



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOFÍSICA

GEOQUÍMICA AMBIENTAL

ESTUDIOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN Y RETENCIÓN
COMPETITIVA DE As, Pb Y B, CONTENIDOS EN AGUAS
GEOTERMALES, EN SUELOS AGRÍCOLAS ALEDAÑOS AL CAMPO
GEOTÉRMICO DE CERRO PRIETO MEXICALI

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

QUEILENIN RAMOS ZÁRATE

TUTORA

DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. ENERO DE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres, Paz y Juana

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández mi más sincero agradecimiento por brindarme la gran oportunidad de trabajar a su lado y compartir conmigo sus conocimientos y experiencia, además de su apoyo constante y facilidades para que se llevara a cabo la presente investigación.

A los Doctores Víctor Manuel Luna, Silke Cram, Ofelia Morton e Iván Morales por sus significativos comentarios que ayudaron a la mejora de este trabajo.

A la UNAM por hacerme parte de ella.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra por permitirme obtener los conocimientos necesarios para mi crecimiento académico.

Agradecimientos especiales a las Químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz y Nora Ceniceros por su amable colaboración, orientación y principalmente por su paciencia durante mi estancia en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, que hicieron que mi trabajo en el laboratorio haya sido un poco más fácil.

A la Dra. Esther Ruiz y el Dr. Juan Miguel por su ayuda y buena disposición en la parte estadística.

A mis compañeros del Laboratorio de Química: Ma. De Jesús, Diana, Miguel, Marcela, Antonio, Maribel y Oswaldo por su amistad y compañía durante mi estancia en la maestría.

A mis amigas Kenia y Ángeles por su apoyo y cariño incondicional, porque con su entusiasmo me animaron en todo momento.

A Daniel Jaimes por su cariño y por ser un gran sostén que me ha confortado día con día. También a su familia por acogerme generosamente en su hogar, en especial a la Sra. Cristina.

Por último, a mi familia, en especial a mis padres, a quien dedico esta Tesis, porque con su amor me han inspirado y motivado a mejorar cada día y a terminar lo comenzado. A mis hermanas Reims y Yoko por siempre contar con ellas y alegrarme las vacaciones con sus ocurrencias y regocijo inigualable.

RESUMEN

Conocer el riesgo de contaminación del suelo por elementos potencialmente tóxicos (EPT) es una preocupación ambiental actual debido a sus posibles efectos adversos en diferentes cultivos y porque la absorción por plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. Los suelos de zonas aledañas a campos geotérmicos están expuestos a posibles derrames de aguas geotérmicas con elevadas concentraciones de EPT. Con el objetivo de determinar la capacidad de amortiguamiento del suelo agrícola en la zona aledaña al Campo Geotérmico de Cerro Prieto (CGCP) se analizó el comportamiento a temperatura ambiente de la adsorción y retención simultánea de un metal pesado (Pb) y dos metaloides (As y B) por tres muestras de suelo, un vertisol (CAN-MICH) y dos regosoles (224-VER y DELTA-16), para ello se realizaron experimentos en lote o batch con concentración inicial constante utilizando al suelo como sorbente y al agua geotérmica como sorbato. Se evaluaron las concentraciones totales y solubles de las tres muestras de suelo, sus características fisicoquímicas y su relación con los efectos de adsorción y retención competitiva de As, Pb y B. De acuerdo con la NOM-147-SEMARNAT las concentraciones totales demostraron que los suelos no están contaminados por As, Ni, Pb ni Cd. También se analizó la cinética a 18, 24, 48 y 72 h de reacción, los datos mostraron que la adsorción alcanzó el pseudo-equilibrio a las 24 h de contacto para los tres elementos de estudio en dos muestras de suelo: CAN-MICH y DELTA-16, para la muestra 224-VER estos experimentos no se realizaron porque presentó características fisicoquímicas similares a la muestra DELTA-16.

Las ecuaciones de isothermas Langmuir y Freundlich se usaron para modelar la adsorción y retención de As, Pb y B en los tres suelos. De acuerdo con las isothermas el mejor ajuste lo presentó el suelo CAN-MICH con el modelo de Freundlich: para adsorción y retención de As ($r^2 > 0.9$); para adsorción de Pb ($r^2 = 0.61$) y para adsorción de B ($r^2 > 0.5$), y con el modelo de Langmuir para la adsorción y retención de As ($r^2 > 0.9$). En lo que respecta al orden de selectividad

la muestra de suelo CAN-MICH mostró que para la adsorción fue $As > Pb \gg B$ y para la retención $Pb > As \gg B$, en el suelo DELTA-16 para la adsorción y retención el orden fue el mismo, $Pb \gg As \gg B$, por último, en la muestra 224-VER el orden de selectividad para la adsorción y retención fue $Pb \gg As$, en este caso no se adsorbió B. En los tres suelos el total de Pb adsorbido se retuvo, no se liberó a la solución y no fue intercambiable, lo que indica que se produjo una retención irreversible de Pb. En lo que respecta al As la única muestra de suelo que mantuvo retenida una fracción significativa de éste fue el CAN-MICH. El B en las tres muestras ocupó el último lugar tanto en adsorción como en retención.

Las características del suelo como capacidad de intercambio catiónico (CIC), contenido de arcilla, minerales arcillosos, materia orgánica, carbonatos y óxidos cristalinos y amorfos de Fe, Al y Mn fueron las que más influyeron en la adsorción y retención de As y Pb, siendo el suelo CAN-MICH el que presentó el mayor contenido de ellas y por tanto brindó al B la posibilidad de adsorberlo, mientras que en las otras dos muestras de suelo quedó excluido completamente en el proceso de retención.

ABSTRACT

Knowing the risk of soil contamination by potentially toxic elements (EPT) is a current environmental concern due to its possible adverse effects in different crops and because the absorption by plants is generally the first step for the entry of these into the food chain. Soils in areas adjacent to geothermal fields are exposed to possible spills of geothermal waters with high concentrations of EPT. In order to determine the buffer capacity of the agricultural soils in the area surrounding the Cerro Prieto Geothermal Field (CGCP), the behavior at room temperature of the adsorption and simultaneous retention of a heavy metal (Pb) and two metalloids (As and B) by three soil samples, a vertisol (CAN-MICH) and two regosols (224-VER and DELTA-16) were analyzed, for this, batch experiments with constant initial concentration were carried out using the soil as sorbent and the geothermal water as sorbate. The total and soluble concentrations of the three soil samples, their physicochemical characteristics and their relationship with the effects of adsorption and competitive retention of As, Pb and B were evaluated. According to the NOM-147-SEMARNAT the total concentrations showed that the soils are not contaminated by As, Ni, Pb nor Cd. Also, the kinetic was analyzed at 18, 24, 48 and 72 h of reaction, the data showed that the adsorption reached the pseudo-equilibrium at 24 h of contact for the three elements of study in two soil samples: CAN-MICH y DELTA-16, for sample 224-VER these experiments were not performed because the sample presented physicochemical characteristics similar to the sample DELTA-16.

The Langmuir and Freundlich isotherm equations were used to model the adsorption and retention of As, Pb and B in the three soils. According to the isotherms, the best fit was presented by the CAN-MICH soil with the Freundlich model: for adsorption and retention of As ($r^2 > 0.9$); for adsorption of Pb ($r^2 = 0.61$) and for adsorption of B ($r^2 > 0.5$), and with the Langmuir model for the adsorption and retention of As ($r^2 > 0.9$). Regarding the selectivity order, the CAN-MICH soil sample showed that for adsorption was $As > Pb \gg B$ and for retention $Pb > As \gg B$, in soil DELTA-

16 for adsorption and retention order was the same, $Pb \gg As \gg B$, finally, in the sample 224-VER the order of selectivity was for the adsorption and retention $Pb \gg As$, in this case it was not adsorbed B. In the three soils the Total adsorbed Pb was retained, was not released to the solution and was not interchangeable, indicating that an irreversible retention of Pb occurred. As regards the As, the only soil sample that retained a significant fraction of it was CAN-MICH. The characteristics of the soil such as cation exchange capacity (CEC), clay content, clay minerals, organic matter, carbonates and crystalline and amorphous oxides of Fe, Al and Mn were those that most influenced the adsorption and retention of As and Pb, being the CAN-MICH soil the one that presented the greater content of them and therefore it offered to the B the possibility of adsorbing it, while in the other two soil samples it was completely excluded in the retention process.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Justificación	2
1.2. Hipótesis.....	2
1.3. Objetivos.....	3
1.3.1. General.....	3
1.3.2. Específicos	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Suelo	4
2.1.1. Fertilidad y calidad del suelo	4
2.1.2. Características del suelo que influyen en la adsorción y movilidad de EPT	5
2.2. Contaminación del suelo por EPT	13
2.2.1. Plomo	14
2.2.2. Arsénico	15
2.2.3. Boro.....	17
2.2.4. Respuesta de las plantas a la contaminación del suelo por As, Pb y B.....	18
2.3. Fenómenos de adsorción en suelo	22
2.3.1. Procesos de adsorción.....	22
2.3.2. Precipitación superficial y formación de complejos	25
2.3.3. Estudios de Adsorción.....	26
2.3.4. Sorción competitiva	28
2.4. Criterios legislativos en México y el mundo.....	29
3. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO	32
3.1. Ubicación del área de estudio	32
3.2. Características climatológicas	32
3.3. Edafología	34
3.4. Geología	36
3.5. Hidrología	39
3.6. Hidrogeología	39
3.7. Salinidad del suelo del DR	41
3.8. Calidad del agua de riego.....	42
3.8.1. Subterránea.....	42
3.8.2. Superficial.....	43
3.9. Importancia del DR 014 Río Colorado.....	44

4. METODOLOGÍA	45
4.1. Muestreo de suelos y aguas en campo	45
4.2. Preparación de las muestras	46
4.3. Análisis Físicos	47
4.4. Análisis Químicos	47
4.5. Análisis químico del agua	49
4.6. Experimentos de cinética de adsorción	51
4.7. Experimentos Batch	52
4.8. Análisis Estadístico.....	54
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
5.1. Características del suelo	56
5.1.1. Análisis de las muestras.....	56
5.1.2. Relación entre las variables del suelo	68
5.2. Experimentos de cinética de adsorción	70
5.2.1. Cinética de adsorción de As.....	70
5.2.2. Cinética de adsorción de Pb	72
5.2.3. Cinética de adsorción del B.....	74
5.3. Experimentos Batch	78
5.3.1. Isotermas de adsorción y retención de As	79
5.3.2. Isotermas de adsorción de Pb.....	83
5.3.3. Isotermas de adsorción de B.....	84
5.3.4. Análisis de adsorción y retención competitiva.....	85
5.3.5. Relación entre el porcentaje adsorbido y los parámetros edáficos	92
5.3.6. Relación entre el % adsorbido y los iones contenidos en la solución inicial	94
5.4. Integración.....	95
6. CONCLUSIONES	97
7. RECOMENDACIONES.....	100
LITERATURA CITADA	101
A N E X O S	113

Índice de Tablas

Tabla 1. Área superficial y propiedades de sorción de minerales comunes del suelo (Kabata-Pendias, 2004).....	8
Tabla 2. Sensibilidad comparativa de las plantas al arsénico (Adriano, 2001).....	20
Tabla 3. Tolerancia relativa* de cultivos y ornamentales para Boro (Ayers & Westcot, 1985)...	21
Tabla 4. Concentraciones de referencia totales (CR _T) por tipo de uso de suelo (SEMARNAT, 2007).....	30
Tabla 5. Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CRs) (SEMARNAT, 2007).	30
Tabla 6. Límites máximos para Pb total (mg/Kg).....	30
Tabla 7. Límites máximos para As total (mg/Kg).	31
Tabla 8. Experimentos de cinética de adsorción, suelo DELTA-16 y CAN-MICH.	51
Tabla 9. Concentración de As, Pb y B añadido en los experimentos de cinética de adsorción.	52
Tabla 10. Concentración de As, Pb y B añadido en los experimentos de cinética de adsorción.	52
Tabla 11. Experimentos batch adsorción-desorción, suelo CAN-MICH, DELTA-16 y 224-VER.	53
Tabla 12. Clasificación de la densidad aparente (Jim & Ng, 2018).	57
Tabla 13. Interpretación del porcentaje de porosidad.....	59
Tabla 14. Resultados de los análisis de textura por el método de la pipeta.	60
Tabla 15. Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH (SEMARNAT, 2000).....	62
Tabla 16. Resultados del contenido de CT y COT (%).	62
Tabla 17. Valores de referencia para clasificar la concentración de materia orgánica en suelos no volcánicos.	62
Tabla 18. Valores de referencia para clasificar el contenido de carbonatos en suelos (SEMARNAT, 2000).....	63
Tabla 19. Contenido en óxidos de Al, Fe y Mn (mg/g).....	64
Tabla 20. Valores de referencia para clasificar la CIC en suelos (SEMARNAT, 2000).	65
Tabla 21. Concentraciones en mg/L de la fracción soluble de las muestras de suelo.	66
Tabla 22. Resultados de concentraciones totales.	67
Tabla 23. Resultados de retención de As en % en los experimentos de cinética de adsorción.	72
Tabla 24. Resultados de retención de Pb en % en los experimentos de cinética de adsorción.	74
Tabla 25. Resultados de retención de B en % en los experimentos de cinética de adsorción... ..	77
Tabla 26. Coeficientes de regresión no lineal y R ² de los modelos de Freundlich y Langmuir.	79
Tabla 27. % de adsorción o retención para cada etapa del experimento.	86

Tabla 28. Valores de Kd para cada etapa de los experimentos.	91
Tabla 29. Normales climatológicas de la estación 2007 Cerro Prieto, periodo 1951-2010.	114
Tabla 30. Ubicación y características de muestras de suelo.	115
Tabla 31. Ubicación de muestras de agua y parámetros medidos en campo.	115
Tabla 32. Características de arena, limo y arcilla en la prueba de textura al tacto.	119
Tabla 33. Prueba de textura al tacto.	119
Tabla 34. Resultados de los análisis físicos.	137
Tabla 35. Color en las muestras de suelo.	137
Tabla 36. Primera aproximación de contenido de carbonatos en las muestras de suelo.	137
Tabla 37. Mineralogía roca total	137
Tabla 38. Mineralogía de arcillas	138
Tabla 39. Resultados de una parte de los análisis químicos en las muestras de suelo.	138
Tabla 40. Resultados en mg/L del análisis químico de las muestras de agua.	139
Tabla 41. Correlaciones significativas entre las características de las tres muestras de suelo.	140
Tabla 42. Relación entre el porcentaje adsorbido y los parámetros edáficos.	141
Tabla 43. Relación entre el porcentaje adsorbido y los iones contenidos en la solución inicial.	142

Índice de Figuras

Figura 1. Principales fuentes de metales pesados en suelos. (Fuente: Ortiz et al., 2007)	13
Figura 2. Fracciones en las que puede estar repartido el metal contenido en el medio edáfico (Fuente: Rábago, 2011).	14
Figura 3. Macro localización del área de estudio.	32
Figura 4. Climas de la zona de estudio.	33
Figura 5. Evaporación y precipitación media anual, periodo 1951-2010, estación Cerro Prieto.	34
Figura 6. Suelos de la zona de estudio.	35
Figura 7. Geología del área de estudio.	36
Figura 8. Mapa de clase de rocas de la zona de estudio.	37
Figura 9. Geología estructural de la zona de estudio.	37
Figura 10. Modelo conceptual del yacimiento geotérmico de Cerro Prieto (Lira H., 2005).	38
Figura 11. Acuífero Valle de Mexicali y muestras de suelo.	40
Figura 12. Profundidad del nivel estático en metros año 2004.	41
Figura 13. Ubicación de las muestras de suelo.	45
Figura 14. Ubicación de las muestras de agua MX1607, MX1611 y MX1615.	46

Figura 15. Muestra de suelo CAN-MICH finalizando el secado.....	46
Figura 16. Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 200.	50
Figura 17. Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 100.	50
Figura 18. Esquema general de la metodología seguida.	55
Figura 19. Triángulo de textura con las muestras de suelo (USDA, 2011).....	59
Figura 20. Contenido en óxidos cristalinos y amorfos en las muestras.....	64
Figura 21. Contenido en óxidos cristalinos y amorfos por muestras.	65
Figura 22. Pseudo equilibrio del As en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.	70
Figura 23. Pseudo equilibrio del As en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.	71
Figura 24. Comparación de la cinética de adsorción de As entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.....	72
Figura 25. Pseudo equilibrio del Pb en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.....	73
Figura 26. Pseudo equilibrio del Pb en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.....	73
Figura 27. Comparación de la cinética de adsorción de Pb entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.....	74
Figura 28. Pseudo equilibrio del B en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.....	75
Figura 29. Pseudo equilibrio del B en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.....	76
Figura 30. Comparación de la cinética de adsorción de B entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.....	77
Figura 31. Isotermas de adsorción de As.	80
Figura 32. Isotermas de adsorción y retención, CAN-MICH/MX1611.....	81
Figura 33. Isotermas de adsorción de As (a) en DELTA-16/MX1615 y (b) en CAN-MICH/MX1607.	82
Figura 34. Isotermas de (a) adsorción y (b) retención de As en el suelo CAN-MICH, agua MX1611.....	82
Figura 35. Isotermas de adsorción de Pb en el suelo CAN-MICH, agua MX1607.	83
Figura 36. Isotermas de adsorción de B en el suelo CAN-MICH.....	84
Figura 37. Isotermas de adsorción de B (a) en el suelo CAN-MICH/ MX16107 y (b) CAN-MICH/MX1611.	85
Figura 38. Isotermas de adsorción de As y Pb en suelo CAN-MICH.	85
Figura 39. pH-metro marca OAKTON modelo PC 510.....	125
Figura 40. Inicio de agitación de las muestras para la obtención del extracto.....	127
Figura 41. Horno de microondas marca CEM modelo MarsXpress.	127
Figura 42. Horno Leco S-144DR.	128

Figura 43. Espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 8452A.	129
Figura 44. Punto final de la valoración total (Ca + Mg).	130
Figura 45. Proceso de cambio de color en la titulación del Calcio.	131

Índice de Diagramas

Diagrama 1. Metodología Humedad gravimétrica del suelo.	116
Diagrama 2. Metodología del Color del Suelo Seco y Húmedo.	117
Diagrama 3. Metodología de Densidad Aparente.	117
Diagrama 4. Metodología de Densidad Real.	118
Diagrama 5. Textura por el método de la pipeta: eliminación de carbonatos.	121
Diagrama 6. Textura por el método de la pipeta.	122
Diagrama 7. Textura por el método de la pipeta: separación de arenas.	122
Diagrama 8. Textura por el método de la pipeta: obtención de arcillas.	123
Diagrama 9. Mineralogía de suelo: roca total.	124
Diagrama 10. Mineralogía de suelo: fracción arcillosa.	124
Diagrama 11. pH medido en agua relación agua: suelo 1:2.	125
Diagrama 12. Carbonatos equivalentes.	126
Diagrama 13. Fracción geodisponible.	127
Diagrama 14. Concentración total: digestión ácida.	128
Diagrama 15. Azufre total por combustión.	128
Diagrama 16. Método del ácido carmínico: boro.	129
Diagrama 17. Ca y Mg: Valoración de la solución de EDTA 0.01M.	129
Diagrama 18. Ca y Mg: Valoración Total Ca + Mg.	130
Diagrama 19. Ca y Mg: Valoración de Ca.	130
Diagrama 20. Capacidad de Intercambio Catiónico: Saturación.	132
Diagrama 21. Capacidad de Intercambio Catiónico: Extracción.	132
Diagrama 22. Capacidad de Intercambio Catiónico: Cl ⁻ en la solución saturante y en las muestras por titulación con nitrato de plata.	133
Diagrama 23. Experimentos Batch: cinética de adsorción.	135
Diagrama 24. Experimentos Batch: adsorción.	135
Diagrama 25. Experimentos Batch: retención.	136

1. INTRODUCCIÓN

El suelo es un elemento frágil del medio ambiente, un recurso natural no renovable puesto que su velocidad de formación y regeneración es muy lenta mientras que los procesos que contribuyen a su degradación, deterioro y destrucción son mucho más rápidos (Ortiz, Sanz, Dorado, & Villar, 2007), es por ello que la contaminación del suelo por metales pesados se ha convertido en una preocupación ambiental crítica debido a sus posibles efectos ecológicos adversos (Nagajyoti, Lee, & Sreekanth, 2010). Aunque se ha dedicado mucha investigación al estudio del efecto del tiempo de reacción, el pH y los aniones competitivos sobre la adsorción de As y Pb en minerales individuales del suelo, comparativamente pocos estudios de adsorción se han centrado en el suelo mismo, que puede comprender distintas variables (Goh & Lim, 2004), y en soluciones con diferentes concentraciones de iones.

Las muestras de suelo sobre las cuales se hace la investigación se encuentran en una de las zonas agrícolas más importantes del país, además de que están aledañas al Campo Geotérmico de Cerro Prieto (CGCP), éste actualmente tiene una capacidad instalada de 720 MW (Lira H., 2005) para cuya generación se requieren aproximadamente 5,800 toneladas por hora de vapor (Aguilar D., 2010), el área que se explota tiene una extensión de alrededor de 15 Km² y en ella se han perforado más de 300 pozos, con profundidades que varían entre 1,250 y 3,550m (Arellano G., Barragán, Aragón, Izquierdo, & Portugal, 2010).

Es la cercanía de las zonas agrícolas al CGCP la que nos lleva a realizar este estudio, ya que los fluidos geotérmicos pueden contener de forma natural concentraciones altas de EPT como: flúor, cadmio, plomo, boro, arsénico, manganeso, mercurio, entre otros. Estos fluidos al entrar en contacto con el suelo pueden infiltrarse y contaminar el acuífero o, pueden adsorberse y retenerse, lo que podría llevar a la degradación del suelo debido a una acumulación excesiva de EPT, cualquiera de estos procesos viene determinado por las propiedades y características edáficas y su interacción con dichos contaminantes.

La extracción y uso del agua en energía geotérmica plantea interrogantes sobre los posibles problemas al medio ambiente. La contaminación del agua puede ser mitigada, pero pueden ocurrir los siguientes incidentes potenciales (Garay, 2015; Armienta, et al., 2014):

- Los accidentes que resultan en los derrames de fluidos geotérmicos en la superficie.
- Los derrames de sustancias tóxicas o peligrosas que se usan durante exploración, construcción o producción de las fases.
- La falta de estructuras de drenaje para tormenta de escorrentía u otro flujo de agua.
- Fugas de embalses de almacenamiento, por ejemplo, de perforación o estanques de retención.

1.1. Justificación

La zona sobre la cual se hace la presente investigación es principalmente agrícola por este motivo se presenta la necesidad de estudiar, conocer y generar información acerca de los efectos que causa la interacción de tres muestras de suelo con agua geotérmica, debido a la cercanía de las parcelas con el CGCP. El interés de conocer la capacidad de retención de un suelo o la afinidad de un metal por una matriz edáfica ha favorecido el desarrollo de estudios de sorción, estos estudios permiten valorar la disponibilidad del metal y a nivel de riesgos, es esta disponibilidad la que, en cierto modo, hay que considerar como potencialmente susceptible de causar efectos sobre la biota.

La aplicación de los resultados permitirá valorar no solo la capacidad de amortiguación de los suelos frente a la contaminación, sino también la eficacia de dicha amortiguación y la vulnerabilidad del ecosistema ante la contaminación por As, Pb y B.

1.2. Hipótesis

Al infiltrarse en los suelos agua que contiene As, Pb y B existirán procesos geoquímicos que influirán en su adsorción y retención dependiendo del tipo de elemento y de las características fisicoquímicas del suelo.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Evaluar los procesos de adsorción y retención de As, Pb y B contenidos en agua geotérmica en suelos de la zona aledaña al CGCP, Mexicali, Baja California.

1.3.2. Específicos

- 1) De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, determinar si las concentraciones totales de arsénico y plomo que existen en las muestras de suelo están dentro de los LMP.
- 2) Determinar el tiempo necesario para que a temperatura ambiente el sistema suelo:solución (1:5, 1:10, 1:20 y 1:40) llegue al pseudo-equilibrio en la adsorción de As, Pb y B en las muestras CAN-MICH y DELTA-16.
- 3) Relacionar los parámetros edáficos y los iones en solución con el porcentaje de adsorción del suelo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Suelo

El suelo, la capa más superficial de la corteza terrestre, constituye uno de los recursos naturales más importantes con el que contamos al ser el substrato que sustenta la vida en el planeta. A lo largo de su evolución o edafogénesis, en el suelo se van diferenciando capas verticales de material generalmente no consolidado llamados horizontes, formados por constituyentes minerales y orgánicos, agua y gases, y caracterizados por propiedades físicas químicas y físico químicas que los diferencian entre sí y del material original (Ortiz, et al., 2007).

2.1.1. Fertilidad y calidad del suelo

La fertilidad del suelo es un concepto amplio, que integra los atributos químicos, físicos y biológicos del suelo. Éstos se asocian con su capacidad para producir cosechas sanas y abundantes o sostener una vegetación natural en condiciones cercanas a las óptimas (Astier, Maass, & Etchevers, 2002).

La calidad y la salud del suelo son conceptos equivalentes, no siempre considerados sinónimos. La calidad debe interpretarse como la utilidad del suelo para un propósito específico en una escala amplia de tiempo. El estado de las propiedades dinámicas del suelo como contenido de materia orgánica, diversidad de organismos, o productos microbianos en un tiempo particular constituyen la salud del suelo (Bautista, Etchevers, del Castillo, & Gutiérrez, 2004).

La definición de calidad de suelos incluye tres principios importantes: a) La productividad del suelo, que se refiere a la habilidad del mismo para promover la productividad del ecosistema o agroecosistema, sin perder sus propiedades físicas, químicas y biológicas; b) la calidad medio ambiental, entendida como la capacidad de un suelo para atenuar los contaminantes ambientales, los patógenos, y cualquier posible daño hacia el exterior del sistema, incluyendo también los servicios ecosistémicos que ofrece (reservorio de carbono, mantenimiento de la biodiversidad, recarga de acuíferos, etc.); y, c) la salud, que se refiere a la capacidad de un suelo

para producir alimentos sanos y nutritivos para los seres humanos y otros organismos (Astier, et al., 2002).

Las definiciones más recientes de calidad del suelo se basan en la multifuncionalidad y no sólo en el uso específico, tal y como indica la propuesta por el Comité para la Salud del Suelo de la *Soil Science Society of America*, que la define como “la capacidad del suelo para funcionar dentro de los límites de un ecosistema natural o manejado, sostener la productividad de plantas y animales, mantener o mejorar la calidad del aire y del agua, y sostener la salud humana y el hábitat” (Rábago, 2011)

Los indicadores de calidad del suelo pueden ser propiedades físicas, químicas y biológicas, o procesos que ocurren en él. Deben reflejar las principales restricciones del suelo, en congruencia con la función o las funciones principales que se evalúan. Deberían permitir: (a) analizar la situación actual e identificar los puntos críticos con respecto al desarrollo sostenible; (b) analizar los posibles impactos antes de una intervención; (c) monitorear el impacto de las intervenciones antrópicas; y (d) ayudar a determinar si el uso del recurso es sostenible (Bautista, et al., 2004).

2.1.2. Características del suelo que influyen en la adsorción y movilidad de EPT

El suelo es un componente muy específico de la biosfera porque no solo es un sumidero geoquímico de contaminantes, sino que también actúa como un amortiguador natural de la contaminación (Kabata-Pendias, 2010), filtra, almacena, degrada, neutraliza e inmoviliza sustancias orgánicas e inorgánicas tóxicas, impidiendo que alcancen las aguas subterráneas, se esparzan en el aire o que entren en la cadena alimenticia (Ortiz et al., 2007).

Los efectos adversos de los metales pesados aplicados a los suelos están relacionados de forma inseparable con la capacidad del suelo para inmovilizar dichos elementos. Conocer el comportamiento de adsorción de varios componentes del suelo, junto con los datos de composición del suelo, es necesario para predecir cualitativamente, la migración y la disponibilidad de elementos traza (Elliott, Liberati, & Huang, 1986).

En trabajos anteriores se encontró que la materia orgánica, óxidos de Fe y Mn, y los contenidos de arcilla y mica determinan en gran medida la sorción y desorción competitiva de metales pesados por ciertos suelos en Galicia, España (Covelo, Vega, & Andrade, 2007).

En general los metales pesados y los metaloides son adsorbidos fuertemente por los componentes orgánicos e inorgánicos coloidales del suelo. Según Alloway (2013), la resistencia general con la que se retienen los metales en los suelos es un reflejo de: (i) propiedades "residuales" atribuibles al origen de material metálico (minerales primarios dentro del material de origen del suelo, residuos de minas, etc.); (ii) la afinidad intrínseca de los iones metálicos individuales para las superficies de adsorción del suelo y para los ligandos solubles del suelo; (iii) el conjunto de superficies de adsorción presentes en los suelos (humus, óxidos metálicos, arcillas de aluminosilicato, etc.); (iv) las propiedades más "transitorias" del suelo, incluido el pH, el potencial redox, el contenido de agua, la temperatura, la actividad biológica, la concentración de sal, etc. (v) Tiempo de contacto suelo-metal.

A continuación, se presentan las características más importantes que influyen en la retención de EPT en los suelos.

a) pH

El pH influye en aspectos tales como: (i) la cantidad de iones hidronio que compiten con el adsorbato, (ii) la carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución; (iii) el pH es una variable que afecta la distribución de especies iónicas del metal en solución, de hecho las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa dependen de la especie iónica en la que se encuentre éste (Rodríguez, Giraldo, & Moreno, 2010). Además, el orden de selectividad de la retención de metales pesados en los suelos depende del pH de la solución del suelo (Yong & Phadungchewit, 1993).

Por ejemplo, Chuan et al., (1996) encontraron que tanto el potencial redox como el pH afectaban en gran medida la solubilidad de Pb (II), Cd (II) y Zn (II) en el suelo. Sus resultados mostraron que los metales eran escasamente solubles en condiciones alcalinas (pH 8.0),

mientras que en condiciones ligeramente ácidas (pH 5) las solubilidades metálicas fueron mayores y aumentaron drásticamente cuando el pH se mantuvo en 3.3. En condiciones de pH neutros es muy probable que los metales precipiten al formar compuestos como hidróxidos, sulfatos y especies de cloratos (Yong & Phadungchewit, 1993).

b) Potencial redox (Eh)

El potencial redox (Eh, mV) es una propiedad termodinámica intensiva relacionada con la actividad hipotética de los electrones (e^-) a través de la ecuación de Nernst. Los valores de Eh se consideran de forma más segura como un "índice" de estado redox cuando se miden en suelos (Alloway, 2013).

El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh-pH (Figura 5) se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales (Galán & Romero, 2008).

Masscheleyn et al., (1991) concluyó que las alteraciones en el estado de oxidación del arsénico, influenciadas por el potencial redox y el pH, afectaron en gran medida su solubilidad en el suelo y que a niveles altos del potencial redox del suelo (500-200 mV), la solubilidad del arsénico era baja y la parte principal (65-98%) del As en solución estaba presente como As (V).

c) Minerales de arcilla

Las propiedades superficiales de los minerales (área y presencia de una carga eléctrica) parecen ser fundamentales para las propiedades amortiguadoras de los suelos.

Las arcillas (especialmente montmorillonita) se usan ampliamente como barreras en los vertederos para prevenir la contaminación del subsuelo y las aguas subterráneas por lixiviados que contienen EPT. La montmorillonita puede adsorber metales pesados a través de dos mecanismos diferentes (dependientes del pH): (1) intercambio de cationes en las capas intermedias resultante de las interacciones entre los iones y la carga permanente negativa y (2) la formación de complejos de la esfera interna a través de grupos Si-O $^-$ y Al-O $^-$ en los bordes de

partículas de arcilla (Abollino, et al., 2003). Algunas arcillas tienen la posibilidad de adsorber cationes tanto en su superficie exterior como entre las láminas de mineral (esmectitas), mientras que otras por su estructura más pequeña y láminas más unidas sólo permiten hacerlo en su superficie (caolinitas), existiendo casos intermedios (ilitas) (Garrido, 1994).

La capacidad de las arcillas para unirse a los iones metálicos se correlaciona con su CIC, y por lo general, cuanto mayor es la CIC, mayor es la cantidad de catión adsorbido. Los valores de CIC varían con el tipo de arcilla en la siguiente secuencia: montmorillonita, vermiculita>ilita, clorita>caolinita>halloysita (Kabata-Pendias, 2010).

Tabla 1. Área superficial y propiedades de sorción de minerales comunes del suelo (Kabata-Pendias, 2004).

Mineral	Superficie total o específica (m ² /g)	CIC (cmol(+)/kg)
Alófano	100-880	5-350
Caolinita	7-30	3-22
Halloysita	10-45	3-57
Montmorillonita	280-800	80-150
Ilita	65-100	20-50
Clorita	25-150	10-40
Vermiculita ^a	50-800	10-200
Goetita	41-81	
	(305-412) ^b	160b
Óxido de Mn	32-300	150-230
Moscovita	60-100	10-40
Plagioclasa	-	7
Cuarzo	2-3	7
Óxidos de Al	100-220 ^c	-

^a Vermiculitas dioctaédricas y trioctaédricas.

^b Óxidos amorfos de Fe

^c De Sparks (2003).

d) Materia orgánica

La contribución de MO a la CIC es significativa en la mayoría de los suelos cultivables y varía de 25% a 90%, dependiendo del tipo de suelo (Kabata-Pendias, 2004). Aunque a menudo está presente en cantidades relativamente bajas en los suelos, con frecuencia se considera la fase de adsorción dominante para los contaminantes orgánicos y pesticidas en los sistemas de agua del suelo (Sheng, Johnston, Teppen, & Boyd, 2001).

Tiene un papel fundamental en la definición de las características físicas y químicas de los suelos ya que: (i) Determina y estabiliza la estructura; (ii) mantiene la porosidad y retiene el agua;

(iii) retiene nutrientes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH_4^+ , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2}) por intercambio catiónico; (iv) libera N, P, S y elementos traza por mineralización (procesos microbianos a través de los que los compuestos orgánicos se descomponen desprendiendo CO_2); (v) adsorbe sustancias y elementos potencialmente tóxicos (Rábago, 2011).

e) CIC

La suma de todos los cationes intercambiables adsorbidos por un suelo es la CIC y se expresa en $\text{cmol}(+)/\text{Kg}$ suelo. La CIC depende básicamente de los tipos de arcilla (ver Tabla 1) y sus respectivas cantidades presentes en el suelo, como también del contenido de MO (Siebe, Jahn, & Stahr, 1996). La CIC y aniónico de un suelo para elementos traza está estrechamente relacionada con el área de superficie específica de las partículas del suelo (Kabata-Pendias, 2004).

Los coloides del suelo, principalmente las arcillas y la MO, muestran en su superficie cargas negativas, por lo que pueden adsorberse a ellas cationes y éstos pueden ser intercambiados por cantidades equivalentes de otros cationes. En el caso concreto de las arcillas, la CIC depende de su estructura química permitiendo la adsorción de cationes en lugares diferentes (Garrido, 1994).

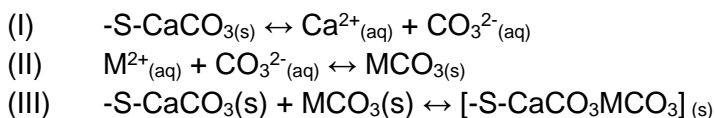
f) Contenido de carbonatos de calcio

Los carbonatos son constituyentes comunes en los suelos donde el potencial de evapotranspiración excede la precipitación (Kabata-Pendias, 2010). El carbonato de calcio es uno de los constituyentes más activos de la superficie de los suelos calcáreos (Holford & Mattingly, 1975).

Los minerales carbonatados son componentes principales de los suelos calcáreos y pueden representar posibles superficies de adsorción para metales pesados. Se espera que la presencia de minerales carbonatados en los suelos pueda tener efectos directos e indirectos en la movilidad y reactividad de los metales pesados: directa a través de sus interacciones superficiales con los metales e indirecta a través de su efecto sobre el pH del suelo, porque los valores de pH

incrementados generalmente producen una mayor capacidad de adsorción del suelo (Papadopoulos & Rowell, 1988). Por esta razón, la medición del carbonato de calcio equivalente en los sistemas del suelo es útil para la evaluación de los procesos químicos del suelo (del Campillo, Torrent, & Loeppert, 1992).

Un ejemplo de los mecanismos de sorción en los carbonatos es el que se da en la calcita, con una primera fase en donde (i) se disuelve la calcita del sorbente liberando calcio y carbonato; (ii) se produce una interacción entre el catión metálico y el carbonato en la solución y (iii) el carbonato metálico se une al sorbente formando un complejo metal-carbonato (Rábago, 2011).



El análisis teórico de la adsorción de metales en la superficie de calcita es complejo. Sin embargo, las siguientes generalizaciones se pueden considerar como pautas para la predicción de sorción de metal en la superficie de calcita: (a) radio iónico de cationes M (II); los metales de radio iónico cercano al de Ca (II) se adsorben más fuerte (es decir, mayor desplazamiento) que otros metales; (b) solubilidad de los complejos de carbonato formados después de la adsorción de M (II); los metales que forman complejos menos solubles con el carbonato se adsorben más que los metales que forman complejos más solubles (Al-Degs, El-Barghouthi, Issa, Khraisheh, & Walker, 2006). En términos generales se puede decir que la sorción de metales por componentes carbonatados naturales, como calcita, depende en gran medida del radio iónico del metal, de su concentración en el medio y de la solubilidad del complejo metal-carbonato que se forme.

g) Oxihidróxidos de Fe, Mn y Al

El Al, Fe, Mn y Ti forman los minerales importantes de óxido, oxihidróxido e hidróxido en los suelos. La Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) es un importante mineral de óxido de Al en suelos y abundante en suelos lixiviados (Sposito, 2008). Aunque se han detectado varios minerales de los óxidos de Fe en los suelos, se afirma que la goetita es la forma más frecuente y la vernadita, un simple óxido

hidratado de Mn, como la forma más frecuente de Mn (Kabata-Pendias, 2010), estos óxidos son fuertes agentes de eliminación de iones de metales pesados (Chao, 1972).

Óxidos de Fe

Los óxidos de hierro son minerales de neoformación provenientes de la alteración de rocas y suelos y, debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, ocurren como óxidos libres. Están presentes en el suelo, en especial depositados como recubrimiento de minerales primarios y secundarios o infiltrados en agregados de arcilla, alteran la carga eléctrica, modifican las propiedades de superficie e incrementan la capacidad amortiguadora del suelo. Son anfóteros con respecto a la reacción con los iones H^+ y OH^- ; a valores de pH ácidos los protones son retenidos por la superficie de los grupos funcionales Fe-OH que promueven el incremento de la carga positiva: $Fe-OH + H^+ = Fe-OH^{2+}$, mientras que en pH alcalinos, el ion H^+ puede ser liberado y crear una carga negativa: $Fe-OH = Fe-O^- + H^+$ (Acevedo, Ortiz, Cruz, & Cruz, 2004).

También tienen la capacidad de formar enlaces fuertes con partículas de arcilla, limo y arena, lo que significa que pueden proporcionar sitios de sorción para sustancias orgánicas en las superficies de estas partículas. El área superficial de los hidróxidos de Fe en los suelos suele ser mucho mayor que el área superficial de los minerales de arcilla (ver Tabla 1), una pequeña fracción de hidróxidos de Fe puede aumentar significativamente el área superficial de partículas en el rango de limo-arena debido al tamaño extremadamente pequeño de los hidróxidos de Fe, en comparación con las partículas de limo y arena. Por lo tanto, este “recubrimiento” de hidróxidos de Fe facilita la interacción entre partículas minerales más grandes y sustancias orgánicas (Regelink, et al., 2015).

Óxidos de Mn

Los óxidos de Mn, en condiciones aireadas, existen principalmente como diferentes óxidos y óxidos hidratados. Estos óxidos secundarios, asociados con los óxidos de hierro, generalmente ocurren como nódulos y concreciones, o como manchas y recubrimientos en las superficies del

suelo y partículas de sedimentos. Difieren de los de Fe en solubilidad en un entorno natural en respuesta a las condiciones de oxidación-reducción, características de carga y la cantidad y tipo de iones metálicos eliminados (Chao, 1972). Los dos grupos de óxidos, Fe y Mn, están estrechamente relacionados y la diferencia de solubilidad es la base para separarlos.

Los óxidos de Mn del suelo tienen alta afinidad por el Pb, que se atribuye a la alta valencia del manganeso (Covelo, Vega, & Andrade, 2007). Existen tres mecanismos posibles para explicar la unión del plomo por los óxidos de Mn: a) fuerte adsorción específica; b) afinidad especial por los óxidos de Mn con la posibilidad de oxidación de Pb o; c) formación de algún mineral de Pb-Mn específico como la coronadita (McKenzie, 1980). De las tres anteriores la que más se presenta es la adsorción específica en un amplio rango de pH.

Óxidos de Al

Los óxidos de Al amorfos parecen tener una importancia secundaria para la sorción de metales divalentes en la mayoría de los suelos (Zachara, Smith, Resch, & Cowan, 1992). Los óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Al en suelos ácidos constituyen un grupo de coloides del suelo que son capaces de adsorber amplias cantidades de metales en traza y tienen además una importante influencia en la sorción y disponibilidad de fosfatos, esta influencia depende de las formas del Al, pH del suelo, MO y otras propiedades del suelo (Zhang, Alva, Li, & Calvert, 1997).

La comprensión de la distribución de varias formas de Fe, Mn y Al en los suelos proporciona información sobre la solubilidad del metal, la transformación, la reacción química y los grupos de fracción disponible y la disponibilidad de los elementos

h) Textura

La textura del suelo es una medida para la distribución del tamaño de las partículas minerales primarias que son los bloques de construcción para todos los agregados en cualquier tamaño mayor (Regelink, et al., 2015). La influencia de la textura del suelo en la solubilidad del metal en suelos se expresa mejor en términos de la división de suelos en arcilla, limo y fracciones de

arena. Estos términos se definen a su vez por las fracciones del tamaño de partícula del suelo con clasificaciones respectivas de $<2 \mu\text{m}$, $2-50 \mu\text{m}$ y $> 50 \mu\text{m}$ (Rieuwerts, Thornton, Farago, & Ashmore, 1998). El contenido de arcilla se considera como el factor principal que influye en la capacidad de adsorción del suelo debido a su alta área de superficie específica (Lu, et al., 2018).

La adsorción de B depende de la textura del suelo y aumenta con el contenido de arcilla (Goldberg, 1997), lo mismo pasa con el Pb y As.

2.2. Contaminación del suelo por EPT

La contaminación ambiental es la presencia de un contaminante en el aire, el agua y el suelo, que puede ser venenoso o tóxico y puede causar daños a los seres vivos en el ambiente contaminado (Nagajyoti, Lee, & Sreekanth, 2010). La contaminación de los suelos por EPT se ha incrementado considerablemente, como consecuencia del empleo intensivo de agroquímicos, de los residuos generados por actividades de minería, fundición y del riego con aguas residuales (Bautista & Arnaud-Viñas, 2006).

Son fuentes importantes de metales en suelos las cenizas y escorias de los procesos de combustión de carbón fósil o derivados del petróleo (Figura 1), el aporte directo procedente de actividades agrícolas (adición de fertilizantes, pesticidas, lodos de depuradoras, composta, etc.) y su acumulación a partir de residuos industriales, urbanos y mineros (metalurgia, fabricación de pinturas, barnices, disolventes, baterías, textiles, curtidos, etc.) (Ortiz et al., 2007).

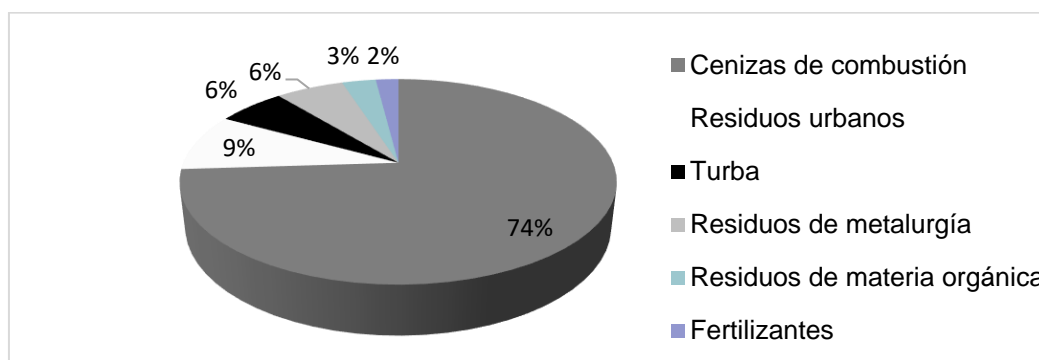


Figura 1. Principales fuentes de metales pesados en suelos. (Fuente: Ortiz et al., 2007)

El grado de contaminación de un suelo debe considerar la biodisponibilidad (Figura 2) del contaminante o su posible asimilación por los organismos del suelo, determinada por la

competencia entre el sistema radicular de la planta, la solución del suelo y la fase sólida del suelo (Sposito, 2008).

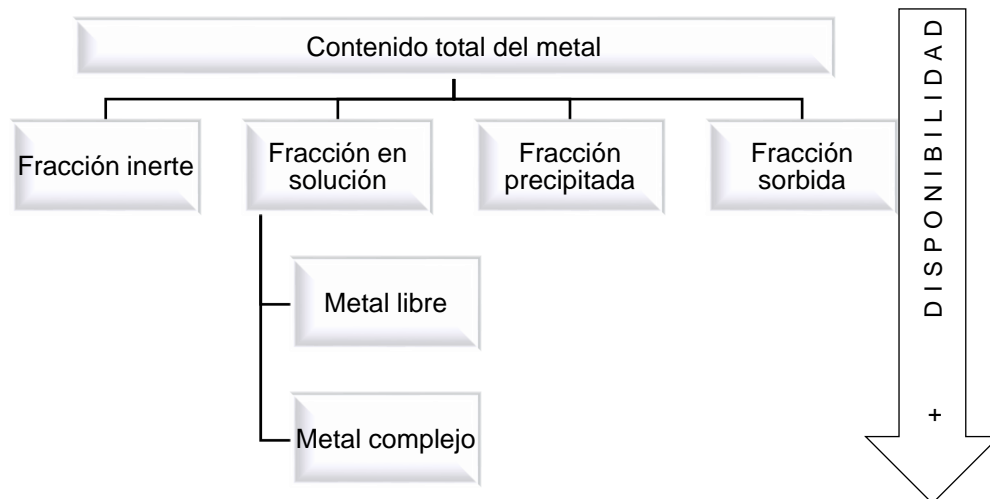


Figura 2. Fracciones en las que puede estar repartido el metal contenido en el medio edáfico (Fuente: Rábago, 2011).

