del Mezquital.

3. Materiales y métodos

3.1 Zona de estudio

El Valle del Mezquital se encuentra al sur del estado de Hidalgo, 100 km al norte de la Ciudad de México (Figura 1-1). Esta zona ha sido regada con aguas residuales desde 1886, aumentando paulatinamente el área bajo riego hasta llegar a las 100 000 ha (Jiménez y Landa, 1998). Por ello es posible encontrar parcelas que han sido regadas por varios periodos de tiempo (desde 0 hasta 99 años).

Las rocas más antiguas dentro de la porción del Valle del Mezquital que cubre este estudio son del Plioceno: andesitas basálticas que forman una serie de macizos montañosos y mesas disectadas que destacan en el paisaje. Otras elevaciones más pequeñas están formadas por rocas de la Toba Donguinyó (4.5 Ma - 0.3 Ma), una sucesión vulcanoclástica de tobas riolíticas y dacíticas. También existen rocas carbonatadas (travertino) formadas por procesos de evaporación de lagunas someras durante el Pleistoceno. En discordancia sobre las unidades anteriores se encuentran depósitos lacustres que afloran en los valles. Finalmente, durante el Holoceno se han desarrollado en la base de las partes montañosas y en la transición a los valles depósitos de piedemonte constituidos por gravas y boleos, arenas-limos y suelos residuales, mientras que en los lechos y márgenes de los arroyos se encuentran depósitos de aluvión (Ramírez-Tello *et al.*, 2009). Sobre estos materiales se forman los suelos del Valle del Mezquital, de origen coluvio-aluvial, que corresponden a leptosoles eútricos y réndzicos, feozems háplicos y cálcicos y vertisoles eútricos (Friedel *et al.*, 2000).

Esta región tiene un clima semiseco templado, con una estación lluviosa marcada en verano (junio a septiembre). Las temperaturas medias anuales van de 16 a 18 °C; la precipitación media anual varía de 400 mm en la parte norte del valle a 700 mm en el sur (BGS-CNA, 1998). Estas condiciones climáticas, hacen que la agricultura dependa del riego, para lo cual el Valle del Mezquital cuenta con 40 m³/s de aguas residuales provenientes de la Ciudad de México, que se suman a 20 m³/s de escurrimientos superficiales durante la época de lluvia (Jiménez, 2004).

El riego se hace por inundación en melgas o por surcos. Las láminas de riego medias anuales varían entre 1500 y 2200 mm dependiendo de la especie cultivada, de la estación del año y del tipo de suelo (Siebe y Cifuentes, 1995). Los principales cultivos son el maíz y la alfalfa, pero también se siembran cebada, avena y vegetales. Se realizan dos cultivos por año. Generalmente hay una rotación de cultivos, la más representativa es la siembra de dos a tres años continuos de alfalfa seguidos por dos años de cultivo alternado de maíz o de vegetales en el ciclo primavera-verano y pasto, avena o cebada en el ciclo otoño-invierno (BGS-CNA, 1998).

3. 2 Elección de sitios de muestreo

En este estudio se tomaron muestras en los mismos sitios analizados en 1990 para el trabajo de Siebe (1994a), en el que se seleccionaron parcelas agrícolas regadas con aguas negras durante distintos períodos de tiempo. Para cada localidad se muestrearon parcelas en tres posiciones del piedemonte extendido, que corresponden a grandes rasgos a leptosoles, feozems y vertisoles (Figura 3-1). Sin embargo, no en todos los sitios pudo repetirse el muestreo, debido a que algunas parcelas están ahora urbanizadas o fueron afectadas por la construcción de carreteras pavimentadas. Como control se eligieron también dos parcelas no estudiadas en 1990 que se encuentran bajo cultivo de temporal y nunca han sido regadas con aguas residuales (San José Bojay, El Tigre; Tabla 3-1).

Por otra parte, se seleccionaron las muestras archivadas de 1990 que corresponden a los sitios que sí pudieron volverse a muestrear en este estudio. No obstante, no todas las muestras de 1990 fueron almacenadas, por lo que no contamos con las que se colectaron en parcelas de temporal (Mm85 a Mm100, Apéndice 3).

Tabla 3-1. Resumen de las localidades de muestreo seleccionadas y el tiempo que sus parcelas se han regado con aguas residuales.

Localidad	Tiempo bajo riego (años)	
	1990	2009
San José Bojay	/	0
El Tigre	/	0
San José Bojay	/	12
Ulapa-Tezontlale	0	10-12
Tlaxcoapan	0	12-15
La Licuadora	4	23
San José Bojay	16	35
Ulapa-Tetepango	31	50
Bojayito Chico	65	84
Juandhó	80	99
Ulapa de Ocampo	80	99

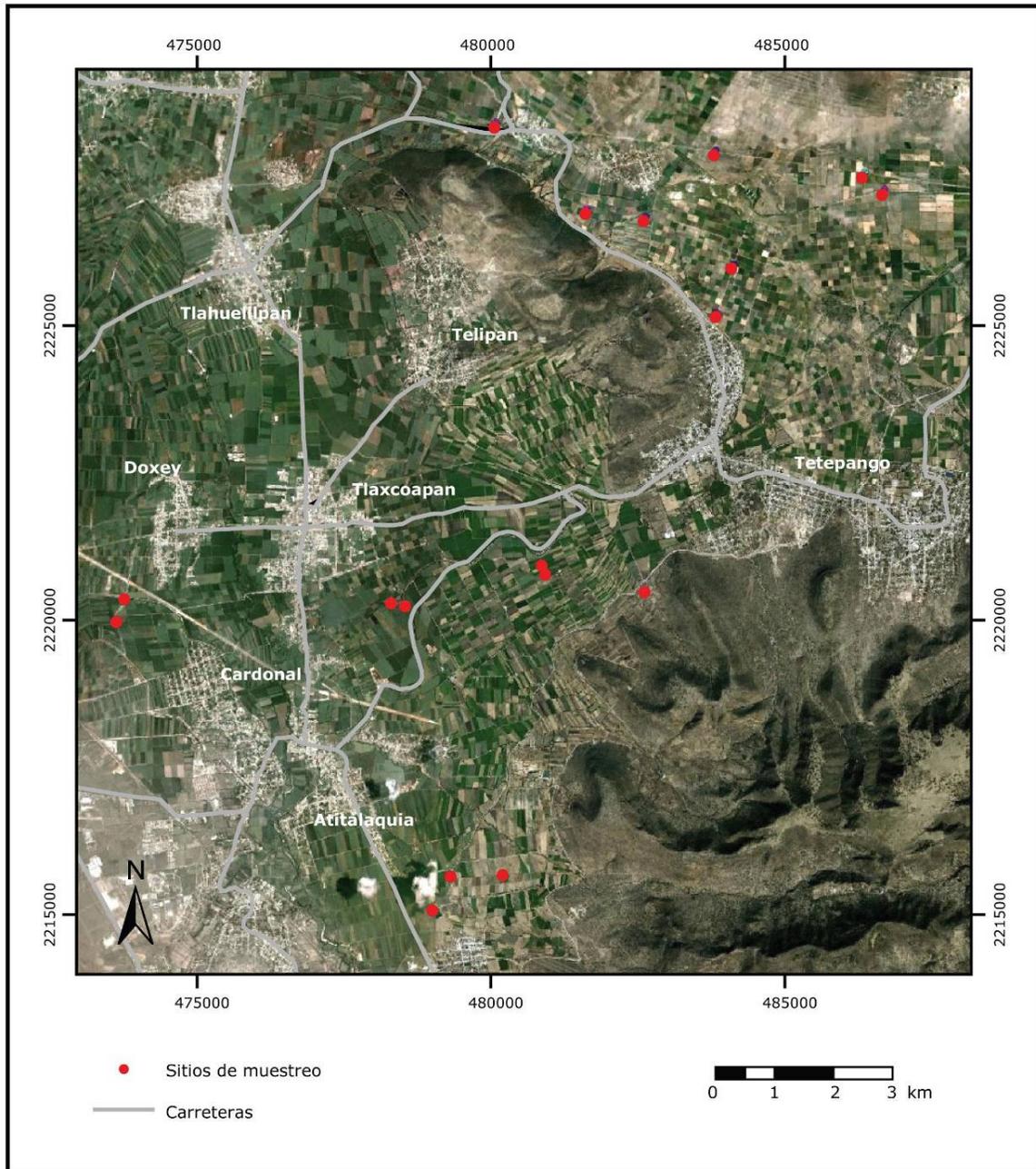


Figura 3-1. Mapa de localización de sitios de muestreo. Como referencia, se incluyen también algunas localidades y carreteras. Las coordenadas están en el sistema UTM en 14Q.

3. 3 Recolección de muestras de suelo

Cada parcela seleccionada fue dividida en cuadrantes de aproximadamente las mismas dimensiones. Dentro de cada cuadrante se tomaron entre 12 y 16 núcleos, dependiendo del tamaño

de la parcela, con una barrena de 4 cm de diámetro y 30 cm de profundidad. Estos núcleos se mezclaron y homogenizaron para formar una muestra compuesta (Figura 3-2). Además, en el centro de cada parcela se tomaron muestras para densidad aparente por cuadruplicado a 0, 10 y 20 cm de profundidad. Para ello se usó una barrena con cilindros desprendibles de acero de 100 cm³ de volumen. Los núcleos inalterados se colocaron en bolsas de plástico cerradas herméticamente.

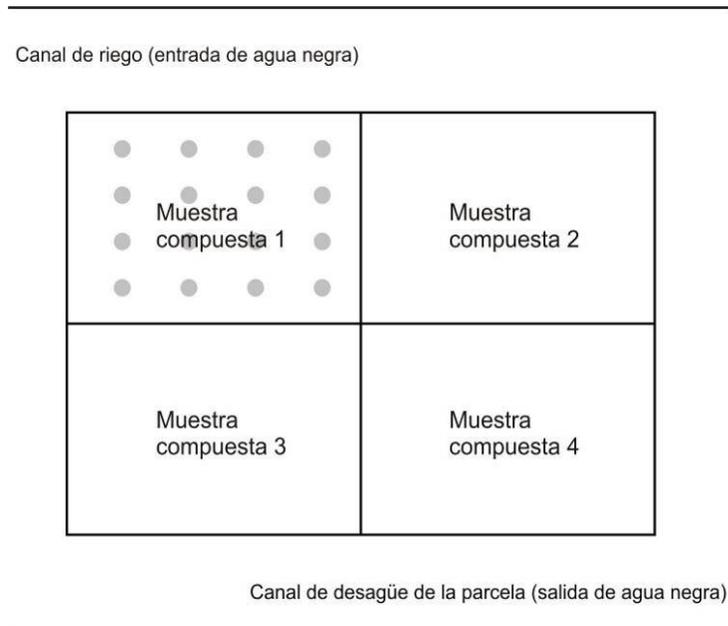


Figura 3-2. Croquis del prototipo de las parcelas muestradas. Los círculos grises representan los núcleos individuales usados para formar la muestra compuesta.

3. 4 Preparación y análisis de las muestras

Para determinar la densidad aparente las muestras se secaron a 105 °C durante 24 horas y después se pesaron. La densidad aparente se calculó dividiendo este peso en seco entre el volumen del cilindro. Cada dato reportado es el promedio aritmético de las cuatro réplicas.

Las muestras compuestas fueron secadas en charolas de plástico a temperatura ambiente. Después se rompieron los agregados con un mazo de madera y se tamizaron a través de una malla de 2mm. Una alícuota de la fracción <2 mm, tanto de las muestras colectadas en 1990 como de las colectadas en 2009, se procesó en un molino de ágata Fritsch hasta obtener una muestra homogénea de partículas menores a 20 µm.

Para las muestras colectadas en 2009 y las archivadas de 1990 se midieron por duplicado el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el contenido de metales pesados, con el fin de evitar variaciones debidas al uso de distintos métodos e instrumentos analíticos. Los datos reportados son el promedio aritmético de ambas réplicas. El carbono total, el nitrógeno total y el carbono orgánico se midieron del mismo modo en 2009-2010 y en 1990, por lo que no fue necesario repetir estos análisis para las muestras archivadas.

- pH.- Tras agitar durante 18 horas, se midió en una suspensión 1:2.5 de suelo en cloruro de calcio 0.01 M (Schlichting *et al.*, 1995) usando un potenciómetro Beckman Φ 34 con electrodo de vidrio.
- Conductividad eléctrica.- Tras agitar durante 18 horas, se midió a temperatura ambiente por duplicado en una suspensión 1:2.5 suelo/agua desionizada usando un conductímetro portátil AquaLytic Cd19.
- Carbono y nitrógeno totales.- Las muestras pulverizadas se midieron en un analizador elemental CNHS/O Perkin Elmer 2400 Series II.
- Carbono orgánico.- Se determinó siguiendo el procedimiento de oxidación con dicromato de potasio modificado de Lichterfelder (Schlichting *et al.*, 1995), con una curva de calibración elaborada a partir de una solución de glucosa. Para medir la absorbancia en la longitud de onda del Cr^{3+} (420 nm) se usó un espectrofotómetro GENESYS 20.

Para realizar una extracción cuasi-total de los metales en los suelos, las muestras pulverizadas fueron pesadas y predigeridas durante 12 horas con agua regia (Schlichting *et al.*, 1995). Después fueron digeridas en un horno de microondas MARS 5 con el protocolo “Suelo HP500” del Laboratorio de Edafología Ambiental, que consta de cuatro etapas: a) una rampa desde la temperatura ambiente hasta 165 °C, que dura 10 minutos, b) otra rampa de 165 °C a 185 °C durante 5 minutos, c) mantenimiento a 185° por 9 minutos, d) enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Todo el proceso se realiza a una potencia de 1200 W, con un límite máximo de presión de 300 PSI (2068.4 kPa). Los extractos obtenidos fueron filtrados y luego aforados con agua desionizada a 50 mL.

Las concentraciones de Zn, Cu y Pb se midieron por espectrofotometría de absorción atómica

de flama en un equipo Perkin Elmer 3110, usando una mezcla de aire-acetileno; para el plomo se usó el método de esfera de impacto. La concentración de Cd se midió por espectrofotometría de absorción atómica en horno de grafito en un equipo Perkin Elmer Analysis 800 usando como oxidante una mezcla de aire-acetileno. El efecto de matriz fue considerado al preparar los estándares en la misma solución ácida que se usó para las muestras y, en el caso del Cd, agregando un modificador de matriz de $\text{NH}_4\text{HgPO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. La calidad de los datos se controló usando blancos y materiales de referencia internacionales (Tabla 3-2).

Tabla 3-2. Valores de materiales de referencia y valores obtenidos en las mediciones de metales pesados de este trabajo

Elemento	Material de referencia	Valor de referencia	Valor medido	Error		Límite de detección (mg/kg)
		----- mg/kg -----	-----	mg/kg	%	
Cu	International Soil-	46.100	46.154	-0.054	0.117	1.790
Zn	Analytical Exchange	103.000	106.220	-3.220	3.126	0.800
Pb	(ISE), ID872	21.400	22.630	-1.230	5.748	2.350
Cd	Braunerde Clay, Suiza	0.374	0.338	0.036	9.626	0.017

3.5 Análisis estadístico

Con los promedios de las réplicas medidas para cada análisis elaboré una base de datos que se alimentó al programa GenStat (Versión 12) para realizar los siguientes análisis estadísticos:

- 1) Descriptores estadísticos básicos para cada propiedad del suelo, considerando por separado las muestras de 2009 y de 1990.
- 2) Histogramas, gráficas de dispersión y cálculo de sesgo y kurtosis para conocer la distribución de los datos. Encontramos un sesgo considerable en la distribución de la conductividad eléctrica, por lo que usamos los logaritmos de estos datos para homogeneizar la varianza.
- 3) Obtención de una matriz de correlación entre todas las variables (tiempo bajo riego, pH, CE, N y C totales, C orgánico) para muestras de 2009.

- 4) Probabilidad máxima del residuo (residual maximum likelihood=REML), análisis que permite discernir qué parte de la varianza de nuestros datos es atribuible a la variabilidad entre parcelas, dentro de la misma parcela, o a la variación de las mediciones dentro del laboratorio. Este método se usa para diseños de muestreo anidados (jerárquicos) no balanceados (Webster *et al.*, 2006).
- 5) Regresiones lineales y exponenciales de las propiedades del suelo contra el tiempo bajo riego en muestras de 2009. Evaluación de la bondad del ajuste y de la posibilidad de predecir con certidumbre su comportamiento a futuro.
- 6) Cambio de la varianza y del error estándar en el tiempo.
- 7) Regresión lineal entre los valores obtenidos en 1990 y en 2009 para muestras seleccionadas en un gradiente de concentración de metales pesados, con el fin de comparar los métodos usados.
- 8) Elaboración de gráficas de los resultados de los dos puntos anteriores.
- 9) Prueba F, para verificar la hipótesis de que las variaciones en las propiedades del suelo no estén relacionadas con el tiempo bajo riego.
- 10) Cálculo de diferencias entre los valores de 2009 y 1990. Gráficas de la variación de esta diferencia en el tiempo.

4. Resultados

4.1 Análisis exploratorio de los datos

Los valores obtenidos de pH en CaCl₂, conductividad eléctrica (CE), cobre, zinc, plomo, cadmio, carbono total, nitrógeno total y carbono orgánico para las 92 muestras compuestas colectadas en 2009 se encuentran en el Apéndice 1. Los indicadores de su análisis estadístico básico están en la Tabla 4-1. La CE tiene una relación media/sesgo muy alta, por lo que para algunos análisis posteriores, los transformé a sus logaritmos con el fin de homogenizar la varianza y presento el valor de la mediana.

El resto de los parámetros tienen sesgos aceptables. Observamos que la mayoría de las variables tienen kurtosis negativas, a excepción del plomo. Las desviaciones estándar van del 5.72% de la media en el pH al 87.62% de la media en el Cd, lo cual implica que los valores de pH se encuentran dentro de un intervalo reducido, mientras que los valores obtenidos para este metal son muy variables. Los otros metales pesados también tienen una desviación estándar considerable: 47.97% de la media para el Cu, 43.74% para el Zn y 36.76% para el Pb. El C total, el N total y el C orgánico tienen desviaciones estándar moderadas de 18.62%, 17.71% y 16.34% de la media, respectivamente.

En el Apéndice 2 se encuentran los valores obtenidos para las 68 muestras colectadas en 1990 que volvieron a medirse para este trabajo. Sus descriptores estadísticos básicos nos indican que también en este caso el sesgo de la CE es muy grande, pero su varianza es dos órdenes de magnitud menor que la obtenida para muestras de 2009 (Tabla 4-1). Las medias del pH en 1990 y en 2009 no son significativamente distintas, pero el mínimo es más ácido y el máximo es más alcalino en las muestras de 2009. Los MPs en las muestras del 2009 tienen medias menores que en las de 1990; también los mínimos de Cd y Cu son menores. Sin embargo, los máximos de los cuatro metales son mayores en las muestras colectadas en 2009 y los mínimos de Zn y Pb también, incluso tomando en cuenta que el muestreo de 1990 no incluye datos de parcelas de temporal (el intervalo de tiempo bajo riego es de 0 a 99 años en 2009, contra 4 a 80 años en el de 1990). Las

varianzas de las concentraciones de los MPs de ambos muestreos no son muy diferentes en magnitud; en el caso del Cu y el Zn son mayores en el grupo de 2009 que en el de 1990, mientras que en el Pb y el Cd muestran el comportamiento opuesto.

Tabla 4-1. Descriptores estadísticos de las muestras empleadas en este trabajo

	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ct (%)	Nt (%)	Corg (%)
Muestras colectadas en 2009									
Promedio	7.33	*0.89	26.6	106.5	36.7	0.53	2.20	0.19	1.94
Mínimo	6.33	0.22	10.4	49.1	23.0	0.08	1.30	0.11	1.10
Máximo	8.24	3.87	61.4	240.9	86.5	1.84	3.08	0.28	2.68
D. Estándar	0.42	1.07	12.8	46.6	13.5	0.46	0.41	0.03	0.32
Varianza	0.18	1.14	163.4	2169.4	181.8	0.21	0.16	0.00	0.10
Sesgo	-0.01	1.54	0.8	0.8	1.4	0.82	0.14	-0.28	-0.23
Kurtosis	-0.35	0.67	-0.2	-0.3	1.5	-0.70	-0.68	-0.08	-0.11
Muestras colectadas en 1990 y analizadas en 2009-2010									
Promedio	7.24	*0.89	29.8	110.5	44.0	0.78			
Mínimo	6.70	0.56	11.3	47.4	22.0	0.12			
Máximo	7.71	2.04	57.8	192.9	85.5	1.79			
D. Estándar	0.21	0.26	12.6	43.8	15.5	0.49			
Varianza	0.04	0.07	155.7	1886.7	236.0	0.23			
Sesgo	-0.36	1.75	0.3	0.2	0.4	0.13			
Kurtosis	0.51	4.79	-0.9	-1.2	-0.7	-1.12			
Muestras colectadas en 1990 y analizadas en 1990									
Promedio	7.52	*0.20	22.9	91.0	23.9	0.73		0.34	1.95
Mínimo	6.61	0.05	5.0	31.0	7.0	0.12		0.09	1.14
Maximo	7.96	0.54	62.0	250.0	70.0	2.00		2.75	3.21
D. estándar	0.30	0.07	12.6	46.8	13.9	0.51		0.53	0.46
Varianza	0.09	0.00	156.0	2163.8	191.1	0.26		0.28	0.21
Sesgo	-1.43	1.25	0.8	0.7	1.0	0.33		3.09	0.75
Kurtosis	1.88	6.15	0.4	0.3	0.9	-0.92		8.56	0.16

CE = conductividad eléctrica, Ct = carbono total, Nt = nitrógeno total, Corg = carbono orgánico, D. Estándar = desviación estándar, *mediana.

Al comparar los descriptores estadísticos de muestras analizadas en 1990 con los de las que se archivaron y analizaron en 2009-2010 (Tabla 4-1), puede verse que para los cuatro MPs las medias son mayores en este último muestreo, aunque las diferencias son moderadas para Cu, Zn y

Cd. En cambio, la media del plomo en las muestras de 2009 es 20 mg/kg mayor que la de 1990. En el Apéndice 3 se muestran los valores obtenidos para las 89 muestras colectadas en 1990 (Siebe, 1994a) que tienen muestras correspondientes en el presente estudio.

Para los cuatro metales estudiados las concentraciones obtenidas no rebasan los límites máximos permisibles estipulados por la Comisión de Comunidades Europeas (1986) para suelos agrícolas tratados con lodos residuales (McGrath *et al.*, 1994), y se encuentran un orden de magnitud por debajo de las concentraciones de referencia totales que la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece como límite para considerar que un suelo de uso agrícola con superficie menor a 1 ha está contaminado (Semarnat, 2007; Tabla 4-2).

Tabla 4-2. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con algunos valores de referencia

Metal	Valores obtenidos (mg/kg)			CCE * (mg/kg)	NOM147 ** (mg/kg)
	Media	Mínimo	Máximo		
Cd	0.5	0.1	1.8	1-3	37
Pb	36.7	23.0	86.5	50-300	400
Cu	26.6	10.4	61.4	50-140	/
Zn	106.5	49.1	240.9	150-300	/

*CCE=Límites máximos permisibles en suelos agrícolas con pH entre 6 y 7 en la Comunidad Europea (McGrath *et al.*, 1994).

** NOM147= Concentraciones de referencia totales por encima de las cuales se considera que existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud en suelos para uso agrícola/residencial/comercial (Semarnat, 2007).

/ = No establecido.