En general, los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: la primera, quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa del suelo u ocupando sitios de intercambio; la segunda, específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo; la tercera, asociados con la materia orgánica del suelo y la cuarta, precipitados como sólidos puros o mixtos. Por otra parte, pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas; pueden pasar a la atmósfera por volatilización y pueden ser movilizados a las aguas superficiales o subterráneas (Prieto, González, Román, & Prieto, 2009).

2.2.1. Plomo

El plomo es un metal pesado con número atómico 82, masa atómica 207.2u, pertenece al grupo IVA de la tabla periódica y tiene una densidad relativa o gravedad específica de 11.4 g/cm³. Tiene dos estados de oxidación II o IV, pero en la mayoría de los compuestos inorgánicos es II.

El contenido promedio de Pb de la corteza terrestre es de 13 a 16 ppm y en el suelo de 19 ppm. Aunque hay más de 200 minerales de Pb, solo unos pocos son comunes, con galena (PbS, 87% Pb en peso) cerussita (PbCO₃) y anglesita (PbSO₄) como la más importante económicamente. El Pb ocurre en minerales primarios como inclusiones de sulfuro, fosfato y

carbonato; sustitución isomórfica por K en feldespatos y micas; para el Ca en feldespatos, piroxenos y fosfatos; y para Fe y Mn en óxidos (Sposito, 2008).

El Pb es uno de los elementos tóxicos más abundantes y distribuidos de forma ubicua en el suelo, sus niveles naturales se mantienen por debajo de 50 mg/kg. En los suelos, el plomo puede aparecer como un ión metálico libre, complejado con constituyentes inorgánicos (por ejemplo, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^-), o puede existir como ligandos orgánicos (por ejemplo, aminoácidos, ácidos fúlvicos, y ácidos húmicos); alternativamente, el plomo se puede adsorber en las superficies de las partículas (por ejemplo, óxidos de Fe, material biológico, materia orgánica y partículas de arcilla). El plomo antropogénico generalmente se acumula principalmente en la capa superficial del suelo y su concentración disminuye con la profundidad (Pourrut, Shahid, Dumant, Winterton, & Pinelli, 2011).

La química del Pb en los suelos puede describirse cualitativamente como afectada por (1) la adsorción específica a varias fases sólidas, (2) la precipitación de compuestos poco solubles o altamente estables de los cuales es un componente, y (3) la formación de Complejos o quelatos relativamente estables que resultan de la interacción con MO (Adriano, 2001)

2.2.2. Arsénico

El arsénico es un contaminante de interés público debido a sus propiedades cancerígenas altamente tóxicas para los seres humanos. La ingesta de alimentos es una de las fuentes más importantes por las cuales los humanos ingieren arsénico (Huang, Gao, Wang, Staunton, & Wang, 2006).

Es un metaloide con número atómico 33, masa atómica 74.9216u, pertenece al grupo VA de la tabla periódica y tiene una densidad de 5.73 g/cm³. Su distribución en la naturaleza es muy variable, está en todas partes de la corteza terrestre (Francesconi, Visoottiviseth, Sridokchan, & Goessler, 2002) (1.5 mg/kg) y en el suelo (7.2 mg/Kg donde a menudo se asocia con minerales de sulfuro) y ocupa el puesto 52 entre los elementos en abundancia (Xu, Nakajima, & Ohki, 2002), mostrando escasa correlación con formaciones geológicas, clima o suelo. Un importante origen

natural de la contaminación es el volcanismo (Mascher, Lippmann, Holzinger, & Bergmann, 2002). Vulcanismo

El As se encuentra en los estados de valencia -3 , 0 , $+3$ y $+5$ (Álvarez, Bolado, Cancillo, & Calvo, 2003). Las principales formas inorgánicas de As en suelos y sedimentos contaminados son $+5$ y $+3$, pero a veces se espera que los estados de oxidación de $+3$ y 0 se encuentren en condiciones altamente reductoras (Goh & Lim, 2004), por lo tanto el As está sujeto a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación orgánica y bioquímica. La adsorción es uno de los procesos geoquímicos más importantes que influye enormemente en la movilidad y la disponibilidad de As en los suelos. Aunque la proporción total de adsorción depende de numerosos factores, el estudio de adsorción de As en minerales del suelo se ha relacionado principalmente con factores ambientales tales como tiempo de reacción, pH, potencial redox, estados de oxidación, ligandos orgánicos y aniones competitivos (Huang, et al., 2013). La concentración de fondo de As en el suelo oscila entre 5 y 6 mg/kg (Lu, et al., 2018).

Los estados de oxidación desempeñan un papel importante en la determinación de la movilidad potencial y la sensibilidad de As hacia los cambios de las condiciones ambientales en los suelos. De los dos estados redox, el As^{+3} es más tóxico que el de As^{+5} (Goldberg, 2002; Goh & Lim, 2004), y ambos son más tóxicos que los compuestos arsenicales orgánicos, el arsenito destruye todos los tejidos con los que entra en contacto, por reacción con los grupos sulfhidrilos de las proteínas, además es más soluble y móvil por lo que su disponibilidad para la absorción por los cultivos es mayor (Álvarez, et al., 2003).

En pH naturales el Arsenito (As^{+3}) existe en disolución como H_3AsO_3 y $H_2AsO_3^-$, ya que los valores de pK_a para ácido arsenioso son altos, $pK_{a1}=9.2$ y $pK_{a2}=12.7$, es más frecuente en aguas subterráneas anaeróbicas. Mientras que, en las mismas condiciones de pH, el Arseniato (As^{+5}) está presente como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ ($pK_a 1=2.3$, y $pK_a 2=6.8$ y $pK_a 3=11.6$) (Goldberg, 2002), es la forma más abundante en ambientes aerobios (zona superficial del suelo y aguas superficiales) y en este estado de oxidación es retenido por el suelo.

2.2.3. Boro

El boro es un metaloide con número atómico 5, masa atómica 10.81u, pertenece al grupo IIIA de la tabla periódica, tiene una densidad de 2.46 g/cm³ y es un oligoelemento. Es el 38° elemento en abundancia en la corteza terrestre, en donde su concentración es de sólo 10 ppm y en el suelo 33 ppm (Sposito, 2008).

El B, el único no metal entre los elementos del Grupo III, que no está distribuido uniformemente en la corteza terrestre. Se sabe que el B está asociado con la materia orgánica y está enriquecido en algunos sedimentos carboníferos. Esto indica que B puede fijarse preferentemente en algún tipo de sustancias orgánicas, y sus concentraciones son elevadas en algunos carbones. Las formas más comunes de B en las soluciones de suelo son, aparentemente, su ácido H₃BO₃ no disociado y, en parte, B(OH)₄⁻. Solo a un pH superior a 7, es probable que se presenten otros aniones, como H₂BO₃⁻ y B₄O₇²⁻, en las soluciones del suelo (Kabata-Pendias, 2010). El B es más frecuente en aguas de pozo y manantiales de áreas geotérmicas o cerca de fallas de terremotos (Ayers & Westcot, 1985).

Los minerales que contienen boro son muy insolubles (turmalina) o muy solubles (minerales B hidratados) y generalmente no controlan la solubilidad de B en solución de suelo. En suelos salinos, la falta de drenaje conduce a concentraciones excesivas de B en la solución del suelo. La recuperación de suelos con alto contenido de B requiere aproximadamente tres veces más agua que la recuperación de suelos salinos (Goldberg, 1997) ya que el boro se mueve lentamente con la solución suelo, al encontrarse altamente adsorbido a los minerales de arcilla (Torres & Acevedo, 2008).

La fijación variable de B se debe a diferentes mecanismos de sorción del anión B, incluido el intercambio de ligandos, la formación de complejos de superficie y la incorporación a las redes de arcillas minerales (Kabata-Pendias, 2010). En los suelos de zonas áridas, es probable que B sea coprecipitado con hidróxidos de Mg y Ca como recubrimientos de partículas del suelo, y B también puede aparecer como metaborato de Na.

2.2.4. Respuesta de las plantas a la contaminación del suelo por As, Pb y B

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse en diferentes cultivos. En plantas, el concepto de bioacumulación se refiere a la agregación de contaminantes; algunos de ellos son más susceptibles a ser fitodisponibles que otros. La absorción de metales pesados por las plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen en primera instancia del movimiento de los metales desde la solución en el suelo a la raíz de la planta (Prieto, et al., 2009) por lo que es necesario conocer los niveles actuales de contaminación por metales pesados en suelos agrícolas, sobre todo por el efecto que éstos pueden ejercer sobre la salud humana y animal (Bautista, et al., 2006).

En la contaminación por metales pesados la raíz es el principal órgano de absorción y acumulación (Barceló & Poschenrieder, 1992), es el sitio de contacto principal para los iones. Todas las plantas absorben metales del suelo donde se encuentran, pero en distinto grado, dependiendo de la especie vegetal, y de las características y contenido en metales del suelo. Las plantas pueden adoptar distintas estrategias frente a la presencia de metales en su entorno (Baker, 1981), unas basan su resistencia a los metales con la estrategia de una eficiente exclusión del metal, restringiendo su transporte a la parte aérea. Otras acumulan el metal en la parte aérea en una forma no tóxica para la planta. La exclusión es más característica de especies sensibles y tolerantes a los metales, y la acumulación es más común de especies que aparecen siempre en suelos contaminados (Prieto, et al., 2009).

A) Plomo

Entre los contaminantes comunes que afectan a las plantas, el Pb es uno de los más frecuentes (Pourrut, et al., 2011) y su disponibilidad para ellas está en función del pH del suelo. Los mecanismos de fitotoxicidad están relacionados, con la permeabilidad de la membrana celular, reacciones de grupos sulfhidrilos (-SH) con cationes y afinidad para reaccionar con grupos fosfatos. En algunas plantas el Pb es capaz de acumularse principalmente en las raíces

siendo mínima su presencia en otras partes u órganos de los cultivos; aunque algunos otros autores han reportados trazas de este elemento incluso en granos como los de cebada (Prieto, et al., 2009).

El Pb ejerce efectos adversos sobre la morfología, el crecimiento y los procesos fotosintéticos de las plantas. Un alto nivel de Pb en el suelo induce una morfología anormal en muchas especies de plantas. El alto nivel de Pb provoca la inhibición de las actividades enzimáticas, desequilibrio del agua, alteraciones en la permeabilidad de la membrana y alteración de la nutrición mineral. El Pb inhibe la actividad de las enzimas a nivel celular al reaccionar con sus grupos sulfhidrilo, la inhibición de la germinación puede resultar de la interferencia del Pb con enzimas importantes y la afectación en la fotosíntesis al inhibir la actividad de las enzimas carboxiladas (Nagajyoti, et al., 2010). Sin embargo, el alcance de estos efectos varía y depende de la concentración de Pb probada, la duración de la exposición, la intensidad del estrés de la planta, la etapa de desarrollo de la planta y los órganos en particular estudiados. Debido a su fuerte unión con materiales orgánicos y/o coloidales, se cree que solo pequeñas cantidades de plomo en el suelo son solubles y, por lo tanto, están disponibles para la captación de plantas (Pourrut, et al., 2011).

B) Arsénico

El As del suelo es la fuente principal para la absorción de cultivos. Las concentraciones de As en las partes comestibles de los cultivos dependen de la disponibilidad del As en el suelo y de la capacidad de un cultivo para absorberlo y trasladarlo a los órganos. La disponibilidad de As a su vez está determinada por las propiedades del suelo, especialmente la composición mineral, contenido de MO, pH, potencial redox y contenido de fosfato (Huang, et al., 2006). La concentración tolerada por las plantas varía de 1 a 50 mg de As/kg de suelo y se ha informado que el arseniato reduce la biosíntesis de clorofila en el maíz (Mascher, et al., 2002).

El As junto con el Cd y Hg son muy tóxicos para las enzimas sensibles al metal, lo que resulta en la inhibición del crecimiento y la muerte de los organismos (Nagajyoti, et al., 2010). Los arsenitos penetran la cutícula de la planta en mayor grado que los arseniatos. Una de las

primeras señales de lesión de la planta por la fitotoxicidad del arsenito es el marchitamiento causado por la pérdida de la turgencia, mientras que el estrés debido al arseniato no implica una rápida pérdida de la turgencia. Además del marchitamiento de las hojas de nuevo ciclo, las plantas gravemente afectadas exhiben un crecimiento retardado de la raíz y la parte superior. Esto suele ir acompañado de decoloración de la raíz y necrosis de las puntas y los márgenes de las hojas. En las plantas de arroz, el macollamiento está severamente deprimido como en el caso de la deficiencia de P. Estos síntomas indican una restricción en el movimiento del agua hacia la planta, que puede causar la muerte (Adriano, 2001). En la Tabla 2 se muestra una lista de cultivos agrupados de acuerdo con su sensibilidad al As.

Tabla 2. *Sensibilidad comparativa de las plantas al arsénico (Adriano, 2001).*

Tolerante	Moderadamente tolerante	Tolerancia baja
Frutales		
Manzana	Cherries	Melocotón
Peras	Fresas	Albaricoque
Uvas		
Frambuesas		
Zarzamora		
Vegetales y cultivos		
Centeno	Remolacha	Guisantes
Menta	Maíz	Cebolla
Espárragos	Calabaza	Pepino
Col	Nabos	Frijoles
Zanahorias	Rábano	Soya
Tomate		Arroz
Papás		Espinacas
Acelga suiza		
Trigo		
Avena		
Algodón		
Cacahuates		
Tabaco		
Cultivos forrajeros		
Pasto del Sudán	Timoteo	Alfalfa
Pasto azul		Pasto Bromo
Ryegrass italiano		Arveja
Pasto azul de Kentucky		Otras legumbres
Cañuela de prados		

C) Boro

El B es metabólicamente importante en las plantas y se cree que desempeña el papel más relevante en la translocación de azúcares porque el complejo borato-polihídrico es más móvil

que las moléculas de azúcar polar. Las plantas que exhiben tolerancia a la sal generalmente también son suficientemente tolerantes a la concentración elevada de B en los medios de crecimiento (Kabata-Pendias, 2010).

El rango entre la deficiencia de B y los síntomas de toxicidad en las plantas generalmente es estrecho, de 0.028 a 0.093 mmol/L para cultivos sensibles y 0.37 a 1.39 mmol/L para cultivos tolerantes. Las concentraciones excesivas de B en la solución del suelo pueden llevar a una marcada disminución del rendimiento en las plantas de cultivo. En áreas áridas y semiáridas, la toxicidad por B se debe a los altos niveles de B en los suelos y a las adiciones de B a través del agua de riego. La disponibilidad de B para las plantas se ve afectada por una variedad de factores que incluyen el pH de la solución del suelo, la textura del suelo, la humedad del suelo, la temperatura, el contenido de óxidos, el contenido de carbonato, el contenido de MO y la mineralogía de arcilla (Goldberg, Lesch, & Suárez, 2000; Elrashidi & O'Connor, 1982).

Los síntomas de toxicidad generalmente se muestran primero en las puntas y bordes de las hojas más viejas, como manchas amarillas o secas de los tejidos de las hojas. En algunos casos, el color amarillento o las manchas son seguidas por un secado que avanza desde cerca de la punta a lo largo de los bordes de las hojas y hacia el centro entre las venas (interveinal). Una gomosis o exudado en las extremidades o el tronco a veces también es muy notable en los árboles gravemente afectados, como las almendras (Ayers & Westcot, 1985).

Tabla 3. Tolerancia relativa de cultivos y ornamentales para Boro (Ayers & Westcot, 1985).*

Tolerante 4.0 mg/L de B	Semitolerante 2.0 mg/L de B	Sensible 1.0 mg/L de B
Espárrago	Girasol nativo	Nogal
Palmera canaria	Papá	Frijol
Palma Datilera	Algodón	Olmo americano
Betabel	Tomate	Ciruela
Alfalfa	Rábano	Pera
Gladiola	Rosa	Manzana
Haba	Olivo	Uva
Cebolla	Cebada	Higo
Nabo	Trigo	Cereza
Repollo	Maíz	Durazno

Tolerante 4.0 mg/L de B	Semitolerante 2.0 mg/L de B	Sensible 1.0 mg/L de B
Lechuga	Sorgo	Albaricoque
Zanahoria	Avena	Naranja
	Zinnia	Aguacate
	Calabaza	Toronja
	Pimiento	Limón
	Camote	
	Haba	
2.0 mg/L de B	1.0 mg/L de B	0.3 mg/L

*La tolerancia relativa se basa en el boro en agua de riego a la que se observaron síntomas de toxicidad del boro cuando las plantas se cultivaron en cultivo de arena. No indica necesariamente una reducción en el rendimiento.

2.3. Fenómenos de adsorción en suelo

El riesgo de lixiviación o absorción por las plantas depende de la concentración de contaminantes en la solución del suelo, que a su vez depende de los equilibrios de sorción-desorción que rigen la partición del contaminante entre la solución del suelo y los sólidos del suelo, especialmente los coloides del suelo (Covelo, Vega, & Andrade, 2007).

Varios procesos químicos complicados de arsénico, como la reducción, la oxidación, la precipitación-disolución, la adsorción-desorción y la metilación biológica, pueden ocurrir en el suelo. Entre ellos, el comportamiento de adsorción-desorción se considera como el proceso más importante, que podría afectar en gran medida la movilidad y la toxicidad (Lu & Xu, 2009).

2.3.1. Procesos de adsorción

La adsorción de cationes metálicos en las fases sólidas del suelo puede implicar adsorción específica y no específica. La adsorción es un proceso de transferencia de masa en el que una sustancia se transfiere de la fase líquida a la superficie de un sólido y se une a fuerzas químicas o físicas (Xu, Nakajima, & Ohki, 2002).

Adsorción no específica

Es un fenómeno electrostático en el que los cationes del agua de los poros se intercambian por cationes cerca de la superficie (Bradl, 2004), se caracteriza por reacciones menos selectivas.

A) Intercambio catiónico

Implica a un catión retenido por fuerzas electrostáticas que puede ser fácilmente reemplazado por otro, el catión está retenido como carga disociada en el complejo de intercambio.

No todos los cationes son adsorbidos con igual fuerza por el complejo de cambio. La fuerza de intercambio es una función de la valencia del catión y su grado de hidratación: a más alta valencia y menor hidratación, mayor será su poder reemplazante y a igual valencia, los iones menos hidratados se adsorben mejor.

En el caso concreto de suelos en los que predominan óxidos e hidróxidos de Al, Fe, y Mn estos prácticamente no presentan carga permanente, pero generan capacidad de intercambio catiónico y aniónico como resultado de la adsorción de protones e iones hidroxilo. Las partículas de arcilla y MO presentan carga residual negativa sobre su superficie por lo que son intercambiadores catiónicos preferentemente.

B) Formación de complejos de esfera externa

También llamada adsorción física, es debida a un enlace relativamente débil entre un catión metálico de la solución del suelo con un grupo funcional de la superficie de un coloide, incluye fuerzas: de Van der Waals, de dispersión y electrostáticas, que dan lugar a complejos de esfera externa. En estos casos, la molécula adsorbida mantiene su esfera de hidratación y no está fija en un lugar específico, pudiendo trasladarse sobre la superficie: esta adsorción es una transformación de baja energía ($E < 8 \text{kJoule/mol}$) (Tévez & Afonso, 2011). La formación de un complejo de esfera externa es un proceso rápido, reversible, se ve afectado por la fuerza iónica de la solución, este tipo de adsorción solo ocurre en superficies que tienen carga opuesta al sorbato.

Adsorción específica

Conocida también como adsorción química o quimisorción, se caracteriza por reacciones más selectivas, es una interacción mucho más fuerte y de corto alcance que da lugar a complejos de esfera interna, implica mecanismos de: intercambio de ligandos; enlace covalente y enlace por

puente de hidrógeno (Sparks, 2003). La molécula adsorbida pierde la esfera de hidratación lo que permite un acercamiento mayor a la superficie y la energía de adsorción es elevada ($E > 8$ kJoule/mol) debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los sitios activos del adsorbente comparables a las uniones covalentes (Tévez & Afonso, 2011). Estas reacciones dependen en gran medida del pH, son equivalentes a la hidrólisis de iones de metales pesados (Bradl, 2004).

La formación de un complejo de esfera interna es un proceso más lento, a menudo irreversible o de mayor tiempo de retención, está poco afectado por la fuerza iónica de la solución y puede aumentar, reducir, neutralizar o invertir la carga del adsorbente independientemente de la carga original.

En superficies de carga variable, la adsorción específica es particularmente importante para los metales que se hidrolizan fácilmente en agua y para los metales que forman oxianiones. En las superficies de carga constante asociadas con los minerales de arcilla de filosilicato, la adsorción específica es importante para los cationes monovalentes más grandes. La mayoría de los aniones y muchos cationes metálicos pueden formar complejos de esferas internas con superficies minerales cargadas a través de un proceso de intercambio de ligandos. Estos tipos de complejos aparecen más fácilmente en las superficies de óxido e hidróxido, como las de goethita y gibbsita (Evans, 1989). Los aniones como molibdato, arseniato, arsenito, fosfato y silicato se adsorben fuertemente formando complejos de esfera interna mediante un mecanismo de intercambio de ligandos, que resulta en un cambio en el punto de carga cero (Sparks, 2003).

Los complejos de la esfera interna entre los metales y la materia orgánica del suelo se pueden formar por asociaciones entre los cationes y los grupos funcionales de coordinación encontrados en las sustancias húmicas, en las que los grupos funcionales se comportan como ligandos orgánicos complejantes (Evans, 1989).

2.3.2. Precipitación superficial y formación de complejos

A medida que aumenta la cantidad de catión metálico o anión sorbido en una superficie, la sorción puede pasar de la adsorción mononuclear a la precipitación superficial (una fase tridimensional) (Sparks, 2003). La precipitación a menudo se asocia con: condiciones de suelo neutro-alcalino; concentraciones relativamente altas del elemento traza en cuestión; baja solubilidad de los compuestos metálicos o bajos sitios de sorción específicos (Jalali & Jalili, 2011). Los metales pueden precipitar en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros o fosfatos sobre los suelos (Bradl, 2004). Las condiciones variables en la aireación del suelo son conocidas como un factor significativo en la precipitación de metales (Kabata-Pendias, 2010).

El arseniato forma precipitados insolubles con hierro, aluminio y calcio. El hierro en los suelos es más efectivo para controlar la movilidad del arseniato (Russell, 1992).

La complejación con sustancias húmicas es importante para los metales que forman fuertes asociaciones con los átomos de oxígeno y azufre (Evans, 1989). El humus puede unirse a coloides inorgánicos, formando complejos órgano-minerales de diferente grado de estabilidad. La formación de complejos organometálicos puede suponer la movilización o retención del metal en el suelo, dependiendo del ligando orgánico de que se trate. La capacidad complejante depende de la cantidad de los grupos carboxílicos (COOH) y fenólicos (OH) (Adriano, 2001), la acidez total y el grado de disociación, entre otros. Los grupos carboxílicos juegan un papel predominante en la unión del metal con ácidos fúlvicos y húmicos. La MO soluble también proporciona a la solución del suelo gran variedad de ácidos orgánicos de alto y bajo peso molecular, y pueden actuar como bases de Lewis.

En muchos casos a través de ligandos orgánicos se forman complejos organometálicos, lo que facilita la solubilidad del metal, la disponibilidad y dispersión porque puede degradarse por los organismos del suelo (Galán & Romero, 2008).

2.3.3. Estudios de Adsorción

En el laboratorio la adsorción se determina mediante la desaparición de un soluto de la solución, ya sea en estudios: batch (en lote) y/o en columnas.

Los estudios de adsorción que se llevan a cabo mediante experimentos batch se basan en la agitación de una disolución acuosa con contaminantes (sorbato) que se ponen en contacto con una cantidad determinada de suelo (adsorbente). Pasado un tiempo, durante el cual se supone se alcanza el equilibrio, se determina la concentración del contaminante en el líquido sobrenadante, considerando que la diferencia entre ésta y la concentración inicial es la cantidad de contaminante adsorbida en el suelo. Con los datos experimentales obtenidos, se pueden calcular los coeficientes de distribución (partición o sorción) según la expresión (Beltrán, Hernández, & Morell, 1995):

$$K_d = \frac{\mu g \text{ metal} / g \text{ suelo}}{\mu g \text{ metal} / ml \text{ de disolución en equilibrio}}$$

El coeficiente de distribución, K_d , es un índice de la movilidad potencial de un metal. Cuanto mayor es la K_d de un metal, más fuerte es su sorción sobre las superficies del suelo y, por lo tanto, menor es su solubilidad. Los coeficientes de distribución se han utilizado ampliamente en estudios en los que se evalúa la movilidad de metales pesados mediante experimentos de adsorción (Antoniadis, Tsadilas, & Ashworth, 2007).

La técnica de lotes es muy útil para estudiar los mecanismos de reacción que ocurren en la interfaz suelo-agua, pero tiene las siguientes limitaciones: solubilización de los componentes del suelo debido a la agitación de la muestra del suelo; relaciones de suelo:solución muy diferentes a las existentes en los sistemas naturales (Abollino, et al., 2003); puede sobreestimar la lixiviación y el tiempo de contacto puede ser demasiado corto. Aunque es pertinente observar que la información obtenida podría ser útil en el desarrollo de una mejor comprensión de la compatibilidad del material del suelo con los contaminantes de metales pesados (Yong & Phadungchewit, 1993).

Para el estudio de la adsorción edáfica de metales se utilizan algunos modelos, entre los que se destacan las isothermas de adsorción (Langmuir, Scatchard y Freundlich), éstas son una representación gráfica de la concentración de soluto en solución, que está en equilibrio con una cantidad de sorbato en la superficie de un sólido. La utilidad de estas isothermas para la predicción de la movilidad de metales pesados en los diferentes ambientes se basa en el hecho que tienen en cuenta las fuerzas iónicas y de enlace, el pH, el potencial redox, la CIC, la MO, el contenido de arcillas y los mecanismos de las reacciones en las esferas interna y externa de los coloides del suelo (Cortés, Bravo, Martín, & Menjivar, 2015).

Las isothermas de adsorción son puramente descripciones de datos macroscópicos y no prueban ningún mecanismo microscópico, los mecanismos se deben dilucidar utilizando técnicas espectroscópicas. No se puede derivar información a nivel molecular partiendo de los resultados que se obtuvieron.

Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich está dada por:

$$q = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q es la cantidad de iones adsorbido en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio del ion en solución (mg/L), K_F y n son constantes. Los valores de las constantes de Freundlich K_F y $1/n$ representan la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción de estos adsorbentes, respectivamente (Xu, Nakajima, & Ohki, 2002).

La evaluación de los parámetros en la isoterma de Freundlich se realiza al obtener una forma lineal de la isoterma y la mejor línea de ajuste para los datos se obtiene al maximizar el coeficiente de determinación r^2 . El valor r^2 indica la bondad de ajuste entre los datos y la isoterma (Coles & Yong, 2006).

La isoterma de Freundlich describe mejor la adsorción a bajas concentraciones de adsorbato y asume que la matriz sólida tiene una capacidad infinita de sorber, de tal forma que la

concentración sorbida aumentaría indefinidamente con la concentración en solución, aunque no necesariamente de forma lineal.

Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir se expresa de la siguiente forma:

$$q = K \left[\frac{bC_e}{1 + KC_e} \right]$$

Donde b es la máxima cantidad de adsorbato que puede ser retenida en una monocapa, representa el valor de q al que se aproxima (mg/g), K es una constante relacionada con la fuerza de adsorción, determina la magnitud de la pendiente inicial de la isoterma (L/mg), C_e es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L), q es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).

Originalmente la isoterma de Langmuir partió de las siguientes suposiciones: la adsorción ocurre en lugares que son idénticos; la energía de adsorción es la misma para todos los lugares; no hay interacción entre las moléculas adsorbidas (Appel J. , 1973); asume que la matriz tiene una capacidad finita de sorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir se derivó para la adsorción de gases en sólidos y desde entonces se ha utilizado también para describir la relación entre la absorción de iones por un sólido y la concentración del ión en solución. La ecuación de Langmuir tiene algunas limitaciones porque se basa en cinéticas simples de primer orden, pero puede proporcionar una buena información cualitativa en la que se pueden basar ciertas conclusiones sobre la naturaleza de la adsorción. Una ventaja de esta isoterma es que puede proporcionar una intensidad y un factor de capacidad (Shuman, 1975).

2.3.4. Sorción competitiva

Las fuentes de contaminación pueden generar soluciones de múltiples componentes, lo que los lleva a la competencia. La adsorción de metales pesados, y por lo tanto la disponibilidad, no solo depende de los componentes del suelo (inorgánicos y orgánicos), sino también de la naturaleza de los metales involucrados y de su competencia por los sitios de sorción del suelo.

Usualmente, cuando se compara la sorción competitiva de metales con su comportamiento monometal, se encuentra que su adsorción es menor en los sistemas competitivos (Antoniadis et al., 2006).

Para sitios de adsorción específica, los cationes metálicos traza son adsorbidos preferentemente sobre los cationes mayores (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y los aniones metálicos traza sobre aniones (SO_4^{2-} , NO_3^- , ácidos orgánicos solubles ionizados). Sin embargo, cuando los sitios de adsorción específica se saturan, las reacciones de intercambio dominan y la competencia por estos sitios con los iones mayores del suelo se convierte importante. Los metales traza también competirán entre ellos por los sitios de adsorción (Russell, 1992).

2.4. Criterios legislativos en México y el mundo

En México se encuentra vigente la Norma 147 la cual establece diferentes alternativas para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo. Estas opciones incluyen las concentraciones de referencia totales y solubles, la determinación de concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes (SEMARNAT, 2007). La concentración total (CR_T) de los contaminantes en el suelo debe ser igual o inferior a las concentraciones de referencia de la siguiente tabla:

La CR_T es la masa del elemento químico regulado, expresada en mg, por unidad de masa del suelo en estudio, expresada en kg, base seca, por encima de la cual se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud. La concentración soluble (CR_S) es la masa del elemento químico regulado, que, sumada a la concentración de fondo de la misma fracción, representa el valor máximo por encima de la cual existe riesgo para el medio ambiente (SEMARNAT, 2007).

Tabla 4. Concentraciones de referencia totales (CR_T) por tipo de uso de suelo (SEMARNAT, 2007).

Contaminante	Uso agrícola/ residencial/comercial (mg/kg)		Uso Industrial (mg/kg)
Arsénico	22		260
Bario	5400		67000
Berilio	150		1900
Cadmio	37		450
Cromo hexavalente	280		510
Mercurio	23		310
Níquel	1600		20000
Plata	390		5100
Plomo	400		800
Selenio	390		5100
Talio	5.2		67
Vanadio	78		1000

NOTA:

- En caso de que se presenten diversos usos del suelo en un sitio, debe considerarse el uso que predomine.
- Cuando en los programas de ordenamiento ecológico y de desarrollo urbano no estén establecidos los usos del suelo, se usará el valor residencial.

Tabla 5. Concentraciones de referencia de contaminantes solubles (CR_s) (SEMARNAT, 2007).

Contaminante	Concentración (mg/L)
Arsénico	0.500
Bario	10.000
Berilio	0.122
Cadmio	0.100
Mercurio	0.020
Níquel	1.100
Plata	0.500
Plomo	0.500
Selenio	0.100
Talio	0.020
Vanadio	0.160

NOTA: Para el cromo hexavalente se aplican otros criterios.

El desarrollo de políticas ambientales se ha llevado a cabo de forma individual en cada nación, por lo que a continuación se hace una comparativa entre varias normatividades, con el fin tener un panorama más amplio sobre los límites máximos permitidos.

Tabla 6. Límites máximos para Pb total (mg/Kg).

	Uso de suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
México	400			800
Canadá ^a	70	140	260	600
Unión Europea ^b pH 6-7			50-300	
Ecuador ^c	100	100	150	150
Chile ^d pH>6.5	75			

	Uso de suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Italia ^e	100			
USA ^f	150			
Francia ^f	100			
Holanda ^{fg}	85			
Alemania ^f	100			
Reino Unido ^f	300			

Tabla 7. Límites máximos para As total (mg/Kg).

	Uso de suelo			
	Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
México	22.0			260
Canadá ^a	12.0	12	12	12
Unión Europea ^b pH 6-7	-	-	-	-
Ecuador ^c	12.0	15	15	15
Chile ^d pH>6.5	20.0			
Italia ^e	-	-	-	-
USA ^f	-	-	-	-
Francia ^f	-	-	-	-
Holanda ^g	29.0			

- Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health (C.C.M.E., 2006).
- (Directiva 88/278/CEE, 1986).
- Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados (MA, 2003).
- Norma uso de lodos y norma chilena compost clasificación y requisitos (INN, 2004).
- Decreto Legislativo No. 99 en protección del medio ambiente (Directive, 1992).
- (McGrath, Chang, Page, & Witter, 1994).
- (Ahsan, DelValls, & Blasco, 2009).

De acuerdo con los datos de las tablas anteriores el valor máximo permisible de Pb en México es mucho mayor que en otras partes del mundo, en cambio en términos de As el límite planteado entra en el rango máximo.

3. GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1. Ubicación del área de estudio

Las muestras de suelo y agua se ubican dentro del Distrito de Riego 014 Río Colorado, en el municipio de Mexicali, al noreste de Baja California, 40km al sureste de la capital de este estado y en la zona aledaña al CGCP (Figura 3).

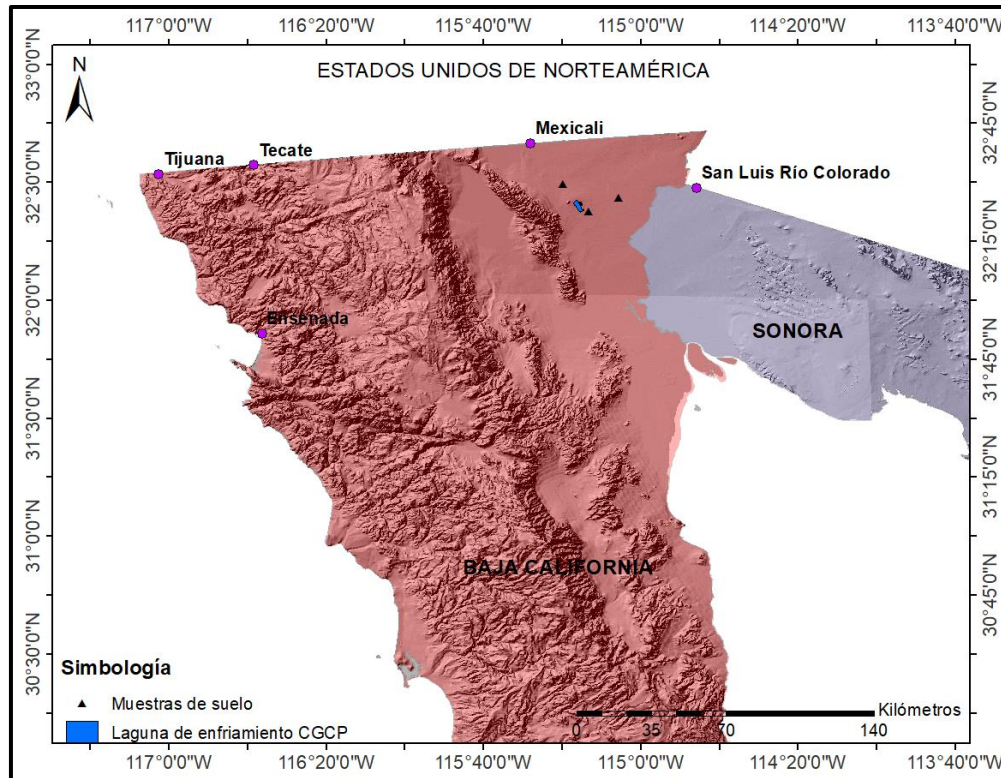


Figura 3. Macro localización del área de estudio.

3.2. Características climatológicas

De acuerdo con la Figura 4, el clima en el cual se ubican las 3 muestras de suelo es cálido seco $BW(h')(x')$, es un clima desértico, con vientos que van de noroeste-suroeste durante la mayor parte del año, es el más seco de los secos, muy cálido, temperatura del mes más frío mayor de 18°C y temperatura máxima $>41^{\circ}\text{C}$. Lluvias escasas todo el año y porcentaje de lluvias invernal mayor al 18% del total anual.

Las normales climatológicas se tomaron de la estación 02007 Cerro Prieto, periodo 1951-2010, cuya ubicación es la siguiente: Latitud $32^{\circ}26'17''\text{N}$, Longitud $115^{\circ}23'15''\text{W}$, Altura 10msnm.

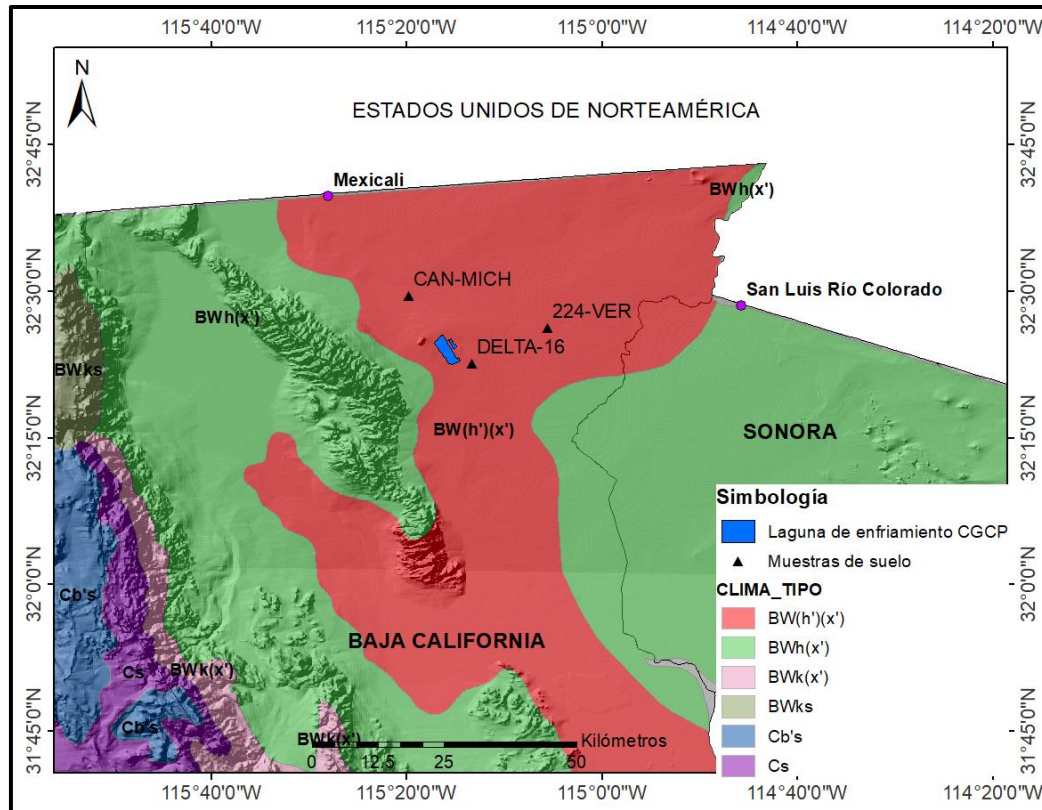


Figura 4. Climas de la zona de estudio.

Elaborado con datos vectoriales en formato shp, escala 1:1 000 000. INEGI.

Temperatura: La temperatura media anual máxima es de 30.8°C, presentándose en los meses de junio a septiembre (39.7-38°C) las temperaturas más altas (41.6°C). Mientras que la temperatura media anual normal es de 22.5°. Por otro lado, la temperatura media anual mínima es de 14.2°C, siendo los meses más fríos de noviembre a marzo (9.7-5.2°C).

Precipitación: La precipitación anual es de 59.4mm, siendo los meses más lluviosos septiembre (12.2mm), noviembre (9.4mm) y diciembre (9.7mm).

Evaporación: La evaporación normal registrada es de 2,594.3mm anuales, ocurriendo la mayor evaporación de mayo a septiembre, especialmente en el mes de julio (352.5mm). En el siguiente gráfico se hace una comparación entre la precipitación y evaporación anual, usando los datos de la Tabla 29 (ANEXO I), como se observa, la evaporación es mucho mayor que la precipitación en todo el año.

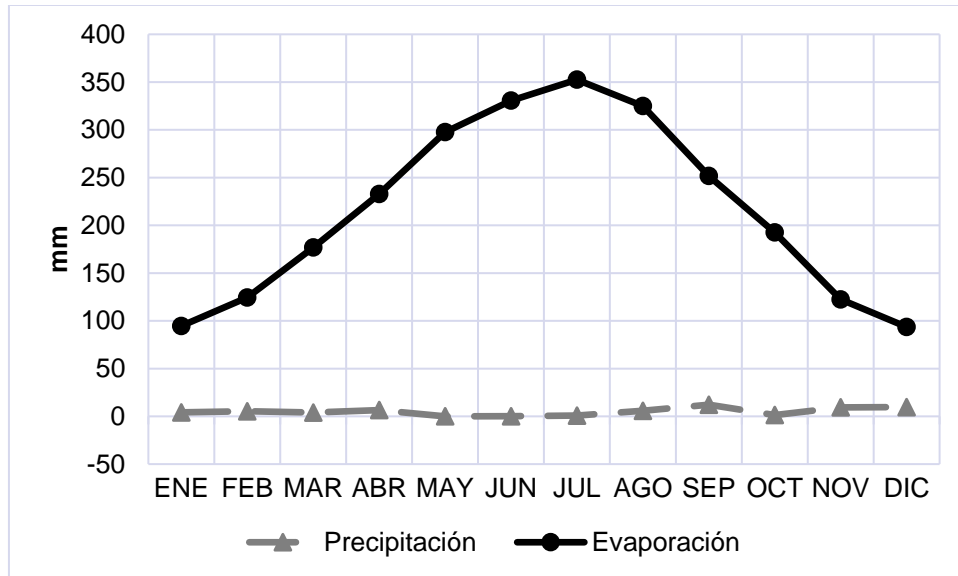


Figura 5. Evaporación y precipitación media anual, periodo 1951-2010, estación Cerro Prieto.

3.3. Edafología

Las muestras DELTA-16 y 224-VER pertenecen al tipo de suelo regosol calcárico (Rc) y la muestra CAN-MICH al vertisol crómico (Vc), (ver Figura 6).

Regosol (R): suelos ubicados en muy diversos tipos de clima, vegetación y relieve. Tienen poco desarrollo y por ello no presentan capas muy diferenciadas entre sí. En general son claros o pobres en materia orgánica. Frecuentemente son someros, su fertilidad es variable y su productividad está condicionada a la profundidad y pedregosidad (INEGI, 2004).

Regosol calcárico (Rc): suelo poco desarrollado que se ha originado de material calcáreo por ejemplo caliza, mimolitas, areniscas. Las condiciones ambientales como: clima seco, vegetación arbustiva o graminoide, el relieve pronunciado y material calcáreo, son factores que han interactuado muy lentamente dando como resultado suelos con un horizonte A y/o C que generalmente descansan sobre una capa dura, ya sea roca, petrocálica u otro material. Su bajo contenido de materia orgánica da una coloración clara al suelo y una textura limosa o arenosa; todo lo anterior influye para que se tenga estructura de bloques subangulares poco desarrollados, el pH es alcalino y su % de saturación de bases es mayor del 50%. Es poco fértil ya que su contenido de nutrientes es bajo, son considerados como de cuarta o quinta clase, no son aptos

para la agricultura y aunque esta actividad se practica en forma aislada con bajos rendimientos, tienen vocación pecuaria o forestal (INE, 1989).

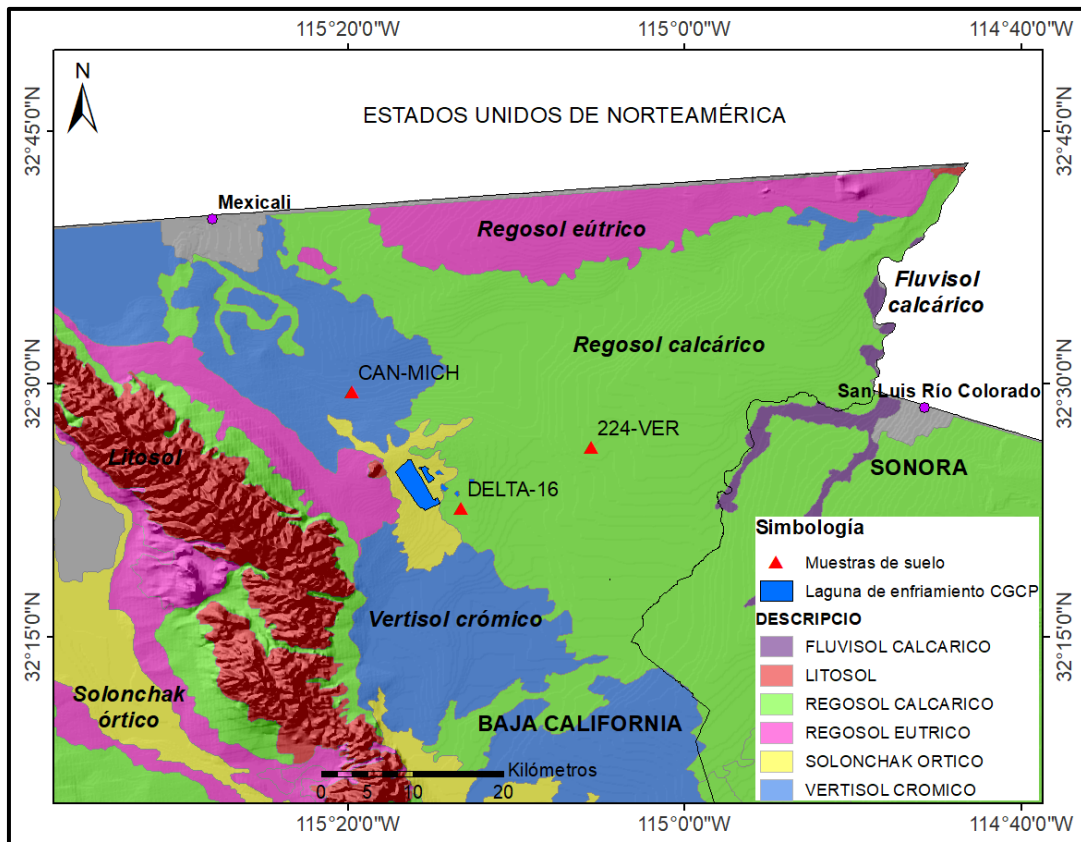


Figura 6. Suelos de la zona de estudio.

Elaborado con datos vectoriales en formato shp, escala 1:1 000 000. INEGI.

Vertisol (V): suelos de climas templados y cálidos, especialmente de zonas con una marcada estación seca y otra lluviosa. Se caracteriza por su estructura masiva y su alto contenido de arcilla, la cual es expandible en húmedo formando superficies de deslizamiento llamadas facetas, y que por ser colapsables en seco pueden formar grietas en la superficie o a determinada profundidad. Su color es café rojizo hacia el norte del país. Su uso agrícola es muy extenso, variado y productivo, son muy fértiles pero su dureza dificulta la labranza. En estos suelos se produce la mayor parte de caña, cereales, algodón y hortalizas. Tienen baja susceptibilidad a la erosión y alto riesgo de salinización (INEGI, 2004).

Vertisol crómico (Vc): Suelo de color gris o rojo claro que se localiza sobre lomeríos o llanuras aluviales en la Península de Baja California Norte y Sur, Llanura Costera del Pacífico (INE, 1989).

3.4. Geología

La cuenca sobre la cual se ubica la zona geotérmica de Cerro Prieto está rellena de sedimentos (arcillosos, arenas, arenas arcillosas) alcanzando un espesor de 2000m. Se han identificado tres ambientes sedimentarios: fluviales, lacustres y aluviales. En los amplios valles existen cuatro tipos de depósitos semiconsolidados de la era Cenozoica, periodo Cuaternario, del Pleistoceno-Holoceno: lacustre (Qpthola), que aflora al oeste de la Laguna Salada, depósitos limo aluviales (Qptholm) que afloran en los valles de Mexicali y San Luis Río Colorado; conglomerado (QpthoCgp) que se observa al oeste de la Sierra El Mayor y noreste de la Sierra Cucapá y en el flanco este de la sierra Juárez; y arena (Qpthoar) que se localiza al sur de las sierras Tinajas Altas y El Rosario. De esta misma edad se encuentra un aparato volcánico con coladas basálticas y andesitas basálticas (QpthoB-A) conocido como Cerro Prieto (SGM, 2003).

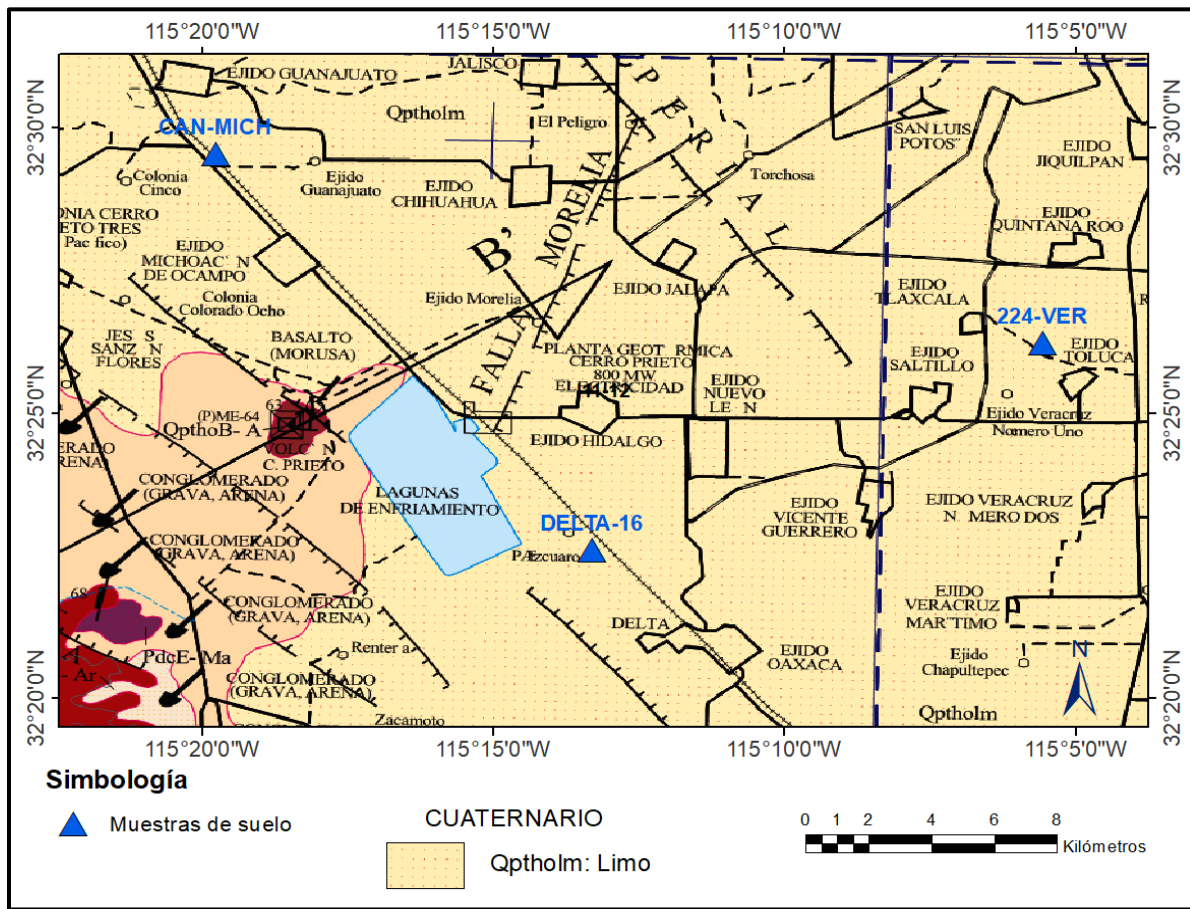


Figura 7. Geología del área de estudio.

Fuente: Carta Geológica Minera Mexicali I11-12 escala 1:250000.

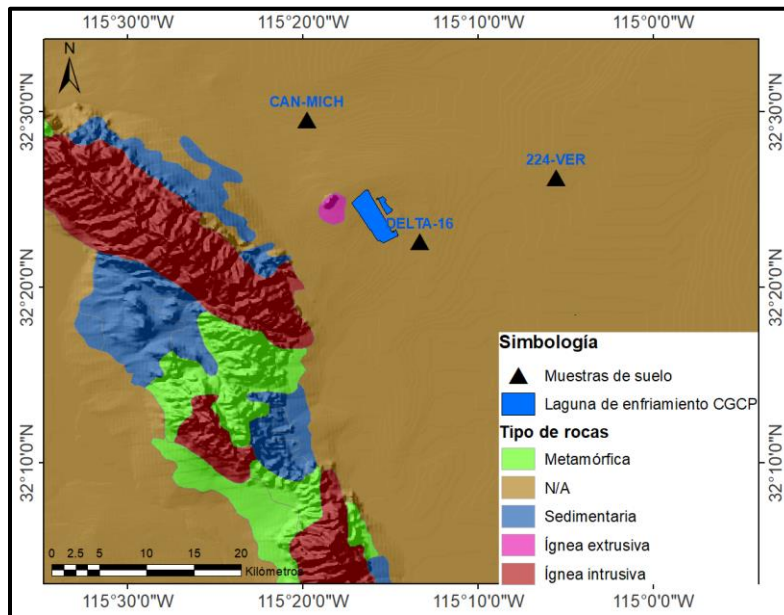


Figura 8. Mapa de clase de rocas de la zona de estudio.
Elaborado con datos vectoriales en formato shp, escala 1:1 000 000. INEGI.

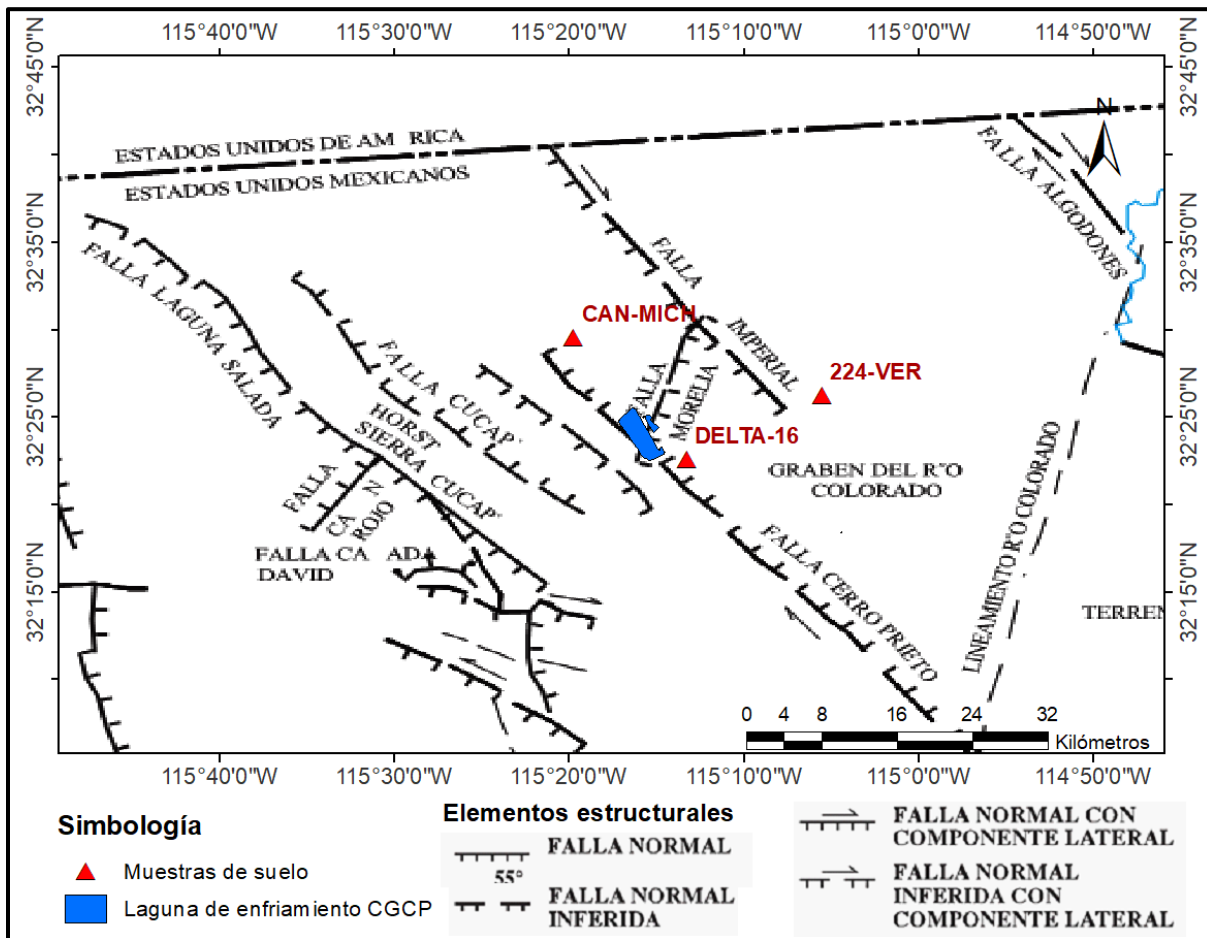


Figura 9. Geología estructural de la zona de estudio.
Fuente: Carta Geológico Minera Mexicali I11-12 escala 1:250000.

Las fallas más importantes que se tienen en el valle de Mexicali, detectadas por estudios geofísicos, que continúan al estado de California y que se encuentran actualmente activas son la de Cerro Prieto, Imperial y Algodones de rumbo NW-SE (SGM, 2003) (ver Figura 9).

De acuerdo con información obtenida de pozos hasta 2004 ha sido posible definir cinco unidades litológicas principales: el Basamento, la Lutita Gris (LG), la Lutita Café (LC), las Lodolitas y los Sedimentos Clásticos No Consolidados (SCNC). La Figura 10 muestra la sección geológica general de la zona.

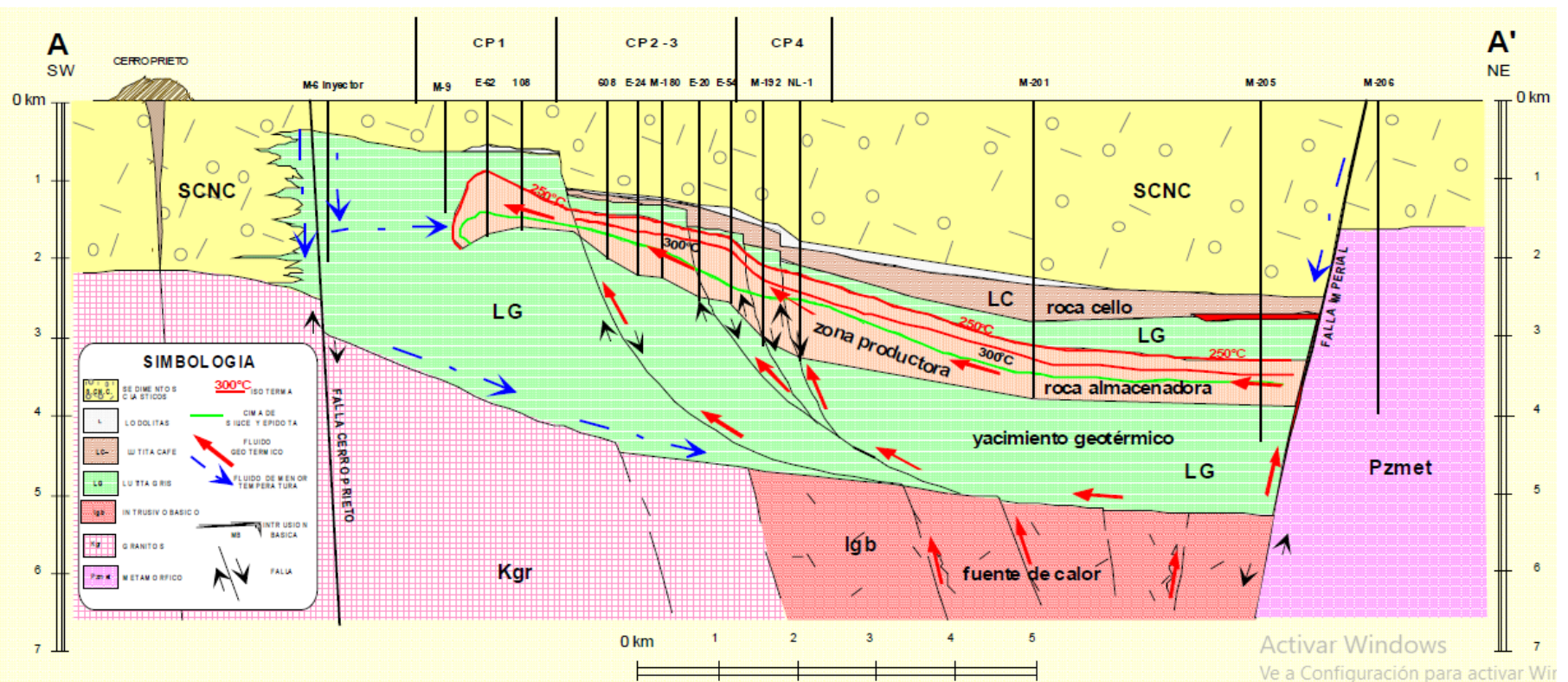


Figura 10. Modelo conceptual del yacimiento geotérmico de Cerro Prieto (Lira H., 2005).

3.5. Hidrología

La zona de estudio pertenece a la Región Hidrológica (RH) 7 “Río Colorado” que a su vez corresponde a la Región Hidrológico-Administrativa I “Península de Baja California”. Dentro de la cuenca hidrográfica Río Colorado y subcuenca del mismo nombre.

Las muestras se encuentran al poniente del rasgo hidrográfico más importante: el Río Colorado, que nace en “La Poudre Pass” un pueblo situado a 3,100 m de altitud en las Montañas Rocosas, al norte del estado de Colorado, EUA, atraviesa la planicie con dirección NE-SW desembocando en el Golfo de California, recorre 2250Km de los cuales solo 160 Km corresponden a México.

El Río Hardy inicia su recorrido al poniente de la laguna de enfriamiento del CGCP y al sur del sitio de muestreo CAN-MICH, se alimenta de agua de retorno¹ de los drenes agrícolas del Valle de Mexicali, agua residual doméstica de los poblados aledaños y de corrales de ganado porcino y vacuno (Romero, García, Valdez, & Vega, 2010) y 50 Km antes de descargar su agua al Golfo de California se une con el Río Colorado.

3.6. Hidrogeología

Las muestras de suelo se encuentran dentro del acuífero “210 Valle de Mexicali” (ver Figura 11) el cual ocupa un área de 4907.75 Km², presenta problemas de salinización y sobreexplotación (extracción 520hm³; recarga 602hm³). El 15 de mayo de 1965 se estableció “veda tipo III² para el alumbramiento de aguas del subsuelo” (CONAGUA, 2018).

¹ Los flujos de retorno son todos los flujos de agua que provienen del regadío, estos flujos retornan generalmente a los ríos y a las aguas subterráneas.

² Zonas de veda en las que la capacidad de los mantos acuíferos permite extracciones limitadas para usos domésticos, industriales, de riego y otros.

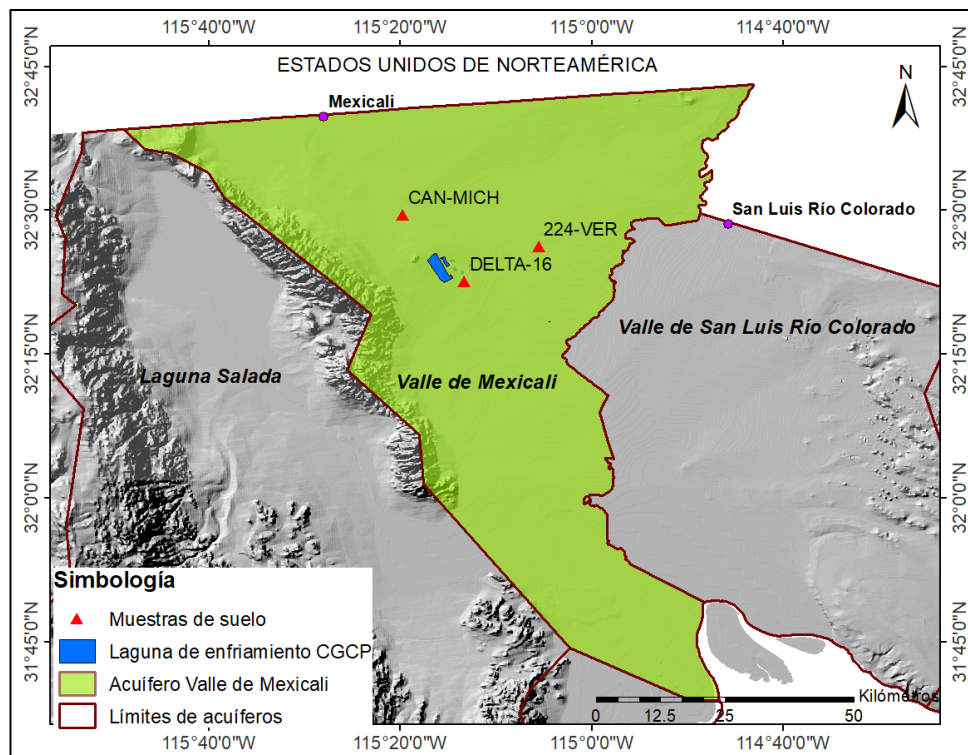


Figura 11. Acuífero Valle de Mexicali y muestras de suelo.

El sistema acuífero está compuesto por dos unidades principalmente: una poco profunda (acuífero freático) y una formación profunda (Armienta, et al., 2014). Subyace a los sedimentos de relleno una secuencia de lutitas, areniscas y limolitas fracturadas que cubre al basamento. El basamento está constituido por rocas cristalinas y aflora en la Sierra de Cucapá; estas rocas, desde el punto de vista hidrológico, son de poco interés, debido a su reducida permeabilidad (CONAGUA, 2015).

La hidrogeoquímica varía en relación con tres procesos principales: evaporación, infiltración del agua utilizada en la agricultura e interacción agua-roca; donde la reacción con los depósitos de evaporitas es el principal proceso identificado. En el acuífero superficial se identificó un mecanismo dominante de salinización como la disolución de los depósitos evaporíticos (Portugal, Izquierdo, Truesdell, & Álvarez, 2005).

Con la información piezométrica correspondiente al año 2004 se infiere que la dirección del flujo subterráneo superficial es de noreste a suroeste (CONAGUA, 2015; Portugal, et al., 2005) lo que indica que el sistema acuífero se recarga con las infiltraciones del Río Colorado, además

de las fugas de los canales y la infiltración del agua de riego. CONAGUA (2015) reportó un gradiente hidráulico de 0.042m/Km y un rango de transmisividad de 0.15-0.0775 m²/s.

De acuerdo con la Figura 12 se observa que las muestras de suelo se encuentran sobre una zona del acuífero en la cual las profundidades al nivel estático son relativamente bajas (5 y 6 m). Dicha información es importante por la alta probabilidad de infiltración del agua aplicada a las parcelas de riego.

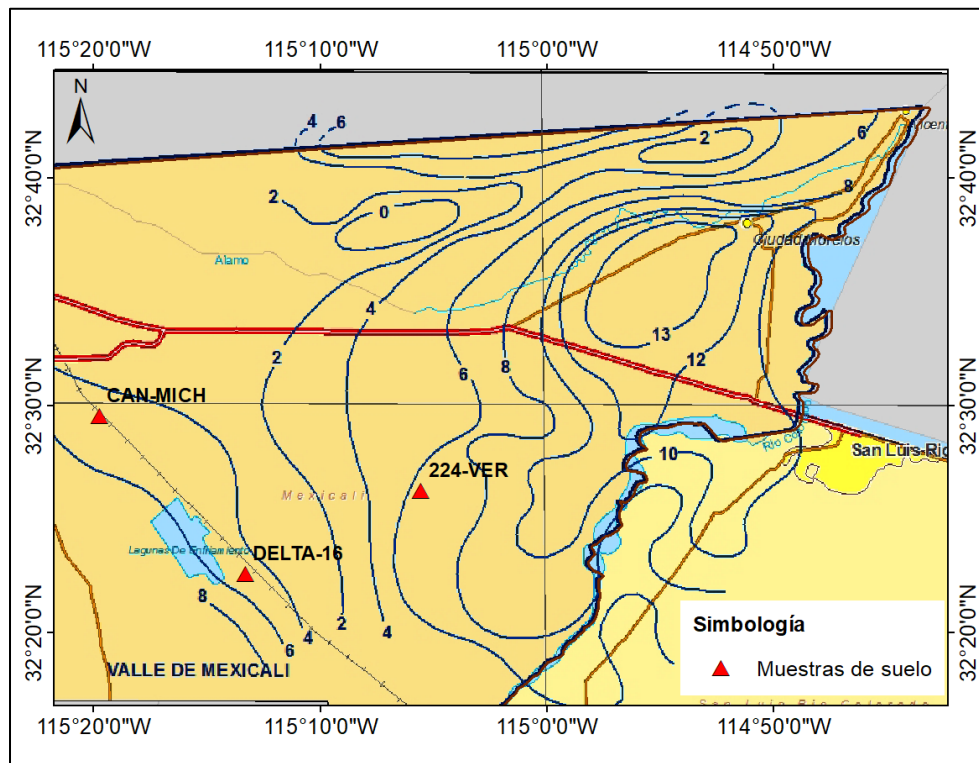


Figura 12. Profundidad del nivel estático en metros año 2004.
Fuente: Información piezométrica correspondiente al 2004 (CONAGUA, 2015).

3.7. Salinidad del suelo del DR

El suelo ha sido clasificado en seis tipos de calidad, en orden descendente del primero al sexto de calidad del suelo. A partir de la segunda clase se tienen efectos negativos sobre la producción de los cultivos, en particular los más sensibles. Los suelos cerca del río (zona noreste), las zona norte y central de Distrito de Riego tienen la mayor proporción de primera y segunda calidad de suelo. Mientras que la peor calidad está al noreste del Valle, cerca de la ciudad de Mexicali (CONAGUA, 2011).

En la parte noreste del valle predominan los suelos sin problemas de mantos freáticos y por lo tanto los que menos sales han acumulado ($CE < 4$ dS/m), alcanzan una superficie de 147,625 hectáreas; los suelos de segunda (CE de 4 a 8 dS/m) con una superficie de 59,220 hectáreas; de tercera clase (CE de 8 -12 dS/m) se tienen 22,475 hectáreas; las clases 4ta, 5ta y 6ta alcanzan una superficie de poco más de 20,000 hectáreas; por lo que el problema de salinidad de suelos en el valle de Mexicali alcanza las 43,155 hectáreas (17.26%), aunque en condiciones severas de salinidad son 20,680 ha (8.27%) (SEFOA, 2009).

En la zona aledaña a de Cerro Prieto existen problemas de salinidad fuertes, entre el 53-67% de suelos son salinos, esto se debe a 3 principales causas: suelos con mayor contenido de arcilla, incrementando el tiempo de residencia de sales solubles; cotas más bajas, puede asociarse a problemas de drenaje y uso del Río Colorado como fuente principal de agua de riego.

3.8. Calidad del agua de riego

El suministro de agua para el distrito es de 2,747.594 millones de metros cúbicos, el 67% de este volumen corresponde al derecho de México a los fluidos del Río Colorado, el 25% a lo que se extrae del acuífero de Mexicali y el resto se retira de pozos ubicados en la meseta arenosa de San Luis (CONAGUA, 2006). De la superficie total sembrada y cosechada (193,203 Ha) del DR 014 en el ciclo agrícola 2015-2016 el 67% se regó con agua del Río Colorado y el 33% con agua de pozos (CONAGUA, 2017).

3.8.1. Subterránea

Armienta et al., (2014) muestrearon agua de pozos poco profundos y profundos en la zona agrícola del CGCP cuyas profundidades variaron de 50m hasta 100m y concluyeron que en lo que respecta a la concentración de As, Hg, Cd, Cu, Pb y Cr total, los sitios muestreados cumplen con las normas mexicanas para aguas de riego. Las conductividades medidas fueron del orden de 1.1-3.59 mS/cm en junio y 1.18-1.40 mS/cm en noviembre. La concentración de As varió de no detectable a 0.018mg/L, la de Pb de no detectable a 0.08 mg/L, la de Cd de 0.001-0.008mg/L,

el Hg, Cu y Cr total no se detectaron en ninguna muestra, los Cl⁻ de 148-724 mg/L y los SO₄²⁻ de 50.9-640 mg/L. Los cationes que predominaron fueron Na⁺ y K⁺ (45-63%) y para los aniones fue una mezcla de HCO₃⁻, Cl⁻ y SO₄²⁻.

Por otra parte, la salinidad del agua extraída del acuífero del valle de Mexicali sí es problema porque se ha incrementado a través del tiempo a una velocidad promedio de 21.8 ppm/año, ya que, a inicios de la explotación formal del acuífero, a finales de los años 50's, la concentración promedio de sólidos disueltos totales fue 1,096ppm, mientras que en 1988 fue de 1,685ppm, con un incremento total de 589 ppm. Esto refleja un enriquecimiento iónico del acuífero que deteriora la calidad del agua extraída del subsuelo (SEFOA, 2009).

3.8.2. Superficial

Armienta et al., (2014) muestrearon también agua de canales de riego, determinaron un pH básico (8.08-8.39), la concentración de As varió de no detectable a 0.004 mg/L, la de B de no detectable a 0.5 mg/L, la de Cd de 0.001-0.004 mg/L, la de Pb de no detectable a 0.021 mg/L, el Cu y Cr total no se detectó en ninguna muestra y el Hg varió de no detectable a 0.0004mg/L, por lo que concluyeron que las concentraciones de estos EPT en el agua muestreada están por debajo de los límites máximos permitidos en la norma mexicana para agua de riego (NOM-001). Los cationes que predominaron fueron Na y K (47-55%) y para los aniones fue una mezcla de SO₄²⁻ y Cl⁻.

La calidad del agua de riego que se recibe del Río Colorado, se caracteriza por una concentración de sales que alcanza en promedio las 1000 ppm, donde predominan sales fácilmente solubles (NaCl, MgCl₂ y CaCl₂); esto significa que por cada metro cúbico de agua que se aplica en el suelo durante el riego, también se incorpora en promedio un kilogramo de sal, la cual tendrá que desplazarse fuera del perfil del suelo, de lo contrario provocará un rápido ensalitramiento y con ello también, una reducción progresiva en la capacidad productiva de los suelos (SEFOA, 2009).

3.9. Importancia del DR 014 Río Colorado

En el año agrícola 2015-2016 el DR 014 Río Colorado ocupó el quinto lugar en superficie sembrada y cosechada con 193,203 Ha (todo bajo riego) y cuarto lugar en cuanto al valor de cosecha \$8,752,869,600.00. Del total de superficie el 45% es de tenencia ejidal y el 55% de particulares. El cultivo que ocupó una mayor superficie fue el trigo con 113,865 Ha, seguido de la alfalfa con 34,091 Ha y algodón con 12,776 Ha (CONAGUA, 2017).

El DR 014 ocupa el primer lugar en cantidad de superficie sembrada y cosechada en los siguientes cultivos: ajo (272 Ha de 520), alfalfa (34,091 Ha de 151,706), algodón (12,776 Ha de 33,164), apio (206 Ha de 319), zacate verde (2,316 Ha de 3,317), betabel (24 Ha de 24), cebolla pequeña o cebollín (4,984 Ha de 4,984), cilantro (588 Ha de 709), col (256 Ha de 532), dátil (1,412 Ha de 1,419), espinaca (282 Ha de 282), lechuga (1,416 Ha de 2,921), pápalo (250 Ha de 383), poro (224 Ha de 224), rábano (296 de 352) y zacate verde (1,567 Ha de 5,310). Segundo lugar en: sorgo forrajero verde (3,789 Ha de 15,300) y trigo (113,865 Ha de 511,278) y tercer lugar en cultivo de: avena forrajera verde (1,548 Ha de 16,479) y brócoli (362 Ha de 4,997) (CONAGUA, 2017).

4. METODOLOGÍA

4.1. Muestreo de suelos y aguas en campo

Se realizó un único muestreo con un punto (DELTA-16) ubicado dentro de la zona del Campo Geotérmico de Cerro Prieto y 2 en la zona aledaña al mismo, como lo muestra la Figura 13. Las muestras se tomaron de la capa superior del suelo (0-30 cm), para ello se utilizó un muestreador manual y palas de acero inoxidable, las muestras fueron colocadas y almacenadas en bolsas de plástico transparentes correctamente identificadas. Para cada muestra fue llenada su cadena de custodia.



Figura 13. Ubicación de las muestras de suelo.

La muestra con clave CAN-MICH se encuentra cercana (2.5km) al poblado Ejido Guanajuato, la 224-VER al Ejido Toluca (1km) y la DELTA-16 es la más próxima (2.5km) a la laguna de enfriamiento del CGCP. Las muestras se encuentran distanciadas entre sí 13.9 km (DELTA-16 a 224-VER), 16.3km (CAN-MICH a DELTA-16) y 23km (CAN-MICH a 224-VER).

Al mismo tiempo que se extrajeron las muestras de suelo también se tomaron 3 muestras (MX1611, MX1615 y MX1607) de agua de 3 pozos geotérmicos. Los datos obtenidos in situ, en el agua, fueron: pH, temperatura y conductividad eléctrica (C.E.), después de las

determinaciones anteriores las muestras fueron acidificadas y refrigeradas. La Figura 14 muestra su ubicación geográfica. En el Anexo II se citan las coordenadas de las muestras de agua y suelo (Tabla 30 y Tabla 31)

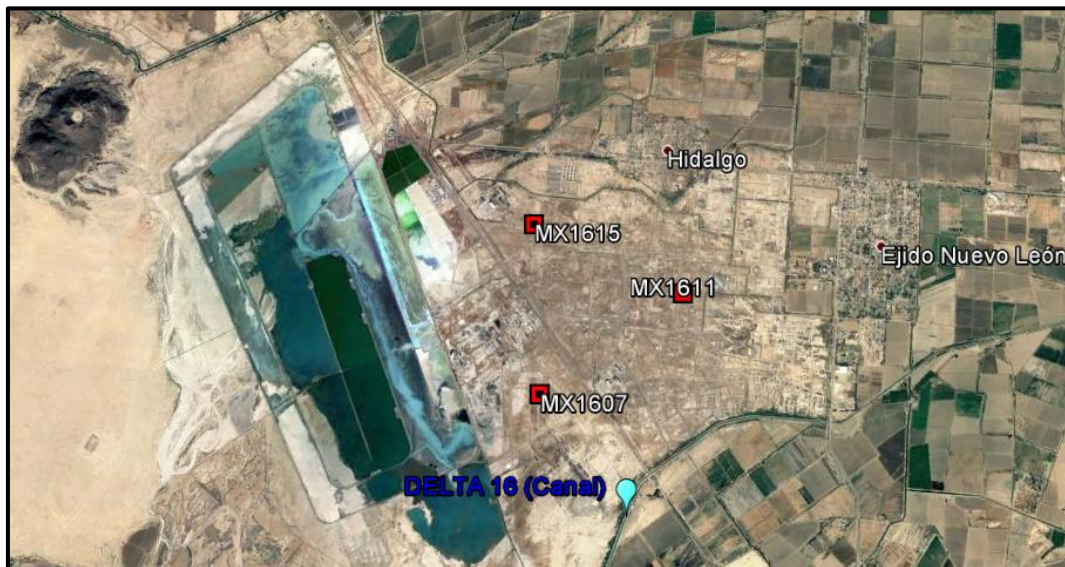


Figura 14. Ubicación de las muestras de agua MX1607, MX1611 y MX1615.

4.2. Preparación de las muestras

En el laboratorio de *Química Analítica* del Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) las muestras de suelo se prepararon de acuerdo con los “Procedimientos para análisis de suelos” (Gutiérrez C., Tavares E., & Carlos, 1999; ISRIC, 2002), se secaron a temperatura ambiente, se extendieron sobre bandejas de plástico (anteriormente lavadas con agua acidulada (H_2SO_4 al 10%) y agua desionizada, secadas y marcadas) y fueron cubiertas para evitar su contaminación (Figura 15).



Figura 15. Muestra de suelo CAN-MICH finalizando el secado.

Posteriormente se retiraron rocas y material orgánico visible y con un mazo de madera se procedió a triturar la muestra. El suelo molido se hizo pasar por un tamiz de 2mm (malla 10) de acero inoxidable para separar la “tierra fina secada al aire”. Debido a que el peso de la muestra era de aproximadamente 1.5kg, el homogeneizado se hizo en una bandeja extendida de plástico, con ayuda de una pala de plástico por el método del cuarteado y posteriormente se vació en una bolsa de plástico haciendo girar la muestra en todas direcciones. Las muestras fueron almacenadas en bolsas de plástico para su posterior análisis.

4.3. Análisis Físicos

Los análisis físicos se realizaron por duplicado en el Laboratorio de Física de Suelos del Instituto de Geología de la UNAM. A las muestras de suelos se les determinó humedad por el método gravimétrico, color mediante la tabla de colores Munsell (1954) y densidad de real con picnómetros (SEMARNAT, 2000); para la densidad aparente se siguió la metodología del “Cuaderno de prácticas de Edafología” (UPM, 2011); la textura al tacto con ayuda del “Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo” (Siebe, et al., 1996); y textura por el método de la pipeta (por sedimentación de partículas), se refiere en el “Manual de Procedimientos Analíticos” (Flores & Alcalá, 2010).

La mineralogía del suelo de roca total y de la fracción arcillosa se obtuvo con análisis de Difracción de Rayos X (DRX) en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM. Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D.

En el ANEXO III se incluye la metodología que se siguió.

4.4. Análisis Químicos

Los análisis químicos se realizaron por duplicado en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM. A excepción del carbono total (CT), carbono orgánico total (COT), óxidos de Al, Fe y Mn extraídos con ditionito de sodio y óxidos de Al, Fe y Mn extraídos

con oxalato de amonio, los cuales se realizaron en el Laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM.

pH

Se determinó en una suspensión de suelo en agua relación suelo:solución 1:2 (SEMARNAT, 2000). La determinación se realizó en un pH-metro marca OAKTON modelo PC 510 y soluciones estándar de 4, 7 y 10 unidades de pH (ver Diagrama 11, ANEXO III).

Carbonato cálcico equivalente

El contenido total de carbonatos expresado en %CaCO₃ se realizó por gasometría con el calcímetro de Bernard, midiendo el CO₂ desprendido en la reacción entre la muestra de suelo y ácido clorhídrico (Gutián & Carballas, 1976) (ver Diagrama 12, ANEXO III).

Fracción geodisponible

Para esta determinación se siguió la metodología que utiliza una relación suelo:agua 1:20 y 18h de agitación a 200rpm. Es un procedimiento para lixiviar suelos con agua en equilibrio con CO₂ atmosférico (H₂O-CO₂) a pH≈5.5 y obtener una solución acuosa en la cual analizar los lixiviados. Se analizó As, Pb, B, Mn, Na, K, Ca, Mg y SO₄²⁻ (SEMARNAT, 2007) (Diagrama 13).

Concentración total

La concentración total de As, Pb, Ni, Cd, Mn y K se analizó mediante digestión ácida de 1g de suelo con agua regia (HNO₃:HCl 1:3 V/V) de acuerdo con Loring y Rantala (1992), usando un horno de microondas marca CEM modelo MarsXpress (ver Diagrama 14, ANEXO III).

Azufre total

La concentración de azufre total (S) se determinó mediante la combustión de muestra (0.100g secada al aire) en un horno LECO modelo S-144DR (ver Diagrama 15, ANEXO III).

Carbono Total y Carbono Orgánico Total

Se utilizó un analizador elemental CHNS/O Perkin Elmer 2400 series II en modo CHN utilizando acetanilida como material de calibración, temperatura de combustión de 980°C y de reducción de 640°C.

Materia orgánica

A partir del porcentaje de carbono orgánico total se ha calculado el porcentaje de materia orgánica multiplicando el dato por el factor de Van Bemmelen 7.724 (SEMARNAT, 2000).

Óxidos de Al, Mn y Fe extraídos con oxalato de amonio

Se utilizó un espectrómetro de Absorción Atómica PinAAcle 900 H de Perkin Elmer y se siguió el “Procedimiento estandarizado MET-027, 2003” del Laboratorio de Edafología Ambiental. Utiliza 1.00g de suelo secado al aire y tamizado (<2mm). La extracción se llevó a cabo con una solución de oxalato de amonio a pH 3.25 a temperatura ambiente y en la oscuridad.

Óxidos de Al, Mn y Fe extraídos con ditionito de sodio

Se utilizó un espectrómetro de Absorción Atómica PinAAcle 900 H de Perkin Elmer y se siguió el “Procedimiento estandarizado MET-028, 2003” del Laboratorio de Edafología Ambiental. Utiliza 1.00g de suelo secado al aire, tamizado (<2mm) y molido fino en mortero de ágata. La muestra se calienta en un buffer acomplejante de citrato de sodio 0.24M y bicarbonato de sodio 0.2M, al cual se le agrega ditionito de sodio como agente reductor.

Capacidad de Intercambio Catiónico

Se siguió la metodología para suelos áridos que consiste en 2 pasos: en el primero se saturan los lugares de intercambio del suelo con Na^+ y en el segundo se extrae el Na^+ intercambiable más el soluble. La solución saturante utilizada fue 0.4N NaOAc-0.1N NaCl, 60% etanol, pH 8.2 y la solución extractante 0.5N $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Rhoades & Polemio, 1982) (Diagrama 20-22, ANEXO III)

El equipo utilizado para leer Na^+ fue el fotómetro de flama Jenway modelo PFP7. Los Cl^- se determinaron por titulación con nitrato de plata 0.005N utilizando cromato potásico al 5% como indicador.

4.5. Análisis químico del agua

Los análisis se realizaron por duplicado en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM. A las muestras se les analizó CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , B, SiO_2 , Cr_{tot} , Pb, Fe, Cu, Cr (VI), Cd, As, Hg, Li y Mn.

Lecturas

Las lecturas de As, Ni, Cd y Mn se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 por el método de la flama (Standard Methods 3111B, 2005).



Figura 16. Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 200.

Las lecturas de Na⁺ y K⁺ fueron realizadas en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 por el método de la flama (Standard Methods 3111B, 2005).



Figura 17. Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer AAnalyst 100.

El Pb se midió en un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 acoplado a un horno de grafito.

Los SO₄²⁻ se midieron en un espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 8452A por el método turbidimétrico (Standard Methods 4500-SO₄²⁻ E, 2005).

Ca²⁺ y Mg²⁺ se midieron por titulación con ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA) 0.01M utilizando negro de eriocromo y murexida como indicadores (Armienta, Zamora, & Juárez, 1987).

El B se leyó en un espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 8452A a una longitud de onda de 602nm por el método del Ácido carmínico (Standard Methods 4500-B C, 2005) utilizando 1ml de muestra.

4.6. Experimentos de cinética de adsorción

La caracterización de la adsorción implica, al menos, un estudio cinético es por ello que previo a los experimentos batch de adsorción-desorción fue necesario determinar el tiempo de pseudo equilibrio para As, Pb y B en 2 de las 3 muestras de suelo: CAN-MICH y DELTA-16. En la muestra 224-VER no se realizó esta prueba porque sus características fisicoquímicas son similares a las de la muestra DELTA-16.

Los experimentos de cinética se efectuaron por duplicado en un sistema de sorción para 4 tiempos de agitación 18, 24, 48 y 72h, así como 4 relaciones suelo:solución contaminante 1:5, 1:10, 1:20 y 1:40 (Adhikari & Singh, 2003; Coles & Yong, 2006; Lu & Xu, 2009; Huang, et al., 2013; Cortés, et al., 2015; Kumar, et al., 2016; Lu, et al., 2018) en donde el factor de variación fue la masa del suelo, el cual fue previamente tamizado (fracción<2mm) (Veeresh, et al., 2003; Álvarez, et al., 2003; Vaca, 2005; Zhang & Zheng, 2007; Rábago, 2011). Pasado el tiempo de agitación se separó la fase acuosa por centrifugación y los sobrenadantes se filtraron a través de membranas Millipore de 0.45µm. En la Tabla 8 se muestra el planteamiento del experimento.

Tabla 8. Experimentos de cinética de adsorción, suelo DELTA-16 y CAN-MICH.

	Tiempo de agitación			
	18h	24h	48h	72h
	1:5	1:5	1:5	1:5
	10g:50ml	10g:50ml	10g:50ml	10g:50ml
	1:10	1:10	1:10	1:10
Relación	5g:50ml	5g:50ml	5g:50ml	5g:50ml
suelo:solución	1:20	1:20	1:20	1:20
	2.5g:50ml	2.5g:50ml	2.5g:50ml	2.5g:50ml
	1:40	1:40	1:40	1:40
	1.25g:50ml	1.25g:50ml	1.25g:50ml	1.25g:50ml
Suelo:	DELTA-16			
Agua:	MX1615			
Núm. Muestra:	1-8	9-16	17-24	25-32
Suelo:	CAN-MICH			
Agua:	MX1607			
Núm. Muestra:	33-40	41-48	49-56	57-64

Las muestras de suelo se contaminaron con 20ml del agua geotérmica MX1615 y MX1607, los niveles iniciales de éstas fueron: As 0.2442mg/L y 0.2774mg/L, B 18.409mg/L y 13.5075mg/L y Pb 0.27mg/L y 0.16mg/L, respectivamente. Sin embargo, esta concentración se disminuyó ya que se agregaron también 30ml de CaCl_2 0.001M como fuerza iónica (Davari, Rahnemaie, & Homae, 2015; Christensen, 1984). Quedando así (Tabla 9) las concentraciones de contaminantes para cada suelo.

Tabla 9. Concentración de As, Pb y B añadido en los experimentos de cinética de adsorción.

Muestra de suelo	As (ppb)	B (mg/L)	Pb (ppb)
DELTA-16	97.680	7.364	88.00
CAN-MICH	111.000	5.403	52.00

4.7. Experimentos Batch

De acuerdo con los experimentos de cinética de adsorción el tiempo de pseudo equilibrio para As, Pb y B para las muestras de suelo CAN-MICH y DELTA-16 se alcanzó a las 24h de agitación (Appel & Lena, 2002; Adhikari & Singh, 2003; Veeresh, et al., 2003; Álvarez, et al., 2003; Vaca, 2005; Coles & Yong, 2006; Lu, et al., 2018), por lo tanto, se seleccionó este tiempo para la determinación de las isothermas de adsorción en las 3 muestras de suelo.

Las muestras fueron contaminadas con 20ml del agua geotérmica MX1611, los niveles iniciales de ésta fueron: As 0.738mg/L, B 16.646mg/L y 13.507mg/L y Pb 0.30mg/L. Sin embargo, esta concentración se disminuyó ya que se agregaron también 30ml CaCl_2 0.001M como fuerza iónica (Christensen, 1984). Quedando así las siguientes concentraciones de contaminantes para las 3 muestras de suelo (Tabla 10).

Tabla 10. Concentración de As, Pb y B añadido en los experimentos de cinética de adsorción.

Muestra de suelo	As	B (mg/L)	Pb
CAN-MICH			
DELTA-16	0.2952	6.6584	0.104
224-VER			

Por duplicado, se evaluaron 4 relaciones suelo:solución 1:5, 1:10, 1:20 y 1:40, en donde el factor de variación fue la masa del suelo, el cual fue previamente tamizado (fracción < 2mm).

Pasado el tiempo de agitación se separó la fase acuosa por centrifugación y los sobrenadantes se filtraron a través de membranas Millipore de 0.45µm.

Tabla 11. Experimentos batch adsorción-desorción, suelo CAN-MICH, DELTA-16 y 224-VER.