4. 2 Variación de las propiedades del suelo en muestras colectadas en 2009

Para evaluar la relación que existe entre las variables analizadas en este estudio, elaboré una matriz de correlación en el programa GenStat (Tabla 4-3), donde el coeficiente de correlación sería +1 en el caso de una relación lineal positiva perfecta, -1 en el caso de una relación lineal negativa perfecta y algún valor entre -1 y +1 en todos los otros casos, indicando el grado de dependencia lineal entre las variables. Destacan las fuertes correlaciones positivas que tienen entre sí las concentraciones de los cuatro MPs (mayor a 0.9), así como buenas correlaciones con el nitrógeno total y con el carbono orgánico, especialmente para el cobre (0.70 y 0.65, respectivamente). La correlación con el tiempo bajo riego también es alta, entre 0.93 para el Cd y 0.80 para el Pb, indicando que al aumentar el tiempo bajo riego el contenido de metales pesados aumenta también.

Además de la correlación con los metales, el carbono orgánico tiene un coeficiente de correlación alto respecto al N total (0.90) y moderado respecto al tiempo bajo riego (0.50), comportamiento que muestra también el N total (0.63). El carbono total sólo tiene correlaciones moderadas con el carbono orgánico y el nitrógeno total (0.58 y 0.56, respectivamente). Finalmente, ni el pH ni la conductividad eléctrica (CE) tienen correlaciones importantes con las concentraciones de metales pesados y éstas son negativas en todos los casos, indicando una relación inversamente proporcional. La correlación más alta es la del pH con el Cd (-0.50).

Tabla 4-3. Matriz de correlación entre el tiempo bajo riego y las propiedades del suelo en muestras de 2009

Tiempo	1.000										
pH	-0.453	1.000									
CE	-0.382	0.420	1.000								
Cu	0.901	-0.497	-0.397	1.000							
Zn	0.875	-0.468	-0.304	0.975	1.000						
Pb	0.806	-0.399	-0.237	0.923	0.945	1.000					
Cd	0.926	-0.502	-0.334	0.950	0.939	0.922	1.000				
Ct	0.157	-0.107	-0.439	0.284	0.300	0.295	0.213	1.000			
Nt	0.631	-0.429	-0.442	0.702	0.652	0.567	0.601	0.565	1.000		
Corg	0.497	-0.425	-0.347	0.652	0.623	0.554	0.527	0.576	0.896	1.000	
	tiempo	pH	CE	Cu	Zn	Pb	Cd	Ct	Nt	Corg	

Se resaltan en tonos de gris las correlaciones más altas, con el más oscuro para los mayores índices. CE=conductividad eléctrica, Ct= carbono total, Nt= nitrógeno total, Corg= carbono orgánico.

4. 2. 1 pH y conductividad eléctrica

Al medir el pH en cloruro de calcio a las muestras de suelo colectadas obtuve valores que van de 6.33 a 8.24, lo cual significa que estos suelos tienen una reacción que va de ligeramente ácida a moderadamente alcalina (Aguirre-Gómez, 2001). Los mayores valores de pH se encontraron en muestras de un leptosol de Ulapa-Tezontlale que lleva entre 10 y 12 años bajo riego. Los valores más ácidos se encontraron en un vertisol de Bojayito Chico regado durante 84 años. Respecto al tiempo bajo riego hay una dispersión considerable de los datos, pero es posible observar una ligera tendencia a la acidificación en las parcelas que han sido regadas por más tiempo (Figura 4-1).

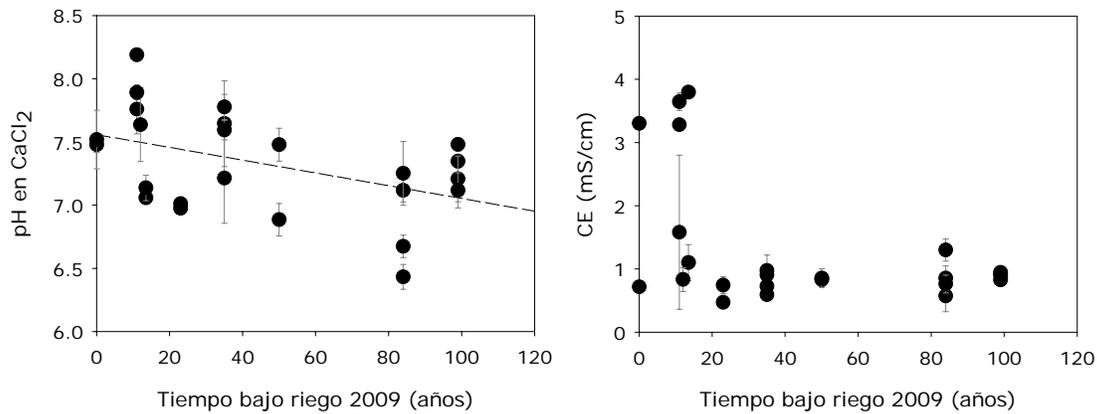


Figura 4-1. Variación del pH y de la conductividad eléctrica respecto al tiempo bajo riego en muestras colectadas en 2009.

La conductividad eléctrica (CE), por su parte, no muestra un patrón claro (Figura 4-1). Probablemente esto se debe a que las muestras fueron colectadas sin considerar el estado de humedad del suelo, el cual es un factor muy importante en la conductividad puesto que poco después del riego la concentración de sales en el horizonte superficial tiende a ser baja debido al efecto de lavado de la irrigación, mientras que al secarse el suelo tienden a acumularse nuevamente en su superficie. Los valores de CE obtenidos van de 0.22 mS/cm a 3.87 mS/cm lo cual corresponde a valores en extractos de saturación aproximados de 0.9 a 16 mS/cm, con lo que los suelos se clasificarían como no-salinos a muy salinos. No obstante, menos del 10% de los valores encontrados están por encima del umbral a partir del cual los cultivos comunes en el Valle del Mezquital, como el maíz y la alfalfa, mostrarían efectos negativos en sus rendimientos (6 a 10 mS/cm y 4 a 12 mS/cm, respectivamente; Aguirre Gómez, 1993).

4. 2. 2 Metales pesados

Al comparar la concentración de metales pesados en los suelos estudiados con el tiempo que llevan bajo riego encontramos que existe una relación directamente proporcional que se ajusta razonablemente a una línea recta. Los coeficientes de determinación (R^2) son de 0.87 para el Cu y el Zn, de 0.73 para el Pb y de 0.91 para el Cd (Figura 4-2). Esto quiere decir que una regresión lineal simple explica alrededor del 80% de la varianza para cobre, zinc y plomo, y el 91% para el cadmio.

Las pendientes de las rectas obtenidas representan la tasa de acumulación de los metales en el suelo, y puede verse que son diferentes para cada uno de los metales con $Zn < Cu < Pb < Cd$ (Figura 4-2). Las ordenadas al origen de cada ecuación pueden considerarse los valores de fondo locales (11.85 mg/kg para Cu, 53.02 mg/kg para Zn, 22.51 mg/kg para Pb, 0.024 mg/kg para Cd). También podemos observar que en los primeros años bajo riego el error estándar es prácticamente nulo, mientras que a medida que aumenta el tiempo bajo riego éste también aumenta.

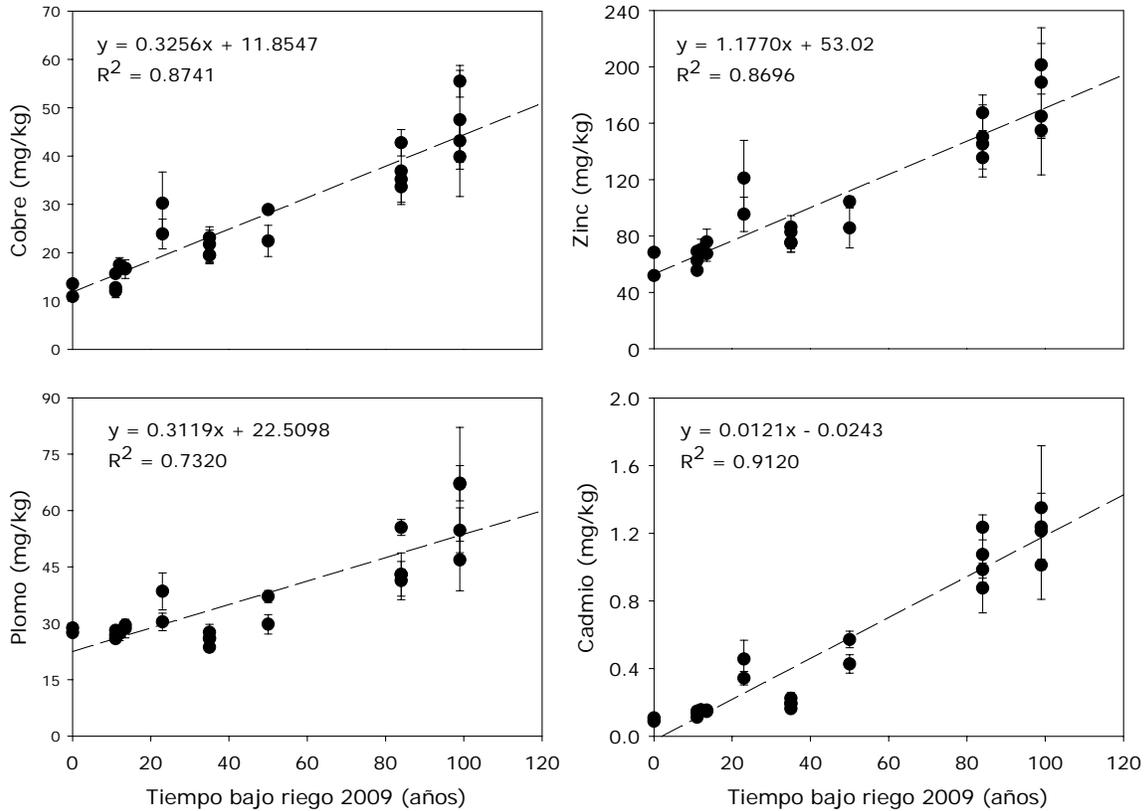


Figura 4-2. Variación de las medias de cada parcela respecto al tiempo bajo riego para cobre, zinc, cadmio y plomo. Las líneas verticales representan el error estándar.

El diseño de nuestro muestreo nos permite analizar si existen diferencias en la concentración de los metales en función del tipo de suelo (Figuras 4-3 y 4-4). En ese sentido, lo más notable es que para cada metal se obtienen líneas diferentes respecto al tiempo bajo riego, en cuanto a su pendiente y a su ordenada al origen. Las pendientes son mayores para los vertisoles (VR), seguidas de los feozems (PH) y los leptosoles ($VR < PH < LP$), indicando que la tasa de acumulación de los metales es distinta dependiendo de las características de cada tipo de suelo. Las ordenadas al origen también son diferentes, con $LP < VR < PH$ para Cu y Zn (Figura 4-3), $LP < PH < VR$ para el Pb y

VR<PH<LP para el Cd (Figura 4-4). Estas diferencias son muy sutiles para el Cd entre las rectas de feozems y leptosoles.

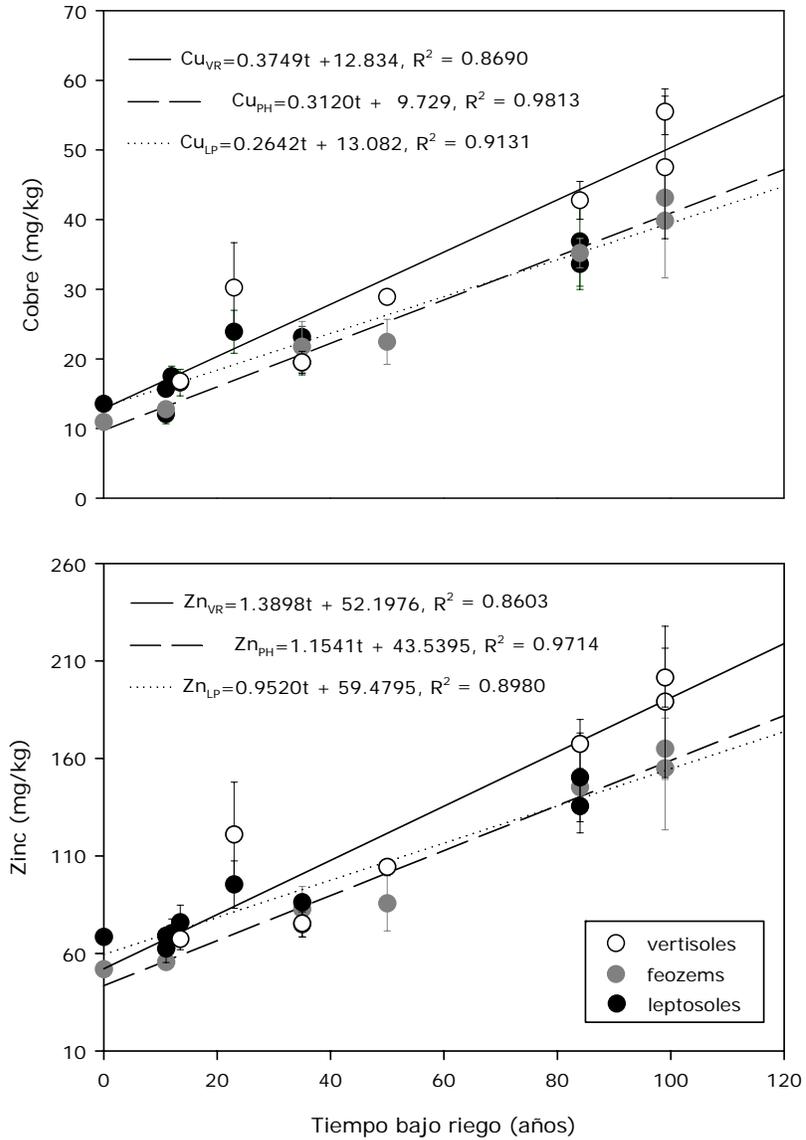


Figura 4-3. Variación de la concentración promedio por parcela de cobre y zinc en función del tiempo bajo riego. VR = vertisoles, PH = feozems, LP = leptosoles, t=tiempo en años, R^2 = coeficiente de determinación. Las líneas verticales representan el error estándar.

La bondad de ajuste de los datos a un modelo lineal, que se estima a través del coeficiente de determinación (R^2), también resultó diferente, tanto entre tipos de suelo como entre éstos y el que se obtiene al considerar todos los datos en conjunto (Figura 4-2). Para el Cu y para el Zn el mejor coeficiente de determinación lo tienen los feozems (PH) y el peor los vertisoles (Figura 4-3); los R^2

de leptosoles (LP) y feozems son mayores que el del conjunto de las muestras y el de los vertisoles (VR) es menor. Para el plomo el mejor R^2 es el de los vertisoles (0.77, Figura 4-4), seguido de los feozems; VR y PH tienen mejores R^2 que el conjunto de las muestras (Figuras 4-2 y 4-4). Para el Cd el mejor R^2 es para los PH, seguido de los LP y de los VR (Figura 4-4); los coeficientes de determinación de vertisoles y leptosoles son menores que los de todas las muestras en conjunto (0.87, Figura 4-2) y el de los feozems es mayor (0.89).

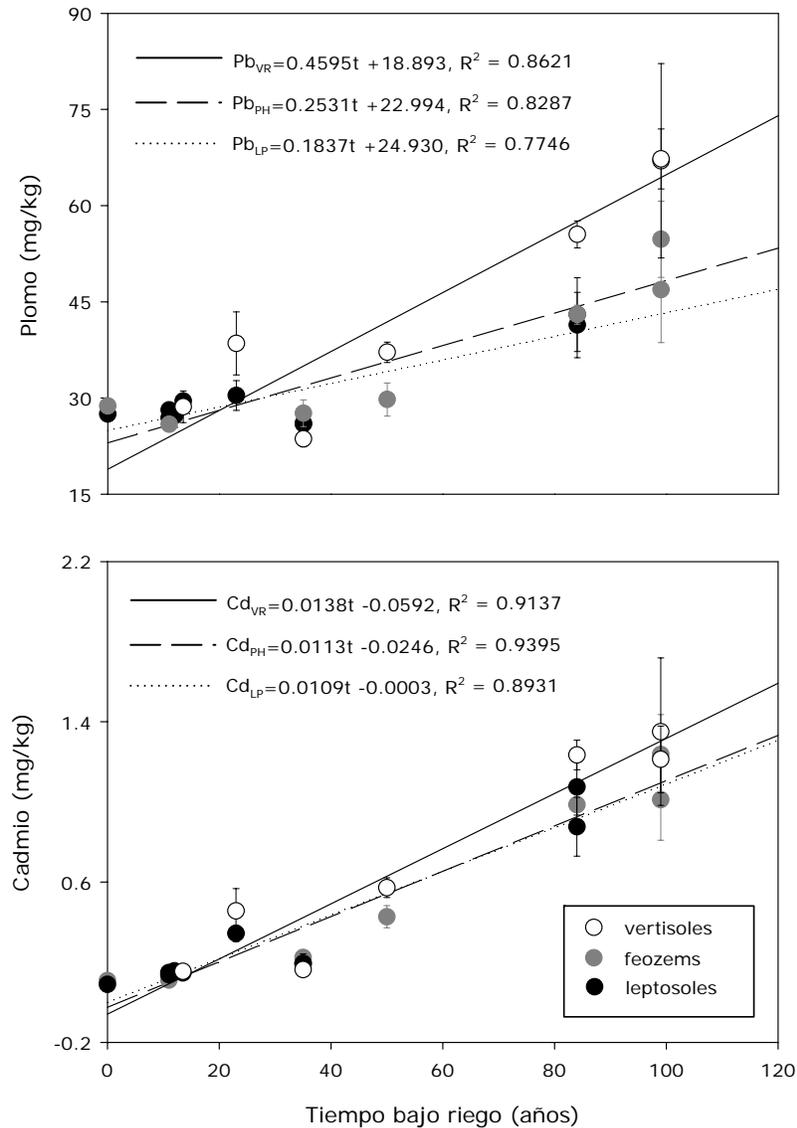


Figura 4-4. Variación de la concentración promedio por parcela de plomo y cadmio en función del tiempo bajo riego. VR = vertisoles, PH = feozems, LP = leptosoles, t=tiempo en años, R^2 = coeficiente de determinación. Las líneas verticales representan el error estándar.

4. 2. 3 Carbono y nitrógeno

Al comparar de manera gráfica el porcentaje de carbono total con el tiempo que el suelo lleva bajo riego no encontré ninguna relación aparente (Figura 4-5), coincidiendo con el índice obtenido en la matriz de correlación (Tabla 4-3). El nitrógeno total y el carbono orgánico, en cambio, parecen aumentar constantemente en los primeros 30 años para luego estabilizarse y aumentar ligeramente hasta los 100 años bajos riego (Figura 4-5).

A pesar de que hay una dispersión importante de los datos, podemos ver que este comportamiento se aproxima, más que a una línea recta como en el caso de los MPs, a una exponencial que se acerca a un valor máximo (Figura 4-6). Esto significa que la concentración de estos elementos en los suelos estudiados aumenta a una tasa más o menos constante durante los primeros 40 años y luego va cambiando más lentamente, hasta llegar a ser prácticamente constante entre los 80 y los 100 años de tiempo bajo riego. Los coeficientes de determinación no son muy altos, pero indican que esta regresión explica una parte considerable de la varianza (49% para el N y el 35% para el C orgánico, Figura 4-6). También es notorio que, a diferencia de lo que ocurre en el caso de los metales (Figura 4-2), para el N total y

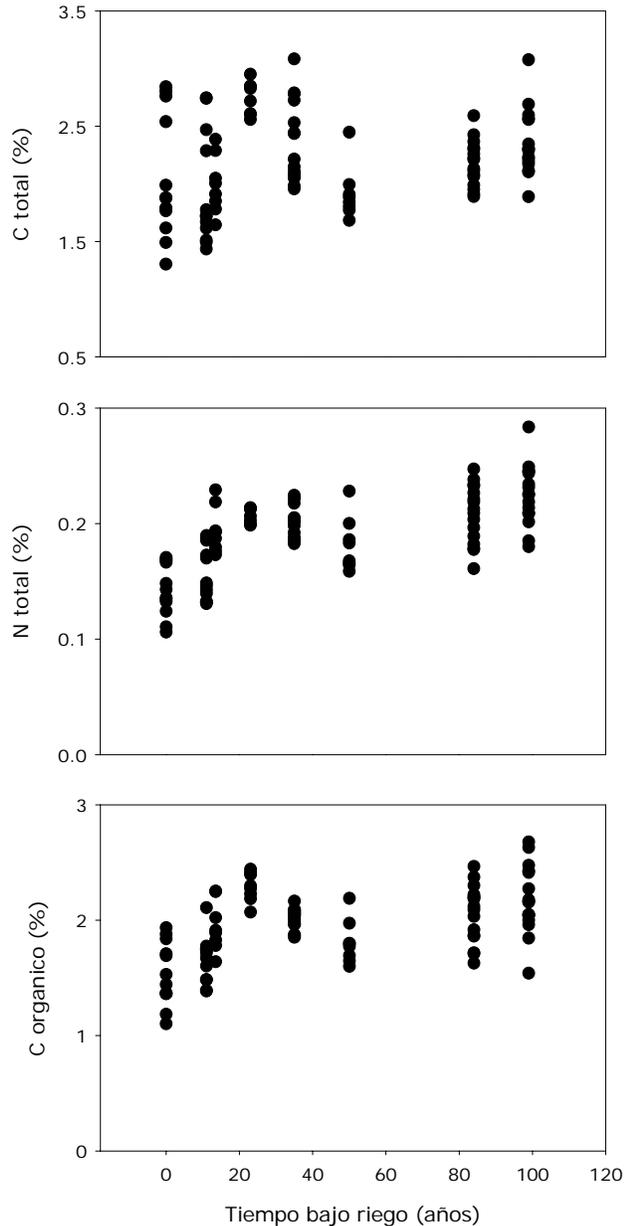


Figura 4-5. De arriba hacia abajo: variación en los contenidos de carbono total, nitrógeno total y carbono orgánico al cambiar el tiempo bajo riego.

el C orgánico el error estándar tiene magnitudes similares desde 0 hasta 99 años de tiempo bajo riego (Figura 4-6), esto es, la variabilidad de estos elementos dentro de cada parcela es alta sin importar el tiempo que tengan bajo riego.

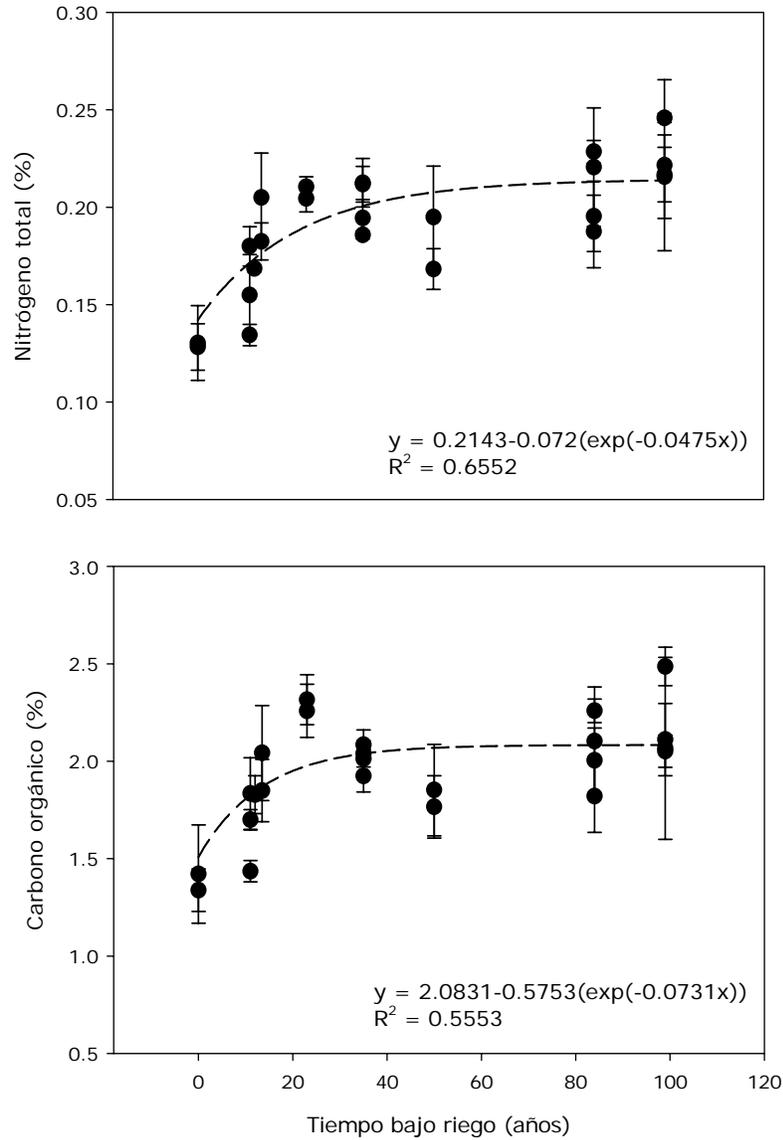


Figura 4-6. Variación en los contenidos promedio de nitrógeno total (arriba) y carbono orgánico (abajo) al cambiar el tiempo bajo riego. Cada punto es la media de las cuatro muestras compuestas por parcela, con el error estándar en las líneas verticales. La curva discontinua representa una regresión exponencial, cuya ecuación y coeficiente de determinación (R^2) se incluyen en cada gráfica.