	Adsorción	Desorción
Relación suelo : solución	1:5	1:5
	10g:50ml	10g:50ml
	1:10	1:10
	5g:50ml	5g:50ml
	1:20	1:20
	2.5g:50ml	2.5g:50ml
	1:40	1:40
	1.25g:50ml	1.25g:50ml
Suelo:	<i>CAN-MICH</i>	
Núm. Muestra:	<i>65-72</i>	<i>65d-72d</i>
Suelo:	<i>DELTA-16</i>	
Núm. Muestra:	<i>73-80</i>	<i>73d-80d</i>
Suelo:	<i>224-VER</i>	
Núm. Muestra:	<i>81-88</i>	<i>81d-88d</i>

Especial interés tiene el estudio de la retención, dado que la posible presencia del fenómeno de histéresis provocaría una relación de equilibrio diferente para los procesos de adsorción y desorción. Por este motivo, una vez estimada la adsorción se hace imprescindible la caracterización de la desorción. Para los experimentos de desorción las suspensiones se sometieron a agitación continua durante el tiempo establecido como de pseudo-equilibrio en los experimentos cinéticos (24h) (Álvarez, Bolado, Cancillo, & Calvo, 2003; Madrid & Díaz-Barrientos, 1992; Lu, et al., 2018). Para ello se partió del suelo que quedó en los tubos de centrífuga (después de la adsorción), éste fue cuidadosamente recogido y devuelto a su Erlenmeyer de origen y se añadió la misma cantidad de agua desionizada que se extrajo para la filtración en los experimentos de adsorción.

Lecturas

En la solución extraída en los experimentos de cinética y de isothermas de adsorción se determinó la concentración del contaminante (As, Pb y B), por espectrometría de absorción atómica (Standard Methods 3111B, 2005) el As y el Pb, y por espectrofotometría por el método del Ácido carmínico (Standard Methods 4500-B C, 2005) el B. Obteniéndose así el contaminante

no sorbido, existente en la solución, respecto al añadido. La diferencia entre el contaminante añadido y el que queda en solución será el contaminante retenido y adsorbido en el suelo.

La Figura 18 muestra un esquema de la metodología general que se siguió en este trabajo de investigación.

4.8. Análisis Estadístico

Para el análisis de los datos se aplicaron herramientas estadísticas para facilitar la interpretación y para relacionar las distintas variables entre sí. Se emplearon pruebas de correlaciones bivariadas para comprobar las relaciones de las variables edáficas entre sí; entre las variables edáficas y las variables de adsorción y retención y entre las variables del agua y las variables de adsorción y retención. Para ello se utilizó el programa IBM SPSS.

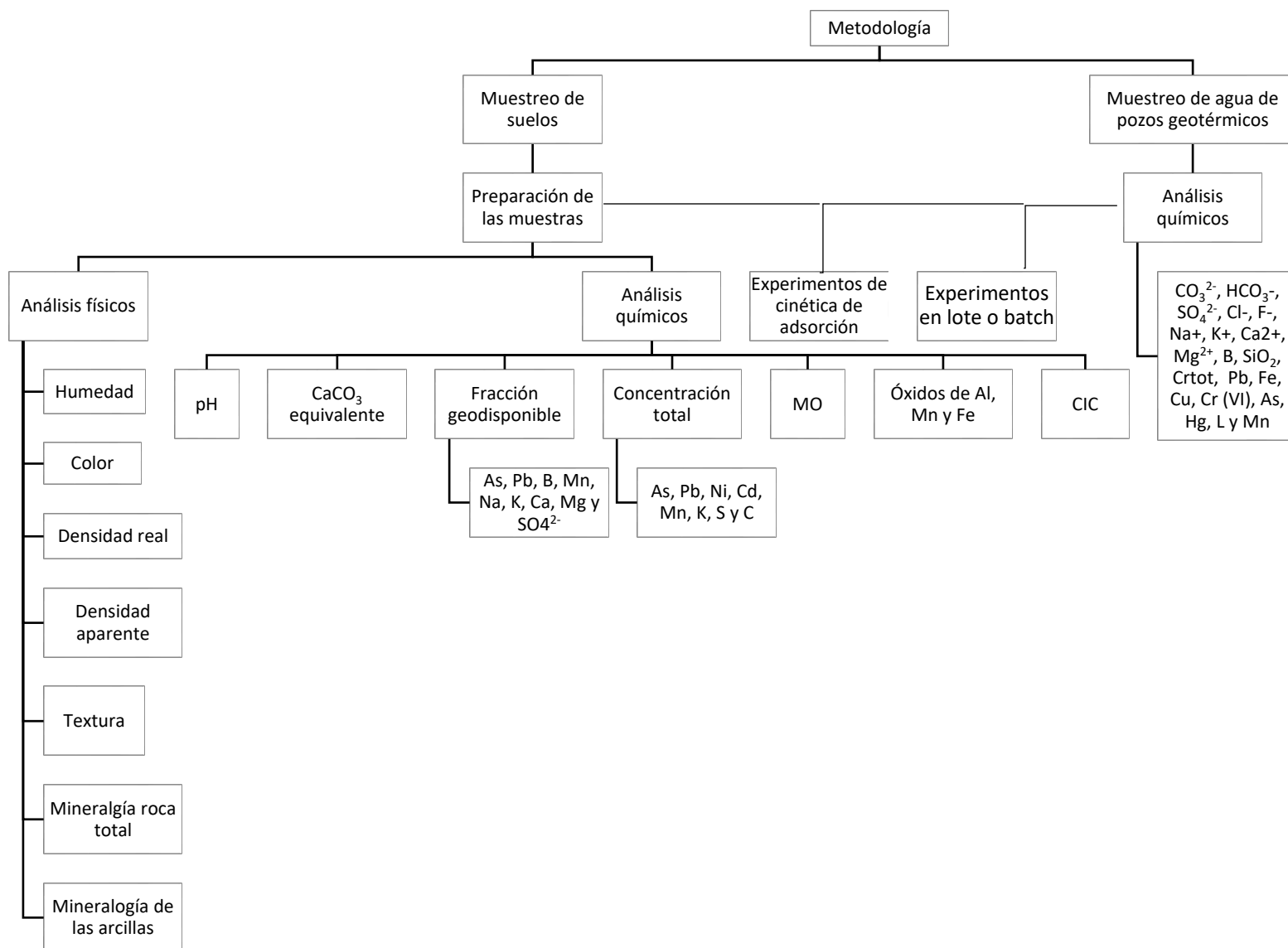


Figura 18. Esquema general de la metodología seguida.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Características del suelo

Para la caracterización de las muestras de suelos del estudio, se realizaron las siguientes determinaciones: humedad; color en seco y en húmedo; densidad aparente; densidad real; textura; porosidad; mineralogía de roca total y fracción arcillosa; pH, carbonatos equivalentes, fracción geodisponible de As, Pb, Mn, B, SO_4^{2-} , Ca, Mg, Na y K; concentraciones totales de As, Pb, Ni, Cd, Mn, K, S; carbono total (CT) y carbono orgánico total (COT); materia orgánica (MO); óxidos de Fe, Mn y Al y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Se presentan los resultados de los análisis de los suelos según la característica analizada. El análisis estadístico de datos se realizó a través de correlaciones de Pearson para ver qué características edáficas están relacionadas.

5.1.1. Análisis de las muestras

En las Tabla 34-37 (Anexo IV) se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados de forma conjunta para las tres muestras de suelo.

Color

El tono y la intensidad de los colores del suelo permiten hacer inferencias en relación con algunas características edáficas y procesos pedogenéticos. El color de un horizonte está determinado principalmente por los ácidos húmicos y fúlvicos, y compuestos de hierro y, en menor medida, de manganeso (óxidos, hidróxidos, sulfuros). Por lo tanto, refleja el contenido de materia orgánica, al igual que procesos de oxidación o reducción en los suelos (Siebe, et al., 1996).

La muestra CAN-MICH presentó color en seco denominado pardo pálido (clave 6/3), y en húmedo color pardo grisáceo (5/2). El suelo 224-VER pardo amarillento (5/4) en seco y en húmedo pardo grisáceo muy oscuro (3/2). Por último, la muestra DELTA-16 mostró un color pardo (5/3) en seco y en húmedo pardo oscuro (3/3). En general se puede decir que los colores

de las tres muestras son pardos tanto en seco como en húmedo, variando desde pardo pálido a pardo muy oscuro.

Densidad aparente

La densidad aparente se ha utilizado ampliamente para evaluar la compactación del suelo y como medida indirecta de la porosidad total (Jim & Ng, 2018). La densidad aparente del suelo se define como la masa de una unidad de volumen de suelo seco (105°C). Este volumen incluye tanto sólidos como los poros, por lo que la densidad aparente refleja la porosidad total del suelo. Valores de densidad aparente bajos (generalmente por debajo de 1.3 g/cm³) indican una condición porosa del suelo. Los valores de densidad aparente altos (>1.3g/cm³) indican un ambiente pobre para el crecimiento de raíces, aireación reducida, y cambios indeseables en la función hidrológica como la reducción de la infiltración del agua (FAO, 2009).

De acuerdo con los resultados obtenidos la muestra 224-VER obtuvo el valor más alto de densidad aparente (1.47 g/cm³), seguida de la muestra DELTA-16 (1.43 g/cm³) y por último está el suelo CAN-MICH con 1.19 g/cm³. Este último valor coincide con el citado en la NOM-021-RECNAT para suelos arcillosos (1.19g/cm³).

La densidad de las muestras 224-VER y DELTA-16, de acuerdo con Jim y Ng (2018), se clasifican como “aceptables” y en la muestra CAN-MICH como densidad “óptima” (Tabla 12).

Tabla 12. Clasificación de la densidad aparente (Jim & Ng, 2018).

Clase	Rango (g/cm ³)
Óptimo	<1.3
Aceptable	1.3-1.6
Marginal	1.6-1.9
Extremo	>1.9

Normalmente para la densidad aparente se toma una muestra sin perturbar (un monolito de volumen conocido) pero en este caso no se realizó de esta forma, por lo que este dato nos da solo una estimación de la porosidad del suelo. Cabe resaltar que las muestras 224-VER y DELTA-16 son de grano fino por lo que los resultados obtenidos probablemente se acerquen mucho a los valores reales.

Densidad real

La densidad real o también llamada densidad de partículas está definida como la masa total de los sólidos dividida por el volumen total de ellos, sin tener en cuenta su organización en el suelo, es decir, sin involucrar el volumen del espacio ocupado por los poros; se deduce, entonces, su dependencia de la composición mineral del suelo y del contenido de algunos sólidos especiales en él, como la materia orgánica y los óxidos de hierro (Jaramillo, 2002). El valor típico reportado de densidad real es 2.65 g/cm^3 (Flores & Alcalá, 2010; UPM, 2011; Munkholm, Heck, Deen, & Zidar, 2016) que corresponde al cuarzo.

El análisis para densidad real arrojó los siguientes resultados: CAN-MICH 2.64 g/cm^3 , 224-VER 2.68 g/cm^3 y DELTA-16 2.76 g/cm^3 , esta última con el valor más alto. Debido a esto se puede inferir que la mineralogía de los suelos muestreados está constituida primordialmente por cuarzo y minerales con densidad parecida.

Porosidad Total

El método utilizado para obtener la porosidad del suelo supone que la porosidad es la fracción del volumen total no ocupado por el suelo (Günel, Erdem, & Celik, 2018).

Las muestras presentan porosidades que van desde 45.2% (suelo 224-VER) hasta 54.8% (suelo CAN-MICH). Con una porosidad intermedia de 48.2% en la muestra DELTA-16. Los suelos 224-VER y DELTA-16 se clasifican como suelos con porosidad "media" (Flores & Alcalá, 2010) y de acuerdo con Jaramillo, (2002) la porosidad es "baja" (Tabla 13), esta baja porosidad se puede asociar con la compactación y el aumento de densidad aparente, la distribución del tamaño de poro puede cambiar drásticamente (Jim & Ng, 2018). La muestra CAN-MICH tiene porosidad alta (Flores & Alcalá, 2010) y/o satisfactoria (Jaramillo, 2002), por lo que en ella aumenta la capacidad de infiltración de soluciones contaminantes y a su vez la probabilidad de contaminación de acuíferos, pero también permite el crecimiento de raíces.

Tabla 13. Interpretación del porcentaje de porosidad.

Porosidad total (%)	Interpretación (Flores & Alcalá, 2010)	Porosidad total (%)	Interpretación (Jaramillo, 2002)
<30	Muy baja	<40	Muy baja
30-40	Baja	40-50	Baja
40-50	Media	50-55	Satisfactoria
50-60	Alta	55-70	Excelente
>60	Muy alta	>70	Excesiva

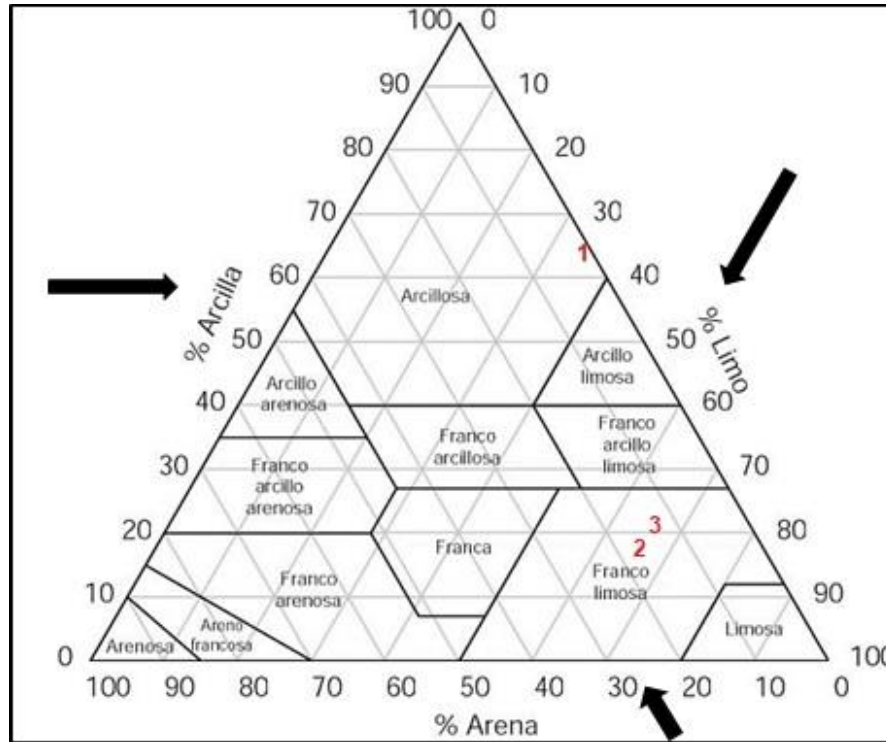


Figura 19. Triángulo de textura con las muestras de suelo (USDA, 2011).

Textura

En el análisis de los datos granulométricos (Tabla 14) la muestra de suelo CAN-MICH presentó el mayor porcentaje de arcilla (66%) y menor de arena (0%), obteniendo así una clase textural arcillosa. La arcilla una de las interfaces más importantes implicadas en la adsorción de EPT en los suelos, la fracción fina del suelo contiene partículas con grandes reactividades superficiales y grandes superficies como minerales de arcilla, oxihidróxidos de hierro y manganeso, ácidos húmicos, entre otros (Bradl, 2004), tomando en cuenta lo anterior es posible que exista una mayor reactividad y adsorción de contaminantes en la muestra CAN-MICH.

Las otras dos muestras de suelo son de clase textural franco limosa, presentan valores similares: mayor porcentaje de limo (65%) y valores parecidos entre arenas y arcillas. La arena

otorga gran porosidad y aireación, siendo incapaz de retener el agua y los iones en solución, pues en los suelos con texturas gruesas la proporción de metales pesados es menor que en los de texturas finas (Moreno, Pérez, Cano, & González, 1993). En las tres muestras la fracción de arena fue la de menor porcentaje (0-17%).

Tabla 14. Resultados de los análisis de textura por el método de la pipeta.

MUESTRA	TEXTURA*			Clasificación textural
	Arenas %	Limos %	Arcillas %	
1. CAN-MICH	0	34	66	Arcilla
2. 224-V	17	65	19	Franco limoso
3. DELTA-16	14	65	22	Franco limoso

Con los porcentajes de las 3 fracciones se obtuvo la clase textural para cada muestra de suelo (Figura 19).

Las arcillas son conocidas por su capacidad para eliminar metales pesados mediante adsorción específica e intercambio de cationes, así como oxihidróxidos metálicos (Bradl, 2004). Además de la alta resistencia mecánica, los minerales de arcilla natural tienen buena porosidad y alta área de superficie (Al-Degs, et al., 2006). Goldberg (1997) encontró una correlación altamente significativa entre el contenido de los minerales de arcilla caolinita, montmorillonita y clorita, del suelo, y la máxima adsorción de B. Del análisis de Roca Total y de arcillas se obtuvo lo siguiente:

- El suelo CAN-MICH presenta 9% de minerales arcillosos (<2micras) los cuales se conforman por: Esmeclita no pura>>Mica-ilita>Caolinita>interestratificados. Siendo la fase predominante la esmeclita.
- La muestra DELTA-16 tiene un 6% de minerales arcillosos, su composición mineralógica es la misma que la de la muestra CAN-MICH, con la diferencia de que no predomina ninguna fase.
- El suelo 224-VER presenta 8% de minerales arcillosos con las siguientes fases identificadas: Esmeclita>>Mica-ilita>Caolinita.

Mineralogía roca total

Los resultados de los análisis de minerales por DRX, para las 3 muestras de suelo, revelaron la presencia de cuarzo (SiO_2) como mineral principal, así lo indican sus altas intensidades (61-72%), siendo la muestra 224-VER la que presenta mayor contenido (72%) y las otras dos muestras el menor (61%). La plagioclasa de composición intermedia $[(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8]$ y calcita (en la muestra CAN-MICH) está presente como segundo mineral principal (12-16%) mientras que los filosilicatos son los que se encuentran en menor cantidad (6-9%), la muestra CAN-MICH fue la que presentó la más elevada cantidad de minerales arcillosos (ANEXO IV, Tabla 37 y 36).

pH

El pH de los suelos se ha determinado por la influencia que tiene en la solubilidad y movilidad de los metales, factores importantes tanto para su contenido en el medio como en la asimilación por las plantas (Moreno, et al., 1993).

El pH (H_2O) obtenido en las muestras va de 7.7 a 8.3 lo que indica que los suelos son medianamente alcalinos (SEMARNAT, 2000) (Tabla 15). Siendo la muestra DELTA-16 la que presenta el pH más alto y la que se encuentra localizada a escasos metros del CGCP, mientras que la muestra 224-VER tiene el pH más bajo. Los valores de pH obtenidos son superiores a los que indican Martínez & Motto (2000) por debajo de los cuales aumentaría la solubilidad del Pb: en zonas ácidas a pH inferior a 5.2 ± 0.2 y en zonas calcáreas a pH inferior a 6.0 ± 0.2 . El pH juega un papel importante en la adsorción de As en los suelos ya que afecta la especiación de As y la carga superficial de la MO, óxidos de aluminio y hierro (Huang, et al., 2013). El boro se vuelve menos disponible a medida que aumenta el pH de la solución (>10) (Goldberg, et al., 2000).

En general, a pH elevado del suelo se produce una mayor retención de metal, una menor solubilidad y los mecanismos de precipitación (por ejemplo, precipitar como hidróxidos y/o carbonatos u otras sales) dominan si se presentan los ligandos adecuados pero a medida que el pH disminuye la precipitación pierde importancia y el intercambio de cationes se vuelve

dominante (Yong & Phadungchewit, 1993). A pH bajo, entre 2.5-3.5 el ion de hidrógeno compete con los metales pesados hacia los sitios superficiales (Abollino, et al., 2003)

Tabla 15. Clasificación del suelo en cuanto a su valor de pH (SEMARNAT, 2000)

Clasificación	pH
Fuertemente ácido	<5
Moderadamente ácido	5.1-6.5
Neutro	6.6-7.3
Medianamente alcalino	7.4-8.5
Fuertemente alcalino	>8.5

Carbono orgánico total

El análisis de las muestras arrojó los resultados presentados en la Tabla 16, se observa que la muestra CAN-MICH es la que presenta mayor contenido de CT y COT 2.5 y 1.1% respectivamente. Las otras dos muestras tienen el mismo % de CT y COT. Al analizar estos resultados se infiere que el contenido de materia orgánica para las tres muestras será bajo.

Tabla 16. Resultados del contenido de CT y COT (%).

Muestra	CT	COT
CAN-MICH	2.5	1.1
224-VER	1.8	0.5
DELTA-16	1.8	0.5

Materia Orgánica

El contenido en materia orgánica en los suelos puede variar desde 0.5-5 % en peso para los suelos minerales y hasta 100 % en suelos orgánicos (histosoles) (Rábago, 2011). Las muestras de suelo estudiadas presentan valores que van de 0.8-2% de materia orgánica, el suelo arcilloso, CAN-MICH, es el que presenta el valor más alto y el DELTA-16 el más bajo. Estos resultados indican que el suelo CAN-MICH tiene un contenido “Medio” de materia orgánica (SEMARNAT, 2000; Siebe, et al., 1996), mientras que el DELTA-16 y 224-VER muestran un contenido “Bajo” (SEMARNAT, NOM-021-RECNAT-2000, 2000) o muy bajo (Siebe, et al., 1996) (Tabla 17).

Tabla 17. Valores de referencia para clasificar la concentración de materia orgánica en suelos no volcánicos.

Clase	Materia orgánica (%) (SEMARNAT, 2000)	Clase	Materia orgánica (%) (Siebe, et al., 1996)
Muy bajo	<0.5	Muy bajo	0.5-1
Bajo	0.6-1.5	Bajo	1-2
Medio	1.6-3.5	Medio	2-4
Alto	3.6-6.0	Medio Alto	4-10
Muy alto	>6.0	Alto	10-15
		Muy alto	15-20

Diversas investigaciones indican una falta de correlación entre la retención de Pb y la cantidad de MO en el suelo (Yong, Warkentin, Phadungchewit, & Galvez, 1990; Appel & Lena, 2002; Sposito, 2008). Sin embargo, la presencia de materia orgánica natural podría mejorar la liberación de As principalmente a través de la competencia por los sitios de adsorción disponibles, formando complejos acuosos y cambiando la química redox de las superficies del sitio y las especies de As (Lu, et al., 2018). La materia orgánica adsorbe más B que los constituyentes del suelo mineral, ejerce una poderosa influencia en la movilidad y disponibilidad de B, particularmente en suelos ácidos. El intercambio de ligandos es un posible mecanismo para la absorción de B por la materia orgánica (Kabata-Pendias, 2010; Goldberg, 1997).

Carbonatos de calcio

La presencia de carbonatos en los suelos arcillosos mejora la capacidad de amortiguación del suelo y ayuda en la retención de los metales pesados a valores de pH altos (Yong & Phadungchewit, 1993). Los minerales carbonatados en los suelos pueden tener efectos directos o indirectos sobre la solubilidad del metal: directo a través de sus interacciones superficiales e indirecto a través de su efecto del pH sobre otros constituyentes del suelo (Martínez & Motto, 2000). El porcentaje de carbonatos equivalentes totales entre las muestras de este estudio no varía mucho va de 10.7-13.7%, contenido “Medio” de acuerdo con “SEMARNAT, 2000” (Tabla 18). La muestra con mayor % fue la CAN-MICH y el valor más bajo en la muestra 224-VER.

Tabla 18. Valores de referencia para clasificar el contenido de carbonatos en suelos (SEMARNAT, 2000)

Clase	%CaCO₃
Muy bajo	<0.5
Bajo	0.5-2.0
Medio	2.1-15
Alto	16-40
Muy alto	>40

El contenido de carbonato en los suelos juega un papel importante en el control del comportamiento del Pb (Bradl, 2004). Goldberg (1997) encontró que el carbonato de calcio también actúa como una importante superficie adsorbente de B en los suelos calcáreos, en el que el mecanismo de adsorción podría ser de intercambio con grupos carbonatos.

Óxidos de Fe, Al y Mn

Se ha determinado el contenido de óxidos de aluminio, hierro y de manganeso (mg/g), tanto en sus formas cristalinas (extraídas con ditionito de sodio) como amorfas (extraídas con oxalato de amonio) (Tabla 19).

Se observa que en las tres muestras de suelo: el contenido de óxidos de Mn es el más bajo; los óxidos cristalinos de Fe y Mn son más altos que los amorfos y los óxidos de Al amorfos son más altos que los cristalinos (Figura 20). Cabe mencionar que los óxidos de aluminio y de hierro desempeñan un papel importante en el comportamiento de adsorción B en los suelos (Goldberg, 1997). A $\text{pH} > 6$, es probable que los óxidos de Fe y Mn sean absorbentes significativos de metales catiónicos y oxiácidos aniónicos (Alloway, 2013).

Tabla 19. Contenido en óxidos de Al, Fe y Mn (mg/g).

Muestra	Óxidos cristalinos (mg/g)			Óxidos amorfos (mg/g)		
	Al	Fe	Mn	Al	Fe	Mn
CAN-MICH	0.570	6.440	0.240	11.560	2.110	0.240
224-VER	0.210	4.915	0.190	9.005	0.855	0.150
DELTA-16	0.245	5.215	0.160	11.060	1.015	0.135

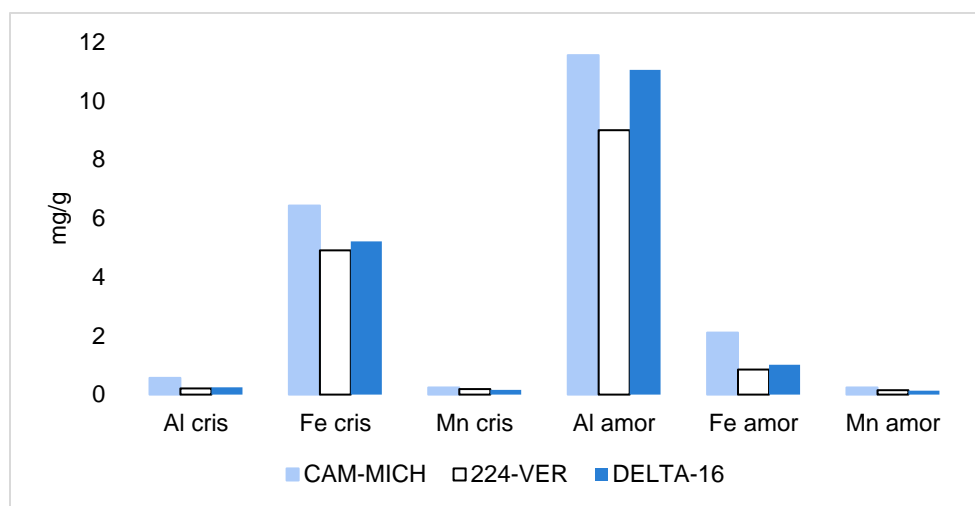


Figura 20. Contenido en óxidos cristalinos y amorfos en las muestras.

La muestra CAN-MICH es la que presenta el contenido más alto de Al, Fe y Mn tanto amorfo como cristalino, de los óxidos cristalinos es el Fe (6.44mg/g) el que predomina mientras que en los óxidos amorfos el Al (11.56mg/g). En contraste con la muestra 224-VER en donde los óxidos de Al y Fe presentan los contenidos más bajos. La muestra DELTA-16 tiene los valores más

bajos en óxidos de Mn cristalinos y amorfos, aunque muy cercanos a los de la muestra 224-VER (Figura 21).

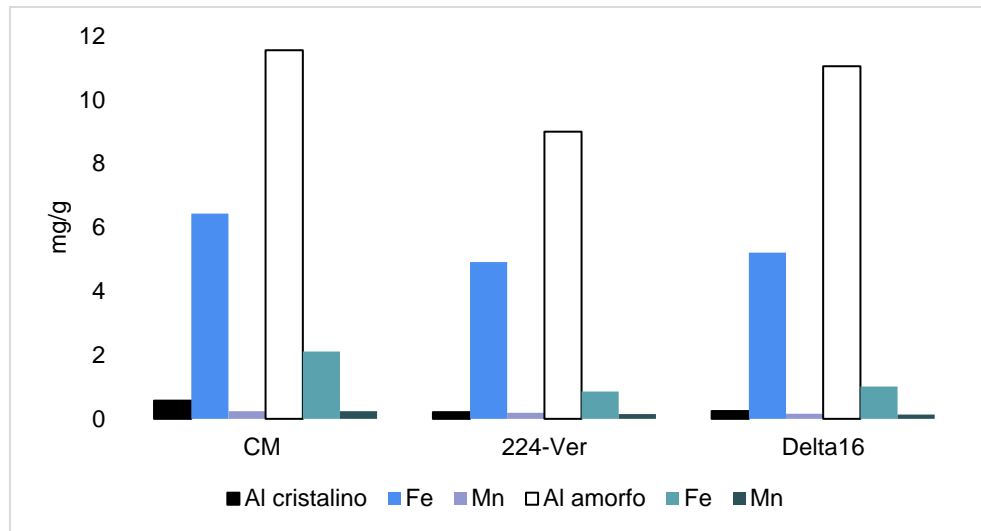


Figura 21. Contenido en óxidos cristalinos y amorfos por muestras.

El contenido de óxidos de Fe debe usarse con precaución como un predictor de la capacidad de un suelo para inmovilizar metales pesados peligrosos debido a que puede ser difícil determinar la contribución de los óxidos de Fe a la capacidad de adsorción de metales pesados (Elliott, et al., 1986).

Capacidad de Intercambio Catiónico

La CIC es una propiedad química a partir de la cual es posible inferir acerca del tipo de arcilla presente, de la magnitud de la reserva nutrimental y del grado de intemperismo de los suelos. Los resultados obtenidos de CIC fueron 54.8, 18.71 y 14.1 cmol_c/Kg para CAN-MICH, 224-VER y DELTA-16 respectivamente. Lo que refleja que la muestra CAN-MICH presenta “Muy alta” CIC, lo contrario con la muestra DELTA-16 que se clasifica como contenido “Bajo”, mientras que la muestra restante (224-VER) tiene un contenido “Medio” (SEMARNAT, 2000).

Tabla 20. Valores de referencia para clasificar la CIC en suelos (SEMARNAT, 2000).

Clase	CIC (Cmol(+)/Kg)
Muy alta	>40
Alta	25-40
Media	15-25
Baja	5-15
Muy baja	<5

Concentración soluble

Los datos sobre las concentraciones de elementos en una solución de suelo "real" pueden ser útiles para la predicción de su disponibilidad, los efectos tóxicos en los cultivos y en las actividades biológicas en los suelos (Kabata-Pendias, 2004).

La concentración soluble corresponde a iones solubles y/o partículas de tamaño pequeño (<0.45 micrómetros), que pueden moverse a través de los poros del suelo y subsuelo, y representar un riesgo potencial para los cuerpos de agua y por lo tanto al medio ambiente. En la solución de suelos agrícolas (pH entre 5 y 8), tanto las especies $H_2AsO_4^-$ como $HAsO_4^{2-}$ pueden aparecer en proporciones apreciables, los óxidos de arsénico (V) son muy solubles para ser estables en los suelos. (Sadiq, Zaidi, & Mian, 1983).

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 21) las concentraciones solubles de Pb y As que existen en las muestras de suelo están muy por debajo de los LMP establecidos en la NOM-147-SEMARNAT, lo que significa que las tierras de cultivo no están contaminadas por estos elementos. La muestra DELTA-16 es la que presenta las más altas concentraciones en todos los parámetros medidos (a excepción del As y Mn), notándose la mayor diferencia en el contenido de Ca^{2+} (134.2 mg/L). Por lo contrario, el suelo CAN-MICH muestra las concentraciones más bajas en todos los parámetros. Por su parte el Mn fue el único elemento, en las tres muestras, que está por debajo del límite de detección, al igual que el Pb, pero éste solo en las muestras CAN-MICH y 224-VER.

Tabla 21. Concentraciones en mg/L de la fracción soluble de las muestras de suelo.

MUESTRA	As	Pb	Mn	B	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	pH
NOM-147	0.500 ⁺	0.500 ⁺	---	---	---	---	---	---	---	---
CAN-MICH	0.008	<LD	<LD	0.183	13.2	6.9	4.3	27.5	43.4	7.74
224-VER	0.020	<LD	<LD	0.260	32.1	11.5	6.6	47.1	94.8	7.27
DELTA-16	0.005	<LD	<LD	0.520	134.2	19.5	9.2	449.3	696.2	7.10

*<LD=concentración por debajo del límite de detección.

+ concentraciones límites de referencia de contaminantes solubles

En la solución extractante también se determinó el pH y se obtuvo que el más bajo lo presentó la muestra DELTA-16 (7.10), el intermedio la muestra 224-VER con un valor de 7.27 y el más alto el suelo CAN-MICH con 7.74.

Las concentraciones de los elementos mayores Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ muestran gran diferencia entre sí en las tres muestras, notándose mayor presencia de Na^+ , seguido de Ca^{2+} , Mg^{2+} y por último K^+ . Cabe resaltar que el suelo DELTA-16 fue el que presentó concentraciones mucho mayores de estos elementos y la muestra CAN-MICH las menores.

Concentración total

La concentración total es la masa del elemento regulado, expresada en mg por kg de suelo, base seca, extraído del suelo por digestión (ácida o alcalina) (SEMARNAT, 2007). Las concentraciones totales incluyen todas las formas del elemento en un suelo, como los iones unidos en la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios; aquellos adsorbidos en la superficie de minerales secundarios tales como arcillas, óxidos y carbonatos, aquellos unidos a la materia orgánica en estado sólido, e iones libres y complejos orgánicos e inorgánicos solubles en la solución del suelo (Alloway, 2013).

Los resultados del análisis arrojaron que los valores de As, Pb, Ni y Cd, en las tres muestras, están muy por debajo de las concentraciones límite que cita la NOM-147-SEMARNAT. La Tabla 22 presenta los resultados de las concentraciones totales obtenidas por digestión ácida, a excepción del contenido de S, el cual se determinó por combustión, también muestra las concentraciones de referencia solubles para As y Pb por encima de las cuales se considera existe riesgo de que se generen efectos adversos para la salud.

Tabla 22. Resultados de concentraciones totales.

MUESTRA	As	Pb	Ni	Cd	Mn	K^+	S
				mg/kg			%
NOM-147-SEMARNAT	22*	400*	1,600	37	---	---	---
CAN-MICH	0.91	25.84	0.37	<LD	446.29	11,118.08	0.61
224-VER	0.75	14.70	0.25	<LD	519.72	4,821.98	0.60
DELTA-16	0.99	19.20	0.27	<LD	448.00	5,703.68	1.14

<LD=concentración por debajo del límite de detección.

* límites de concentración de referencia total para uso agrícola, comercial y residencial.

Las concentraciones más altas de arsénico y azufre se observan en la muestra DELTA-16, las de plomo, níquel, y potasio en la muestra CAN-MICH y las de manganeso en la muestra 224-

VER. El Cd fue el único elemento en el que las concentraciones de los suelos estuvieron fuera del límite de detección.

La muestra 224-VER y DELTA-16, en general, tienen características fisicoquímicas similares.

5.1.2. Relación entre las variables del suelo

Se realizó un análisis de correlaciones para conocer las interrelaciones entre los parámetros edáficos. El tratamiento se llevó a cabo sobre el conjunto de valores de las tres muestras. Los parámetros analizados fueron: pH; arcilla; CT; MO; CIC; CaCO₃ equivalentes; Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y SO₄²⁻ geodisponibles y óxidos de Fe, Al y Mn cristalinos y amorfos.

En el análisis de correlaciones de los parámetros del suelo aparece gran número de correlaciones significativas (ver Tabla 41 del Anexo IV).

El pH (H₂O 1:2) presenta correlaciones positivas con: Ca²⁺ (r=0.664), Na⁺ (r=0.738) y SO₄²⁻ (r=0.718) solubles y el Al amorfo (r=0.822*) y correlación negativa con el As soluble (r=-0.985**). Por lo tanto, el pH 7.7-8.3 del suelo según estas correlaciones se encuentra relacionado prácticamente con la presencia de Na⁺, Ca²⁺, entre los cationes y al SO₄²⁻ entre los aniones, la dominancia relativa del Na⁺ se encuentra asociada a la alta presencia de Cl⁻ y lo mismo sucede con el Ca²⁺ respecto del SO₄²⁻. La correlación positiva con el Al amorfo puede indicar que este elemento esté asociado a la fracción fina. La correlación negativa del As soluble se explica porque a valores altos de pH la solubilidad del As disminuye.

La CIC se relaciona positivamente con el contenido de arcilla (r=0.989**), CT (0.985**) y MO (r=0.998**), óxidos de Al, Fe y Mn cristalinos y amorfos, y negativamente con Mg²⁺ y K⁺ solubles (iones relacionados entre sí). La correlación positiva y significativa con la arcilla, CT y MO se debe a que estas fracciones son las responsables de la CIC de un suelo. Los óxidos de Al, Fe y Mn cristalinos y amorfos están positivamente correlacionados entre sí, a excepción del Mn cristalino con el Al amorfo (r=0.313), y a su vez con el contenido de MO y arcilla, fracciones a las que están asociados. Los cationes Mg²⁺ y K⁺ constituyen parte de los cationes intercambiables y mientras existan iones en la solución del suelo los cationes intercambiables no se liberarán.

El COT y la MO tienen las mismas correlaciones, esto se explica porque la MO se obtuvo a partir del COT ($r=1.000^{**}$). Por lo tanto, ambas variables se relacionan positivamente con Al cristalino (0.989^{**}), Fe cristalino ($r=0.974^{**}$), Mn cristalino ($r=0.939^{**}$), Fe amorfo ($r=0.986^{**}$), Mn amorfo ($r=0.992^{**}$), CIC ($r=0.998^{**}$), arcilla (0.996^{**}) y CT (0.992^{**}). Y negativamente con el K^+ geodisponible ($r=-0.857^*$). Las correlaciones con el Al, Fe y Mn cristalinos y amorfos son porque puede formar complejos órgano-minerales. La relación positiva de la MO con la cantidad de arcilla se debe a que ésta última retiene más MO.

El contenido de arcilla presentó correlaciones positivas con el CT ($r=0.994^{**}$), COT ($r=0.996^{**}$), MO ($r=0.996^{**}$), Al cristalino ($r=0.988^{**}$), Fe cristalino ($r=0.987^{**}$), Mn cristalino (0.908^*), Fe amorfo ($r=0.994^{**}$), Mn amorfo (0.981^{**}), CIC ($r=0.989^{**}$) y $CaCO_3$ equivalentes totales ($r=0.826^*$). La correlación significativa con $CaCO_3$ indicaría la naturaleza carbonatada de la fracción arcilla. La fracción arcillosa se encuentra asociada con el Al, Fe y Mn cristalinos y amorfos.

El Mg^{2+} y K^+ geodisponibles presentaron correlaciones positivas y negativas con las mismas variables. La correlación entre el Na^+ y SO_4^{2-} geodisponibles es 1.000^{**} , por lo tanto, tienen correlaciones significativas con las mismas variables, positivas con: Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ geodisponibles y negativas con: Mn cristalino. La correlación entre Na^+ y SO_4^{2-} indica la dependencia directa de la existencia de uno respecto al otro y la presencia de sales de Na_2SO_4 , estos se acumulan en la superficie de los suelos por evaporación. La relación positiva de SO_4^{2-} con los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} puede explicarse por la formación de $CaSO_4$ y $MgSO_4$, los cuales junto con el Na_2SO_4 tienden a acumularse como producto del intemperismo de los suelos que se desarrollan en zonas áridas, así como por la presencia de evaporitas en la geología de la zona.

5.2. Experimentos de cinética de adsorción

En este subcapítulo se presentan los resultados de los estudios de cinética de adsorción para 2 suelos CAN-MICH y DELTA-16 en un sistema de sorción para 4 tiempos de agitación.

El análisis de los resultados se presenta por elemento para cada suelo y en conjunto. Los resultados de adsorción obtenidos a temperatura ambiente 25°C se muestran de la Figura 22 a la Figura 30 en las que aparece representado el cociente entre la concentración en el equilibrio (C_e) y la concentración inicial (C_0) en función del tiempo de agitación (18, 24, 48 y 72h) para As, Pb y B en los dos suelos estudiados y para las cuatro relaciones suelo:solución seleccionadas.

5.2.1. Cinética de adsorción de As

La Figura 22 muestra la adsorción de As en el suelo CAN-MICH. Se observa que la adsorción fue rápida en las primeras 18h y luego se desaceleró considerablemente a medida que la reacción se acercaba al equilibrio (24h), que para nuestro estudio es suficiente para aceptar el estado de pseudo-equilibrio utilizado en el estudio de isotermas.

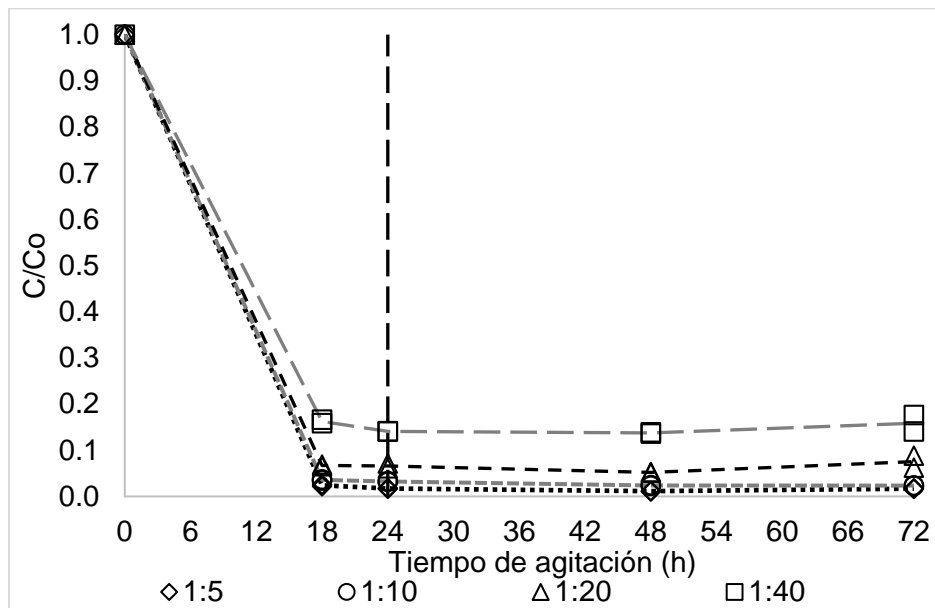


Figura 22. Pseudo equilibrio del As en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.

La Figura 23 presenta la adsorción de As en el suelo DELTA-16. En las primeras 18h de agitación se observa que el sorbente retiene la menor parte de As y conforme se va aumentando

el tiempo de agitación la retención de As aumenta, notándose el mayor cambio entre las 18 y 24h. Al igual que en la muestra CAN-MICH, el pseudo-equilibrio empezó a notarse a las 24h de agitación, tiempo seleccionada para la realización de los experimentos de adsorción en lo que respecta al As.

Analizando los resultados entre las relaciones suelo:solución, en las dos muestras, aunque notándose más en el suelo DELTA-16, como era de esperarse la relación 1:5 que fue la que tenía mayor masa de soluto (10g) retuvo la mayor cantidad de As, seguida de la relación 1:10, 1:20 y 1:40, esta última con la menor cantidad de suelo (1.25g).

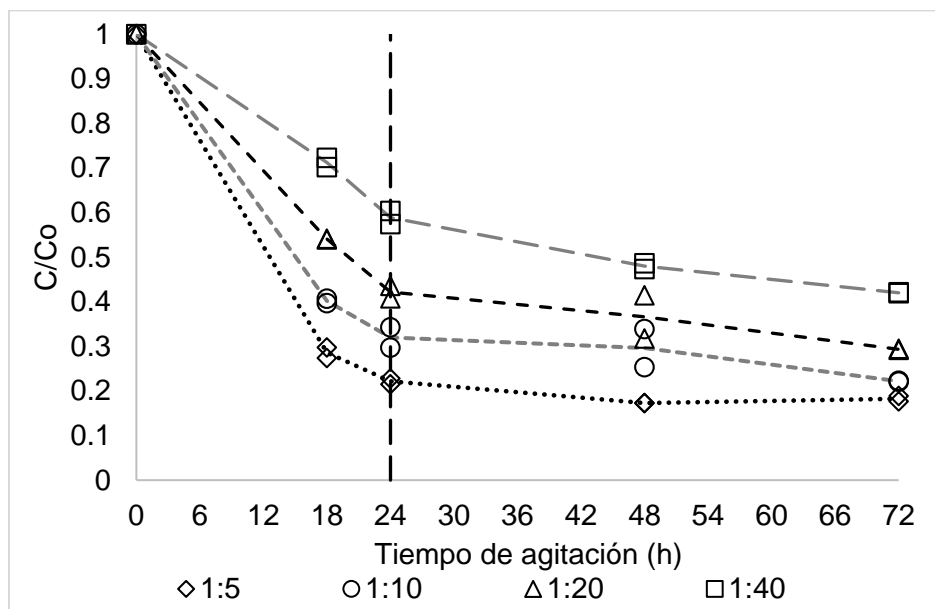


Figura 23. Pseudo equilibrio del As en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.

Finalmente, en la Figura 24, se observa que la cantidad de As retenida es mayor en el suelo arcilloso (CAN-MICH) que en el franco limoso (DELTA-16) y que conforme aumenta el tiempo de agitación la sorción también es mayor.

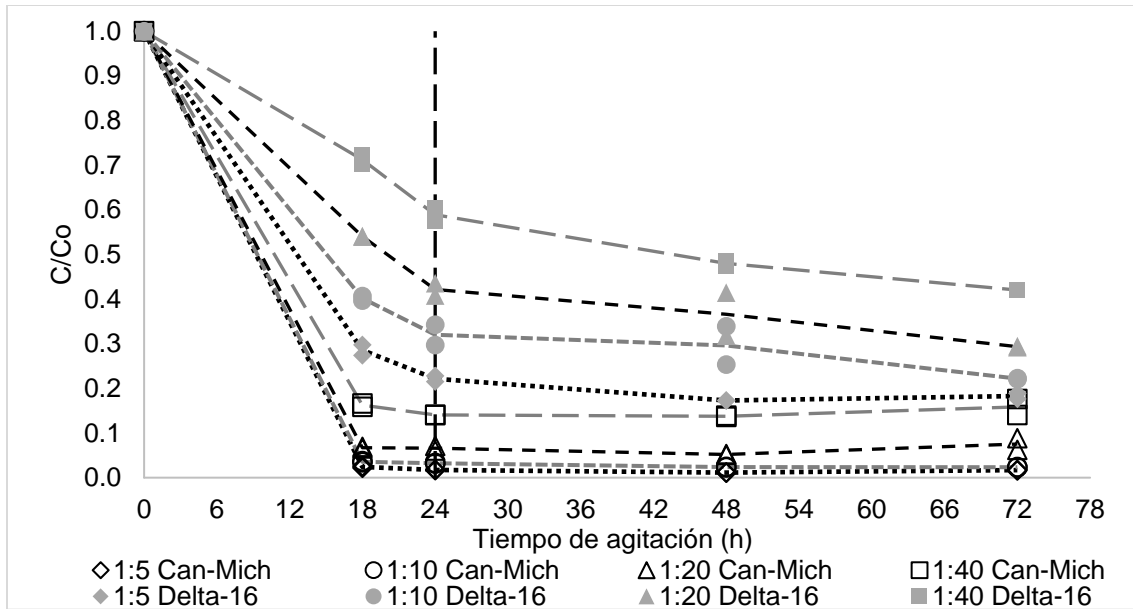


Figura 24. Comparación de la cinética de adsorción de As entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.

Si analizamos los datos de retención en unidades de porcentaje notamos que en la muestra CAN-MICH se retiene de un 84 hasta un 99% de As y en el DELTA-16 de un 29 a un 83%.

Tabla 23. Resultados de retención de As en % en los experimentos de cinética de adsorción.

Tiempo de agitación (h)	Relación suelo:solución							
	1:5	1:10	1:20	1:40	1:5	1:10	1:20	1:40
	CAN-MICH				DELTA-16			
Retención (%)								
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0
18	97.6	96.4	93.3	83.8	71.4	59.8	45.9	28.8
24	98.3	96.8	93.4	85.9	77.8	68.0	57.8	41.1
48	98.9	97.6	94.8	86.3	82.7	70.4	63.4	52.0
72	98.3	97.7	92.5	84.2	81.7	77.8	70.7	58.0

5.2.2. Cinética de adsorción de Pb

La Figura 25 revela los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos para el Pb en la muestra de suelo CAN-MICH. De acuerdo con ella se observa que a las 18h se había retenido más del 80% ($C/Co < 0.2$), en las 4 relaciones la velocidad de adsorción fue rápida, a las 24h la sorción fue muy parecida con la de anterior (18h), empezaba a notarse un equilibrio, la velocidad se estabilizaba y las variaciones que se observan en las 48 y 72h de agitación son mínimas ya que $C/Co < 0.35$. Por lo tanto, para los objetivos de este estudio es suficiente la condición de pseudo equilibrio a las 24h de contacto.

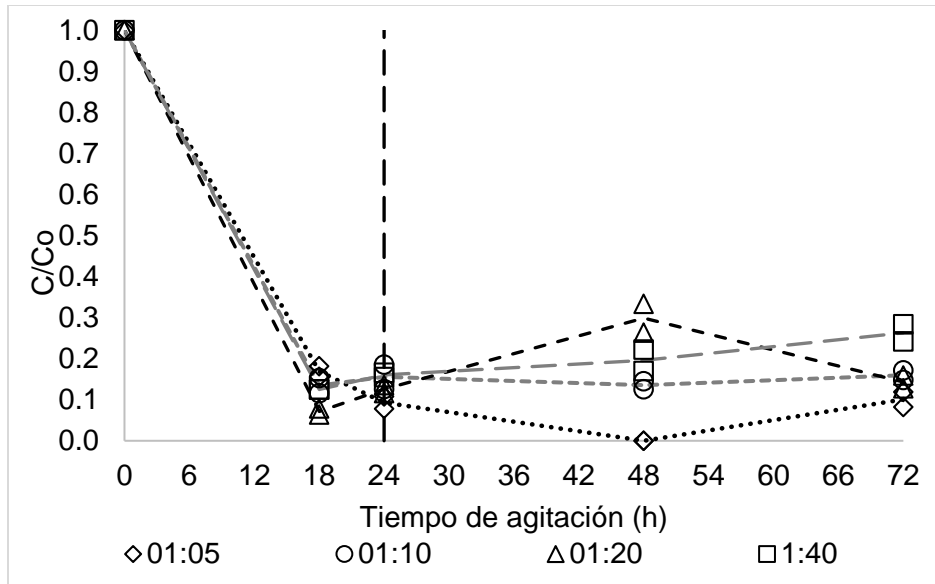


Figura 25. Pseudo equilibrio del Pb en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.

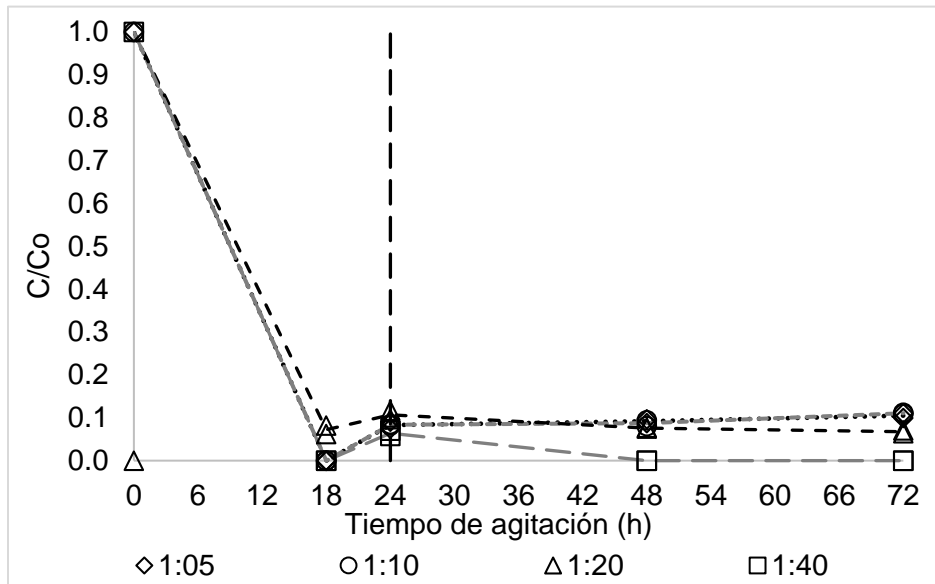


Figura 26. Pseudo equilibrio del Pb en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.

La Figura 26 hace referencia a la cinética de retención del Pb en el suelo DELTA-16. En este caso las variaciones en la velocidad de adsorción son mínimas entre los 4 tiempos de contacto, notándose la estabilización de adsorción a las 24h.

La Figura 27 muestra la cinética en las dos muestras de suelo, en este caso el DELTA-16 fue el que retuvo la mayor cantidad de Pb con cocientes $C/Co < 0.15$. El suelo CAN-MICH presentó valores de $C/Co < 0.3$. En general, la cinética de adsorción de Pb muestra un comportamiento bifásico. Una reacción rápida inicial es seguida por una reacción más lenta.

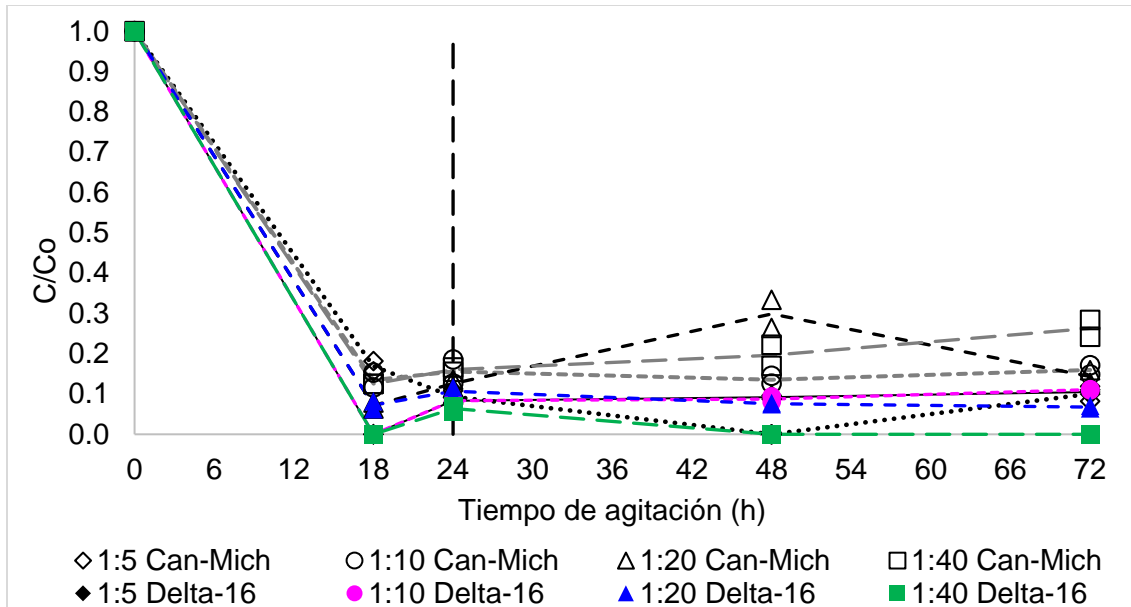


Figura 27. Comparación de la cinética de adsorción de Pb entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.

En la Tabla 24 se analizan los datos de cinética en unidades de % para las dos muestras de suelo, y se observa que en las 48h de contacto en la relación 1:5 el suelo CAN-MICH retiene hasta el 100% de Pb añadido y un mínimo de 70% en la relación 1:20, mientras que en el suelo DELTA-16 la máxima retención (100%) ocurre en las relaciones 1:5, 1:10 y 1:40 a las 18, 48 y 72h, cabe mencionar que la mínima adsorción alcanzada en esta muestra es de mayor al 88%.

Tabla 24. Resultados de retención de Pb en % en los experimentos de cinética de adsorción.

Tiempo de agitación (h)	Relación suelo:solución							
	1:5	1:10	1:20	1:40	1:5	1:10	1:20	1:40
	CAN-MICH				DELTA-16			
	Retención (%)							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0
18	83.1	86.6	92.9	87.5	100.0	100.0	92.8	100.0
24	90.7	87.0	87.4	84.0	91.7	91.6	89.3	93.6
48	100.0	86.5	70.1	80.4	90.8	91.3	92.4	100.0
72	89.9	84.0	85.7	73.7	89.5	88.9	93.3	100.0

5.2.3. Cinética de adsorción del B

La Figura 28 indica la adsorción de B en el suelo CAN-MICH. La tasa inicial de retención es rápida en las primeras 18h de agitación, seguida por una velocidad de adsorción más lenta que gradualmente se aproxima al equilibrio, lo cual se nota más en la poca variación de sorción entre las 48 y 72h que es mínima, sin embargo, la condición de pseudo equilibrio se acepta después

de 24h debido a que en este tiempo se empieza a estabilizar la retención de B y coincide con el tiempo de agitación seleccionado para el As.

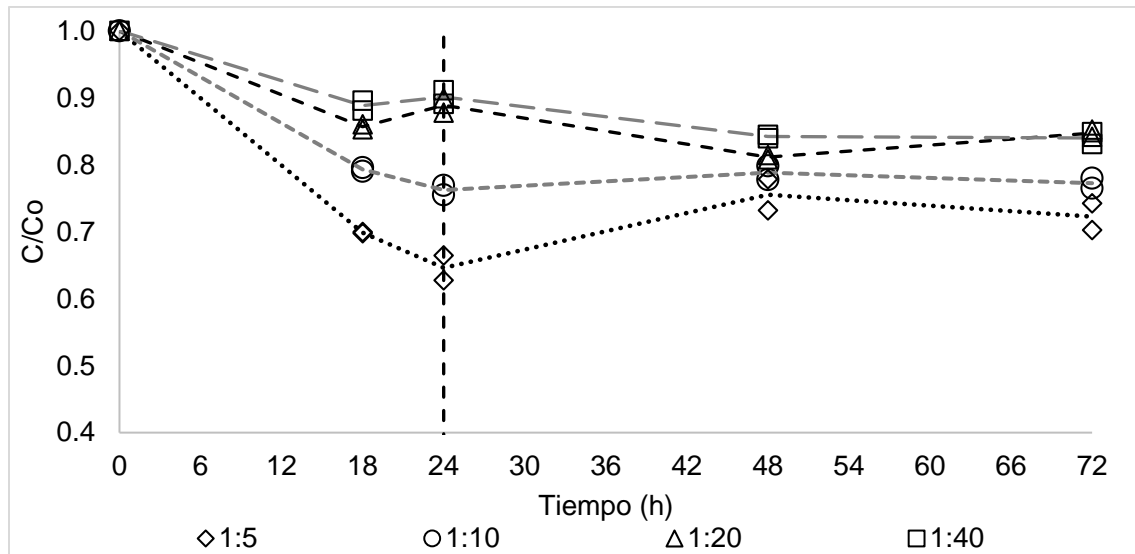


Figura 28. Pseudo equilibrio del B en los Experimentos de Adsorción: suelo CAN-MICH.

Si analizamos por separado los resultados de las relaciones suelo:solución de la muestra CAN-MICH, en la Figura 28, observamos que el comportamiento de la retención dependió fundamentalmente de la masa del suelo ya que la relación 1:5 (10g de suelo) fue la que retuvo la mayor cantidad de B, después la 1:10 (5g), 1:20 (2.5g) y por último la relación 1:40 (1.25g). En las relaciones 1:5 y 1:10, de las 18-24h la sorción aumentó notablemente y a las 48h se tuvo la mínima, esto se puede explicar debido a que 18h de contacto no fueron suficientes para que se cubrieron todos los sitios de sorción existentes, pero al aumentar la agitación a 24h se obtuvo la máxima retención de B, sin embargo cuando los experimentos se agitaron 48h y 72h parte de lo sorbido se desorbió (más a las 48 que a las 72h) puesto que la relación C/Co fue mayor que a las 24h. Lo contrario sucedió en las relaciones con menor contenido de suelo (1:20 y 1:40), en la Figura 28 de las 18-24h se observa una disminución en la retención y a las 48h una aparente retención máxima.

En la Figura 29 se plasman los resultados de la muestra DELTA-16 y se observa que a las 24h todas las relaciones suelo:solución tienden a la estabilización, aunque en este caso exista la desorción.

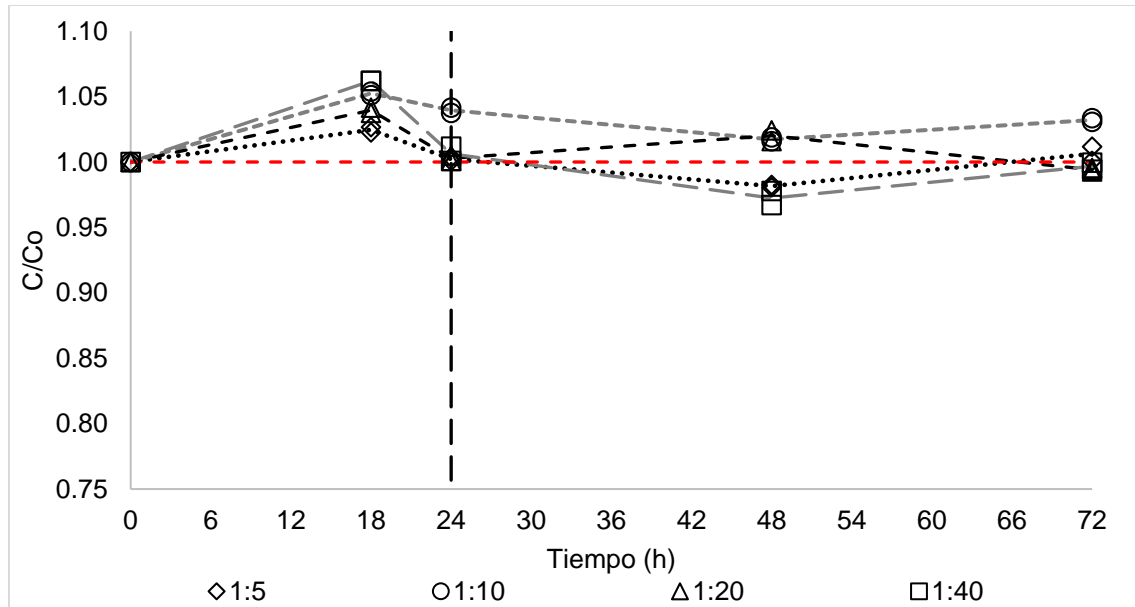


Figura 29. Pseudo equilibrio del B en los Experimentos de Adsorción: suelo DELTA-16.

En la Figura 29 también se observa que en el primer tiempo de contacto (18h), en las cuatro relaciones suelo:solución existe el fenómeno de desorción puesto que el cociente $C/Co > 1$ y a su vez el más alto entre los 4 tiempos de prueba, por lo tanto se infiere que en este lapso el suelo desorbe todo el B posible, en el siguiente tiempo (24h) C/Co sigue siendo mayor a 1, lo que quiere decir que hubo máxima desorción (a las 18h) pero al continuar con la agitación parte del B desorbido se volvió a retener, sin llegar a adsorber el B contenido en la solución inicial. En las siguientes 48h, en las relaciones 1:5 y 1:40, hubo una mínima cantidad de retención y en las relaciones 1:10 y 1:20 la desorción fue menor que a las 24h. Por último, a las 72h las relaciones 1:20 y 1:40 fueron las que presentaron el coeficiente $C/Co < 1$. Cabe mencionar que el comportamiento de las relaciones 1:5, 1:10 y 1:40 fue muy similar.

En conclusión, en la Figura 30, se observa que al igual que en la adsorción de As, la cantidad de B retenida es mayor en el suelo arcilloso (CAN-MICH) que en el franco limoso (DELTA-16).

En la Tabla 25 se analizan los datos de cinética de adsorción en unidades de % para las dos muestras de suelo, y se observa que en las 24h de contacto en la relación 1:5 el suelo CAN-MICH retiene aproximadamente hasta el 35% de B añadido y un mínimo de 10% en la relación 1:40, mientras que en el suelo DELTA-16 la máxima retención (3%) ocurre en la relación 1:40 en

48h de agitación y en los demás tiempos se presenta el fenómeno de desorción, que se asocia con la cantidad de B soluble de la muestra de suelo.

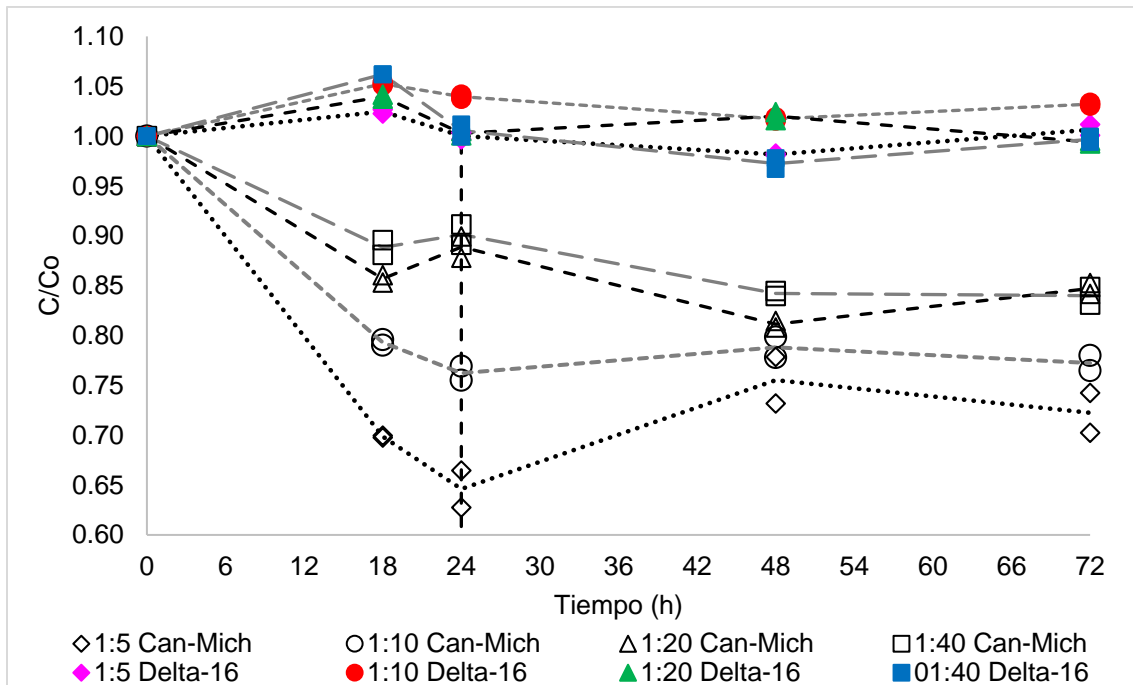


Figura 30. Comparación de la cinética de adsorción de B entre la muestra CAN-MICH y DELTA-16.

Tabla 25. Resultados de retención de B en % en los experimentos de cinética de adsorción.

Tiempo de agitación (h)	Relación suelo:solución							
	1:5	1:10	1:20	1:40	1:5	1:10	1:20	1:40
	CAN-MICH				DELTA-16			
	Retención (%)							
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0
18	30.1	20.7	14.3	11.2	-2.5	-5.2	-4.0	-6.2
24	35.4	23.8	12.5	8.9	-0.2	-4.0	-0.3	-0.1
48	24.5	21.2	18.9	15.8	1.8	-1.7	-2.0	2.8
72	27.7	22.8	15.3	16.0	-0.6	-3.2	0.6	0.3

En los dos suelos el pseudo equilibrio se alcanzó al cabo de 24h de agitación para los 3 contaminantes analizados: As, Pb y B.

5.3. Experimentos Batch

Cuando los metales pesados se mezclan en una mezcla compuesta y posteriormente se aplican a los suelos, el efecto competitivo entre los diversos metales pesados impacta en la reducción de la capacidad de retención de las especies metálicas individuales a niveles de pH más bajos. Esta reducción no parece afectar la capacidad de retención a niveles de pH>5. Dado que los mecanismos de precipitación comienzan a dominar a pH>5, es probable que, aunque estos mecanismos toman en consideración las diferencias en las especies de metales pesados, parecen ser menos sensibles al efecto de la competencia de los metales pesados (Yong & Phadungchewit, 1993).

En este subcapítulo se exhiben los resultados de los Experimentos Batch para los tres suelos que se pusieron en contacto 24h y a temperatura ambiente (25°C) con agua geotérmica, la cual contenía distintos elementos, aunque este estudio solo se enfocó en el As, Pb y B. A su vez se estudiaron los mismos cuatro sistemas suelo:solución que en los experimentos de cinética.

El análisis de los resultados se presenta por elemento para cada suelo y en conjunto. Los resultados de adsorción y retención se muestran en las figuras 28-35, en las que en el eje X aparece representado “q” que es la cantidad de sorbato adsorbida por la fase sólida, en este caso es suelo, y en el eje Y “Ce” (concentración del ion en la solución de equilibrio). La cantidad del elemento adsorbido en los suelos fue calculada como la diferencia entre la cantidad aplicada y la cantidad restante en la solución de equilibrio. Donde fue posible, los datos de sorción y retención se ajustaron con el modelo de Freundlich por mínimos cuadrados:

$$\log q = \frac{1}{n} \log(Ce) + \log K$$

Las constantes K y 1/n se evaluaron a partir de la intersección y la pendiente de las líneas. También se usó el modelo de Langmuir:

$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{Q_{máx} * K} + \frac{Ce}{Q_{máx}}$$

Para cada etapa de cada experimento se calculó el porcentaje de elemento adsorbido o retenido en el sorbente, de la siguiente forma (ver Tabla 27):

$$\% = \frac{C_{i,sorb}}{C_{i,sotu}} * 100$$

La Tabla 26 muestra los valores de los parámetros de las isotermas de adsorción y retención, así como la correlación de determinaciones (r^2). Como se observa, en el caso del modelo de Freundlich solo 3 experimentos, dos de adsorción y uno de retención de As, tuvieron una correlación aceptable (>0.9) y el exponente $1 > 1/n > 0.1$. El modelo de Langmuir se ajustó sólo a la adsorción de As en el suelo CAN-MICH con coeficientes de correlación >0.9 .

Tabla 26. Coeficientes de regresión no lineal y R2 de los modelos de Freundlich y Langmuir.

Suelo	Agua	Proceso	Freundlich				Langmuir		
			1/n	K	n	R ²	K	Q máx (µg/Kg)	R ²
Arsénico									
DELTA-16	MX1615	Adsorción	1.43	5.072	0.70	0.95	-0.0085	-1792.26	0.93
CAN-MICH	MX1607	Adsorción	0.86	356.919	1.16	0.99	0.0163	18983.79	0.99
CAN-MICH	MX1611	Adsorción	0.59	672.514	1.68	0.99	0.0246	13048.43	0.99
CAN-MICH	MX1611	Retención	0.87	424.261	1.14	0.90	0.0046	69772.35	0.91
DELTA-16	MX1611	Adsorción	-5.4E+07	1241.286	0.00	0.48	-0.0121	932.74	0.55
DELTA-16	MX1611	Retención	14.99	7.9E-22	0.07	0.56	-0.0285	118.34	0.51
224-VER	MX1611	Adsorción	-7.85	2.5E+20	-0.13	0.82	-0.0036	-483.26	0.47
224-VER	MX1611	Retención	8.30	1.7E-13	0.12	0.93	-0.0338	63.88	0.19
Plomo									
DELTA-16	MX1615	Adsorción	-1.27	14,221.38	-0.79	0.17	0.4986	1079.36	0.21
CAN-MICH	MX1607	Adsorción	2.81	3.386	0.36	0.61	-0.0978	-302.64	0.68
CAN-MICH	MX1611	Adsorción	-3.33	916,949.91	-0.30	0.70	-0.1865	229.88	0.38
DELTA-16	MX1611	Adsorción	-0.17	1808.011	-5.73	0.24	0.2721	1655.48	0.26
224-VER	MX1611	Adsorción	-0.03	1469.183	-32.92	0.32	0.5948	1759.55	0.34
Boro									
CAN-MICH	MX1607	Adsorción	1.65	0.000014	0.61	0.73	-0.0001	-8.39	0.82
CAN-MICH	MX1611	Adsorción	1.63	0.000020	0.61	0.51	0.2779	-1100.49	0.50
CAN-MICH	MX1611	Retención	-1.81	262214.633	-0.55	0.35	-0.0015	0.2768	0.05
DELTA-16	MX1611	Adsorción	-28.16	1.94E+107	-0.04	0.72	-0.0002	0.32	0.62
DELTA-16	MX1611	Retención	-1.75	2.62E+05	-0.57	0.72	-0.0021	-3.32	0.46

5.3.1. Isotermas de adsorción y retención de As

En la Figura 31 se presentan las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir para las muestras en las que los modelos se ajustaron. La muestra de suelo DELTA-16 (MX1615 con 97.68 µg/L) adsorbió menos As que la CAN-MICH, esta última se mezcló con muestras de agua distintas, la MX1607 que contenía una concentración inicial de 111µg/L y MX1611 con 295.2µg/L de As, al analizar estos datos y relacionarlos con las isotermas de la figura, se nota que el

comportamiento de la adsorción es similar en el mismo suelo (CAN-MICH) con diferente agua, se observa una reacción rápida inicial que muy probablemente es causada por reacciones químicas en sitios superficiales fácilmente accesibles, los dos experimentos adsorben casi el mismo porcentaje de As, sin embargo, la concentración en equilibrio en los ocho datos experimentales de CAN-MICH/MX1611 es mayor que en CAN-MICH/MX1607, la variación se debe a que la concentración inicial de As de la muestra MX1611 es aproximadamente tres veces mayor que la otra.

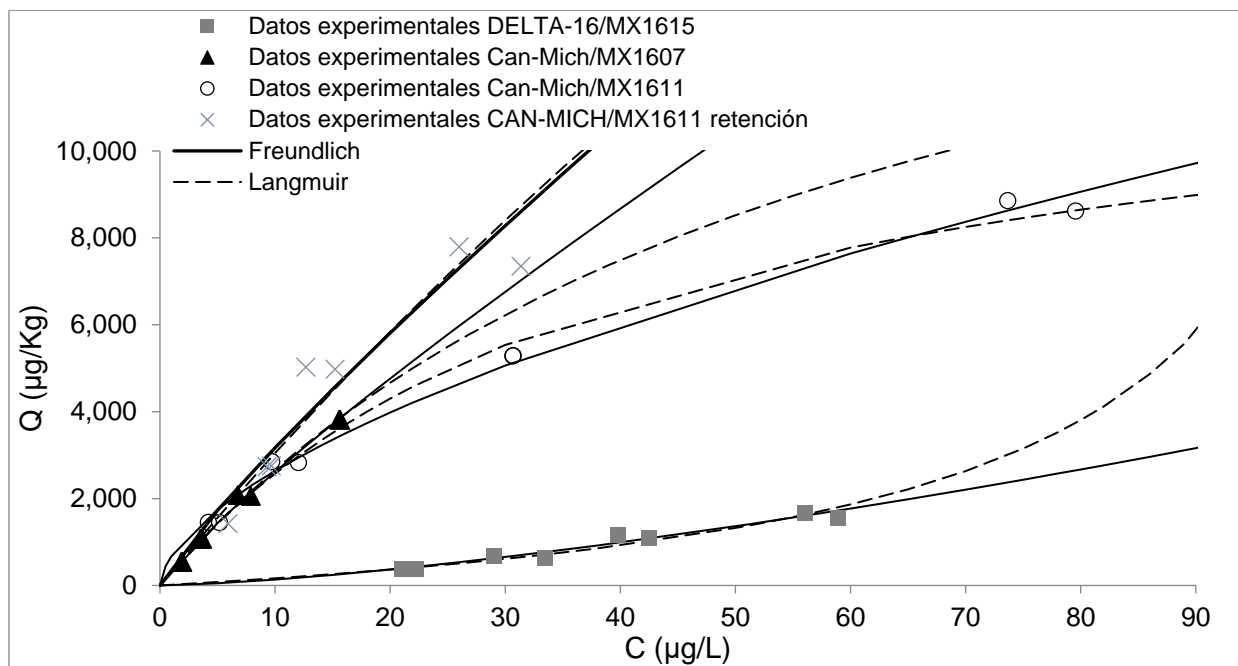


Figura 31. Isotermas de adsorción de As.

La Figura 32 representa los resultados de adsorción ($r^2=0.99$ y $r^2=0.99$) y retención ($r^2=0.90$ y $r^2=0.91$) de As, modelo Freundlich y Langmuir en el suelo CAN-MICH y agua MX1611, ambos modelos de isotermas muestran el mismo comportamiento. También se observa que la mayor parte de lo que se adsorbió se retuvo, lo que quiere decir que la adsorción fue casi irreversible, esto se nota en la mínima variación del valor de "q" entre los datos de adsorción y retención en el eje Y. Con el modelo de Freundlich, en el caso de la adsorción el valor de la fuerza de retención (n) y la capacidad de adsorción (K) (1.68 y 672.5) fueron mayores que para la retención (1.14 y 424.3), indicando la alta capacidad de retención e inmovilización de As desde el primer contacto

entre el sorbente y el sorbato. Con el modelo de Langmuir en el proceso de adsorción los parámetros obtenidos fueron: $Q_{\text{máx}}=13,048.4$ y $K=0.0246$ y en el de retención: $Q_{\text{máx}}=69,772.3$ y $K=0.0046$, al igual que con el modelo de Freundlich K fue mayor para la adsorción.

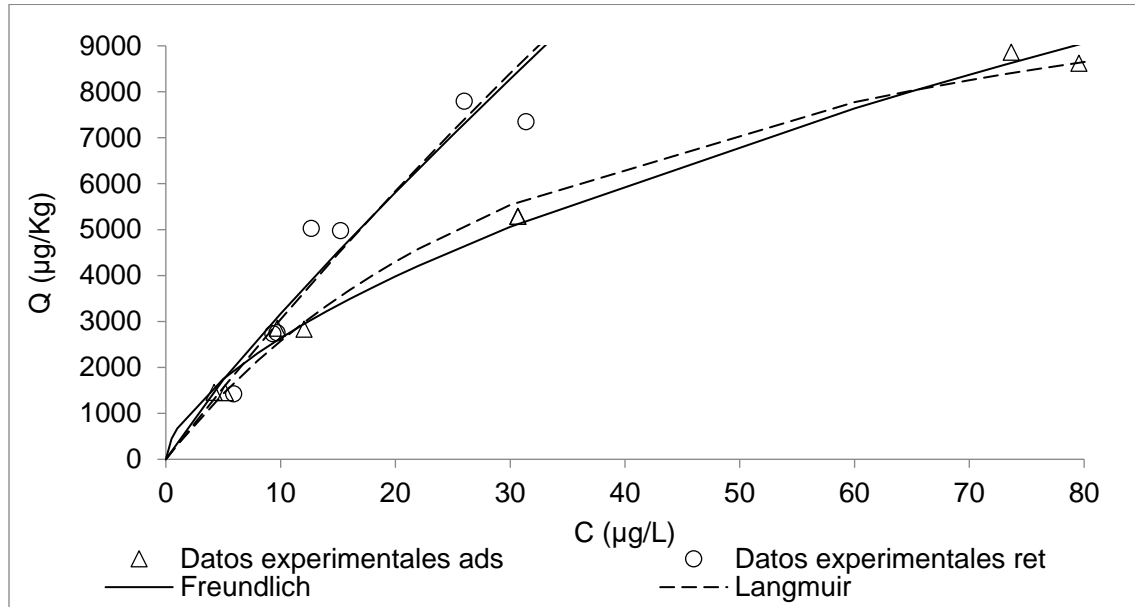


Figura 32. Isotermas de adsorción y retención, CAN-MICH/MX1611

Por su parte, la Figura 33 muestra las isotermas de adsorción (a) DELTA-16/MX1615 y (b) CAN-MICH/MX1607 por separado para tener una mejor visualización del desarrollo de la adsorción.

En la Figura 33 (a) se observa que la isoterma es Tipo S, tiene una pendiente inicial suave que aumenta conforme aumenta la concentración en equilibrio del contaminante hasta alcanzar un punto en donde deja de incrementarse y comienza a reducirse la pendiente hasta llegar a cero, debido a que todos los sitios de sorción se han cubierto, en nuestro experimento a esta segunda parte de la isoterma no se logró llegar. La solución del suelo puede tener sustancias orgánicas o inorgánicas que formen complejos estables con el adsorbato (As). Una vez que se ha excedido la capacidad complejante del As en solución, la superficie puede competir y adsorber más adsorbato.

La Figura 33 (b) y 32 (b) describen una isoterma tipo L ($n=1.16$ y $n=1.14$) donde se refleja que el As tiene una afinidad elevada por el adsorbato, este tipo de isoterma es la que más

encontramos en la literatura y puede ser descrita por la ecuación de Langmuir o Freundlich. Para estas curvas solo está presente la parte inicial de la isoterma y la meseta no está representada

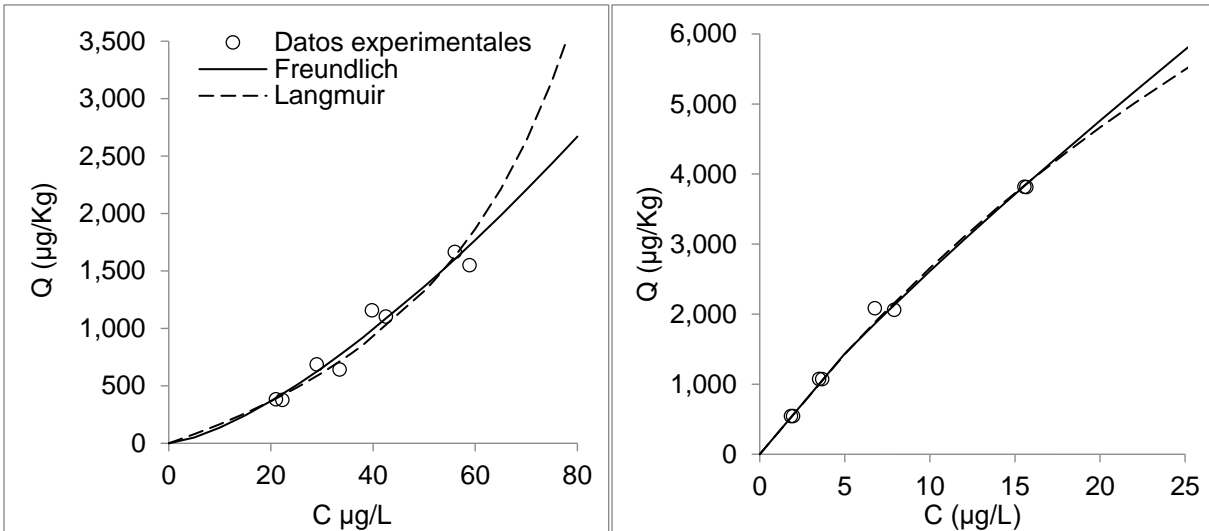


Figura 33. Isothermas de adsorción de As (a) en DELTA-16/MX1615 y (b) en CAN-MICH/MX1607.

La Figura 34 (a) también es una isoterma del tipo L, se caracteriza por una pendiente inicial pronunciada que no varía al aumentar la concentración del contaminante reflejando una gran afinidad del suelo con el contaminante a bajas concentraciones. El tipo de isoterma L (o tipo de isoterma Langmuir) se asocia habitualmente con sustratos iónicos (por ejemplo, cationes metálicos) (Al-Degs, et al., 2006). La forma de la isoterma indicó que los datos han alcanzado un valor máximo, lo que da como resultado la presencia del inicio de la meseta.

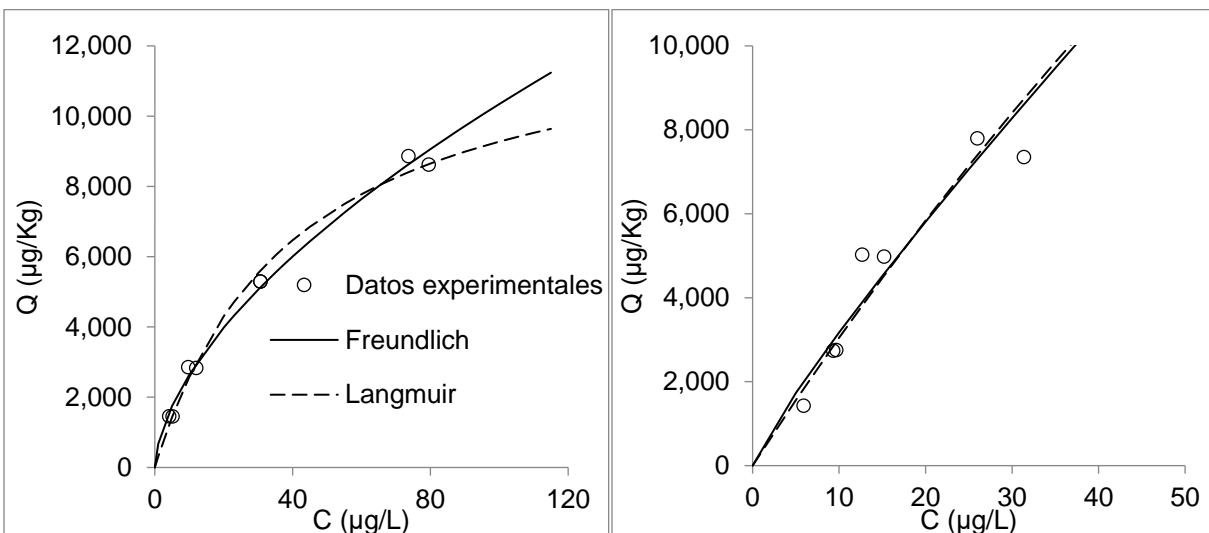


Figura 34. Isothermas de (a) adsorción y (b) retención de As en el suelo CAN-MICH, agua MX1611.

De acuerdo con los parámetros n y K de Freundlich la mayor fuerza de retención (n) ocurrió en el suelo CAN-MICH, el orden fue de la siguiente forma: en el experimento CAN-MICH/MX1611 (adsorción) se obtuvo $n=1.68$, CAN-MICH/MX1607 (adsorción) $n=1.16$, CAN-MICH/1611 (retención) $n=1.14$ y por último el experimento DELTA-16/MX1615 (adsorción) $n=0.70$. La máxima capacidad de adsorción (K) también sucedió en el suelo CAN-MICH: CAN-MICH/MX1611 (adsorción) $K=672.5$, CAN-MICH/1611 (retención) $K=424.3$, CAN-MICH/MX1607 (adsorción) $K=356.9$ y por último el experimento DELTA-16/MX1615 (adsorción) $K=5.1$ (ver Tabla 26).

5.3.2. Isotermas de adsorción de Pb

En este caso, los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Freundlich ($r^2=0.61$ no fue un buen ajuste), esto ocurrió en el experimento de adsorción del suelo CAN-MICH interaccionando con el agua MX1607 ($Pb=52\mu\text{g/L}$), donde se obtuvieron los parámetros: $n=0.36$ y $K=3.39$, ambos menores que los de obtenidos con As. La isoterma que se obtiene del ajuste es del tipo S (Figura 35), pendiente inicial suave que tiende a aumentar cuando aumenta la concentración en equilibrio, este tipo de isotermas es indicativo de que a bajas concentraciones del soluto en la solución acuosa existe poca afinidad entre el soluto y el adsorbente.

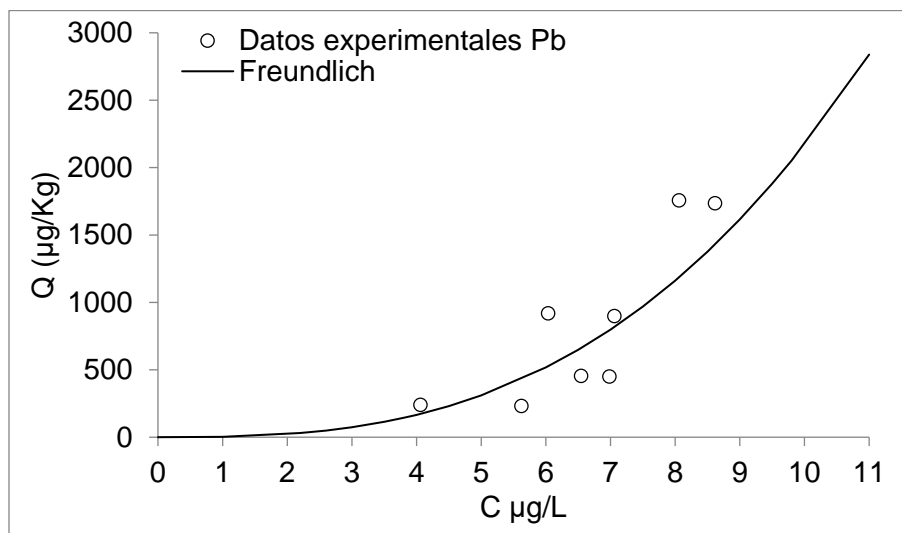


Figura 35. Isotermas de adsorción de Pb en el suelo CAN-MICH, agua MX1607.

5.3.3. Isotermas de adsorción de B

Solo los resultados de la muestra de suelo CAN-MICH en interacción con el agua MX1607 ($B=5.4\text{mg/L}$) y MX1611 ($B=6.66\text{mg/L}$), en el proceso de adsorción, se ajustaron a la ecuación de Freundlich $r^2=0.73$ y 0.51 , respectivamente (ver Figura 36). Como se observa, los modelos de Freundlich para los dos experimentos son muy similares, ya que la matriz edáfica es la misma, sin embargo, en la combinación CAN-MICH/MX1611 los datos experimentales muestran un pequeño desfasamiento hacia la derecha, el cual se puede explicar por la concentración inicial más alta de la muestra de agua utilizada.

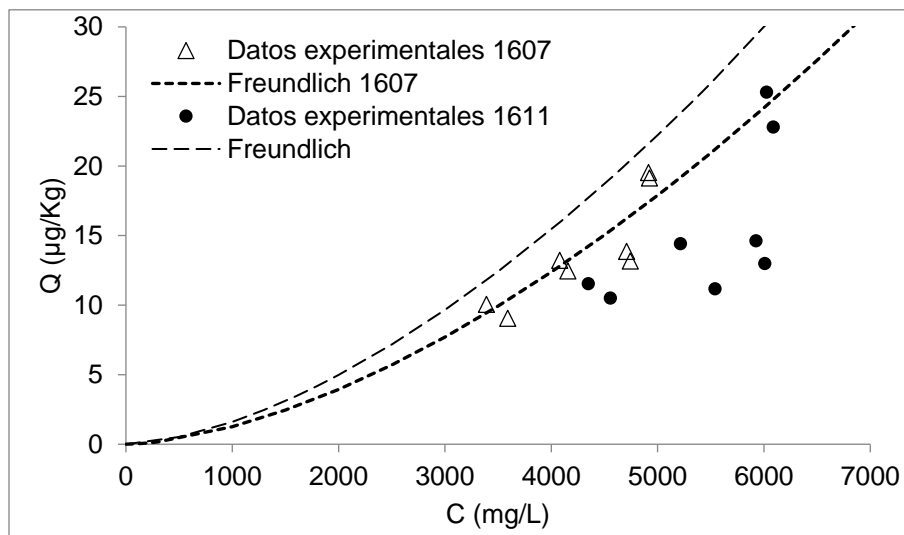


Figura 36. Isotermas de adsorción de B en el suelo CAN-MICH.

En las siguientes figuras se muestran por separado las isotermas de la muestra de suelo CAN-MICH y se observa que ambas son del tipo S. La constante "n" para ambos experimentos fue la misma 0.61 (menor que el obtenido para As) y "K" muy parecida 1.4×10^{-5} (MX1607) y 2×10^{-5} (MX1611), valores mucho menores que los obtenidos para As y Pb en el mismo suelo.