4.3 Análisis de varianza para muestras de 1990 y 2009

En las gráficas presentadas hasta ahora podemos observar que en los datos obtenidos para los metales pesados la dispersión es mayor al aumentar el tiempo bajo riego (Figuras 4-2, 4-3 y 4-4) y parece ser relativamente constante para el N total y el C orgánico (Figuras 4-5 y 4-6). Un patrón similar fue observado por Siebe (1994a) en 1990. Este comportamiento puede apreciarse mejor de forma gráfica (Figura 4-7), donde observamos que el error estándar aumenta con el tiempo bajo riego siguiendo una tendencia lineal con coeficientes de determinación que van de 0.57 para el Zn a 0.89 para el Cd. En el caso del N total y el C orgánico el patrón no es claro, pero parece haber una ligera tendencia a que la desviación estándar aumente con el tiempo bajo riego solamente entre los 50 y los 100 años (Figura 4-8).

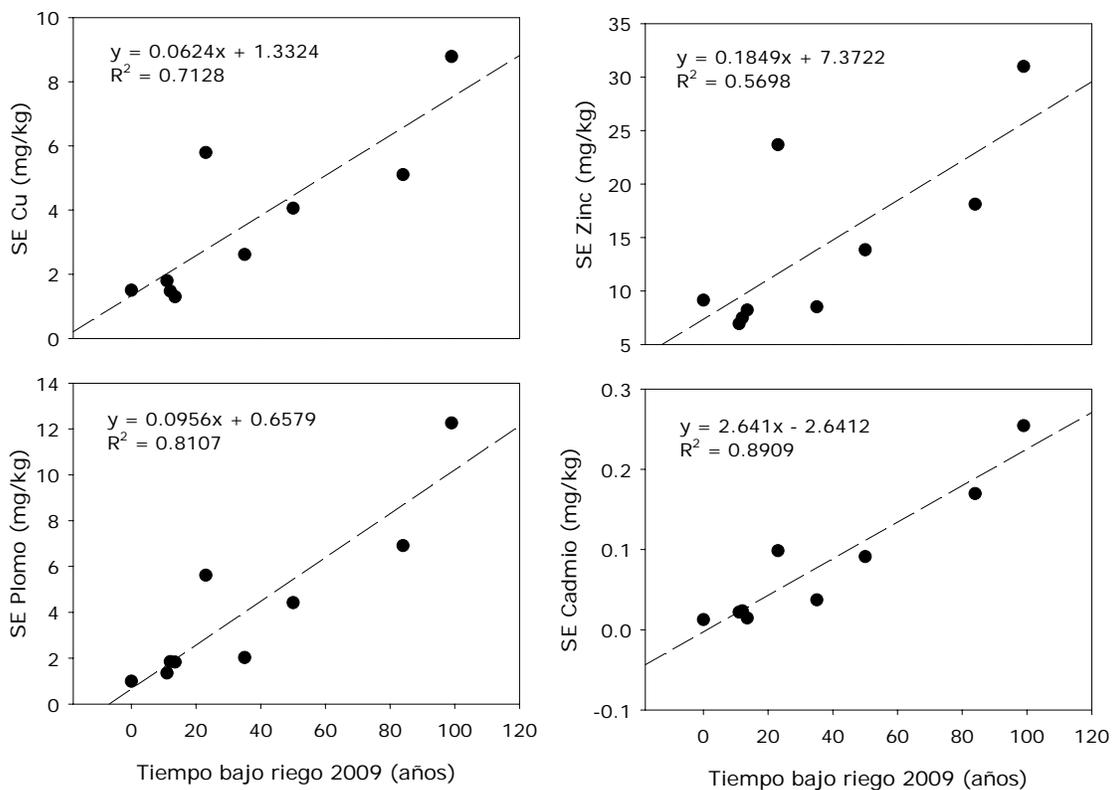


Figura 4-7. Cambios del error estándar (SE) respecto al tiempo bajo riego para los metales pesados estudiados. La línea discontinua representa una regresión lineal simple, se muestran su ecuación y su coeficiente de determinación.

Esto implica que al aumentar el tiempo bajo riego la varianza de los datos puede llegar a encubrir los cambios en el tiempo que estamos estudiando. Por ello es importante distinguir qué parte de esta varianza se debe a variaciones dentro de cada parcela (variabilidad espacial), entre las parcelas seleccionadas o a los análisis de laboratorio.

Con el análisis estadístico de probabilidad máxima del residuo (REML) encontré que para todas las variables el principal componente de la varianza está entre parcelas, tanto para muestras colectadas en 1990 como en 2009 (Tabla 4-4). Esto es, la varianza puede atribuirse a las diferencias entre las parcelas seleccionadas, que son el tipo de suelo y el tiempo bajo irrigación con aguas negras, y solamente al tiempo bajo riego si separamos los datos en grupos del mismo tipo de suelo. También puede verse que la varianza atribuible a los procedimientos de laboratorio es mucho menor que la de los otros dos componentes para todas las variables, pues representa entre el 3.81% (Cu) y el 1.46% (CE) de la varianza para las muestras de 1990 y entre 8.33% (N total) y 0.26% (pH) para las de 2009.

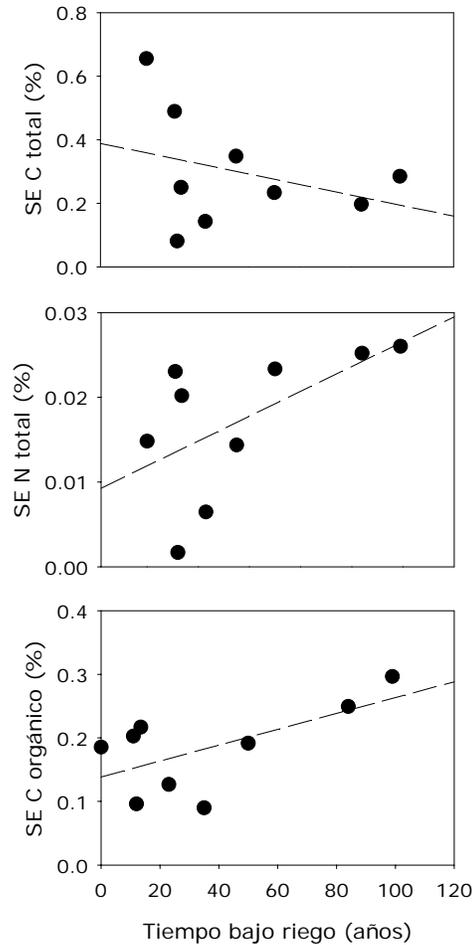


Figura 4-8. Cambios del error estándar respecto al tiempo bajo riego en 2009 para N total y C orgánico. La línea discontinua representa una regresión lineal simple.

Tabla 4-4. Resumen de los resultados de análisis de varianza por el método de REML en GenStat para muestras colectadas en 1990 y en 2009, todas medidas en 2009-2010.

Varianza	pH	CE	Cu	Zn	Pb	Cd	C total	N total	Corg
1990									
Entre parcelas	0.0384	0.0603	135.749	1751.760	208.967	0.2223			
Dentro de la parcela	0.0099	0.0276	24.448	181.600	73.457	0.0256			
Por análisis de laboratorio	0.0015	0.0013	3.806	76.510	6.880	0.0072			
Total	0.0498	0.0892	164.003	2009.870	289.304	0.2551			
2009									
Entre parcelas	0.1612	1.0870	121.220	1944.450	165.100	0.1914	0.1358	0.0009	0.0740
Dentro de la parcela	0.0274	0.0801	15.116	266.810	28.210	0.0121	0.0398	0.0003	0.0315
Por análisis de laboratorio	0.0005	0.0085	0.788	56.050	11.200	0.0011	0.0047	0.0001	0.0035
Total	0.1891	1.1756	137.124	2267.310	204.510	0.2046	0.1803	0.0012	0.1089

CE = conductividad eléctrica; Corg= carbono orgánico.

4.3 Comparación entre los métodos analíticos de 2009-2010 y los de 1990

Aunque para este trabajo se usaron en la medida de lo posible los mismos procedimientos analíticos que los empleados por Siebe (1994a), algunos no pudieron repetirse. La diferencia más importante es el método de extracción de los metales pesados, que en el estudio anterior implicaba el uso de planchas de calentamiento y en el actual un horno de microondas. Además ya no se encontraban a disposición los mismos aparatos para realizar las determinaciones.

Al comparar los datos obtenidos al analizar con los métodos actuales las muestras archivadas de 1990 (Apéndice 2) y los datos reportados en el trabajo de Siebe de 1994 (Apéndice 3), se observa una dispersión importante de los datos para el pH y la CE (Figura 4-9). Para los MPs hay buenas correlaciones entre ambos métodos, con coeficientes de determinación que van de 0.58 (Pb) a 0.87 (Zn y Cd, Figura 4-10). Para los cuatro metales el método de extracción actual es más eficiente que el de planchas de calentamiento, pues los datos pueden aproximarse a líneas rectas con pendientes positivas.

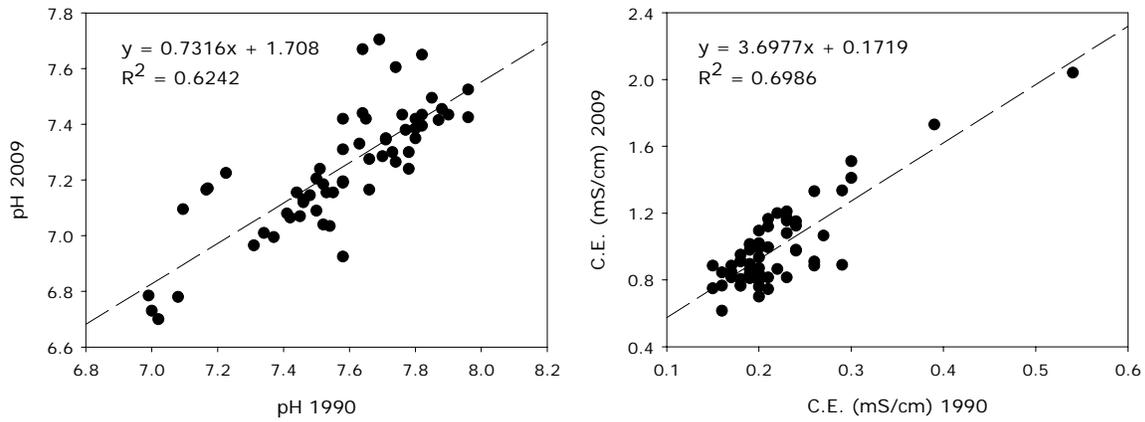


Figura 4-9. Comparación entre los datos de pH y conductividad eléctrica (C.E.) medidos en 1990 y en 2009 para las muestras de 1990 que fueron archivadas. La línea discontinua representa una regresión lineal simple, cuya ecuación y coeficiente de determinación (R^2) se incluyen en cada gráfica.

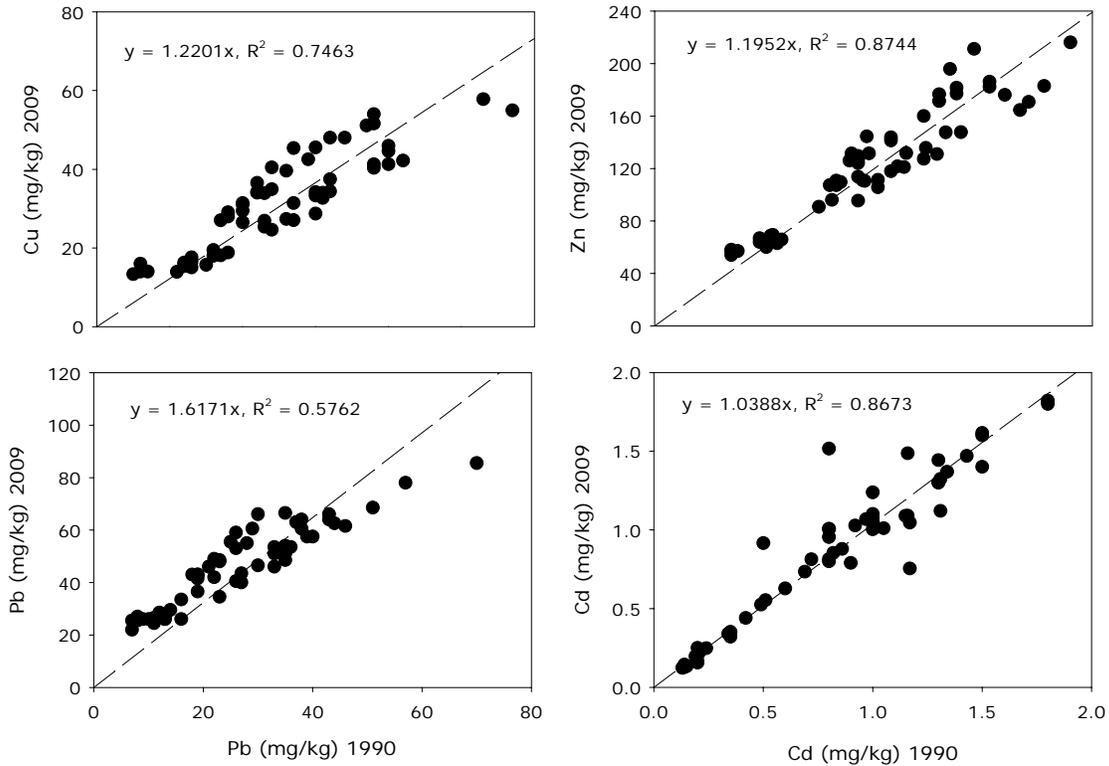


Figura 4-10. Comparación entre los datos de concentración de metales pesados medidos en 1990 y en 2009 para las muestras de 1990 que fueron archivadas. La línea discontinua representa una regresión lineal simple, cuya ecuación y coeficiente de determinación (R^2) se incluyen en cada gráfica.

Por ejemplo, para el Zn, una muestra que con los métodos de 1990 arrojaba un valor de 80 (mg/kg), con los métodos de 2009 tendría un valor de 95.62 mg/kg. Para el Cd tenemos un alto

coeficiente de determinación y la regresión tiene una pendiente muy cercana a 1, por lo que con la ecuación obtenida un valor de Cd de 1 mg/kg medido en 1990 sería equivalente a 1.04 mg/kg en 2009. Esto significa que ambos métodos son muy similares para la extracción de este metal, pero en la gráfica se observa que hay una dispersión significativa de los datos (Figura 4-10). El Cu y el Pb tienen coeficientes de determinación más lejanos a 1, lo que indica que la regresión no explica el total de la varianza, por lo que si no se hubieran medido nuevamente las muestras archivadas de 1990 no sería posible hacer comparaciones confiables entre ambas poblaciones.

4. 4 Variación en las propiedades del suelo 1990-2009

Puesto que las muestras de este estudio fueron colectadas en las mismas parcelas que en el de 1990, empleando los mismos métodos de muestreo y de análisis de laboratorio, podemos comparar los valores obtenidos con la certeza de que la única variable es el tiempo transcurrido (19 años).

4. 4. 1 pH y conductividad eléctrica

Para la conductividad eléctrica (CE) tenemos que los datos no muestran un patrón de variación claro respecto al tiempo bajo riego para ninguno de los dos grupos de muestras. El pH exhibe también una gran dispersión de los datos, la cual es más acusada en las muestras de 2009. Aún así podemos notar que las muestras colectadas en 2009 alcanzan menores valores de pH, hecho que se refleja en el ajuste a una línea recta con una pendiente negativa (Figura 4-11). Algo similar se observa si se comparan las medias del pH por parcelas (Figura 4-12). Los valores de 1990 permanecen más o menos constantes, mientras que los de 2009 muestran una ligera tendencia a la baja sobre todo en las parcelas que tienen de 80 a 100 años bajo riego. Sin embargo los altos errores estándar de las muestras obtenidas en parcelas con tiempos de irrigación intermedios (40 a 60 años) enmascaran la tendencia decreciente.

Respecto al tipo de suelo, es en vertisoles en los que se detectan los valores de pH más ácidos (Figura 4-13). En este tipo de suelo en la mayoría de las parcelas encontramos que los valores actuales son más ácidos que los de las muestras de 1990, con una diferencia máxima de 0.68 unidades. Los feozems y los leptosoles presentan un fenómeno similar en la mitad de las parcelas analizadas, con una diferencia máxima de 0.75 y de 0.91 unidades de pH, respectivamente.

No obstante, los valores mínimos en estos dos últimos tipos de suelo cambiaron solamente de ligeramente alcalinos a neutros.

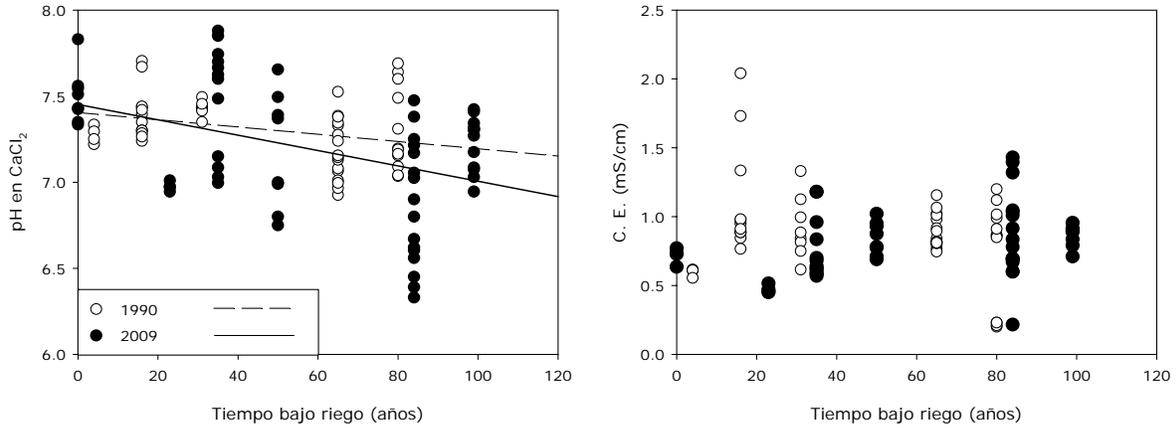


Figura 4-11. Comparación entre del pH y la conductividad eléctrica en muestras compuestas de suelo colectadas en 1990 y en 2009. Se incluyen las rectas que representan regresiones lineales simples para ambos grupos de muestras.

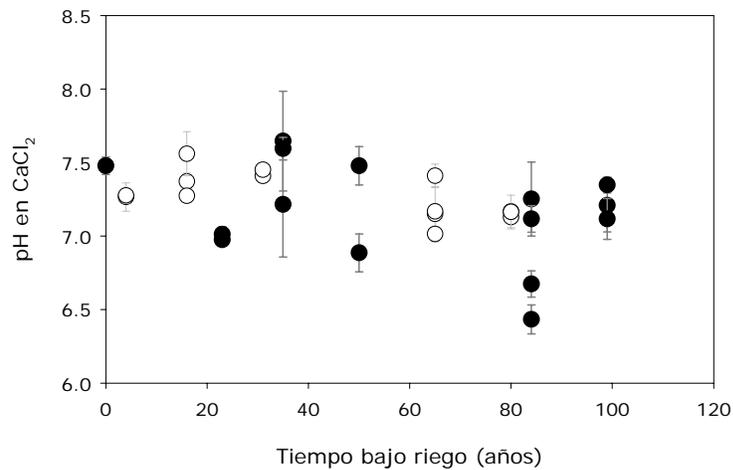


Figura 4-12. Variación de las medias de pH por parcela en muestras colectadas en 1990 (círculos blancos) y en 2009 (círculos negros), junto con su error estándar.

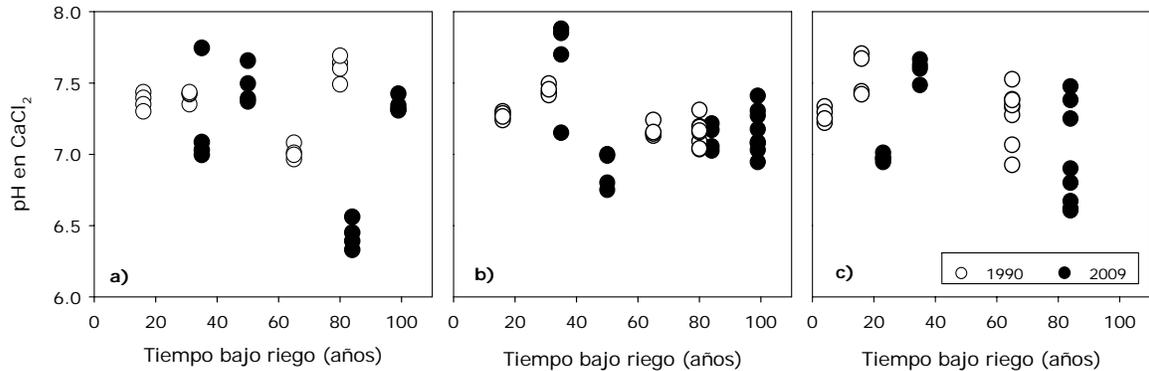


Figura 4-13. Variación en pH en muestras colectadas en 1990 y en 2009 por tipo de suelo. a) vertisoles, b) feozems y c) leptosoles.

4. 4. 2 Metales pesados

Los valores obtenidos tanto en muestras de 1990 como de 2009 se ajustan bien a regresiones lineales simples, con coeficientes de determinación (R^2) que van de 0.74 a 0.86 (Figura 4-14). Los coeficientes de determinación son mejores en las muestras de 2009 que en las de 1990 para Cu y Cd, prácticamente iguales para el Zn y menores para el Pb.

Es notorio que las rectas ajustadas a los datos de 2009 tienen menores pendientes que las de 1990 en todos los casos. Este patrón es más marcado para el plomo, lo cual significa que para este elemento la tasa de acumulación ha disminuido en forma significativa durante las últimas dos décadas. En cambio, las rectas ajustadas para el Cd son muy similares en ambos años, indicando una tasa de acumulación muy similar a lo largo de este periodo de tiempo. También puede verse que en las parcelas regadas por 84 y 99 años encontramos valores de Pb y Cd que son mayores en las muestras colectadas en 1990 que en las colectadas en 2009.