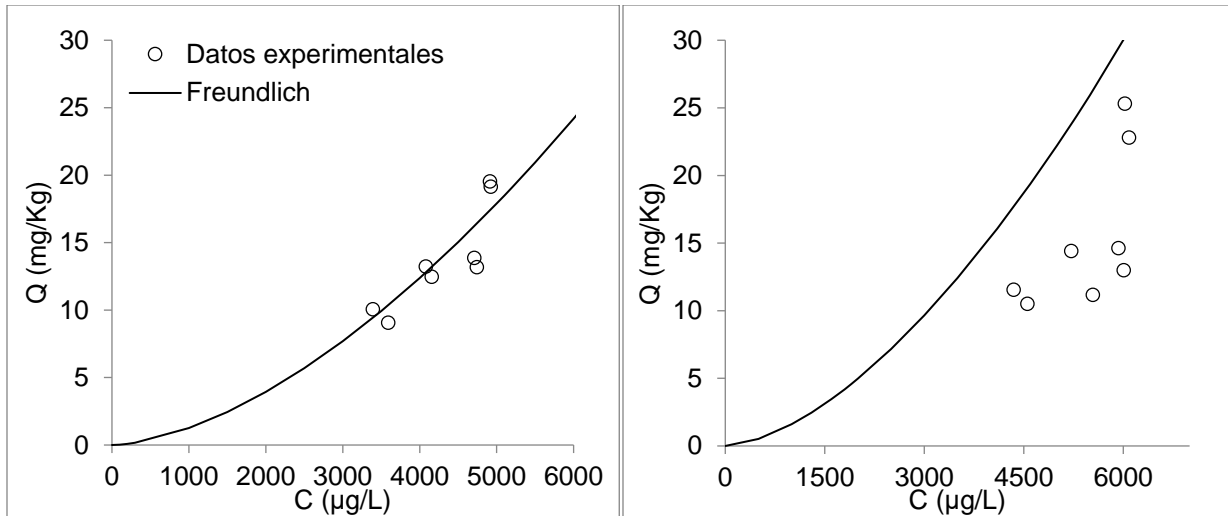


Figura 37. Isotermas de adsorción de B (a) en el suelo CAN-MICH/ MX16107 y (b) CAN-MICH/MX1611.

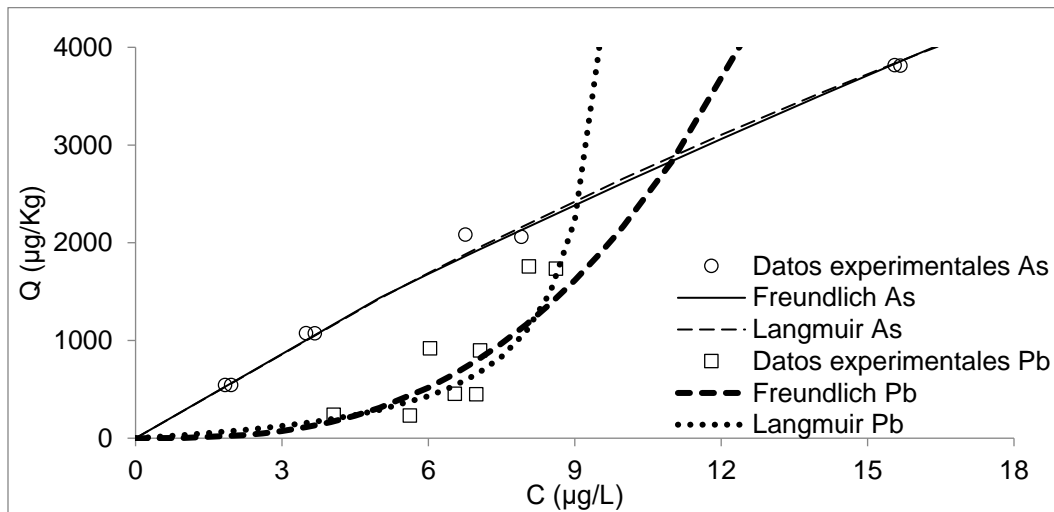


Figura 38. Isotermas de adsorción de As y Pb en suelo CAN-MICH.

5.3.4. Análisis de adsorción y retención competitiva

En el caso del experimento con suelo CAN-MICH y agua MX1607, la adsorción de As, Pb y B se ajustó al modelo de Freundlich, con valores de $r^2=0.99, 0.61$ y 0.73 respectivamente. En la Figura 38 se muestran las isotermas para As y Pb y se nota que el suelo CAN-MICH adsorbió más As que Pb. La adsorción de B no se graficó porque los datos experimentales arrojaron valores en X y en Y mucho mayores que para As y Pb, por lo que se resume que la preferencia del suelo por B es menor. Quedando el orden de selectividad para el experimento CAN-MICH/MX1607 de la siguiente forma: $As > Pb >> B$, ese orden se confirma analizando los datos de % de adsorción mostrados en la Tabla 27.

Tabla 27. % de adsorción o retención para cada etapa del experimento.

	Suelo	Agua	Proceso	Masa suelo	% As	% Pb	% B
1	DELTA	MX1615	Adsorción	10.0000	77.9	91.7	0
				5.0001	68.0	91.6	0
				2.5001	57.9	89.3	0
				1.2501	41.2	93.6	0
2	CAN-MICH	MX1607	Adsorción	10.0001	98.3	90.7	35.4
				5.0001	96.8	87.0	23.8
				2.5001	93.4	87.4	12.5
				1.2500	85.9	84.0	8.9
3	CAN-MICH	MX1611	Adsorción	10.0007	98.4	91.1	33.1
				5.0005	96.3	92.6	19.2
				2.5007	89.6	94.1	10.4
				1.2505	74.1	94.5	9.0
4	CAN-MICH	MX1611	Retención	9.8000	96.8	91.1	1.8
				4.8300	93.1	92.6	*
				2.4200	84.9	94.1	*
				1.2275	64.3	94.5	1.8
5	DELTA	MX1611	Adsorción	10.0007	82.4	93.7	9.7
				5.0004	64.3	97.2	7.4
				2.5002	19.3	88.8	11.4
				1.2506	8.6	96.9	13.3
6	DELTA	MX1611	Retención	9.8250	71.0	93.7	*
				4.8500	49.2	97.2	*
				2.3750	7.0	88.8	3.7
				1.2150	*	96.9	10.0
7	VER	MX1611	Adsorción	10.0001	48.5	96.6	0.6
				5.0002	22.8	100.0	*
				2.5001	*	97.2	*
				1.2501	*	96.6	*
8	VER	MX1611	Retención	9.7800	25.5	96.6	*
				4.7900	3.4	100.0	*
				2.4000	*	97.2	*
				1.2100	*	96.6	*

*Valores negativos

De acuerdo con los datos de la Tabla 27 obtenemos lo siguiente de cada experimento:

DELTA-16/MX1615. La muestra de suelo reveló preferencia por el Pb, seguido del As y en el caso del B no hubo adsorción sino desorción. Las desigualdades de adsorción entre As y Pb se fueron haciendo mayores cuando se disminuyó la masa del adsorbente (suelo), con 10g de suelo

la diferencia de adsorción fue de poco más del 10%: para As 77.9% (la más alta) y para Pb 91.7%; con 5g la disimilitud fue >20%; con 2.5g >30% y con 1.25g >50%. En lo que respecta a la adsorción del Pb (89-94%), las diferencias entre la masa del adsorbente no influyeron en el porcentaje de adsorción, sin embargo, en el estudio del As si se notó disparidad pues la adsorción fue desde casi 80% (10g) hasta 41% (1.25g).

DELTA-16/MX1611. Al igual que en el experimento anterior la selectividad del adsorbente fue $Pb > As >> B$, con la diferencia de que: aunque baja, si hubo adsorción de B (7-13%), la adsorción de Pb fue ligeramente mayor y la de As menor (a excepción del dato con 10g). La adsorción de Pb respecto a la de As incrementó (11-88%) conforme disminuyó la masa del sorbente (10-1.25g) y respecto al B las diferencias de adsorción se mantuvieron más o menos constantes (77-90%). El porcentaje de adsorción de Pb (89-97%) no sufrió cambios drásticos cuando se redujo la masa del suelo: con 10g adsorbió casi 94%, con 5g 97%, con 2.5g >88% y con 1.25g casi 97%, lo que indica la baja influencia de la masa del suelo en la adsorción de Pb. En cambio, al analizar el As se nota que la adsorción va de 82% con 10g de suelo y hasta 8.6% con 1.25g, existe una disminución de hasta 73.8% en la adsorción.

DELTA-16/MX1611. Retención. $Pb > As >> B$. El Pb fue el que presentó mayor estabilidad en la adsorción, pues todo lo que se adsorbió se retuvo. No sucedió lo mismo con el As, donde se retuvo <15% de lo que se adsorbió. Para el caso del B, con 10 y 5g de sorbente hubo desorción mientras que con 2.5 y 1.25g se alcanzó a retener 3.7 y 10% respectivamente.

CAN-MICH/MX1607. El suelo CAN-MICH manifestó el orden de selectividad $As > Pb >> B$, el B alcanzó una tasa de adsorción de hasta 35% (10g de suelo) y el As de 86-98%, porcentajes mayores que en los experimentos donde se utilizó la muestra DELTA-16, aunque con el Pb sucedió lo contrario, la adsorción fue ligeramente menor (84-91%). La capacidad del suelo para adsorber los tres elementos de estudio disminuyó gradualmente al mismo tiempo que disminuyó la masa del suelo, apreciándose más en el B y en menor grado en el Pb. La adsorción del As fue levemente (<10%) mayor que la del Pb.

CAN-MICH/MX1611. La preferencia fue $As > Pb >> B$ con 10 y 5g de sorbente y $Pb > As >> B$ con 2.5 y 1.25g de suelo, con porcentajes de adsorción muy parecidos a los del experimento anterior. La adsorción de Pb (91-94%) tuvo variaciones menores al 3% cuando se modificó la masa del sorbente, lo que significa que ésta no contribuyó significativamente en el porcentaje adsorbido, a diferencia del As (74-98%) y B (33-9%) donde la diferencia más grande fue de aproximadamente 24% para ambos elementos.

CAN-MICH/MX1611. Retención. $Pb > As >> B$. Al igual que en el experimento DELTA-16MX1611 todo el Pb que se adsorbió se retuvo. Para el As la retención disminuyó (1.6%-9.7%) a la vez que disminuyó la masa del suelo: con 10g se retuvo 96.8%, 1.6% menos que lo adsorbido, con 5g la retención fue de 93.1%, 3.2% menos, con 2.5g 84.9% (4.7% menos) y 1.25g de sorbente retuvo 64.3% (9.7% menos). La retención (1.8%) del B solo ocurrió con 10 y 1.25g de sorbente, en los otros dos casos (5 y 2.5g) hubo desorción.

224-VER/MX1611. La muestra de suelo manifestó mayor preferencia por el Pb con porcentajes $>96\%$, seguido del As (solo cuando se utilizó 10 y 5g de sorbente) y por último el B (0.6% con 10g de suelo). En el caso del As la masa del sorbente sí tuvo influencia en el proceso de adsorción: con 2.5 y 1.25g de suelo se presentó el fenómeno de desorción, con 5g se alcanzó una adsorción del 22.8% y con 10g se observó el porcentaje más alto: 48.5%. La adsorción obtenida para Pb no se vio afectada por la variación de la masa de suelo: con 10g y 1.25 se logró una adsorción de 96.6%, con 5g se adsorbió todo el Pb añadido y con 2.25g se llegó a más del 97% de adsorción.

224-VER/MX1611. Retención. $Pb >> As$. Al igual que como sucedió con las dos muestras de suelo descritas anteriormente, el Pb evidenció la mayor estabilidad: todo el Pb adsorbido fue retenido. El bajo porcentaje de B que se adsorbió con 10g (0.6%) fue desorbido y la desorción con las demás masas de adsorbente aumentó. Para el As solo hubo retención con 10 y 5g de suelo, 25.5 y 3.4%.

Se resume entonces que el orden de selectividad en la adsorción para las tres muestras de suelo queda de la siguiente forma:

DELTA-16: Pb>As>>B

CAN-MICH: As>Pb>>B

224-VER: Pb>As.

En el proceso de retención, todo el Pb que se adsorbió se retuvo en las tres muestras de suelo, le siguió el As y por último el B. Se retuvo más porcentaje de As en el suelo CAN-MICH que en las otras dos muestras. Los metales para los cuales el sorbente tenía menos afinidad, en este caso el B, quedó total o proporcionalmente excluido por el metal Pb y As absorbidos preferentemente.

En la Tabla 28 se exhiben los valores del coeficiente de distribución (K_d) obtenidos con:

$$K_d = \frac{\mu g \text{ metal} / g \text{ suelo}}{\mu g \text{ metal} / ml \text{ de disolución en equilibrio}}$$

De acuerdo con ella obtenemos lo siguiente de cada suelo (el orden coincide con los porcentajes de adsorción):

DELTA-16/MX1615. Pb>As. Los K_d del Pb y As aumentaron a la vez que disminuyó la masa del sorbente, de 55.8-592.8ml/g y de 17.6-28ml/g, respectivamente. Para el B todos los K_d son negativos porque hubo desorción.

DELTA-16/MX1611. Pb>As>B. El comportamiento del suelo fue el mismo que en el experimento anterior, con la diferencia de que para el B sí se presentaron K_d positivos que fueron en aumento, desde 0.5ml/g (10g de sorbente) hasta 6.2ml/g (1.25g sorbente). Los valores para Pb fueron más altos (74.3-608.0ml/g) y para As más bajos (-0.7-12.3ml/g).

DELTA-16/MX1611. Retención. Pb>As>B. El orden y los coeficientes para el Pb quedaron iguales que en el experimento de adsorción, los K_d que disminuyeron fueron los de As y B. Para el As hubo un valor negativo (-0.7ml/g) cuando se utilizaron 1.25g de sorbente y para el B dos: con 10 y 5g, -0.6 y -0.7ml/g respectivamente.

CAN-MICH/MX1607. As>Pb>>B. Los coeficientes Kd del As fueron mucho mayores (244.3-299.7 ml/g suelo) que en los dos experimentos de adsorción descritos anteriormente y los del Pb menores (50.1-209.7ml/g suelo). El Kd para el B fue de 2.7ml/g con 10g de sorbente hasta 3.9ml/g con 1.25g de suelo.

CAN-MICH/MX1611. En este caso para 10 y 5g de sorbente los Kd fueron mayores para As (312.7 y 264.6ml/g) que para Pb (51.5 y 124.2ml/g) y para 2.5 y 1.25g de suelo sucedió lo contrario, el suelo sorbió con mayor fuerza al Pb (319.8 y 705.5ml/g) que al As (172.5 y 114.3ml/g). Para el B los coeficientes Kd fueron de 2.3-4.0ml/g valores parecidos a los que se obtuvieron en el experimento anterior, no sucedió lo mismo con el Pb, donde los Kd fueron mayores y los de As menores (a excepción de cuando se usaron 10g de sorbente).

CAN-MICH/MX1611. Retención. El orden y los coeficientes para el Pb quedaron iguales que en el experimento de adsorción, los Kd que disminuyeron fueron los de As y B. Para el As los coeficientes redujeron conforme disminuyó la masa del sorbente: de 151.5ml/g con 10g a 72.3 ml/g con 1.25g. Para el B hubo desorción cuando se utilizaron 5 y 2.5g de suelo.

224-VER/MX1611. Pb>>As. Los valores de Kd fueron mucho mayores (142.1-543.5ml/g) que los de As y B, en estos dos últimos hubo desorción. El único coeficiente positivo (0.03ml/g) para el B fue cuando se emplearon 10g de sorbente.

224-VER/MX1611. Retención. Pb>>As. El comportamiento de la retención fue el mismo que en la adsorción y los coeficientes de Pb se mantuvieron iguales.

En resumen, el suelo DELTA-16 adsorbió y retuvo con mayor fuerza al Pb seguido del As, en un experimento de adsorción el B tuvo valores positivos de Kd, pero en la retención redujeron a menos de 5ml/g. El suelo CAN-MICH cuando se combinó con el agua MX1607 adsorbió más fuertemente al As, luego al Pb y por último al B y cuando se mezcló con la muestra de agua MX1611 la retención y adsorción de As para 10 y 5g de sorbente fue mayor que para Pb. En la muestra 224-VER la adsorción y retención más fuerte fue con el Pb y en menor medida con el As.

Tabla 28. Valores de Kd para cada etapa de los experimentos.

	Suelo	Agua	Proceso	Masa suelo (g)	As	Pb	B
1	DELTA	MX1615	Adsorción	10.00	17.6	55.8	0.0
				5.00	21.4	109.7	-0.4
				2.50	27.5	169.0	-0.1
				1.25	28.0	592.8	0.0
2	CAN-MICH	MX1607	Adsorción	10.00	287.8	50.1	2.7
				5.00	299.7	66.9	3.1
				2.50	284.5	139.8	2.9
				1.25	244.3	209.7	3.9
3	CAN-MICH	MX1611	Adsorción	10.00	312.7	51.5	2.5
				5.00	264.6	124.2	2.4
				2.50	172.5	319.8	2.3
				1.25	114.3	705.5	4.0
4	CAN-MICH	MX1611	Retención	9.80	151.5	51.5	0.1
				4.83	135.0	124.2	-0.2
				2.42	112.2	319.8	-0.5
				1.23	72.3	705.5	0.7
5	DELTA	MX1611	Adsorción	10.00	23.9	74.3	0.5
				5.00	18.1	169.6	0.8
				2.50	4.8	160.1	2.6
				1.25	3.8	608.0	6.2
6	DELTA	MX1611	Retención	9.82	12.3	74.3	-0.6
				4.85	9.7	169.6	-0.7
				2.37	1.4	160.1	0.7
				1.21	-0.7	608.0	4.4
7	VER	MX1611	Adsorción	10.00	4.7	142.1	0.0
				5.00	3.0	*	-0.2
				2.50	-2.4	336.7	-1.1
				1.25	-10.9	543.5	-2.9
8	VER	MX1611	Retención	9.78	1.7	142.1	-0.9
				4.79	0.3	*	-1.5
				2.40	-4.3	336.7	-3.2
				1.21	-13.1	543.5	-6.2

*Se sorbió el 100% del soluto.

Los altos valores de los coeficientes Kd para As y Pb, en la muestra CAN-MICH, pueden ser explicados por: contenido de carbonatos, bicarbonatos, MO, óxidos de Al, Fe y Mn, contenido de arcillas y tipo, 2:1, estas últimas proporcionan gran superficie específica y por lo tanto alta CIC, lo que da como resultado que las bases intercambiables sean desplazadas por el As y el Pb, por

tanto, dichos elementos pueden ser absorbidos en las láminas de las arcillas e incrementar su capacidad de retención.

5.3.5. Relación entre el porcentaje adsorbido y los parámetros edáficos

La Tabla 42 (Anexo IV) muestra los resultados de las siguientes correlaciones.

Arsénico

Se correlaciona positivamente con el % B adsorbido ($r=0.656^{**}$), pH de suelo ($r=0.444^*$), arcilla ($r=0.709^{**}$), MO ($r=0.678^{**}$), CT ($r=0.703^{**}$), Al ($r=0.722^{**}$ y 0.773^{**}), Fe ($r=0.754^{**}$ y 0.732^{**}), Mn ($r=0.522^*$ y 0.636^{**}) cristalinos y amorfos, HCO_3^- solubles ($r=0.737^{**}$), CIC ($r=0.653^{**}$) y CaCO_3 , equivalentes ($r=0.784^{**}$). Y negativamente con el % Pb adsorbido ($r=-0.565^{**}$) y As geodisponible ($r=-0.558^*$).

La fuerte correlación de la adsorción con el CT es debido a que en más de un estado de oxidación el As forma enlaces con mayor facilidad con el C. En suelos minerales aeróbicos, en presencia de oxi-hidróxidos de Fe, solo pequeñas cantidades de As están asociadas con oxi-hidróxidos de Al o Mn, minerales arcillosos o materia orgánica (Alloway, 2013). Los iones de arseniato pueden sustituir al CO_3^{2-} , lo que sugiere que el As puede ser inmovilizado también por este mecanismo. A pH ácido, inferior a 5, aumenta la movilidad y disponibilidad del As ya que aumenta la solubilidad de los óxidos de Fe y Al, por lo que se libera el arsénico retenido en ellos, en este caso el pH del suelo fue mayor a 7 por lo que tuvo buena correlación con la sorción de As. La arcilla, la MO y la CIC también jugaron un papel importante en la adsorción de arsénico, aunque menor que los óxidos de Fe y Al y mayor que los óxidos de Mn. La influencia de la CIC en la sorción de As comprueba que éste estaría retenido en posiciones de cambio.

La correlación negativa entre el % As adsorbido y el % Pb adsorbido indica que estas variables se relacionan en sentido inverso, lo que quiere decir que los parámetros que influyen positivamente en una lo hacen negativamente en la otra: a valores bajos de As adsorbido corresponden valores altos de Pb adsorbido y viceversa, ya que el As está como catión y el Pb

como anión. En el caso del As soluble revela que: a mayor cantidad de As geodisponible menor es la capacidad del suelo para sorberlo.

Plomo

Tiene correlación positiva con el As geodisponible ($r=0.515^*$) y negativamente con: % de As adsorbido ($r=-0.565^{**}$), arcilla ($r=-0.542^*$), MO ($r=-0.511^*$), CT ($r=-0.536^*$), Al, Fe, Mn cristalinos y amorfos, HCO_3^- ($r=-0.569^{**}$), CIC ($r=-0.488^*$) y CaCO_3 equivalentes ($r=-0.619^{**}$).

La única correlación significativa y positiva ocurre con el As indicaría que parte del Pb podría estar ocupando posiciones específicas sustituyendo al As. Las variables con las cuales tiene correlación negativa son las mismas con las que el porcentaje de As adsorbido se correlaciona positivamente, por lo que resulta creíble que las dos variables se correlacionen en sentido inverso, a valores altos de As adsorbido corresponden valores bajos de Pb adsorbido.

Boro

Se correlacionó positiva y significativamente con los CaCO_3 equivalentes ($r=0.762^{**}$) el contenido de arcilla ($r=0.729^{**}$), CT ($r=0.725^{**}$), MO ($r=0.710^{**}$), Al, Fe y Mn cristalinos y amorfos y CIC ($r=0.694^{**}$), % de As adsorbido ($r=0.641^{**}$). Las correlaciones negativas y significativas fueron con las siguientes variables: Mg^{2+} geodisponible ($r=-0.477^*$) y K^+ geodisponible ($r=-0.526^*$), lo cual indica que en la medida que disminuye la concentración de estas bases de cambio ocurre con mayor facilidad la liberación de sitios de intercambio en la CIC, los cuales son ocupados por B al desplazar estos elementos.

Entre los adsorbentes de B en la superficie de los suelos se encuentra el CaCO_3 equivalente y las arcillas (Malavé, 2005). Elrashdi y O'Connor (1982) informaron que los minerales de arcilla eran la principal fuente de sitios de adsorción de B en los suelos, lo cual coincidió con los coeficientes de correlación positivos y significativos entre el porcentaje de adsorción y las características edáficas (contenido de arcillas e hidróxidos principalmente), sin embargo, los valores Kd fueron muy bajos, los sitios de adsorción prefirieron al As y Pb. El B pudo ser atrapado

en la red de arcilla por sustitución de Al^{3+} y/o Si^{4+} , y al ser adsorbido en los minerales del suelo fue bastante fácil la desorción.

La MO adsorbe más B que los óxidos de Fe, Al y Mn, ejerce una poderosa influencia en la movilidad y disponibilidad de B, el intercambio de ligandos es un posible mecanismo para la absorción de B por la MO (Kabata-Pendias, 2010; Goldberg, 1997). La correlación entre el contenido de MO y la cantidad de B presente en un suelo se puede deber a que el boro asimilable está preferentemente concentrado en las capas superficiales de los suelos bien drenados, donde está íntimamente ligado a la MO. La correlación positiva del B sorbido con los óxidos de Al y Fe cristalinos y amorfos y en menor medida los de Mn, confirma lo escrito por Goldberg (1997), Malavé (2005) y Alloway (2013): a $pH > 6$, es probable que los óxidos de Al, Fe y Mn sean absorbentes significativos de metales catiónicos y oxiácidos aniónicos. La adsorción de B está altamente relacionada con el contenido de óxido de Al de los suelos, esto se debe probablemente a la mayor superficie de los óxidos de aluminio. Se considera que el mecanismo de adsorción de B en los minerales de aluminio y óxido de hierro es el intercambio de ligandos con grupos hidroxilo de superficie reactivos. El intercambio de ligandos con grupos hidroxilo superficiales es un mecanismo por el cual los aniones se adsorben específicamente en las superficies minerales (Goldberg, 1997).

La literatura dice que a medida que se incrementa el pH de la solución del suelo (>10) disminuye la disponibilidad de B (Malavé, 2005), sin embargo, en este caso el pH ($r=0.266$) no tuvo mucha influencia en la sorción de B debido a que los suelos de estudio tienen un $pH < 8.4$.

5.3.6. Relación entre el % adsorbido y los iones contenidos en la solución inicial

La Tabla 43 (Anexo IV) muestra los resultados de las siguientes correlaciones.

Arsénico

Se relacionó significativa y positivamente con el potencial redox ($r=0.470^*$) y negativamente con CE ($r=0.461^*$), Cl^- ($r=-0.466^*$), Na^+ ($r=-0.448^*$), Mg^{2+} ($r=-0.463^*$), Pb ($r=-0.470^*$) y Fe ($r=-0.448^*$). La correlación negativa con los iones Pb , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y Fe nos puede indicar que el As compitió con ellos o que influyó la fuerza iónica de la solución, siendo los iones mayoritarios el Cl^- y el Na^+ . Por lo contrario, el potencial redox ayudó a la adsorción.

Plomo

Tuvo correlaciones positivas y significativas con las siguientes variables: CE ($r=0.711^{**}$), HCO_3^- ($r=0.494^*$), Cl^- ($r=0.725^{**}$), F^- ($r=0.692^{**}$), Na^+ ($r=0.683^{**}$), K^+ ($r=0.731^{**}$), Mg^{2+} ($r=0.717^{**}$), B ($r=0.647^{**}$), SiO_2 ($r=0.624^{**}$), Pb ($r=0.736^{**}$), Fe ($r=0.682^{**}$), As ($r=0.684^{**}$). Las correlaciones negativas fueron con: potencial redox ($r=-0.735^{**}$), CO_3^{2-} ($r=-0.736^{**}$), SO_4^{2-} ($r=-0.682^{**}$) y Ca^{2+} ($r=-0.549^*$). La presencia de iones Ca^{2+} suprime la adsorción sobre el óxido de Fe (Bradl, 2004).

Boro

No tuvo correlaciones positivas significativas, la correlación positiva más alta fue con el potencial redox ($r=0.411$). Por otro lado, las correlaciones negativas fueron con el pH ($r=-0.572^{**}$), CE ($r=-0.453^*$), HCO_3^- ($r=-0.568^{**}$), Na^+ ($r=-0.485^*$), Mg ($r=-0.445^*$), B ($r=-0.514^*$), y Fe ($r=-0.486^*$).

5.4. Integración

De acuerdo con las características fisicoquímicas de las muestras de suelo tenemos que:

La muestra **CAN-MICH** presenta las características físicas: textura (arcillosa), porosidad (alta), minerales de arcillas (9%), así como las características químicas: pH (medianamente alcalino); contenido de MO (medio); óxidos cristalinos y amorfos de Fe , Al y Mn ; CIC (muy alta) y contenido de carbonatos equivalentes (medio), más favorables que le conceden una mayor capacidad de amortiguamiento y sorción en comparación con las otras dos muestras.

La muestra **224-VER** tiene una textura franco-limosa (con 18% de arcillas), una porosidad de baja, los minerales de arcillas representan el 8%, las características químicas como: pH (medianamente alcalino); contenido de MO bajo; CIC media y contenido medio de carbonatos equivalentes, favorecen en menor medida la capacidad de amortiguamiento y sorción en comparación con la muestra CAN-MICH.

La muestra **DELTA-16** de acuerdo con sus características fisicoquímicas es, junto con la muestra 224-VER la menos amortiguadora, ya que su textura franco-limosa (con 21% de arcillas), su baja porosidad, su bajo contenido de minerales arcillosos (6%), su contenido medio de carbonatos, y su contenido bajo de MO y CIC, en conjunto reducen notablemente la capacidad del suelo, respecto a las otras muestras, para retener contaminantes por procesos fisicoquímicos.

Respecto al análisis por elemento:

ARSÉNICO

La adsorción fue de cero (desorción) al 98% y la retención desde cero (desorción) hasta 97%, la retención dependió de la muestra de suelo utilizada. Fue el elemento que más se ajustó a los dos modelos utilizados, pues cuatro de las ocho isothermas presentaron un $r^2 > 0.9$, el coeficiente obtenido más grande.

PLOMO

Fue el elemento que presentó la mayor adsorción y retención: se adsorbió desde un 84 hasta un 100% y se retuvo todo lo que se adsorbió. Solo un experimento de adsorción se ajustó al modelo de Freundlich ($r^2=0.61$) y ocurrió en la muestra de suelo CAN-MICH.

BORO

El general, se adsorbió y retuvo mucho menos que el Pb y As, su retención fue menor del 2%, su adsorción $< 35\%$ y presentó valores de $K_d < 5$. De las ocho posibles isothermas solo se ajustaron dos al modelo de Freundlich ($r^2=0.73$ y 0.51) y ninguna al de Langmuir.

6. CONCLUSIONES

Las concentraciones totales de As y Pb en las tres muestras de suelo no sobrepasan los LMP de la NOM-147-SEMARNAT y el contenido de CaCO_3 equivalentes totales (<14%) no representa ningún problema para el crecimiento de cultivos.

Con los experimentos de cinética a temperatura ambiente se determinaron 24h como el tiempo necesario para que el sistema suelo:solución (1:5, 1:10, 1:20 y 1:40) alcanzara el pseudo-equilibrio en la adsorción de As, Pb y B en las muestras CAN-MICH y DELTA-16.

De acuerdo con los resultados de los experimentos batch para cada muestra de suelo se concluye lo siguiente:

CAN-MICH

En los tres experimentos realizados la adsorción y retención de As se ajustó a los modelos de Freundlich y Langmuir ($r^2 > 0.9$). En cuanto al Pb y B esta muestra fue la única que presentó, en los experimentos de adsorción y con el modelo de Freundlich, el mayor ajuste: para el Pb $r^2 = 0.61$ y para el B $r^2 = 0.51$ y 0.73 . Los valores de K (<1) más bajos fueron justamente para el B y los más altos para el As. El orden de adsorción fue $\text{As} > \text{Pb} > \text{B}$: la adsorción de As fue del 74 al 98%, la de Pb del 84 al 95% y la del B fue del 8 al 36%. La retención fue $\text{Pb} > \text{As} > \text{B}$: todo el Pb adsorbido se retuvo; lo contrario pasó con el B ya que hubo desorción y el porcentaje máximo retenido fue 1.8, del As se retuvo del 64 al 97%.

La muestra CAN-MICH presentó bajos riesgos de toxicidad para el Pb y As debido a su alta capacidad de adsorción y retención (K_d alto), y altos riesgos de acumulación excesiva de estos contaminantes. La alta interrelación entre el contenido de arcilla y la CIC dentro de los suelos puede explicar la alta correlación de estos dos parámetros con los altos porcentajes de adsorción de As y Pb de los suelos. La competencia entre estos dos elementos de estudio fue relativamente baja.

DELTA-16

De los tres experimentos realizados con este suelo solo uno se ajustó al modelo de Freundlich: adsorción de As ($r^2=0.95$) con un valor de $K>5$. En la adsorción se obtuvo la siguiente preferencia $Pb \gg As \gg B$: la adsorción del Pb fue del 88 al 97%, la del As del 8 al 82% y del B se alcanzó un máximo de 13% hasta la desorción. La retención mostró la selectividad $Pb \gg As \gg B$.

Ante la contaminación de aguas subterráneas y toxicidad de las plantas por Pb esta muestra presenta bajos riesgos, ya que lo adsorbió y retuvo con la misma fuerza, a su vez, los riesgos de acumulación son altos. Sin embargo, para el B y en menor medida para el As existen riesgos de toxicidad debido a su baja capacidad de amortiguación y escasa eficacia de ésta. Existe la posibilidad de que los lugares disponibles en los hidróxidos amorfos de Fe y Al y en la arcilla del suelo fueran ocupados por el Pb. Otros aniones inorgánicos que estuvieron presentes en concentraciones más altas en las soluciones utilizadas fueron entre otros cloruros, y sulfatos, los cuales también pudieron haber tenido efecto sobre la absorción de As y B en los suelos.

Esta muestra fue la que presentó el pH más alto, proporcionó condiciones básicas, en las cuales prevalecerá la coprecipitación y el Pb precipitará como carbonatos u otras sales si están presentes los ligandos requeridos en las concentraciones apropiadas de acuerdo con los índices de saturación.

224-VER

Para esta muestra ningún modelo se ajustó a la adsorción y retención de As, Pb y/o B.

La adsorción y retención mostraron el mismo orden de selección: $Pb \gg As$, del Pb adsorbió del 96 al 100% y se mantuvo retenido; del As adsorbió del 22 al 49% y retuvo del 3 al 26%; del B no adsorbió, sino que desorbió.

Al igual que la muestra DELTA-16, presentó elevada capacidad de amortiguación y mayor eficacia en la retención del Pb y riesgo de toxicidad por As y B. El Pb queda distribuido entre las fracciones de carbonatos, minerales arcillosos, bicarbonatos, óxidos de Al y Fe principalmente, MO y en menor medida en la fracción intercambiable. La adsorción del B queda totalmente

excluida porque los lugares que prefiere para adsorberse son las mismas que el Pb, con la diferencia de que las fracciones adsorbentes de la matriz edáfica dan prioridad al Pb.

Para las tres muestras de suelo el riesgo de toxicidad por B es alto, en menor grado para la muestra CAN-MICH. En general la eficacia de la amortiguación se vio determinada por las características edáficas, por la naturaleza y concentración del As, Pb y B, la competencia entre estos elementos dependió de la matriz edáfica de la que se tratara. La influencia de los demás iones que contenían las muestras de agua utilizadas se notó más en la adsorción del B.

Globalmente solo siete de las 24 isotermas pudieron ajustarse a un modelo, lo cual es atribuible a las bajas concentraciones de soluto, a la complejidad de las matrices edáficas y a los efectos competitivos entre los iones de estudio y demás componentes que contenía el agua geotérmica, ya que tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich asumen la presencia de un solo sorbato. El hecho de que los datos se hayan adaptado a un determinado tipo de isoterma no indica que haya una única forma de describirlos, o que solamente esté teniendo lugar el proceso de adsorción, no se puede diferenciar claramente entre adsorción y precipitación. La determinación del tipo exacto de mecanismo para la adsorción de metales por adsorbentes complejos como lo es el suelo es un procedimiento complejo.

Estos resultados indican que, si hubiera un accidente por derrame de agua geotérmica o aplicación intencional de este tipo de agua, el suelo que más se vería afectado por acumulación excesiva de As, Pb y B sería el CAN-MICH, funcionaría como amortiguador para que el As y Pb no llegaran al acuífero. En cambio, las muestras DELTA-16 y 224-VER solo funcionarían como amortiguadoras para el Pb, para el As y el B si habría problemas de infiltración hacia el agua subterránea.

7. RECOMENDACIONES

Es adecuado que las isotermas obtenidas a partir de experimentos en lotes se complementen con experimentos en columna, lo cual ayudará a obtener los conjuntos de datos necesarios para los cálculos de modelos con mayor poder de pronóstico. También se tendría que evaluar las formas en las que el contaminante se encuentra unido a la matriz edáfica para prevenir los riesgos a medio/largo plazo.

LITERATURA CITADA

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37, 1619-1627.
- Acevedo, O., Ortiz, E. H., Cruz, M. S., & Cruz, E. C. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497.
- Adhikari, T., & Singh, M. (2003). Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma*, 81-92.
- Adriano, D. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Aitken: Springer.
- Aguilar D., Á. (2010). Situación actual y alternativas de exploración y explotación en el campo geotérmico de Cerro Prieto, BC. *Geotermia*, 23(2), 33-40.
- Ahsan, D., DelValls, T., & Blasco, J. (2009). Distribution of Arsenic and Trace Metals in the Floodplain Agricultural Soil of Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, 11--15.
- Al-Degs, Y., El-Barghouthi, M., Issa, A., Khraisheh, M., & Walker, G. (2006). Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40, 2645-2658.
- Alloway, B. (2013). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. En *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (pág. 612). Springer.
- Álvarez, J., Bolado, S., Cancillo, I., & Calvo, C. (2003). Dinámica de adsorción-desorción de arsénico (V) en suelos de cultivo en Castilla y León. *Estudios de la Zona No Saturada*, VI, 331-338.
- Álvarez, J., Camacho, J. M., Gallardo, V., Macías, G., & Herrera, D. (2012). Características geológicas preliminares de la nueva zona termal Cucapah en el Valle de Mexicali, BC, México. *Geotermia*, 25(2), 21-27.

- Amacher, M., Kotuby-Amacher, J., Selim, H., & Iskandar, I. (1986). Retention and release of metals by soils. Evaluation of several models. *Geoderma*(38), 131-154.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C., & Ashworth, D. (2007). Monomental and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 68, 489-494.
- Appel, C., & Lena, M. (2002). Concentración, pH, and surface charge effects on Cadmium and Lead sorption in three tropical soils. *Journal of Environmental Quality*, 31, 581-589.
- Appel, J. (1973). Freundlich's adsorption isotherm. *Surface Science*, 39, 237-244.
- Arellano G., V., Barragán, R., Aragón, A., Izquierdo, G., & Portugal, E. (2010). Características y principales procesos en el yacimiento del área Cerro Prieto IV. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 121-136.
- Armienta, H., Zamora, V., & Juárez, F. (1987). *Manual para el análisis químico de aguas naturales, en campo y en laboratorio*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Armienta, M. A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Cruz, O., & Aguayo, A. (2014). Groundwater quality and geothermal energy. The case of Cerro Prieto Geothermal Field, México. *Renewable Energy*, 63, 236-254.
- Astier, M., Maass, M., & Etchevers, J. (2002). Derivación de indicadores de calidad de suelos en el contexto de la agricultura sustentable. *Agrociencia*, 36(5), 605-620.
- Ayers, R., & Westcot, D. (1985). *Water quality for agriculture*. Roma: FAO.
- Baker, A. (1981). Accumulators and Excluders: strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal of Plant Nutrition*, 3(1-4), 643-654.
- Barceló, J., & Poschenrieder, C. (1992). Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo y Planta*, 2, 345-361.
- Bautista, A., & Arnaud-Viñas, M. (2006). Elementos potencialmente tóxicos en suelos agrícolas con manejo de riesgo de contaminantes. *Naturaleza y Desarrollo*, 4(1), 36-42.

- Bautista, A., Etchevers, J., del Castillo, R., & Gutiérrez, C. (2004). La calidad del suelo y sus indicadores. *Ecosistemas*, 13(2), 90-97.
- Beck, D., & Landman, J. (1975). El convenio de 193 sobre la salinidad del Río Colorado y el Valle de Mexicali. *Revista de la Facultad de Derecho*, 103-130.
- Beltrán, J., Hernández, F., & Morell, I. (1995). Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias batch. *Avances de Investigación en Zona No Saturada*, 257-268.
- Bradl, H. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18.
- C.C.M.E. (2006). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. *Canadian Council of Ministers of Environment*.
- Chao, T. (1972). Selective Dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal Abstract*, 764-768.
- Christensen, T. (1984). Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water Air and Soil Pollution*(21), 105-114.
- Chuan, M., Shu, G., & Liu, J. (1996). Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution*, 90, 543-556.
- Coles, C., & Yong, R. (2006). Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology*, 85, 19-25.
- CONAGUA. (2006). *Rehabilitación y modernización del Distrito de Riego 014, Río Colorado, B.C. y Son.*, V1. Ciudad de México.
- CONAGUA. (2011). *Manifestación de impacto ambiental. Modernización de la Red de Riego Agrícolas Distrito de Riego 014 Río Colorado*. Ciudad de México.
- CONAGUA. (2015). *Actualiación de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Valle de Mexicali (0210) Estado de Baja California*. Ciudad de México.

- CONAGUA. (2017). *Estadísticas agrícolas de los Distritos de Riego, año agrícolas 2015-2016*. Ciudad de México: SEMARNAT.
- CONAGUA. (2018). Acuerdo por el que se actualiza la disponibilidad media anual de agua subterránea de los 653 acuíferos de los Estados Unidos Mexicanos, mismos que forman parte de las Regiones Hidrológico-Administrativas que se indican. En SEMARNAT, *Diario Oficial de la Federación*. México: DOF.
- Cortés, L., Bravo, I., Martín, F., & Menjivar, C. (2015). Adsorción de metales pesados en andisoles, vertisoles y ácidos húmicos. *Acta Agronómica*, 64(1), 61-71.
- Covelo, E., Vega, F., & Andrade, M. (2007). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 308-315.
- Davari, M., Rahnemaie, R., & Homaei, M. (2015). Competitive adsorption-desorption reactions of two hazardous heavy metals in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 13024-13032.
- del Campillo, M., Torrent, T., & Loeppert, R. (1992). The reactivity of carbonates in selected soils of southern Spain. *Geoderma*, 52, 149-160.
- Directiva 88/278/CEE. (1986). relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuración en agricultura. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*.
- Directive, C. (1992). Legislative Decree No. 99 implementing Council Directive No. 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
- Eaton, A., Clesceri, L., Rice, E., & Greenberg, A. (2005). *Standard Methods for the examination of water y wastewater*. Washington: Centennial Edition.
- Elliott, H., Liberati, M., & Huang, C. (1986). Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 27, 379-389.

- Elrashidi, M., & O'Connor, G. (1982). Boron sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 27-31.
- Evans, L. (1989). Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science y Technology*, 1046-1056.
- FAO. (2009). *Guía para la descripción de suelos*. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- Flores, L., & Alcalá, J. (2010). *Manual de procedimientos analíticos: Laboratorio de Física de Suelos*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Francesconi, K., Visoottiviseth, P., Sridokchan, W., & Goessler, W. (2002). Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *The Science of the Total Environment*, 284, 27-35.
- Galán, E., & Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Contaminación de suelos por metales pesados* (págs. 48-60). Sevilla: Revista de la Sociedad Española de mineraloía.
- Garay, S. (2015). *Movilidad de elementos traza en zonas de actividad geotérmica*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Garrido, M. (1994). *Interpretación de análisis de suelos*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesa y Alimentación.
- Goh, K., & Lim, T. (2004). Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55, 849-859.
- Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*, 193, 35-48.
- Goldberg, S. (2002). Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 413-421.

- Goldberg, S., Lesch, S., & Suárez, D. (2000). Predicting Boron Adsorption by soils using soil chemical parameters in the Constant Capacitance Model. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1356-1363.
- Gutián, F., & Carballas, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. Santiago de Compostela: Pico Sacro.
- Günel, E., Erdem, H., & Celik, I. (2018). Effects of three different biochars amendment on water retention of silty. *Agricultural Water Management*, 232-244.
- Gutiérrez C., M., Tavares E., C., & Carlos, y. O. (1999). *Prdocedimientos para análisis de suelos (correlación y clasificación)*. Texcoco: Colegio de Postgraduados.
- Holford, I., & Mattingly, G. (1975). Surface areas of calcium carbonate in soils. *Geoderma*, 13, 247-255.
- Huang, G., Chen, Z., Wang, J., Sun, J., Liu, J., & Zhang, Y. (2013). Adsorption of arsenite onto a soil irrigated by sewage. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 164-172.
- Huang, R., Gao, S., Wang, W., Staunton, S., & Wang, G. (2006). Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Science of the Total Environment*, 368, 531-541.
- INE. (1989). *Insumos para el ordenamiento ecológico de la zona árida*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- INEGI. (2004). *Guía para la interpretación de cartografía edafología*. México.
- INN. (2004). Norma de uso de lodos y norma chilena compost clasificación y requisitos. Instituto Nacional de Normalización.
- ISRIC. (2002). *Procedures For Soil Analysis*. Wageningen, The Netherlands.
- Jalali, M., & Jalili, A. (2011). Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils as affected by sewage sludge, poultry manure, and municipal waste compost. *Environmental Earth Sciences*, 63, 731-739.

- Jaramillo, D. F. (2002). *Introducción a la ciencia del suelo*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Jim, C., & Ng, Y. (2018). Porosity of roadside soil as indicator of edaphic quality for tree planting. *Ecological Engineering*, 364-374.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements: an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press.
- Kumar, R., Kumar, R., Mittal, S., Arora, M., & Babu, J. (2016). Role of soil physicochemical characteristics on the present state of arsenic and its adsorption in alluvial soils of two agri-intensive region of Bathinda, Punjab, India. *Journal of Soils and Sediments*, 16, 605-620.
- Lira H., H. (2005). Actualización del modelo geológico conceptual del yacimiento geotérmico de Cerro Prieto, B.C. *Geotermia*, 37-46.
- Loring, D., & Rantala, R. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32, 235-283.
- Lu, G., Tian, H., Liu, Y., Naidu, R., Wang, Z., & He, W. (2018). Using Qmsax to evaluate the reasonable As(V) adsorption on soils with different pH. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 308-315.
- Lu, S., & Xu, Q. (2009). Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb y Zn by different soils of Eastern China. *Environmental Geology*(57), 685-693.
- MA. (2003). NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS. En M. d. Ambiente. Ecuador: Presidencia de la República.
- Madrid, L., & Díaz-Barrientos, E. (1992). Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *Journal of Soil Science*, 43, 709-721.

- Malavé, A. (2005). Los suelos como fuente de boro para las plantas. *REvista UDO Agrícolas*, 10-26.
- Martínez, C., & Motto, H. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*, 107, 153-158.
- Mascher, R., Lippmann, B., Holzinger, S., & Bergmann, H. (2002). Arsenate toxicity: effects on oxidative stress response molecules and enzymes in red clover plants. *Plants Science*, 163, 961-969.
- Masscheleyn, P., Delaune, R., & Patrick, W. (1991). Effect of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a Contaminated Soil. *Environmental Science and Technology*, 25, 1414-1419.
- McGrath, S., Chang, A., Page, A., & Witter, E. (1994). Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metals loading limits in Europe and the United States. *Environmental Reviews*, 108-118.
- McKenzie, R. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18(1), 61-73.
- Moreno, A., Pérez, L., Cano, M., & González, J. (1993). Contenido en metales pesados y relación con parámetros edáficos en suelos agrícolas de la Comunidad de Madrid. *Ecología*, 7, 27-35.
- Munkholm, L., Heck, R., Deen, B., & Zidar, T. (2016). Relationship between soil aggregate strength, shape and porosity for soils. *Geoderma*, 52-59.
- Munsell. (1954). *Munsell soil color charts. Munsell color*. USA: Company Baltimore.
- Nagajyoti, P., Lee, K., & Sreekanth, T. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett*, 8, 199-216.
- Ortiz, I., Sanz, J., Dorado, M., & Villar, S. (2007). *Técnicas de recuperación de suelos contaminados*. Madrid: Universidad de Alcalá.

- Papadopoulos, P., & Rowell, D. (1988). The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*, 39, 23-36.
- Portugal, E., Izquierdo, G., Truesdell, A., & Álvarez, J. (2005). The geochemistry and isotope hydrology of the Southern Mexicali Valley in the area of the Cerro Prieto, Baja California (Mexico) geothermal field. *Journal of Hydrology*, 313, 132-148.
- Pourrut, B., Shahid, M., Dumant, C., Winterton, P., & Pinelli, E. (2011). Lead uptake, toxicity, and Detoxification in plants. En D. Whitacre, *Reviews of environmental contamination and toxicology* (pág. 176). Paron: Springer.
- Prieto, J., González, C. A., Román, A. D., & Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelo y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44.
- Rábago, I. (2011). *Capacidad de amortiguación de la contaminación por Plomo y por Cadmio en suelos de la comunidad de Madrid*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Regelink, I., Stoof, C., Rousseva, S., Weng, L., Lair, G., Kram, P., . . . Comans, R. (2015). Linkages between aggregate formation, porosity and soil chemical properties. *Geoderma*, 24-37.
- Rhoades, J. D., & Polemio, M. (1982). Cation Exchange Capacity. En J. D. Rhoades, *Methods of soil analysis part. 2*.
- Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., & Ashmore, M. (1998). Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 10, 61-75.
- Rodríguez, P., Giraldo, L., & Moreno, J. (2010). Adsorción simple y competitiva de níquel y cadmio sobre carbón activado granular: efecto del pH. *Afinidad*, 449-454.
- Romero, S., García, J., Valdez, B., & Vega, M. (2010). Calidad del Agua para Actividades Recreativas del Río Hardy en la Región Fronteriza México-Estados Unidos. *Información Tecnológica*, 21(5), 69-78.

- Russell, J. (1992). *EPA Environmental Assessment*. Chelsea: Ann Arbor Press In.
- Sadiq, M., Zaidi, T., & Mian, A. (1983). Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical. *Water, Air, and Soil Pollution*, 20, 369-377.
- Sánchez, N., Subero, N., & Rivero, C. (2011). Determinación de la adsorción de cadmio mediante isotermas de adsorción en suelos agrícolas. *Acta Agronómica*, 60(2), 190-197.
- SEFOA. (2009). *Estudio Bibliográfico sobre la Salinidad del Valle de Mexicali*.
- SEMARNAT. (2000). *NOM-021-RECNAT-2000*. Ciudad de México: Diario Oficial.
- SEMARNAT. (2007). En *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004*. Ciudad de Mexico: Diario Oficial.
- SEMARNAT. (2007). En *NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004* (pág. 69). Ciudad de Mexico: Diario Oficial.
- Servicio Geológico Mexicano. (2003). Carta Geológico-Minera Mexicali I11-12: Baja California y Sonora. Pachuca.
- Sheng, G., Johnston, C., Teppen, B., & Boyd, S. (2001). Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2899-2907.
- Shuman, L. (1975). The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 454-458.
- Siebe, C., Jahn, R., & Stahr, K. (1996). *Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo*. Chapingo: Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo A.C.
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry* (Segunda ed.). San Diego, California: Academic Press.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.
- Tévez, H., & Afonso, M. (2011). Degradación y movilidad de los agroquímicos en suelos y aguas naturales. Casos de estudio Argentina. En *Química y Civilización* (págs. 35-43). Buenos Aires: Asociación Química Argentina.

- Torres, A., & Acevedo, E. (2008). El problema de salinidad en los recursos suelo y agua que afectan el riego y cultivos en los valles de Lluta y Azapa en el Norte de Chile. *IDESIA*, 26(3), 31-44.
- UPM. (2011). *Cuaderno de Prácticas de Edafología*. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica, Alimentaria y de Biosistemas.
- USDA. (2011). *Soil Survey Laboratory Information Manual*. Lincoln: United States Department of Agriculture.
- Vaca, R. (2005). *Sorción de metales pesados en suelos acondicionados con residuos orgánicos (Tesis doctoral)*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B., & Powell, M. (2003). Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology*(44), 363-370.
- Xu, Y.-H., Nakajima, T., & Ohki, A. (2002). Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 275-287.
- Yong, R., & Phadungchewit, Y. (1993). pH Influence on selectivity and retention of heavy-metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30, 821-833.
- Yong, R., Warkentin, B., Phadungchewit, Y., & Galvez, R. (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water Air and Soil Pollution*, 53, 53-67.
- Zachara, J., Smith, S., Resch, C., & Cowan, C. (1992). Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Science Society of America Journal Abstract*, 56, 1074-1084.
- Zhang, M., & Zheng, S. (2007). Competitive adsorption of Cd, Cu, Hg and Pb by agricultural soils of the Changjiang and Zhujiang deltas in China. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 1808-1815.

Zhang, M., Alva, A., Li, Y., & Calvert, D. (1997). Fractionation of iron, manganese, aluminum, and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. *Soil Science Society of America Journal Abstract*, 61, 794-801.

ANEXOS

ANEXO I

GENERALIDADES DEL ÁREA DE ESTUDIO

Tabla 29. Normales climatológicas de la estación 2007 Cerro Prieto, periodo 1951-2010.

ELEMENTOS	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	ANUAL
Temperatura máxima													
Normal	20	22.8	26	28.7	34.7	39.7	41.6	41	38	32.3	25.4	19.9	30.8
Máxima mensual	22	25.7	30.5	32.2	37	43.1	43.9	42.9	39.9	34.9	27.7	22	
Año de máxima	1969	1968	1974	1966	1969	1974	1972	1969	1969	1965	1967	1973	
Máxima diaria	31.5	32.5	38.5	39.5	45	49	49	48	47.5	45	34	29.5	
Fecha máxima diaria	20/71	22/65	30/71	21/65	26/74	25/70	04/72	16/70	10/71	01/72	01/66	06/66	
Años con datos	11	10	11	11	13	14	13	13	13	12	12	12	
Temperatura media													
Normal	12.6	14.9	17.7	20.1	25.1	29.6	33.5	33.1	29.7	23.8	17.6	12.5	22.5
Años con datos	11	10	11	11	13	14	13	13	13	12	12	12	
Temperatura mínima													
Normal	5.2	6.9	9.4	11.5	15.5	19.5	25.3	25.2	21.5	15.2	9.7	5.2	14.2
Mínima mensual	3.8	4.9	7.4	9.1	13.4	16.5	23.8	22.9	18.8	12.6	7.8	2.3	
Año de mínima	1973	1974	1975	1975	1977	1965	1973	1976	1973	1969	1964	1968	
Mínima diaria	-8.5	-1	0.5	4	8.5	11.5	15	16	11.5	6	0	-3.5	
Fecha mínima diaria	07/73	12/65	04/76	01/75	08/65	03/71	02/73	26/73	21/68	29/70	29/76	15/64	
Años con datos	11	10	11	11	13	14	13	13	13	12	12	12	
Precipitación													
Normal	4.1	5.3	4	6.6	0	0.1	0.8	5.8	12.2	1.4	9.4	9.7	59.4
Máxima mensual	21.6	20.5	21.8	55	0	2	10.2	31.1	68.4	16.8	51.6	79.9	
Año de máxima	1969	1970	1970	1976	1964	1972	1966	1971	1967	1972	1969	1965	
Máxima diaria	8	10.2	20	55	0	2	10	15.1	62.5	7	29.6	32.7	
Fecha máxima diaria	17/66	09/70	01/70	13/76	10/64	07/72	30/66	20/71	01/67	17/72	09/69	16/65	
Años con datos	11	10	11	11	13	14	13	13	13	12	12	12	
Evaporación total													
Normal	94.6	124.4	176.8	232.7	297.6	330.6	352.5	324.9	251.7	192.5	122.4	93.6	2,594.30
Años con datos	11	10	10	10	12	13	12	12	12	11	10	11	

ANEXO II UBICACIÓN DE MUESTRAS

Tabla 30. Ubicación y características de muestras de suelo.

CLAVE	X	Y
CAN-MICH	656950.62	3596249.00
DELTA-16	667273.07	3583574.24
224-VER	679285.35	3590507.69

Tabla 31. Ubicación de muestras de agua y parámetros medidos en campo.

TIPO	CLAVE	X	Y	T °C	pH	CE mS/cm	OPR mV
Pozo geotérmico	MX1607	666012.9	3584995.6	54.6	7.0	11.8	55.4
Pozo geotérmico	MX1611	667762.4	3586504.6	59.6	7.2	12.5	28.9
Pozo geotérmico	MX1615	665686.0	3587253.0	55.3	7.4	12.1	34.5

ANEXO III METODOLOGÍA

ANÁLISIS FÍSICOS

Se utilizó muestra de suelo seca al aire y tamizada por malla No. 10 (2mm).

1. Humedad del suelo

El método gravimétrico se basa en eliminar la humedad contenida en la muestra mediante secado en estufa y por diferencia calcular el porcentaje de agua.

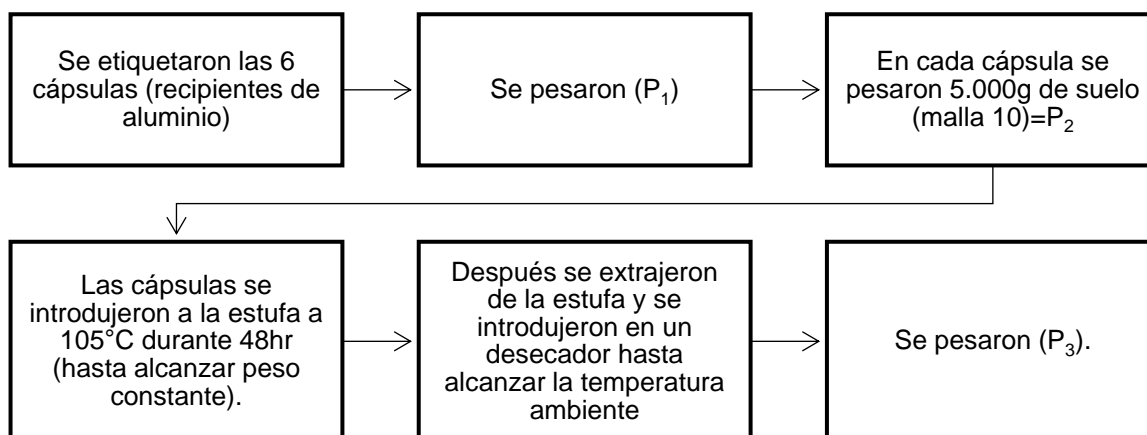


Diagrama 1. Metodología Humedad gravimétrica del suelo.
Fuente: NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2000).

Cálculo de resultados

$$\% \text{ Humedad} = \left(\frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_1} \right) * 100$$

P_1 = peso de la cápsula de aluminio.

P_2 = peso de la cápsula más peso de suelo húmedo.

P_3 = peso de la cápsula más peso de suelo seco.

2. Color del suelo en seco y en húmedo

El color del suelo es la primera impresión en la identificación de un suelo. La determinación de color, utilizando la tabla Munsell, es subjetiva ya que se basa en la aproximación del color observado en el suelo con el color preestablecido en las tablas de color. En las cuales se citan tres parámetros: matiz o tinte, brillo o pureza que indica la claridad del color (del oscuro al claro) e intensidad, la cual indica la desviación al gris.

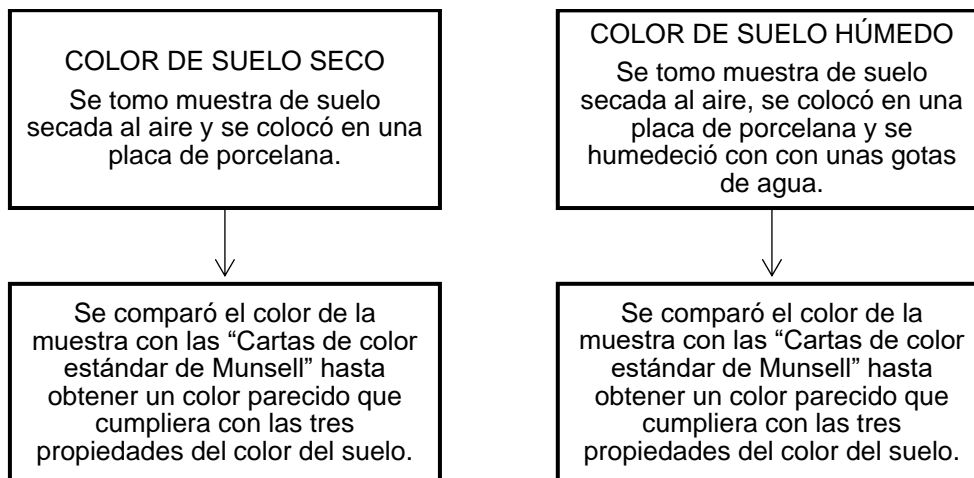


Diagrama 2. Metodología del Color del Suelo Seco y Húmedo.
Fuente: NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2000).

3. Densidad aparente

La densidad aparente del suelo se obtiene considerando la masa de suelo que ocupa un volumen conocido, en este caso 50ml. Para esta determinación no se tiene en cuenta el agua que contiene el suelo ya que es un método aproximado.

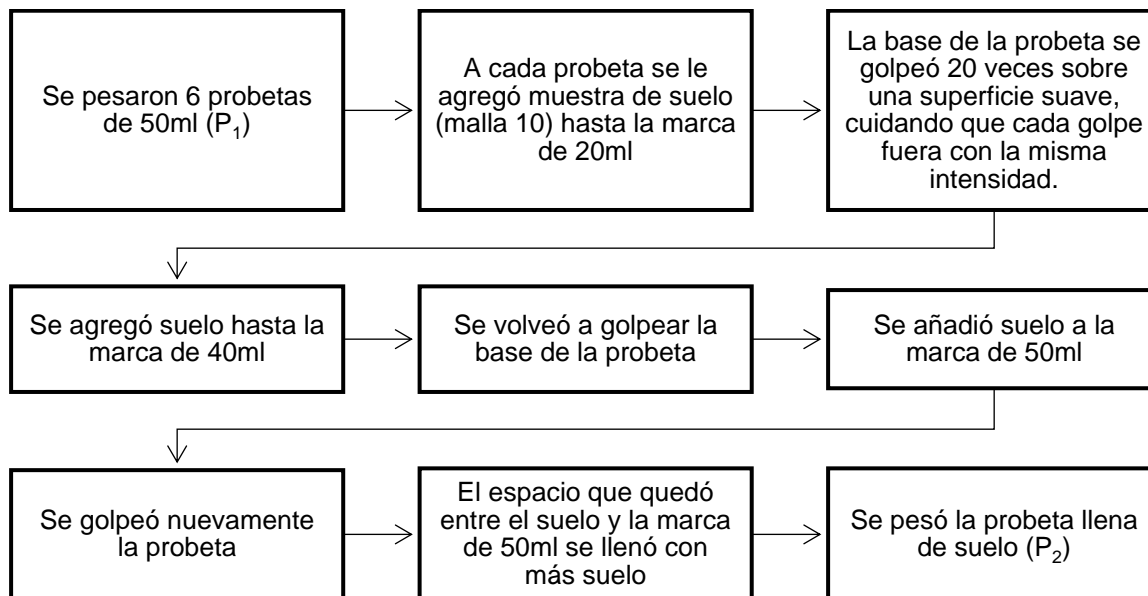


Diagrama 3. Metodología de Densidad Aparente.
Fuente: Cuaderno de Prácticas de Edafología (UPM, Cuaderno de Prácticas de Edafología, 2011).

Cálculo de resultados

$$\text{Densidad aparente} = \left(\frac{P_3}{50 \text{ ml}} \right) * 100$$

P_1 = peso de la probeta (g).

P_2 = peso de la probeta (g) llena de suelo hasta la marca de 50ml

P_3 = peso de suelo (g) = $P_2 - P_1$

4. Densidad real

La densidad real de un suelo puede ser calculada a partir del conocimiento de dos parámetros: la masa y el volumen de una cierta cantidad de suelo, en este caso 2.5g. La determinación más común utiliza un picnómetro o matraz volumétrico. Un picnómetro (gravedad específica volumétrica) es un pequeño recipiente de vidrio con tapa. Esta tapa presenta un capilar que sirve para desalojar el exceso de agua.

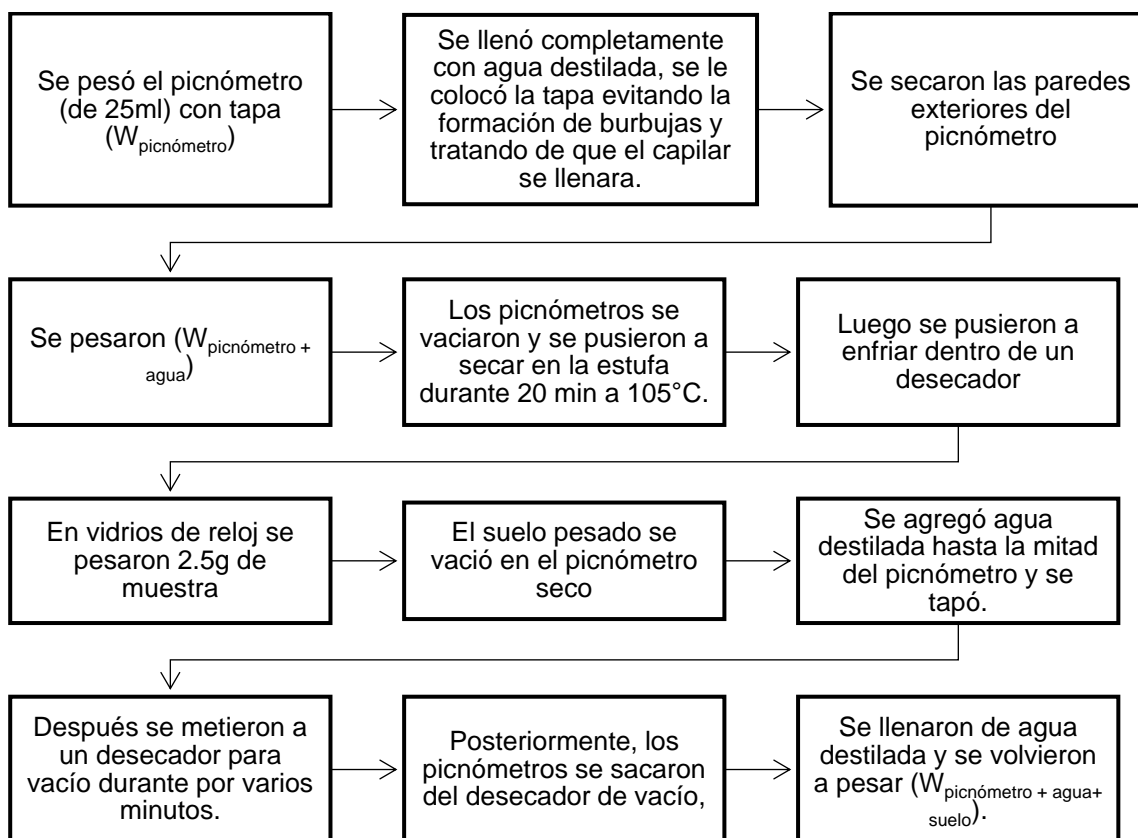


Diagrama 4. Metodología de Densidad Real.
Fuente: NOM-021-RECNAT-2000, (SEMARNAT, 2000).

Cálculo de resultados

$$\text{Densidad real } (\rho_r) = \frac{\rho_w(W_s - W_a)}{(W_s - W_a) - (W_{sw} - W_w)}$$

ρ_w = Densidad del agua en gramos por centímetro cúbico a la temperatura observada

W_s = Peso del Picnómetro con la muestra corregida a 105°C

W_a = Peso del picnómetro con aire

W_{sw} = Peso del picnómetro llenado con suelo y agua

W_w = Peso del picnómetro llenado con agua a la temperatura observada.

La porosidad del suelo se obtuvo con la siguiente expresión (Flores & Alcalá, 2010; UPM, 2011; Jaramillo, 2002; Munkholm, et al., 2016; Günal, et al., 2018):

$$\% \text{ Porosidad} = 100 * \left(1 - \frac{\text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}} \right)$$

5. Textura

a) Textural al tacto

Se humedece una pequeña muestra de suelo (<2mm) la cual no debe presentar exceso de humedad al momento de presionarla. Posteriormente, se observan las características de moldeado, consistencia y granulosidad de la muestra presionándola y palpándola entre los dedos y formando esferas y rollos (Siebe C. et al., 1996).

Tabla 32. Características de arena, limo y arcilla en la prueba de textura al tacto.

Fracciones principales	Características en la prueba de tacto
Arena	No es moldeable, no deja material fino en las palmas de las manos, los granos son claramente palpables.
Limo	Poco moldeable, se siente harinoso, la superficie al palparlo entre los dedos es áspera, se agrieta al presionarlo.
Arcilla	Es moldeable, deja material fino en las palmas de las manos, la superficie, al palparlo entre los dedos, es lisa y brillante.

Fuente: Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo (Siebe C. et al. 1996).

De la tabla que se presenta a continuación se obtiene una clave para cada clase textural. A partir del diagrama de texturas del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, (USDA) puede determinarse el porcentaje de arenas, limos y arcillas correspondiente.

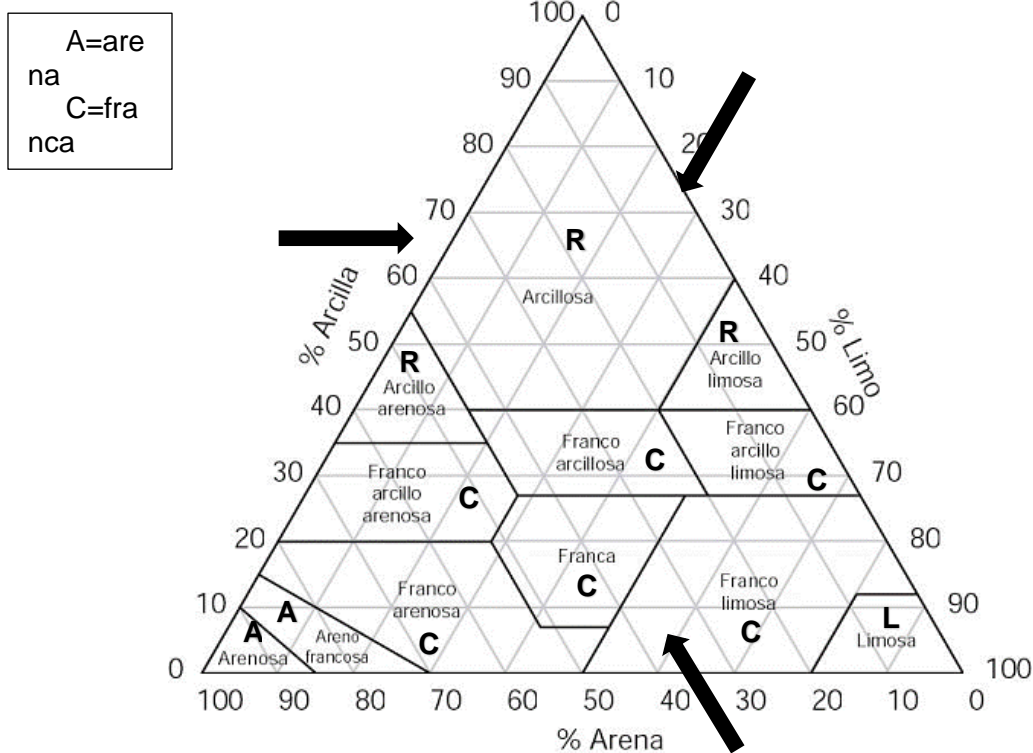
Tabla 33. Prueba de textura al tacto.

No.	Características	Seguir en No.	Tipo de textura	Clave
1	Intentar formar con la muestra un rollito del grosor de un lápiz:			
	a. Moldeable	4		
	b. No moldeable	2		
2	Palpar la consistencia entre los dedos índice y pulgar:			
	a. Adhesiva, se adhiere al dedo		Franco arenosa	CA
	b. No adhesiva, no moldeable	3		
3	Frotar la muestra entre las palmas de las manos:			
	a. Consistencia muy harinosa, no se perciben granos de arena.		Limosa	L
	b. Consistencia muy harinosa y se perciben granos de arena (<50% arena).		Franco limosa gruesa	CLg
	c. Muy arenosa (50-85% arena), queda material fino en las líneas de la palma.		Arenosa franca	AC
	d. Muy arenosa (>85% arena), no queda material fino en las líneas de la palma.		Arenosa	A
4	Intentar moldear un rollo del grosor de una aguja gruesa para tejer:			
	a. Moldeable, superficie opaca, consistencia harinosa.	5		
	b. Moldeable, consistencia plástica, pegajosa.	6		
	c. No moldeable, se adhiere al dedo, se perciben granos de arena (>46% de arena).		Franco arcillo arenosa.	CRA

No.	Características	Seguir en No.	Tipo de textura	Clave
5	Evaluar la consistencia:			
	a. Adhesiva, harinosa, se agrieta fácilmente al presionar.		Franco limosa fina	CLf
	b. Ligeramente arenosa, casi no se agrieta, muy moldeable.		Franco arcillo limosa	CRL
	c. Granos de arena visibles y perceptibles, se agrieta al presionar.		Franca	C
6	Evaluar la superficie de la muestra después de friccionarla con la uña del dedo			
	a. Superficie opaca o con brillo tenue, casi no se perciben granos de arena.		Franco arcillosa	CR
	b. Superficie opaca a ligeramente brillante, granos de arena perceptibles.		Arcillo arenosa	RA
	c. Superficie brillante	7		
7	Evaluar la consistencia entre los dientes:			
	a. Rechina		Arcillo limosa	RL
	b. Consistencia de mantequilla		Arcillosa	R

Fuente: Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo (Siebe, et al., 1996).

Triángulo textural de la USDA, 1995.



b) Método de la pipeta

El método de pipeta requiere tratar la muestra de suelo con diferentes reactivos para eliminar los agentes cementantes y asegurar una máxima dispersión de las partículas.

A las muestras se les hizo una prueba de carbonatos, para lo cual se tomó un poco de muestra y se colocó en un porta muestras, se agregaron unas gotas de HCl (al 10%) y se

observó burbujeo. En escala de 1-5 la muestra CAN-MICH alcanzó el nivel 3-4, la muestra 224-VER y DELTA16 3.5-4, lo cual indicó alta presencia de carbonatos. Por lo tanto, se procedió a eliminarlos de la siguiente forma.

Tratamiento de la muestra: eliminación de carbonatos

La presencia de carbonatos, principalmente de Ca y Mg, pueden causar agregación en el suelo y, por lo tanto, una mala dispersión de las partículas.

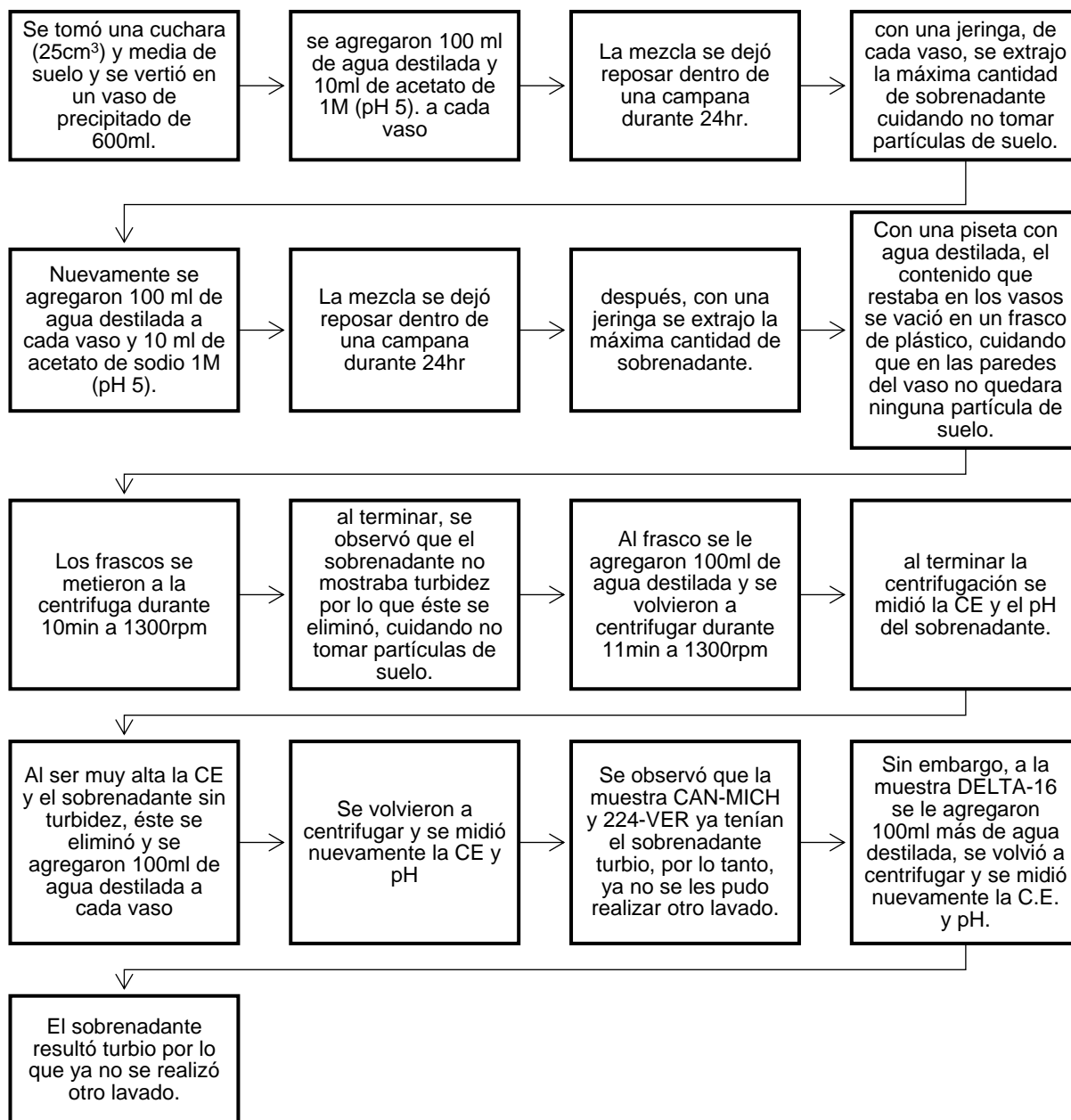


Diagrama 5. Textura por el método de la pipeta: eliminación de carbonatos.

Fuente: Manual de procedimientos analíticos: Laboratorio de Física de Suelos (Flores & Alcalá, 2010).

Procedimiento

Se realizó a partir del último paso de la metodología anterior.

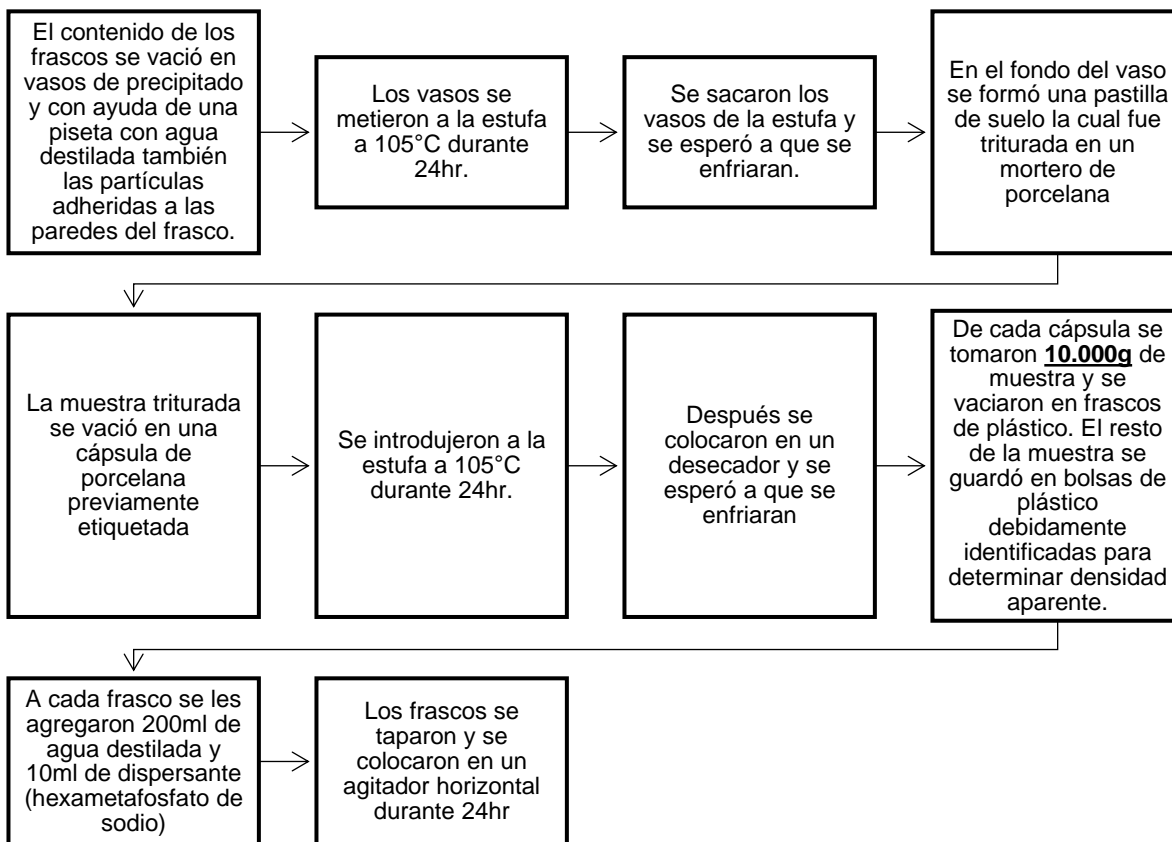


Diagrama 6. Textura por el método de la pipeta.

Fuente: Manual de procedimientos analíticos: Laboratorio de Física de Suelos (Flores & Alcalá, 2010)

Separación de arenas

Se realizó a partir del último paso de la metodología anterior.

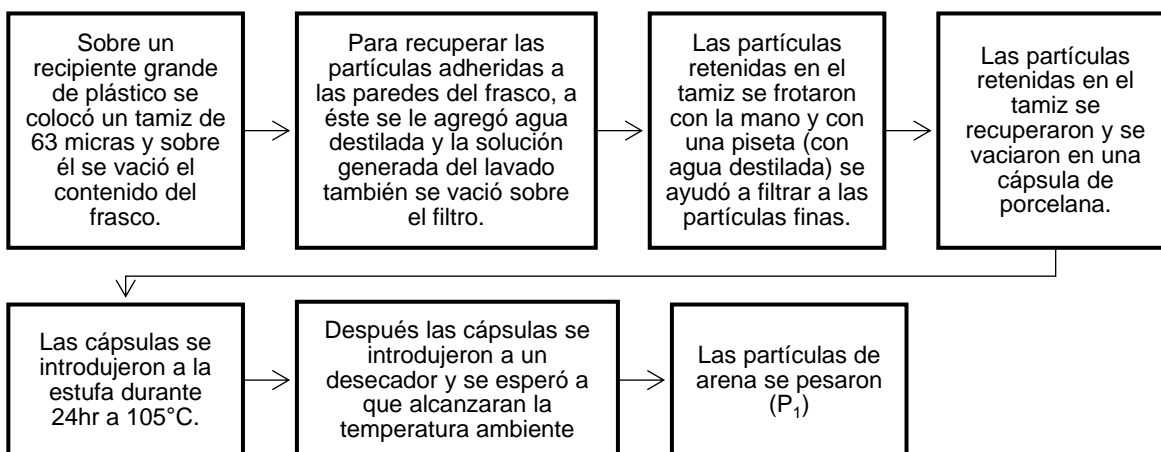


Diagrama 7. Textura por el método de la pipeta: separación de arenas.

Fuente: Manual de procedimientos analíticos: Laboratorio de Física de Suelos (Flores & Alcalá, 2010).

Obtención de arcillas

Se realizó a partir del paso 3 de la metodología anterior. Para este procedimiento es necesario contar con la densidad aparente obtenida en campo, sin embargo, en este caso dicha determinación no se realizó. Por lo tanto, en laboratorio se obtuvo un valor aproximado. Con la densidad aparente se determinó el orden de agitación de cada muestra.

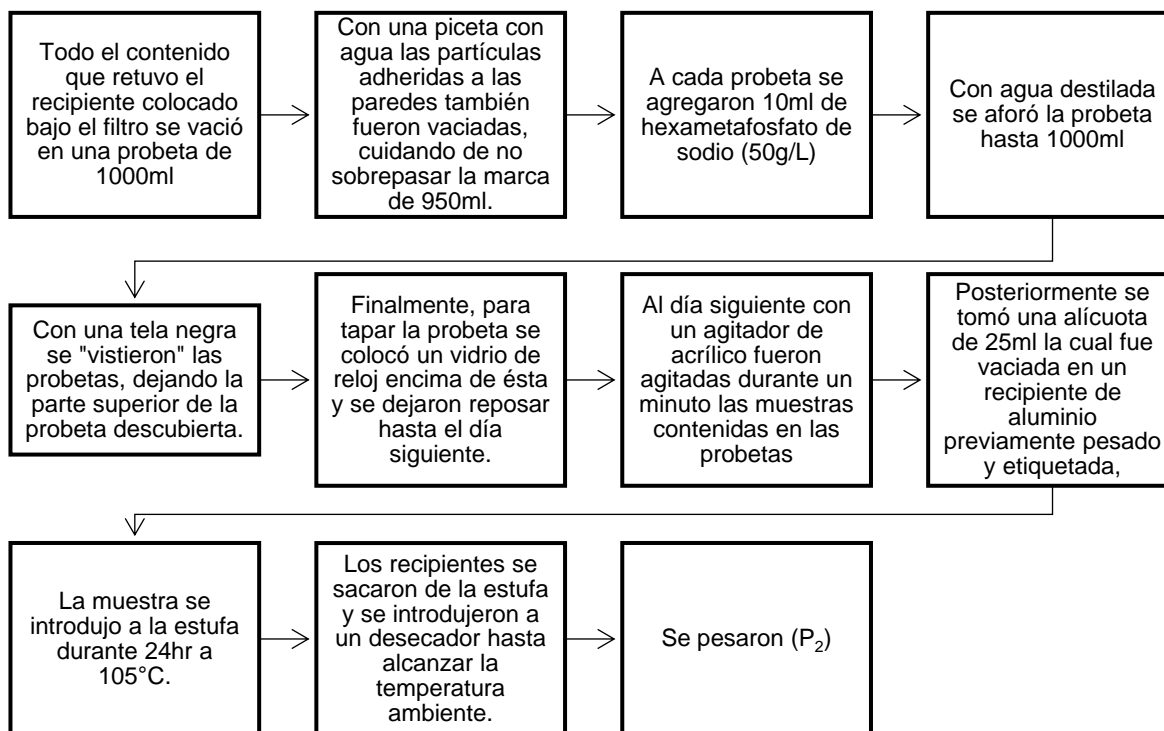


Diagrama 8. Textura por el método de la pipeta: obtención de arcillas.

Fuente: Manual de procedimientos analíticos: Laboratorio de Física de Suelos (Flores & Alcalá, 2010).

Cálculo de resultados

P_0 = Peso inicial de la muestra = 10g

Concentración del Hexametafosfato de sodio $(NaPO_3)_6 = 50 \text{ g/L}$

HMF = $(NaPO_3)_6$ agregado a probeta de 1L = 10ml = 0.5g/L

P_1 = Peso de arena (g)

a = alícuota para arcillas = 25ml = 0.025L

P_2 = Peso de arcilla (g)

P'_2 = Peso de arcilla (g/L)

P''_2 = Peso de arcilla corregida (g/L)

$$P'_2 = \frac{P_2}{a}$$

$$P''_2 = P'_2 - HMF$$

$$\% \text{ arenas} = \frac{P_1}{P_0} * 100$$

$$\% \text{ arcillas} = \frac{P''_2}{P_0} * 100$$

$$\% \text{ limos} = 100 - \% \text{ arenas} - \% \text{ arcillas}$$

Posteriormente, mediante el triángulo de texturas (USDA, 1995) se encontró la clase textural de cada muestra.

6. Mineralogía del suelo: roca total

Se obtuvo en el “Laboratorio de Difracción de Rayos X” del Instituto de Geología de la UNAM.

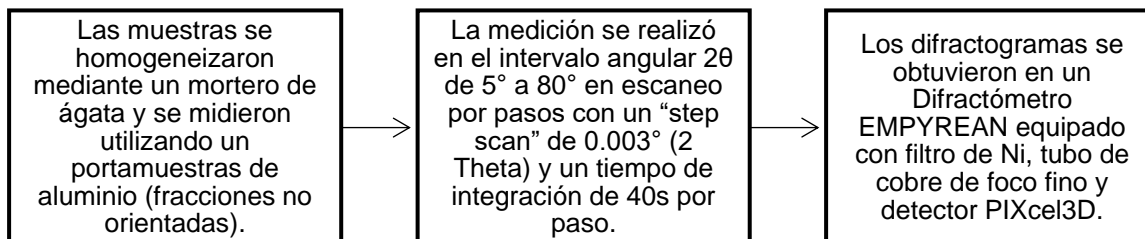


Diagrama 9. Mineralogía de suelo: roca total.

7. Mineralogía del suelo: fracción arcillosa

Para esta determinación fue necesario utilizar suelo sin tamizar, solamente seco.

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D.

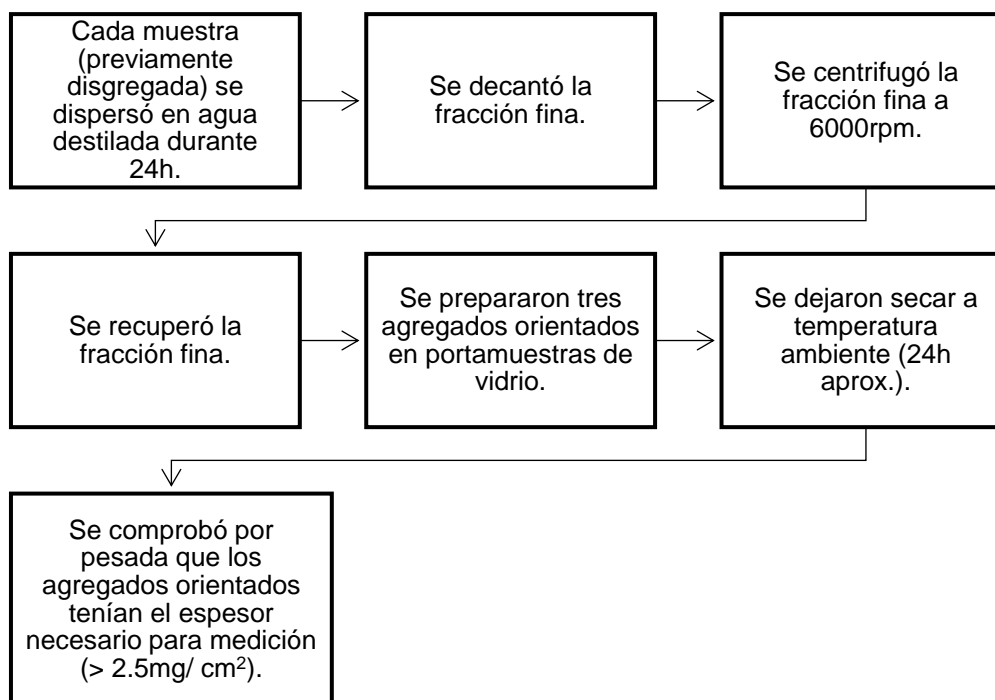


Diagrama 10. Mineralogía de suelo: fracción arcillosa.

Tratamientos de las muestras

Un agregado orientado de la muestra se analizó sin tratamiento de 4 a 70° (2theta). El segundo agregado se trató con etilenglicol a 70°C durante 24h y se midió de 4 a 50° (2theta). El tercer agregado se calentó a 450°C y 550°C.

ANÁLISIS QUÍMICOS

Se utilizó muestra de suelo seca al aire y tamizada por malla No. 10 (2mm). A excepción de la determinación de las concentraciones totales (As, Pb, Ni, Cd Mn, K y S) donde se usó malla No 230 (63µm).

1. pH medido en agua relación 1:2

El pH se midió con el potenciómetro en la suspensión sobrenadante de una mezcla de suelo:agua relación 1:2. El potenciómetro se calibró con soluciones reguladoras de 4, 7 y 10.

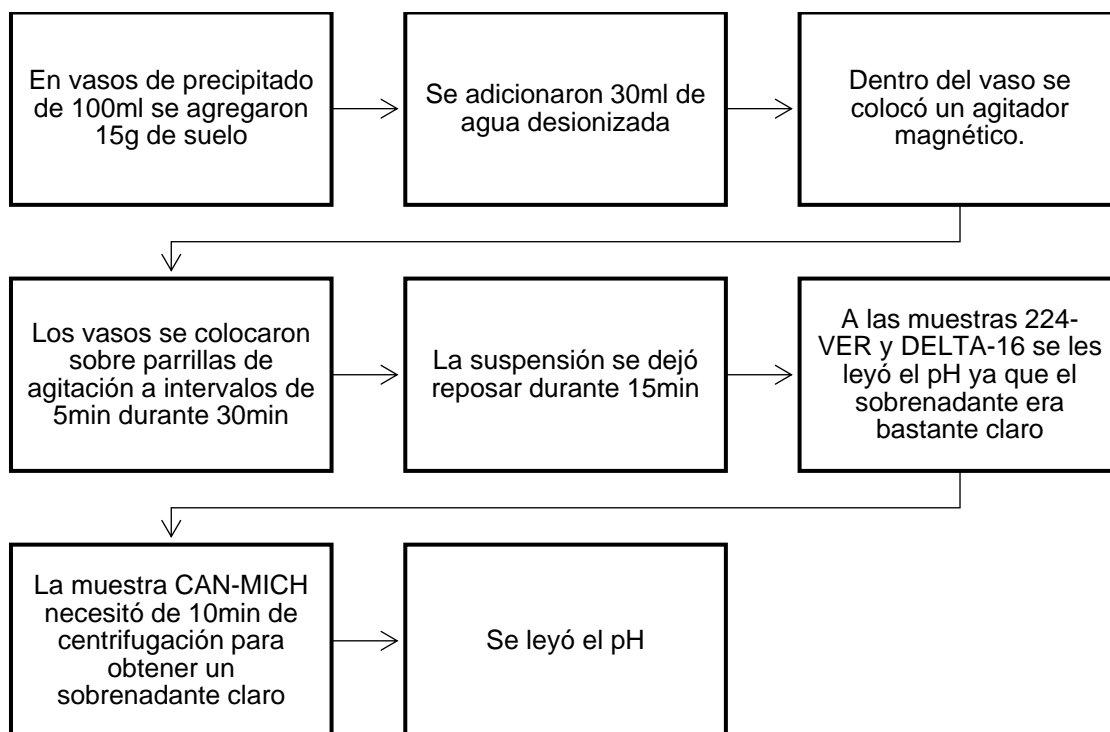


Diagrama 11. pH medido en agua relación agua: suelo 1:2.