Por otra parte, de la comparación de las medias se tiene que en general en los sitios con menores periodos de riego con aguas residuales las concentraciones de los cuatro MPs son mayores en 2009 que en 1990, mientras que a partir de 50 años bajo riego las diferencias no son apreciables o incluso la concentración en 2009 es menor que en 1990 (Figura 4-14). Sin embargo, para el Cd las concentraciones promedio son prácticamente iguales en ambos años, y para Pb y Cd la diferencia se encuentra dentro del error estándar. También puede verse que existe un aumento en la concentración promedio de Cu y Zn. Esta tendencia resulta menos clara para el Cu al aumentar el tiempo bajo riego, pues los cambios tienen magnitudes muy cercanas al error estándar de los datos.

En contraste, para el zinc esta tendencia es clara y las diferencias entre los valores promedio de 2009 y 1990 se encuentran por encima de la desviación estándar.

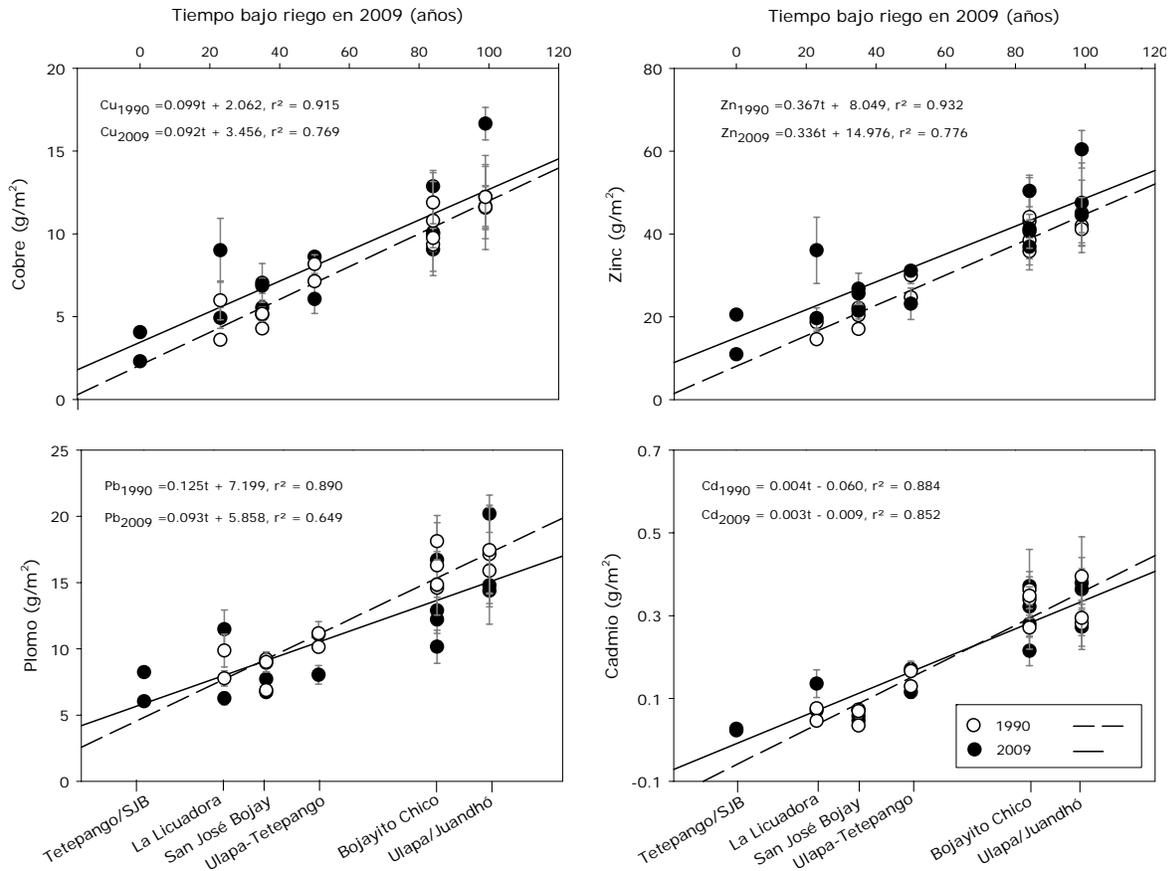


Figura 4-14. Comparación entre las medias por parcela para muestras colectadas en 1990 y en 2009.

4. 4. 3 Nitrógeno total y carbono orgánico

Al comparar los porcentajes de nitrógeno total y carbono orgánico en las muestras de 1990 y de 2009 para los mismos sitios podemos ver que para 2009 se tienen valores mayores para los sitios que tienen hasta 35 años bajo riego, pero que en las muestras tomadas en parcelas irrigadas durante 84 y 99 años esta diferencia se encuentra dentro de la variabilidad de los datos (Figura 4-15), lo cual indica que la tasa de cambio de las muestras de 2009 es menor al aumentar el tiempo bajo riego, en concordancia con lo observado en la Figura 4-7. En este análisis sólo se tienen las muestras con equivalentes en ambos años de muestreo, por lo que no se incluyeron las muestras de

temporal de 2009. Es por ello que no podemos ver el rápido incremento que hay en el contenido de estos elementos en los primeros años bajo riego, con lo que los valores de C orgánico no siguen un patrón definido, mientras que los de N total parecen mantenerse constantes en el tiempo (Figura 4-17).

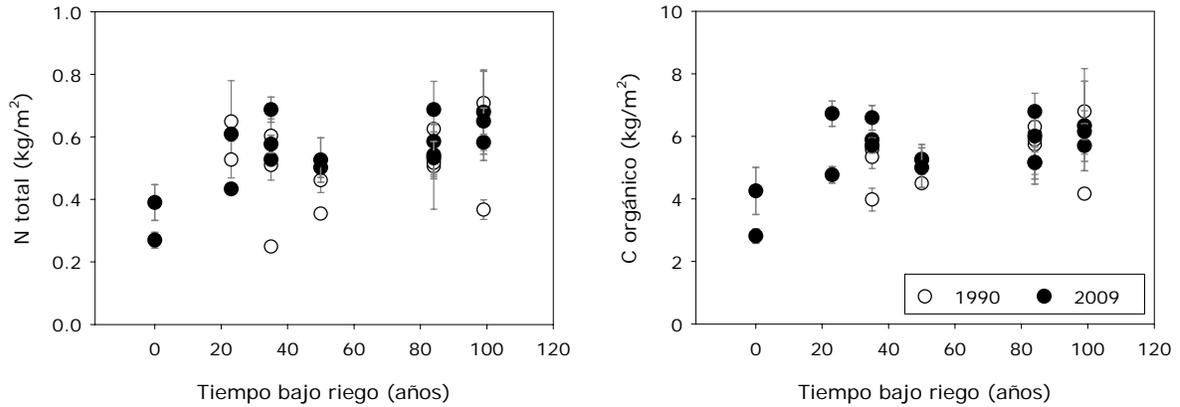


Figura 4-15. Comparación de los contenidos de N total y C orgánico en muestras colectadas en 2009 y en 1990.

4.5 Variación de la diferencia 2009-1990

Otra manera de analizar los cambios que ocurrieron en el intervalo de tiempo estudiado, es comparar los valores obtenidos en parcelas muestreadas tanto en 1990 como en 2009 a través de una resta (Figura 4-16). En esta aproximación encontramos que la diferencia en la concentración de cobre (ΔCu) disminuye en forma constante durante los primeros 35 años de riego para luego estabilizarse, aunque parte de las muestras siguen mostrando diferencias cada vez menores. El Zn muestra un patrón similar en los primeros 35 años, a excepción de un valor. El Pb, por su parte, presenta la tendencia a la disminución de la diferencia con el tiempo más consistente de los cuatro metales, la cuál es más acentuada en los últimos dos periodos de riego analizados (84 y 99 años en 2009). Finalmente, las diferencias en el contenido de cadmio (ΔCd) se mantienen relativamente constantes, aunque también con menores valores extremos cuando se tienen mayores periodos de tiempo bajo riego.

Estos patrones de cambio en la diferencia de los metales (Concentración 2009 – Concentración 1990) indican que durante los primeros 35 o 40 años de riego la tasa de acumulación es mayor que en los mayores periodos bajo de riego, aunque de forma menos marcada para el cadmio y el zinc. Otro aspecto notable para todos los metales es que para este indicador (Δ Metal) la dispersión de los datos también es mayor a medida que se incrementa el tiempo bajo riego (Figura 4-16).

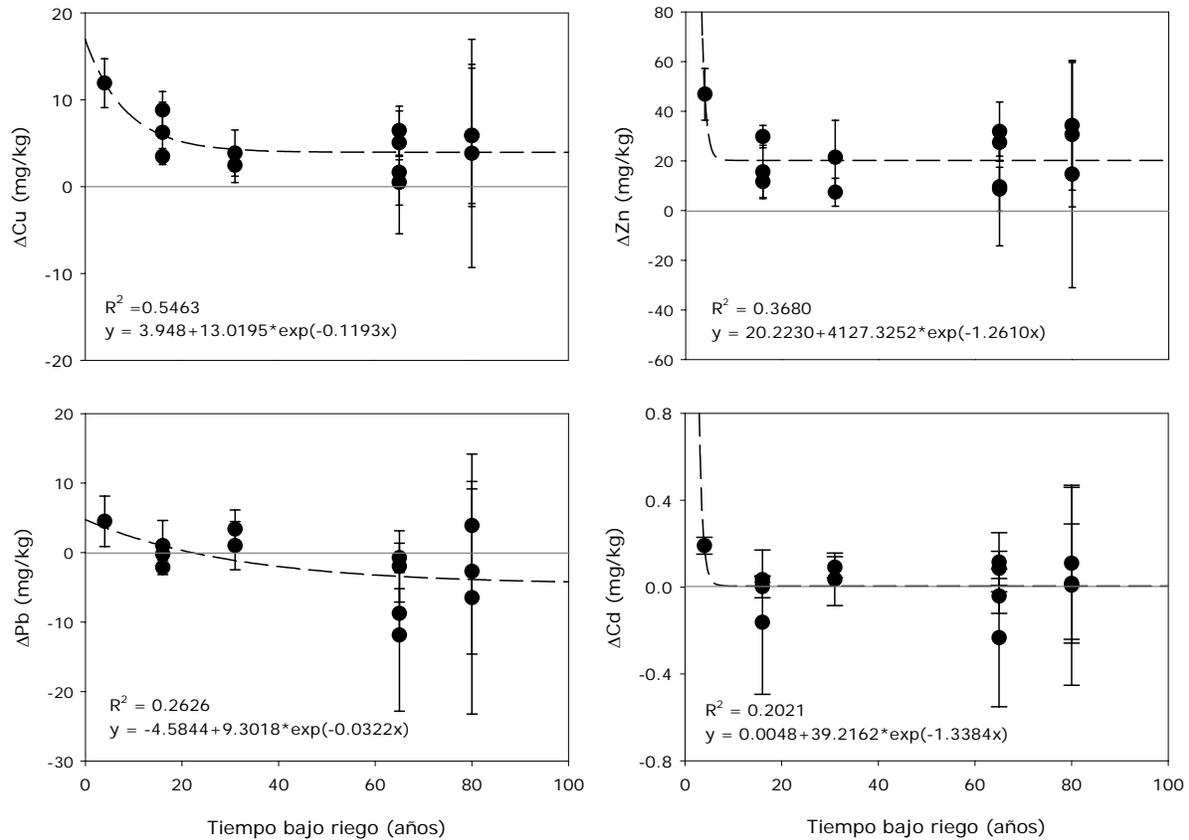


Figura 4-16. Variación en el promedio por parcela de la diferencia 2009-1990 (Δ) en el contenido de metales pesados respecto al tiempo bajo riego en 1990.

Cabe señalar que para los cuatro elementos traza encontramos diferencias negativas en varias de las muestras, lo cual ocurre cuando los valores encontrados en 2009 son menores que los de 1990 (Figura 4-17). Estos casos se presentan con mayor frecuencia para el Pb y el Cd, indicando que en una cantidad significativa de muestras ha habido una disminución en la concentración de estos dos metales. Sin embargo, puede verse que la mayoría de estos valores negativos se encuentran en los grupos de muestras con mayor varianza (las de mayor tiempo bajo riego), por lo

que las diferencias se encuentran dentro del error estándar y pueden interpretarse también como muestras en las que no es posible detectar con certeza un cambio de concentración.

La diferencia en el pH permanece relativamente igual respecto al tiempo bajo riego y va de 0.1 a 0.9 unidades (Figura 4-17), indicando que hay una leve tendencia a la acidificación (Figura 4-1), pero que la tasa a la que ocurre este fenómeno es más o menos constante. La dispersión de los datos es alta en la mayor parte del periodo de tiempo estudiado (Figura 4-17).

Las diferencias en los contenidos de nitrógeno total y carbono orgánico también muestran una alta dispersión de los datos (gráficas inferiores de la Figura 4-17). No obstante, puede verse una ligera tendencia a la baja, *i. e.*, al aumentar el tiempo bajo riego se tiene una menor acumulación de estos elementos en el suelo.

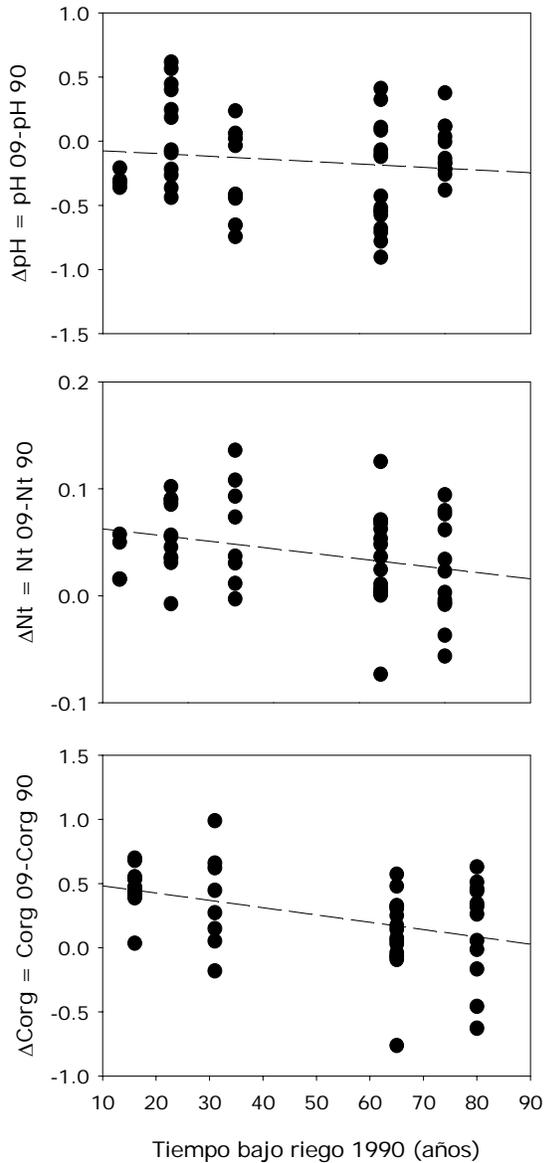


Figura 4-17. Variación de la diferencia 2009-1990 (Δ) en el pH, contenido de nitrógeno total (Nt) y carbono orgánico (Corg). Las líneas discontinuas representan una regresión lineal simple.

5. Discusión

5.1 Nitrógeno total y carbono orgánico

El contenido de materia orgánica total en las aguas negras que riegan el Valle del Mezquital varía entre 99.3 y 161.8 mg/L (Friedel *et al.*, 2000), que equivale a una entrada de 1950 a 2860 kg de carbono orgánico por hectárea por año. Los datos generados en este trabajo en suelos regados por diferentes periodos de tiempo muestran un aumento importante en el contenido de carbono orgánico del suelo durante los primeros 20 años de riego, de 3 kg/m² a 5-7 kg/m² (de 30000 kg/ha a 50000-70000 kg/ha), lo cual representa un incremento de entre 60 y 100%. Después el aumento es más lento, hasta que ya no hay cambios sensibles desde aproximadamente 40 años de riego hasta el fin del intervalo de monitoreo, manteniéndose entre 5 y 6.5 kg/m² (Figura 4-15).

Siebe (1994a), al comparar el contenido de carbono orgánico con el tiempo bajo riego en los mismos suelos del Valle del Mezquital muestreados 19 años antes, encontró también una tendencia al aumento del Corg de 3-6 kg/m² en suelos de temporal a 4-9 kg/m² después de 80 años bajo riego. Sin embargo, ella ajustó una línea recta con pendiente positiva a sus datos, que explica el 64% de la varianza en vertisoles y el 43% en leptosoles. Sus datos no muestran una aproximación a un nuevo estado de equilibrio, lo cual puede atribuirse a que en su estudio hay menos datos de parcelas entre 20 y 60 años bajo riego y a que se muestrearon parcelas de temporal con un contenido de Corg más variable (entre 3 y 6 kg/m²), mientras que las parcelas de temporal que yo seleccioné sólo contienen entre 3 y 4.5 kg/m².

La mayoría de los trabajos sobre la aplicación de residuos orgánicos (*e. g.* Lair *et al.*, 2007; Hargreaves *et al.*, 2008) y aguas negras (*e. g.*, Van Oort *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2008) al suelo reportan incrementos en el contenido de materia orgánica. En el Valle del Mezquital los resultados son disímiles. En una zona cercana a mi área de estudio Solís *et al.* (2005) compararon dos feozems calcáricos regados por 50 y por 100 años con aguas residuales y encontraron que el contenido de carbono orgánico total (TOC) promedio disminuye con el tiempo bajo riego, tanto en la profundidad de 0 a 20 como en la de 20 a 40 cm. Resultados similares se han obtenido en otras

áreas del Valle del Mezquital, como la serie de suelos Progreso (Reyes-Solís, 2004; Hernández Silva *et al.*, 1994). En cambio, los trabajos de Friedel *et al.* (2000), Sánchez-González (2006) y Siebe (1994a) reportan que las parcelas regadas tienen un mayor contenido de carbono orgánico que las de cultivo de temporal. Esta discrepancia puede atribuirse en gran parte a que en los casos en que se encontró una disminución en el TOC se compararon muy pocas muestras, por lo que variaciones espaciales pueden tener una influencia desproporcionada.

La relación C/N en las muestras que analicé está entre 8.99 y 11.30, valores usuales en suelos agrícolas (Brady y Weil, 2007). Al comparar los datos que obtuve con los de Siebe (1994a) para las mismas parcelas (Figura 5-1), puedo notar que en 1990 las relaciones C/N son más variables y alcanzan valores más altos. Las relaciones C/N actuales sugieren que la mayor parte de la materia orgánica del suelo (SOM) está en el almacén lento o en el pasivo (Tabla 5-1), a diferencia de lo encontrado en 1990, cuando al parecer había cierta contribución del almacén activo. La relativa estabilidad en el contenido de Corg y Nt en las muestras de 2009 indica que se ha alcanzado un equilibrio entre la entrada, la acumulación y la movilización de la materia orgánica en los distintos almacenes de la SOM, probablemente tras la mineralización de las formas más lábiles del almacén activo.

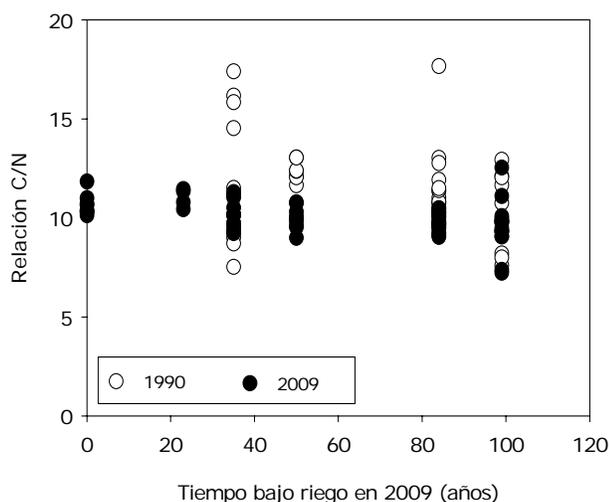


Figura 5-1. Comparación entre la relación C/N en muestras tomadas en 1990 y en 2009.

Tabla 5-1. Propiedades de los distintos almacenes de materia orgánica en el suelo (Brady y Weil, 2007)

	Activo	Lento	Pasivo
Permanencia en el suelo (años)	0-2	15-100	500-5000
Relación C/N	15-30	10-25	7-10
Porcentaje de la materia orgánica total del suelo	10-20%		60-90%

El tiempo necesario para el proceso de descomposición y mineralización de la materia orgánica puede variar desde días hasta años (Tabla 5-1), dependiendo de factores ambientales del suelo y de la calidad de los residuos orgánicos. Las condiciones ambientales que favorecen una

descomposición y mineralización rápidas son un pH cercano al neutral, humedad suficiente en el suelo, buena aireación y temperaturas cálidas (25 a 35 °C; Brady y Weil, 2007), condiciones que se presentan la mayor parte del año en las parcelas bajo riego con aguas residuales en el Valle del Mezquital.

5.2 Reacciones de acidez en el suelo

En las Figuras 4-1, 4-11 y 4-12 se aprecia que existe una ligera tendencia a que el pH del suelo disminuya al aumentar el tiempo bajo riego. Esto contrasta con el hecho de que el agua de riego es ligeramente alcalina (7.15 a 8.40; Siebe y Cifuentes, 1995) y con la mayoría de los trabajos publicados acerca del Valle del Mezquital (por ejemplo Siebe, 1994a; Friedel *et al.*, 2000; Ramírez-Fuentes *et al.*, 2002). De la revisión bibliográfica que hice sobre mi área de estudio, sólo en el trabajo de Solís *et al.* (2005) se reporta que al comparar dos feozems regados por 50 y por 100 años con aguas negras en Mixquihuala, hay una disminución en el pH de aproximadamente una unidad (de 8 a 7).

En otros lugares sí se ha detectado acidificación del suelo como un efecto del riego prolongado con aguas residuales. Por ejemplo, en las cercanías de la ciudad de Chihuahua Maldonado *et al.* (2008) encontraron una diferencia de 0.8 unidades de pH entre aridosoles regados y los que no lo son. En un estudio que abarcó un periodo de tiempo similar al de este trabajo, Déré *et al.* (2006) compararon luvisoles regados durante 103 años con aguas residuales crudas del área metropolitana de París y encontraron una disminución de 1.3 unidades en el pH del horizonte Ap en comparación con un suelo control. Por supuesto, los resultados de estos casos no son totalmente comparables con los míos debido a las diferencias en el tipo de suelo.

Por otra parte, en un experimento en un campo agrícola del Valle del Mezquital cuyos datos no han sido publicados, se midieron las propiedades del suelo antes, durante y después de la aplicación de un riego típico con aguas negras (Cayetano *et al.*, 2009). Para ello se analizaron muestras del agua de riego, del escurrimiento superficial en la salida de agua de la parcela, así como de la solución del suelo obtenida por medio de microlisímetros de succión instalados a diferentes profundidades en el suelo y de flujos preferenciales de macro-poros colectados en perfiles. Se encontró una disminución significativa del pH (hasta 1 unidad) en las muestras tomadas

de los flujos preferenciales a profundidades entre 50 y 70 cm y de la solución del suelo colectada en microlisímetros de succión instalados a profundidades entre 5 y 60 cm en el perfil cercano a la salida del agua de la parcela respecto a las del agua de riego, indicando que ocurre una reacción generadora de acidez cuando las aguas residuales pasan a través del suelo. La naturaleza de esta reacción puede deducirse del comportamiento de los compuestos de nitrógeno: el amonio desciende del orden de 4 meq/L en el agua de riego a inferior al límite de detección en los microlisímetros, mientras que el nitrato muestra el comportamiento inverso. Muy probablemente el amonio es nitrificado en el suelo de acuerdo a la reacción:



que además de nitrato produce acidez, con dos moles de protones por cada mol de amonio.

Otro proceso potencialmente productor de acidez se debe a que las plantas asimilan más componentes básicos que ácidos, por lo que los ecosistemas que incrementan su biomasa acidifican el suelo. En sistemas en estado de equilibrio la mineralización es igual a la asimilación, con lo que el estado ácido-base del suelo se mantiene constante. En cambio, en sistemas agrícolas la cosecha y la exportación de biomasa conducen a la acidificación del suelo por la eliminación de los álcalis incorporados por los cultivos (Aguirre-Gómez, 2001). Debido a la gran cantidad de nitrógeno que requieren las plantas, es su absorción la que generalmente determina el balance de adquisición cationes/aniones, dependiendo de si el nitrógeno es absorbido en forma catiónica (NH_4^+) o aniónica (NO_3^-). Para mantener la electro-neutralidad en el sistema la planta exuda a la solución del suelo iones H^+ o iones HCO_3^- , balanceando las cargas de los cationes o aniones asimilados. En sistemas suplementados con amonio (como el agrosistema del Valle del Mezquital) la reacción predominante es la liberación de protones (Marschner, 1990).

No obstante, la dispersión que encuentro en mis datos (Figura 4-12) sugiere que otros procesos que determinan la acidez del suelo también están involucrados, ya sea consumiendo protones (desnitrificación, toma de nitrato por las plantas) o regulando la acidez (reacciones con carbonatos, óxidos de hierro y aluminio, arcillas minerales y materia orgánica), de modo que el patrón resultante no es muy claro. Cuál de estos procesos predomina depende en parte de las condiciones de humedad del suelo, ya que el proceso de nitrificación/desnitrificación ocurre en condiciones de potencial redox específicas.

En mi trabajo también encontré que la acidificación es más marcada en vertisoles que en leptosoles o feozems (Figura 4-13). Esto puede deberse a dos factores o a una combinación de ambos. El primero es que, a diferencia de los vertisoles, los leptosoles y los feozems estudiados contienen carbonatos (1 a 3%; Siebe, 1994a) que actúan como amortiguadores de la acidez. El segundo factor es que los vertisoles reciben una lámina de riego mayor (del orden de 20 cm), lo cual los sometería a una mayor carga de amonio y, por lo tanto, a una mayor producción de protones por nitrificación. Un resultado de acidificación diferenciada por tipo de suelo también fue observado por Chen *et al.* (2008), quienes tras 10 años de riego con aguas residuales registran una leve disminución del pH en un suelo arenoso, mientras que los demás suelos estudiados, de texturas más francas, mantuvieron un pH neutro. Esto indica que, además del tiempo bajo riego, las propiedades del suelo (especialmente su contenido de sustancias amortiguadoras del pH) también determinan su resiliencia a la acidificación en este agro-ecosistema.

5.3 Concentración de metales pesados

Como consecuencia del riego prolongado con aguas residuales (*ca.* 100 años) los primeros 30 cm de los suelos del Valle del Mezquital han acumulado metales pesados, que han aumentado su concentración aproximadamente 4 veces para Cu, 3 veces para Zn, 2 veces para Pb y 11 veces para Cd (Tabla 5-2). Estos datos indican que el cadmio es el metal sobre cuya concentración el riego con aguas residuales tiene el efecto más marcado, mientras que para el plomo se presenta el menor efecto. La magnitud del incremento en la concentración de metales es similar a la encontrada en las primeras observaciones de este fenómeno revisadas por Bouwer y Chaney (1974), donde el contenido de Zn y de Cu aumentó 3.5 veces en suelos regados con aguas negras por 70 años, y a los Siebe y Cifuentes (1995), quienes reportan incrementos de 3 a 4 veces para Cu, Zn y Pb y de 7 a 9 veces para Cd tras 80 años de riego con aguas residuales crudas en el Valle del Mezquital.

Las concentraciones actuales de Pb, Cd, Zn y Cu en suelos del Valle del Mezquital no alcanzan valores por encima de lo permitido por la norma mexicana (Semarnat, 2007), pero ya rebasan en parcelas regadas durante 80 o 99 años los límites inferiores de la norma europea para Zn, Cd y Pb (Figura 5-2). Dado que los datos se ajustan bien a una regresión lineal simple (Figura 4-2), ésta puede usarse para estimar en cuánto tiempo se alcanzarán los niveles considerados riesgosos para la salud humana o los ecosistemas, despejando la variable *t* (tiempo) para las

concentraciones críticas en las cuatro ecuaciones encontradas (Tabla 5-3).

Tabla 5-2. Comparación del contenido de metales pesados en parcelas de temporal y en parcelas regadas con aguas residuales crudas durante 99 años.

	Temporal (mg/kg)		99 años de riego (mg/kg)		Media	MT/MR*
	Rango	Media	Rango	Media		
Cobre	10.35- 14.10	12.24	29.45- 61.40	45.67		3.73
Zinc	49.05- 71.10	60.15	114.00- 240.90	175.11		2.91
Plomo	14.10- 29.50	28.13	38.00- 86.50	57.01		2.03
Cadmio	0.08- 0.12	0.10	0.94- 1.84	1.26		10.76

*MT = media de las parcelas de temporal; MR = media de las parcelas regadas por 99 años.

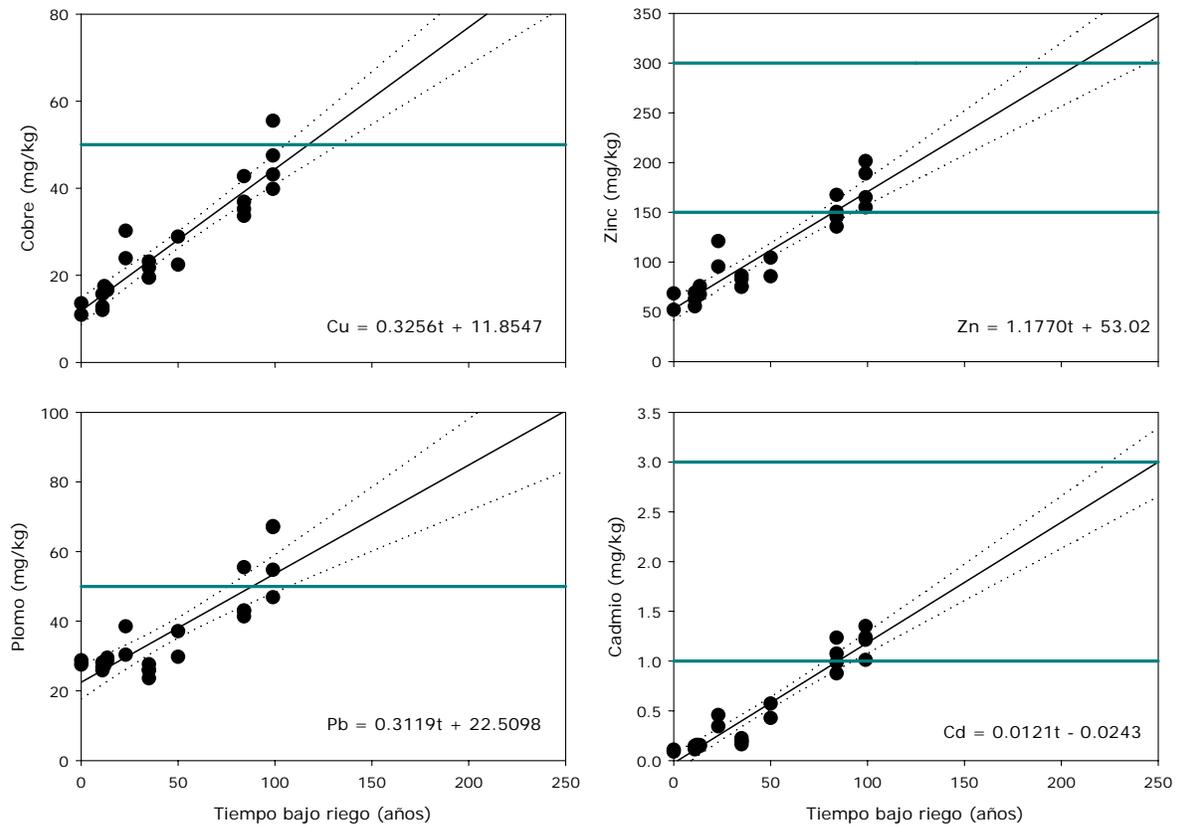


Figura 5-2. Extrapolación con 95% de confianza de la regresiones lineales que relacionan la concentración de metales pesados con el tiempo bajo riego hasta 250 años. Las líneas horizontales representan los límites inferior y superior de los valores permitidos en suelos agrícolas de acuerdo a la norma europea (McGrath *et al.*, 1994). Los límites para Pb (400 mg/kg) y Cd (37 mg/kg) de la norma mexicana están fuera de la escala de las gráficas.

De este modo, puedo estimar con un 95% de confianza que la concentración de metales en suelos alcanzará valores críticos en parcelas que han sido regadas con aguas negras entre 105.6 y

133.8 años para Cu, entre 74.6 y 92.8 años para Zn, entre 75.5 y 107.3 para Pb y entre 78.0 y 99.6 años para Cd (Tabla 5-3). Esto significa que en todas las parcelas del Valle del Mezquital que han sido regadas desde principios del siglo XX ya se habrían alcanzado los límites permisibles inferiores de acuerdo a las normas de la Unión Europea (McGrath *et al.*, 1994) para Zn, Pb y Cd. De estos elementos, el que alcanza primero el valor crítico inferior es el zinc, seguido del cadmio, ambos en el orden de 80 años bajo riego (Tabla 5-3).

Tabla 5-3. Estimación del tiempo en que se alcanzarán valores críticos en la concentración de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital (ver Figura 5.1).

	Valor mínimo	95% de confianza	Valor máximo	95% de confianza
	----- años -----			
Cobre	116.8	105.6 - 133.8	392.4	Fuera de rango
Zinc	82.4	74.6 - 92.8	209.8	185.3 - 244.2
Plomo	88.1	75.5 - 107.3	889.7	Fuera de rango
Cadmio	84.7	78.0 - 99.6	249.9	Fuera de rango

Cabe recordar que de acuerdo a la Figuras 4-3 y 4-4, las regresiones lineales de los cuatro metales tienen tasas de acumulación distintas para cada tipo de suelo, con las más altas en vertisoles. En este tipo de suelos, el valor crítico inferior se alcanzaría aproximadamente a los 67.7 años para Pb, a los 76.8 años para Cd, a los 70.4 años para Zn y a los 99.1 años para Cu. En contraste, para los leptosoles, que tienen las menores tasas de acumulación, el umbral mínimo se alcanzaría en aproximadamente 136.5 años para Pb, 91.8 años para Cd, 95.1 años para Zn y 139.7 años para Cu.

Las concentraciones de metales en las aguas residuales varían ampliamente dependiendo de varios factores como su origen (industrial, doméstica) y los procesos de pre-tratamiento (Feigin *et al.*, 1991). Aunado a ello, las aguas de riego del Valle del Mezquital se mezclan con cantidades variables de agua de lluvia dependiendo de la estación del año y, como se carece de infraestructura para tomar muestras de modo continuo, no se conoce el aporte real de contaminantes en el agua de riego. Una buena aproximación es la de Siebe (1994a), que tomó muestras de los principales canales que abastecen al Valle del Mezquital durante 8 meses en 1990, y encontró concentraciones entre 0.08 y 0.19 mg/L (media de 0.15 mg/L) para Cu, entre 0.20 y 0.51 para Zn (media de 0.40), de 0.04 a 0.15 mg/L (media de 0.11 mg/L) y de 0.001 a 0.009 mg/L para Cd (media de 0.005 mg/L). Considerando estos valores, en la Figura 5-3 se muestran las líneas de regresión que se obtendrían si la totalidad de los metales adicionados con el agua de riego permanecieran en el

suelo, considerando aplicaciones de láminas de riego requeridas para un cultivo continuo de alfalfa usuales para el Distrito de Riego 03. Puede verse que las muestras de suelo analizadas se encuentran dentro del intervalo de estas líneas teóricas, entre la línea del aporte mínimo y la del aporte promedio para el Zn y el Pb y un poco por debajo de la línea del aporte mínimo para el cobre y el cadmio. Esto se debe en gran parte a que la alfalfa es el cultivo que demanda mayor cantidad de agua y la mayoría de las parcelas hacen rotaciones con otros cultivos, por lo que estas estimaciones representan el escenario extremo de aportación de metales por el riego con aguas residuales.

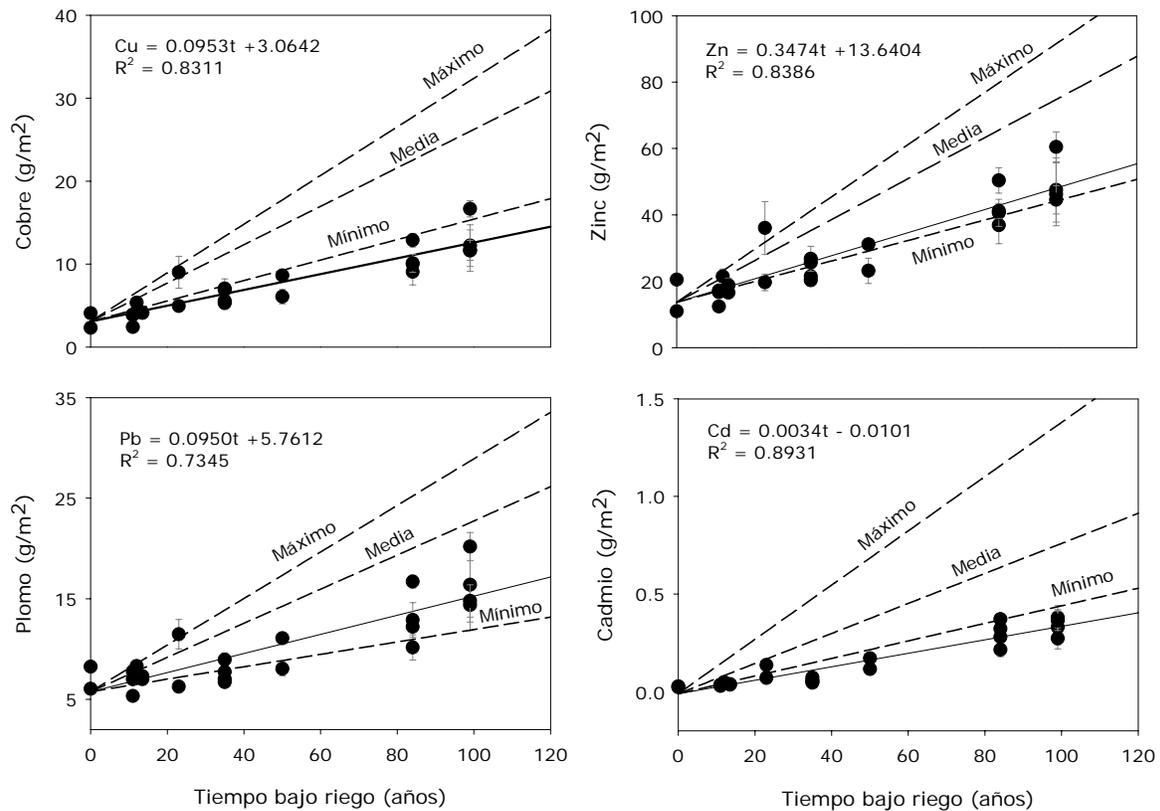


Figura 5-3. Comparación entre la regresión lineal obtenida con las medias por parcela (línea continua) y las que se obtendrían al aplicar al suelo las concentraciones mínima, media y máxima reportadas por Siebe (1994a) en el agua de riego del Valle del Mezquital (líneas discontinuas).

Por otra parte, las aguas residuales que recibe el DDR 03 son una mezcla de efluentes industriales, domésticos y de escurrimiento urbano, por lo que se esperaría que su contenido de elementos traza reflejara los cambios en el tipo de contaminantes de cualquiera de estas tres categorías. Durante la primera mitad del siglo XX el agua residual de la Ciudad de México era

fundamentalmente de origen doméstico, pero desde la década de 1950 se le agregaron efluentes industriales, cada vez más numerosos (Flores *et al.*, 1996). Por ello, las concentraciones de metales pesados medidas por Siebe (1994a, b) seguramente son mayores que las que existían durante las primeras décadas de riego en el Valle del Mezquital y las concentraciones de metales en el suelo se encuentran más cercanas a la línea de los valores mínimos de la Figura 5-3. Otra razón es que los cultivos absorben metales del suelo, sobre todo en los sitios que llevan mucho tiempo regándose. Esto se debe a que con el tiempo bajo riego aumenta la fracción de metales biodisponibles, entre otras razones, porque aumenta el contenido de materia orgánica soluble (Siebe, 1994a).

En México, el contenido de plomo en la gasolina Nova disminuyó 92% entre 1986 y 1992 (de 0.98 g/L a 0.07 g/L). A partir de 1991 se introdujo el convertidor catalítico en los automóviles y la agencia paraestatal Pemex introdujo la gasolina sin plomo Magna Sin. Por ello, desde hace aproximadamente 20 años ha habido una disminución notable del aporte de Pb al ambiente por esta vía. Sin embargo, este cambio no parece tener influencia en el comportamiento del metal en suelos del Valle del Mezquital, pues es claro que los datos obtenidos se ajustan bien a una línea recta con pendiente positiva, la cual representa una tasa de adición constante de Pb al suelo (Figura 5-4). En cambio, una disminución en el aporte de plomo cercana al 90% daría como resultado una curva con un cambio de pendiente marcado y valores de Pb cercanos a los valores de fondo en parcelas que han sido regadas entre 0 y 20 años con aguas residuales (línea roja en la Figura 5-4).

Las parcelas estudiadas fueron elegidas en sitios alejados de las carreteras expresamente para evitar contaminación de MPs por deposición atmosférica. En relación a la entrada de gasolinas al agua residual a partir de fuentes industriales y de escurrimiento urbano, el hecho de que el cambio en el contenido de Pb de este combustible no se vea reflejado en

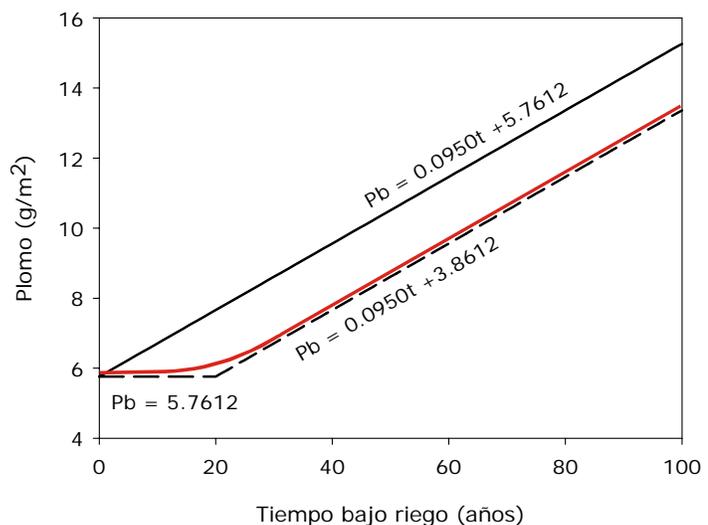


Figura 5-4. Regresión lineal obtenida con las medias por parcela (línea negra continua) de este estudio y curva que se obtendría si la adición de plomo en los últimos 20 años fuera casi nula (línea roja).

la concentración del metal en los suelos podría deberse a que la disminución en el contenido de Pb es compensado por el aumento en el número de automóviles, o por una mayor contribución de otras fuentes de plomo durante los últimos 20 años.

5. 4 Variación en la concentración de metales 2009-1990

Al comparar los datos de las muestras colectadas en 2009 con los de muestras de 1990, para el cobre y el zinc puede verse una clara acumulación de estos metales (Figuras 4-14 y 4-15), lo cual es de esperarse debido a que los suelos estudiados tienen altas capacidades de retención de cationes (Siebe, 1994a). Por ello, al hacer la resta entre los valores de 2009 y los de 1990, se obtienen valores positivos en todas las parcelas (Figura 4-17). Sin embargo, esta diferencia aumenta rápidamente en los primeros años de riego y luego tiende a estabilizarse en valores cercanos a 5 mg/kg para Cu y a 20 mg/kg para Zn, lo cual sugiere que estos dos metales no continuarán acumulándose indefinidamente en el suelo, sino que eventualmente se alcanzará un estado de equilibrio en el sistema.

En un estudio detallado sobre la acumulación de fósforo en suelos de Israel utilizados para el tratamiento de aguas residuales, Lin *et al.* (2006) encontraron que tras 25 años este elemento se incrementó entre 20 y 220 mg/kg. El P retenido en el suelo aumentó de 0.06 a 0.31 kg/m² al aumentar la carga acumulada de P con el tiempo bajo riego, mientras que el porcentaje de P retenido disminuyó gradualmente del 19% al 5% de la carga de P acumulada. También encontraron que la tasa de acumulación de P en el horizonte superficial del suelo es inversamente proporcional al tiempo bajo riego, disminuyendo de 28 mg/kg anuales en los primeros 3 años a menos de 2.3 mg/kg anuales entre 20 y 25 años. Los autores concluyen que el P se aproxima a un estado estable tras 10 a 15 años de riego.

Una explicación análoga fue propuesta por estos investigadores para el comportamiento de Cu, Zn, Ni y Cr (Lin *et al.*, 2008), cuando a partir de un balance de masa para los cuatro metales encontraron que la eficiencia del suelo para removerlos del agua residual a largo plazo es limitada. Al parecer esto se debe a que el sistema suelo-agua residual se aproxima a un estado de cuasi-equilibrio, en el que la concentración de los metales en el agua de riego se mantiene prácticamente

constante a medida que fluye a través del perfil del suelo. Del mismo modo, la concentración de los metales en la fase sólida del suelo alcanza un estado constante y no cambia significativamente con una mayor carga de aguas residuales. Como resultado, si bien el contenido del elemento retenido en el suelo aumenta al aumentar la carga de este elemento, el porcentaje retenido disminuye (Lin *et al.*, 2006).

En el Valle del Mezquital los suelos tienen propiedades distintas a los estudiados por Lin *et al.* (2006, 2008), que son arenosos, por lo que probablemente el estado estable se alcanzaría en un periodo de tiempo más largo que el que ellos encontraron. Esto dependerá de las propiedades de cada uno de los metales, de su interacción con los componentes del suelo y del agua residual y de las prácticas de manejo en cada parcela. No obstante, de la variación de la diferencia 2009-2010 en la concentración el Cu y el Zn respecto al tiempo bajo riego (Figura 4-16), puede estimarse a *grosso modo* que un estado estable para estos dos metales se alcanzaría cuando una parcela ha sido regada con aguas residuales aproximadamente por 60 años.

Que se alcance un equilibrio entre las entradas de metales al suelo a través del agua residual y las salidas (absorción por los cultivos + lixiviación) implica que el modelo de tasa de adición constante que representan las regresiones lineales puede cambiar, al aumentar el tiempo bajo riego, hacia un escenario en el que los datos se ajusten mejor a un modelo exponencial que alcanza un máximo, como el que ya observamos para el Corg y el Nt (Figura 4-6). En estas circunstancias, los valores críticos de concentración de metales en el suelo se alcanzarían después de lo esperado con las regresiones lineales, pero un mayor porcentaje de los metales adicionados con las aguas residuales se movilizaría hacia otros compartimientos del agro-ecosistema (agua, plantas).

Por su parte, el contenido de cadmio aumenta sensiblemente en las parcelas que han sido regadas ente 0 y 50 años, pero después la variación se encuentra dentro del error estándar (Figura 4-15). Esto significa que la variación en la concentración de Cd durante los últimos 50 años no puede distinguirse con los métodos usados en este trabajo, puesto que los errores estándar de las medias son del mismo orden de magnitud que la diferencia 2009-1990. Del análisis REML (Tabla 4-4) obtuve que la principal fuente de varianza en el contenido de metales es entre parcelas (*i. e.* tiempo bajo riego), por lo que probablemente la incapacidad para distinguir las diferencias en el contenido de Cd en los últimos 50 años se debe a que la variabilidad espacial aumenta en las parcelas regadas por más tiempo (Figura 4-7). El hecho de que la diferencia 2009-1990 sea tan pequeña indica que probablemente este metal ya se encuentra en un estado de cuasi-equilibrio, el

cual se alcanza en menos de 20 años de riego (Figura 4-16).

Para el plomo, la diferencia en la concentración 2009-1990 también es difícil de distinguir dentro del error estándar en parcelas que llevan más de 60 años bajo riego (Figura 4-14). A pesar de ello, ya en las parcelas con 40 años de riego puede verse que el contenido de Pb en las muestras colectadas en 2009 es menor que en las de 1990. La disminución de concentración de este metal en los últimos 20 años, sugiere que ha sido más móvil en el suelo que los otros tres metales estudiados, lo cual parecería estar en desacuerdo con resultados obtenidos por Siebe (1994a) en isotermas de adsorción realizadas al pH de cada suelo, en las que el Pb es el metal más fuertemente adsorbido a la matriz. Esta aparente contradicción puede explicarse porque el riego con aguas negras también modifica la distribución de las especies de MPs. En extracciones secuenciales en suelos de los mismos sitios que yo estudié, se encuentra que el Pb es el metal que está ligado a la materia orgánica particulada del suelo (MO) en porcentajes más altos (72-76%) en suelos regados por 80 años, aumentando con ello también la proporción de los complejos de MO-Pb (Siebe, 1994a).

Tabla 5-4. Porcentaje de especies de Pb extraíble con agua (calculados a partir de Sánchez-González, 2006)

	Leptosoles		Vertisoles	
	Temporal	Riego	Temporal	Riego
Pb ²⁺	3.24	2.14	3.87	2.26
Pb-MO	62.12	90.40	80.77	85.13
PbOH ⁺	2.90	0.54	1.93	2.62
(PbCO ₃) _{aq}	28.38	4.99	10.96	9.09
PbHCO ₃ ⁺	3.35	1.94	2.47	0.89

Sánchez-González (2006) estudió la fracción extraíble con agua de suelos del Valle del Mezquital y encontró un aumento en el porcentaje de complejos metal-MO para Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en parcelas regadas con aguas negras durante 90 años, en comparación con parcelas de temporal. Este fenómeno es especialmente importante en el caso del plomo, para el cual los complejos Pb-MO constituyen entre el 90% (leptosoles) y el 85% (vertisoles) del Pb en los suelos regados durante 90 años (Sánchez-González, 2006; Tabla 5-4), por encima incluso de los valores obtenidos para el cobre (81% en LP y 71% en VR). También encontró que el riego con aguas negras aumenta el contenido de grupos carboxílicos de la MO extraíble con agua, lo que aumenta la capacidad de la materia orgánica para formar complejos con MPs y podría llevar a un aumento en su movilidad a través del perfil del suelo.

Al aumentar el tiempo bajo riego aumenta la fracción soluble de los cuatro metales (Siebe, 1994a; Herre *et al.*, 2004), así como la concentración total tanto de los complejos metal-MO como de iones libres en solución (Sánchez-González, 2006). Esto tiene dos implicaciones importantes:

- 1) El aumento en la concentración de iones libres en solución puede incrementar el contenido de metales en plantas cultivadas en estos suelos, en concordancia con lo encontrado por Siebe (1994a) para maíz y alfalfa, quien reporta que la concentración en estos cultivos aumenta al aumentar el tiempo bajo riego.
- 2) El aumento en la concentración de complejos metal-materia orgánica puede aumentar el riesgo de lixiviación de metales pesados hacia horizontes del suelo más profundos.

Para el caso del plomo, diversos autores han reportado que su movilidad a lo largo del perfil del suelo aumenta con la presencia de materia orgánica disuelta y la consecuente formación de complejos Pb-MO (*v. gr.* Camobreco *et al.*, 1996; Jordan *et al.*, 1997; Tarchouna Gharbi *et al.*, 2010). Aunado a ello, se ha encontrado que el riego con aguas residuales modifica las proporciones de las sustancias húmicas en el suelo, disminuyendo las fracciones de ácidos húmicos y de MO no humificada y aumentando la fracción de ácidos fúlvicos, lo cuales son más móviles en el perfil del suelo. El Pb se asocia preferentemente a los ácidos fúlvicos, lo que se refleja en que la fracción móvil del Pb aumentó significativamente en un suelo regado por 25 años respecto al control (Tarchouna Gharbi *et al.*, 2010). Dado que para el Valle del Mezquital la concentración de la especie Pb-MO en suelos regados con aguas residuales por 90 años es aproximadamente 8 veces mayor que en suelos de temporal (Sánchez-González, 2006), es razonable esperar que el plomo se desplace a profundidad en el perfil del suelo, aumentando la probabilidad de lixiviación hacia el agua subterránea.

Por otra parte, los pH's ligeramente ácidos a ligeramente alcalinos encontrados en los suelos que estudié no favorecen la movilización de especies catiónicas de plomo, que se encontrarían como fases precipitadas de acuerdo a las predicciones de los modelos termodinámicos. Sin embargo, se ha encontrado que mientras en modelados que no consideran MO los cálculos indican que el Pb está principalmente asociado con carbonatos (75-93%), la adición de sustancias húmicas al modelo resulta en una complejación de 94%-99% del Pb^{2+} (Charriau *et al.*, 2011). Estos resultados concuerdan con la extracción secuencial realizada por Siebe (1994a), en la que las fases carbonatadas no son una proporción importante del total para los cuatro metales estudiados. Las

fases catiónicas de plomo tampoco son importantes en la fracción soluble, donde el Pb^{2+} , el PbOH^+ y el PbHCO_3^+ constituyen una proporción muy baja del Pb total. Parece ser que estas tres fracciones pierden plomo a favor de la fracción ligada a la MO soluble en agua al aumentar el tiempo bajo riego (Tabla 5-4).

Lopera (2005) encontró que tras incubar durante 105 días a 20 °C muestras de suelo del Valle del Mezquital y medir las concentraciones de Cu, Zn, Cd y Pb que se obtienen usando distintos extractantes, el cambio más importante es en la fracción extraíble con NH_4NO_3 (fracción intercambiable), la cual aumenta notablemente. Además el plomo es el metal que muestra el efecto más marcado, pues aumenta su concentración aproximadamente 8 veces respecto a muestras sin incubar, mientras que el resto de los metales lo hacen entre 2 y 3 veces. Esto sugiere que al formarse los complejos metal-MO, o al poco tiempo de haberse formado, los metales se asocian a fracciones lábiles de la MO.

Todos estos estudios indican que el plomo se encuentra fuertemente ligado a la materia orgánica, por lo que su destino final depende del destino de ésta, tanto en su fracción soluble como en formas más recalcitrantes. Para el caso del Pb, al parecer se ha llegado a un estado en el que las salidas comienzan a ser mayores que las entradas, debido a una combinación de los fenómenos mencionados. Esto se refleja en el balance negativo en el contenido de plomo expresado en los valores de la diferencia 2009-1990 (Figura 4-16).

5.5 Tipo e intensidad del muestreo

El propósito principal del monitoreo de suelo es cuantificar los cambios en el espacio o en el tiempo de sus propiedades y hacer inferencias acerca de éstos. La variación espacial en el suelo se ha reconocido desde hace muchos años (Burrough, 1993). Una distinción útil es entre las variaciones al azar y las variaciones sistemáticas. Las primeras implican ya sea diferencias en las propiedades del suelo que no pueden explicarse en términos de factores formadores del suelo conocidos, y reconocibles a una densidad de muestreo razonable, o a errores de medición a la escala del estudio. Las variaciones sistemáticas son cambios graduales o marcados en las propiedades del suelo en función de las geofomas, de los factores de formación o el manejo del

suelo (Jenny, 1941).

Respecto a la variación temporal, las propiedades del suelo generalmente no cambian en periodos cortos de tiempo, sino más bien en décadas o incluso en siglos, por lo que registrar estos cambios sigue siendo una tarea desafiante. Las cronosecuencias son series de suelos genéticamente relacionadas que evolucionaron bajo condiciones similares de vegetación, topografía y clima (Harden, 1982). Estas series traducen las diferencias espaciales entre suelos a diferencias temporales, por lo que son excelentes indicadores de la tasa y la dirección de los cambios pedogenéticos (Hugget, 1998). La debilidad de este tipo de estudios es que sólo pueden detectarse los cambios mayores a la variabilidad espacial de las propiedades bajo estudio dentro de las unidades de muestreo (las parcelas, en este caso).

Un análisis detallado de la distribución espacial de las propiedades del suelo en una parcela regada durante 99 años con aguas residuales, mostró que los contenidos de MP_s son mayores en la entrada del agua a la parcela y disminuyen hacia la salida (Figura 5-5; Cayetano Salazar, 2010), por lo que muestran una variación espacial sistemática. En las parcelas regadas por más tiempo, como ésta, es en las que el error estándar de la media es mayor y llega a superar los cambios temporales objetivo de mi trabajo, por lo que podemos usarla para reflexionar sobre el diseño de muestreo más apropiado.

Para conocer los cambios temporales de alguna variable del suelo, debe re-muestrearse la zona de interés para comparar con los datos base a fin de estimar el cambio ocurrido en cierto periodo de tiempo. Esto puede hacerse usando diversos

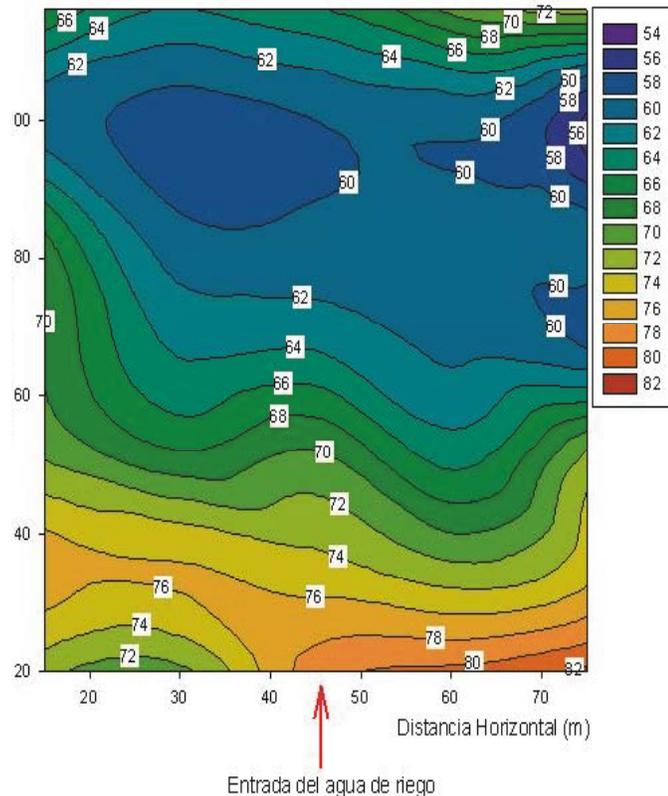


Figura 5-5. Distribución espacial del plomo en una parcela agrícola del Valle del Mezquital (Juandhó) en 1990 y en 2009 (Cayetano-Salazar, 2010).

diseños de muestreo, pero se ha encontrado que el muestreo apareado es el más eficiente para estimar cambios. En este esquema, cada una de las observaciones consideradas para establecer los valores base está asociada con una observación de re-muestreo exactamente en el mismo sitio. Sus ventajas sobre los muestreos aleatorios independientes pueden ser muy grandes en términos del tamaño de muestra necesario para detectar un cambio con una confianza determinada. Por ejemplo, en un modelo para simular que se quiere monitorear el cambio de Corg en un bosque tropical en 10 años y ser capaz de detectar un cambio de 5 t/ha con un 96% de confianza, se obtuvo que los requerimientos se alcanzan con un muestreo apareado en 20 sitios o con un muestreo aleatorio independiente en 150 sitios. Aunque los sitios de muestreo permanentes requerirán mantenimiento para asegurar un re-muestreo preciso, lo cual a largo plazo puede disminuir sus ventajas, su eficiencia estadística lo hace más efectivo en costos que el muestreo aleatorio independiente, incluso antes de calcular los costos analíticos de los dos esquemas (Lark, 2009).

Un buen muestreo debe asegurar que los errores estándar son lo suficientemente pequeños para determinar los efectos de interés, pero no tan pequeños que se desperdicie esfuerzo. Un sitio de muestreo es la pequeña área de la que obtenemos un solo valor de la propiedad del suelo que nos interesa. Puede ser un solo núcleo de suelo, pero usualmente es un área más grande (en este caso un cuadrante de una parcela) que muestreamos colectando varios núcleos que son mezclados y después sub-muestreados para obtener material para los análisis. Para re-muestrear regresamos al sitio y repetimos este procedimiento. Entonces hay varias fuentes de error en la estimación del cambio en un sitio de muestreo, la cual es la diferencia entre los valores base (los de 1990) y los de re-muestreo (los de 2009).

El primero es el error de localización, debido a que si no regresamos exactamente al sitio de muestreo original la variación espacial entre los dos sitios realmente muestreados contribuirá a la incertidumbre de la estimación. Después tenemos el error de muestreo, cuya magnitud depende del procedimiento de muestreo y disminuye a medida que aumentamos el número de núcleos que son mezclados y de los cuales tomamos las sub-muestras para los análisis. Otra fuente de error proviene del hecho de que, aunque el material que muestreamos es mezclado exhaustivamente, el sub-muestreo para los análisis también introduce incertidumbre. Finalmente, distintos análisis del mismo material homogéneo no darán exactamente los mismos resultados, lo cual se conoce como varianza analítica. La varianza analítica se estima con análisis repetidos de un material uniforme, pero como el suelo nunca es totalmente uniforme las varianzas de sub-muestreo y la analítica se

confunden (Rawlings *et al.*, 2009).

De entre todas estas fuentes de error, la varianza del error de muestreo es sustancialmente más importante que la del error analítico o la del de sub-muestreo (Ramsey, 1998). Por ello, si se quiere reducir la incertidumbre general de las observaciones para poder detectar los cambios temporales en las parcelas regadas por más tiempo, la forma más efectiva de hacerlo no es mejorando los análisis o los protocolos de sub-muestreo, sino haciendo todo lo posible para reducir la varianza del muestreo. Esto podría hacerse incrementando el número de núcleos que se mezclan para cada sitio (Rawlings *et al.*, 2009), o bien diseñando el muestreo tomando en cuenta la variación sistemática dentro de la parcela. Con ello en mente, tal vez un muestreo más apropiado sería no dividir la parcela en cuadrantes, sino en secciones rectangulares perpendiculares al flujo del agua de riego (Figura 5-6), de modo que la varianza dentro de cada muestra compuesta sea menor.

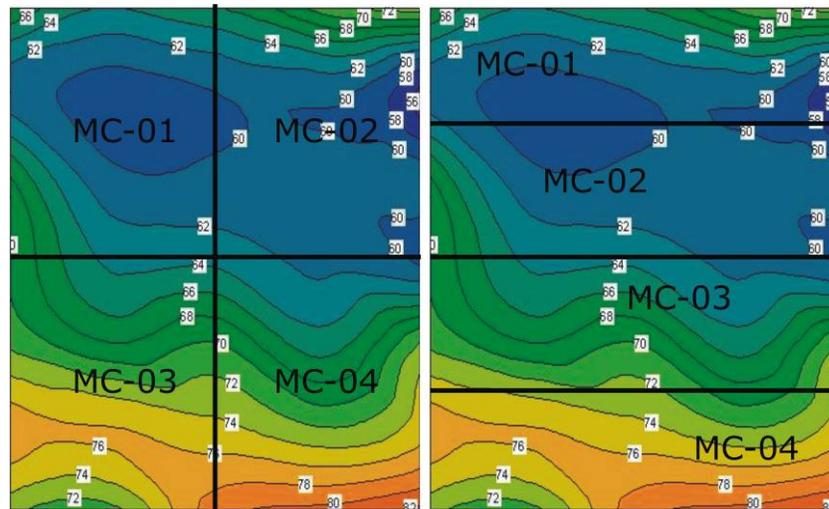


Figura 5-6. Esquema de muestreo en cuadrantes empleado para este trabajo (izquierda) y esquema de muestreo perpendicular a la variación espacial dentro de la parcela (derecha), sobre la distribución espacial del plomo en una parcela agrícola del Valle del Mezquital (Cayetano Salazar, 2010). MC=Muestra compuesta (ver Figura 3-4).

Estos dos diseños de muestreo fueron comparados usando los datos de Cayetano Salazar (2010), que provienen de núcleos individuales distribuidos en una retícula, para simular con el programa Gen-Stat la media y el error estándar que se obtendrían de cuatro muestras compuestas con el esquema de cuadrantes y con el de franjas rectangulares (Figura 5-6). Los resultados señalan que con el esquema de muestreo en cuadrantes hubieran sido necesarios al menos 20 núcleos (en

vez de los 12-16 que tomé) por cada muestra compuesta para estimar la media con un 5% de error estándar. En cambio, con el esquema de muestreo en rectángulos serían necesarios sólo 4 núcleos por muestra compuesta para obtener la media con el mismo error estándar, lo cual representaría un ahorro considerable en el esfuerzo de muestreo y en los costos analíticos del estudio.

Ya he explicado que las variaciones temporales se detectan con más eficiencia usando un muestreo apareado, por lo que re-muestrear los mismos sitios de 1990 fue una buena estrategia. La intensidad de re-muestreo que se necesita para estimar el cambio con la potencia estadística adecuada depende de la varianza del cambio, la cual no se conoce hasta que comienza el re-muestreo (Lark, 2009), por lo que no fue posible considerarla de antemano para el diseño de mi muestreo. Sin embargo, para otros estudios se requerirá información para hacer predicciones de los errores estándar, la cual puede venir de un estudio de reconocimiento para estimar la varianza de las propiedades objetivo, o de información comparable de estudios previos en el mismo sitio o en otros similares. En ese sentido, mi trabajo es el primero que analiza estadísticamente la variación temporal con muestras colectadas en los mismos sitios, por lo que puede ser la base para diseñar estrategias de muestreo más eficientes para monitorear los cambios en el contenido de metales pesados en suelos del Valle de Mezquital.

6. Conclusiones y recomendaciones

El objetivo de este estudio fue comparar el pH, la CE y el contenido de Cu, Zn, Pb, Cd, Ni y Corg en parcelas agrícolas del Valle del Mezquital que forman una cronosecuencia, ya que han sido regadas con aguas residuales crudas de la Ciudad de México por diferentes intervalos de tiempo (0 a 99 años). Estas son las principales conclusiones a las que llegué con este análisis:

- Los suelos funcionan como un sumidero de metales pesados, puesto que los acumulan con el tiempo.
- Las concentraciones totales actuales de Cd y Pb no rebasan las concentraciones de referencia totales para remediación de suelos establecidos por la norma mexicana.
- Hay una fuerte correlación positiva entre el tiempo que una parcela lleva bajo riego y la concentración de Cu, Zn, Pb y Cd que se ajusta bien a una regresión lineal simple.
- A través de esta regresión puede estimarse con un 95% de confianza que los límites inferiores permisibles de la norma europea se alcanzan entre 106 y 134 años de riego para Cu, 75 a 93 años para Zn, 76 a 107 años para Pb y 78 a 100 años para Cd. Como el Zn no se considera tóxico, la principal limitante para la aplicación de aguas negras es el contenido de Cd, seguido de cerca por el de Pb.
- La tasa de acumulación de Pb, Cu, Cd, Ni y Zn es diferente en distintos tipos de suelo (vertisoles>feozems>leptosoles), lo cual probablemente se debe a que los suelos más profundos (vertisoles) reciben láminas de riego mayores que los someros.
- Las tasas de acumulación en el suelo de los cuatro metales estudiados no son constantes y tienden a disminuir con el tiempo. Esto significa que al aumentar el tiempo bajo riego, la capacidad del suelo para inmovilizar los metales es menor y que las estimaciones basadas en regresiones lineales probablemente sean conservadoras.
- Las condiciones de pH no favorecen la movilidad/absorción de los metales. Sin embargo, el pH muestra una ligera tendencia a disminuir a medida que se incrementa el tiempo bajo riego, especialmente en vertisoles. La acidificación es un factor determinante en la movilización de

los iones con cargas positivas, como Cu, Zn, Pb y Cd, por lo que la variación de este parámetro en el tiempo merece estudios más detallados.

- El carbono orgánico y el nitrógeno total, indicadores del contenido de materia orgánica en el suelo, se ajustan mejor a un modelo exponencial que alcanza un máximo alrededor de los 40 años bajo riego, lo cual implica que la acumulación de la materia orgánica se aproxima ya a un nuevo estado de equilibrio.
- El error estándar de las medias por parcela aumenta en forma directamente proporcional al tiempo bajo riego, lo cual significa que dentro de las parcelas regadas por más tiempo hay una mayor varianza de las propiedades analizadas.
- El análisis REML indica que la principal fuente de varianza está entre las parcelas, esto es, se debe al tiempo que éstas llevan bajo riego.

En este trabajo también comparé muestras colectadas en los mismos sitios en 1990 y en 2009, para analizar los cambios ocurridos en el contenido de metales pesados, el pH, la CE y el contenido de materia orgánica (a través de los indicadores Nt y Corg) durante los últimos 19 años. Encontré lo siguiente:

- Las regresiones lineales que se ajustan a la variación en el contenido de metales pesados en función del tiempo bajo riego tienen menores pendientes en 2009 que en 1990, es decir, las tasas de acumulación actuales son menores en todos los casos a las de 1990.
- El Cu y el Zn se están acumulando en el suelo, pues su concentración aumentó durante los últimos 19 años. Por ello la diferencia 2009-1990 es positiva en todas las parcelas. Esta diferencia es mayor en los primeros años de riego y luego se mantiene constante, lo cual sugiere que estos metales no se acumularán indefinidamente, sino que eventualmente alcanzarán un estado de equilibrio.
- La diferencia en el contenido de Cd no puede distinguirse dentro del error estándar a partir de 50 años bajo riego, debido a que la varianza dentro de las parcelas es mayor que la variación temporal. Esto indica que probablemente ya se ha alcanzado un estado de equilibrio, en el que el contenido de Cd en el suelo permanecerá constante aunque se siga introduciendo más con el riego.

- El Pb presenta diferencias negativas 2009-1990 en varias parcelas regadas por más de 40 años. Esto significa que las salidas de este metal al suelo son mayores que las entradas, probablemente debido a que tiende a asociarse principalmente con la materia orgánica, formando complejos solubles que se lixivian en el perfil o movilizándose cuando la MO se mineraliza.
- Aunque para el conjunto de datos el cambio de pH entre 1990 y 2009 no es estadísticamente significativo, en la mayoría de las parcelas el pH actual es más ácido que el de 1990, con una diferencia máxima de 0.9 unidades, lo cual podría favorecer la movilidad de los metales.
- La diferencia 2009-1990 en la concentración de Corg y Nt tiene una gran dispersión, pero muestra una ligera tendencia a la baja. Esto sugiere que el contenido de materia orgánica es ligeramente menor actualmente que hace 20 años.

Todo lo anterior parece estar asociado a una mayor movilidad y disponibilidad de los cuatro metales estudiados, tal vez inducida en parte por la disminución del pH y, por otro lado, por la dinámica de la materia orgánica, que parece haber alcanzado un estado de equilibrio y por lo tanto no continuará incrementando la capacidad del suelo de inmovilizar metales, además de ejercer un fuerte control en el destino del plomo en el suelo. Por lo tanto, puede esperarse que la acumulación de metales en el suelo alcanzará un umbral a mediano plazo, con lo que estarán más disponibles para las plantas y habrá más riesgo de su lixiviación al acuífero, como parece ser ya el caso del plomo.

Por ello es de suma importancia realizar un monitoreo regular de las parcelas regadas con aguas residuales empleando métodos de muestreo y de análisis que sean capaces de detectar los cambios en sus concentraciones antes de que se observen efectos ambientales adversos. En este estudio encontré que la principal fuente de varianza se encuentra entre las parcelas, por lo que elegir sitios con distintos tiempos bajo riego es un enfoque adecuado para detectar cambios temporales en el contenido de metales pesados. Sin embargo, los monitoreos posteriores deben considerar que la varianza aumenta con el tiempo bajo riego, por lo que hay que realizar un muestreo más detallado en parcelas regadas por más de 50 años, y que la distribución de los metales tiene un patrón espacial definido, que debe tomarse en cuenta para diseñar el esquema de muestreo.

Consideraciones finales

El riego con aguas residuales le proporciona a los cultivos agua y nutrientes, y es especialmente valioso donde otras fuentes de agua son escasas, como en el Valle del Mezquital. Además, su uso para el riego agrícola libera agua de mejor calidad para otros fines. Sin embargo, se han hecho pocos estudios que evalúen lo que ocurre con los contaminantes inmovilizados en el suelo a largo plazo y todavía se requiere un entendimiento profundo del destino que tendrán los contaminantes en los ambientes con los que entran en contacto. Para ello es necesario contar con métodos de muestreo y de análisis apropiados para escalas de tiempo largas.

Como corolario de este estudio se desprende la necesidad de re-evaluar el papel de los análisis de adsorción en lotes en el laboratorio, que son muy usuales para evaluar el destino de los contaminantes en el suelo. Con ese tipo de análisis se predice que pueden agregarse a los mismos suelos que yo estudié grandes cantidades de metales pesados (Siebe 1994a), incluso a cargas mucho mayores que las reales, y que son capaces de inmovilizarlos. En cambio, con investigaciones en condiciones de campo y a largo plazo encontré resultados muy diferentes. Por ejemplo, mientras en los experimentos en lotes se predice que el plomo será el elemento más fuertemente adsorbido al suelo y por ello es el que debe causar menor preocupación, en los estudios de campo encontré que éste es el metal con un comportamiento más dinámico. Esta discrepancia se debe a que las condiciones en los estudios de adsorción en el laboratorio son radicalmente distintas a las de campo, pues las muestras se agitan y se miden tras un breve periodo de tiempo, con condiciones de temperatura y redox constantes. Entonces, los análisis de adsorción en lotes en realidad podrían no estar proporcionando la información necesaria para responder interrogantes acerca del destino de los contaminantes en escalas de tiempo de mediano y largo plazo.

Literatura citada

- Adriano, D. C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals: New York, Springer.
- Aguirre-Gómez, A., 1993. Química de los suelos salinos y sódicos: México, D. F., Facultad de Estudios Superiores Cautitlán-UNAM.
- Aguirre-Gómez A., 2001. Química de los suelos ácidos, templados y tropicales: México, D. F., Facultad de Estudios Superiores Cautitlán-UNAM.
- Alloway, B. J., 1995a. Introduction, *in* Alloway, B. J. (ed.), Heavy metals in soils: Suffolk, UK, Blackie Academic and Professional, 3-10.
- Alloway, B. J., 1995b. Soil Processes and the behaviour of heavy metals, *in* Alloway, B. J. (ed.) Heavy metals in soils: Suffolk, UK, Blackie Academic and Professional, 11-37.
- Alloway, B. J., 1995c. The origin of heavy metals in soils, *in* Alloway, B. J. (ed.) Heavy metals in soils: Suffolk, UK, Blackie Academic and Professional, 38-57.
- Alloway, B. J., 1995d. Cadmium, *in* Alloway, B.J. (ed.) Heavy metals in soils: Suffolk, UK, Blackie Academic and Professional, 122-151.
- Arango Maldonado, J. M., 1990. Panorama general sobre la reutilización del agua en el riego agrícola en México. Taller Internacional Reuso del Agua en la Agricultura, Experiencia México-Israel. CNA/IMTA, Los Berros, México.
- Baker, D. E., Senft, J. P., 1995. Copper, *in* Alloway, B.J. (ed.) Heavy metals in soils: Suffolk, UK, Blackie Academic and Professional, 179-203.
- Basta, N. T., Tabatabai, M. A., 1992a. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. I. Single-metal adsorption: Soil Science, 153, 108-114.
- Basta, N. T., Tabatabai, M. A., 1992b. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. II. Effect of pH: Soil Science, 153, 195-204.
- Basta, N. T., Ryan, J. A., Chaney, R. L., 2005. Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability: Journal of Environmental Quality, 34, 49-63.
- Bergmann, W., Neubert, P., 1976. Pflanzendiagnose und Pflanzenanalyse: Jena, Alemania, VEB Gustav Fischer, 559-564.
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., Schulze, D. G., 2002. Iron oxides, *in* Dixon, J. B., Schulze, D. G. (eds.), Soil mineralogy with environmental applications: Madison, Wisconsin, Soil Science Society of America, 323-366.
- Bouwer, H., Chaney, R. L., 1974. Land treatment of wastewater: Advances in Agronomy, 26, 133-176.
- Brady, N. C., Weil, R. R., 2007. The nature and properties of soil: New Jersey, Prentice Hall.
- British Geological Survey (BGS)-Comisión Nacional del Agua (CNA), 1998. Impact of Wastewater Reuse on Groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, Mexico: Keyworth, Inglaterra, British Geological Survey, Technical Report WD/95/24.
- Brown, G. E., Parks, G. A., 2001. Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment: International Geology Reviews, 43, 963-1073.
- Brown, S. L., Chaney, R. L., Angle, J. S., Ryan, J. A., 1998. The phytotoxicity of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils: Journal of Environmental Quality, 27, 1071-1078.
- Burrough, P. A., 1993. Soil variability: a late 20th century view: Soils and Fertilizers, 56, 529-562.
- Callahan, M. A., Slimak, N. W., May, I. P., Fowler, C. F., Freed, J. R., Jennings, P., Durfee, R. L., Whitmore, F. C., Maestri, B., Mabey, W. R., Holt, B. R., Gould, C., 1979. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol. 1 Introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCBs: Springfield, Virginia, Versar, Inc.
- Callender, E., 2005. Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, *in* Treatise on Geochemistry Vol. 9 Environmental Geochemistry: Amsterdam, Elsevier Science, 67-80.
- Camobreco, V. J., Richards, T. S., Peverly, J. H., McBride, M. B., 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns: Soil Science, 161, 740-750.

- Cayetano, M., Chuc, B. I., Ramírez, C., Díaz, C., Flores, E., Hernández, H. E., Luna, L., Chapela, M., Miranda, M. I., 2009. Informe del curso de campo de monitoreo ambiental: México, D. F., Laboratorio de Edafología Ambiental-Instituto de Geología-UNAM, informe interno.
- Cayetano Salazar, 2010. Cambio en las propiedades del suelo en un periodo de 20 años en una parcela regada con agua residual del Valle del Mezquital: México, D. F., Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM, Tesis de licenciatura.
- Chakrabarti, C. 1995. Residual effects of long-term land application of domestic wastewater. *Environment International*, 21, 333–339.
- Chang, A. C., Warneke, J. E., Page, A. L., Lund, L. J., 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils: *Journal of Environmental Quality*, 13, 87-91.
- Chen, W., Wu, L., Frankenberger, W. T., Chang, A. C., 2008. Soil enzyme activities of long-term reclaimed wastewater-irrigated soils: *Journal of Environmental Quality*, 37, S36-S42.
- Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides: *Applied Geochemistry*, 26, 80–90.
- Corwin, D. L., Bradford, S. A., 2008. Environmental impacts and sustainability of degraded water reuse: *Journal of Environmental Quality*, 37, S1-S7.
- De la Cruz Campa, S., 1965. Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo: Texcoco, México, Escuela Nacional de Agricultura Chapingo, Tesis de licenciatura, 163 p.
- Dére, C., Lamy, I., Jaulin, A., Cornu, S., 2006. Long-term fate of exogenous metals in a sandy Luvisol subjected to intensive irrigation with raw wastewater: *Environmental Pollution* 145, 2007, 31-40.
- Dowdy, R. H., Latterell, J. J., Hinesly, T. D., Grossman, R. B., Sullivan, D. L., 1991. Trace elements movement in an Aeric Ochraquaf following 14 years of annual sludge applications: *Journal of Environmental Quality*, 20, 119-123.
- Essington, M. E., 2004. *Soil and water chemistry: An integrative approach*: Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Essington, M. E., Mattigod, S. V., 1991. Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil: *Soil Science Society of America Journal*, 55, 350–356.
- Farrah, H., Pickering, W. F., 1977. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals: *Australian Journal of Chemistry*, 30, 1417.
- Feigin, A., Ravina, I., Shalhevet, J., 1991. *Irrigation with Treated Sewage Effluent: Management for Environmental Protection*: New York, Springer.
- Flores, L., Blas, G., Hernández, G., 1996. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City: *Water, Air, and Soil Pollution*, 98, 105-117.
- Friedel, J. K., Langer, T., Siebe, C., Stahr, K., 2000. Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico: *Biology and Fertility of Soils*, 31, 414–421.
- Garrels, R. J., Christ, C. L., 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*: New York, Harper and Row.
- Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers: *Science*, 180, 71–73.
- Gutiérrez-Ruiz, M. E., Siebe, C., Cifuentes, E., Sommer, I., 1995. Environmental aspects of land application of wastewater from Mexico City metropolitan area: a bibliographical review and analysis of implications: *Environmental Reviews*, 3, 318–330.
- Haitzer, M., Aiken, G., Ryan, J., 2002. Binding mercury (II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio: *Environmental Science and Technology*, 36, 3564-3570.
- Harden, 1982. A quantitative index of soil development from field descriptions: examples from a chronosequence in central California: *Geoderma*, 28, 1–28.
- Hargreaves, J. C., Adl, M. S., Warman, P. R., 2008. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture: *Agriculture Ecosystems and Environment*, 123, 1-14.
- Hernández Silva, G., Flores Delgadillo, L., Maples Vermeersch, M., Solorio Munguía, J. G., Alcalá Martínez, J. R., 1994. Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr, y Co en tres series de suelos del DR03, Estado de Hidalgo, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 11, 53-61.
- Herre, A., Siebe, C., Kaupenjohann, M., 2004. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico: *Water Science and Technology*, 50, 277–284.
- Hettiarachchi, G. M., Ryan, J. A., Chaney, R. L., LaFleur, C. M., 2003. Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils: *Journal of Environmental Quality*, 32, 1684–1693.

- Hugget, R. J., 1998. Soil chronosequences, soil development, and soil evolution: a critical review: *Catena*, 32, 155-172.
- Jenny, H., 1941. *Factors of Soil Formation*: New York, McGraw-Hill.
- Jiménez, B., 2004. *El agua en México Vista desde la Academia*: México, D. F., Academia Mexicana de Ciencias.
- Jiménez, C. B., Landa, V. H., 1998. Physico-chemical and bacteriological characterization of wastewater from Mexico City: *Water Science and Technology*, 37, 1-8.
- Jordan, R. N., Yonge, R. D., Hathhorn, W. E., 1997. Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter: *Journal of contaminant hydrology*, 29, 59-80.
- Kabata-Pendias, A., 2000. *Trace elements in soils and plants*: Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace elements in soils and plants*: Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Kirschbaum, M. U. F., 1995. The temperature dependence of soil organic matter decomposition and the effect of global warming on soil organic C storage: *Soil Biology and Biochemistry*, 27, 753-760.
- Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9, 1-32.
- Lair, G. J., Gerzabek, M. H., Haberhauer, G., 2007. Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management: *European Journal of Soil Science*, 58, 1145-1154.
- Lark, R. M., 2009. Estimating the regional mean status and change of soil properties: two distinct objectives for soil survey: *European Journal of Soil Science*, 60, 748-756.
- Leckie, J. O., Davis, J. A., 1979. Aqueous environmental chemistry of copper, *in* Nriagu, J. O. (ed.) *Copper in the Environment*: New York, Wiley, 90-121.
- Leckie, J. O., Nelson, M. B., 1975. Role of natural heterogeneous sulfide systems in controlling the concentration and distribution of heavy metals: Ontario, Canada, Second International Symposium on Environmental Biogeochemistry.
- Li, Y. H., Burkhardt, L., Teraoka, H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1879-1884.
- Li, Z., Ryan, J. A., Chen, J. L., Al-Abed, S. R., 2001. Cadmium adsorption on biosolids-amended soils: *Journal of Environmental Quality*, 30, 903-911.
- Lin, C., Eshel, G., Roehl, K. E., Negev, I., Greenwald, D., Shachar, Y., Banin, A., 2006. Studies of P accumulation in soil/sediment profiles used for large-scale wastewater reclamation: *Soil Use and Management*, 22, 143-150.
- Lin, C., Negev, I., Eshel, G., Banin, A., 2008. In situ accumulation of Copper, Chromium, Nickel, and Zinc in soils used for long-term waste water reclamation: *Journal of Environmental Quality*, 37, 1477-1487.
- Lindsay, W. L., 2001. *Chemical equilibria in soils*: New Jersey, Blackburn Press.
- Lopera, C., 2005. Efecto de un incremento en la temperatura sobre la mineralización del carbono y liberación de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Maestría.
- Maldonado, V. M., Rubio Arias, H. O., Quintana, R., Saucedo, R. A., Gutierrez, M., Ortega, J. A., Nevarez, G. V., 2008. Heavy Metal Content in Soils under Different Wastewater Irrigation Patterns in Chihuahua, Mexico: *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 5, 441-449.
- Mara, D., Cairncross, S., 1989. *Guidelines for the safe use of waste water and excreta in agriculture and aquaculture*: Ginebra, Suiza, Organización Mundial de la Salud.
- Marani, D., Macchi, G., Pagano, M., 1995. Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions: *Water Research*, 29, 1085-1092.
- Marschner, H., 1990. *Mineral nutrition of higher plants*: Belfast, Irlanda del Norte, Academic Press.
- McBride, M. B., 1994. *Environmental chemistry of soils*: New York, Oxford University Press.
- McBride, M. B., 1995. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective?: *Journal of Environmental Quality*, 24, 5-18.
- McGrath, S. P., 1987. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge, *in* Coughtrey, P. J., Martin, M. H., Unsworth, M. H. (eds.) *Pollutant transport and fate in ecosystems*: Oxford, Blackwell Scientific, 301-317.
- McGrath, S. P., Loveland, P. J., 1992. *The Soil Geochemical Atlas of England and Wales*: Glasgow, Escocia,

- Blackie Academic and Professional.
- McGrath, S. P., Chang, A. C., Page, A. L., Witter, E., 1994. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States: *Environmental Reviews*, 2, 108-118.
- Mireles, A., Solís, C., Andrade, E., Lagunas-Solar, M., Piña, C., Flocchini, R. G., 2004. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 219-220, 187-190.
- Page, A. L., Bingham, F. T., Chang, A. C., 1981. Cadmium, *in* Lepp, N. W. (ed.), *Effect of heavy metal pollution on plants* Vol. 1: Essex, UK, Barkin Applied Science, 77-109.
- Patterson, J. W., Allen, H. E., Scala, J. J., 1977. Carbonate precipitation for heavy metals pollutants: *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 49, 2397-2410.
- Pedroli, G. B. M., Maasdam, W. A. C., Verstraten, J. M., 1990. Zinc in poor sandy soils and associated groundwater. A case study: *Science of the Total Environment*, 91, 59-77.
- Pickering W. F., 1980. Cadmium retention by clays and other soil or sediment components, *in* Nriagu, J. O. (ed.) *Cadium in the Environment, Part I Ecological Cycling*: New York, Wiley, 365-397.
- Ramírez-Fuentes, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E., Dendooven, L., 2002. Characteristics, and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time: *Bioresource Technology*, 85, 179-187.
- Ramírez-Tello, E., Zárate-López, J., García-Ortiz, M., 2009. Carta Geológico Minera F14-C89 Mixquihuala, Hidalgo y Estado de México, Escala 1:50 000: Pachuca, Hidalgo, Servicio Geológico Mexicano, 1 mapa con texto.
- Ramsey, M. H., 1998. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources: *Journal of Atomic Spectrometry*, 13, 97-104.
- Rawlings, B. G., Scheib, A., Lark, R. M., Lister, T. R., 2009. Sampling and analytical plus subsampling variance components for five soil indicators observed at regional scale: *European Journal of Soil Science*, 60, 740-747.
- Reyes-Solís, I. E., 2004. Compartimentalización de carbonos en suelos regados con agua residual en el Valle del Mezquital, Hidalgo: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Tesis de maestría.
- Reyes-Solís, I. E., Solís, C., Isaac-Olive, K., García, N. E., Andrade, E., 2009. Fractionation analysis of trace metals in humic substances of soils irrigated with wastewater in Central Mexico by particle induced X-ray emission: *Microchemical Journal*, 91, 129-132.
- Sánchez-González, A., 2006. Efecto del riego con aguas residuales sobre la calidad de la materia orgánica extractable con agua (MOEA) y las especies de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital: Texcoco, Estado de México, Universidad Autónoma Chapingo, Tesis de licenciatura.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., 1984. *Lehrbuch der Bodenkunde*: Stuttgart, Alemania, Enke Verlag.
- Schlichting, E., Blume, H. P., Stahr, K., 1995. *Bodenkundliches Praktikum*: Berlin, Blackwell Science.
- Schmidt, C. J., Kugelman, I., Clements, E., 1975. Municipal wastewater reuse in the US: *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 47, 2229-2245.
- Semarnat, 2007. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio: México, D. F., Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo de 2007, 69 p.
- Shuval, H. I., 1977. Health considerations in water renovation and reuse, *in* Shuval, H. I. (ed.) *Water renovation and reuse*: New York, Academic Press, 33-72.
- Siebe, C., 1994a. Akkumulation, Mobilitat und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit städtischen Abwassern bewässerten Boden in Zentralmexiko: Stuttgart, Alemania, Hohenheimer Bodenkundliche Hefte, 17, Institut für Bodenkunde und Standortlehre-Universität Hohenheim, 213 p.
- Siebe, C., 1994b. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 10, 15-21.
- Siebe, C., 1995. Heavy metal availability to plants in soils irrigated with wastewater from Mexico City: *Water Science and Technology*, 32, 29-34.
- Siebe, C., 1998. Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico: *Soil Use and Management*, 13,1-5.

- Siebe, C., Cifuentes, E., 1995. Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico: an overview: *International Journal of Environmental Health Research*, 5, 161–173.
- Sloan, J. J., Basta, N. T., 1995. Remediation of acid soils by using alkaline biosolids: *Journal of Environmental Quality*, 24, 1097–1103.
- Sloan, J. J., Dowdy, R. H., Dolan, M. S., Linden, D. R., 1997. Long-term effects of biosolids applications on heavy metal bioavailability in agricultural soils: *Journal of Environmental Quality*, 26, 966–974.
- Solís, C., Andrade, E., Mireles, A., Reyes-Solís, I. E., García-Calderón, N., Lagunas-Solar, M. C., Piña, C. U., Flocchini, R. G., 2005. Distribution of heavy metals in plants cultivated with wastewater irrigated soils during different periods of time: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 241, 351-355.
- Sparks, D. L., 2001. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers: *Geoderma*, 100, 313-319.
- Sparks, D. L., 2003. *Environmental soil chemistry*: San Diego, California, Academic Press.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*: New York, Oxford University Press.
- Street, J. J., Lindsay, W. L., Sabey, B. R., 1977. Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge: *Journal of Environmental Quality*, 6, 72-77.
- Stuckenberg, J. R., Carr, S., Jacobs, L. W., Bohm, S., 1993. Document long-term experience of biosolids land application programs: Alexandria, Virginia, Water Environmental Research Foundation, Project 91-ISP-4.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*: New York, John Wiley & Sons.
- Tarchouna Gharbi, L., Merdy, P., Lucas, Y., 2010. Effects of long-term irrigation with treated wastewater. Part II: Role of organic carbon on Cu, Pb and Cr behaviour: *Applied Geochemistry*, 25, 1711–1721.
- Van Oort, F. Jongmans, A. G., Lamy, I., Baize, D., Chevallier, P., 2008. Impacts of long-term waste-water irrigation on the development of sandy Luvisols: consequences for metal pollutant distributions: *European Journal of Soil Science*, 59, 925–938.
- Vázquez, A., Cajuste, J., Siebe, C., Alcántara, G., de la Isla, L., 2001. Cadmio, níquel y plomo en aguas residuales, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México: *Agrociencia*, 35, 267-274.
- Vázquez-Alarcón, A., Cajuste, L. J., Carrillo-González, R., Zamudio-González, B., Álvarez-Sánchez, E., Castellanos-Ramos, J. Z., 2005. Límites permisibles de acumulación de cadmio, níquel y plomo en suelos del Valle del Mezquital, Hidalgo: *Terra Latinoamericana*, 23, 447-455.
- Wang, J., Huang, C. P., Allen, H. E., 2003. Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter: *Water Research*, 37, 4835-4842.
- Webster, R., Welhama, S. J., Pottsb, J. M., Oliver, M. A., 2006. Estimating the spatial scales of regionalized variables by nested sampling, hierarchical analysis of variance and residual maximum likelihood: *Computers & Geosciences*, 32, 1320–1333.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 12-17
- Weggler-Beaton, K., McLaughlin, M. J., Graham, R. D., 2000. Salinity increases cadmium uptake by wheat and Swiss chard from soil amended with biosolids: *Australian Journal of Soil Research*, 38, 37-54.
- Wilkin, R. T., 2007. Copper, *in* Ford, G. R., Wilkin, R. T., Puls, R. W., (eds.) *Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water Volume 2, assessment for non-radionuclides including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium*: Ada, Oklahoma, USEPA Office of Research and Development, 33-41.
- Wilkin, R. T., Brady, P. V., Kent, D. B., 2007. Lead, *in* Ford, G. R., Wilkin, R. T., Puls, R. W., (eds.) *Monitored natural attenuation of inorganic contaminants in ground water Volume 2, assessment for non-radionuclides including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium*: Ada, Oklahoma, USEPA Office of Research and Development, 11-20.
- Zhang, P., Ryan, J. A., 1999. Transformation of Pb(II) from cerussite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH: *Environmental Science and Technology*, 33, 625-630.
- Zhou, L. Z., Wong, J. W. C., 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption: *Journal of Environmental Quality*, 30, 878–883.

APÉNDICES

Apéndice 1. Análisis (*) de propiedades del suelo de muestras colectadas en el Valle del Mezquital en 2009.

Muestra	Tipo de suelo	pa (g/cm ³)	pH (1:2.5)	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	C total (%)	N total (%)	Corg (%)
<u>San José Bojay, cultivo de temporal</u>											
MC57	PH	1.05	7.55	0.77	10.35	49.05	29.50	0.100	2.840	0.111	1.18
MC58			7.43	0.73	11.35	54.60	28.50	0.117	2.802	0.136	1.44
MC59			7.51	0.73	11.50	54.30	29.00	0.107	2.538	0.133	1.36
MC60			7.43	0.64	10.51	49.65	28.00	0.109	2.760	0.135	1.36
<u>San José Bojay, 12 años de riego con aguas residuales</u>											
MC13	LP	1.00	7.21	1.10	17.50	74.05	27.00	0.148	1.789	0.169	1.83
MC14			7.69	0.67	17.00	68.05	27.50	0.178	1.988	0.168	1.93
MC15			7.84	0.84	19.50	78.10	29.50	0.173	1.876	0.171	1.88
MC16			7.81	0.73	16.00	60.95	25.00	0.128	1.877	0.167	1.71
<u>San José Bojay, 35 años de riego con aguas residuales</u>											
MC01	VR	0.95	7.00	0.70	18.00	70.20	23.00	0.140	2.147	0.185	2.06
MC02			7.03	1.18	20.00	79.95	23.00	0.171	2.050	0.187	2.08
MC03			7.09	1.18	18.50	68.75	23.00	0.156	2.090	0.188	2.09
MC04			7.75	0.84	21.50	82.85	25.50	0.183	2.120	0.184	2.07
MC05	PH	1.08	7.70	0.68	26.00	96.90	30.00	0.271	2.776	0.222	2.17
MC06			7.15	0.96	23.50	87.45	26.00	0.227	3.083	0.225	2.07
MC07			7.85	0.63	18.35	71.40	25.75	0.194	2.436	0.202	2.04
MC08			7.88	0.64	19.10	75.10	28.75	0.203	2.725	0.202	1.87
MC09	LP	0.87	7.78	0.84	18.50	70.30	25.00	0.180	2.788	0.222	2.05
MC10			7.79	0.84	21.35	81.95	27.25	0.246	2.441	0.205	1.99
MC11			7.90	0.99	17.50	68.85	25.00	0.215	2.214	0.204	1.96
MC12			7.65	0.96	20.50	78.85	26.50	0.133	2.109	0.218	2.04

Apéndice 1. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pa (g/cm ³)	pH (1:2.5)	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	C total (%)	N total (%)	Corg (%)
MC17	LP	0.99	7.49	0.62	24.50	86.65	24.50	0.210	1.982	0.205	1.97
MC18			7.63	0.59	21.00	81.15	25.00	0.179	2.061	0.198	1.86
MC19			7.60	0.57	23.00	87.92	26.50	0.169	1.957	0.183	1.85
MC20			7.67	0.59	24.00	89.45	28.00	0.216	2.529	0.192	2.02
<u>Bojayito Chico, 84 años de riego con aguas residuales</u>											
MC21	LP	0.82	7.48	0.67	34.00	141.00	37.00	0.798	2.132	0.179	1.72
MC22			7.25	1.01	46.50	184.20	48.50	1.087	2.590	0.247	2.37
MC23			7.38	0.70	33.00	135.45	38.50	0.760	2.425	0.238	2.20
MC24			6.90	1.04	34.00	140.55	41.50	0.859	2.259	0.219	2.12
MC25	LP	1.00	6.61	0.70	30.00	120.90	37.00	0.927	1.951	0.182	1.86
MC26			6.80	0.92	32.00	130.50	39.50	1.037	1.909	0.178	1.86
MC27			6.62	0.84	38.50	153.30	49.50	1.262	2.210	0.213	2.18
MC28			6.67	0.60	34.00	137.40	46.00	1.071	2.113	0.209	2.09
MC29	VR	1.00	6.39	0.69	43.00	176.70	52.50	1.242	2.224	0.221	2.30
MC30			6.56	0.78	46.50	179.85	57.00	1.337	2.300	0.227	2.32
MC31			6.33	0.22	41.25	157.65	55.52	1.182	2.366	0.234	2.22
MC32			6.45	0.60	40.30	155.55	57.00	1.178	2.313	0.233	2.19
MC33	PH	0.92	7.17	1.32	33.75	142.50	43.00	0.950	1.987	0.189	1.71
MC34			7.22	1.43	33.05	135.75	41.50	0.911	1.889	0.161	1.63
MC35			7.03	1.40	36.60	148.50	45.00	0.991	2.079	0.204	2.03
MC36			7.06	1.05	37.35	154.05	42.50	1.088	2.062	0.197	1.91
<u>Ulapa, 99 años de riego con aguas residuales</u>											
MC37	PH	1.02	7.03	0.91	49.30	189.60	57.00	1.364	3.075	0.284	2.68
MC38			7.09	0.89	38.90	151.65	43.00	1.285	2.172	0.214	2.05
MC39			7.31	0.71	41.70	164.55	49.50	1.356	2.104	0.209	2.00
MC40			7.41	0.79	29.45	114.00	38.00	0.943	2.113	0.180	1.54

Apéndice 1. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pa (g/cm ³)	pH (1:2.5)	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	C total (%)	N total (%)	Corg (%)
MC41	VR	0.78	7.40	1.02	37.70	150.75	51.50	0.987	2.558	0.246	2.43
MC42			7.50	0.96	42.60	170.85	59.50	1.170	2.596	0.245	2.41
MC43			7.51	0.91	48.30	193.80	70.50	1.405	2.566	0.244	2.47
MC44			7.52	0.90	61.40	240.90	86.50	1.839	2.691	0.249	2.63
<u>Ulapa-Tetepango, 50 años de riego con aguas residuales</u>											
MC45	VR	0.99	7.37	0.71	29.55	107.55	38.50	1.356	1.772	0.164	1.69
MC46			7.66	0.88	28.90	98.55	35.50	0.943	1.802	0.159	1.60
MC47			7.39	0.78	28.35	105.00	36.00	0.987	1.994	0.183	1.97
MC48			7.50	0.95	28.75	106.20	38.50	1.170	1.907	0.168	1.80
MC49	PH	1.42	6.99	1.02	21.35	80.25	29.50	1.405	1.882	0.186	1.77
MC50			6.75	0.93	27.20	106.65	33.50	1.839	2.446	0.228	2.19
MC51			7.00	0.69	21.20	80.10	28.00	0.421	1.840	0.200	1.80
MC52			6.80	0.78	20.00	75.75	28.00	0.392	1.677	0.166	1.65
<u>Juandhó, 99 años de riego con aguas residuales</u>											
MC53	PH	0.90	7.18	0.96	45.45	172.65	55.50	1.064	2.345	0.219	2.15
MC54			7.27	0.90	37.40	142.65	47.50	0.756	1.888	0.185	1.84
MC55			6.95	0.84	47.60	178.65	62.00	1.242	2.307	0.225	2.27
MC56			7.08	0.91	42.10	166.05	54.00	0.981	2.194	0.234	2.18
R1(**)	VR		7.42	n/d	58.75	216.13	71.25	1.283	2.231	0.201	1.96
R2(**)			7.34	n/d	57.88	211.04	71.42	1.413	2.219	0.209	2.04
R3(**)			7.31	n/d	52.46	182.83	62.88	1.050	2.299	0.225	2.04
R4(**)			7.31	n/d	52.88	195.83	63.58	1.104	2.290	0.231	2.16

Apéndice 1. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pa (g/cm ³)	pH (1:2.5)	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	C total (%)	N total (%)	Corg (%)
<u>La Licuadora, 23 años de riego con aguas residuales</u>											
MC61	VR	0.84	6.96	0.60	23.35	98.40	32.50	0.354	2.600	0.207	2.39
MC62			6.99	0.89	37.60	153.60	43.00	0.602	2.826	0.213	2.30
MC63			7.08	0.67	26.45	99.60	36.50	0.386	2.609	0.199	2.27
MC64			7.02	0.82	33.45	132.46	42.00	0.481	2.558	0.200	2.07
MC65	LP	1.03	6.98	0.46	23.70	95.10	32.00	0.336	2.847	0.203	2.18
MC66			6.97	0.52	27.50	110.25	32.50	0.381	2.949	0.214	2.23
MC67			7.01	0.47	20.00	80.40	29.50	0.290	2.842	0.213	2.44
MC68			6.95	0.45	24.35	95.70	27.50	0.365	2.718	0.213	2.41
<u>Ulapa-Tezontlale, 11 años bajo riego</u>											
MC69	LP	0.99	8.19	3.34	11.35	58.20	26.50	0.137	2.468	0.170	1.74
MC70			8.24	3.34	13.60	72.15	28.00	0.184	2.745	0.190	2.11
MC71			8.12	3.27	10.60	56.40	25.50	0.120	2.286	0.173	1.72
MC72			8.21	3.19	12.55	63.00	27.50	0.149	2.741	0.188	1.77
MC77	LP	0.81	7.82	3.57	15.30	68.55	27.00	0.134	1.670	0.131	1.68
MC78			7.88	3.84	15.85	70.65	28.00	0.139	1.720	0.133	1.74
MC79			7.92	3.54	15.95	67.80	29.50	0.145	1.700	0.143	1.71
MC80			7.95	3.64	15.55	69.00	28.00	0.135	1.615	0.132	1.60
MC85	PH	1.00	8.05	3.36	12.75	52.35	25.00	0.106	1.435	0.140	1.39
MC86			7.69	1.40	13.13	57.45	25.50	0.105	1.494	0.186	1.48
MC87			7.70	0.74	12.85	57.15	25.75	0.118	1.776	0.149	1.48
MC88			7.61	0.83	12.30	55.35	27.25	0.115	1.509	0.146	1.39
<u>Tetepango, cultivo de temporal</u>											
MC73	LP	1.00	7.34	3.34	12.75	67.20	26.50	0.078	1.616	0.148	1.53
MC74			7.83	3.30	13.75	71.10	28.50	0.092	1.303	0.106	1.10
MC75			7.35	3.27	13.60	66.15	28.00	0.087	1.767	0.143	1.69
MC76			7.56	3.31	14.10	69.15	27.00	0.097	1.491	0.124	1.36

Apéndice 1. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pa (g/cm³)	pH (1:2.5)	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	C total (%)	N total (%)	Corg (%)
<u>Tlaxcoapan, 14 años bajo riego</u>											
MC81	LP	0.82	7.23	3.83	15.40	70.80	28.50	0.146	1.910	0.176	1.91
MC82			7.01	3.73	18.90	87.90	31.00	0.155	1.849	0.194	1.83
MC83			7.21	3.87	14.70	67.65	29.00	0.140	2.048	0.187	2.02
MC84			7.10	3.76	17.40	77.25	29.50	0.143	1.644	0.173	1.64
MC89	VR	0.81	7.08	1.50	16.65	60.75	29.00	0.130	2.288	0.219	2.25
MC90			7.05	1.03	16.15	73.40	31.50	0.147	1.781	0.180	1.78
MC91			7.00	0.83	17.35	69.90	28.50	0.164	2.385	0.229	2.25
MC92			7.11	1.04	16.90	65.70	25.50	0.175	2.004	0.193	1.89

Abreviaturas: VR = vertisol, PH = feozem, LP = leptosol, pa= densidad aparente, CE = conductividad eléctrica 1:2.5, Corg = carbono orgánico, n/d=no disponible.

*pa, pH, CE, Cu, Zn, Pb, C total, N total y C orgánico medidos en el Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología, UNAM. La concentración de Cd fue medida en el Laboratorio de Análisis Ambiental de Facultad de Ciencias, UNAM.

**Para R1, R2, R3 y R4 los datos de pH, metales pesados y carbono total fueron calculados a partir de Cayetano-Salazar (2010).

Apéndice 2. Propiedades del suelo de muestras colectadas en 1990 en el Valle del Mezquital analizadas en 2010 (*).

Muestra	Tipo de suelo	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
<u>San José Bojay, 16 años de riego con aguas residuales</u>							
Mm25	VR	7.45	2.04	15.85	65.85	26.00	0.122
Mm26		7.40	1.73	15.70	65.10	26.00	0.134
Mm27		7.35	0.85	15.00	60.00	24.50	0.127
Mm28		7.30	1.34	17.60	64.20	26.50	0.134
Mm21	PH	7.24	0.95	16.30	66.75	28.50	0.884
Mm22		7.30	0.98	15.35	68.70	29.50	0.221
Mm23		7.29	0.77	13.90	63.90	26.00	0.191
Mm24		7.27	0.89	16.45	69.30	27.50	0.248
Ma21	LP	7.71	0.89	13.30	54.00	27.00	0.163
Ma22		7.44	0.89	14.00	58.00	25.50	0.250
Ma23		7.67	0.98	16.00	57.00	25.50	0.156
Ma24		7.42	0.91	14.00	57.00	22.00	0.200
<u>Bojayito Chico, 65 años de riego con aguas residuales</u>							
Mm01	LP	6.93	0.98	45.35	176.10	66.00	1.516
Mm02		7.07	1.02	42.20	164.40	61.50	1.375
Mm03		7.33	0.77	26.90	111.30	43.50	0.813
Mm04		7.28	0.80	26.50	111.00	42.00	0.734
Mm05	LP	7.39	0.92	31.40	117.75	48.50	0.853
Mm06		7.35	1.01	32.70	127.35	51.00	1.008
Mm07		7.53	1.16	34.15	131.70	53.50	0.946
Mm08		7.38	0.84	34.35	130.95	54.00	1.032
Ma05	VR	6.97	0.75	39.60	143.70	59.00	1.238
Ma06		7.08	0.90	42.50	160.00	63.00	1.300
Ma07		7.01	0.81	34.90	129.45	55.00	1.053
Ma08		7.00	0.82	33.90	126.90	53.00	1.005
Ma01	PH	7.24	1.07	31.00	126.00	46.00	1.100
Ma02		7.13	0.82	27.00	107.25	43.00	0.954
Ma03		7.15	0.82	29.05	109.65	43.00	1.003
Ma04		7.16	0.81	27.95	110.65	43.00	1.048
<u>Ulapa, 80 años de riego con aguas residuales</u>							
Mm13	PH	7.09	1.12	45.95	170.70	68.50	1.469
Mm14		7.20	0.87	33.30	135.60	51.00	1.081
Mm15		7.04	0.86	37.45	144.45	53.50	1.486
Mm16		7.19	0.85	27.35	110.40	40.50	0.879
Mm17	VR	7.35	0.84	27.05	95.40	34.50	0.553
Mm18		7.42	1.00	25.37	90.75	33.50	0.440
Mm19		7.43	1.33	28.70	105.60	40.00	0.628
Mm20		7.44	1.13	24.60	96.00	36.50	0.525

Apéndice 2. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Mm73	PH	7.44	0.82	18.80	65.85	27.50	0.320
Mm74		7.50	0.62	19.45	63.00	26.00	0.347
Mm75		7.42	0.89	18.00	64.35	26.00	0.335
Mm76		7.46	0.75	18.10	63.75	26.00	0.343
<u>Juandhó, 80 años de riego con aguas residuales</u>							
Mm09	PH	7.31	0.99	33.37	121.05	46.00	0.747
Mm10		7.16	1.02	40.35	147.45	53.50	1.008
Mm11		7.17	1.20	34.00	121.65	46.50	0.756
Mm12		7.04	0.91	41.25	147.60	57.50	1.097
Mm77	VR	7.17	1.08	57.80	192.90	85.50	1.323
Mm78		7.23	1.10	44.60	151.20	62.50	1.068
Mm79		7.10	1.17	54.95	179.85	78.00	1.368
Mm80		7.17	1.21	41.25	144.90	57.50	1.027
Ma09	LP	7.19	0.84	34.15	124.05	48.00	1.005
Ma10		7.21	0.84	31.40	113.70	42.50	0.915
Ma11		7.12	0.94	34.00	131.50	48.50	0.800
Ma12		7.16	0.87	29.45	107.10	41.50	0.814
<u>La Licuadora, 4 años de riego con aguas residuales</u>							
Mm33	VR	7.27	0.61	18.45	60.45	30.50	0.255
Mm34		7.21	0.81	24.20	67.65	37.50	0.291
Mm35		7.40	0.73	15.25	52.65	28.50	0.192
Mm36		7.19	0.72	21.80	68.15	35.00	0.275
Mm29	LP	7.34	0.62	11.25	47.40	23.00	0.151
Mm30		7.30	0.61	12.80	51.90	27.00	0.158
Mm31		7.22	0.61	12.00	47.40	26.50	0.152
Mm32		7.25	0.56	11.85	47.40	27.00	0.150
<u>Ulapa de Ocampo, 80 años de riego con aguas residuales</u>							
Ma13	LP	6.78	0.82	54.00	186.00	66.00	1.750
Ma14		6.70	0.70	51.60	182.25	64.00	1.785
Ma15		6.79	0.76	51.10	181.50	60.50	1.615
Ma16		6.73	0.77	48.00	177.00	64.00	1.600
Ma17	VR	7.42	1.15	48.00	171.30	66.50	1.443
Ma18		7.07	1.17	45.50	176.50	60.50	1.300
Ma19		7.65	1.51	40.45	141.36	55.50	1.077
Ma20		7.61	1.41	36.55	131.40	49.00	1.042

Abreviaturas: VR = vertisol, PH = feozem, LP = leptosol, CE= conductividad eléctrica en agua 1:2.5.

* pH, CE, Cu, Zn y Pb, medidos en el Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología, UNAM. La concentración de Cd fue medida en el Laboratorio de Análisis Ambiental de Facultad de Ciencias, UNAM.

Apéndice 3. Análisis de propiedades del suelo de muestras colectadas en 1990. Datos tomados de Siebe (1994a).

Muestra	Tipo de suelo	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	N total (%)	Corg (%)
<u>Juandhó, 80 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm25	VR	7.82	0.54	12	51	9	0.13	0.095	1.38
Mm26		7.82	0.39	15	54	10	0.15	0.096	1.67
Mm27		7.80	0.16	13	51	11	0.14	0.086	1.39
Mm28		7.73	0.29	13	53	11	0.14	0.96	1.52
Mm21	PH	7.78	0.18	12	48	12	0.19	0.139	1.60
Mm22		7.78	0.24	12	53	14	0.21	0.167	1.70
Mm23		7.70	0.16	11	48	11	0.19	0.145	1.62
Mm24		7.74	0.15	13	54	13	0.24	0.167	1.84
P136		7.64	0.13	13	54	8	0.16	n/d	n/d
Ma21	LP	7.69	0.29	5	35	8	0.20	0.157	1.46
Ma22		7.64	0.26	6	35	8	0.20	0.162	1.41
Ma23		7.64	0.24	6	35	7	0.20	0.190	1.43
Ma24		7.65	0.26	7	38	7	0.20	0.161	1.63
<u>Bojayito Chico, 65 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm01	LP	7.58	0.19	27	160	30	0.80	0.242	2.20
Mm02		7.42	0.20	42	167	46	1.50	0.252	2.48
Mm03		7.63	0.18	23	102	27	0.72	0.156	1.64
Mm04		7.66	0.20	20	95	22	0.69	0.167	1.63
Mm05	LP	7.80	0.18	27	108	35	0.82	0.179	1.93
Mm06		7.71	0.19	31	123	35	1.05	0.177	1.90
Mm07		7.96	0.23	30	115	35	1.01	0.188	2.13
Mm08		7.77	0.17	32	129	35	1.15	0.198	2.18
Ma05	VR	7.31	0.21	26	108	26	1.00	0.214	1.97
Ma06		7.41	0.19	29	123	37	1.30	0.159	2.07
Ma07		7.34	0.18	24	93	28	1.00	0.163	2.08
Ma08		7.37	0.19	23	93	26	0.80	0.107	1.89
Ma01	PH	7.51	0.27	20	89	21	1.00	0.141	1.68
Ma02		7.46	0.21	17	80	18	0.80	0.159	1.72
Ma03		7.48	0.23	18	85	19	1.00	0.150	1.71
Ma04		7.44	0.19	18	83	19	1.00	0.160	1.84
<u>Ulapa de Ocampo, 80 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm13	PH	7.50	0.21	40	171	51	1.43	0.270	2.72
Mm14		7.58	0.22	30	124	33	1.16	0.207	2.10
Mm15		7.54	0.19	32	97	33	1.16	0.188	1.90
Mm16		7.58	0.17	26	96	26	0.86	0.186	1.75
Mm81	VR	7.50	0.22	31	139	27	0.99	0.269	2.82
Mm82		7.46	0.21	37	148	31	1.10	0.294	2.92
Mm83		7.58	0.23	62	250	65	2.00	0.307	3.05
Mm84		7.59	0.24	48	179	45	1.43	0.271	2.98

Apéndice 3. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Nt (%)	Corg (%)
Ma13	LP	7.08	0.19	38	153	43	1.80	0.201	2.02
Ma14		7.02	0.20	38	153	43	1.80	0.211	2.63
Ma15		6.99	0.20	37	138	38	1.50	0.201	2.59
Ma16		7.00	0.18	34	138	38	1.50	0.232	2.43
Ma17	VR	7.58	0.24	32	130	35	1.30	0.265	2.55
Ma18		7.45	0.23	30	130	29	1.30	0.250	3.21
Ma19		7.82	0.30	24	108	25	1.00	0.209	2.26
Ma20		7.74	0.30	22	98	22	1.00	0.242	2.28
<u>Ulapa-Tetepango, 31 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm17	VR	7.71	0.20	27	93	23	0.51	0.167	1.64
Mm18		7.80	0.21	23	75	16	0.42	0.147	1.78
Mm19		7.96	0.26	30	102	27	0.60	0.146	1.70
Mm20		7.90	0.24	24	81	19	0.49	0.137	1.65
Mm73	PH	7.76	0.17	18	58	12	0.35	0.093	1.15
Mm74		7.85	0.16	16	56	16	0.35	0.092	1.20
Mm75		7.87	0.17	16	55	13	0.34	0.092	1.14
Mm76		7.88	0.15	17	56	13	0.35	0.092	1.20
<u>Juandhó, 80 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm09	PH	7.58	0.20	31	114	33	1.17	0.225	2.10
Mm10		7.55	0.19	38	133	36	1.17	0.222	2.01
Mm11		7.66	0.22	31	111	30	0.90	0.229	1.83
Mm12		7.52	0.18	40	140	40	1.31	0.231	2.19
Mm77	VR	7.64	0.23	53	190	70	1.31	0.167	1.64
Mm78		7.60	0.20	40	146	44	0.97	0.147	1.78
Mm79		7.49	0.21	57	178	57	1.34	0.146	1.70
Mm80		7.69	0.23	38	135	39	0.92	0.137	1.65
Ma09	LP	7.52	0.19	22	93	23	0.80	0.130	1.76
Ma10		7.50	0.19	20	93	19	0.50	0.161	1.84
Ma11		7.46	0.20	22	90	23	0.80	0.174	1.97
Ma12		7.53	0.20	20	83	19	0.80	0.171	1.98
<u>La Licuadora, 4 años de riego con aguas residuales</u>									
Mm33	VR							0.179	
Mm34								0.223	
Mm35								0.188	
Mm36								0.275	
Mm29	LP							0.187	
Mm30								0.156	
Mm31								0.163	
Mm32								0.197	

Apéndice 3. Continuación...

Muestra	Tipo de suelo	pH	CE (mS/cm)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Nt (%)	Corg (%)
<u>Ulapa-Tezontlale, cultivo de temporal</u>									
Mm85	LP	7.59	0.27	9	35	11	0.17	0.279	2.91
Mm86		7.63	0.23	9	34	10	0.14	0.290	2.30
Mm87		7.58	0.30	7	33	14	0.14	0.258	2.71
Mm88		7.63	0.20	8	35	9	0.14	0.250	2.52
Mm89	VR	6.83	0.08	12	49	11	0.14	0.183	1.89
Mm90		6.65	0.07	15	56	14	0.17	0.194	2.05
Mm91		6.80	0.09	12	53	13	0.15	0.171	1.88
Mm92		6.61	0.07	14	60	13	0.15	0.162	1.97
<u>Tlaxcoapan, cultivo de temporal</u>									
Mm93	LP	7.59	0.11	9	32	12	0.13	0.191	2.48
Mm94		7.65	0.11	10	40	13	0.12	0.137	1.72
Mm95		7.62	0.12	8	31	13	0.12	0.147	1.65
Mm96		7.52	0.11	9	40	12	0.13	0.147	1.93
Mm97	VR	7.27	0.11	10	39	13	0.13	0.107	1.40
Mm98		7.36	0.12	12	48	12	0.14	0.128	1.60
Mm99		6.80	0.06	12	46	13	0.14	0.107	1.60
Mm100		6.71	0.05	12	46	13	0.13	0.118	1.61

Abreviaturas: VR = vertisol, PH = feozem, LP = leptosol, CE= conductividad eléctrica 1:2.5, Nt = nitrógeno total, Corg= carbono orgánico, n/d= no disponible.