Fuente: NOM-021-RECNAT-2000, (SEMARNAT, 2000).



Figura 39. pH-metro marca OAKTON modelo PC 510.

2. Carbonato cálcico equivalente

La determinación se basa en la reacción del CaCO_3 con HCl al 50% que produce CO_2 . El volumen de gas desprendido puede ser medido y comparado con los volúmenes desprendidos por cantidades conocidas de CaCO_3 puro, y determinar de esta forma la cantidad presente de CaCO_3 en la muestra.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

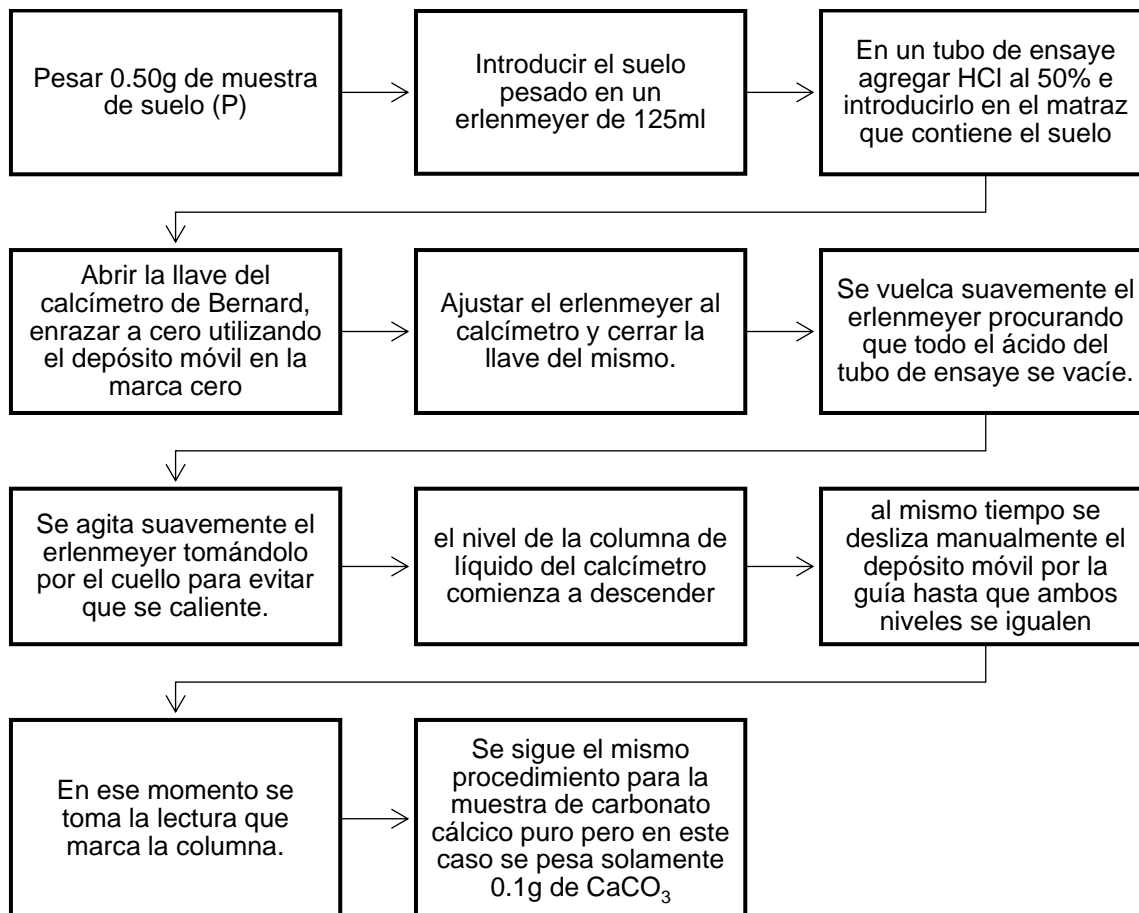
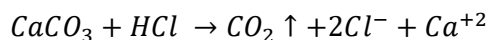


Diagrama 12. Carbonatos equivalentes.
Fuente: Técnicas de análisis de suelos (Gutián & Carballas, 1976).

Cálculo de resultados

$P =$ Peso de la muestra = 0.5g

$V =$ volumen de gas desprendido por la muestra

$P' =$ peso de carbonato cálcico = 0.1g

$V' =$ volumen de gas desprendido por el carbonato cálcico

$$\% \text{CaCO}_3 = 100 * \frac{V}{V'} * \frac{P'}{P}$$

Nota: Al peso de la muestra (0.5g) restarle la humedad.

3. Fracción geodisponible

Este método se basa en la prueba ASTM D 3987-85 modificando las características del agua de extracción. La Norma 147 indica acidificar el extracto obtenido sin embargo en este caso no se acidificó ya que la cuantificación del As, Pb, B, Mn, Na, K, Ca, Mg y SO_4^{2-} se llevó a cabo inmediatamente.

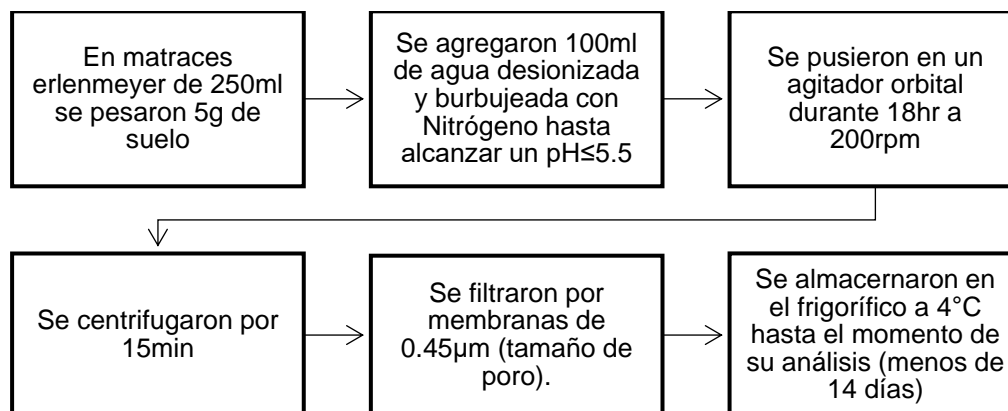


Diagrama 13. Fracción geodisponible.

Fuente: NOM-147-SEMARNAT (SEMARNAT, 2007).



Figura 40. Inicio de agitación de las muestras para la obtención del extracto.

4. Concentración total

Se realizó para conocer la concentración total de As, Pb, Ni, Cd, Mn y K.



Figura 41. Horno de microondas marca CEM modelo MarsXpress.

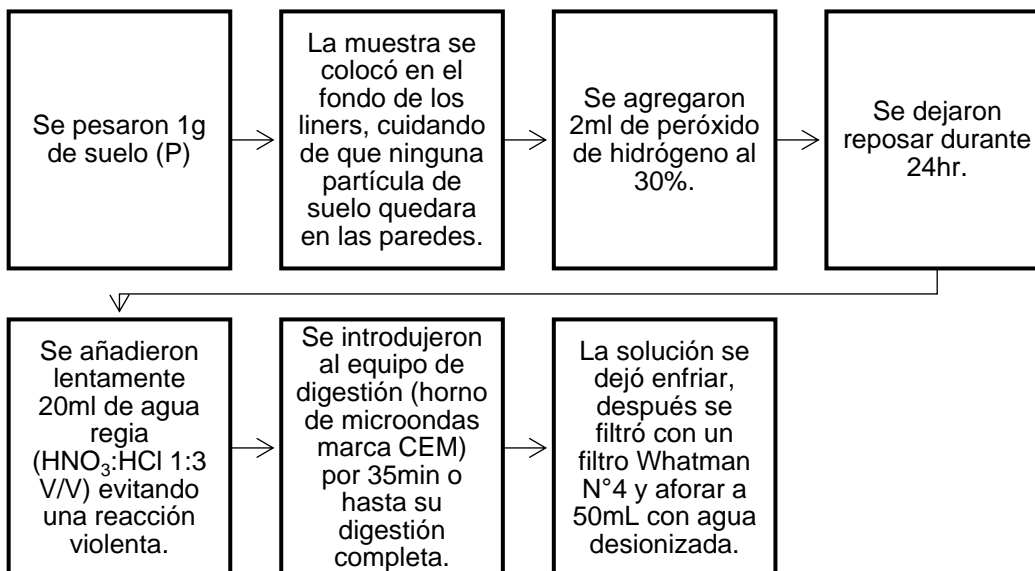


Diagrama 14. Concentración total: digestión ácida.

Fuente: Loring y Rantala (1992).

Cálculo de resultados

$V = \text{Volumen de aforo} = 50\text{ml} = 0.05\text{L}$

$P = \text{Peso de la muestra} = 1.00\text{g} = 0.001\text{Kg}$

$C_L = \text{concentración en mg/L}$

$$C_T = C_L * \frac{0.05\text{ L}}{0.001\text{ Kg}} = \frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$$

5. Azufre total

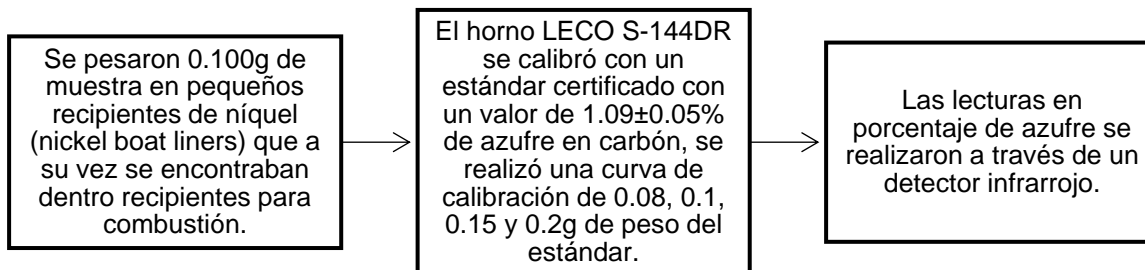


Diagrama 15. Azufre total por combustión.



Figura 42. Horno Leco S-144DR.

6. Medición del boro geodisponible

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 8452A calibrado con estándares de 10, 7, 5, 2, 1 ppm de ácido bórico y un blanco. Todo el material utilizado es de teflón.

La solución necesaria de ácido carmínico se preparó a partir de la siguiente relación: 920mg de ácido carmínico en 1000ml de H_2SO_4 concentrado.

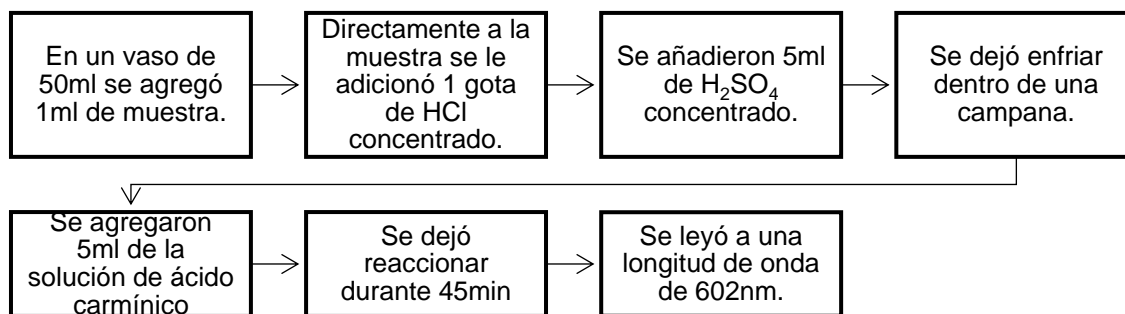


Diagrama 16. Método del ácido carmínico: boro.
Fuente: Standard Methods 4500-B C, 2005.

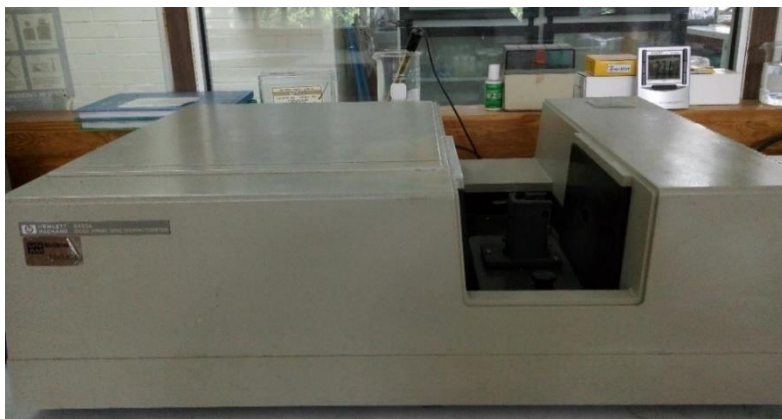


Figura 43. Espectrofotómetro marca Hewlett Packard modelo 8452A.

7. Medición del calcio y magnesio

Valoración de la solución de EDTA 0.01M

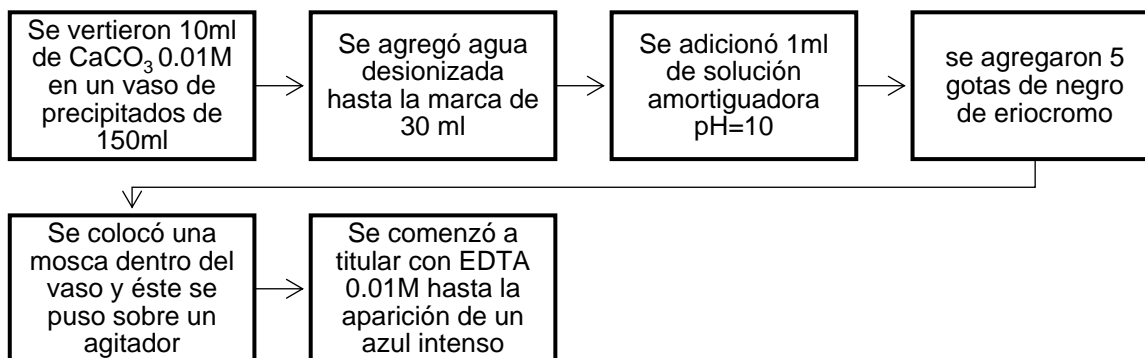


Diagrama 17. Ca y Mg: Valoración de la solución de EDTA 0.01M.

Fuente: Manual para el análisis químico de aguas naturales, en campo y en laboratorio (Armienta, Zamora, & Juárez, 1987)



Figura 44. Punto final de la valoración total (Ca + Mg).

Valoración de Total: Ca + Mg

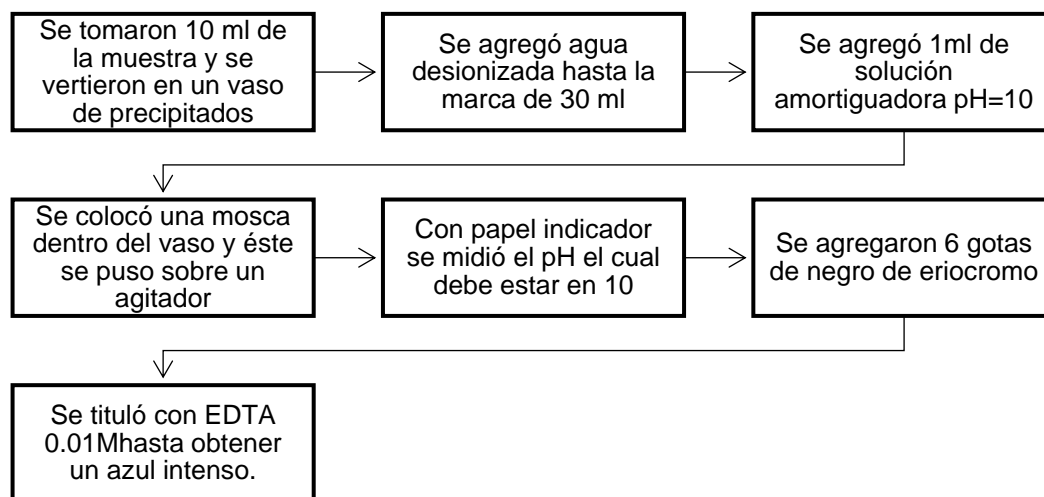


Diagrama 18. Ca y Mg: Valoración Total Ca + Mg.

Fuente: Manual para el análisis químico de aguas naturales, en campo y en laboratorio (Armienta, Zamora, & Juárez, 1987).

Valoración de Calcio

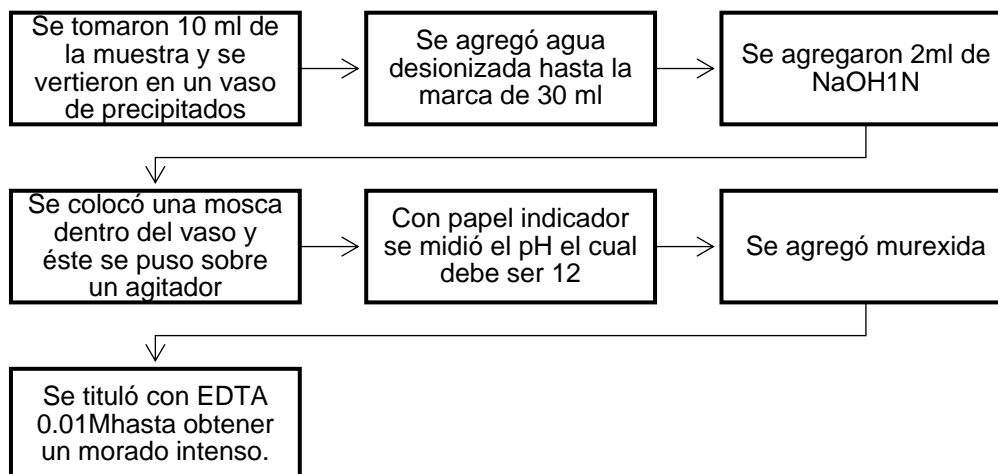


Diagrama 19. Ca y Mg: Valoración de Ca.

Fuente: Manual para el análisis químico de aguas naturales, en campo y en laboratorio (Armienta, Zamora, & Juárez, 1987).

Cálculo de resultados

V_1 = ml de EDTA necesarios para la titulación total (de calcio y magnesio)

V_2 = ml de EDTA necesarios para titular calcio

V_3 = ml de EDTA necesarios para la valoración de la solución estándar de Calcio

$$A = \frac{10}{V_3}$$

$$\text{Dureza total como } \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de CaCO}_3 = \frac{V_1 * A * 1000}{\text{ml muestra}}$$

$$\text{Dureza de Calcio como } \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de CaCO}_3 = \frac{V_2 * A * 1000}{\text{ml muestra}}$$

$$\text{Dureza de Magnesio como } \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ de CaCO}_3 = \text{Dureza total} - \text{dureza de calcio}$$

Para expresar la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en mg/L

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (mg/L)} = \text{dureza de calcio} * 0.4008$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ (mg/L)} = \text{dureza de magnesio} * 0.24305$$

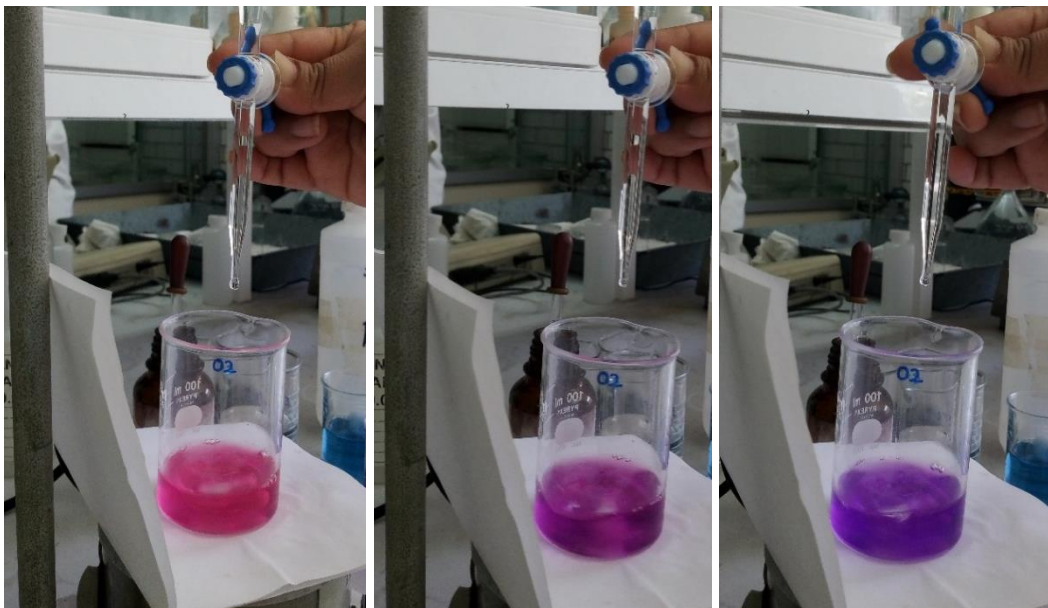


Figura 45. Proceso de cambio de color en la titulación del Calcio.

8. Capacidad de Intercambio Catiónico

La metodología seguida fue la de Rhoades y Polemio (1982), la cual es particularmente usada para suelos áridos, incluyendo los que contienen carbonatos, yeso y zeolitas.

Solución saturante: 0.4N NaOAc-0.1N NaCl, 60% etanol, pH 8.2

Pesar 54.432g de sodio acetato trihidratado y 5.844g de Cloruro sódico y vaciarlos en un matraz volumétrico de 1L, también agregar 600ml de etanol y diluir. Aforar con agua destilada. Ajustar el pH a 8.2 con ácido acético. A esta solución se le determinó la relación Na/Cl para poder calcular el Na que quedó en el volumen de solución saturante que estaba en los poros.

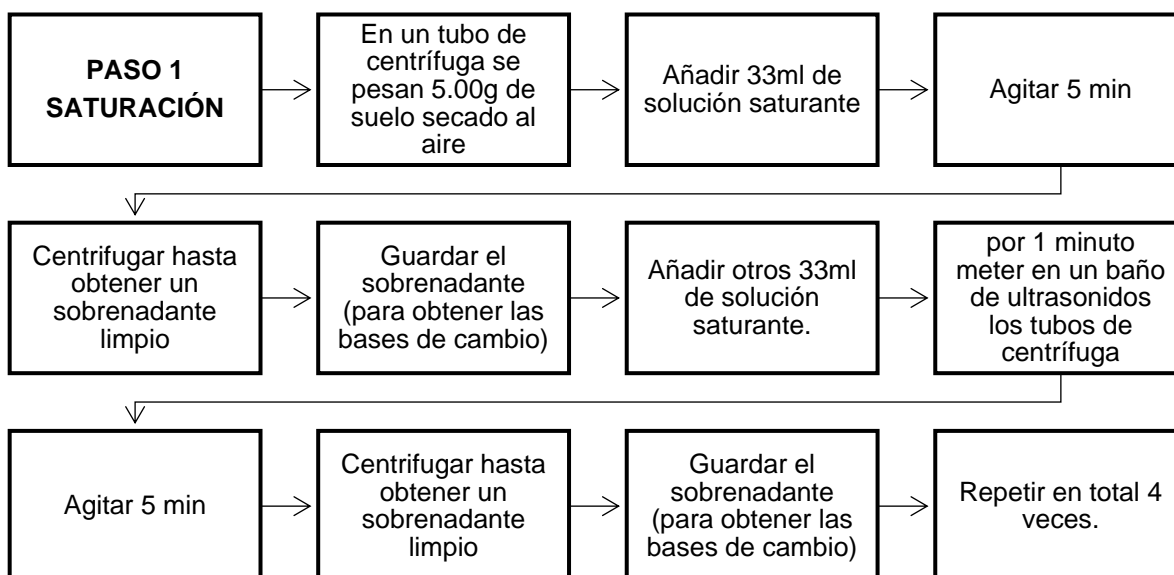


Diagrama 20. Capacidad de Intercambio Catiónico: Saturación.

Fuente: Cation Exchange Capacity (Rhoades & Polemio, 1982).

Solución extractante: 0.5N Mg(NO₃)

Pesar 64.11g de Mg(NO₃), vaciarlo en un matraz volumétrico de 1L y aforar con agua destilada.

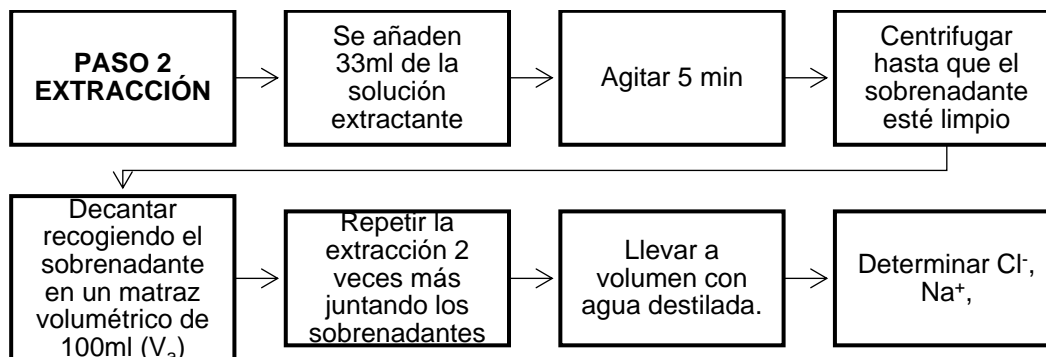


Diagrama 21. Capacidad de Intercambio Catiónico: Extracción.

Fuente: Cation Exchange Capacity (Rhoades & Polemio, 1982).

Determinamos el Cl^- en la solución saturante y los extractos anteriores para así poder determinar el volumen de solución saturante que quedó atrapada.

Por fotometría de llama se determinó en Na^+ en la solución saturante y en los extractos. El Na^+ en los extractos nos da la cantidad de Na^+ que estaba en el complejo de cambio y que ha sido reemplazado por Mg^{2+} más en Na^+ que quedó en el volumen de solución saturante que estaba en los poros.

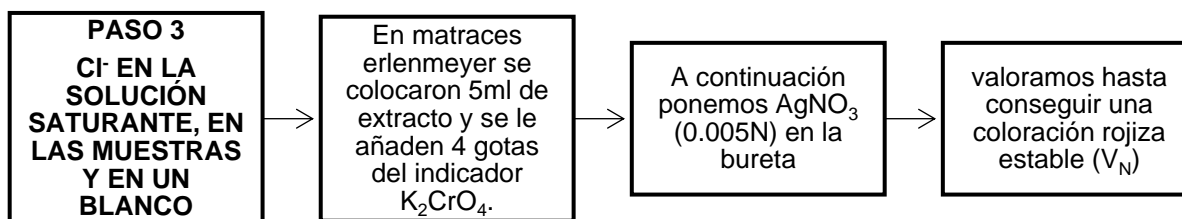


Diagrama 22. Capacidad de Intercambio Catiónico: Cl^- en la solución saturante y en las muestras por titulación con nitrato de plata.

Fuente: Cation Exchange Capacity (Rhoades & Polemio, 1982).

Para blanco se agregaron 5ml de agua desionizada y se siguió el mismo procedimiento que en el diagrama anterior.

Cálculo de resultados

$N = \text{normalidad del } \text{AgNO}_3 = 0.005$

$f = \text{factor de corrección } \text{AgNO}_3 = 1.027$

$V_N = \text{vol. de nitrato de plata gastado en la valoración de } \text{Cl}^- \text{ (ml).}$

$V_{NB} = \text{vol. de nitrato de plata gastado en la valoración en el blanco (ml)}$

$V'_N = \text{vol. de nitrato de plata gastado corregido} = V_N - V_{NB}$

$C_{Cl} = \text{concentración de } \text{Cl}^- \text{ en la solución saturante } \left(\frac{\text{mmolc}}{\text{L}} \right)$

$A_N = \text{alícuota de la solución saturante con dilución (ml)} = 1\text{ml}; \quad d = \text{dilución} = 10$

$$C_{Cl} = N * f * V'_N * \frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} * \frac{d}{A_N}$$

$$C_{Cl} = 0.005 * 1.027 * 1.77\text{ml} * \frac{1000\text{ml}}{1\text{L}} * \frac{10}{1\text{ml}} = 90.89 \frac{\text{mmolc}}{\text{L}}$$

$\text{Na}^+ = \text{Na}^+ \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \text{ medido en el fotómetro de llama}$

$\text{Masa atómica del } \text{Na}^+ = 22.99 \text{ mg/mmol}$

$C_{Na} = \text{concentración del } \text{Na}^+ \left(\frac{\text{mmolc}}{\text{L}} \right) \text{ en muestras y en solución saturante}$

$$C_{Na} = \frac{\text{Na}^+ * 1 \text{ mmolc}}{22.99 \text{ mg}}$$

$C_{Na}' = \text{concentración del } \text{Na}^+ \text{ de la solución saturante (mmolc/L)}$

$$C_{Na'} = \frac{11,350 \frac{mg}{L} * 1mmolc}{22.99 mg} = 493.69 \frac{mmolc}{L}$$

Relación Na/Cl_{relación}

$$Na/Cl_{relación} = \frac{C_{Na'}}{C_{Cl}} = \frac{493.69 mmolc/L}{90.89 mmolc/L} = 5.43$$

$C_{Cl'}$ = concentración de Cl^- en las muestras $\left(\frac{mmolc}{L}\right)$

A = alícuota de muestra sin dilución = 5ml d = dilución = 1

$$C_{Cl'} = N * f * V'_N * \frac{1000ml}{1L} * \frac{d}{A}$$

V_a = vol. de aforo en la extracción (ml) = 100ml

CIC = capacidad de intercambio catiónico (cmolc/Kg)

P_{ss} = peso de suelo seco = 5.00g – humedad

$$CIC = C_{Na} - C'_{Cl} * Na/Cl_{relación} * \frac{1L}{1000ml} * V_a * \frac{1000g}{1kg} * \frac{1cmol}{10mmol} * \frac{1}{P_{ss}}$$

EXPERIMENTOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El suelo utilizado fue seco al aire y tamizado por malla No. 10 (<2mm).

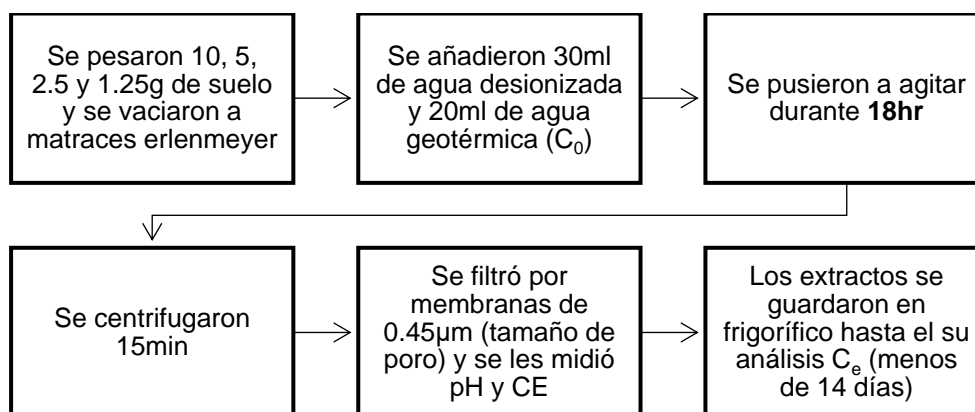


Diagrama 23. Experimentos Batch: cinética de adsorción.

Se repitió el procedimiento anterior cambiando el tiempo de agitación a 24, 48 y 72hr.

Cálculo de resultados

C_0 = concentración en de la solución añadida

C_e = concentración en equilibrio

Con los datos obtenidos se realizaron gráficos Tiempo de agitación vs C_e/C_0 .

EXPERIMENTOS BATCH

El suelo utilizado fue seco al aire y tamizado por malla No. 10 (<2mm).

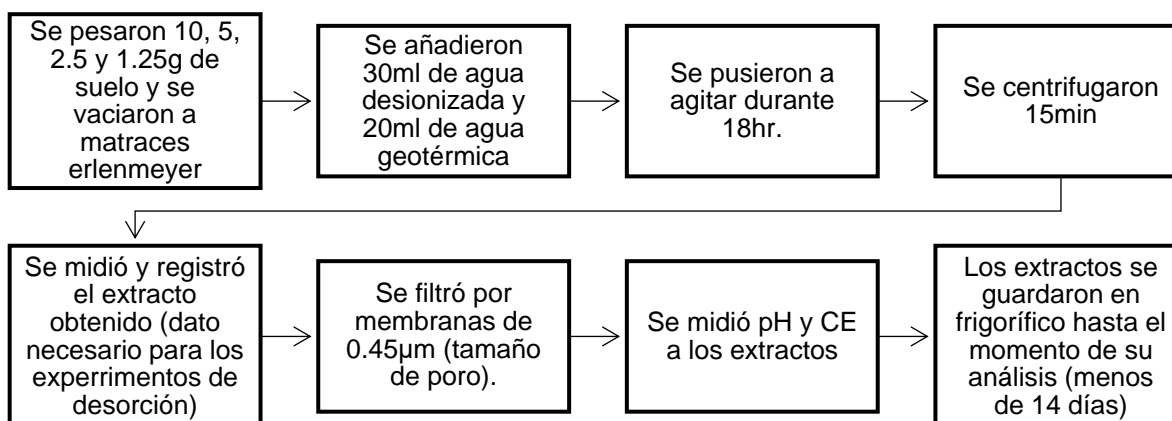


Diagrama 24. Experimentos Batch: adsorción.

Se repitió el procedimiento anterior cambiando el tiempo de agitación a 24, 48 y 72hr.

El procedimiento de desorción continuó a partir de quinto paso de la metodología anterior.

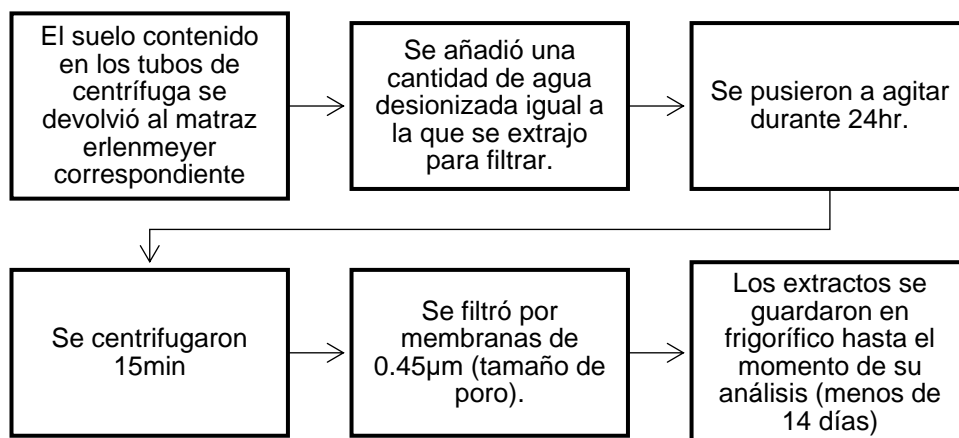


Diagrama 25. Experimentos Batch: retención.

Cálculo de resultados

C_0 = concentración en de la solución añadida ($\mu\text{g}/\text{L}$)

C_e = concentración en equilibrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

V_a = volumen añadido = $50\text{ml} = 0.05\text{L}$

P_{ss} = peso de suelo seco = 5.00g – humedad

q = $\mu\text{g}/\text{g}$

$$q = (C_0 - C_e) * \frac{V_a}{P_{ss}}$$

ANEXO IV RESULTADOS

ANÁLISIS FÍSICOS DEL SUELO

Tabla 34. Resultados de los análisis físicos.

MUESTRA	TEXTURA			Clasificación textural	Humedad %	Densidad aparente g/cm ³	Densidad real g/cm ³	Porosidad %
	Arenas %	Limos %	Arcillas %					
CAN-MICH	0.14	33.51	66.35	ARCILLA	4.21	1.19	2.64	54.8
224-V	16.56	64.70	18.75	FRANCO LIMOSO	1.39	1.47	2.68	45.2
DELTA-16	13.84	64.62	21.55	FRANCO LIMOSO	2.34	1.43	2.76	48.2

Tabla 35. Color en las muestras de suelo.

Muestra	Color	
	Seco	Húmedo
CAN-MICH	(6/3) pardo pálido	(5/2) pardo grisáceo
224-V	(5/4) pardo amarillento	(3/2) pardo grisáceo muy oscuro
DELTA-16	(5/3) pardo	(3/3) pardo oscuro

Tabla 36. Primera aproximación de contenido de carbonatos en las muestras de suelo.

Muestra	Contenido de carbonatos		
	Efervescencia	Evaluación	% CaCO ₃
CAN-MICH	Efervescencia fuerte, pero breve	Medio	2 a 10
224-VER	Efervescencia fuerte, pero breve	Medio	2 a 10
DELTA 16	Efervescencia fuerte, pero breve	Medio	2 a 10

Tabla 37. Mineralogía roca total

CLAVE	FASES IDENTIFICADAS	SEMICUANT (RIR)
CAN-MICH	Cuarzo: SiO ₂	61
	Plagioclasa de composición intermedia: (Na,Ca)(Si,Al) ₃ O ₈	15
	Calcita: CaCO ₃	15
	Filosilicatos a ~10Å (pbb mica o illita)	6
	Filosilicatos a ~14Å (pbb vermiculita o esmectita)	3
DELTA16	Cuarzo: SiO ₂	61
	Plagioclasa de composición intermedia: (Na,Ca)(Si,Al) ₃ O ₈	12
	Feldespato potásico:	11
	Calcita: CaCO ₃	5
	Dolomita: CaMg(CO ₃) ₂	3
	Yeso: Ca(SO ₄) ₂ 2H ₂ O	2
	Filosilicatos a ~10Å (pbb mica o illita)	3
Filosilicatos a ~7Å (pbb caolinita)	3	
224-VER	Cuarzo: SiO ₂	72
	Plagioclasa de composición intermedia: (Na,Ca)(Si,Al) ₃ O ₈	16
	Filosilicatos a ~10Å (pbb mica o illita)	8
	Trazas de filosilicatos a ~14Å (pbb vermiculita o esmectita)	1
	Trazas de filosilicatos a ~7Å (pbb caolinita)	2
Posibles trazas de zeolita	1	

Tabla 38. Mineralogía de arcillas

Muestra	Fases identificadas
CAN-MICH	Fase predominante: Arcilla expansible tipo esmectita no pura (pequeña presencia de interstratificados) Mica-ilita (IC≈ 0.87pbb fase neoformada) Mineral del grupo del caolín tipo caolinita
224-VER	Arcilla expansible tipo esmectita, poco cristalina y escasa. Mica-ilita (IC≈0.24 pbb fase detrítica) Mineral del grupo del caolín tipo caolinita Aparece un pequeño pico a ~7.6Å que podríaser de yeso.
DELTA-16	Arcilla expansible tipo esmectita no pura poco cristalina y escasa, (pequeña presencia de interstratificados) Mica-ilita (IC≈0.24 pbb fase detrítica) Mineral del grupo del caolín tipo caolinita Aparece un pequeño pico a ~7.6Å que podría ser de yeso.

Tabla 39. Resultados de una parte de los análisis químicos en las muestras de suelo.

Muestra	pH 1:2 en agua	CT (%)	COT (%)	MO (%)	CIC (cmol_c/kg)	CaCO₃ (%)
CAN-MICH	8.1	2.5	1.1	2.0	54.8	13.7
224-VER	7.7	1.8	0.5	0.9	18.7	10.7
DELTA-16	8.3	1.8	0.5	0.8	14.1	11.6

ANÁLISIS QUÍMICO DEL AGUA

Tabla 40. Resultados en mg/L del análisis químico de las muestras de agua.

CLAVE	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B	SiO ₂	Cr _{tot}	Pb	Fe	Cu	Cr (VI)	Cd	As	Hg	Li	Mn
MX1607	10.5	13.7	43.5	12975	1.68	6540	887	629.8	23.1	12.30	269	ND	0.16	0.17	ND	ND	ND	0.223	ND	9.3	
MX1611	0.0	25.6	10.1	19125	2.79	9310	1704	510.7	46.3	18.08	373	ND	0.30	0.20	ND	ND	ND	0.752	ND	14.3	1.1
MX1615	7.2	31.7	42.3	18150	1.77	9300	1120	701.6	43.4	18.69	245	ND	0.27	0.20	ND	ND	ND	0.245	ND	13.3	

RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL SUELO

Tabla 41. Correlaciones significativas entre las características de las tres muestras de suelo.

	As _{geod}	Ca ²⁺ _{geod}	Mg ²⁺ _{geod}	K ⁺ _{geod}	Na ⁺ _{geod}	SO ₄ ²⁻ _{geod}	Arcilla	CT	COT	MO	Al _{crist.}	Fe _{crist.}	Mn _{crist.}	Al _{amorfo}	Fe _{amorfo}	Mn _{amorfo}	pH	CIC
Ca ²⁺ _{geod.}	-0.539	1																
Mg ²⁺ _{geod.}	-0.340	.976**	1															
K ⁺ _{geod.}	-0.235	.944**	.992**	1														
Na ⁺ _{geod.}	-0.624	.995**	.947**	.905*	1													
SO ₄ ²⁻ _{geod.}	-0.600	.997**	.956**	.918**	1.000**	1												
Arcilla _{geod.}	-0.375	-0.578	-0.744	-0.809	-0.490	-0.516	1											
CT	-0.358	-0.588	-0.750	-0.816*	-0.501	-0.527	.994**	1										
COT	-0.297	-0.644	-0.797	-0.857*	-0.561	-0.585	.996**	.992**	1									
MO	-0.297	-0.644	-0.797	-0.857*	-0.561	-0.585	.996**	.992**	1.000**	1								
Al _{crist.}	-0.406	-0.548	-0.718	-0.786	-0.458	-0.484	.998**	.989**	.989**	.989**	1							
Fe _{crist.}	-0.496	-0.463	-0.645	-0.724	-0.368	-0.395	.987**	.975**	.974**	.974**	.986**	1						
Mn _{crist.}	0.048	-0.867*	-0.955**	-0.980**	-0.810	-0.828*	.908*	.909*	.939**	.939**	.890*	.841*	1					
Al _{amorfo}	-0.898*	0.185	-0.029	-0.126	0.284	0.255	0.671	0.675	0.605	0.605	0.696	0.740	0.313	1				
Fe _{amorfo}	-0.434	-0.523	-0.697	-0.770	-0.431	-0.458	.994**	.981**	.986**	.986**	.996**	.993**	.876*	0.695	1			
Mn _{amorfo}	-0.199	-0.717	-0.852*	-0.901*	-0.641	-0.663	.981**	.975**	.992**	.992**	.969**	.949**	.968**	0.522	.963**	1		
pH	-0.985**	0.664	0.485	0.383	0.738	0.718	0.220	0.205	0.141	0.141	0.255	0.349	-0.207	.822*	0.286	0.036	1	
CIC	-0.239	-0.689	-0.832*	-0.886*	-0.610	-0.633	.989**	.985**	.998**	.998**	.980**	.960**	.958**	0.558	.975**	.998**	0.080	1
CaCO _{3eq}	-0.487	-0.308	-0.474	-0.517	-0.225	-0.247	.826*	0.779	0.786	0.786	.841*	.828*	0.661	0.704	.831*	0.775	0.343	0.775

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE ADSORBIDO Y LOS PARÁMETROS EDÁFICOS

Tabla 42. Relación entre el porcentaje adsorbido y los parámetros edáficos.

	Masa de suelo	% As	% Pb	% B
%As	0.433	1		
%Pb	0.038	-.565**	1	
%B	0.368	.641**	-0.417	1
pH _{1:2}	0.000	.444*	-0.430	0.266
S total	0.000	-0.114	0.016	-0.267
As geodisponible	0.000	-.558*	.515*	-0.388
B geodisponible	0.000	-0.247	0.127	-0.382
Ca ²⁺ geodisponible	0.000	-0.227	0.110	-0.364
Mg ²⁺ geodisponible	0.000	-0.362	0.226	-.477*
K ⁺ geodisponible	0.000	-0.422	0.278	-.526*
Na ⁺ geodisponible	0.000	-0.157	0.051	-0.304
SO ₄ ²⁻ geodisponible	0.000	-0.177	0.068	-0.322
Arcilla	0.000	.709**	-.542*	.729**
CT	0.000	.703**	-.536*	.725**
MO	0.000	.678**	-.511*	.710**
Al cristalino	0.000	.722**	-.554*	.736**
Fe cristalino	0.000	.754**	-.587**	.751**
Mn cristalino	0.000	.522*	-0.367	.602**
Al amorfo	0.000	.773**	-.660**	.649**
Fe amorfo	0.000	.732**	-.564**	.741**
Mn amorfo	0.000	.636**	-.471*	.683**
HCO ₃ ⁻ geodisponible	0.000	.737**	-.569**	.743**
CIC	0.000	.653**	-.488*	.694**
CaCO ₃ equivalentes	0.000	.784**	-.619**	.762**

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral).

RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE ADSORBIDO Y LOS IONES CONTENIDOS EN LA SOLUCIÓN INICIAL

Tabla 43. Relación entre el porcentaje adsorbido y los iones contenidos en la solución inicial.

	%As	%Pb	%B
% Pb	-.565**	1	
% B	.641**	-0.417	1
pH	-0.262	0.340	-.572**
CE	-.461*	.711**	-.453*
OPR	.470*	-.735**	0.411
CO ₃ ²⁻	0.444	-.736**	0.188
HCO ₃ ⁻	-0.349	.494*	-.568**
SO ₄ ²⁻	0.399	-.682**	0.069
Cl ⁻	-.466*	.725**	-0.432
F ⁻	-0.407	.692**	-0.087
Na ⁺	-.448*	.683**	-.485*
K ⁺	-0.439	.731**	-0.175
Ca ²⁺	0.302	-.549*	-0.110
Mg ²⁺	-.463*	.717**	-.445*
B	-0.431	.647**	-.514*
SiO ₂	-0.355	.624**	0.020
Pb	-.470*	.736**	-0.410
Fe	-.448*	.682**	-.486*
As	-0.400	.684**	-0.072

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral).

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral).