

00359

4
25



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"ESPECIACION DE METALES PESADOS EN SUELOS
Y SEDIMENTOS DE LA CUENCA ALTA Y MEDIA
DEL RIO LERMA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(E D A F O L O G I A)
P R E S E N T A :
BIOL. ROCIO VACA PAULIN

DIRECTOR DE TESIS: DR. GILBERTO HERNANDEZ SILVA

1999

274634

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradezco a todos aquellos que colaboraron en la realización de este trabajo de investigación:

A los maestros por compartir su conocimiento en el transcurso de este camino

A los asesores, les agradezco sus comentarios y su experiencia compartida para mejorar este trabajo.

A mis amigos del Laboratorio de Edafología, de la Facultad de Ciencias, U.A.E.Méx, quienes son un gran equipo de trabajo, gracias por su apoyo y ánimo otorgado en el transcurso de estos años.

A mi familia con especial cariño, pues han visto transcurrir parte de mi vida sin compartir con ellos. Gracias por entender mi camino.

A todos aquellos que me apoyaron y ayudaron a que saliera adelante este escrito

El misterio de la vida es tan grande como la sombra en la noche.
La ilusión de la sabiduría es como la niebla al amanecer.

No te pares a recoger flores para guardarlas, sino camina y camina,
que las flores se guardarán a sí mismas, floreciendo en toda tu jornada.
Tsch.

INDICE

	Pág.
Resumen _____	vi
Introducción _____	2
1. Características generales de la zona de estudio	
1.1. Sistema hidrológico Lerma-Chapala-Santiago _____	4
1.2. Fisiografía de la Cuenca Alta y Media del río Lerma	
1.2.1. Regiones fisiográficas _____	4
1.2.2. Orografía _____	5
1.2.3. Hidrología	
Aguas superficiales _____	5
Aguas subterráneas _____	7
1.2.4. Clima _____	7
1.2.5. Geología y geomorfología _____	8
1.2.5.1. Unidades litológicas _____	9
1.2.6. Estigrafía _____	9
1.2.7. Hidrogeología _____	10
1.2.8. Suelos _____	10
2. Extracción secuencial _____	13
2.1. Fracción hidrosoluble _____	16
2.2. Fracción intercambiable _____	16
2.3. Metales asociados a los carbonatos _____	18
2.4. Metales asociados a óxidos de manganeso y de hierro _____	19
2.5. Metales ligados a la fracción orgánica y sulfuros _____	22
2.6. Metales en la fracción residual _____	24
2.7. Sorción de metales pesados	
2.7.1. Series de selectividad _____	26
2.7.2. Propiedades y procesos de retención y liberación de metales _____	27
2.7.3. Principales patrones de reacción para la remoción de metales del agua y su eventual depositación en sedimentos _____	29
3. Objetivos _____	36
4. Materiales y método	
4.1. Zona de estudio _____	37
4.2. Muestreo _____	37
4.3. Análisis de laboratorio _____	39
4.3.1. Extracción secuencial _____	41
4.4. Análisis estadístico _____	41

5. Características físicas, químicas y concentración total de metales pesados	
5.1. Sedimentos de canales y de la presa J. A. Alzate de la Cuenca Alta del río Lerma	
5.1.1. Características físicas y químicas _____	43
5.1.2. Metales pesados totales _____	44
5.1.3. Conclusiones _____	50
5.2. Suelos de la Cuenca Alta del río Lerma	
5.2.1. Características físicas y químicas _____	51
5.2.2. Metales pesados totales _____	51
5.2.3. Conclusiones _____	54
5.3. Sedimentos de la Cuenca Media	
5.3.1. Características físicas y químicas _____	55
5.3.2. Metales pesados totales _____	56
5.3.3. Conclusiones _____	59
6. Extracción secuencial de metales pesados en suelos y sedimentos	
6.1. Prueba preliminar de la técnica de extracción secuencial _____	60
6.2. Sedimentos de canales y de la presa J. A. Alzate de la Cuenca Alta del río Lerma _____	61
6.2.1. Conclusiones _____	72
6.3. Suelos de la Cuenca Alta del río Lerma _____	73
6.3.1. Conclusiones _____	82
6.4. Sedimentos de la Cuenca Media _____	83
6.4.1. Conclusiones _____	92
7. Comportamiento general de los metales y análisis estadístico	
7.1. Correlaciones simples _____	93
7.1.1. Conclusiones _____	100
7.2. Análisis de componentes principales y análisis cluster _____	100
7.2.1. Conclusiones _____	102
Conclusiones _____	103
Bibliografía _____	105
Apéndice	
Apéndice A. Concentración de metales pesados en las diferentes fracciones de suelos y sedimentos de la Cuenca Alta _____	109
Apéndice B. Concentración de metales pesados en las diferentes fracciones de sedimentos de la Cuenca Alta _____	114
Apéndice C. Análisis de componentes principales _____	116
Apéndice D. Análisis de Cluster _____	118

RESUMEN

Dentro de la concentración total de los metales, el estudio de las fracciones móviles y disponibles de los sedimentos, es más importante, por lo que es necesario el desarrollo de las técnicas de extracción secuencial. En este trabajo se usó un método de fraccionamiento para determinar la concentración de Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb y Zn asociados a seis diferentes fracciones (H_2O , $MgCl_2$, $NaOAc$, $NH_2OH\ HCl$, NH_4OAc , HNO_3-HCl). Se tomaron muestras de sedimentos superficiales y suelos que fueran regados con aguas del río Lerma, de tal manera que se obtuvo una muestra de sedimentos en la presa José A. Alzate a dos profundidades (0-5 y 5-10 cm), tres de canales que interceptan con el río Lerma (dos con aguas residuales municipales y uno con industriales), y una del río; con referencia a los suelos se colectaron dos muestras en Ixtlahuaca y dos en Temascalcingo, Estado de México. En la Cuenca Media se colectaron cuatro muestras de sedimentos superficiales, siendo su ubicación en la desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma, canal de Inchamácuaro, canal de Tziritzícuaru y río Tarandacuau; estos tres últimos en el Estado de Michoacán. Comparando las sumatorias resultantes del fraccionamiento con los límites propuestos por Müller *et al.*, (1992) para sedimentos de la Cuenca Alta se observó que la muestra proveniente del canal industrial rebasó los límites permisibles para todos los metales reportados; mientras que el Cd y el Pb lo rebasan en todas las muestras estudiadas. Referente al fraccionamiento, se detectó que el Cd, Co y Ni se asocian a los carbonatos (>26%); el Mn, Pb y Zn a la fracción de óxidos de Fe-Mn (>36%); mientras que el Cu a la materia orgánica y sulfuros (35.6%; así, los metales determinados no se encuentran en la fracción intercambiable ni residual. En cuanto a los sedimentos de la presa, se encontró de manera intercambiable al Cd y Mn (44.5%), el Co se asoció a los carbonatos (36.8%); el Pb a la fracción de óxidos de Fe-Mn (50.9%), y el Cu, Ni y Zn a la fracción residual (>38%). En cuanto a los suelos la concentración de Cu obtenida en la sumatoria de la extracción secuencial de la muestra de Temascalcingo rebasa el valor permisible reportado para suelos, mientras que el Cd se encuentra por arriba de su límite en una muestra de Ixtlahuaca; por otro lado, se observó que la fracción residual es la principal responsable para la retención del Ni, Zn, Cu y Cd (59-86%), los óxidos de Fe-Mn para el Co, Pb y Mn (48-87%) y la materia orgánica y sulfuros para el caso del Cr (57%). En los sedimentos de la Cuenca Media se observó que el Zn rebasa el límite permisible en el caso de la muestra tomada en el río Tarandacuau y en la desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma; el Cu para éste último y el canal de Inchamácuaro; el Ni en la desembocadura del río Guanajuato; y el Cd para todas las muestras. Se determinó que los óxidos de Fe-Mn son importantes en la retención de Cu, Mn, Pb y Zn, los carbonatos para Cd y Co y las arcillas silicatadas para el Ni. El Cd es el único elemento que se presentó con el mayor porcentaje de disponibilidad (34.2%).

INTRODUCCIÓN

En virtud de que el Gobierno Federal (1988) ha considerado a la Cuenca Lerma-Chapala como la más contaminada del país y, a la carencia de un crecimiento armónico y equilibrado de las poblaciones humanas, se ha originado un proceso de deterioro en el ambiente y de los recursos naturales, que son la base indispensable para mantener y elevar la calidad de vida de la población y asegurar un desarrollo sostenido. Por tanto, es necesario el manejo integral de la Cuenca para el mantenimiento de los recursos naturales y la economía de la región.

Durante las últimas décadas, se han llevado a cabo numerosas investigaciones referentes al estudio de la toxicidad y acumulación de los metales pesados en suelos y sedimentos. Los nutrimentos y los metales pueden removerse de aguas contaminadas y ser retenidos en los sedimentos al unirse a la materia orgánica, precipitarse en compuestos insolubles o incorporarse en estructuras cristalinas (Alloway, 1990; Coker 1983). Es por ello que dentro de la concentración total de los metales solamente ciertas formas químicas son tóxicos para los organismos; por lo tanto, el estudio de los metales ligados a las fracciones móviles y biodisponibles de los suelos y sedimentos es más importante que los referentes a la concentración total de los metales en los sistemas acuáticos y terrestres.

Para entender la distribución de los microelementos entre las diversas fracciones del suelo y sedimento, es importante entender la química de éstos en el suelo y perfeccionar las técnicas de extracción (Shuman, 1979).

Debido a que las interacciones agua-sedimento, que involucran los procesos de movilización/acumulación de metales son muy complejas y, dado que la transferencia de los metales a través del suelo, es gobernada tanto por su naturaleza química como por los procesos químicos que ocurren en el sistema, es importante determinar la fuerza a la cual se encuentran ligados a la matriz y medir su distribución de acuerdo a

la afinidad que presentan a las diferentes especies químicas que componen estos sistemas (Keller y Védy, 1994; Predrag y Petar, 1994). La extracción secuencial mediante diversos extractantes (sales, bases y a veces ácidos), ha sido usada para conocer la dinámica de cómo se mueven los elementos de una especie química a otra, en respuesta a los cambios en las condiciones del suelo, así como para identificar dichas especies de los metales en la fase sólida (Shuman, 1979; Chang *et al.*, 1994); todo ello como una manera de evaluar el impacto de los metales en el ambiente.

1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA ZONA DE ESTUDIO

1.1. SISTEMA HIDROLÓGICO LERMA-CHAPALA-SANTIAGO

El sistema Lerma-Chapala-Santiago, es uno de los más importantes de nuestro país, con una superficie estimada de 130,000 km², donde el 40% corresponden a los tributarios del río Santiago. Esta macrocuenca ocupa amplias porciones del Estado de México, norte de Michoacán, sureste de Querétaro, la mayor parte de Guanajuato; este, centro y norte de Jalisco; Aguascalientes, sur de Zacatecas, sureste de Durango y, noreste y centro de Nayarit. En ella se desarrollan importantes centros de población del Altiplano Central Mexicano.

Esta región establecida como la Región Hidrográfica Núm. 12 por la Secretaría de Recursos Hidráulicos, es drenada por el río Lerma y Grande Santiago como colectores principales.

El Río Lerma vierte su caudal al Lago de Chapala después de un recorrido de 705 km desde su nacimiento en el altiplano meridional del Valle de Toluca. La Cuenca Alta del río Lerma abarca 5,548.540 km² y presenta una división en tres porciones de acuerdo a un criterio hidrológico-tectónico, curso alto, medio y bajo, cubriendo la parte norte del Estado de México, mientras que la Cuenca Media abarca gran parte del Estado de Guanajuato así como porciones de los estado de Michoacán y Querétaro (Gobierno del Estado de México, 1993).

1.2. FISIOGRAFÍA DE LA CUENCA ALTA Y MEDIA DEL RÍO LERMA

1.2.1. Regiones fisiográficas

Los límites de la cuenca del río Lerma se localizan en el área correspondiente a la provincia fisiográfica del Eje Neovolcánico comprendiendo las subprovincias de Mil

Cumbres al oeste, y la de Lagos y Volcanes de Anáhuac, que ocupa la mayor parte del Estado de México. La subprovincia está integrada por grandes sierras volcánicas que se alternan con amplios vasos lacustres; en ella se levantan algunos de los volcanes más elevados del país como el Citlaltépetl, Xinantécatl, Popocatépetl y otros. Los vasos de antiguos lagos se encuentran distribuidos entre las sierras (Gobierno Federal, 1988).

La cuenca del río Lerma nace al este de Toluca y se dirige hacia el oeste para vertir sus aguas en el Lago de Chapala, atravesando el bajío guanajuatense. Los afluentes que descienden de la mesa central quedan fuera de la cuenca.

1.2.2. Orografía

La Cuenca Alta del río Lerma, presenta puntos en que su máxima elevación excede a los 4,500 m.s.n.m. como son los picachos orientales del Nevado de Toluca (donde nacen algunos alimentadores de los lagos); está limitada al sur por una cordillera de menor altitud que une al Nevado de Toluca con el cerro de Zempoala en dirección oeste-este, constituyendo así, el parteaguas meridional de la cuenca; al sur de éste se desarrolla la cuenca del río Balsas. En esta cordillera la cumbre intermedia más elevada es el cerro de Tenango (3,450 m.s.n.m.), situado a 4 km al sureste de Tenango de Arista. Por el oriente la serranía de las Cruces constituye el parteaguas en dirección norte-sur, según un eje que desde Zempoala pasa por los cerros del Muñeco, Las Cruces, La Campana y llega hasta La Malinche. Este parteaguas colinda con la cuenca cerrada Valle de México, la cual se halla abierta artificialmente hacia el río Pánuco.

1.2.3. Hidrología

Aguas superficiales

El recorrido total del río Lerma desde sus orígenes en la Laguna de Almoloya del Río hasta la desembocadura del Santiago en el Océano Pacífico (sin incluir el paso de las aguas a través del Lago de Chapala), presenta una longitud de 1,180 km aproximadamente, de los cuales el 60% corresponden al Lerma y el 40% al Santiago.

El río Lerma nace en los manantiales que alimentaban la laguna de Almoloya del Río, cuyo extremo sur llega aún hasta las poblaciones de San Pedro Techuchulco y Almoloya del Río, Estado de México. Esta laguna, que era la más alta, junto con la de Lerma y San Bartolo descendían en escalones sucesivos hacia el norte para encauzar sus aguas hacia el Lerma; estos tres cuerpos de agua constituían una zona lacustre en avanzado proceso de senectud ocasionado por la extracción intensa del agua subterránea, descenso de recarga hidrológica y escorrentía intensa. Para abastecer la ciudad de México se realizaron obras de captación de aguas potables de esos manantiales y de parte del subsuelo de las lagunas (Gobierno del Estado de México, 1993).

Tanto en el Estado de México como en el de Guanajuato, el río Lerma presenta varios afluentes importantes; entre los principales cauces que descienden del Nevado de Toluca, se mencionan los ríos Tejalpa, Verdiguél y Santiaguito, que atenuan la degradación del río Lerma; en consecuencia, en el parteaguas se encuentran los formadores de este río y en el fondo del valle el principio del colector general del mismo. De San Mateo Atenco el colector general sigue al norte a lo largo de 11.5 km hasta Lerma, cruzando la carretera México-Toluca; posteriormente, fluye hacia el noroeste encontrando cauces como el río Verdiguél así como una gran cantidad de aguas negras e industriales, de tal manera que la aportación de ríos y manantiales que llega al colector general es casi nula. Adelante, el colector general recibe su primer afluente de importancia, el río Oztolotepec, que fluye por el margen derecho y su cuenca cubre 212 km² con una longitud de 23.5 km. Casi 4 km aguas abajo entra al colector por el lado izquierdo, el río Tejalpa, el cual tiene una cuenca de 275 km² y un desarrollo de 41 km; quince kilómetros aguas abajo se encuentra la cortina de la presa José Antonio Alzate construida por la Secretaría de Recursos Hidráulicos, que comenzó a operarse en agosto de 1962; presenta una capacidad de 35.3 millones de m³.

Los afluentes más importantes que riegan la mayor parte del Estado de Guanajuato, en la Cuenca Media, son el río Laja, Turbio y Guanajuato. Al igual que en el Estado de México, dichos afluentes presentan degradación intensa, debido al

crecimiento explosivo de la industria, que en esta zona tiene gran fuerza económica; comenzando históricamente con la industria extractiva (oro, plata, fluorita), siguiendo la de la transformación, alimenticia (empacadoras de frutas y legumbres), curtiduría y de calzado, petrolera y petroquímica, química y textil así como la artesanal (Sobrino 1994).

Aguas subterráneas

En el Estado de México se encuentran los acuíferos del Alto Lerma, que constituyen una de las principales fuentes de suministro de agua potable para la ciudad de México. Los acuíferos de esta región se encuentran en rocas basálticas y sedimentos tanto aluviales como lacustres del Terciario y Recientes.

Sin embargo, la sobreexplotación de los acuíferos y el bombeo han causado efectos negativos, tales como hundimientos, agrietamientos, disminución del gasto base de las distintas corrientes, reducción de los niveles freáticos y el desequilibrio hidrológico de la subcuenca (Gobierno del Estado de México, 1993).

1.2.4. Clima

La parte de la cuenca del Río Lerma localizada dentro del Estado de México, ofrece una mínima variación en cuanto a sus condiciones climáticas; predominando el clima templado en cuatro de sus variedades: $C(w_2)(w)$, $C(w_1)(w)$, $C(E)(w_2)(w)$ y $C(E)(m)(w)$; a excepción de una región muy pequeña que corresponde a la parte alta del Nevado de Toluca, donde se presenta un clima frío $E(T)H$. En el caso de Toluca se tiene registrado una temperatura media anual de $12.7^{\circ}C$ y una precipitación total anual de 791.6; mientras que en el municipio de Atlacomulco la temperatura media es de $14.3^{\circ}C$ y la precipitación total de 778.3 mm.

Con lo que respecta a la Cuenca Media el clima predominante es templado (Ca); así en Tarandacuau se presenta una temperatura media de $18.9^{\circ}C$ y una precipitación

total de 798.2 mm; en Irapuato la temperatura media es de 20.4°C con una precipitación de 712 mm (García, 1988).

1.2.5. Geología y Geomorfología

El área se encuentra localizada dentro de una zona de actividad volcánica, constituida por una secuencia de rocas formadas por derrames piroclásticos y en menor proporción por derrames continentales. Muestra un paisaje constituido por montañas y cerros volcánicos, mesetas de lava, acantilados producidos por fallas, estratos horizontales relleno la parte baja, algunas planicies de aluvión, etc.

Litológicamente se encuentra formada por rocas ígneas extrusivas de naturaleza intermedia a básica; las primeras predominan en el parteaguas general de la cuenca, las segundas están formando corrientes de lava y conos cineríticos; ambas forman depósitos piroclásticos, que en su granulometría varían de tobas finas a bombas y en algunos casos aglomerados. En las partes bajas hay depósitos de aluvión, como producto de los arroyos. Los procesos de erosión han marcado sus características en el panorama, siendo uno de ellos, la influencia del drenaje con la acción de remoción de masas.

Las rocas aflorantes en el estado de México, están representadas por andesitas, basaltos, piroclásticos, lahares y pequeños lentes de materiales aluviales, tanto del Terciario como del Cuaternario (Gobierno del Estado de México, 1993).

En Guanajuato, la mayor parte del Estado está representado por un valle estructural relleno de material lacustre del Terciario, encontrándose encima riolitas; mientras que los depósitos cuaternarios tienen un promedio de tres metros de profundidad, siendo aluviones en su mayoría (Instituto de Geología, 1971).

1.2.5.1. Unidades litológicas

Rocas ígneas extrusivas

1. *Basaltos*: Afloran ampliamente en el área de la cuenca alta, predominando en el sur y noreste. Se encuentran dispuestos en mesas y coladas que han originado malpaíses, ocasionalmente se encuentran con brechas volcánicas de la misma composición.
2. *Andesitas*: Dispuestas como coladas de bloques, algunas son vesiculares, sobretodo las más básicas; en ocasiones se presentan fracturas en lajas.
3. *Brechas sedimentarias*: Representan los depósitos acumulados al pie de las edificaciones volcánicas lahares.
4. *Dacitas*: Afloran en la porción norte de la cuenca, en donde subyacen a las andesitas del Terciario Superior y Cuaternario.

Rocas volcano-sedimentarias o detrítico continentales

1. *Volcanoclástico*: Depósito continental muy heterogéneo que comprende principalmente rocas híbridas, además de tobas intermedias, algunos brechoideos, lentes arenosos conglomeráticos, horizontes de pómez, brechas sedimentarias, paleosuelos y algunos horizontes de bentonita.
2. *Sedimentos lacustres*: La unidad está constituida principalmente por arcillas (montmorillonita y caolinita) y limo con algunas intercalaciones de arenas, gravas y de escasos horizontes de tobas híbridas.
3. *Aluvial*: Representa los depósitos aluviales y pluviales del área. La unidad se encuentra distribuida en forma de planicies y de relleno en los valles pluviales (Gobierno del Estado de México, 1993).

1.2.6. Estratigrafía

El área es una zona básicamente volcánica, presentándose las siguientes unidades geológicas:

-Unidades del terciario: Andesitas, basaltos del terciario inferior, piroclásticos y lahares, conos volcánicos antiguos y basaltos del terciario superior.

-Unidades del cuaternario: Tobas, conos volcánicos jóvenes, basaltos jóvenes, tobas lacustres y material de aluvión (Gobierno del Estado de México, 1993).

1.2.7. Hidrogeología

La zona se encuentra ubicada dentro de un área con una fuente de recarga importante. Su funcionamiento es mediante las unidades transmisoras de aguas que se localizan en el parteaguas captando parte de la precipitación y haciéndola circular a través de ellas hasta hacerlas llegar a la zona del Valle en el acuífero principal; este acuífero, formado por tobas lacustres, se interdigita con las unidades que se encuentran en contacto directo, de tal forma que la principal recarga la recibe en forma lateral y no vertical. Esto se observa porque sobre ellas existen varias lagunas que después de diez años de explotación no se han secado, además porque esta unidad no permite una infiltración vertical rápida (Gobierno del Estado de México, 1993).

1.2.8. Suelos

De acuerdo con la constitución litológica de la zona y a los tipos de clima presentes, se determinan la presencia de los suelos, entre los que dominan el andosol que sustenta la vegetación de bosques templados; litosol, sosteniendo matorrales; planosol, feozem y vertisoles, que son de buen uso agrícola (FAO, 1990).

Andosol. Son suelos que tienen un horizonte A mólico o úmbrico, posiblemente situados sobre un horizonte B cámbico o bien con un horizonte A ócrico y un B cámbico; presentan una densidad aparente de menos de 0.85 g/cm^3 y alta porosidad; el contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico por lo general es alto, contienen un 60% o más de ceniza volcánica vítrica, escorias u otro material vítreo piroclástico en las fracciones de limo, arena y grava. El contenido de arcilla es bajo o muy bajo, no pasando del 20 al 25%. Estos suelos tienen una elevada capacidad de retención de agua, así como de fijar fósforo debido al alto contenido de alófono (FitzPatrick, 1985).

Dentro de las propiedades físicas de los andosoles se ha descrito una estructura característica en agregados finos del tamaño de los limos; llamados pseudolimos; los cuales presentan un componente orgánico y uno mineral, siendo el dominante el alófono (Duchaufour, 1984).

Litosol. Estos suelos están limitados en profundidad por roca continua dura coherente dentro de los 10 cm de profundidad (FitzPatrick, 1985).

Planosol. Son suelos que tienen un horizonte E álbico sobre un horizonte lentamente permeable dentro de una profundidad de 125 cm (por ejemplo un horizonte B argílico o nátrico que muestra un cambio de textura abrupto a arcilla pesada, un fragipán), exclusivo de un horizonte B spódico; que muestra propiedades hidromórficas cuando menos en parte del horizonte E (FitzPatrick, 1985).

Feozem. Suelos que tienen un horizonte A mólico; carentes de un horizonte cálcico, un horizonte gypico o concentraciones de cal suave pulverulenta dentro de los primeros 125 cm de profundidad; carentes de un horizonte B nátrico y B ótrico; sin salinidad elevada; carentes de propiedades hidromórficas dentro de los primeros 50 cm cuando no hay presente un horizonte B argílico. La estructura granular del horizonte superior y de bloques subangulares del horizonte medio imparte a estos suelos gran porosidad, permitiendo con ello la penetración de las raíces y del agua.. Estos suelos tienen una fertilidad natural elevada y producen buenas cosechas, las cuales pueden aumentarse con la aplicación de fósforo (FitzPatrick, 1985).

Vertisol. Son suelos que después de haber mezclado los 20 cm superiores, tienen 30% o más de arcilla en todos los horizontes a una profundidad no menor de 50 cm; que desarrollan grietas de la superficie del suelo hasta 25 -100 cm de profundidad con una anchura de 1 cm en periodo de sequía. Son suelos de color oscuro que tienen textura fina o muy fina y un contenido bajo de materia orgánica. Su propiedad más importante es la presencia de arcillas expandibles; por lo que donde se practican

cultivos arables, es esencial la conservación de la humedad mediante el mejoramiento de la infiltración y la reducción de pérdidas por evaporación y transpiración excesivas (FitzPatrick, 1985).

2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL

La depositación antropogénica de metales pesados en suelos agrícolas es perjudicial para el crecimiento de las plantas o de los consumidores de dichas cosechas y su toxicidad depende del tipo de composición química de los minerales y residuos en el suelo (Chang *et al.*, 1994).

Se ha visto que los metales pesados añadidos al suelo en forma de sales inorgánicas, son más rápidamente asimilables para las plantas que los adicionados junto con los residuos orgánicos; de tal manera, que éstos presentan mayores riesgos de causar toxicidad a las plantas (Chang *et al.*, 1994).

Numerosos estudios han sido realizados para determinar la distribución de los metales pesados en suelos de áreas altamente contaminadas (Bell *et al.*, 1991; Sims y Kline, 1991; Keller y Védy, 1994; Predrag y Petar, 1994; Holm *et al.*, 1995), estos trabajos han mostrado que la distribución de dichos elementos en la fase sólida dependen de su cantidad, naturaleza y origen (antropogénico o endógeno); es por ello que los métodos de extracción secuencial son una vía eficiente para obtener información acerca de la bio-disponibilidad, disponibilidad físico-química, movilidad, retención y movilidad potencial de los metales en los sedimentos y suelos (Chen *et al.*, 1996). Los métodos de extracción secuencial se basan en definir las formas químicas individuales de los elementos traza por diversos procesos, reactivos o extractantes que son usados para el aislamiento de fases; estos métodos son definidos operacionalmente como especiación (Hlavay y Polyák, 1998), los cuales son necesarios para:

- a) Obtener patrones de distribución
- b) Determinar la biodisponibilidad de los metales y toxicidad para las plantas, animales y el hombre
- c) Para evaluar la capacidad del suelo como un compartimento para almacenar metales
- d) Para explicar la manera en que los metales pueden lixiviarse del suelo

(Keller y Védy, 1994).

Las técnicas generalmente empleadas son las siguientes:

- a) Modelos matemáticos en los que se aplica la partición de metales en la fase sólida.
- b) Medición de metales en determinados compartimentos del suelo (ligados a la fracción orgánica, formas intercambiables o en forma de iones libres).
- c) Partición de metales presentes en la fase sólida en diferentes fracciones, utilizando agentes químicos que incrementen la fuerza iónica (Keller y Védy, 1994).

Las técnicas de extracción química usadas para estimar la biodisponibilidad de las asociaciones de los elementos traza en sedimentos y suelos, han sido extensamente aplicadas a estudios ambientales, manejo racional de prácticas disponibles para la tierra, estudios agronómicos y de geoquímica exploratoria, así como para definir la fracción soluble, intercambiable, adsorbidos, ligados a la fracción orgánica, precipitados, ligados a los óxidos y residuales (Cottenie *et al.*, 1979; Rendell y Batley, 1980; Elliott *et al.*, 1986; Sims y Kline, 1991).

Operacionalmente, se considera que los metales en el suelo están presentes como cationes metálicos en las siguientes formas físico-químicas: i) iones simples o complejos en la solución del suelo, ii) iones intercambiables, iii) ligados a la materia orgánica, iv) ocluidos o cooprecipitados con otros óxidos metálicos, carbonatos o fosfatos y otros minerales secundarios o v) como iones en las capas interlaminares de los cristales de los minerales primarios (Lake *et al.*, 1984; Keller y Védy, 1994).

Las tres primeras formas están en equilibrio unas con otras; el equilibrio se ve afectado por el pH, Eh y la concentración de metales y ligandos; éstas son las más disponibles para las plantas. El término de "formas disponibles" ha sido utilizado en los micronutrientes del suelo para las plantas, y puede estar relacionado con diferentes especies de metales. Es por ello que, desde el punto de vista ecológico, es importante que el exceso de metales y otros elementos tóxicos se encuentren inmovilizados y retenidos en la fase sólida (Cottenie *et al.*, 1979). Las técnicas de extracción para determinar estas formas disponibles de los metales están basadas en la acidificación o quelación orgánica. Los metales ocluidos en minerales primarios también pueden estar disponibles

a través del lixiviado; mientras que, los ocluidos en minerales secundarios muy estables no lo están, excepto al transcurrir un largo período de tiempo (Lake *et al.*, 1984).

Los componentes del suelo y sedimentos difieren en su susceptibilidad hacia los diferentes agentes químicos usados y en su capacidad de adsorber complejos metálicos. La biodisponibilidad de metales para los organismos dependerá de la capacidad de los sedimentos y suelos para readsorber rápidamente los metales liberados, así como de la concentración de los metales y la forma geoquímica de la unión del metal traza y el sedimento (Rendell y Batley, 1980).

La cantidad de metales en el extractante final es generalmente equivalente a la cantidad de metales liberados, que previamente estaban ligados a los sedimentos o suelo; es decir, a la cantidad asociada con los componentes de éstos y que fueron atacados por los reactivos de la técnica (Rendell y Batley, 1980).

Las formas extraídas se definen como los cationes que se encuentran en solución y los que son fácilmente intercambiables entre la solución del suelo y los sitios con carga negativa en la superficie de los coloides del suelo. Los metales se incorporan a la fracción orgánica en forma de complejos, quelatos o adsorbidos, sólo son intercambiables con otros cationes de alta afinidad para los sitios de adsorción/complejación (se miden con agentes quelatantes) (Lake *et al.*, 1984).

Limitaciones de la extracción secuencial

1. Los resultados dependen de las condiciones experimentales; por lo que es necesario utilizar las mismas condiciones para todas las muestras.
2. La readsorción de los metales extraídos se modifica por el patrón de distribución, permaneciendo en la fracción residual (Tessier *et al.*, 1979; Keller y Védy, 1994).
3. El grado de extracción según un determinado extractante, varía de acuerdo a la naturaleza de la muestra.
4. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que la extracción no es selectiva (Keller y Védy, 1994).

Una extracción sucesiva de muestras en multietapas involucra diversos reactivos extractantes que han sido descritos por muchos autores. Algunos, han acoplado esta técnica con el fraccionamiento físico; pero éste es difícil de aplicar cuando las concentraciones de metales son del orden de microgramo por kilo (Keller y Védy, 1994). Los extractantes se escogen de acuerdo a las formas físico-químicas que van a ser determinadas. A continuación, se presenta el análisis comparativo sobre los diversos reactivos empleados en la técnica de extracción secuencial para metales pesados.

2.1. FRACCION HIDROSOLUBLE

Algunos investigadores consideran como primera etapa de extracción la fracción hidrosoluble, por lo que a continuación se presenta en la Tabla I los reactivos que han sido empleados:

Tabla I. Tipos de extractantes empleados en la fracción hidrosoluble

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
N.R.	25 ml. Ca(NO ₃) ₂ 10 mM	30 min	(James y Chaney, 1991)
0.5 g.	20 ml. H ₂ O bidestilada	16 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	10 ml. H ₂ O bidestilada	30 min	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
1.0 g.	10 ml. H ₂ O (18MΩ)	1 h	(Keller y Vedy, 1994)
1.0 g.	5 ml H ₂ O bidestilada	N.R.	(Gupta y Chen, 1975)

N.R. No Reportado

Así, el empleo de agua bidestilada es común para extraer los metales que se encuentran en la solución del sedimento o suelo.

2.2. FRACCIÓN INTERCAMBIABLE

La Tabla II muestra los reactivos empleados por diversos investigadores para extraer los metales que se encuentran en la fase intercambiable; mientras que, en la Tabla III se presentan los extractantes empleados en la fracción intercambiable y materia orgánica.

Tabla II. Tipos de extractantes empleados en la fracción intercambiable

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
0.5 g.	20 ml. Ca(NO ₃) ₂ 0.5M	16 hr	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	10 ml. NaNO ₃ 0.1M	1 h	(Keller y Vedy, 1994)
1.0 g.	10 ml. KNO ₃ 1M	16 h	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
25.0 g.	KNO ₃ 0.5M	16 h	(Sposito <i>et al.</i> , 1982; Chang <i>et al.</i> , 1994)
10.0 g.	40 ml. Mg(NO ₃) ₂ 1M	2 h	(Shuman, 1985)
1.0 g.	Mg Cl ₂ 1N pH 7		(Belzile <i>et al.</i> , 1989)
1.0 g.	8 ml. MgCl ₂ 1M pH 7	1h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979; Saeki y Okasaki, 1993)
1.0 g.	25 ml. NH ₄ OAc 1M pH7 20°C	4h	(Gibson y Farmer, 1986)
N.R.	NH ₄ OAc 1M pH 7	N.R.	(Kerstner y Forstner, 1986)
1.0 g.	6 ml NH ₄ OAc 1M deaereado	N.R.	(Gupta y Chen, 1975)

N.R. No Reportado

Tabla III. Tipos de extractantes empleados en la fracción intercambiable y orgánica

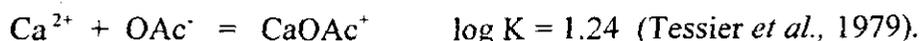
Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
12.0 g.	25 ml DTPA 5mM / CaCl ₂ 10mM + trietanolamina 100 mM pH 7.3	30 min.	(Bell <i>et al.</i> , 1991)
25.0 g.	25 ml NaOH 0.5M	16 h	(Sposito <i>et al.</i> , 1982; Chang <i>et al.</i> , 1994)

Muchos investigadores usan soluciones de sales inorgánicas como MgCl₂ 1M pH 7.0 o CaCl₂ 0.05M o KNO₃ 1M; sin embargo, la eficiencia de los extractantes depende de la fuerza iónica, la cual está en función de la actividad (Keller y Vedy, 1994).

El MgCl₂ no desorbe todos los metales a pH neutro; por otro lado, no afecta los Si, Al, S, C_{org}; y no solubiliza significativamente a los óxidos de Fe y Mn. Asimismo, Tessier *et al.* (1979), comentan que es necesario aminorar el tiempo de lavado con este reactivo para disminuir la solubilización de los carbonatos. Esta solución no tiene el poder de liberar los metales que no tienden a ser desplazados por el catión Mg sobre todo los que se encuentran en la superficie de los constituyentes del suelo o sedimento y que tienen mayor

afinidad por cationes como Cu y Zn que por el ión Mg^{2+} ; sin embargo, se ha visto que la solución de $MgCl_2$ es más efectiva para desorber metales que se encuentran en pequeñas concentraciones (Calvet *et al.*, 1990).

El NH_4OAc 1M pH 7.0, tiende a desorber los metales unidos a óxidos y a la fracción orgánica, además de que ataca a los carbonatos. Esta solubilidad disminuye si se emplea $NaOAc$ 1M pH 8.2; sin embargo, este reactivo extrae menos calcio que el $MgCl_2$, debido a que forma complejos con el acetato:



Gibs (1973), afirma que este reactivo puede disolver y acomplejar los revestimientos metálicos de las partículas del suelo o sedimentos.

El $NaNO_3$ 1M es recomendado por el Swiss Federal Agricultural Chemistry and Environmental Hygiene Institute (FAC, 1989); es un extractante más amplio que el $MgCl_2$, lo cual permite una buena estimación de la disponibilidad de los metales para las plantas (Keller y Védy, 1994). Por su parte Emmerich *et al.* (1982) comprobaron que el KNO_3 desorbía metales en menores concentraciones que los otros extractantes.

Existe una buena evidencia de que el proceso de adsorción involucra no sólo iones simples (hidratados), sino también complejos orgánicos e inorgánicos (Keller y Védy, 1994).

2.3. METALES ASOCIADOS A LOS CARBONATOS.

La Tabla IV muestra los reactivos empleados para extraer los metales que se encuentran ligados a los carbonatos.

El tiempo requerido para la disolución de los carbonatos dependerá del tamaño de la partícula, el porcentaje y tipo de carbonatos presentes, el tamaño de muestra y el pH ya que por ejemplo, en este último se menciona que en reacción ácida se presenta un

ataque parcial de los óxidos de Fe y Mn (Tessier *et al.*, 1979), es por ello que el ajuste del pH es un factor importante para evitar dicho ataque parcial.

Tabla IV. Tipos de extractantes empleados en la fracción de carbonatos

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
1.0 g.	10ml EDTA 0.1 M pH7	16 h	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
25.0 g.	Na ₂ EDTA 0.05M	6 h	(Sposito <i>et al.</i> , 1982; Chang <i>et al.</i> , 1994)
1.0 g.	NaOAc 1 M pH 5 / HOAc		(Belzile <i>et al.</i> , 1989)
	NaOAc 1 M pH 5 / HOAc		(Kerstner y Forstner, 1986)
1.0 g.	15ml NaOAc 1 M pH 5 / HOAc 20°C	5 h	(Gibson y Farmer, 1986)
1.0 g.	8ml NaOAc 1 M pH 5 / HOAc 25°C	6 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
1.0 g.	8ml NaOAc 1 M pH 5 / HOAc 25°C	5 h	(Clevenger, 1990)

Muchos investigadores utilizan el NaOAc 1M pH 5.0 para extraer los metales asociados a los carbonatos (Tessier *et al.*, 1979; Gibson y Farmer, 1986; Kerstner y Forstner, 1986 ; Belzile *et al.*, 1989; Clevenger, 1990). La ventaja de este reactivo es que no ataca a los silicatos, sulfuros ni a la materia orgánica. (Tessier *et al.*, 1979): sin embargo, Leonard *et al.* (1982) comprobaron que esta solución a pH 5.0 extraía parte de los óxidos de Mn con bajo grado de cristalinidad.

Es importante bajar el pH en la fracción intercambiable y carbonatos (de pH 7 a 5) y/o incrementar la fuerza iónica, para liberar los metales que permanecen adsorbidos específicamente (Chen *et al.*, 1996). Es en esta fracción cuando se completa la liberación de los metales que se encuentran asociados a sitios de cambio sobre las arcillas y materia orgánica.

2.4. METALES ASOCIADOS A ÓXIDOS DE MANGANESO Y DE HIERRO

En las Tablas V y VI se muestran los reactivos empleados por diversos investigadores para extraer los metales que se encuentran ligados a óxidos de manganeso y de hierro.

Tabla V. Tipos de extractantes empleados en la fracción de óxidos de manganeso

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
1.0 g.	20ml Na ₂ S ₂ O ₄ 0.3 M + Citrato de sodio 0.175 M + Citrato-H 0.025 M	6 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
	NH ₂ OH HCl 0.01M / HNO ₃ 0.01M		(Kerstner y Fortsner, 1986)
0.5 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.01M / HNO ₃ 0.1M	30 min	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.1 M / HNO ₃ 0.01M 20°C	30 min	(Gibson y Farmer, 1986)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.1 M / HNO ₃ 0.01M	2 h	(Keller y Vedy, 1994)
1.0 g.	50 ml NH ₂ OH HCl 0.1 M / HNO ₃ 0.01M		(Gupta y Chen, 1975)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.04M / 25% HOAc pH 2 96°C	6 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979; Hickey y Kittrick, 1984)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.04M / 25% HOAc pH 2 85°C	5 h	(Clevenger, 1990)
1.0 g.	NH ₂ OH HCl 0.1 M / HNO ₃ 0.1N	30 min	(Belzile <i>et al.</i> , 1989)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH HCl 0.1M pH 2	30 min	(Shuman, 1985)
1.0 g.	10ml NH ₂ OH HCl 0.1M pH 3	30 min	(Chao, 1972 en Miller <i>et al.</i> , 1983)
12.0 g.	25ml NH ₂ OH HCl 100 mM pH 2	30 min	(Bell <i>et al.</i> , 1991)
	NH ₂ OH HCl 1M / 25% HOAc		(Saeki y Okazaki, 1993)

En medio ácido el NH₂OH·HCl 0.1M ha sido utilizado para extraer metales asociados a los óxidos de manganeso mediante la reducción de Mn⁴⁺ a Mn²⁺ soluble. Esto es específico para dichos óxidos y tiene poco efecto sobre los óxidos de hierro más difíciles de reducir (Miller *et al.*, 1986); sin embargo, no se liberan todos los óxidos de manganeso presentes en los nódulos. Por otro lado, al aumentar el pH decremanta la eficiencia de la extracción (Keller y Vedy, 1994).

La reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ se utiliza para solubilizar los metales asociados. Algunos investigadores han hecho discriminaciones entre los metales ligados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos; por lo que se ha llegado a emplear hidroxilamina o el oxalato [(NH₄)₂C₂O₄ + H₂C₂O₄, en obscuridad] para extraer los metales de los óxidos de Fe amorfos. Por otra parte, tres reactivos han sido comúnmente utilizados para disolver los óxidos de hierro cristalinos, el ácido cítrico-ditionito de sodio, oxalato con radiación ultravioleta y 1M NH₂OH·HCl en ácido acético al 25% (v/v).

Tabla VI. Tipos de extractantes empleados en la fracción de óxidos de hierro

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
1.0 g.	10ml Citrato- ditionito- bicarbonato 80°C	15 min	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
1.0 g.	8ml Citrato-Na + 2ml ditionito-Na + 100ml H ₂ O destilada		(Gupta y Chen, 1975)
	buffer de oxalato 0.1M pH 3		(Kerstner y Fortsner, 1986)
1.0 g.	50ml (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O 0.2M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.2M pH 3 en obscuridad (amorfos)		(Shuman, 1985)
1.0 g.	50ml (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O 0.2M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.2M + ácido ascórbico 0.1M (cristalinos)	30 min	(Shuman, 1985)
0.5 g.	25ml (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.1M c/radiación uv 85°C (cristalinos)	3 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
0.5 g.	20ml (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175M + H ₂ C ₂ O ₄ 0.1M en obscuridad (amorfos)	4 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
0.5 g.	20ml. NH ₂ OH·HCl + HCl 0.25M (amorfos)	4 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	40ml NH ₂ OH·HCl 0.04M / 25% HOAc 100°C	3 h	(Gupta y Chen, 1975)
1.0 g.	NH ₂ OH·HCl 0.04M / 25% HOAc 96°C	6 h	(Belzile <i>et al.</i> , 1989)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH·HCl 1M / 25% HOAc	4 h	(Keller y Vedy, 1994)
1.0 g.	20ml NH ₂ OH·HCl 1M / 25% HOAc 20°C	4 h	(Gibson y Farmer 1986)
12.0 g.	25ml NH ₂ OH·HCl 100mM / 1M HNO ₃	30 min	(Bell <i>et al.</i> , 1991)

El empleo de clorhidrato de hidroxilamina en medio ácido permite la extracción de los óxidos de Mn y hidróxidos de Fe con bajo grado de cristalinidad, por lo que esta fase es denominada como “fácilmente reducible”; así para la extracción de la fase “moderadamente reducible” correspondiente a los hidróxidos de Fe con un grado de cristalinidad moderado, se ha llegado a emplear ácido oxálico y oxalato de amonio (Förstner *et al.*, 1983; Shuman, 1985).

Se sugiere que el tiempo requerido para la extracción de los metales asociados a la fracción de óxidos de Mn y Fe sea de 6 horas, debido a que por arriba de ese tiempo se puede llegar a extraer metales que se encuentran ligados a la fracción orgánica y residual (Tessier *et al.*, 1979).

El ditionito presenta una serie de problemas relacionados con i) contaminación por Zn y la dificultad para purificar el reactivo y ii) la precipitación de los microelementos como sulfuros, debido a la descomposición del ditionito, y la dificultad en determinar sus concentraciones; asimismo, la cantidad de metales extraídos por este reactivo es menor que los extraídos por $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, debido a que el grado de complejación de los metales con el citrato varía de un metal a otro, además de que causa precipitación de los elementos traza, debido a la formación de sulfuros como resultado de la desprotonación del ditionito (Tessier *et al.*, 1979; Shuman, 1985).

La estandarización de la lámpara ultravioleta en la técnica del oxalato, también presenta problemas. En sí, varios investigadores prefieren utilizar $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ para disolver todos los óxidos de manganeso y Fe presentes en los nódulos ferromangánicos. Tessier *et al.* (1979), reportan que el usar este reactivo en sedimentos disuelve algunos silicatos, no sucediendo así en suelos (Keller y Védy, 1994). Por último, cabe mencionar que los óxidos de Mn son más fácilmente extraíbles que los de hierro.

2.5. METALES LIGADOS A LA FRACCIÓN ORGÁNICA Y SULFUROS

En las Tablas VII – IX se muestran los reactivos empleados por diversos investigadores para extraer los metales que se encuentran ligados a la materia orgánica y sulfuros.

La solubilización se realiza generalmente con reactivos complejantes (pirofosfato y EDTA), que desorben el metal competitivamente o por reactivos oxidantes (H_2O_2 , NaClO) que destruye los sitios de unión en la materia orgánica. En el caso del NaOCl , éste oxida la materia orgánica sin disolver a los óxidos de Mn inorgánicos (Shuman, 1985).

Tabla VII. Tipos de extractantes empleados en la fracción orgánica

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
0.5 g.	20ml $K_3 P_2 O_7$ 0.1M	24 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	15ml $Na_4 P_2 O_7$ 0.1M	16 h	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
1.0 g.	5ml 30% H_2O_2 + 3ml HNO_3 0.02M + H_2O , 85°C	5 h	(Keller y Vedy, 1994)
1.0 g.	5ml 30% H_2O_2 + 3ml HNO_3 0.02M + H_2O_2 pH 2 (2 h) + 3ml H_2O_2 / HNO_3 pH 2 85°C (3 h) + 5ml NH_4OAc 3.2M /20% HNO_3 25°C (30 min)	5.5 h	(Tessier <i>et al.</i> , 1979)
1.0 g.	5ml 30% H_2O_2 + 3ml HNO_3 0.02M 85°C	5 h	(Gibson y Farmer, 1986)

Tabla VIII. Tipos de extractantes empleados en la fracción de sulfuros

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
25.0 g.	13ml. HNO_3 4M 80°C	16 h	(Sposito <i>et al.</i> , 1982)
1.0 g.	HCl 0.1M		(Saeki y Okazaki, 1993)

Tabla IX. Tipos de Extractantes empleados en la fracción orgánica y sulfuros

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencia
1.0 g.	30% H_2O_2 pH 2 / HNO_3 + NH_4OAc 3.2M /20% HNO_3 85°C	5 h	(Belzile y Lecomte, 1989)
	30% H_2O_2 pH 2 / HNO_3 + 1M $NH_4 OAc$ /6% HNO_3		(Kerstner y Forstner, 1986)
1.0 g.	7ml 30% H_2O_2 pH 2 + 25ml NH_4OAc 1M / HNO_3 (6%) 85°C		(Gupta y Chen, 1975; Saeki y Okazaki, 1993)
1.0 g.	7ml 30% H_2O_2 / 25ml HNO_3 0.01M 85°C		(Gupta y Chen, 1975)

El pirofosfato ha sido utilizado preferentemente sobre el EDTA, debido a que extrae más eficientemente los metales de la materia coloidal; sin embargo, solubiliza parcialmente a los óxidos de manganeso, óxidos de Fe y ataca las redes de los silicatos (Miller *et al.*, 1986); sin extraer los metales ligados a la materia orgánica no humificada.

El hipoclorito de sodio en medio ácido no presenta los problemas del pirofosfato, aunque es menos selectivo y eficiente.

El peróxido de hidrógeno es muy utilizado por varios investigadores, a pesar de que disuelve los óxidos de manganeso y no todas las formas de materia orgánica (las formas más estables), además de que puede llegar a atacar a los silicatos (Shuman, 1985). De acuerdo a Jackson (1958) en Keller y Védy (1994), la materia orgánica no oxidada está compuesta por parafinas, materia orgánica residual y no humificada. El peróxido de hidrógeno parece ser un reactivo eficiente si se utiliza después de la extracción de la fracción de óxidos de manganeso (Keller y Védy, 1994). De manera general, el peróxido de hidrógeno se emplea con HNO_3 para oxidar la materia orgánica y destruir por lo tanto la capacidad del suelo para complejar iones metálicos, adicionando al final del proceso de oxidación NH_4OAc para evitar la adsorción del metal liberado a otros compuestos oxidados presentes en la matriz del residuo del suelo o sedimento. Con estos reactivos se extraen los metales asociados a sulfuros secundarios.

Otros reactivos utilizados son el ácido nítrico concentrado o combinado con ácido clorhídrico o perclórico; sin embargo, éstos carecen de especificidad y pueden afectar parcialmente o atacar a las láminas de Si (Tessier *et al.*, 1979).

Por lo tanto, se recomienda utilizar hipoclorito o bien solubilizar primero a los óxidos de Mn; o mejor aún, emplear pirofosfato.

2.6. METALES EN LA FRACCIÓN RESIDUAL

En la Tabla X se muestran los reactivos empleados por diversos investigadores para extraer los metales que se encuentran ligados a la fracción residual.

La extracción de los metales ligados a la fracción residual involucra fusión alcalina o disolución con mezclas de ácido fluorhídrico y algunas otras con ácidos fuertes (nítrico o perclórico). Para asegurar una descomposición completa, se debe de utilizar un exceso de sales con el objeto de causar inestabilidad y mayor sensibilidad en el espectrofotómetro de absorción atómica (Tessier *et al.*, 1979).

Tabla X. Tipos de extractantes empleados en la fracción residual

Muestra	Reactivo	Tiempo	Referencias
1.0 g.	HF-HClO ₄ 5:1		(Tessier <i>et al.</i> , 1979; Saeki y Okazaki, 1993)
	Agua regia		(Bell <i>et al.</i> , 1991)
0.5 g.	1ml Agua regia + 10ml HF 110°C	2 h	(Miller <i>et al.</i> , 1986)
1.0 g.	12ml HNO ₃ + 8ml HF + 6ml HClO ₄		(Gupta y Chen, 1975)
1.0 g.	15ml HNO ₃ conc. casi a ebullición	45 min	(Clevenger, 1990)
	HNO ₃ conc. caliente		(Kerstner y Forstner, 1986)
1.0 g.	10ml HNO ₃ conc.	16 h	(Miller <i>et al.</i> , 1983)
	HNO ₃ 4M 80°C		(Sims y Kline, 1982)
1.0 g.	3ml 65% HNO ₃ + 2ml HCl (30%) 95°C	1 h	(Keller y Vedy 1994)

Para esta fracción se llega a utilizar una digestión con HNO₃ (65%); pero, solamente del 60 al 80% de los metales son disueltos. El agua regia disuelve todos los metales en la fracción residual, excepto los silicatos, el porcentaje extraído varía entre un 60% y 100% dependiendo del metal. De manera general, los reactivos utilizados han sido: agua regia, HF y HClO₄ (Keller y Vedy, 1994).

La extracción de metales en la fracción residual corresponde a aquellos que se encuentran en las fases minerales menos alterables, como son silicatos, restos de materia orgánica, óxidos y sulfuros, que por su alto grado de cristalinidad y estabilidad no se han solubilizado en las extracciones anteriores.

La gran variedad de reactivos usados en los esquemas de extracción secuencial que se indican en la literatura demuestran la dificultad en seleccionar el mejor método para el estudio de los metales en las diferentes fracciones del suelo. Los reactivos se eligen de acuerdo a su selectividad hacia cierto componente; pero también pueden ser considerados como reactivos que incrementan el rendimiento respecto al pH (Keller y Vedy, 1994).

Se ha reportado que la fracción intercambiable en sedimentos contribuye de un 0% a 20% del contenido total de los metales; por ejemplo, se reporta un 2%-19% de

cobre intercambiable y 0%-2% de zinc en sedimentos de ríos contaminados de Alemania; asimismo se ha reportado un 2% del contenido de Cu y Zn, 4% de Cd, 7% de Co y 8% de Ni y Pb totales en la fracción intercambiable de sedimentos de ríos no contaminados (Predrag y Petar, 1994).

Gupta y Chen (1975), clasifican a los metales como residuales (litogénicos) y no residuales (los que se encuentran ligados a la fracción hidrosoluble, intercambiable, carbonatos, óxidos de Mn -fase fácilmente reducible-, óxidos de Fe -moderadamente reducible- y a la materia orgánica y sulfuros). Así mismo, clasifican a los metales no residuales en tres grupos:

- a) Fracción biogénica. Son los metales traza asociados a sulfuros y material orgánico (extraída con peróxidos de hidrógeno)
- b) Fracción hidrogénica nodular. Son aquellos que están presentes en los nódulos (fases fácil y moderadamente reducibles).
- c) Fracción hidrogénica no nodular. Son los iones metálicos que se encuentran de manera soluble o bien en los sitios de intercambio, juntos con los que se encuentran asociados a carbonatos y a algunos óxidos amorfos (extraída con agua, sales de amonio y ácido acético).

2.7. SORCIÓN DE METALES PESADOS

2.7.1 Series de selectividad

Las series de selectividad para la mayoría de los suelos es cuestionable, debido a los diferentes tipos y cantidades de arcillas, óxidos y materia orgánica encontrada en los suelos (Davis y Leckie, 1978; Elliott *et al.*, 1986). Cada constituyente del suelo tiene sus propias características de sorción de metales, resultando en secuencias de adsorción diferentes, como se muestra en las Tablas XI y XII .

Tabla XI. Porcentaje de metales pesados presentes en diferentes fracciones de suelo

Fracción	Metal (%)	Extractante
Carbonatos	49% Cd, 32% Ni, 61% Pb	0.1 M EDTA
Sulfuros	35% Cu	1.0 M HNO ₃
Fracción intercambiable	< 1% Cu, Pb y Zn; 18% Cd	1.0 M KNO ₃
Fracción orgánica	50% Zn	0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇
Fracción intercambiable y adsorbida	< 17% Cu, Pb y Zn 22% Ni	0.5 M KF

(Lake *et al.*, 1984).**Tabla XII.** Serie de afinidad de metales pesados para los componentes del suelo.

Material	Afinidad relativa	Referencia
Oxidos de Al (amorfo)	Cu > Pb > Zn > Cd	Kinniburg <i>et al.</i> (1976)
Goethita	Cu > Pb > Zn > Cd	Forbes <i>et al.</i> (1974)
Oxidos de Fe (Amorfo)	Pb > Cu > Zn > Cd	Kinniburg <i>et al.</i> (1976)
Oxidos de Mn	Cu > Zn	Murray (1975)
Acidos fúlvicos (pH 5.0)	Cu > Pb > Zn	Schnitzer and Skinner (1967); Schnitzer (1969)
Acidos húmicos (pH 4-7)	Zn > Cu > Pb	Verloo y Cottenie (1972)
Acidos húmicos (pH 4-6)	Cu > Pb >> Cd > Zn	Stevenson (1977)

(Elliott *et al.*, 1986).

2.7.2. Propiedades y procesos de retención y liberación de metales

Las propiedades de los suelos que afectan las reacciones y el transporte de los metales son:

- Área superficial
- Temperatura
- pH
- Estado redox
- Porcentaje de materia orgánica
- Densidad aparente
- Distribución del tamaño de partículas
- Tipo y cantidad de arcillas
- Forma de los metales
- Composición de la solución del suelo
- Capacidad de Intercambio Iónico
- Tipo y cantidad de óxidos metálicos

(Amacher *et al.*, 1986).

De manera general, los procesos de retención y liberación de metales en suelos incluyen las reacciones de precipitación/disolución, intercambio iónico y adsorción/desorción (Amacher *et al.*, 1986).

Precipitación/disolución: involucra la fase sólida discreta o fases sólidas adsorbidas a los componentes de la superficie del suelo.

Reacción de intercambio iónico: Involucra el intercambio entre especies iónicas de la solución del suelo y las atrapadas en los sitios de las cargas permanentes.

Adsorción/desorción: Involucra a todos los tipos de especies (iónica y molecular) y generalmente a los sitios de carga dependiente del pH. Los componentes que dependen del pH son los hidróxidos metálicos de Fe, Al y Mn; las superficies de las arcillas y la materia orgánica. Cabe mencionar que no existe una clara distinción entre los tres tipos de reacciones (Amacher *et al.*, 1986).

La secuencia aluvial, la complejidad de la formación geológica de las diferentes capas, la permeabilidad, etc. que actúan como un filtro natural, juegan también un papel importante en la acumulación de metales pesados, ya sea por adsorción, intercambio de iones, coprecipitación, etc., especialmente en casos de gran contaminación, cosa que frecuentemente ocurre en las áreas industriales. Los cambios en el pH, potencial redox y fuerza iónica que permiten los procesos de desorción y disolución en los sedimentos, pueden también causar la removilización de los metales pesados acumulados y causar un deterioro severo en la calidad del agua. Así, la depositación de metales pesados en el sistema sedimento, está fuertemente controlada por estos procesos (Predrag y Petar, 1994).

El papel de los ligandos complejantes y el pH como factores que afectan la adsorción de metales en la interfase sedimento/agua, es determinado mediante modelos experimentales (Davis y Leckie, 1978). Así, se ha visto que los suelos ácidos presentan altas concentraciones de Mn en la fracción intercambiable y óxidos de Fe.

En algunos casos la adsorción de metales aumenta por la presencia de ligandos adsorbidos en la superficie. Otros ligandos no adsorben complejos en solución y compiten con la superficie de los óxidos por la coordinación de iones metálicos (Davis y Leckie, 1978).

Con sedimentos naturales, la adsorción ocurre en regiones de pH más bajas que las propuestas por los modelos de adsorbentes inorgánicos. Los ácidos húmicos pueden ligar iones con valores de pH tan bajos como 1.4, lo que sugiere que los ácidos húmicos de los sedimentos u otras partículas orgánicas pueden ser responsables de la disminución de la concentración de metales solubles (Rendell y Batley, 1980).

2.7.3. Principales patrones de reacción para la remoción de metales del agua y su eventual depositación en sedimentos

La manera principal en que los metales son transportados es por asociación con partículas suspendidas en el agua de los estuarios. La asociación metal traza-partícula incluye: adsorción de iones metálicos por óxidos en sitios de intercambio de arcillas; ligados a compuestos orgánicos (coloides orgánicos, partículas cubiertas por materia orgánica); o adsorción por los complejos ligando-metal. Es importante mencionar que cantidades significantes de ligandos complejantes naturales y sintéticos están presentes en los cuerpos acuáticos (Davis y Leckie, 1978).

En medio ácido el $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.1M ha sido utilizado para extraer metales asociados a los óxidos de manganeso mediante la reducción de Mn^{4+} a Mn^{2+} soluble. Esto es específico para dichos óxidos y tiene poco efecto sobre los óxidos de hierro más difíciles de reducir (Miller *et al.*, 1986); sin embargo, no se liberan todos los óxidos de manganeso presentes en los nódulos. Por otro lado, al aumentar el pH decrementa la eficiencia de la extracción (Keller y Védý, 1994).

La forma en la cual los metales entran a la fase de sedimentos es importante, ya que determina la tasa y extensión en la cual la redistribución ocurre dentro de los sedimentos y afecta tóxicamente al depositarse en los alimentos de los animales cuando está en la superficie de los sedimentos. Además, los compuestos orgánicos reducen la toxicidad del Cu para las algas unicelulares de los cuerpos de agua (Davis y Leckie, 1978).

La adsorción de metales disminuye por la competencia entre el ligando y los óxidos debido a la complejación de los iones metálicos, tal es el caso del Pb y Cu. Así, la adsorción de los metales disminuye fuertemente por la presencia de concentraciones apropiadas de ligandos complejantes en el sistema. Los ligandos complejantes y el pH controlan las propiedades de adsorción de los óxidos. Para varios ligandos el efecto no puede ser explicado por una simple competencia entre la complejación con el ligando en solución y la adsorción en la superficie de los óxidos (Davis y Leckie, 1978).

Adsorción de iones metálicos

La adsorción de iones metálicos en las diversas superficies de los óxidos incrementa abruptamente en el rango de pH donde los productos de la hidrólisis son una fracción significativa del metal disuelto. En el caso de algunos metales, como el Cu (II) también influye la fuerza iónica, la superficie de área presente en suspensión y la concentración total del metal. Si la adsorción de un metal ocurre en un rango de pH más alto que de otro, entonces se dice que el primero tiene una baja estabilidad de enlace con los electrones de oxígeno donados (Davis y Leckie, 1978).

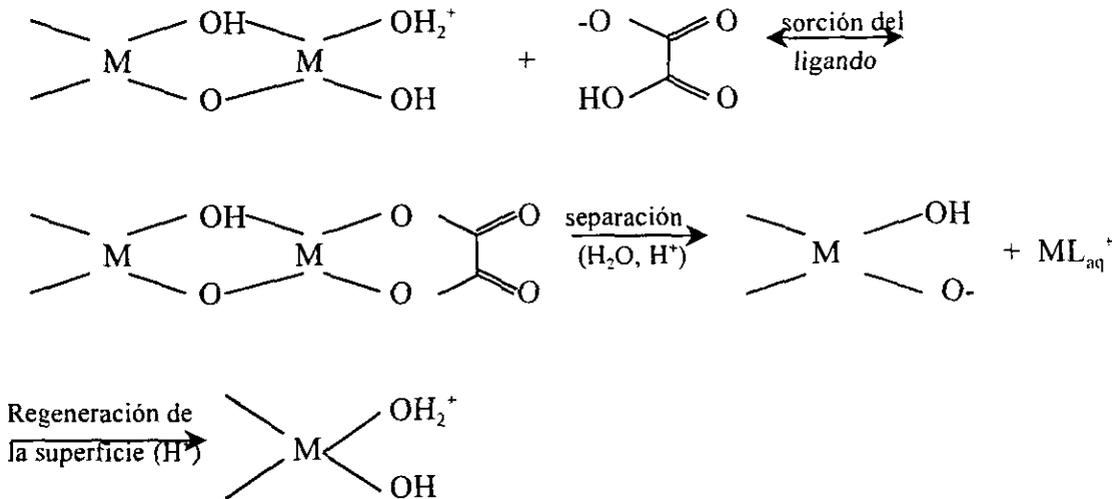
Adsorción con ligandos complejantes inorgánicos y orgánicos

Cuando los metales y ligandos son capaces de establecer enlaces de coordinación se forman complejos, por lo que la adsorción de los iones metálicos en otras superficies disminuye; este efecto se presenta con el ácido protocatecuico de los ácidos fúlvico, así como con el ácido picolínico y ácido salicílico, entre otros (Davis y Leckie, 1978).

La adsorción del metal traza es significativa cuando el ligando es adsorbido por un grupo funcional fuertemente complejante fuera de la solución; por ejemplo, el tiosulfato, ácido glutámico, 2,3- PDCA etilendiamina; de tal manera, que el complejo ligando-metal puede adsorber o alternativamente los metales traza pueden ser complejados por ligandos adsorbidos (Davis y Leckie, 1978).

Los grupos funcionales de los ligandos adsorbidos pueden servir como “nuevos sitios de adsorción” para los metales y este nuevo sitio puede ser más reactivo que un sitio que se presente aislado de la superficie de los óxidos.

De manera general, la representación esquemática del proceso que llevan a cabo los óxidos minerales en disolución en la promoción del ligando es:



El proceso anterior se da en tres etapas:

- La sorción del ligando y formación de un complejo de superficie
- Separación del núcleo metálico complejado con el ligando (L) de la superficie
- Regeneración de la superficie

(Allen *et al.*, 1995).

Los cloruros son ligandos complejantes no adsorbidos, por lo que la adsorción de metales traza disminuye. Si consideramos la superficie de los óxidos como ligandos para unir metales, entonces los iones Cl^- compiten con la superficie por la coordinación del ion metálico. La magnitud de este efecto depende de la intensidad relativa de la unión metal-ligando y metal-superficie, así como de la concentración del ligando (Davis y Leckie, 1978).

Los grupos funcionales de las sustancias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas), tales como COO^- , OH^- , $\text{C}=\text{C}$, COOH , SH , tienen gran afinidad para interactuar con iones metálicos; dicha interacción está dada por procesos de intercambio iónico, sorción en la superficie, quelatación, coagulación y peptización. De igual manera la adsorción por coprecipitación de metales (principalmente Cd, Cu, Ni y quizá Pb) por los óxidos de Mn es favorecida en presencia de las sustancias húmicas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El comportamiento de los iones metálicos es diferente según sea la presencia de ligandos orgánicos o inorgánicos; así por ejemplo, la solubilidad de los ácidos húmicos complejados con Fe, Cu, Ni, Cd, Cu y Mn es diferente a que si éstos se ligaran por enlaces de coordinación a compuestos inorgánicos. Por otro lado dentro de las mismas sustancias húmicas se presentan diferencias en la capacidad para formar complejos con metales, la cual está en función de las constantes de estabilidad; así por ejemplo, los complejos de ácido fúlvico-metal con constantes de estabilidad más bajas son más fácilmente solubles y por lo tanto más disponibles para las raíces de las plantas'. La estabilidad de los complejos metálicos con ácidos húmicos y fúlvicos está en función del pH; de tal manera que aumenta en proporción al pH de 3 a 7; por ejemplo, con ácidos húmicos el porcentaje de sorción de Cu y Pb a diferente pH es:

Cu a pH 2.4, 12%; a pH 3.7, 59% y a pH 5.8, 97%
Pb: a pH 2.4, 19%; a pH 3.7, 80% y a pH 5.8, 96%

De igual manera el pH tiene un efecto significativo en la sorción de los metales ya sea hacia ácidos húmicos o fúlvicos; por ejemplo, a pH 4-5 el Cu se fija principalmente a ácidos húmicos; mientras que a pH 6-7 a ácidos fúlvicos. De manera general, el Cu, Zn, Pb y Mn forman complejos más rápidamente con ácidos húmicos que con fúlvicos.

En la tabla XIII se muestran los valores de la constante de estabilidad de los ácidos húmicos y fúlvicos con diversos iones metálicos a diferente pH:

Tabla XIII. Constantes de estabilidad expresadas como log K de complejos húmicos y fúlvicos

Cación	pH 3				pH 3.5	pH 5						pH 7
	AF			AH	AF	AF			AH		AH	
	(a)	CV	IE	(d)	(b)	(a)	CV	IE	(b)	(c)	(d)	(d)
Cu ²⁺	3.3	3.3	3.3	6.8	5.8	4.0	4.0	4.0	8.7	8.7	12.6	12.3
Ni ²⁺	3.2	3.1	3.2	5.4	3.5	4.2	4.2	4.2	4.1	-	7.6	9.6
Co ³⁺	2.8	2.9	2.8	-	2.2	4.1	4.2	4.1	3.7	-	-	-
Pb ²⁺	2.7	2.6	2.7	-	3.1	4.0	4.1	4.0	6.2	8.3	-	-
Zn ²⁺	2.3	2.4	2.2	5.1	1.7	3.6	3.7	3.6	2.3	-	7.2	10.3
Mn ²⁺	2.1	2.1	2.2	0.0	1.5	3.7	3.7	3.7	3.8	-	0	5.6
Cd ²⁺	-			5.3	-	-	-		-	6.3	5.5	8.9
Fe ²⁺	-			5.4	5.1	-	-	-	5.8	-	6.4	4.8
Fe ³⁺	6.1	6.1		11.4	-	-	-		-	-	8.5	6.6
	*	*										

*Determinado a pH 1.7 CV= método de variación continua (Schnitzer y Khan, 1989)

IE= método de equilibrio de intercambio iónico (Schnitzer y Khan, 1989)

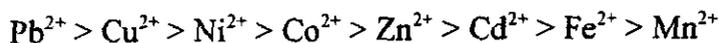
(a) Schnitzer y Khan (1978); (b) Norvell (1972); (c) Takamatzu y Yoshida (1978); (d) Kitagishi y Yamane (1981) en Kabata-Pendias y Pendias (1992)

De igual manera se comenta que los complejos de ácidos húmicos con Mn²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺ son parcialmente solubles, mientras que los de Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ y Cr³⁺ son insolubles por lo que hay alta retención de éstos por los ácidos húmicos. Referente a los ácidos fúlvicos, los complejos más estables son los formados con el Fe²⁺ y Al²⁺ (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Por otro lado Schnitzer y Khan (1989), indican que los ácidos húmicos y fúlvicos tienen más afinidad por el Cu y Pb que por el Fe y Mn.

Schnitzer y Khan (1989), reportan que el orden de las constantes de estabilidad de complejos metal-orgánico es:



Este orden difiere con la serie de Irving-Williams (1948) reportado por los mismos autores:

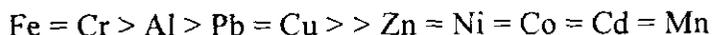


Esta diferencia en el orden de estabilidad de los complejos está en función del pH. Debido al gran número de variables involucradas en el sistema, es mejor dar dicha secuencia de estabilidad en función de las constantes de equilibrio, por lo que a

continuación se presenta el orden de afinidad para la sorción de metales a ácidos húmicos a pH 3.7:



Mientras que el orden de afinidad de iones metálicos (M) para formar compuestos insolubles en agua con ácidos fúlvicos (AF) es:

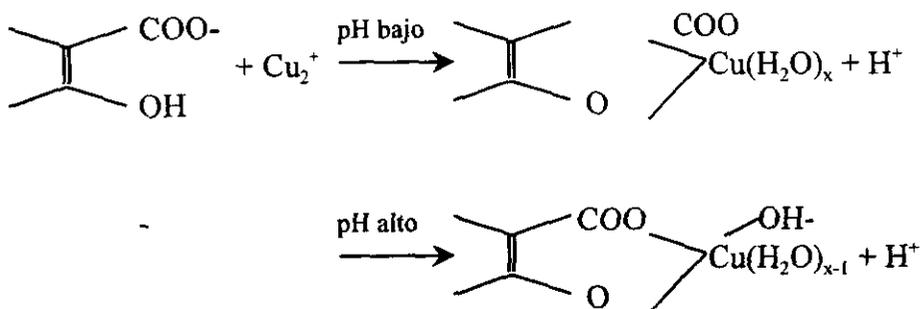


El orden de estabilidad a pH 3.0 con los ácidos fúlvicos (AF) es:



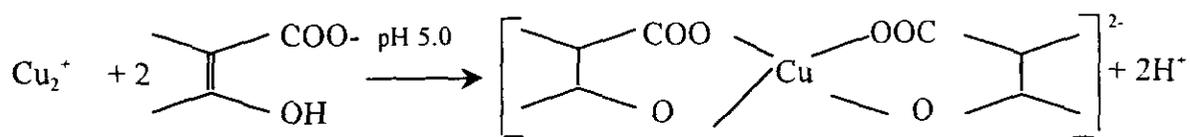
A pH 5.0 la constante de estabilidad del Ni-AF y Co-AF es un poco mayor que la de Cu-AF; asimismo, la solubilidad de los complejos ácido fúlvico-metal, está controlada por la relación AF/M; así si la relación es menor a 2, entonces la formación de complejos insolubles en agua se ve favorecida (Schnitzer y Khan, 1989). A continuación se representa la reacción del Cu con ácidos húmicos y fúlvicos para ejemplificar el proceso de sorción de los metales a dichos ácidos:

Ácidos húmicos:



A pH bajo un protón es desplazado del grupo OH ácido del ácido húmico; mientras que a pH alto los protones se disocian de las moléculas de agua uniéndose covalentemente al Cu_2^+ formándose un hidrox-complejo.

Ácidos fúlvicos:



(Schnitzer y Khan, 1989).

3. OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la compartimentalización de Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe, Pb y Zn en sedimentos superficiales y suelos de la Cuenca Alta y Media del río Lerma, para evaluar el riesgo de contaminación en el sistema.

Objetivos específicos

Determinar la concentración de Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe, Pb y Zn en seis diferentes fracciones de sedimentos superficiales de la Cuenca Alta y Media del río Lerma; para evaluar el grado de movilidad de dichos elementos en el sistema.

Conocer la disponibilidad de Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Cr, Fe, Pb y Zn en suelos irrigados con el agua del río Lerma de la Cuenca Alta mediante fraccionamiento químico.

Conocer la dependencia de los metales pesados con algunos parámetros físicos y químicos de los suelos para entender la movilidad potencial de dichos elementos.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. ZONA DE ESTUDIO

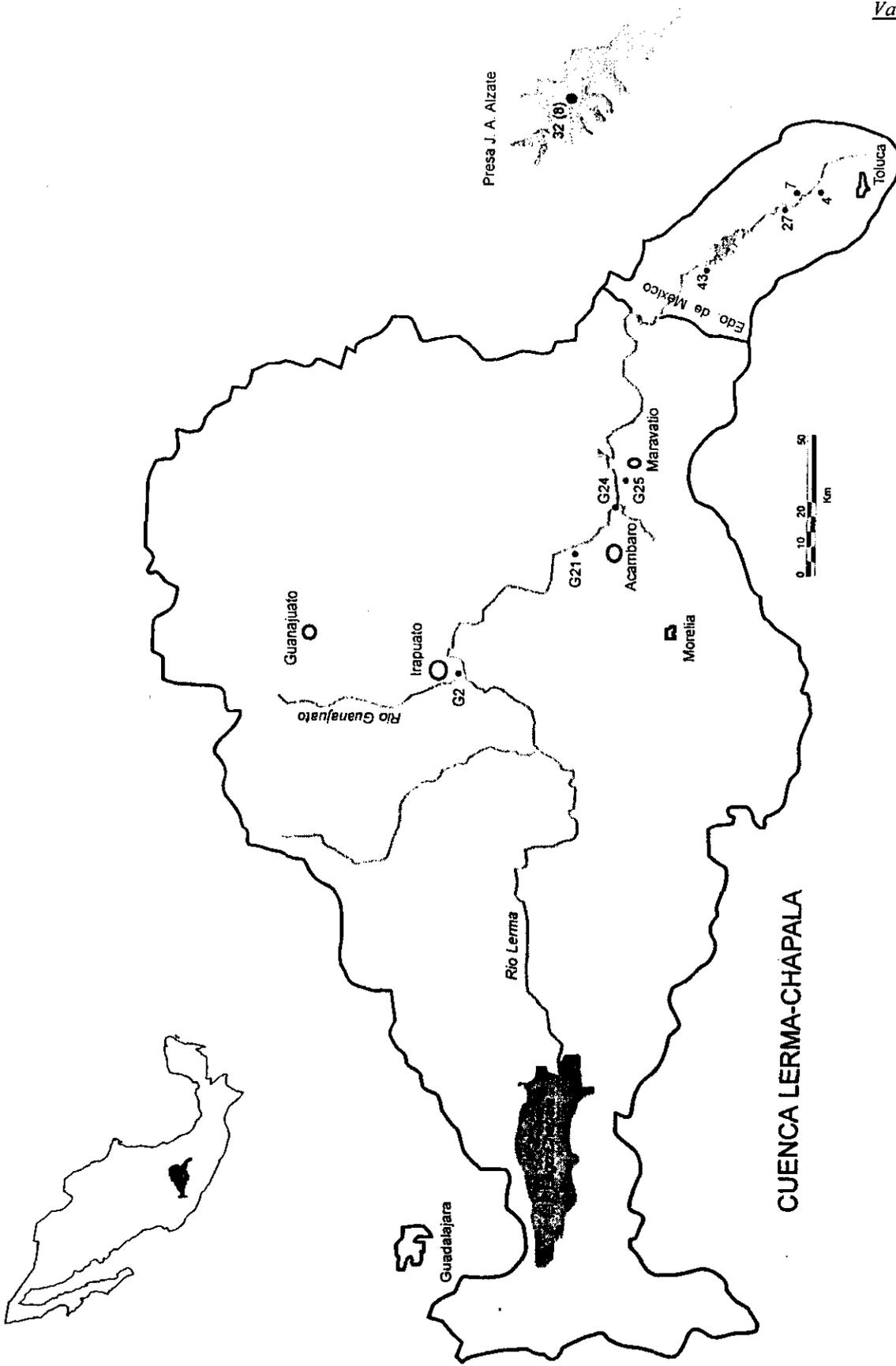
La zona de estudio para los sedimentos superficiales se localizó en la Cuenca Altadel Río Lerma, abarcando el tramo comprendido entre la Cd. de Toluca y el límite del Estado de México con dirección a Querétaro; así como en la Cuenca Media, en la zona comprendida entre Maravatio e Irapuato, tomando como límite en este último punto la intersección del río Guanajuato con el río Lerma (Mapa 1).

Para el caso de los suelos, la zona de estudio se presentó en la Cuenca Alta, siguiendo la trayectoria del río Lerma a partir de su salida de la Presa José Antonio Alzate hasta el Municipio de Temascalcingo, Estado de México (Mapa 2).

4.2. MUESTREO

Sedimentos

Se realizó un análisis del sistema hidrológico del área de la Cuenca Alta del Río Lerma basándose en las cartas topográficas 1:50,000 (INEGI, 1979), con el objeto de localizar los afluentes naturales y los canales hechos por el hombre. Se tomaron muestras de sedimentos superficiales en canales que llevan aguas municipales e industriales (dos y una, respectivamente), colectadas en las intersecciones de éstos y el río, para así determinar si dichos canales son una fuente de entrada de metales pesados hacia el río, estas muestras son identificadas con los números 7, 27 y 4, respectivamente. Además, se tomó una muestra de sedimento del río Lerma (muestra 43) y una en la presa J. A. Alzate (muestra P), colectando para esta última, los sedimentos a dos profundidades: 0-5 y 5-10 cm durante el período de estiaje (Noviembre-Mayo de 1996). Véase Mapa 1.



Mapa 1. Puntos de muestreo de sedimentos de la Cuenca Alta y Media del Río Lerma

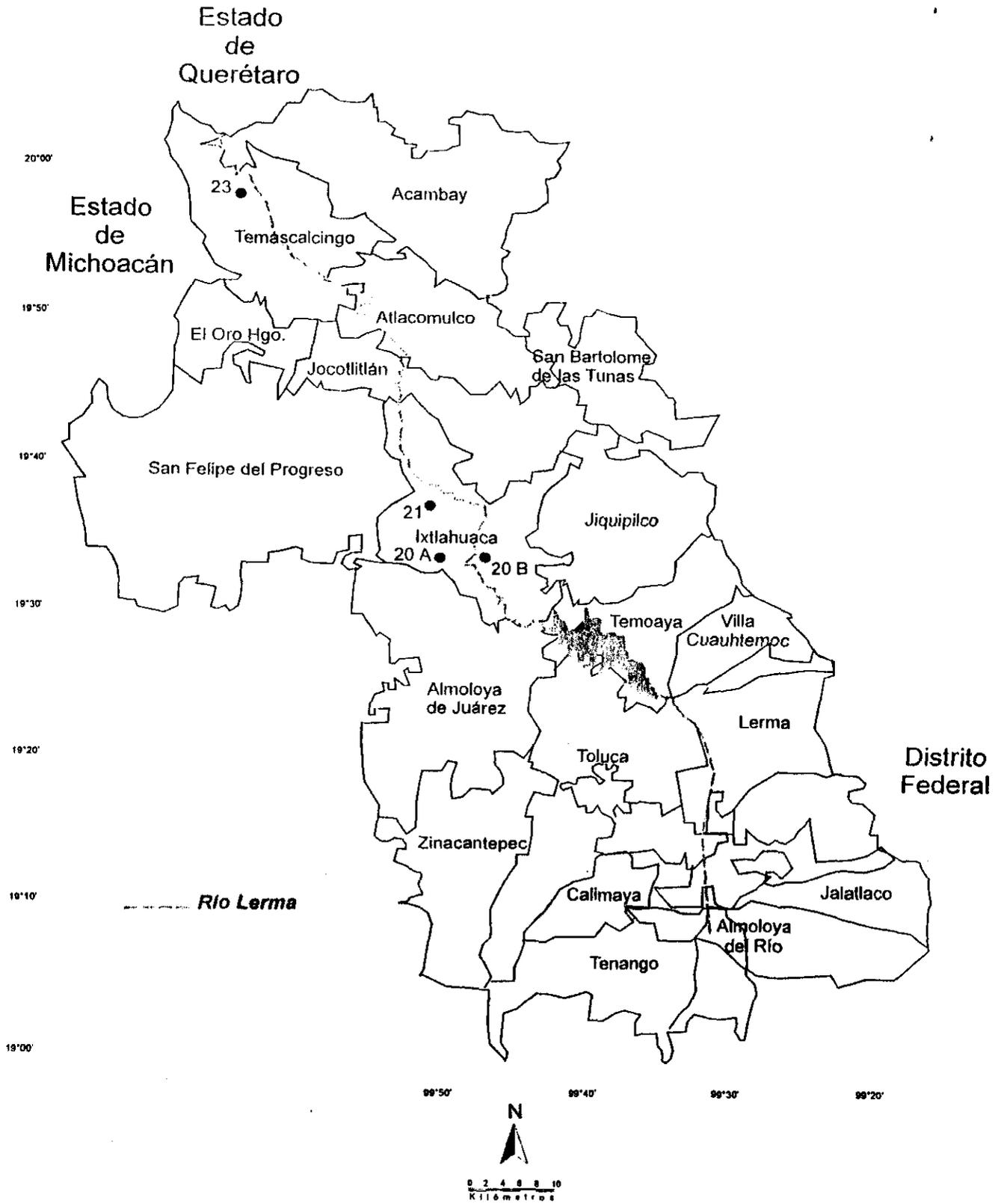
Para el caso de la Cuenca Media del Río Lerma, se siguió el mismo método para la elección de los sitios y la colecta de las muestras de sedimentos, de tal manera que se tomó una muestra en los siguientes lugares: i) desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma (muestra G(2) 0-12), ii) canal en Inchamácuaro, Mich. (muestra G 21); iii) canal en Tziritzécuaro, Mich. (muestra G 25) y, iv) río Tarandacuau, Mich. (muestra G 24). Véase Mapa 1.

Suelos

Se llevó a cabo un análisis de la geología y suelos de la Cuenca Alta del Río Lerma basándose en las cartas topográficas 1:50,000 (INEGI, 1979), con el objeto de localizar las zonas homogéneas que fueran irrigadas con aguas del río Lerma (Agronomy N°9, 1986; Hodgson, 1987; Webster y Oliver, 1991). Se tomaron cuatro muestras de suelo en los primeros 30 cm. de la capa arable, tres en el municipio de Ixtlahuaca (muestras 20 A, 20 B, 21) y una en el municipio de Temascalcingo (23), cuya clasificación, según la FAO (1990), corresponde a Planosol y Vertisol, respectivamente. Véase Mapa 2.

4.3. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Las muestras de suelos y sedimentos fueron secadas a temperatura ambiente (22-25°C), cuarteadas, molidas en mortero de ágata y tamizadas a 2 mm para la extracción secuencial y análisis de rutina, y a 0.149 mm para las digestiones ácidas. Todas las pruebas se realizaron a peso constante. Se determinó pH en agua en una relación sedimento/solución 1:2.5 (McLean, 1982), porcentaje de materia orgánica por el método de Walkley y Black modificado (1947), textura por el método de Bouyoucos (1963) y C.I.C. por el método de acetato de amonio para suelos ácidos (Jackson, 1982) y con la técnica de Bowen *et al.* (1952) para pH básico (Richards, 1982). La determinación de Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn totales se hizo mediante una digestión con HNO₃/HCl 4:1. Las determinaciones tanto para metales totales como para el



Mapa 2. Puntos de muestreo de suelos de la Cuenca Alta del Río Lerma

fraccionamiento químico se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica Perkin Elmer 3100.

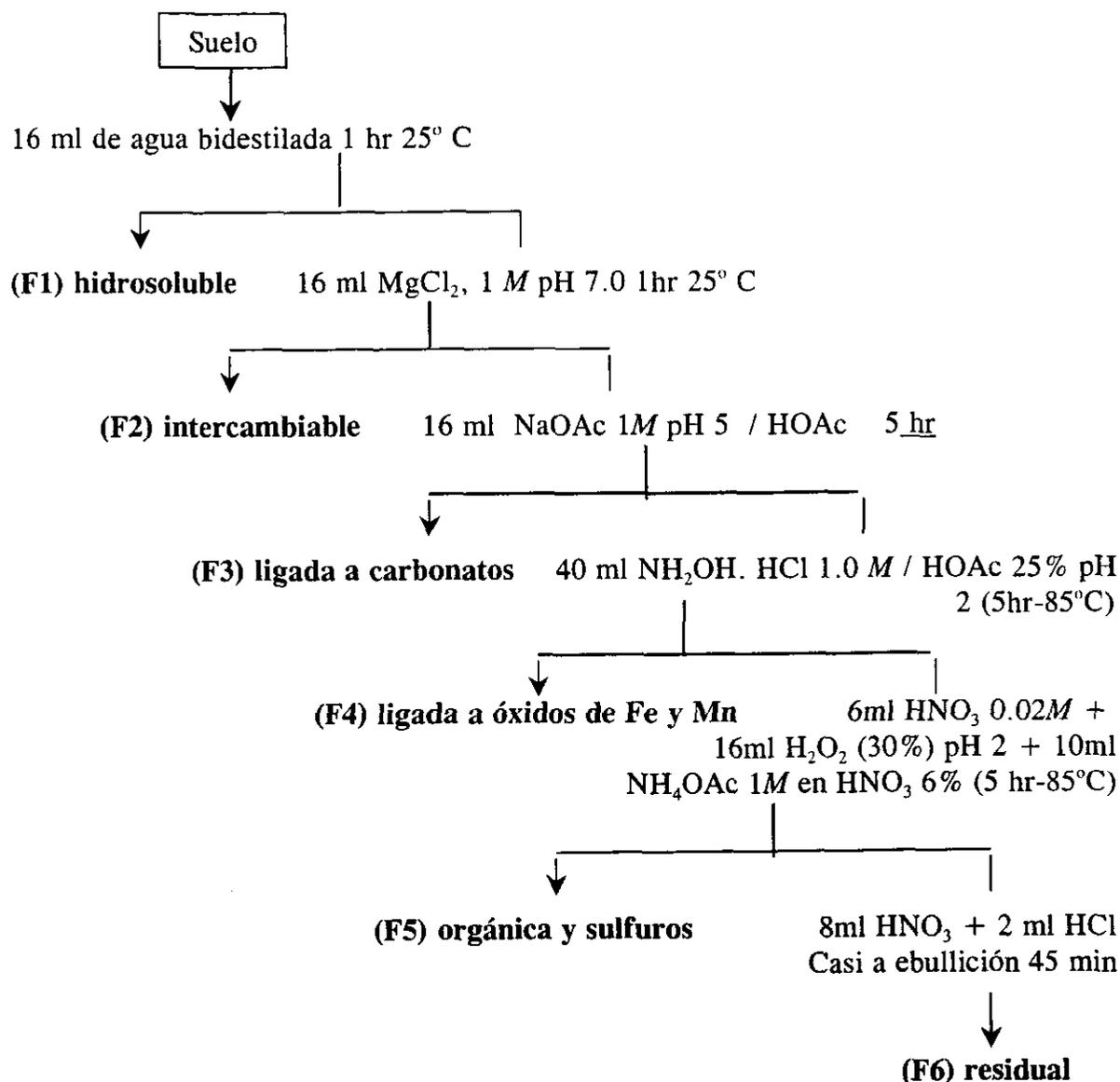
4.3.1. Extracción secuencial

Se pesaron 2 g de suelo o sedimento tamizado; se colocaron en tubos de polipropileno de base cónica. En cada etapa las muestras se agitaron a 150 rpm. Cada extracción se centrifugó a 3500 rpm durante 30 minutos extrayendo posteriormente el sobrenadante con pipeta para evitar la pérdida de material. Los extractantes utilizados para cada etapa se indican posteriormente en diagrama.

4.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se llevó a cabo un análisis estadístico de los datos utilizando correlaciones simples, múltiples, correlación canónica y análisis de componentes principales.

Diagrama sobre la técnica de extracción secuencial



La técnica propuesta anteriormente se basó en la revisión de los trabajos citados anteriormente en el Capítulo 2, basándose en el esquema de Tessier *et al.* (1979).

5. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y CONCENTRACIÓN TOTAL DE METALES PESADOS

5.1. SEDIMENTOS DE CANALES Y DE LA PRESA J. A. ALZATE DE LA CUENCA ALTA DEL RIO LERMA

5.1.1. Características físicas y químicas

Al analizar la Tabla 1 se observa que, la muestra 7 presenta un pH extremadamente ácido por lo que las condiciones son muy desfavorables en cuanto a la liberación de los metales pesados debido a la carga positiva neta de los sitios de cambio; así como por la toxicidad por aluminio, donde es de esperarse que al tener un $\text{pH} < 4.7$ el aluminio se encuentre en forma iónica (Al^{3+}) (Bohn, 1993); en cuanto a los sedimentos de la presa (P(0-5 cm) y P(5-10cm)) estos son considerados como medianamente ácidos; en el caso de la muestra tomada sobre el río Lerma (43) se considera ligeramente ácida, dada las condiciones de pH se presenta una máxima disponibilidad de nutrimentos en los sitios anteriores. Por último, el sedimento del canal industrial (4) se considera como neutro y una canal municipal (27) como medianamente básico.

La concentración de materia orgánica en las muestras estudiadas es muy elevada , de tal manera que todas las muestras, a excepción de la 27, se consideran como extremadamente ricas; mientras que la 27 (canal municipal) como moderadamente rica. Se comprobó que en la profundidad de 5-10 cm del sedimento de la presa Alzate, el porcentaje de materia orgánica es menor que en la capa superficial, debido a la depositación continua de material residual transportado por el río en esta última; sin embargo, aún se clasifica como medianamente rica en su contenido de materia orgánica. La capacidad de intercambio catiónico en los sedimentos fue media, presentándose en un rango de 31.00 a 18.00 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, siendo las más bajas para las muestras 27 (canal municipal) y P (5-10 cm) (presa Alzate). Por otro lado, todas las muestras mostraron presencia de carbonatos.

Con lo que respecta a la textura, la mayor parte de las muestras presentan una granulometría franca, aunque en los sedimentos de la presa a una profundidad de 5-10 cm

resultó ser arcillosa.

Tabla 1. Valores de pH, materia orgánica, granulometría y capacidad de intercambio catiónico en sedimentos de la Cuenca Alta del río Lerma.

	43	4	7	27	P (0-5)	P (5-10)
	río Lerma	c. industrial	c. municipal	c. municipal	presa	presa
pH	6.38	6.62	4.02	7.45	5.88	5.59
M. O. (%)	4.92	16.21	10.69	3.79	4.83	2.43
Arena (%)	71.2	75.4	73.0	70.8	28.8	24.8
Limo (%)	16.4	21.6	0.2	18.0	48.0	30.0
Arcilla(%)	12.4	3.0	26.8	11.2	23.2	45.2
Textura	F-Ar	Ar-F	F-a-Ar	F-Ar	F	a
C.I.C (cmol/kg)	30.00	25.50	31.00	18.50	25.00	18.00
Carbonatos	+	+	+	+	++	+

a= arcilloso, F= franco, Ar= arenoso

M.O. = materia orgánica

5.1.2 Metales pesados totales

Manganeso

Todas las rocas de la corteza terrestre presentan Mn cuyas concentraciones son mucho más altas que la de otros micronutrientes, a excepción del Fe. Los altos contenidos de este elemento se presentan en rocas ígneas básicas como es el caso del basalto y gabro, debido a que el Mn se encuentra substituyendo al Fe^{2+} en las capas octaédricas de la estructura de los minerales ferromagnesianos. El contenido en rocas ígneas ácidas (granito, riolita) y metamórficas, varía de 200-1000 mg/kg. En rocas sedimentarias tipo caliza la concentración varía de 400-600 mg/kg, mientras que en areniscas de 20-500 mg/kg. Así, el principal origen de Mn en los suelos proviene del material parental (Alloway, 1990).

El Mn se puede presentar en todas los estados de oxidación, desde Mn(II) a Mn(VII), de los cuales el (II), (III) y (IV) se presentan en los minerales en combinación con el oxígeno, carbonato y silicio (Alloway, 1990). Este elemento es uno de los más importantes en la actividad industrial en que vivimos, siendo utilizado en grandes cantidades en la elaboración de acero y baterías eléctricas (Alloway, 1990).

En la Tabla 2 se muestran las concentraciones totales de los metales analizados en este trabajo, donde se puede observar que las concentraciones de manganeso varían desde 34.4 µg/g para la muestra tomada en el río Lerma (43), a 579.0 µg/g para uno de los canales municipales (7); éste es el único caso en el que se sobrepasan los niveles de un canal municipal respecto a los sedimentos del canal industrial, lo que indica que en este sitio se puede presentar una descarga de aguas residuales con altos niveles de Mn.

Tabla 2. Concentración de metales totales y límite de detección (µg/g, p.s.) en sedimentos de la Cuenca Alta del río Lerma.

Muestra	Sitio	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Co	Cr	Fe
43	río Lerma	34.4			47.0	27.3	4.6	5.5	26.8	26640
4	c. industrial	176.0				62.9		N.D.	142.4	11920
7	c. municipal	579.0	77.0	37.6	22.1	39.8		7.0	20.6	21375
27	c. municipal	298.0	84.0	29.3	36.3	27.9	N.D.	N.D.	16.5	13225
P 0-5	Presa	168.5	94.0	12.9	18.0	36.0	N.D.	6.9	17.2	31095
P 5-10	Presa	149.0		15.7	18.0	38.5	0.8	7.9	18.0	30935
L. D.		0.052	0.018	0.17	0.19	0.14	0.028	0.12	0.078	0.1-2.4

L.D. Límite de detección

Zinc

El contenido de Zn en el suelo depende en gran medida de la composición de la roca parental; Alloway (1990), menciona que en rocas magmáticas este elemento se encuentra uniformemente distribuido, en rocas ácidas (granitos) el contenido de Zn es de 40 mg/kg y en rocas basálticas de 100 mg/kg; en el caso de rocas sedimentarias, las concentraciones mayores se encuentran en sedimentos arcillosos (80-120 mg/kg); mientras que, en las areniscas, calizas y dolomitas presentan bajos niveles (10-30 mg/kg).

En años recientes las concentraciones de Zn tanto en suelos como sedimentos se han incrementado gradualmente debido a la industrialización, siendo que este elemento pertenece al grupo de los metales potencialmente más peligroso para la biósfera (Alloway, 1990). La fuente principal de este metal es a través de aguas residuales industriales debido a que se utiliza para el galvanizado de latón y otras aleaciones, asimismo se usa en agroquímicos tales como fertilizantes y pesticidas y para el composteo de materiales (Alloway, 1990).

El rango de concentración de Zn en los sedimentos va de 77.0 – 1211.5 µg/g; al comparar los valores obtenidos con el límite permisible reportado en la Tabla 3, se observa que se rebasa dicho valor en los sedimentos tomados en el río Lerma (43), en los de la presa a una profundidad de 5-10 cm y más de diez veces en el caso de los sedimentos del canal industrial (4). Los sitios estudiados presentan problemas de contaminación y posible toxicidad debido a los altos niveles de Zn y las condiciones de pH en el sistema. debido a que la adsorción de Zn disminuye a $\text{pH} < 7$ al presentarse una competencia de los sitios cargados negativamente en los sedimentos por cationes, lo que causa la fácil movilización y lavado o bien la absorción del elemento; de hecho se ha reportado una correlación negativa entre la solubilidad y disponibilidad de Zn con la saturación por Ca y compuestos fosfatados (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Tabla 3. Valores permisibles para metales pesados en sedimentos (µg/g) según Müller *et al.*, (1992).

Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn
0.9	45.0	68.0	20.0 (88.0) ¹	90.0	100.0

¹ Valor propuesto por Fergusson (1990).

Cobre

Al igual que la mayoría de los elementos, los niveles de Cu presentan un origen natural a través del material parental. La abundancia de Cu en rocas basálticas (30-160 mg/kg) es mayor que en las graníticas (4-30 mg/kg), siendo muy bajo en rocas carbonatadas (5-20 mg/kg). El gabro y basalto son las rocas con los mayores contenidos de Cu, mientras que la granodiorita y granito presentan los más bajos. La abundancia de Cu en rocas ígneas es parcialmente controlada por los procesos de diferenciación durante la cristalización de Cu en los suelos es muy diversa (Alloway, 1990).

La fuente antropogénica de Cu está dada por la depositación atmosférica y las aguas residuales encontrándose comúnmente en aguas superficiales contaminadas junto con el Zn, Cd y otros elementos; por otro lado, es empleado para la producción de alambre, aleaciones de latón y bronce, así como en la agroquímica a través de fertilizantes y fungicidas (Alloway, 1990).

Los sedimentos del canal de aguas industriales (4) presentaron la mayor concentración (146.7 $\mu\text{g/g}$), siendo la menor en los sedimentos de la presa (12.9-15.7 $\mu\text{g/g}$). Las muestras de sedimento del canal industrial así como la del río, rebasaron los límites permisibles propuestos por Müller *et al.* (1992), (Tabla 3). Las altas concentraciones de Cu en los sedimentos superficiales es un indicativo de adición del metal por fundidoras, fertilizantes, fungicidas o bactericidas, lodos residuales y otros desechos, así como por su empleo para el mejoramiento de alimento porcino (Alloway, 1990).

Plomo

El suelo es un compartimento importante para la retención de Pb de origen antropogénico; sus fuentes principales son la actividad minera, la fundición, uso de lodos residuales en la agricultura y contaminación vehicular; asimismo, el arsenato de plomo (PbHAsO_4) es empleado para el control de plagas de insectos en árboles frutales.

El Pb es fácilmente utilizado para la elaboración de aleaciones con otros metales: el Pb/Sb son utilizados para la producción de baterías platinadas y Pb/Sn para soldaduras; el Pb como metal en combinación con el PbO_2 es empleado para baterías de acumuladores plomo-ácidas; otros compuestos inorgánicos donde es utilizado el Pb es el cromato amarillo que es utilizado para marcar las carreteras; el Pb (IV) se emplea extensivamente en química orgánica, especialmente en compuestos tetra-aril y tetra-alkilo (Alloway, 1990).

Dos estados de oxidación (Pb(II) y Pb(IV)) son estables, pero la química ambiental del elemento es dominada por el ión Pb^{2+} .

La concentración de Pb va de 18 – 226.5 $\mu\text{g/g}$. Si se considera el criterio propuesto por Fergusson (1990) como valor permisible, todas las muestras de sedimentos, a excepción de los de la presa Alzate, se encuentra por arriba de este valor; sin embargo, si se toma en consideración el valor propuesto por Müller *et al.*, (1992), solamente la concentración de

Pb de los sedimentos del canal industrial (4) se presenta por arriba del límite permisible en un 157% más.

Níquel

Se ha sugerido que la mayoría del níquel presente tanto en suelo como en sedimentos es de naturaleza detrital; por otro lado los niveles de Ni en la naturaleza se han incrementado gradualmente a partir del siglo XIX, debido al desarrollo de aleaciones metal-Ni, así como por su uso para la resistencia a la corrosión. Por otro lado, muchos procesos industriales utilizan compuestos de níquel para la manufactura de baterías, tintes, fungicidas y pigmentos; así como para la producción de aleaciones, manufactura de baterías, motores de vehículos, aeronaves, vajillas, componentes electrónicos, platinados (Alloway, 1990).

El Ni puede presentarse en varios estados de oxidación, pero solamente el Ni (II) es estable en un amplio rango de pH y condiciones redox (Alloway, 1990).

Con lo que respecta a la concentración total de Ni, ésta varía de 27.3 a 62.9 $\mu\text{g/g}$, encontrándose el nivel superior en la muestra del canal industrial (4); sin embargo, no representa un problema de contaminación al encontrarse por debajo del valor permisible para sedimentos (Tablas 2 y 3).

Cadmio

La posible fuente antropogénica es por descargas de aguas industriales ya que la industria lo utiliza en el galvanizado de metales para prevenir la corrosión, en aleaciones, pigmentos (para plásticos, esmaltes y barnices), para la estabilización de plásticos, entre otros (Alloway, 1990).

La contaminación ambiental por Cd se ha incrementado rápidamente en décadas recientes, como resultado del alto consumo de Cd por la industria; a diferencia del Pb y Cu, que han sido utilizados por siglos, el uso del Cd está restringido a este siglo; más de la mitad del Cd industrial ha sido producido en los últimos 20 años (Alloway, 1990).

La concentración total de Cd en los sedimentos de canales municipales y del río Lerma varía de 1.0 a 4.6 $\mu\text{g/g}$, siendo el valor más alto de 5.7 para el de aguas industriales; mientras que en la presa fue de 0.8 $\mu\text{g/g}$. La muestra tomada en el río Lerma (43), la del canal industrial (4) y uno de los canales municipales (7), se encuentran rebasando el límite permisible reportado en la Tabla 3 en un 11%, 411% y 533%, respectivamente. Los altos niveles del metal aunado a las condiciones de acidez de los sedimentos, principalmente de la muestra 7, presentan ser un riesgo en el ecosistema debido a la disponibilidad del Cd, siendo que éste no presenta una función biológica esencial y es altamente tóxico para las plantas y animales, donde el alimento es la principal ruta por la cual el Cd entra al cuerpo de los animales incluyendo al hombre. La disponibilidad del metal está en función del pH, naturaleza de las superficies de sorción y los ligandos orgánicos.

Cobalto

La fuente natural de Co es el material parental, así como la aplicación de sales de Co o fertilizantes fosfatados tratados con Co a la superficie del suelo para mejorar los problemas de deficiencia en la nutrición de los rumiantes o en los cultivos de leguminosas (Alloway, 1990).

El Co, al igual que el Mn, es de los elementos más importantes en nuestra civilización industrial; el Co es menos abundante debido a su mayor costo y es usado en la manufactura de metales especiales, pigmentos azules y vasos (Alloway, 1990).

La concentración total de Co en las muestras de sedimentos varió de 5.5 a 7.9 $\mu\text{g/g}$, no detectándose en el sitio 4 (canal industrial) y 27 (canal municipal) (Tabla 2).

Cromo

El Cr es el séptimo elemento más abundante de la tierra; es encontrado en rocas ígneas donde es substituido fácilmente por el Fe (por presentar un radio muy similar al Cr(III)). Las rocas máficas y ultramáficas son las más ricas en Cr (>3400 mg/kg), mientras que las calizas presentan los niveles más bajos (10 mg/kg). La fuente

antropogénica de Cr en los suelos, es por el empleo de fertilizantes fosfatados y de cal para la corrección de la acidez del suelo; sin embargo, el estado de oxidación del Cr adicionado a través de estos productos no es tóxico (Cr(III)) (Alloway, 1990).

Las grandes cantidades de Cr liberadas a la atmósfera por la actividad humana provienen de la industria metalúrgica, en donde es empleado para el platinado y en aleaciones metálicas; así mismo se usa en la producción de ladrillos aislantes y de la combustión de carbón (Alloway, 1990).

Alloway (1990), comenta que aunque no existe información general acerca del estado de oxidación en el que se encuentra el Cr depositado por la industria, algunos usos específicos pueden generar aerosoles que contienen Cr(III) o Cr(IV); por ejemplo, el 40% del Cr emitido por fundidoras ferrocromicas contienen Cr(IV).

La muestra 27 (canal municipal) presentó la menor concentración de Cr (16.5 $\mu\text{g/g}$), mientras que la mayor (142.4 $\mu\text{g/g}$) fue determinada en la muestra 4 (canal industrial). Asimismo la muestra del canal industrial se encuentra rebasando el límite permisible para dicho metal; sin embargo, el pH neutro de los sedimentos favorece su baja disponibilidad.

Hierro

Los niveles de este elemento en el sistema son altos, encontrándose en un rango de 11,920 (canal industrial) a 31,095 $\mu\text{g/g}$ (presa Alzate 0-5 cm).

5.1.3. Conclusiones

La disponibilidad de metales pesados en sedimentos de la presa Alzate, río Lerma y un canal municipal (7) es alta por las condiciones de pH que se presentan

La zona industrial es la principal fuente de contaminación por metales pesados; asimismo, las aguas industriales aportan altos contenidos de materia orgánica

Los sedimentos del canal industrial rebasan los límites permisibles para todos los metales determinados. Asimismo, todas las muestras de los canales y del río Lerma rebasan los valores permisibles de Cd propuestos por Müller *et al.*, (1992).

5.2. SUELOS DE LA CUENCA ALTA DEL RIO LERMA

5.2.1. Características físicas y químicas

Las muestras de suelos colectadas presentaron un pH que va de neutro a medianamente básico, por lo que los efectos de toxicidad por metales pesados serían mínimos. Estos suelos presentaron un contenido de materia orgánica de mediano a rico y una capacidad de intercambio catiónico que va de media a alta. En cuanto a la textura, éstas fueron francas a excepción de la muestra 23 que es arcillosa (Tabla 4).

Tabla 4. Valores de pH, materia orgánica, granulometría y capacidad de intercambio catiónico en suelos de la Cuenca Alta del río Lerma.

	20 A	20 B	21	23
pH	7.28	7.68	7.38	7.36
M. O. (%)	3.08	2.94	2.85	2.20
Arena (%)	66	48	36	36
Limo (%)	15	22	42	16
Arcilla (%)	19	30	20	48
Textura	F-Ar	F-a-Ar	F	a
C.I.C (cmol/kg)	20.50	30.50	29.50	28.00
Carbonatos	-	+	-	-

a= arcilloso, F= franco, Ar= arenoso
20A, 20B, 21 Municipio de Ixtlahuaca

23 Municipio de Temascalcingo

5.2.2. Metales pesados totales

Manganeso

Para el caso de los suelos, el Mn se encuentra en un intervalo de 201 - 337 µg/g encontrándose la menor concentración en Ixtlahuaca (muestra 21) y la mayor en Temascalcingo (23) (Tabla 5); no rebasando el valor permisible reportado para suelos según la Tabla 6.

Zinc

El rango de la concentración de Zn va de 90.1 $\mu\text{g/g}$ en la muestra 20B (Ixtlahuaca), a 110.6 $\mu\text{g/g}$ en la muestra 23 (Temascalcingo). De manera general, podemos considerar que en la zona de estudio, no se presentan problemas de contaminación por Zn, por encontrarse sus niveles por debajo del intervalo permisible reportado para suelos agrícolas por diversos autores; sin embargo si se considera el criterio dado por Kovalskiy (1974), todas las muestras rebasan la concentración normal de Zn (Tablas 5 y 6).

Cobre

La menor concentración de Cu la presentó la muestra 21 (22.0 $\mu\text{g/g}$), mientras que la mayor fue detectada en la muestra 20B (31.9 $\mu\text{g/g}$). Si toma en consideración el valor permisible de Cu reportado por Goncharuk y Sidorenko (1986) para suelos donde se producen alimentos, todas las muestras, a excepción de la 21, rebasan dicho valor; sin embargo, al tomar en cuenta los otros criterios reportados en la Tabla 6, estos niveles de Zn se encuentran en el rango normal para suelos agrícolas (Tablas 5 y 6).

Por otro lado, y de acuerdo a lo reportado por Kabata Pendias y Pendias (1992), la solubilidad de cationes y aniones de Cu es baja en los sitios estudiados por encontrarse el sistema en un pH entre 7 y 8, minimizando así los efectos tóxicos del metal.

Tabla 5. Concentración de metales totales de la extracción secuencial ($\mu\text{g/g}$, p.s.) en suelos de la Cuenca Alta del río Lerma.

	20 A	20 B	21	23
Mn	275	214	201	337
Zn	92.5	90.1	107.9	110.6
Cu	27.4	31.9	22.0	25.8
Pb	81.1	88.9	83.7	74.2
Ni				
Cd	4.5	8.7	6.4	6.7
Co	1.8	0.5	N.D.	N.D.
Cr			27.4	25.2
Fe	21950	22980	21180	23775

N.D. No detectado

Plomo

La concentración de Pb varió de 74.2 a 88.9 µg/g y no se encuentra rebasando los valores permisibles, por lo que no se presentan problemas de contaminación por este metal en la zona de estudio, favoreciéndose esto por las condiciones de pH.

Tabla 6. Valores típicos e intervalos permisibles de metales pesados en suelo (µg/g)
(Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Elemento	Referencia						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cd		5	3-5		3		8
Co		50	50	50	50	30	25
Cr	0.05*	100	100		100		75
Cu	2.3* ¹	100	100	125	100	60	100
Mn	1500					3000	1500
Ni	35	100	100	100	100		100
Pb	20* ²	100	100	400	100		200
Zn	110	300	300	250	300	70	400

* para Cr⁺⁶,

¹ Cu soluble

² Pb soluble

(1) Goncharuk y Sidorenko (1986)

(2) El-Bassam, Poelstra y Frissel (1975)

(3) Kabata-Pendias (1979)

(4) Kitagishi y Yamane (1981)

(5) Kloke (1979)

(6) Kovalskiy (1974)

(7) Linzon (1978)

Níquel

Debido al gran crecimiento industrial de la zona, muchos compuestos de níquel son vertidos al río a través de las aguas desechadas por la industria por lo que, es de esperarse, que la concentración del metal se encuentre rebasando los límites permisibles para el suelo al ser depositado a través del agua de riego; por lo que es necesario tener precauciones debido a que el Ni puede reemplazar metales que son esenciales en las metalo-enzimas y causar alteraciones en los proceso metabólicos (Alloway, 1990). Las concentraciones encontradas van de 120.8 a 147.3 µg/g (Tablas 5 y 6).

Cadmio

De manera general, el aporte de Cd a los suelos a través del material parental, es mínimo, de tal manera que la mayoría de los suelos deben presentar un contenido < 1 mg/kg, siendo mayor al momento de haber contaminación por fuentes antropogénicas,

donde la principal es la fosforita empleada en la manufactura de fertilizantes (Alloway, 1990).

El rango de concentración de Cd es de 3.7 – 6.7 µg/g (Tabla 5). Si se toma en cuenta el valor permisible reportado por diversos investigadores para Cd en suelos agrícolas como un intervalo (3 –8 µg/g), ningún sitio presenta problemas de contaminación por Cd; sin embargo, al hacer un análisis más detallado considerando los criterios reportados por El-Bassam *et al.* (1975) y Kabata-Pendias (1979), la muestra de Temascalcingo (23) sí rebasa dicho valor; por otro lado si se considera el criterio de Kloke (1979), todas las muestras se encuentran por arriba del valor permisible (Tabla 6).

Cobalto

Las concentraciones de Co fueron muy bajas en las muestras (0.5 – 1.8 µg/g), incluso se encuentran por debajo del valor típico reportado para suelos por Bohn *et al.* (1979) (8 µg/g), aunado a que en las muestras 21 y 23 no fue detectado dicho metal (Tabla 5).

Cromo

La concentración de Cr en las muestras de suelo fue muy variable, con valores que van de 25.2 µg/g (23, Temascalcingo) a 208.8 µg/g (20B, Ixtlahuaca); donde las muestras de Ixtlahuaca 20^a y 20B rebasan los valores permisibles, por lo que en estos sitios se presenta contaminación por Cr (Tablas 5 y 6).

Hierro

Este elemento abunda en el sistema, encontrándose valores de 21 180 para el sitio 21 (Ixtlahuaca) a 23 775 µg/g para el 23 (Temascalcingo); debido a su gran abundancia sobre la corteza terrestre, no se reportan valores permisible para este metal.

5.2.3. Conclusiones

Las concentraciones de Cu, Pb, Ni y Cr más altas se cuantificaron en la muestra de suelo 20B; mientras que, el Mn, Zn, Cd y Fe se presentaron en la muestra 23.

Las concentraciones de Mn y Co fueron bajas en todas las muestras, encontrándose por debajo del valor típico reportado para suelos.

Los sitios 20A y 20B de Ixtlahuaca se encontraron rebasando la concentración máxima permisible para Cr.

El Ni se encontró rebasando el intervalo permisible en todos los casos.

5.3. SEDIMENTOS DE LA CUENCA MEDIA

5.3.1. Características físicas y químicas

Los valores obtenidos de pH de los sedimentos (Tabla 7), indican que la reacción de los sedimentos superficiales va de neutra a medianamente básica, por lo que los posibles efectos tóxicos que se pudieran presentar son mínimos debido a su baja disponibilidad. El porcentaje de materia orgánica es heterogéneo, encontrándose valores pobres (G25), ricos (G24 y G2(0-12)) y extremadamente ricos (G21). Aunado al pH y al porcentaje de materia orgánica, los carbonatos presentes en los sedimentos van a tener un papel importante en el comportamiento de los metales en el sistema.

Tabla 7. Valores de pH, materia orgánica, granulometría y capacidad de intercambio catiónico en sedimentos de la Cuenca Media del Río Lerma.

	G 21	G 24	G 25	G 2(0-12)
pH	7.70	7.70	7.71	7.35
M. O. (%)	8.85	4.00	1.08	3.70
Arena (%)	61.2	91.2	85.2	2.08
Limo (%)	38.4	6.4	12.4	43.12
Arcilla(%)	0.4	2.4	2.4	54.80
Textura	F-Ar	Ar	Ar	a-L
C.I.C (cmol/kg)	46.00	17.10	18.80	60.00
Carbonatos	+++	+++	+++	++

a = arcilloso, F = franco, Ar = arenoso, L = limoso

G 21 Canal en Inhamácuaro, Mich.

G 24 Río Tarandacuau, Mich

G 25 Canal en Tziritzicuaro, Mich

G 2(0-12) Desembocadura del Río Guanajuato en el Río Lerma

Al igual que el pH y materia orgánica, la granulometría también presenta variación entre las muestras, de tal manera que se tienen texturas arenosas (G24 y G25),

franco arenosas (G21) y arcillo limosas (G2(0-12)); la presencia de arcillas para el caso de la muestra G2(0-12); le confiere mayor número de sitios de intercambio, reflejándose en una capacidad de intercambio catiónico muy alta; mientras que los suelos arenosos presentan valores medios.

5.3.2. Metales pesados totales

Manganeso

El Mn no parece ser un problema de contaminación en los sedimentos superficiales analizados en este trabajo, debido a que su concentración se encuentra por debajo del valor permisible reportado por Müller *et al.* (1992) (Tabla 3); su valor mínimo fue determinado en la muestra G21 (129.0 µg/g) y el máximo en la G2(0-12); (379.0 µg/g) (Tabla 8).

Zinc

Al comparar los valores obtenidos con el valor permisible propuesto (Tablas 3 y 8), se observó que la muestra G2 (0-12) (desombocadura del río Guanajuato en el río Lerma) rebasa dicho límite en un 58%; con lo que respecta a las demás muestras, la concentración de Zn varía de 49.7 a 64.1 µg/g.

Tabla 8. Concentración de metales pesados totales (µg /g p.s.) en sedimentos de la Cuenca Media.

	G 21	G 24	G 25	G 2 (0-12)
Mn	129.0	255.0	270.0	379.0
Zn	49.7	64.1	60.3	
Cu		39.0		40.4
Pb		56.0	64.0	28.0
Ni	38.0	40.0	36.0	31.0
Cd				0.5
Co	3.6	5.3	5.4	7.5
Cr	15.0	20.6	26.2	19.6
Fe	24 435	22 140	27 875	29 280

Cobre

La concentraci3n de Cu detectada en los sedimentos superficiales se encuentra en un rango de 40.4 a 74.0 $\mu\text{g/g}$. A excepci3n del sitio G2 (0-12), el valor permisible para este metal se encuentra rebasado en un 1% para el caso del r3o Tzirizicuaro (G25) y, en un 64% para el canal de Incham3cuaro (G21) (Tablas 3 y 8). Haciendo una analog3a del comportamiento del metal en suelos y sedimentos en funci3n de la reacci3n del sistema, se esperar3a encontrar baja solubilidad de los cationes y aniones de Cu, debido a que el pH se encuentra en un rango de 7 a 8 (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Plomo

Al comparar las concentraciones de Pb obtenidas (Tabla 8), con el valor permisible mostrado en la Tabla 3, se observ3 que todas las muestras sobrepasan el l3mite propuesto por M3ller *et al.* (1992), pero al considerar el criterio dado por Fergusson (1990), solamente la muestra de sedimento del canal de Incham3cuaro (G21) rebasa dicho valor en su concentraci3n total. El rango de concentraci3n de Pb fue de 28.0 a 93.0 $\mu\text{g/g}$. Debido al gran n3mero de industrias automotrices y metal mec3nica de la zona de estudio, se puede suponer que la principal fuente de este elemento es la fabricaci3n de placas de acumuladores; adem3s es importante considerar en el manejo de la zona, que el Pb presenta un tiempo de residencia mayor comparado con el de otros contaminantes cuando 3ste es liberado al ambiente; lo que da como resultado que los compuestos de plomo tiendan a acumularse en suelos y sedimentos, donde, debido a su baja solubilidad y su relativa resistencia a la degradaci3n microbiol3gica, permanecen disponibles para las cadenas alimenticias y el metabolismo humano (Alloway, 1990).

N3quel

Al comparar las concentraciones obtenidas en la digesti3n total con el permisible propuesto por M3ller *et al.* (1992) se observ3 que ninguna rebasa dicho valor; la concentraci3n m3nima es de 31.0 $\mu\text{g/g}$ para la desembocadura del r3o Guanajuato en el r3o Lerma (G2(0-12)); y la m3xima de 40.0 $\mu\text{g/g}$ para el sedimento obtenido en el r3o Tarandacuau (G24).

Cadmio

Debido a la gran variedad de usos que se le da al Cd en la industria, los niveles de éste en los sedimentos se han incrementado, denotándose en los resultados obtenidos en este trabajo. La muestra G2 (0-12) presentó la menor concentración de Cd ($0.5 \mu\text{g/g}$), mientras que la G21 la mayor ($7.7 \mu\text{g/g}$); sin tomar en cuenta la primera, los otros tres sitios se encuentran rebasando el límite permisible para Cd en un 716% en promedio; sin embargo, al presentarse un $\text{pH} > 7.5$, el Cd no es fácilmente movable, de tal manera que su solubilidad estaría controlada por las formas CdCO_3 y $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$, las cuales se encuentran precipitadas.

El control del pH en el sistema es de gran importancia, debido a que el Cd es móvil a $\text{pH} 4.5 - 5.5$, al incrementar el pH hacia un rango alcalino, aparecen formas iónicas monovalentes en forma de hidróxidos (CdOH^+), las cuales no pueden ocupar fácilmente los sitios de cambio. Así mismo, la absorción de Cd disminuye al incrementar el pH debido a la competencia del Ca^{2+} y Mg^{2+} (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Cobalto

Al igual que el Mn y Zn, las concentraciones de Co no representan un problema de contaminación en el sistema debido a que se encuentran por debajo del valor permisible, encontrándose la menor concentración en el canal de Inchamácuaro (G21 = $3.6 \mu\text{g/g}$) y la mayor en la desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma (G2 (0-12) = $7.5 \mu\text{g/g}$).

Cromo

La concentración mínima de Cr detectada fue de $15.0 \mu\text{g/g}$, para el caso del canal en Inchamácuaro (G21), mientras que la mayor fue de $26.2 \mu\text{g/g}$ en el río Tziritzicuaro (G25) (Tabla 8). Ninguna muestra rebasó el límite permisible propuesto para sedimentos.

Hierro

Como fue en los sedimentos y suelos de la Cuenca Alta, la concentración de Fe en los sedimentos de la Cuenca Media fue la más alta respecto a los demás metales determinados, con un rango que va de 22,140 a 29,280 µg/g; sin embargo, no se rebasa el valor permisible.

5.3.3 Conclusiones

El pH de los sedimentos va de neutro a medianamente básico por lo que se esperaría encontrar una baja movilidad de los metales y por lo tanto efectos mínimos de toxicidad.

Los sedimentos del canal de Inchamácuaro (G21) son los que presentan mayores problemas de contaminación por metales pesados, rebasando los límites permisibles de Cu, Pb y Cd propuestos por Müller *et al.*, (1992).

A excepción del sitio G2(0-12), todos los sitios presentan concentraciones altas de Cd y Cu, ya que rebasan los valores permisibles para sedimentos.

6. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE METALES PESADOS EN SUELOS Y SEDIMENTOS

6.1. PRUEBA PRELIMINAR DE LA TECNICA DE EXTRACCION SECUENCIAL

En sistemas relativamente complejos (principalmente suelos y sedimentos), no se puede esperar que un extractante dado sea completamente específico para una fase dada; por ejemplo, la fracción intercambiable está operacionalmente definida por la extracción con $MgCl_2$ 1.0M, que incluye los iones que se encuentran en los sitios de intercambio, además de los complejos inorgánicos y orgánicos solubles. La fracción de carbonatos definida por NaOAc, extrae principalmente los metales ligados a los minerales carbonatados, pero puede también contener contribuciones de otras fracciones, el acetato puede extraer algunos metales que se encuentren ligados a óxidos de Fe por adsorción u occlusión. De manera similar, la fracción de óxidos de Fe-Mn, contiene tanto cristales de óxidos minerales como hidróxidos de Al (Hickey y Kittrick, 1984).

En dos muestras de sedimentos tomadas en la Cuenca Alta del Río Lerma (4 y 7) se probaron dos diferentes concentraciones de hidroxilamina (0.1 y 1.0M), para la extracción de la fracción 4, o de óxidos de Mn-Fe; así como de acetato de amonio (1 y 3.2M) en la fracción 5, o de materia orgánica, con el objeto de valorar con cual de ellas se realizaba la mejor extracción de metales pesados. Los resultados obtenidos mostraron que no se encontraron diferencias significativas para los metales ligados a la fracción orgánica y sulfuros entre las dos concentraciones de acetato de amonio empleadas; sin embargo, la extracción de los metales pesados en la fracción de óxidos fue más eficiente empleando una concentración de 1M $NH_2OH \cdot HCl$ (Tabla 9). Por lo que se decidió trabajar con los reactivos 1M $NH_2OH \cdot HCl$ y 1M NH_4OAc para realizar la extracción secuencial.

Tabla 9. Concentración de metales pesados ($\mu\text{g/g}$) en la fracción ligada a óxidos de Fe-Mn en sedimentos de la Cuenca Alta

	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Co	Cr	Fe
0.1M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$									
4	53.5	939.2	5.61	98.5	25.70	5.39	1.23	79.65	967
7	40.8	19.3	N.D.	4.72	14.85	N.D.	1.35	13.16	6703
1M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$									
4	61.9	1002.9	32.92	236.0	44.72	6.53	2.92	155.53	2752
7	55.6	52.4	24.98	35.6	19.75	0.53	4.20	20.97	12116

6.2. SEDIMENTOS DE CANALES Y DE LA PRESA J. A. ALZATE DE LA CUENCA ALTA DEL RIO LERMA

Para llevar a cabo la presentación de resultados y la discusión de los mismos en el apartado de extracción secuencial, se presentan gráficas con los porcentajes de asociación de los metales para cada muestra analizada; mientras que, en la discusión se comentan de manera general los promedios de asociación en porcentajes con el objeto de tener una visión general del sistema.

Manganeso

La técnica de extracción en multietapas llevada a cabo en este trabajo, resultó en lo general, deficiente para la extracción de Mn, ya que los valores reportados en la sumatoria se encuentran por debajo del reportado de manera total (Tabla 10). Es importante tomar en cuenta la concentración de Mn en los sedimentos de la presa y en uno de los canales municipales (muestra 7), debido a que pudieran causar problemas de toxicidad por encontrarse de manera intercambiable ($F_2 = 44.5\%$) e hidrosoluble ($F_1 = 45.1\%$), respectivamente; para el caso de las muestras 43, 4 y 27 éste se encuentra ligado a óxidos de Fe y Mn ($F_4 = 47.9\%$) (véase apéndice A.3.). Estos resultados se deben a que las muestras de sedimento presentan un pH bajo, que trae consigo un incremento en la solubilidad del metal (Ross, 1994). Este comportamiento ha sido reportado por Davis y Leckie (1978), quienes mencionan que el pH es un factor que afecta la adsorción de metales en la interfase agua/sedimento, de tal manera que a un pH ácido, se presentan altas concentraciones de Mn en la fracción intercambiable y óxidos de Fe.

Zinc

Al comparar los resultados de la concentración total de Zn con la sumatoria (Tabla 10), se observa que sólo en la muestra superficial de sedimento de la presa (0-5 cm) y la 43 no se obtiene una mejor extracción.

Tabla 10. Concentración de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g/g}$, p.s.) en sedimentos de la Cuenca Alta del río Lerma.

		Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Co	Cr	Fe
43	río Lerma	34.4	113.0	47.1	47.0	27.3	4.6	5.5	26.8	26640
									30.1	5.8
4	c. industrial	176.0	1211.5	146.7	226.5	62.9	5.7	N.D.	142.4	11920
									240.4	6.7
7	c. municipal	579.0	77.0	37.6	22.1	39.8	1.0	7.0	20.6	21375
									7.9	1072
27	c. municipal	298.0	84.0	29.3	36.3	27.9	N.D.	N.D.	16.5	13225
									7.9	1072
P 0-5	presa	168.5	94.0	12.9	18.0	36.0	N.D.	6.9	17.2	31095
									7.9	1072
P 5-10	presa	149.0	107.0	15.7	18.0	38.5	0.8	7.9	18.0	30935
									7.9	1072
L. D.		0.052	0.018	0.17	0.19	0.14	0.028	0.12	0.078	0.1-2.4

• Los valores sombreados representa la sumatoria total del metal obtenida de la extracción secuencial
 N.R. No realizado. L.D. Límite de detección N.D. No Detectado

En lo que respecta a los canales y el río, el Zn se encuentra ligado a óxidos de Fe y Mn ($F_4 = 52\%$), ésto es favorecido por la alta constante de estabilidad de los óxidos de Zn (Lena y Gade, 1997); mientras que en la presa este metal se encuentra asociado a la fracción residual ($F_6 = 37.9\%$); de igual manera hay que notar que el Zn de la muestra 27 (canal municipal), tiende a asociarse a la fracción residual (35.6%) y en segundo término a la de óxidos de Fe-Mn (28.2%) (Figura 1). Estos resultados nos indican que dicho elemento se encuentra en forma estable y que, en condiciones naturales, los compuestos de Zn pueden estar como especies sólidas, aunado a que no se presenta de manera importante en forma intercambiable o soluble en la solución del sedimento (Hlavay y Polyák, 1998). Este comportamiento es también reportado por Shuman (1979); Hickey y Kittrick (1984). Por otro lado, Kabata-Pendias y Pendias (1992), reportan que la fracción de óxidos de Fe y Mn parece ser la más disponible para las plantas; así, la

nucleación del Zn a los oxidrilos de las superficies de las arcillas produce la retención de Zn dependiente del pH, de tal manera que al disminuir el pH por debajo de 7, existe una competencia por cationes lo que causa la fácil movilización y lavado o absorción del elemento.

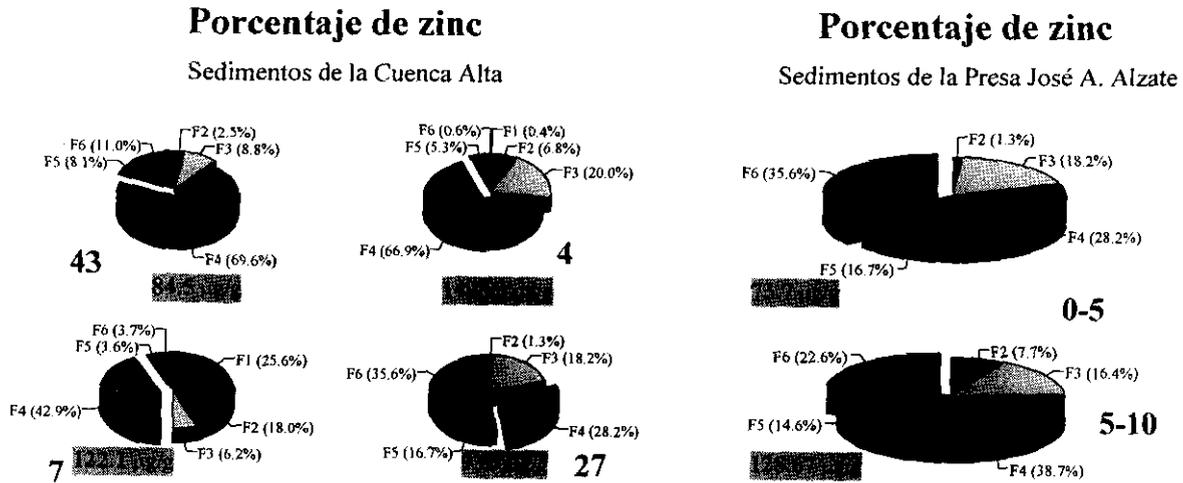


Figura 1. Porcentaje de zinc en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Cobre

Para este metal se reportan valores más altos en los canales municipales con el fraccionamiento que con la digestión total. El porcentaje elevado de materia orgánica de los sedimentos de los canales es determinante para que el Cu se asocie a dicha fracción (F5 = 35.6%); este comportamiento se observó principalmente en la muestra del canal industrial (4), la cual presenta el mayor contenido de materia orgánica (16.21%) (Tabla 1), esta asociación se debe a la elevada constante de estabilidad de complejos Cu-orgánicos (Hickey y Kittrick, 1984; Baruah *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 1996; Perez-Cid *et al.*, 1996; Lena y Gade, 1997); donde los ligandos que presentan grupos funcionales carboxílicos y amino son los principales responsables de las propiedades de los materiales orgánicos para la unión metálica (Elliot *et al.*, 1986). Es de suponerse, debido a los altos niveles de materia orgánica del canal industrial, que el 80% del Cu soluble esté en forma de quelato orgánico, donde la solubilidad de éste dependerá de la cantidad y el

peso molecular de los complejos de Cu, de tal manera que los de menor peso molecular serán los más disponibles (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Así la complejación y quelación son importantes reacciones que gobiernan el comportamiento del Cu. Muchas clases de sustancias orgánicas tanto solubles como insolubles forman complejos con el Cu, por lo que el comportamiento del Cu está en gran medida en función del tipo y cantidad de materia orgánica. La máxima cantidad de Cu^{2+} que puede ligarse a ácidos fúlvicos o húmicos es aproximadamente igual al contenido de grupos funcionales ácidos; de manera general, la sorción es de 48 a 160 mg de Cu por gramo de ácido húmico. Estos valores difieren dependiendo de las propiedades físicas y químicas de las sustancias orgánicas. Los ácidos húmicos inmovilizan fuertemente al Cu al coordinarse con el oxígeno de los grupos funcionales (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Tanto los ácidos húmicos como fúlvicos forman complejos estables con el Cu cuando éste se presente en bajas concentraciones y la materia orgánica tenga la capacidad de modificar diversas reacciones del Cu con componentes inorgánicos del sedimento. (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La fracción de óxidos de Fe-Mn (F4) tuvo una importancia similar a la de la materia orgánica (F5) para la retención del Cu (principalmente en las muestras 43 y 7); la gran superficie específica y la capacidad de adsorción de los óxidos de Fe-Mn, junto con la capacidad del Cu^{2+} para remplazar al Fe^{2+} en algunos óxidos de Fe, pueden ser los responsables para la adsorción (Hickey y Kittrick, 1984).y de manera particular la muestra 27 (canal industrial) presenta altos contenidos de Cu en la fracción residual (F6). Con lo que respecta a la presa, el Cu está asociado principalmente a la fracción residual (F6 > 75%) (Figura 2), este resultado también es reportado para sedimentos por Hickey y Kittrick (1984).

Así el Cu se encontró presente en las tres últimas fracciones, con distintas fuerzas de enlace: adsorción sobre los óxidos de Fe-Mn, complejación con materia orgánica y

presencia en las redes silicatadas. Debido a el pH < 7 se esperaría encontrar formas hidrolizadas de Cu, de tal manera que se tendría: CuOH⁺ y Cu(OH)₂²⁺ (Kabata-Pendias y pendias, 1992).

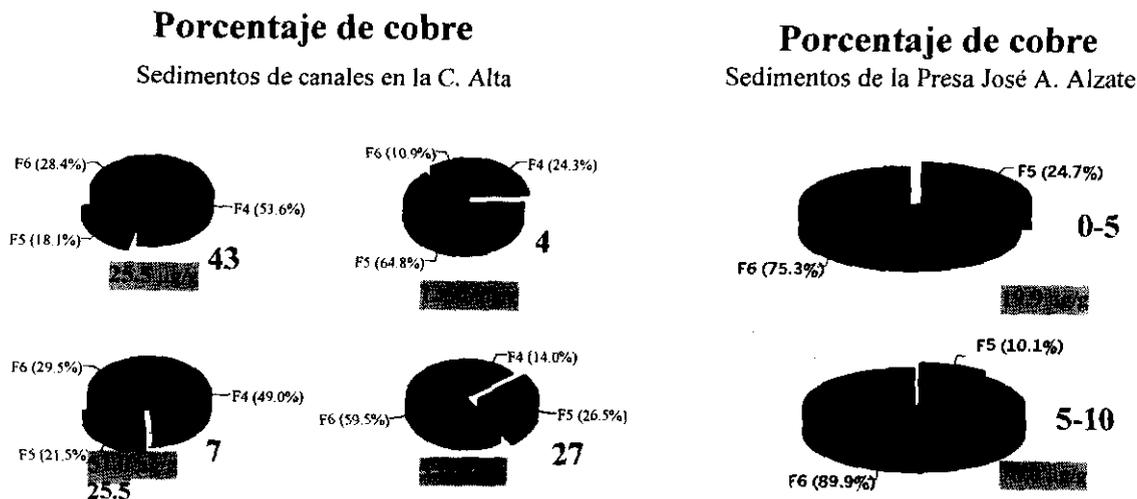


Figura 2. Porcentaje de cobre en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.

El Cu en la materia orgánica es un factor importante para el crecimiento de las plantas; se ha reportado que éste domina en las arcillas y materia orgánica; sin embargo, no existe un acuerdo general sobre donde se encuentra este metal (fracción inorgánica, precipitado como complejo orgánico, en cristales solubles de sedimentos, coloides orgánicos o inorgánicos). Se puede mencionar que bajo las condiciones actuales de los sitios, el Cu presenta baja movilidad, ya que no es detectado de manera hidrosoluble ni intercambiable; pero es necesario tomar en cuenta que el pH, materia orgánica y las arcillas juegan un papel importante en la movilidad y retención del metal.

Plomo

Como se observa en la Tabla 10, el método llevado a cabo en este trabajo para el fraccionamiento químico resulta ser eficiente para la extracción de Pb, de tal manera que en todas las muestras, excepto en la muestra 27 (canal municipal), se reportan cantidades mayores en la sumatoria de la extracción secuencial respecto a concentración total. Por otro lado, los óxidos de Fe y Mn juegan un papel importante en la retención del Pb,

encontrándose, en promedio, más del 50% de éste ligado a dicha fracción (F4) (Figura 3); de igual manera este comportamiento es reportado por Chen *et al.* (1996). Así, la adsorción competitiva es significativa en hidróxidos de Mn en el caso de Pb, el cual es más fuertemente adsorbido que el Cd o Zn (Rendell y Batley, 1980).

Níquel

El comportamiento de la extracción secuencial de Ni respecto a la digestión total fue la misma que para el Zn; si se toman en cuenta los valores reportados por la sumatoria, la concentración del metal en el canal industrial (4) rebasa los límites permisibles (Tablas 3 y 10). El Ni en sedimentos de canales se encuentra en un 26.1%

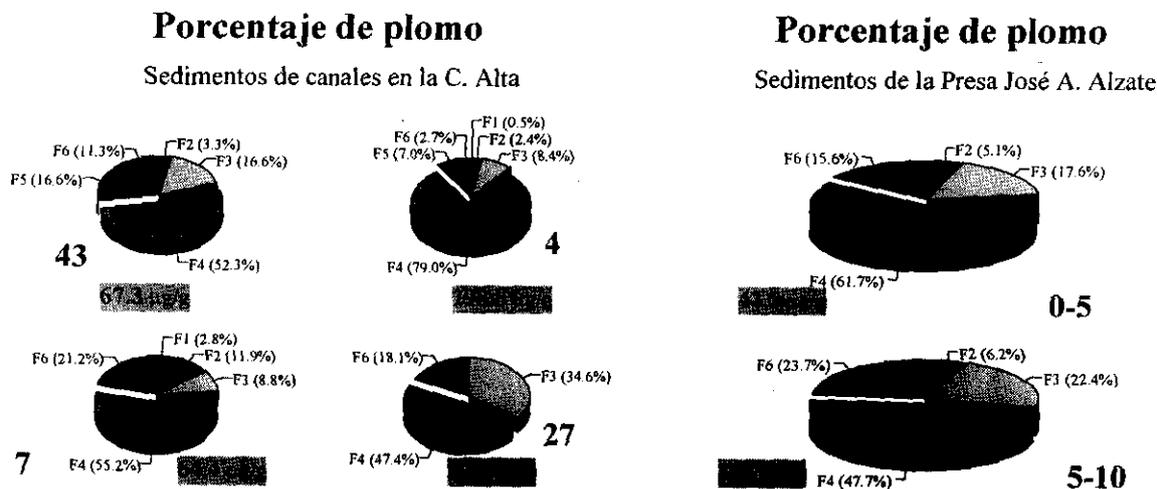


Figura 3. Porcentaje de plomo en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

ligado a la fracción de carbonatos (F3); de igual manera Zufiaurre *et al.*, (1998), reportan altos niveles de este metal asociados a los carbonatos a pH cercano a la neutralidad; mientras que en la presa se presenta principalmente en la fracción residual (F6 = 44.6%), lo que le confiere una baja movilidad en ambos casos (Figura 4). Hay que recordar que los metales ligados a los carbonatos pueden moverse fácilmente y ser disponibles en condiciones de pH bajo (Zemberyová *et al.*, 1998), lo que podría ser el caso de la presa Alzate y uno de los canales municipales (7).

Los óxidos de Fe-Mn (F4) también son importantes como fracción que contiene Ni, principalmente en la muestra del canal industrial (4); se ha sugerido que la adsorción por los óxidos de Mn controla los niveles de Ni en el sistema, debido a la sustitución del Ni²⁺ por el Mn en la superficie de óxidos de Mn de valencias mezcladas (Hickey y Kittrick, 1984).

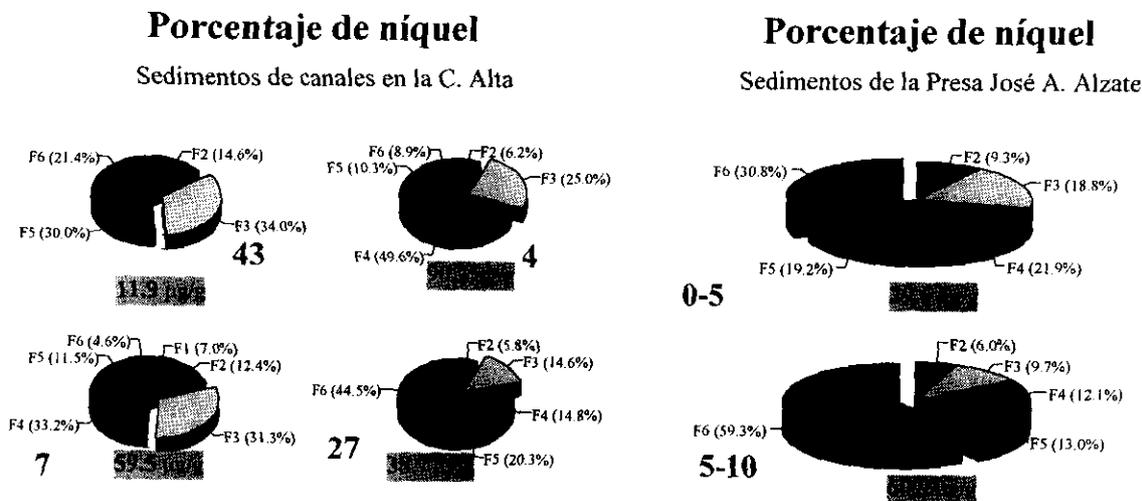


Figura 4. Porcentaje de níquel en sedimentos de aguas municipales industriales y presa Alzate

Cadmio

Comparando estos resultados con la sumatoria del fraccionamiento, se observó una mejor extracción para todas las muestras, incluso se rebasan los límites permisibles propuestos por Müller *et al.*, (1992) (Tabla 3 y 10).

El contenido de Cd en los sedimentos de canales está asociado principalmente a los carbonatos (F3 = 32.9%) y a la fracción intercambiable (F2 = 30.9%); de manera particular, para el caso de los sedimentos del canal industrial (4), los óxidos de Fe- y Mn son primordiales para la retención del metal. La fracción 4 (óxidos de Fe-Mn), de acuerdo a Tessier *et al.* (1979), también puede ser importante en la retención de Cd y según Madrid y Barrientos (1992), la adsorción sobre los óxidos minerales es el proceso principal de retención de Cd. En la presa, este elemento se encuentra solamente de manera intercambiable (F2 = 44.5%) (Gráfica 5).

La asociación del Cd a las fracciones intercambiable, carbonatos y óxidos de Fe-Mn está en concordancia con lo reportado por Hlavay y Polyák (1998). Hay que remarcar la gran movilidad que presenta este metal debido a su elevado radio de hidratación, lo cual le impide ser atraído con fuerza a la superficie cargada de los coloides; esto explica su mayor disponibilidad respecto al Co, al encontrarse ambos en la misma serie de valencia.

Como se observa en la Fig. 5, el Cd no presenta especial afinidad por la fracción asociada a la materia orgánica (F5); esto ha sido manifestado también por Cavallaro y McBride (1979), lo cual se refleja por la baja afinidad de enlace con los constituyentes orgánicos (Hickey y Kittrick, 1984). Hay que hacer notar que la ausencia de Cd en la F5 no indica ausencia del metal en la materia orgánica, sino que dicha asociación es débil, por lo que el Cd es extraído en las fracciones anteriores.

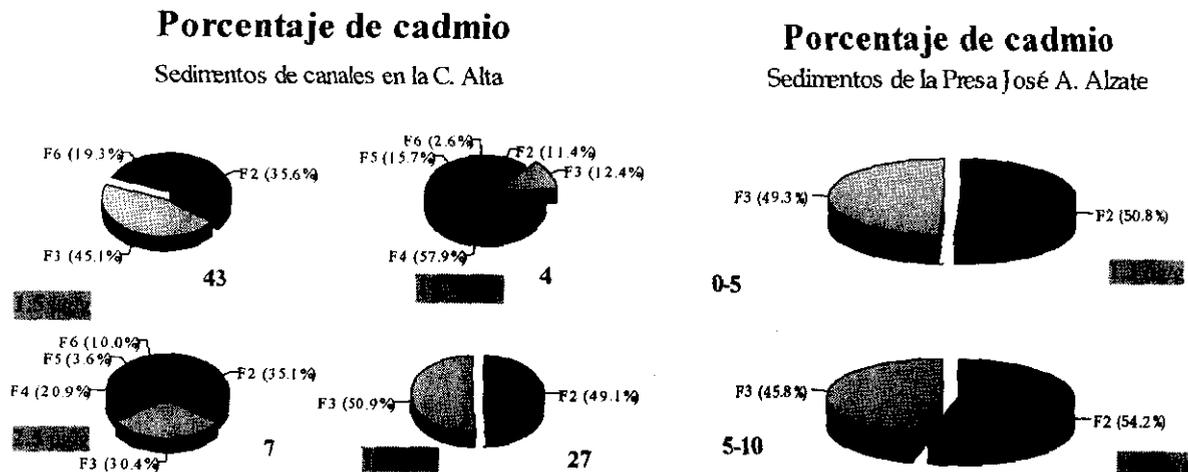


Figura 5. Porcentaje de cadmio en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Cobalto

El valor de la sumatoria de la concentración de cobalto en cada fracción, muestra un valor mayor que el reportado por la digestión total para el caso de los canales y el río; por el contrario, la extracción secuencial de dicho elemento fue deficiente en los sedimentos de la presa. Como se observa en la Figura 6, el Co se presenta ligado

principalmente a los óxidos de hierro y manganeso (F4 = 31.6%) para el caso de los sedimentos de los canales (muestras 4 y 7) y del río Lerma (muestra 43), lo cual está en concordancia con lo reportado por Baruah *et al.*, (1996); mientras que, más del 50% de este metal se asocia a los carbonatos (F3) en los sedimentos de la presa Alzate. Hay que remarcar que uno de los canales municipales (27) presenta el 100% del Co cuantificado asociado a los carbonatos.

Muchos elementos traza (cationes) tienen una baja movilidad porque se adsorben fuertemente a los minerales o a la materia orgánica, o bien precipitados de forma insoluble (óxidos, carbonatos y sulfuros), lo que pudiera ser el caso del Co, aunado a que los niveles en su forma hidrosoluble son bajos (F1 = 6.3%), no detectándose dicha fracción en los sedimentos de la presa. El bajo porcentaje de solubilidad del Co en los sedimentos de los canales y del río (considerados como un grupo) indicado anteriormente, es aportado solamente por la muestra 7 (canal municipal) (Fig. 6).

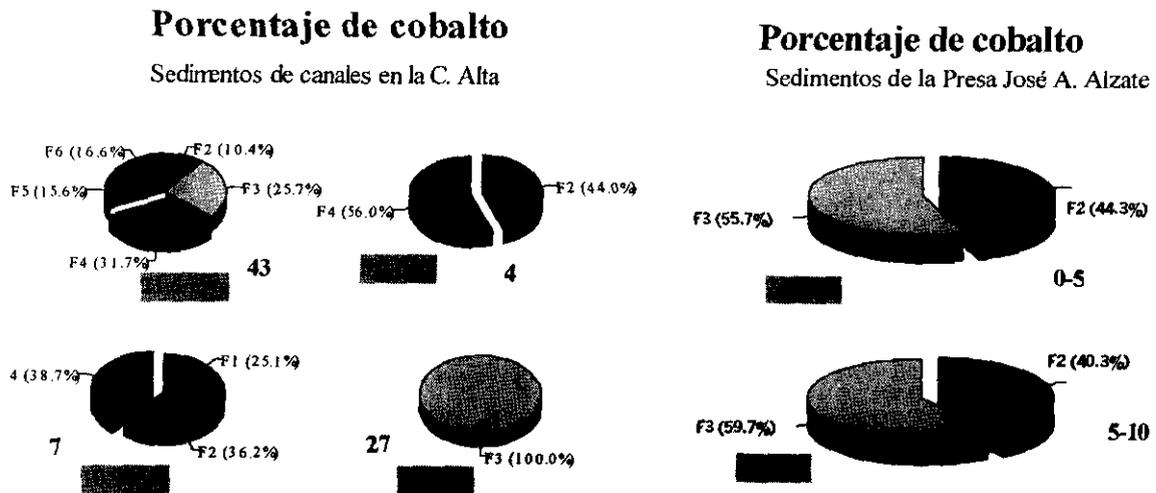


Figura 6. Porcentaje de cobalto en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Cromo

De manera general, la técnica de especiación no fue eficiente para la extracción de Cr, por lo que se decidió no cuantificarlo en las muestras subsiguientes.

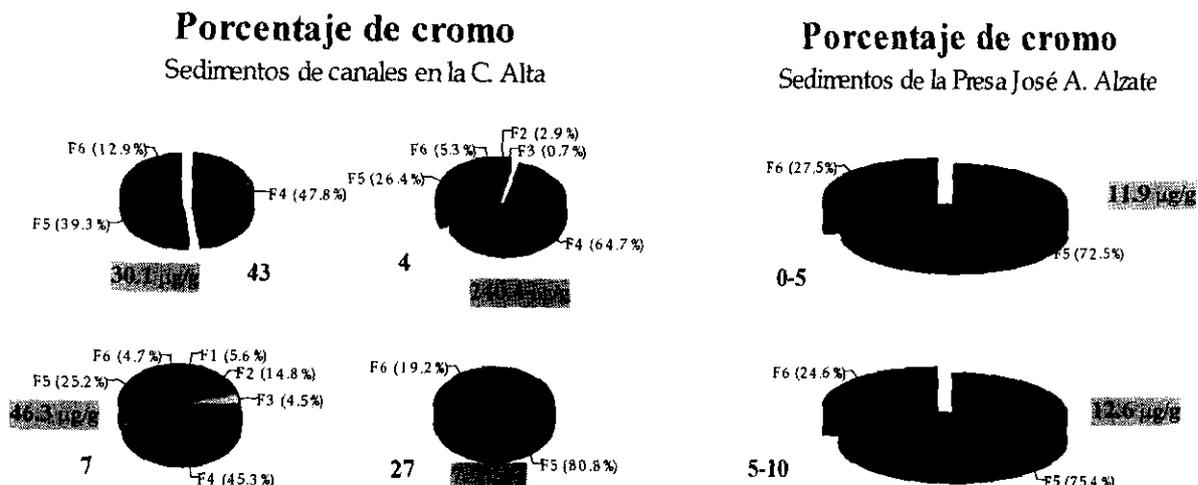


Figura 7. Porcentaje de cromo en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Con los resultados obtenidos se observó que el Cr se encuentra asociado a la fracción oxidable (F5 o materia orgánica) en un 43 -74%, principalmente para el caso de los sedimentos de la Presa Alzate y un canal municipal (27); asimismo, sus niveles altos en la fracción residual (F6) así como en óxidos de Fe y Mn (F4) demuestran su baja biodisponibilidad (Figura 7), por lo que no es potencialmente tóxico a pesar de rebasar los valores permisibles como en la sumatoria de la extracción, siendo éste para el caso del canal industrial (4) (Tablas 3 y 10).

Es fundamental tener un buen manejo de este canal, ya que la absorción del metal depende del pH y de la materia orgánica; con altos niveles de materia orgánica, el Cr se reduce pasando de Cr^{+6} a Cr^{+3} (Barlett y Bruce, 1979). Estos mismos resultados fueron reportados por Baruah *et al.*, (1996); Pérez-Cid *et al.*, (1996) y Hlavay y Polyák (1998); encontrando más del 90% del Cr total asociado a materia orgánica y sulfuros, óxidos de Fe y Mn y fracción residual.

Hierro

Al igual que en el caso del Cr, la técnica de extracción secuencial empleada en este trabajo no resultó eficiente para la extracción del Fe, de tal manera que se obtuvieron valores menores en la sumatoria que los obtenidos con la digestión total; sin embargo,

con los datos obtenidos se pudo observar que el Fe se encuentra asociado a óxidos de Fe y Mn en un 44% para los sedimentos de la presa y en un 79% para los canales y el río Lerma; asimismo se presentaron niveles altos de Fe (53-64%) en la fracción residual (Figura 8).

Los cambios en el pH, potencial redox y fuerza iónica que permiten los procesos de sorción y disolución en los sedimentos, pueden causar la movilización de los metales pesados acumulados y causar un deterioro en la calidad del agua (Pedrag y Petar, 1994). En este caso, los cambios que se dan en las condiciones redox, debido al período de retención de agua y estiaje en la presa Alzate, jugarían un papel importante en el comportamiento de los metales.

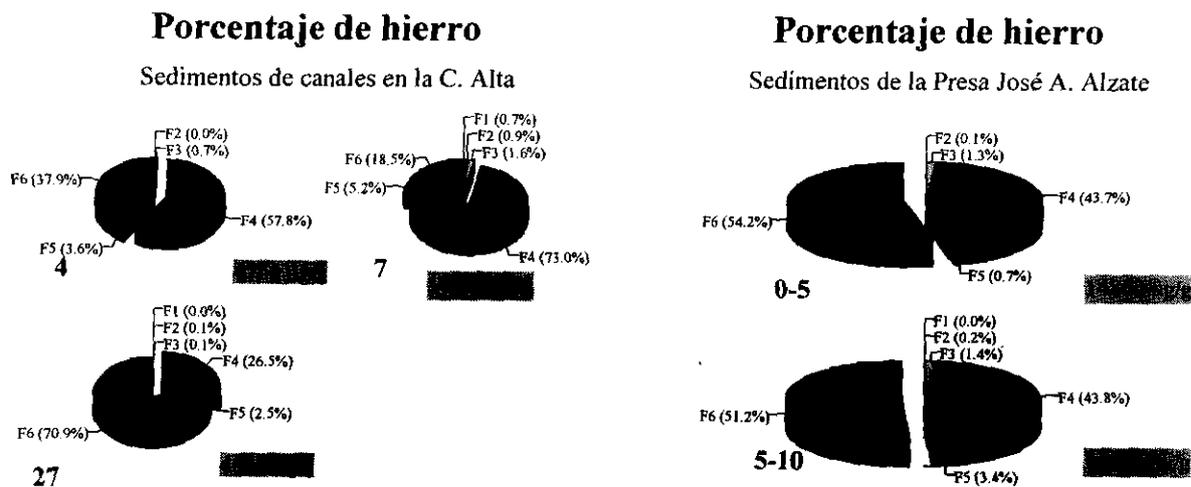


Figura 8. Porcentaje de hierro en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Los sedimentos con altos contenidos de óxidos de Fe, Mn y Al así como de materia orgánica pueden potencialmente adsorber todos los iones divalentes pero prefieren retener Cu, Pb y en menor grado Zn (Ross, 1994); como es el caso de la muestra 4 (canal industrial), que presenta altos contenidos de materia orgánica; de tal manera que el Zn se encuentra móvil (F1 + F2) en un 7.2%; mientras que el Cu y Pb en 0 y 2.9% respectivamente.

6.2.1. Conclusiones

El método de extracción secuencial realizado, resultó deficiente para el fraccionamiento de Mn, Cr y Fe de los sedimentos.

Los sedimentos del canal industrial rebasan los límites permisibles de todos los metales reportados por Müller *et al.* (1992). Asimismo, todas las muestras analizadas rebasan los valores permisibles de Cd.

En los sedimentos de los canales y del río Lerma, el Cd, Co y Ni se asocian a la fracción de carbonatos ($F3 > 26\%$), el Mn, Pb y Zn a la fracción de óxidos de Fe-Mn ($F4 > 36\%$); mientras que el Cu a la materia orgánica y a sulfuros ($F5 = 35.6\%$). En cuanto a la presa Alzate, el Cd y Mn se encuentran de manera intercambiable ($F3 = 44.5\%$).

Los altos niveles de Cd y su asociación a la fracción intercambiable podrían causar problemas de contaminación y toxicidad en el sistema.

En general, los metales pesados en los puntos evaluados no se encuentran de forma intercambiable o hidrosoluble, por lo que presentan baja movilidad

6.3. SUELOS DE LA CUENCA ALTA DEL RIO LERMA

Los resultados encontrados en cada una de las fracciones son reportados en la Tabla 11 y comparados con las concentraciones obtenidas con la digestión total ($\text{HNO}_3\text{-HCl}$). Estos serán discutidos para cada metal más adelante.

Tabla 11. Concentración de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g/g}$, p.s.) en suelos de la Cuenca Alta del río Lerma.

	20 A	20 B	21	23	
Mn	275	214	201	337	499
Zn	92.5	90.1	107.9	110.6	231
Cu	27.4	31.9	22.0	25.8	58.6
Pb	81.1	88.9	83.7	74.2	600
Ni	133.0	147.3	120.8	127.8	194
Cd	4.5	3.7	5.4	6.7	36
Co	1.8	0.5	N.D.	N.D.	24.7
Cr	106.8	208.8	27.4	25.2	62
Fe	21950	22980	21180	23775	N.R.

- Los valores sombreados representa la sumatoria total del metal obtenida de la extracción secuencial
- N.R No realizado N.D. No Detectado

Manganeso

La técnica de extracción secuencial fue eficiente para extraer el Mn de las diferentes fracciones del suelo, reportándose valores mayores al sumar las concentraciones encontradas en las fracciones que la concentración reportada con la digestión HCl-HNO_3 (Tabla 11). Este metal se encuentra asociado a la fracción de óxidos de Fe y Mn (F4) para todas las muestras en un 87.3% (Figura 9 y 10); por su parte Zufiaurre *et al.* (1998) reportaron que en la fracción de óxidos de Fe y Mn se presentaron altas concentraciones de Mn. El pH juega un papel importante en la retención del Mn, de tal manera que su solubilidad se decrementa, no encontrándose de manera significativa en la fracción intercambiable, por lo que no presenta problema de toxicidad para el sistema, aunado a que su concentración no rebasa el intervalo permisible (Tabla 6 y 11).

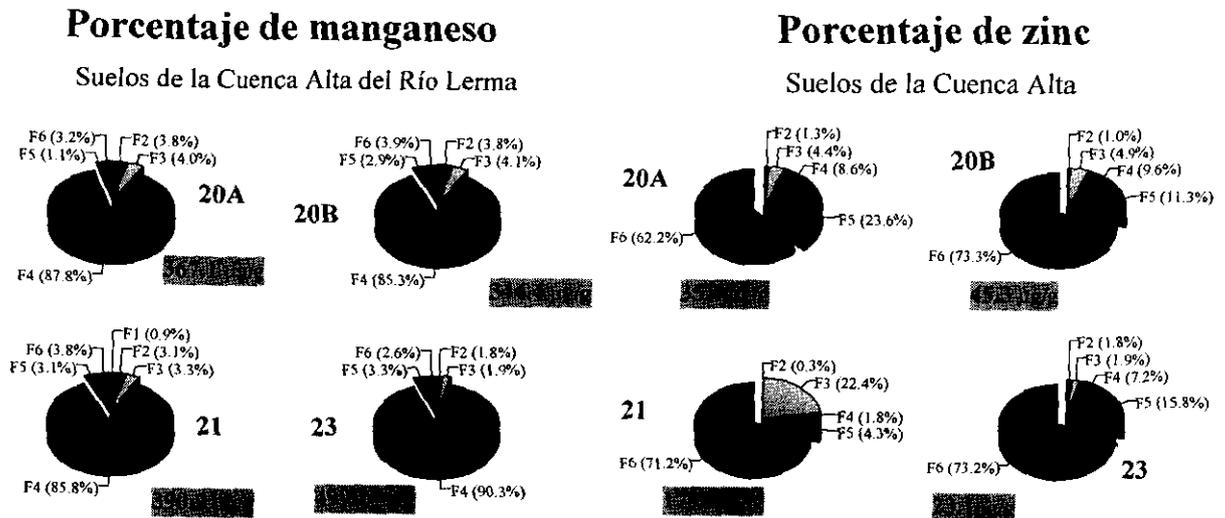


Figura 9. Porcentaje de manganeso y zinc en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Zinc

De manera general, la extracción en multietapas no fue eficiente para extraer el Zn, excepto para la muestra 21. El Zn se encuentra asociado en un 70% a la fracción residual (F6) reflejando así su gran tendencia a no estar disponible; por otro lado, Schalscha *et al.* (1980), reportan la asociación del Zn a la fracción orgánica, encontrándose en este trabajo que la materia orgánica es el segundo componente del suelo en importancia para la sorción del Zn (Figuras 9 y 10). En las fracciones no residuales, el porcentaje de Zn es bajo, en especial en su forma intercambiable (F2) y estando ausente en la solución del suelo (F1). Estos mismos resultados fueron encontrados por Gibson y Farmer (1986) así como Lena y Gade (1997), de igual manera, reportan que el Zn incrementa en el componente residual al disminuir en la fracción orgánica (F5) dando como resultado su baja disponibilidad en los suelos.

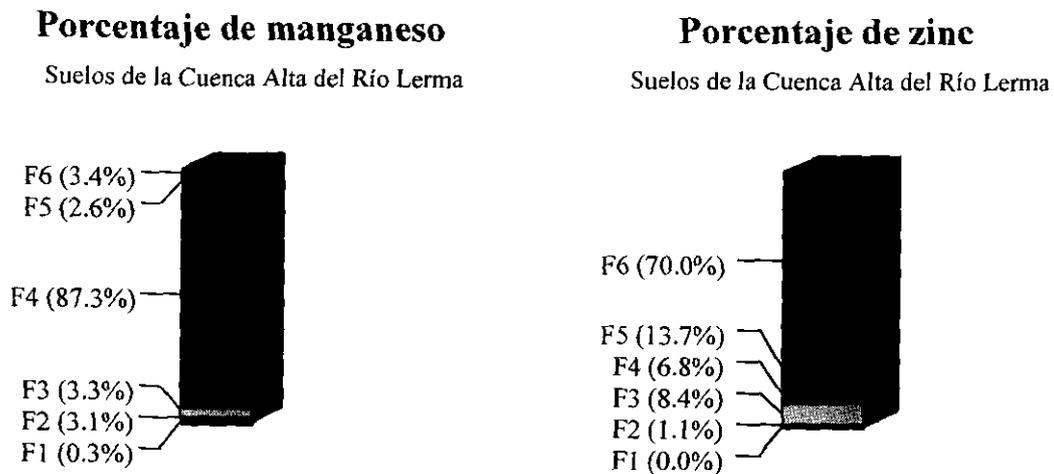


Figura 10. Porcentaje de manganeso y zinc por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Cobre

El comportamiento de la extracción secuencial del Cu respecto a la digestión total fue mejor, reportándose valores más altos con la técnica en multietapas, excepto para la muestra 20 B (Tabla 11).

Se ha reportado que la materia orgánica es un factor importante para la retención del Cu, en donde los compuestos húmicos juegan un papel importante para ligarlo (Flores *et al.*, 1997; Zembryová *et al.*, 1998); sin embargo, en este trabajo se encontró que el Cu, al igual que el Zn, se asocia principalmente a la fracción residual (F6 = 84%), no siendo importante la materia orgánica en su adsorción (F5 = 0.3%), asimismo, el Cu no es prácticamente extraído de los carbonatos (F3) (Figuras 11 y 12); varios reportes indican un comportamiento similar (Gibson y Farmer, 1986; Lena y Gade 1997), concluyendo que más del 75% del Cu total se encuentra asociado a las láminas minerales y secundariamente a óxidos de Fe-Mn y a materia orgánica y sulfuros (Miller *et al.*, 1986); por lo que la formación de complejos Cu-orgánicos no es alta en todos los casos. Así el Cu extraído de la fracción residual, puede estar asociado a la red cristalina de los constituyentes minerales o adsorbido específicamente en los bordes de las redes de la arcilla.

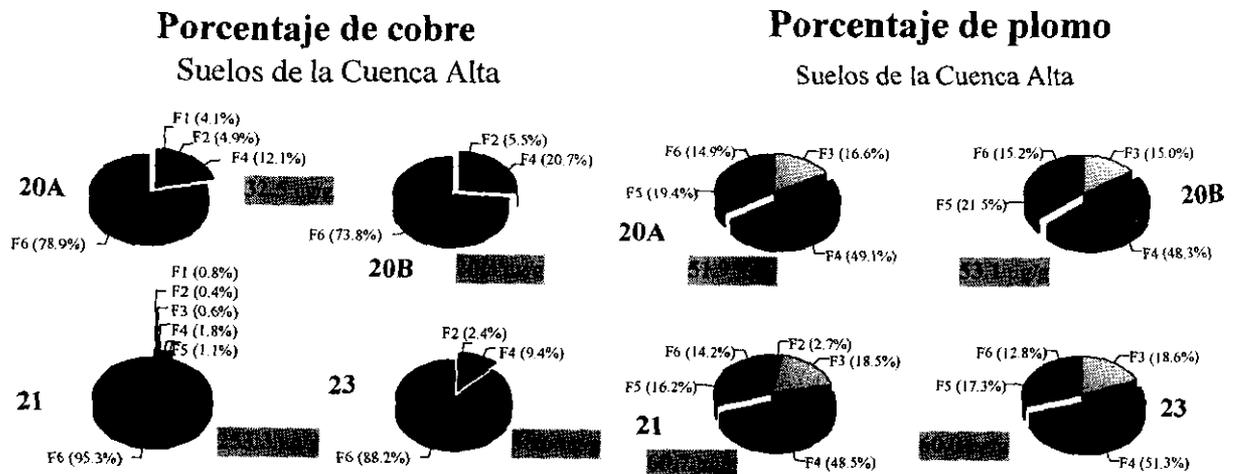


Figura 11. Porcentaje de cobre y plomo en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Al ser este elemento un micronutriente importante para el crecimiento de las plantas, y al no encontrarse de manera significativa en forma intercambiable, hidrosoluble y estar poco asociado a los compuestos orgánicos, pudiera conllevar a un mal desarrollo de las plantas cultivadas, por lo que es necesario adicionarlo como compuesto químico a través del fertilizante.

Plomo

De la misma manera que el Zn, la técnica de extracción empleada en este trabajo no fue eficiente para extraer el Pb de las diferentes fracciones del suelo (Tabla 11); éste no rebasó el límite permisible, pero sí el valor típico reportado (Tablas 6 y 11). Como se observa en las figuras 11 y 12, el Pb presenta una baja movilidad en los suelos analizados, ya que se adsorbe fuertemente a los óxidos de Fe y Mn (F4 = 49.3%); a la materia orgánica y sulfuros (F5 = 18.6%), así como a los carbonatos (F3 = 17.2%). La alta proporción de Pb asociada a la fracción orgánica se debe a la alta constante de estabilidad del Pb con los ácidos húmicos para formar complejos estables ($\log K = 6.13$), así como la tendencia que presenta el Pb para precipitar con los ácidos fúlvicos a concentraciones bajas (Flores *et al.*, 1997; Hlavay y Polyák, 1998). Así mismo, Kabata-Pendias y Pendias (1992), reportan que el Pb se asocia principalmente a arcillas, materia orgánica, óxidos e hidróxidos de Fe y Al, favoreciéndose a pH no ácido su asociación a

carbonatos y la formación de complejos orgánicos estables; siendo que la materia orgánica juega un papel importante para ligar Pb en suelos contaminados.

La adsorción de Pb depende del tipo de ligandos que participan en la formación de complejos de hidróxidos de Pb; por ejemplo, $PbOH^+$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, dándose por un proceso de intercambio catiónico (montmorillonita), o bien por adsorción competitiva (caolinita, illita) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

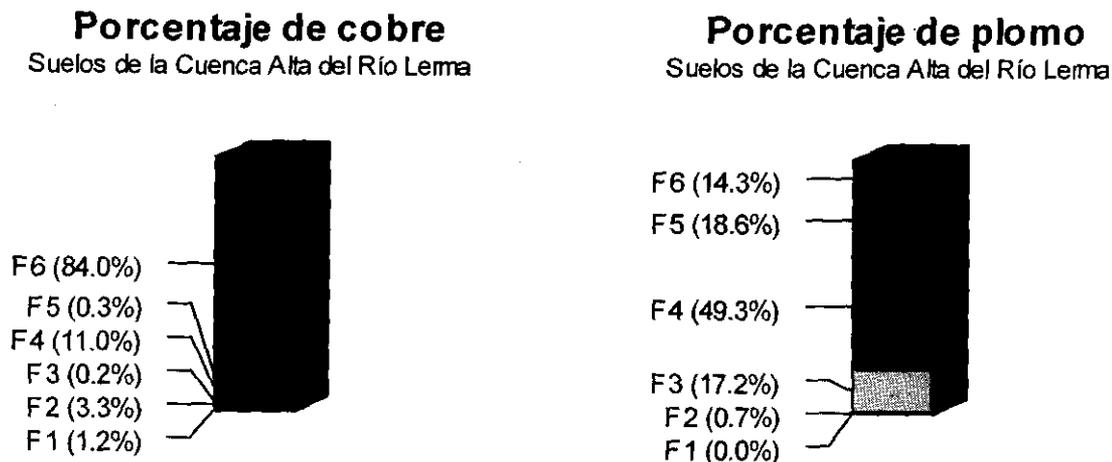


Figura 12. Porcentaje de cobre y plomo por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Es necesario indicar que los metales ligados a los carbonatos pueden moverse fácilmente y entonces ser disponibles bajo condiciones de pH bajo (Zemberyová *et al.*, 1998). Hay que remarcar la importancia de los óxidos de Fe y Mn para la adsorción del Pb sobre la de otros elementos como es el caso del Zn y Cd, debido a que se presenta una retención competitiva, siendo favorecida la retención del Pb (Rendell y Batley, 1980). Asimismo, de acuerdo a los resultados de Gibson y Farmer (1986), se atribuye que el Pb está asociado específicamente a la fracción moderadamente reducible (óxidos de hierro) y que la fracción residual no es de gran importancia en la retención del Pb como sucede con el Cu, Zn y Cd.

Níquel

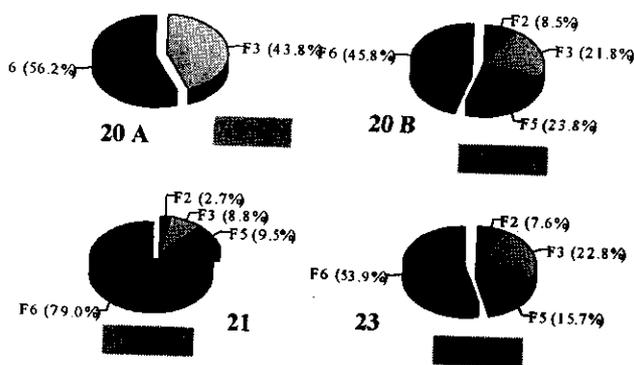
A pesar de rebasar los límites permisibles en su concentración total, el Ni no representa un riesgo de toxicidad ya que no se encuentra de forma hidrosoluble (F1) y, el

porcentaje de Ni intercambiable es muy bajo (F2 = 4.7%), aunado a que se encuentra asociado a la fracción residual (F6 = 53.1%)(Figuras 13 y 14). Zemberyová *et al.*, (1998) reportan que el Ni se encuentra en forma inorgánica y de manera residual, por lo que no se presenta disponible para las plantas. Por su parte Gupta y Chen (1975) y Tessier *et al.* (1979), sugieren que la mayor parte del Ni en los suelos y sedimentos tiene naturaleza detrítica, de tal manera que se encuentra ocluido en los silicatos durante la alteración del suelo. Tuin y Tels (1990) mencionan que los cationes de Ni se pueden difundir hacia el interior de las partículas arcillosas del suelo, principalmente en minerales laminares como la illita. Por otro lado, el Ni presente en la fracción residual puede ser debido a la sustitución de éste por el Fe en minerales tipo espinela (Sposito, 1989).

La extracción en multietapas del Ni no fue eficiente para ninguna de las muestras reportadas (Tabla 11).

Porcentaje de níquel

Suelos de la Cuenca Alta



Porcentaje de cadmio

Suelos de la Cuenca Alta del Río Lerma

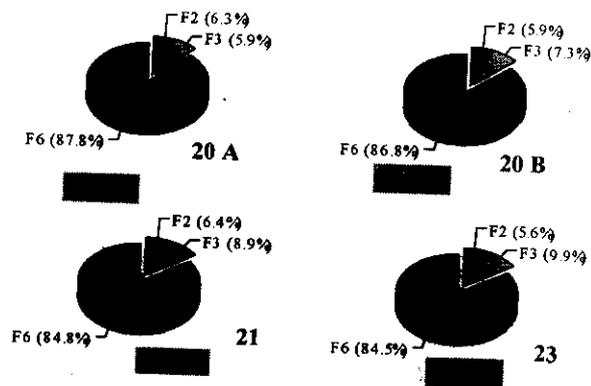


Figura 13. Porcentaje de níquel y cadmio en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Cadmio

El valor de la sumatoria de la concentración del Cd en cada fracción, muestra un valor mayor que el reportado con la extracción total, excepto para la muestra 23 (Tabla 11). La muestra 20A rebasa el valor permisible con la sumatoria total (7.1 µg/g) (Tablas 6 y 11). Al igual que el Zn, Cu y Ni, el Cd se encuentra principalmente en la fracción residual, por lo que no es potencialmente disponible. En el caso del Cd, éste se encuentra

asociado solamente a tres fracciones: intercambiable (F2 = 6%), carbonatos (F3 = 8%) y residual (F6 = 86%) (Figuras 13 y 14). Gibson y Farmer (1986) y Lena y Gade (1997), también encontraron que la mayoría del Cd en los suelos está asociado a la fracción residual, siguiéndole la intercambiable y carbonatos. La presencia de Cd en la fracción residual se debe, posiblemente, a los distintos tipos de enlaces que este elemento forma con los diversos constituyentes del suelo, entre los que se pueden citar la incorporación a las redes minerales silicatadas y la presencia, como inclusión, en óxidos minerales resistentes (Miller *et al.*, 1983).

El hecho de que el Cd no se presente en todas las fracciones es explicado por Lena y Gade (1997), los cuales reportan que dicho metal se presentará en todas las fracciones cuando su concentración sea mayor a $50\mu\text{g/g}$, siendo que en este trabajo se encontraron concentraciones por debajo de los $7.5\ \mu\text{g/g}$. Es importante tomar medidas para no incrementar las concentraciones de Cd en los suelos, ya que éste se puede encontrar potencialmente disponible para ser absorbido por las plantas al estar presente en la fracción intercambiable.

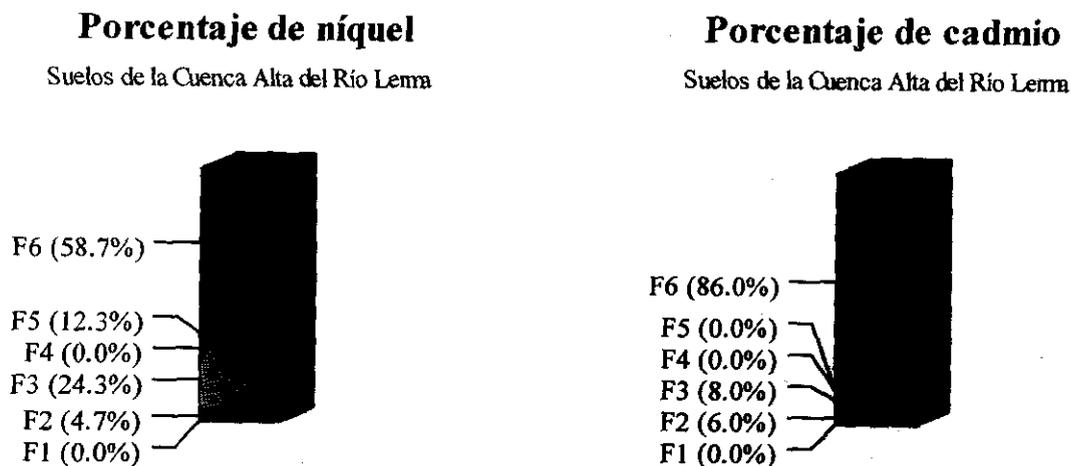


Figura 14. Porcentaje de níquel y cadmio por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Cobalto

Como se observa en la Tabla 6, la extracción del Co en multietapas es más eficiente que la extracción con $\text{HNO}_3\text{-HCl}$; asimismo, se encontró que la sumatoria de la concentración de Co

no rebasa los límites permisibles pero sí el valor típico reportado en suelos (Tablas 6 y 11). El Co, como elemento traza, se encuentra de manera insoluble al adsorberse fuertemente a los óxidos de hierro y manganeso (F4 = 47.9%), aunado a que el porcentaje de Co en solución (F1) e intercambiable (F2) es muy bajo (< 3.6%), por lo que este metal presenta baja movilidad y disponibilidad hacia las plantas. Lo anterior está dado porque durante el intemperismo el Co es relativamente móvil en ambientes ácidos y oxidantes, pero gracias a la alta sorción de los óxidos de Fe y Mn así como de las arcillas, este metal no migra hacia la fase soluble. La gran afinidad, y por lo tanto sorción, de los óxidos de Mn por el Co se da por la oxidación de Co^{2+} a Co^{3+} en la interfase oxidante, la reducción del Mn^{4+} a Mn^{3+} en las láminas cristalinas oxidantes y la subsecuente sustitución del Mn^{3+} o Mn^{4+} por Co^{3+} ; dicha sorción incrementa con el pH (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

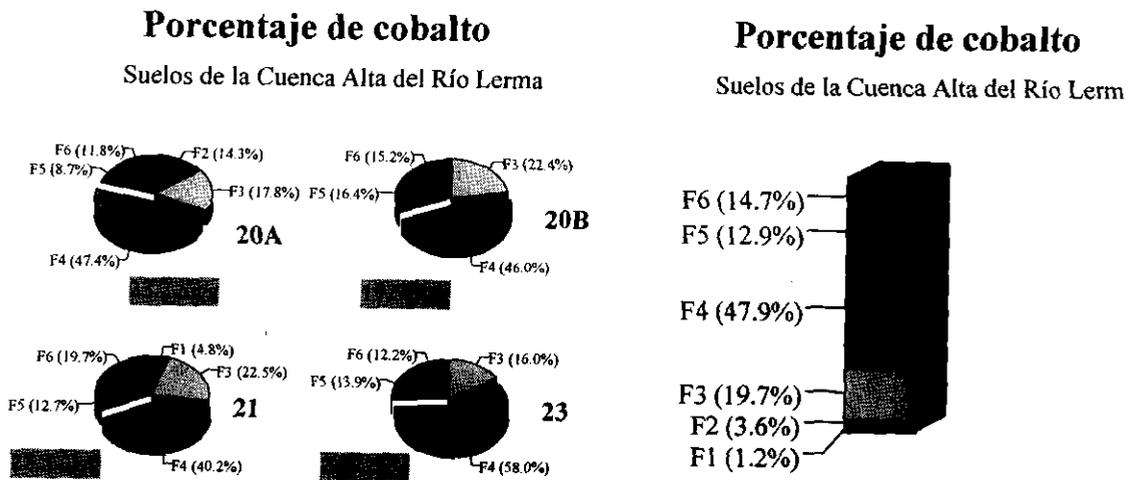


Figura 15. Porcentaje de cobalto en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Aunque el porcentaje de cobalto asociado a la materia orgánica es bajo (F5 = 12.9%), hay que recordar que los quelatos orgánicos de Co son fácilmente móviles y translocados por lo que están disponibles para las plantas; esto se presenta cuando las suelos tienen pH alto y están bien drenados (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Cromo

Como se observa en la Tabla 11, la técnica de extracción no resultó ser eficiente para la determinación del Cr en las diferentes fracciones del suelo, obteniendo valores hasta 20 veces menores en la sumatoria que con la digestión total en HNO_3 -HCl. El Cr se

encontró principalmente en la fracción oxidable (F5 o materia orgánica) y residual (F6), siendo en un 56.8 y 39.9% respectivamente; estos resultados están en concordancia con lo reportado por Schalscha *et al.* (1980), Pérez-Cid *et al.* (1996) y Zufiaurre *et al.* (1998). Se ha reportado la formación de complejos Cr-orgánico en la capa superficial de suelos con pH 7.0-7.7, a los cuales se les ha vertido residuos ricos en materia orgánica; evidentemente, el Cr añadido a través de las aguas residuales se acumula principalmente en la capa arable (Schalscha *et al.*, 1980). El comportamiento del Cr se modifica por la formación de complejos orgánicos; el principal efecto de la materia orgánica es la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} por lo que la disponibilidad del elemento disminuye. Hay que recordar que el pH juega un papel importante en la movilidad del Cr, de tal manera que este es transportado hacia la planta en forma aniónica (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La asociación de Cr a la fracción residual, puede ser debida a la presencia de este elemento por sustitución isomórfica de Fe y Al en minerales del grupo espinela (Sposito, 1989), como inclusión en las redes silicatadas de esmectitas e illitas, o como formación de precipitados insolubles (Sheppard y Thibault, 1992) y de hidróxidos.

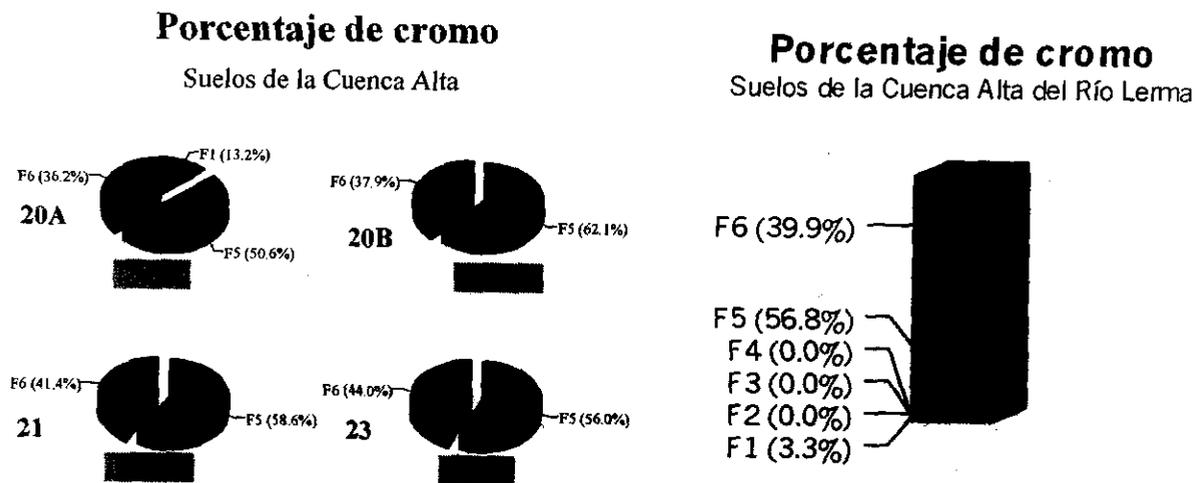


Figura 16. Porcentaje de cromo en suelos irrigados con aguas del río Lerma

En la Fig. 16 puede observarse que la muestra 20 A es la única que presenta Cr en solución (F1), la presencia de este elemento en una de las fracciones más disponibles se puede atribuir a la formación de complejos del Cr con sustancias orgánicas fácilmente solubles, principalmente en suelos antropizados, afectados por riego con aguas residuales

u otro tipo de residuos orgánicos aplicados a dichos suelos (Bruce *et al.*, 1983), e incluso, por componentes orgánicos formados por exudados de las raíces de las plantas (James y Bertlet, 1983).

6.3.1. Conclusiones

La concentración de Cu obtenida en la sumatoria de la extracción secuencial de la muestra 21 rebasa el valor permisible reportado para suelos, de igual manera, el Cd se encuentra por arriba de su límite en el caso de la muestra 20 A.

La fracción residual (F6) es la principal responsable para la adsorción de Ni, Zn, Cu y Cd (59-86%) en los suelos analizados, los óxidos de Fe-Mn (F4) en la retención de Co, Pb y Mn (48-87%) y la materia orgánica y sulfuros (F5) para el caso del Cr (57%).

La disponibilidad de los metales en los suelos irrigados con agua del río Lerma es baja, por lo que los problemas de fitotoxicidad son mínimos.

6.4. SEDIMENTOS DE LA CUENCA MEDIA

Manganeso

Como se observa en la Tabla 12 la extracción en multietapas del Mn fue eficiente para todas las muestras, excepto para la G2 (0-12) (desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma), con lo que respecta a los valores de la sumatoria total el rango de concentración encontrado va de 183 a 422 $\mu\text{g/g}$.

Tabla 12. Concentración de metales pesados totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g/g}$, p.s.) en sedimentos de la Cuenca Media.

	G 21	G 24	G 25	G 2 (0-12)
Mn	129.0	255.0	270.0	379.0
Zn	49.7	64.1	60.3	158.0
Cu	74.0	39.0	45.5	40.4
Pb	93.0	56.0	64.0	28.0
Ni	38.0	40.0	36.0	31.0
Cd	7.7	7.0	7.1	0.5
Co	3.6	5.3	5.4	7.5
Cr	15.0	20.6	26.2	19.6
Fe	24 435	22 140	27 875	29 280

• Los valores sombreados representa la sumatoria total del metal obtenida de la extracción secuencial
N.R No realizado

Los óxidos de Fe y Mn juegan un papel importante en la sorción del Mn para todas las muestras (Figura 17), encontrándose altos niveles asociados a dicha fracción (F4 = 66.1%) (Figura 18); estos resultados están en concordancia con lo reportado por Shuman (1979) y Chen *et al.*, (1996). Zufiaurre *et al.*, (1998) indica que es necesario tomar en cuenta las condiciones redox en el sistema, debido a que se podrían liberar cantidades importantes de Mn bajo condiciones reductoras; sin embargo, de acuerdo a los niveles reportados en este trabajo, no se presentaría un problema de toxicidad por Mn a pesar de cambiar las condiciones redox y/o de pH del sistema, debido a que los valores de la sumatoria se encuentran por debajo del valor permisible reportado en la Tabla 3.

Zinc

La fracción de óxidos de hierro (F4) es muy importante en la química del Zn tanto en suelos como sedimentos, adsorbiendo cantidades considerables de dicho metal; estos óxidos pueden ocluir al Zn al precipitarlo o bien al adsorberlo fuertemente (Shuman, 1979); esto se corrobora al encontrar el 37% del Zn total asociado a dicha fracción, siendo ésta la más importante para la sorción de Zn en la muestra G24 (río Tarandacuau), con un 85.6% de Zn asociado a dicha fracción. Asimismo, los elevados niveles de materia orgánica dan como resultado un alto porcentaje de Zn asociado a la fracción orgánica y a sulfuros (F5 = 30.9%); principalmente en las muestras G21 y G25 (canal en Inchamácuaro y Tziritzícuaro, respectivamente), que presenta el 50% del metal en esta fracción (Figuras 17 y 18). Este comportamiento es reportado por Shuman (1979), Baruah *et al.*, (1996), Pérez-Cid *et al.*, (1996) y Zufiaurre *et al.*, (1998). La constante de estabilidad del Zn con la materia orgánica es baja; pero aún así, grandes cantidades de Zn se encuentran ligadas a las sustancias orgánicas en suelos y sedimentos minerales; la solubilidad del Zn está controlada por factores similares a los del Cu; sin embargo, el Zn se solubiliza más rápidamente (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Para el caso de la muestra G2 (0-12) (desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma), la fracción residual o F6 tiene un papel primordial en la retención del Zn (Fig. 17).

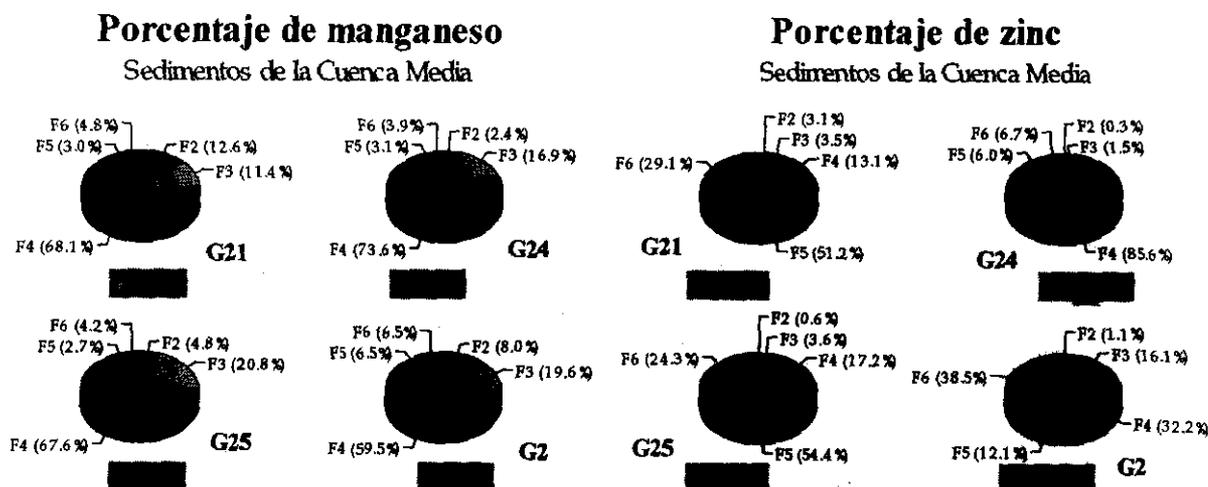


Figura 17. Porcentaje de manganeso y zinc en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Estos resultados demuestran que el Zn no se encuentra de manera disponible; de hecho la materia orgánica así como los óxidos de Fe y Mn tienen un efecto de remoción para el Zn en solución y pueden proveer su adsorción (Lena y Gade, 1997); sin embargo, hay que recordar que la liberación del metal es estrechamente afectada por el Eh y pH.

Al comparar los valores obtenidos con el valor permisible propuesto (Tablas 3 y 12), se observó que la muestra G24 y G2(0-12) rebasan dicho límite en la sumatoria total.

Cobre

El pH relativamente alto ayuda en la retención de grandes cantidades del metal en los sedimentos, en donde es adsorbido rápidamente, dando como resultado, niveles residuales altos (F6) y ligados a óxidos de Fe-Mn (F4) principalmente en la muestra G2(0-12) y G21, respectivamente (Fig. 19), las cuales rebasan en la sumatoria total el valor permisible reportado en la Tabla 3.

Los óxidos de hierro y manganeso resultaron ser importantes en la retención del Cu, sobre todo para el caso del canal en Inchamácuaro (G21) y río Tziritzicuaro (G25); Baruah *et al.*, (1996), reportan también dicha asociación, de igual manera la F6 o residual, retiene altos porcentajes del metal. Por otro lado, las muestras G21 y G2(0-12) son las que no presentan niveles de Cu en solución (F1) (Fig. 19).

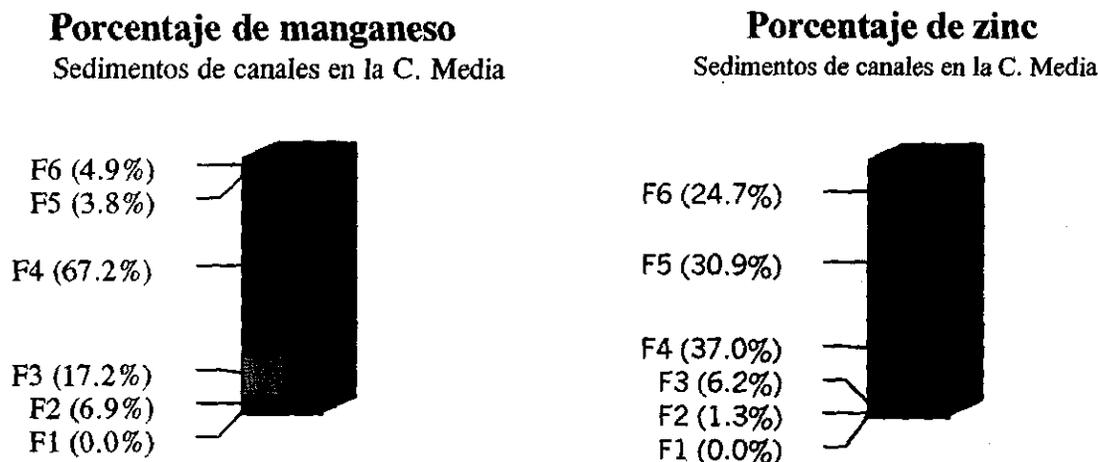


Figura 18. Porcentaje de manganeso y zinc por fracción en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

De manera general, los niveles de Cu intercambiable y soluble en agua son bajos (Fig. 20), algunas posibles explicaciones para entender este comportamiento son: i) la formación de complejos estables entre el Cu y la materia orgánica, ii) la sorción por hidróxidos en el suelo, y iii) la formación de precipitados de Cu (Silviera y Sommers, 1977), ésto queda demostrado al analizar las Fig. 19 y 20.

El hecho de que el Cu se encuentre asociado a las últimas fracciones (Fig.20) indica su baja disponibilidad, por lo que no es potencialmente tóxico a pesar de rebasar los límites permisibles, como es el caso de la muestra tomada en el canal de Inchamácuaro, Mich. (G21), y en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma (G(2)0-12) (Tablas 3 y 12); Hickey y Kittrick (1984), reportan que el Cu se asocia a las fracciones orgánica (F5), óxidos de Fe-Mn (F4) y residual (F6); esta misma tendencia fue observada en las muestras de sedimentos tomadas en la Cuenca Media. Es importante considerar que la tasa de sorción varía según el tipo de arcilla/sedimento, pH, competencia entre cationes, la presencia de ligandos y de óxidos de Fe-Mn (Baruah *et al.*, 1996).

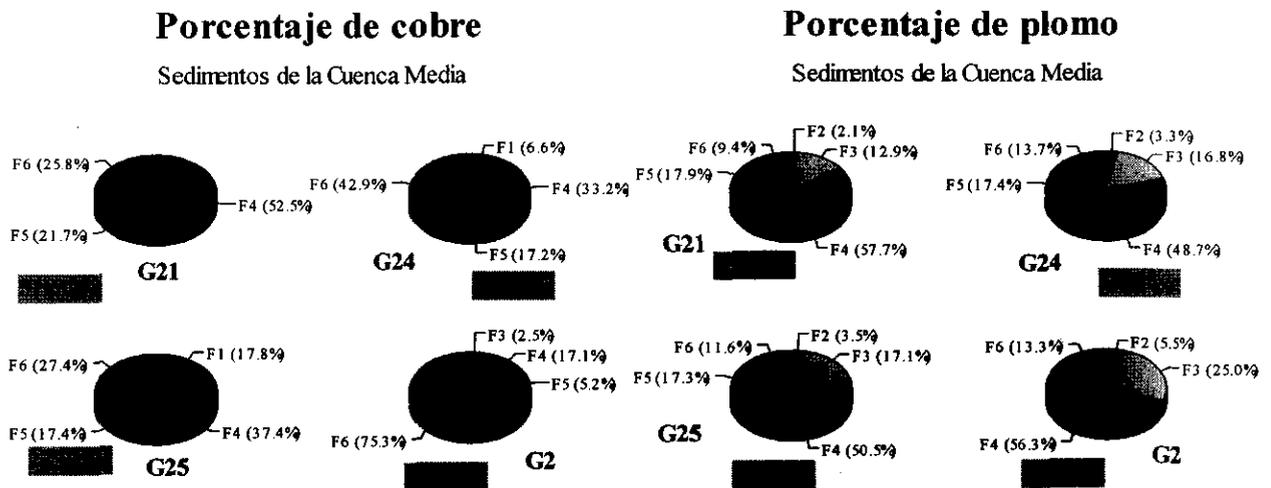


Figura 19. Porcentaje de cobre y plomo en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Plomo

Al comparar las concentraciones de Pb obtenidas (Tabla 12), con el valor permisible mostrado en la Tabla 3, se observó que todas las muestras sobrepasan el límite

propuesto por Müller *et al.*, (1992) no presentándose este comportamiento al considerar el criterio dado por Fergusson (1990); sin embargo, las concentraciones de Pb que van en un intervalo de 36.6 a 76.3 $\mu\text{g/g}$, no se consideran de riesgo para causar problemas de toxicidad; lo anterior obedece a que la mayor porción de Pb está ligada a óxidos de Fe-Mn (F4 = 53.3%). Baruah *et al.*, (1996) y Chen *et al.*, (1996) reportan los mismos resultados. El proceso de retención del plomo a los óxidos de Fe-Mn es favorecido por el pH. Se ha visto que el Pb^{2+} seguido del Cu^{2+} , son los cationes divalentes que son preferentemente adsorbidos por los óxidos de Fe-Mn (Sheppard y Thibault, 1992). La adsorción del Pb^{2+} se ha considerado como de “muy fácil disponibilidad” debido a su gran radio iónico, lo cual impide la formación de enlaces bidentados entre el metal y dos átomos de Fe en la superficie del óxido; es por ello que el catión de Pb sólo ocupa los sitios de adsorción de bajas energías de enlace; asimismo, no es probable la difusión de este metal en las estructuras de los óxidos. Todo ello justifica la tendencia de no encontrar grandes cantidades de este metal en la fracción residual (Padamanabam, 1983).

Miller *et al.* (1983), concluyen que la fracción de carbonatos juega un papel importante en la retención de Pb para algunas muestras; en este trabajo se observó que dicha fracción (F3) ocupa un papel secundario en la sorción del metal (Fig. 20).

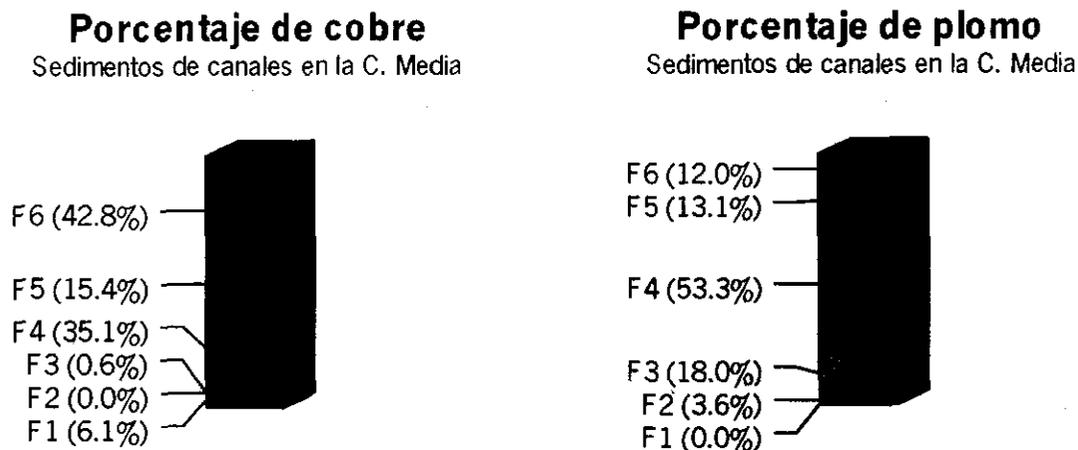


Figura 20. Porcentaje de cobre y plomo por fracción en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Níquel

En este trabajo se demostró la baja biodisponibilidad del Ni debido a su alta afinidad a la fracción residual (F6 = 32.8%) y a la materia orgánica (F5 = 29.9%) (Fig. 22); estos mismos resultados fueron reportados por Baruah *et al.*, (1996), Pérez-Cid (1996) y Zafíaurre *et al.*, (1998). Asimismo, se observó que los carbonatos tienen un papel importante en la retención del Ni, encontrándose niveles relativamente altos asociados a dicha fracción (F3 = 21.2%), a diferencia de lo que ocurre con el Cu, Cr y Zn (Zafíaurre *et al.*, 1998). De manera particular, las muestras tomadas en el canal de Inchamácuaro (G21), río Tarandacuau (G24) y canal en Tziritzícuaro (G25) presentaron los mayores porcentajes de Ni asociado a la materia orgánica (> 30%); mientras que, en la desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma (G2(0-12)) este elemento se asoció principalmente a la fracción residual (72%) (Fig. 21).

Dependiendo del pH, las formas de Ni asociadas a óxidos son las más disponibles para las plantas (NiOH^+ , forma preferencialmente sorbida), presentándose una relación inversa de la solubilidad del metal con el pH. En cuanto a la materia orgánica, ésta es capaz de movilizar al Ni de carbonatos y óxidos a pesar de que la unión Ni-ligandos orgánicos no es fuerte; los ligandos complejantes como SO_4^{4-} y ácidos orgánicos disminuyen la sorción de Ni. La movilización de Ni de la fase sólida parece ser posible en presencia de ácidos fúlvicos y húmicos, por lo que este elemento puede ser muy móvil en sistemas con alta capacidad complejante (ricos en materia orgánica y contaminados) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Al comparar las concentraciones obtenidas en la sumatoria total de la extracción secuencial con el permisible propuesto por Müller *et al.*, (1992) (Tablas 3 y 12), se observó que sólo la muestra G2 (0-12) rebasa dicho valor; sin embargo, es en este sitio donde la fracción residual retiene un alto porcentaje del elemento (Fig. 21).

Cadmio

Considerando el valor obtenido en la sumatoria total se observó que todas las

muestras rebasan el límite permisible en un 164% más en promedio (Tablas 3 y 12).

En la zona de estudio es importante tomar medidas para evitar el incremento en la concentración de Cd en los sedimentos, debido a que éste se encuentra disponible para las plantas principalmente en los sitios G24, G25 y G2 (0-12) (Fig. 21), lo anterior obedece a los altos niveles de Cd ligados a la fracción intercambiable (F2) y de carbonatos (F3), sumado a su bajo contenido adsorbido en la fracción residual (F6) (Fig.22); asimismo, se debe tener un control del pH, ya que la acidez del medio incrementa la disponibilidad del metal; una posible solución para controlar la solubilidad de este elemento es favorecer su unión a los carbonatos secundarios al incrementar el pH, por la fácil sustitución del Ca^{2+} por Cd^{2+} . Al encontrarse en la zona de estudio un $\text{pH} > 7.5$, se determina que el Cd no es fácilmente movable, por lo que la solubilidad del CdCO_3 y $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$ controlarían su movilidad (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

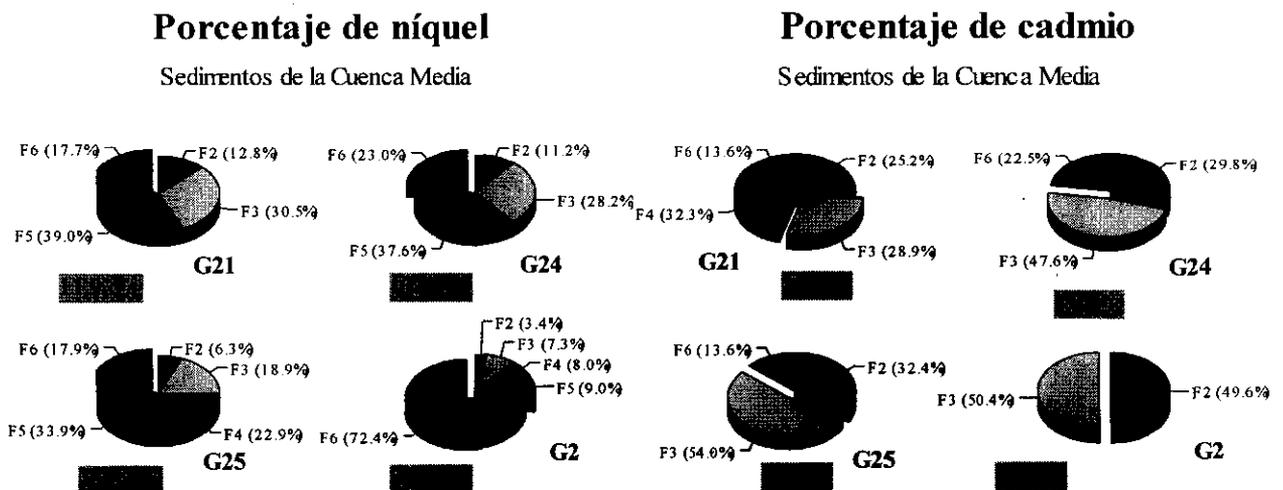


Figura 21. Porcentaje de níquel y cadmio en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

La presencia de Cd en la fracción carbonatada pone de manifiesto los diferentes tipos de asociación de este elemento con los carbonatos: i) en sitios de cambio en competencia con Ca^{2+} (Cavallaro y McBride 1978; Pickering *et al.*, 1982), ii) sustitución isomórfica de Ca^{2+} por Cd^{2+} y formación de CdCO_3 y CaCO_3 (Papadopoulos y Rowell, 1988), iii) posibles precipitaciones de CdCO_3 previa adsorción de este metal sobre la superficie de los carbonatos (McBride, 1979).

Teóricamente, el Cd se encuentra frecuentemente presente en la fracción de materia orgánica y sulfuros, estando asociado en un 90% a los sulfuros y de acuerdo a cálculos termodinámicos, también se sugiere la formación de CdS; sin embargo, según el método de extracción secuencial, este elemento se asocia a los carbonatos y a la fracción intercambiable y en menor grado a óxidos. Los altos niveles de Cd disponible respecto a las fracciones no disponibles son también reportados por Hickey y Kittrick (1984) y Hlavay y Polyák (1998).

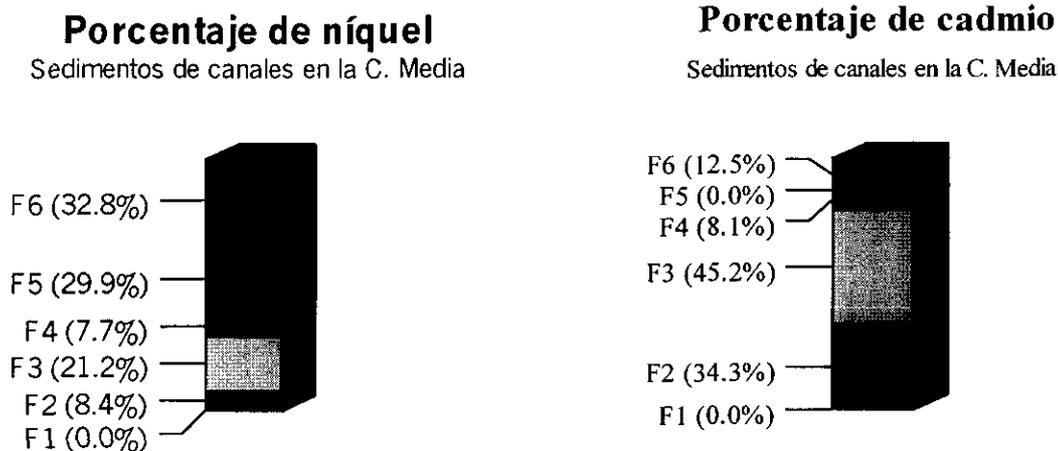


Figura 22. Porcentaje de níquel y cadmio por fracción en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Cobalto

De manera general, la técnica de especiación empleada fue eficiente para la extracción del Co en las diferentes fracciones; sus concentraciones oscilan en un intervalo de 1.5 – 26.5 μm (Tabla 12). El esquema de especiación sugiere que la mayor proporción de Co se encuentra asociado a óxidos de Fe-Mn y, en menor medida, a los carbonatos (Fig.24); sin embargo, hay que hacer notar que estos últimos juegan un papel determinante en la movilidad del Co en la desembocadura del río Guanajuato en el río Lerma (G2 (0-12)) en donde el 100% del metal está asociado a dicha fracción (Fig. 23).

Cromo

Una vez más se confirmó al analizar los resultados de la Tabla 12, que el método empleado para la extracción secuencial no es eficiente para la liberación del Cr en las

diferentes fracciones del sedimento. Para el caso del canal en Inchamácuaro y en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma (G21 y G2 (0-12), respectivamente), la materia orgánica o F5, es importante en el proceso de movilización del metal; mientras que, para el sitio en el canal Tziritzicuaro (G25) y el río Tarandacuau (G24) las láminas de silicatos o F6, son las más importantes (Fig.23). De manera general, el Cr no está disponible en ninguno de los sitios analizados debido a que se encuentra ligado en el siguiente orden: materia orgánica y sulfuros > residual > óxidos de Fe-Mn (Fig. 24), por lo que no representa riesgo alguno de toxicidad para el sistema, aunado a que no rebasa los límites permisibles (Tablas 3 y 12); Hlavay y Polyák (1998) encontraron los mismos resultados.

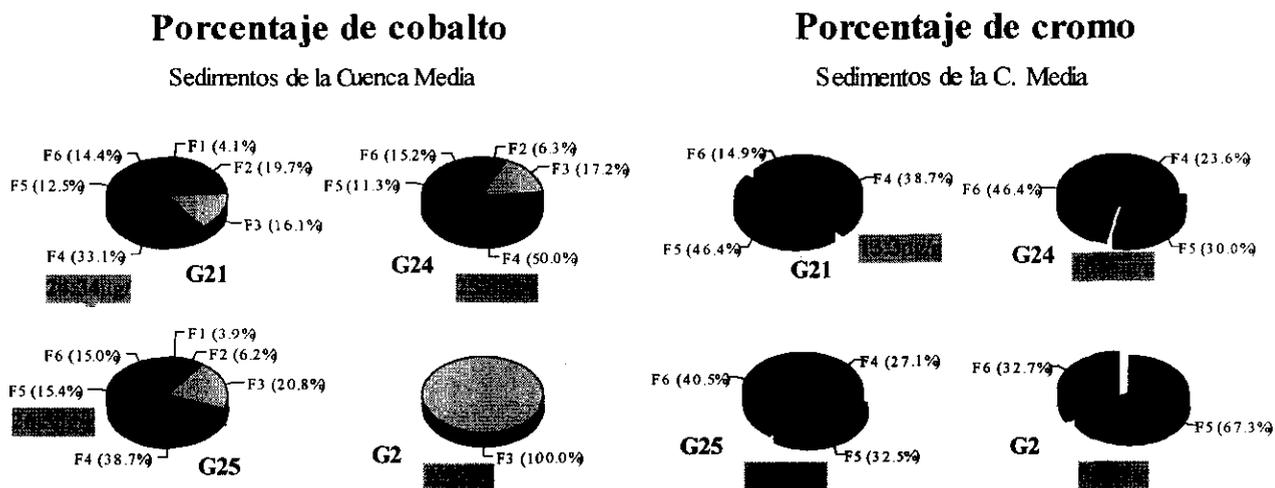


Figura 23. Porcentaje de cobalto y cromo en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

La sedimentación de detritos de complejos de Cr vía cromita y magnetita, ha contribuido quizá al enriquecimiento de Cr en los sedimentos. Los óxidos de Fe-Mn que sirven como partículas recubridoras transportan Cr no detrítico a los sedimentos superficiales, los cuales a su vez causan el enriquecimiento de Cr dentro de ellos mismos (Baruah *et al.*, 1996).

De acuerdo a Tuin y Tels (1990), el empleo de H_2O_2 y HNO_3 como agentes altamente oxidantes para la extracción de la fracción 5, o de materia orgánica y sulfuros, puede provocar la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} . El cromo hexavalente es más móvil por lo

que puede ser determinado en la F5; la presencia de óxidos de Fe con alto grado de cristalinidad, puede frenar la oxidación del Cr que se encuentra asociado a dichos óxidos por lo que permanecería fuertemente retenido, siendo liberado hasta la fracción residual (F6).

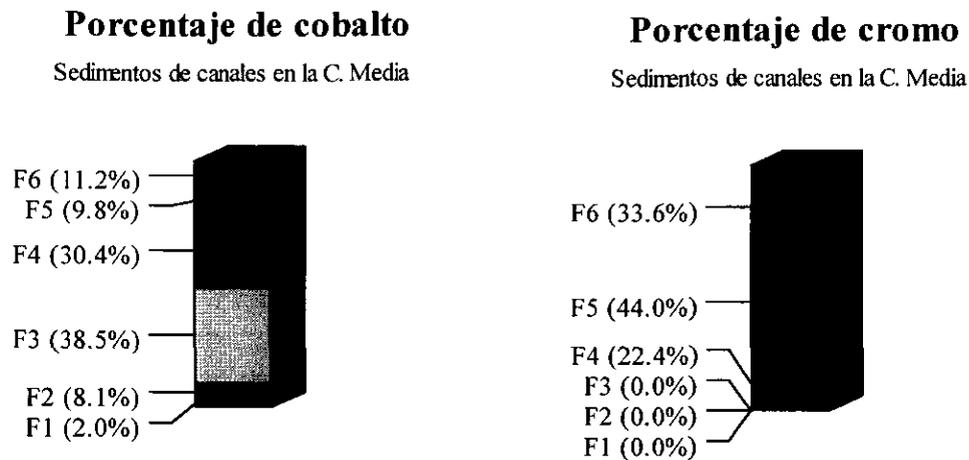


Figura 24. Porcentaje de cobalto y cromo por fracción en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

6.4.1. Conclusiones

La concentración de Cd rebasa el valor permisible propuesto por Müller *et al.* (1992) en todas las muestras de sedimentos.

La muestra tomada en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma (G2 (0-12)) presenta los niveles más altos de metales pesados, rebasando el límite permitido para Cd, Cu, Ni y Zn. Asimismo, la muestra G21 se encuentra por arriba del valor permitido para Cu; mientras que la G24 para zinc.

En los sedimentos del canal de Inchamácuaro y los ríos muestreados, la fracción de óxidos de Fe-Mn (F4) tiene un papel importante para la retención de Pb, Mn, Zn y Cu; siguiéndole la fracción residual (F6) para el caso del Ni y la de carbonatos (F3) para Cd y Co.

Los sedimentos presentaron altos porcentajes de Cd intercambiable (F2 = 34.3%), principalmente en la muestra tomada en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma (G(2)0-12).

7. COMPORTAMIENTO GENERAL DE LOS METALES Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

7.1. CORRELACIONES SIMPLES

Las fracciones coloidales presentan un papel muy importante en la retención y liberación de los microelementos hacia las plantas debido a la formación de quelatos, como es el caso del Zn y Cu; asimismo, las arcillas y óxidos de Fe y Al son fundamentales. La carga permanente de las arcillas y los sitios dependientes del pH de la materia orgánica, retienen a los cationes por atracciones electrostáticas no específicas; en ausencia de un pH alto, que favorece la hidrólisis, los metales divalentes y trivalentes se intercambian sobre capas silicatadas; así metales como Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} y Cr^{2+} pueden ser atraídos por arcillas del tipo esmectitas debido a fuerzas electrostáticas (Ross, 1994). Es por ello que al trabajar en ambientes naturales es importante analizar en su conjunto las interacciones entre las diferentes propuestas y caracteres, tanto de los suelos como de los sedimentos para entender el comportamiento de los metales en el sistema.

La variabilidad en los resultados, sobre todo de Ni y Zn, es reportada por Tessier *et al.*, (1979) así como por Hickey y Kittrick (1984), dando como resultados valores altos en la desviación estándar relativa; esto se atribuye a la baja aleatorización debido al gran tamaño de las partículas (principalmente por el paso de las muestras a una malla de 2 mm).

La fuerte retención del Pb y Cu en relación con la del Cd y Zn parece ser una característica común de los componentes tanto de los suelos como de sedimentos. El Pb y Cu permanecen fijos en la superficie de las láminas, mientras que el Cd y Zn son más móviles, particularmente a un pH <6.0. Debido a la fuerte retención del Pb en los suelos y sedimentos, los efectos fitotóxicos por este metal son raros. Con lo que respecta al Zn y Cd, el Zn forma complejos más estables que el Cd, independientemente de la naturaleza del ligando (Elliot *et al.*, 1986). El comportamiento similar del Cu y Pb quedaron de manifiesto en este trabajo al encontrar una correlación positiva entre estos dos elementos ($r = 0.9768$; $p = 0.0001$) (Fig. 25).

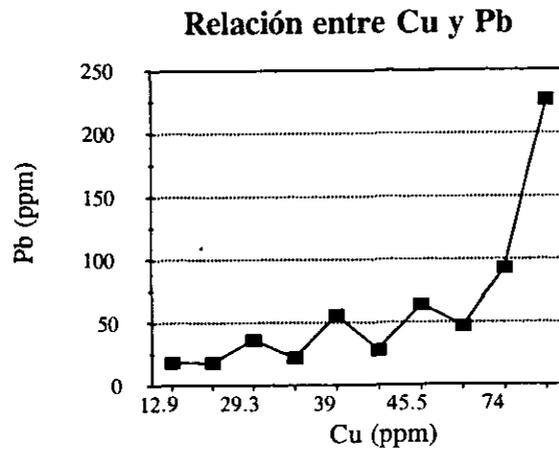


Figura 25. Relación entre la concentración total de cobre y plomo en sedimentos superficiales

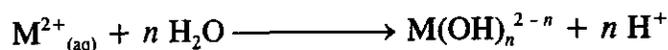
Todos los metales bivalentes presentan una correlación entre el tamaño iónico y la adsorción selectiva; la fuerza con la cual los cationes de igual carga son atrapados en los sitios de cambio de los coloides es, generalmente, inversamente proporcional al radio de deshidratación; así, el orden predicho de selectividad basado en el radio de deshidratación es: Pb^{2+} (0.120 nm) > Cd^{2+} (0.097 nm) > Zn^{2+} (0.074 nm) > Cu^{2+} (0.072 nm). La secuencia de adsorción $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd}$ es explicable en términos de los productos hidrolizables del metal; para la adsorción de los metales hidrolizados en diversos óxidos, el pH en el cual ocurre la adsorción puede estar relacionado con el pK del primer producto de la hidrólisis del metal en cuestión. El orden ascendente del valor de pK es: Pb (6.2) < Cu (8.0) < Zn (9.0) < Cd (10.1), el cual también corresponde al orden de afinidad para su adsorción. Esto sugiere que los complejos hidroximetálicos (MOH^+) son más adsorbibles que los cationes metálicos libres (M^{2+}); la adición de un grupo OH^- reduce los requerimientos de energía libre para la adsorción después de que se presenta una eliminación o rearrreglo de la película de hidratación que funge como adsorbato, previo al proceso de adsorción (Elliot *et al.*, 1986).

Los metales tienden a desorber o disolverse de los sólidos cuando el pH decrece, cuando se incrementa entonces se adsorben o precipitan pero solo hasta cierto límite, después del cual son de nuevo solubilizados. Algunos metales pesados se encuentran como oxianiones y su solubilidad es opuesta a la de los cationes, ellos tienden a adsorberse y/o precipitar cuando el pH decrece (Bourg y Loch, 1994). Se dice que los metales se dividen en dos grupos dependiendo de

las condiciones de acidez: a) aquellos que muestran un incremento en su solubilidad cuando el pH decrece (Mn), lo cual pudiera ser el caso de los sedimentos de la Cuenca Alta, y b) aquellos metales cuya especiación es sensible a los cambios de pH, particularmente en presencia de ligandos orgánicos (Cu). Hay que remarcar que los sedimentos de la Cuenca Alta presentan pH ácido, por lo que al incrementar la acidez se esperaría encontrar mayor lixiviado de Cd, Ni y Zn en los primeros 30 cm, o bien si el lixiviado es de Cr, Cu, Fe y Pb entonces se pudiera suponer una solubilidad de la materia orgánica (Ross, 1994).

Es importante remarcar que para todos los metales, la magnitud de adsorción varía según el pH de la suspensión; no hay un mecanismo único responsable de este comportamiento; pero la fuerte adsorción de los complejos hidroximetálicos, la hidrólisis del Al en los sitios de intercambio, la competencia de los protones por los sitios y la disolución ácido-catalizadora de los sitios reactivos de los óxidos están involucrados en este comportamiento (Elliot *et al.*, 1986).

Se ha demostrado que a pH de 4-5 tanto el Zn, Mn, Cd, Cu y Pb son más solubles que a un rango entre 5 y 7, (presentándose este comportamiento en el caso del canal municipal (7), en el cual la reacción fue de 4.02); por lo que, en presencia de un pH bajo, se favorece la hidrólisis de manera que los metales divalentes y trivalentes se intercambian sobre capas silicatadas; al incrementar el pH, los cationes metálicos en solución se hidrolizan, dando como resultado una serie de complejos metálicos solubles, de acuerdo a la siguiente expresión generalizada para cationes divalentes:



Esta hidrólisis puede estar acompañada de la precipitación de los hidróxidos metálicos, los cuales eliminan a los metales de la solución por adsorción. De manera general, los cationes divalentes de metales de transición presentan un comportamiento dependiente del pH similar (Elliot *et al.*, 1986; Ross, 1994).

Por otro lado, se sugiere que el Cd y Zn son más móviles que el Cu o Pb porque tienden a ser sorbidos por el complejo de cambio, compitiendo en la solución del suelo por lo que su migración o movilidad se puede ver incrementada al disminuir el pH (Ross, 1994).

Los altos contenidos de óxidos de Fe y Mn así como de materia orgánica, pueden adsorber potencialmente todos los iones divalentes, pero prefieren retener Cu y Pb y en menor grado, Cd o Zn; por lo que la adsorción competitiva es significativa (Rendell y Batley, 1980; Ross, 1994). Es por ello que, desde el punto de vista ecológico, es importante que el exceso de metales y otros elementos tóxicos se encuentren inmovilizados y retenidos en la fase sólida.

Cabe hacer notar la presencia de metales pesados ligados a la fracción de carbonatos en muestras de sedimentos con pH ácido, lo cual puede observarse en las figuras reportadas para sedimentos de la Cuenca Alta. Este mismo comportamiento ha sido reportado por Miller *et al.* (1983), quienes encontraron Cu y Pb ligados a esta fracción en un intervalo de pH=5.7 - 6.7 y, en mayor cantidad Cd y Zn; por su parte, Hickey y Kittrick (1984), reportaron en muestras de suelos y sedimentos con pH 4.6-7.0 la presencia de Cd, Cu, Ni y Zn ligado a carbonatos; de manera general, estos autores mencionan que a un pH de 5.7 y 6.2 se presenta 0.7 g/kg de CaCO₃, y a pH 6.7, se tiene 0.8 g/kg de CaCO₃.

Los coloides orgánicos favorecen la formación de complejos, siendo esto uno de los factores más importantes que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de los metales. Dentro de los complejos orgánicos con la materia orgánica, los ácidos húmicos son considerados como la fracción del suelo con mayor posibilidad de inmovilizar a los metales. Los metales presentan tendencias de afinidad hacia ciertos ligandos orgánicos, así, los grupos amino y amidas complejan al Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cr²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺; mientras que, los grupos sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro y tioester, atrapan Cu⁺ (Bourg y Loch, 1994; Ross, 1994). En este trabajo se encontró una estrecha relación entre el porcentaje de materia orgánica presente en los sedimentos y la concentración total de algunos metales pesados tales como el Cu ($r = 0.8092$; $p = 0.005$), Ni ($r = 0.7758$; $p = 0.008$), Cr ($r = 0.7574$; $p = 0.018$) y Pb ($r = 0.7516$; $p = 0.012$), lo cual queda denotado en las Figuras 26 y 27.

La disolución/precipitación y adsorción/desorción, son los procesos físicoquímicos más importantes en el control de la concentración de metales en la solución del suelo; una vez en solución, los metales, ya sean simples o complejos, se intercambian con las arcillas a través de las cargas dependientes y las características de hidratación por lo que, metales como Cd²⁺, Pb²⁺ y

Cu^{2+} tienen que competir con Ca^{2+} y Na^+ en los sitios de intercambio, de tal manera que los metales son adsorbidos o quimioadsorbidos por los óxidos de Fe, Al y Mn o por la materia orgánica; estos procesos son fuertemente influenciados por la acidez y el potencial redox (Ross, 1994). Es por ello la importancia de la materia orgánica para algunos metales como es el caso del Pb, Cu y Ni, todos ellos presentando una correlación con el porcentaje de materia orgánica (Fig. 26 y 27).

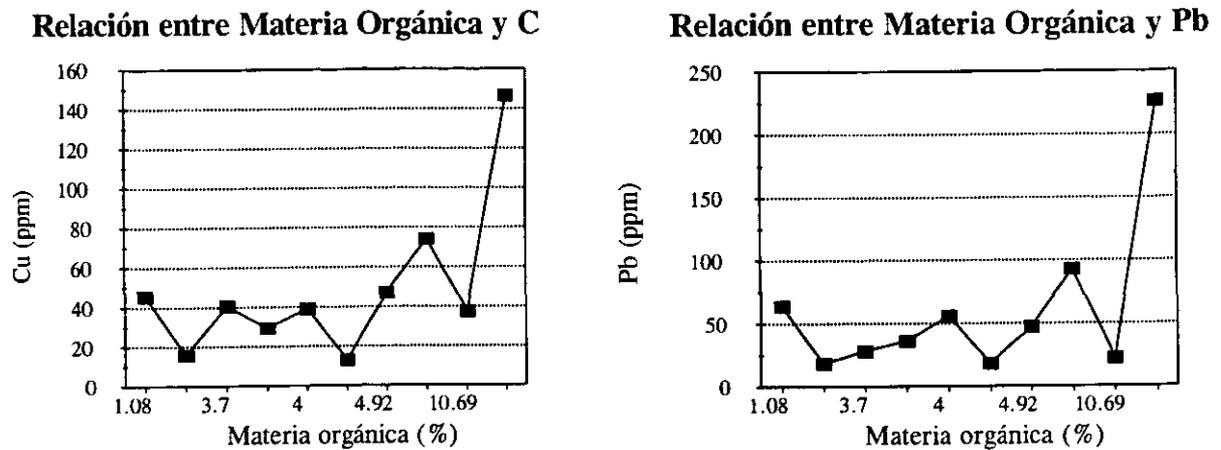


Figura 26. Relación entre porcentaje de materia orgánica, cobre y plomo totales en sedimentos superficiales

Se ha reportado que la capacidad de ciertos suelos para adsorber Cu se correlaciona con los altos niveles de materia orgánica bajo condiciones ácidas, retardando así el movimiento de los metales en los suelos y sedimentos. Los niveles altos de materia orgánica en la capa superficial del suelo o en los sedimentos superficiales, ligan los metales pesados añadidos en forma no lixiviable, y el poder buffer a un pH cercano a la neutralidad, permite la precipitación de hidróxidos y carbonatos en la fase sólida. En contraste a los fenómenos de intercambio simple donde la retención es determinada por la valencia y el radio iónico, la selectividad de la materia orgánica depende de las propiedades electroquímicas estructurales específicas del ligando y del ion metálico. Diversos investigadores han expresado la fuerza de unión entre el metal y la materia orgánica en términos de las constantes de estabilidad entre el ion metálico y la fracción orgánica extraída (Elliott *et al.*, 1986).

Relación entre Materia Orgánica y Ni

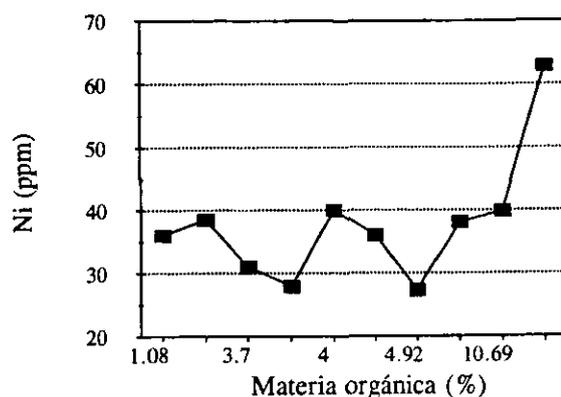


Figura 27. Relación entre porcentaje de materia orgánica y níquel total en sedimentos superficiales

Hay que hacer notar la importancia de mantener la cubierta vegetal y buenos niveles de materia orgánica para que se de la retención de los metales. Asimismo, el encalado de suelos contaminados por metales pesados es recomendable para promover la adsorción específica y las reacciones de precipitación; sin embargo, en áreas urbanizadas, los efectos a largo plazo de la alteración del perfil, la rehabilitación de la tierra y la lluvia ácida pueden incrementar la movilidad de los metales presentes en los suelos (Miller *et al.*, 1983).

Con lo que respecta a la fracción de arcilla se encontró una correlación entre ésta y la concentración total de Cd = -0.9353; $p = 0.0006$ (Fig. 28); sin embargo, es necesario conocer el tipo de arcilla presente en las muestras analizadas para hacer un estudio más completo sobre la movilidad potencial de algunos metales; ya que según sea el tipo de arcilla, se presenta una retención o liberación de los elementos; así por ejemplo, Shuman (1979), reporta que la montmorillonita y caolinita liberan grandes cantidades de Cu a pesar de presentarse un pH relativamente alto, mientras que la vermiculita atrapa al Cu más fuertemente; la bentonita e illita fijan cantidades significativas de Zn y Mn, caso contrario sucede con la caolinita .

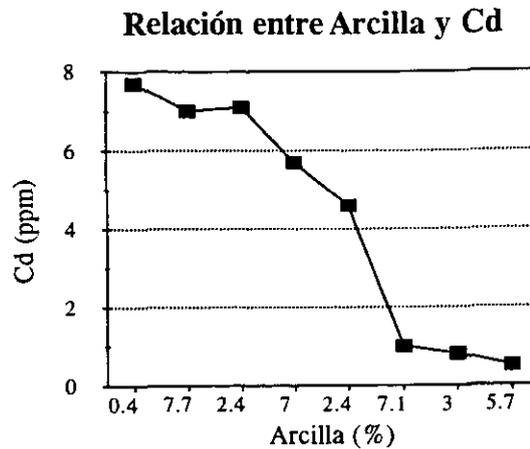


Figura 28. Relación entre porcentaje de arcilla y cadmio total en sedimentos superficiales

Al analizar las Figuras 29 y 30 se observa que el comportamiento del cobalto respecto a su relación con otros metales fue diferente a la reportada anteriormente para otros elementos, de tal manera que se correlacionó negativamente con el plomo ($r=-0.9564$; $p=0.0002$), cadmio ($r=-0.9273$; $p=0.003$) y cobre ($r=-0.8288$; $p=0.001$).

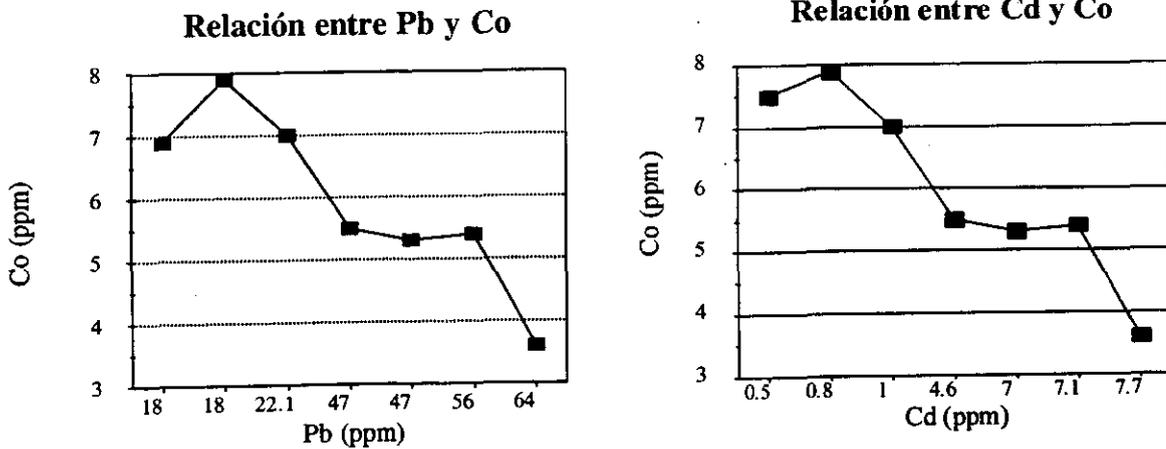


Figura 29. Relación entre la concentración total de Pb y Cd con Co en sedimentos superficiales

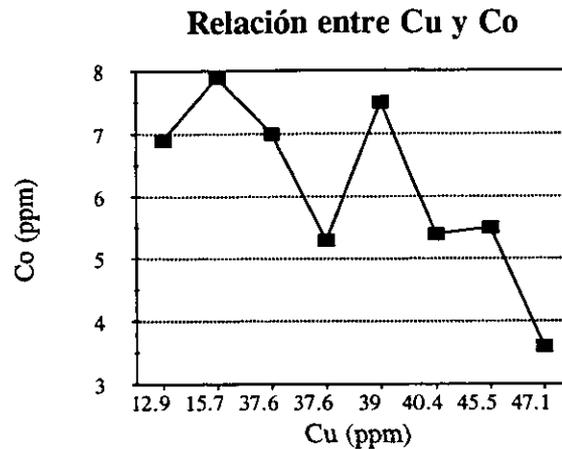


Figura 30. Relación entre la concentración total de Cu con Co en sedimentos superficiales

7.1.1. Conclusiones

La materia orgánica juega un papel importante en la solubilidad y disponibilidad de los metales, encontrando correlaciones positivas con la concentración total de Cu, Ni, Cr y Pb.

Los metales que se correlacionaron con el porcentaje de materia orgánica tienen un comportamiento similar en cuanto a su concentración, presentándose correlaciones positivas entre Pb-Ni, Cu-Ni, Cu-Cr, Ni-Cr y Pb-Cr. Por el contrario, la concentración de Co se correlacionó negativamente con las concentraciones de Pb, Cd, y Cu.

El tamaño de grano en los sedimentos, fue importante para la retención de Cd, de tal manera que a menor porcentaje de arcilla mayor concentración de este metal.

7.2. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES Y ANÁLISIS CLUSTER

Los sedimentos son mezclas complejas que incluyen detritos orgánicos y sustancias inorgánicas, así como productos formados en la columna de agua que resultan de reacciones de postdeposición diagenéticas (Belzile *et al.*, 1989). También se definen como depósitos de escombros físicos, biológicos y "pozos" de amplia variedad de químicos (Calmano *et al.*, 1986).

Por otro lado, la variabilidad que existe en los sedimentos se debe a los diferentes porcentajes de arcilla, materia orgánica, pH, óxidos de Fe, óxidos de Mn y capacidad de intercambio catiónico que presentan, por lo que el comportamiento de los metales pesados variará según las propiedades físicas y químicas del sistema, siendo entonces importante determinar qué parámetros son los que dan dicha variabilidad.

Al aplicar un análisis de componentes principales a los parámetros físicos y químicos, se comprobó que el porcentaje de arcilla, la capacidad de intercambio catiónico y el porcentaje de materia orgánica, son los parámetros que determinaron el 84.7% de la variabilidad entre los sedimentos (Apéndice D.1), siendo la ecuación del componente principal:

$$0.55(\text{arcilla}) - 0.02(\text{C.I.C.}) - 0.52(\text{M.O.}) + 0.61(\text{óxidos-Fe}) - 0.24(\text{pH})$$

A este respecto, se observó la presencia de tres grupos homogéneos: i) sedimentos de los ríos (muestras 43, G24 y G25), ii) sedimentos de presa (32(8) 0-5 y 5-10) y iii) sedimentos de canales (muestras 4 y 7). Por otro lado, la muestra 27 procedente a un canal de aguas municipales se comportó de manera similar a las muestras de los ríos; mientras que, la tomada en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma, tiene un comportamiento diferente a todas las demás muestras en relación a los parámetros físicos y químicos (Apéndice D.3).

Con lo que respecta a los metales pesados, se determinó que la concentración total de Mn y Cd son las que proporcionan el 78.7% de la variabilidad de los datos (Apéndice D.2), siendo la ecuación del componente principal la siguiente:

$$0.08(\text{Mn}) - 0.19(\text{Cd}) + 0.31(\text{Co}) - 0.40(\text{Cr}) - 0.40(\text{Cu}) + 0.30(\text{Fe}) - 0.35(\text{Ni}) - 0.41(\text{Pb})$$

En este caso, las muestras de sedimentos de ríos de la Cuenca Media son similares, de igual manera sucede con los sedimentos de la presa, a este último grupo se puede llegar a clasificar el sitio G(2) (desembocadura del río Guanajuato con el Lerma). Hay que hacer notar que la muestra del canal industrial (4) presenta el comportamiento más diferente respecto a los otros sitios (Apéndice D.4).

7.3.1. Conclusiones

La capacidad de intercambio catiónico, el porcentaje de arcilla, así como de materia orgánica son los parámetros físicos y químicos que determinan la variabilidad entre los sedimentos de la Cuenca Alta y Media del río Lerma. Con lo que respecta a los metales pesados, la concentración total de Cd y Mn son los que dan dicha variabilidad.

CONCLUSIONES

Los extractantes empleados en el esquema de etapas múltiples, o simples, no son realmente selectivos; por lo que no es posible asegurar que los metales son solamente liberados de la fase específicamente definida, la cual se considera como la más susceptible de ser atacada por el agente químico. Así, la extracción de metales en la fase de carbonatos, pudiera ser en realidad la extracción de los elementos ligados a materia orgánica soluble.

Las fracciones más móviles, solubles e intercambiables, representan el mayor riesgo de contaminación en el sistema. Por otro lado, la fracción orgánica y los hidróxidos de Fe-Mn son las principales superficies responsables de la retención de metales pesados en una forma relativamente inmóvil (Miller et al., 1983); es por ello que la cobertura vegetal y los niveles de materia orgánica deben ser mantenidos en el sistema.

El método de extracción secuencial realizado en este trabajo resultó ineficiente para el fraccionamiento de Cr y Fe.

Sedimentos de la Cuenca Alta

El orden decreciente de concentración total de metales pesados en los sedimentos fue: Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Cr > Ni > Co > Cd.

Las condiciones de pH de los sedimentos favorecen la disponibilidad de los metales.

La zona de estudio presenta problemas de contaminación y alta movilidad de Cd.

Suelos de la Cuenca Alta

De manera general, y de acuerdo con la reacción del suelo, los metales presentan poca movilidad. La baja disponibilidad de los metales se manifestó al encontrarse asociados a la fracción residual, óxidos de Fe-Mn; así como a la materia orgánica y a sulfuros.

El orden decreciente de concentración de los metales fue: Fe > Mn > Ni > Zn > Cr > Pb > Cu > Cd > Co

En todos los sitios muestreados se presentan elevadas concentraciones de Ni; mientras que en Ixtlahuaca, se presentan además altos niveles de Cr.

Sedimentos de la Cuenca Media

Los metales pesados en los sedimentos presentan baja disponibilidad debido a las condiciones de pH y a su asociación a los óxidos de Fe-Mn y a la fracción residual.

Los sedimentos superficiales de la zona de estudio presentan altas concentraciones de Cd.

El orden decreciente de concentración de los metales fue: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Co = Cd.



09/19/00
D. J. ...

BIBLIOGRAFÍA

- AGRONOMY No. 9 (1986) *Methods of soil analysis*. Madison Wisconsin. USA.
- ALLOWAY, B.J. (1990). *Heavy metals in soils*. New York: J. Wiley and sons.
- AMACHER, C. M., KOTUBY-AMACHER, J., SELIM, H. M. y ISKANDAR, I. K. (1986). Retention and release of metals by soils evaluation of several models. *Geoderma* **38**: 131-154.
- BARTLETT, J. R. y JAMES, R. B. (1979). Behaviour of chromium in soils. III. Oxidation. *J. Environ. Qual.* **8**: 31-35.
- BARUAH, N. K., KOTOKY, P., BHATTACHA, K. G. y BORAH, G. C. (1996). Metal speciation in Jhanji river sediments. *The Science of the total environment*. **193**: 1-12.
- BELL, F. P. , JAMES, R. B. y CHANEY, L. R. (1991). Heavy metal extractability in long term sewage sludge and metal salt-amended soils. *J. Environ. Qual.* **20**: 481-486.
- BELZILE, N., LECOMTE, P. Y TESSIER, A. (1989) Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions. *Environ. Sci. Technol.* **23** (8): 1015-1020.
- BOHN, L. H. McNEAL, L. B. y O'CONNOR, A. J. (1993). *Química del suelo*. México: Limusa. 370 pp.
- BOURG, A. C. M. y LOCH, J. P. G. (1994). Mobilization of heavy metals affected by Ph and redox conditions. In Salomons, W. y Stigliani, W. (Eds.). *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments* Berlin: Springer-Verlag. Pp. 87-102.
- BOUYUCOS, G. V. (1963). Directions or making mechanical analysis of soil by hidrometer method. *Soil Sci.* **42**: 23-30.
- CALMANO, W., AHLF, W. Y FORSTNER, U. (1996). Sediments quality assessment: chemical and biological approaches. In W. Calmano y U. Forstner (Eds.). *Sediments and toxic substances*. Springer Verlag. Berlín.
- CAVALLARO, N. y McBRIDE, M. B. (1978). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**: 550-555.
- CHANG, A. C., PAGE, A. L., WARNEKE, J. E. Y GRGUREVIC, E. (1994). Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *J. Environ. Qual.* **13** (1): 33-38.
- CHEN, W., TAN, S. K. Y TAY, J. H. (1996). Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Wat. Air and Soil Pollut.* **92**: 273-287.
- CLEVINGER, T. E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air and Soil Pollut.* **50**: 241-254.
- COKER E.G. (1983). The use of sewage sludge in agriculture. *Wat. Sci. Tech.* **15**: 195-208.
- COTTENIE, A., CAMERLYNCK, R., VERLOO, M. y DHAESE, A. (1979). Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure and Appl. Chem.* **52**: 45-53.
- DAVIS, J. A. y LECKIE, J. O. (1978). Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. And Technol.* **12** (12): 1309-1315.

- ELLIOT, H. A., LIBERATI, M. R. Y HUANG, C. P. (1986). Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* **15** (3): 214-219.
- EMMERICH, E. W. , LUND, J. L. PAGE, L. A. y CHANG, C. A. (1982). Solid phase of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* **11** (2): 178-181.
- FAO (1990) *Mapa mundial de suelos con leyenda revisada*. Roma. 142 pp.
- FERGUSON, E. J. (1990) The heavy metals. *Chemistry Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press.
- FLORES, L., BLAS, G., HERNÁNDEZ, G. Y ALCALÁ, R. (1997). Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico city. *Water Air and Soil Pollut.* **98**: 105-117.
- GARCÍA, E. (1988). *Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen*. Offset Larios. México.
- GIBSON, M. J. y FARMER, J. G. (1986). Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. Ser. B.* **11**: 117-135.
- GOBIERNO DEL ESTADO DE MÉXICO (1993) *Atlas ecológico de la Cuenca Hidrográfica del Río Lerma* (tomo I). Cartografía y anexos de documentos básicos.
- GOBIERNO FEDERAL COMISIÓN NACIONAL DE ECOLOGÍA (1988). *Cuencas Hidrológicas de México*. México, D.F. 78 p.
- GUPTA, S. K. Y CHEN, K. V. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical of near shore sediments. *Environ. Lett.* **10**: 128-158.
- HLAVAY, J. Y POLYAK, K. (1998). Chemical speciation of elements in sediments samples collected at Lake Balaton. *Microchemical J.* **58**: 281-290.
- HICKEY, G. M. y KITTRICK, A. J. (1984) Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ Qual.* **13** (3): 372-377.
- HODGSON, J. M. (1987) *Muestreo y descripción de suelos*. España: Reverté. 229 pp.
- HOLM, E. P., CHRISTENSEN, H. T., TJELL, C. J. y MCGRATH, P. S. (1995). Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *J. Environ. Qual.* **24**: 183-190.
- INEGI (1979) Carta topográfica, edafológica y geológica. Esc 1:50,000. Hoja Amealco F 14 C 86. México.
- INEGI (1979) Carta topográfica, edafológica y geológica. Esc 1:50,000. Hoja Ixtlahuaca E 14 A 27. México.
- INSTITUTO DE GEOLOGÍA (1971). *Carta geológica del estado de México y Distrito Federal*
Esc. 1:500 000. U.N.A.M.
- JACKSON, M. L. (1982) *Análisis químico de suelos*. España: Omega.
- JAMES, R. B. Y BARTLETT, J. R. (1983). Behaviour of chromium in soils. *J. Environ. Qual.* **12** (2): 169-176.
- KABATA-PENDIAS, A. (1995) Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In Salomons, W., Förstner, U. Y Mader, P. (Eds.) *Heavy metals: Problems and solutions*. Germany: Springer. Pp. 3-18.
- KABATA-PENDIAS, A. y PENDIAS, H. (1992). *Trace elements in soils and plants* (2ª ed.). Boca ratón, London: CRC Press.

- KELLER, C. y VÉDY, C. (1994) Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *J. Environ. Qual.* **23**: 987-999.
- KERSTNER, M. y FÖRSTNER, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Wat. Sci. Tech.* **18**: 121-130.
- LAKE, D. L., KIRK, W. W. y LESTER, J. N. (1984). Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *J. Environ. Qual.* **13** (2): 175-183.
- LENA, Q. Ma. Y GADE, N. R. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* **26**: 259-264.
- McBRIDE, M. B. (1979). Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**: 693-698.
- McLEAN, E. O. (1982) Soil Ph and lime requirement. In Page A. L. *et al.* (eds.). *Methods of soil analysis part 2*. Pp 199-224. *Agronomy 9. Am. Soc. Agronomy*. Inc. Madison, Wisconsin.
- MILLER, W. P., MARTENS, D. C. y ZELAZNY, L. W. (1986) Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**: 598-601.
- MILLER, W. P., MC FEE, W. W. y KELLY, J. M. (1983). Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.* **12** (4): 579-584.
- MÜLLER, W. H., SCHWAIGHOFER, B. y KALMAN, W. (1992). Heavy metals contents in river sediments. *Wat. Air and Soil Pollut.* **72**: 191-203.
- PADAMANABAHM, M. (1983). Comparative study of the adsorption desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil Res.* **21**: 515-525.
- PAPADOPOULUS, P. Y ROWELL, D. L. (1988). The reactions of Cd with calcium carbonate surface. *J. Soil Sci.* **40**: 39-48.
- PEDRAG, P. Y PETAR, P. (1994) Alluvial aquifer contamination: exchangeable heavy metals and factors affecting their spatial distribution. *Water, Air, and Soil Pollut.* **74**: 155-167.
- PEREZ-CID, B., LAVILLA, I. Y BENDICHO, C. (1996). Analytical Assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludges. *Analyst.* **121**. 1479-1484.
- PICKERING, W. F. (1982). Extraction of copper, lead, zinc and cadmium sorbed on calcium carbonate. *Wat. Air and Soil Pollut.* **20**: 299-309.
- PORTA, C. J., LÓPEZ-ACEVEDO, R. M. y ROQUERO, L. C. (1994) *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. España: Mundi Prensa. 807 pp.
- RENDELL, P. S. Y BATLEY, G. E. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. And tchnol.* **14** (3): 314-318.
- RICHARDS, L. A. (Ed). (1982). *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*. México: Limusa. p. 108.
- ROSS, M. S. (1994). *Toxic metal in soil-plant systems*. John Wiley and Sons. I-V. 243 pp.
- SAEKI, K. Y OKASAKI, M. (1993). Heavy metal accumulations in a semi-enclosed hipereutrophic system: Lake Teganuma Japan. *Wat. Air and Soil Pollut.* **69**: 79-91.

- SCHALSCHA, E. B., MORALES, M., AHUMADA, I., SCHIRADO, T. Y PRATT, P. F. (1980). Fractionation of Zn, Cu, Cr, and Ni in wastewaters, solids and in soils. *Agrochimica*. **24** (5-6): 361-368.
- SHEPPARD, M. J. y THIBAUT, D. H. (1992). Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**: 415-423.
- SHUMAN, L. M. (1979) Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* **127** (1): 10-17.
- SHUMAN, L. M. (1985) Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* **140** (1): 11-22.
- SILVIERA, D. J. y SOMMERS, . E. (1977). Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* **6** (1): 47-52.
- SIMS, T. J. y KLINE, S. J. (1991). Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.* **20**: 387-395.
- SOBRINO, F. L. (1994). *Desempeño Industrial del estado de México en la década de los ochenta*. In Blancarte, R. (ed.). Estado de México. Perspectivas para la década de los noventa. Pp. 329-363. Instituto Mexiquense de Cultura.
- SPOSITO, G., LUND, L. J. y CHANG, C. (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**: 260-264.
- SPOSITO, G. (1989). *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. y BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51** (7): 844-851.
- TUIN, B. J. Y TELS, M. (1990). Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Environ. Tech.* **II**: 935-948.
- WALKLEY, A. L. y BLACK, A. (1947). A rapid determination of soil organic matter. *J. Agric. Sci.* **25**: 563-568.
- WEBSTER, R. y OLIVER, M. A. (1991). *Statistical methods in soil land resource survey*. Great Britain: Oxford University Press.
- ZEMBERYOVÁ, M. , ZWAIK, A. y FARKASOVSKÁ, I. (1998). Sequential extraction for the especiation of some heavy metals in soils. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **229** (1-2): 67-71.
- ZUFIAURRE, R., OLIVAR, A., CHAMORRO, P., NERIN, C. y CALLIZO, A. (1998). Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst.* **123**. 255-259.

**APÉNDICE A. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS DIFERENTES
FRACCIONES DE SUELOS Y SEDIMENTOS DE LA CUENCA ALTA**

Tabla. A.1. Cadmio ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	0.44	0.42	N.D.	N.D.	6.20	7.06
SU 20B	N.D.	0.37	0.46	N.D.	N.D.	5.45	6.28
SU 21	N.D.	0.42	0.59	N.D.	N.D.	5.60	6.61
SU 23	N.D.	0.31	0.56	N.D.	N.D.	4.75	5.62
SE 43	N.D.	0.52	0.66	N.D.	N.D.	0.28	1.45
SE 4	N.D.	1.28	1.40	6.53	1.77	0.29	11.3
SE 7	N.D.	0.89	0.77	0.53	0.09	0.25	2.53
SE 27	N.D.	0.58	0.62	N.D.	N.D.	N.D.	1.18
SE 32(8)0-5	N.D.	0.64	0.61	N.D.	N.D.	N.D.	1.26
SE 32(8)5-10	N.D.	0.76	0.62	N.D.	N.D.	N.D.	1.40

Tabla A.2. Cobalto ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	3.32	4.12	10.97	2.02	2.74	23.16
SU 20B	N.D.	N.D.	4.46	9.14	3.26	3.02	19.87
SU 21	1.128	N.D.	5.25	9.37	2.96	4.60	23.30
SU 23	N.D.	N.D.	3.94	14.30	3.42	3.01	24.67
SE 43	N.D.	2.23	5.53	6.82	3.34	3.58	21.51
SE 4	N.D.	2.29	N.D.	2.91	N.D.	N.D.	5.20
SE 7	2.72	3.93	N.D.	4.20	N.D.	N.D.	10.85
SE 27	N.D.	N.D.	1.29	N.D.	N.D.	N.D.	1.29
SE 32(8)0-5	N.D.	1.13	1.42	N.D.	N.D.	N.D.	2.55
SE 32(8)5-10	N.D.	1.05	1.56	N.D.	N.D.	N.D.	2.61

Tabla A.3. Manganeso ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	14.0	14.9	322.4	4.1	11.8	367.08
SU 20B	N.D.	13.2	14.1	293.8	10.0	13.3	344.40
SU 21	3.656	12.2	13.0	335.4	12.0	14.7	390.93
SU 23	N.D.	9.1	9.7	450.6	16.6	13.2	499.12
SE 43	5.38	185.6	141.4	336.7	5.8	8.9	683.88
SE 4	3.55	39.6	35.7	61.9	8.4	4.6	153.61
SE 7	404.68	380.7	43.4	55.6	7.9	5.6	897.85
SE 27	0.73	20.3	24.0	56.8	5.7	5.9	113.31
SE 32(8)0-5	6.07	43.6	17.9	17.8	2.5	11.2	98.99
SE 32(8)5-10	2.97	41.5	13.7	18.2	4.5	11.4	92.24

Tabla A.4. Cobre ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	1.33	1.60	N.D.	3.92	N.D.	25.64	32.50
SU 20B	N.D.	1.12	N.D.	4.20	N.D.	14.95	20.27
SU 21	1.96	0.99	1.62	4.47	2.91	241.30	253.25
SU 23	N.D.	0.84	N.D.	5.54	N.D.	52.20	58.58
SE 43	N.D.	N.D.	N.D.	13.63	4.60	7.22	25.45
SE 4	N.D.	N.D.	N.D.	32.92	87.8	14.81	135.53
SE 7	N.D.	N.D.	N.D.	24.98	10.97	15.02	50.97
SE 27	N.D.	N.D.	N.D.	7.44	14.03	31.52	52.99
SE 32(8)0-5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.17	12.72	16.89
SE 32(8)5-10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.68	68.36	76.04

Tabla A.5. Níquel ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	N.D.	3.27	N.D.	N.D.	4.20	7.47
SU 20B	N.D.	1.35	3.46	N.D.	3.78	7.27	15.86
SU 21	N.D.	1.27	4.13	N.D.	4.46	37.02	46.88
SU 23	N.D.	1.24	3.72	N.D.	2.57	8.82	16.35
SE 43	N.D.	1.74	4.06	N.D.	3.58	2.55	11.93
SE 4	N.D.	5.61	22.53	44.72	9.26	8.06	90.18
SE 7	4.15	7.35	18.64	19.75	6.85	2.75	59.49
SE 27	N.D.	2.22	5.65	5.74	7.85	17.22	38.69
SE 32(8)0-5	N.D.	2.75	5.58	6.49	5.67	9.13	29.62
SE 32(8)5-10	N.D.	3.64	5.90	7.36	7.92	36.11	60.93

Tabla A.6. Plomo ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	N.D.	8.64	25.48	10.05	7.74	51.91
SU 20B	N.D.	N.D.	7.98	25.63	11.41	8.05	53.07
SU 21	N.D.	1.63	11.23	29.43	9.83	8.62	60.73
SU 23	N.D.	N.D.	11.17	30.76	10.37	7.70	60.00
SE 43	N.D.	2.19	11.14	35.22	11.17	7.58	67.30
SE 4	1.47	7.30	25.00	236.03	20.88	8.10	298.79
SE 7	1.80	7.67	5.70	35.55	N.D.	13.68	64.40
SE 27	N.D.	N.D.	11.08	15.19	N.D.	5.79	32.06
SE 32(8)0-5	N.D.	2.16	7.47	26.23	N.D.	6.64	42.50
SE 32(8)5-10	N.D.	1.83	6.64	14.17	N.D.	7.05	29.69

Tabla A.7. Zinc ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	N.D.	0.45	1.56	3.04	8.34	22.05	35.44
SU 20B	N.D.	0.44	2.24	4.33	5.12	33.21	45.33
SU 21	N.D.	0.54	39.93	3.12	7.75	126.95	178.29
SU 23	N.D.	0.42	0.4	1.67	3.65	16.95	23.14
SE 43	N.D.	2.11	7.44	58.80	6.83	9.27	84.45
SE 4	5.32	101.66	299.54	1002.83	79.53	9.45	1498.33
SE 7	31.31	21.94	7.60	52.42	4.35	4.48	122.11
SE 27	N.D.	1.26	17.07	26.43	15.62	33.33	93.71
SE 32(8)0-5	N.D.	5.67	12.11	28.49	10.72	16.66	73.65
SE 32(8)5-10	N.D.	9.60	11.20	26.30	13.14	68.40	128.64

Tabla A.8. Cromo ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	Sumatoria
SU 20A	1.00	N.D.	N.D.	N.D.	3.81	2.73	7.54
SU 20B	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.98	4.25	11.23
SU 21	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.66	5.4	13.06
SU 23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.47	2.73	6.20
SE 43	N.D.	N.D.	N.D.	14.38	11.82	3.87	30.07
SE 4	N.D.	7.04	1.57	155.53	63.46	12.76	240.36
SE 7	2.60	6.86	2.07	20.97	11.66	2.18	46.34
SE 27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.36	1.51	7.87
SE 32(8)0-5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.59	3.26	11.85
SE 32(8)5-10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.52	3.10	12.62

Tabla A.9. Hierro ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
SE 4	N.D.	1.6	31.5	2751.8	171.5	1803.8	4760.2
SE 7	122.6	143.7	273.0	12116.3	861.2	3076.0	16592.9
SE 27	1.2	3.6	4.0	1064.6	98.6	2850.0	4022.0
SE 32(8)0-5	N.D.	18.4	191.4	6495.0	107.4	8050.0	14862.1
SE 32(8)5-10	1.4	32.4	200.9	6421.0	496.9	7500.0	14652.6

Tabla A.10. Porcentaje de disponibilidad de metales pesados

Muestra	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
SU 20A	6.2	14.3	3.8	9.0	0	0	1.3	13.3
SU 20B	5.9	0	3.8	5.5	8.5	0	1.0	0
SU 21	6.4	4.8	4.1	1.2	2.7	2.7	0.3	0
SU 23	5.5	0	1.8	1.4	7.6	0	1.8	0
SE 43	35.9	10.4	27.9	0	14.6	3.3	2.5	0
SE 4	11.3	44.0	28.1	0	6.2	2.9	7.1	2.9
SE 7	35.2	61.3	87.5	0	19.3	14.7	43.6	20.4
SE 27	49.2	0	18.6	0	5.7	0	1.3	0
SE 32(8)0-5	50.8	44.3	10.5	0	9.3	5.1	7.7	0
SE 32(8)5-10	54.3	40.2	7.7	0	6.0	6.2	7.5	0

**APÉNDICE B. CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LAS
DIFERENTES FRACCIONES DE SUELOS Y SEDIMENTOS
DE LA CUENCA MEDIA**

Tabla B.1. Cadmio ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	0.45	0.52	0.58	N.D.	0.25	1.80
G 24	N.D.	0.38	0.61	N.D.	N.D.	0.29	1.29
G 25	N.D.	0.38	0.63	N.D.	N.D.	0.16	1.17
G 2(0-12)	N.D.	0.78	0.79	N.D.	N.D.	N.D.	1.57

Tabla B.2. Cobalto ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	1.00	4.80	3.92	8.05	3.05	3.52	24.34
G 24	N.D.	1.63	4.44	12.87	2.90	3.92	25.77
G 25	1.03	1.64	5.50	10.25	4.06	3.98	26.46
G 2(0-12)	N.D.	N.D.	1.50	N.D.	N.D.	N.D.	1.50

Tabla B.3. Manganeso ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	24.7	22.2	133.2	5.9	9.5	195.5
G 24	N.D.	9.8	68.6	298.2	12.7	15.9	405.1
G 25	N.D.	20.1	87.8	285.7	11.4	17.7	422.7
G 2(0-12)	N.D.	14.6	35.8	108.7	11.8	11.8	182.7

Tabla B.4. Cobre ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	N.D.	N.D.	27.10	11.186	13.30	51.57
G 24	1.40	N.D.	N.D.	7.01	3.63	9.04	21.09
G 25	4.07	N.D.	N.D.	8.54	3.97	6.24	22.82
G 2(0-12)	N.D.	N.D.	2.19	15.29	4.62	67.36	89.46

Tabla B.5. Níquel ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	1.52	3.63	N.D.	4.65	2.11	11.92
G 24	N.D.	1.51	3.82	N.D.	5.10	3.11	13.54
G 25	N.D.	1.50	4.49	5.46	8.07	4.27	23.80

G 2(0-12)	N.D.	2.87	6.19	6.82	7.67	61.84	85.40
------------------	------	------	------	------	------	-------	--------------

Tabla B.6. Plomo ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	1.61	9.86	44.06	13.62	7.16	76.31
G 24	N.D.	1.99	10.24	29.61	10.61	8.35	60.80
G 25	N.D.	2.09	10.10	29.83	10.19	6.87	59.08
G 2(0-12)	N.D.	1.98	9.07	20.41	N.D.	4.82	36.28

Tabla B.7. Zinc ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatoria
G 21	N.D.	1.40	1.58	5.87	23.02	13.11	44.98
G 24	N.D.	0.52	2.48	145.20	10.10	11.28	169.58
G 25	N.D.	0.42	2.70	13.00	41.14	18.39	75.66
G 2(0-12)	N.D.	1.68	25.84	51.76	19.42	61.90	160.60

Tabla B.8. Cromo ($\mu\text{g/g}$, p.s.)

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Sumatori a
G 21	N.D.	N.D.	N.D.	5.16	6.18	1.99	13.33
G 24	N.D.	N.D.	N.D.	2.53	3.21	4.97	10.71
G 25	N.D.	N.D.	N.D.	4.29	5.14	6.41	15.84
G 2(0-12)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.22	2.05	6.274

Tabla B.9. Porcentaje de disponibilidad de metales pesados

Muestra	Cd	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr
G 21	25.0	23.8	12.6	0	12.8	2.1	3.1	0
G 24	29.5	6.3	2.4	6.6	11.2	3.3	0.3	0
G 25	32.5	10.1	4.8	17.8	6.3	3.5	0.6	0
G 2(0-12)	49.7	0	8.0	0	3.4	5.5	1.0	0

APÉNDICE C. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

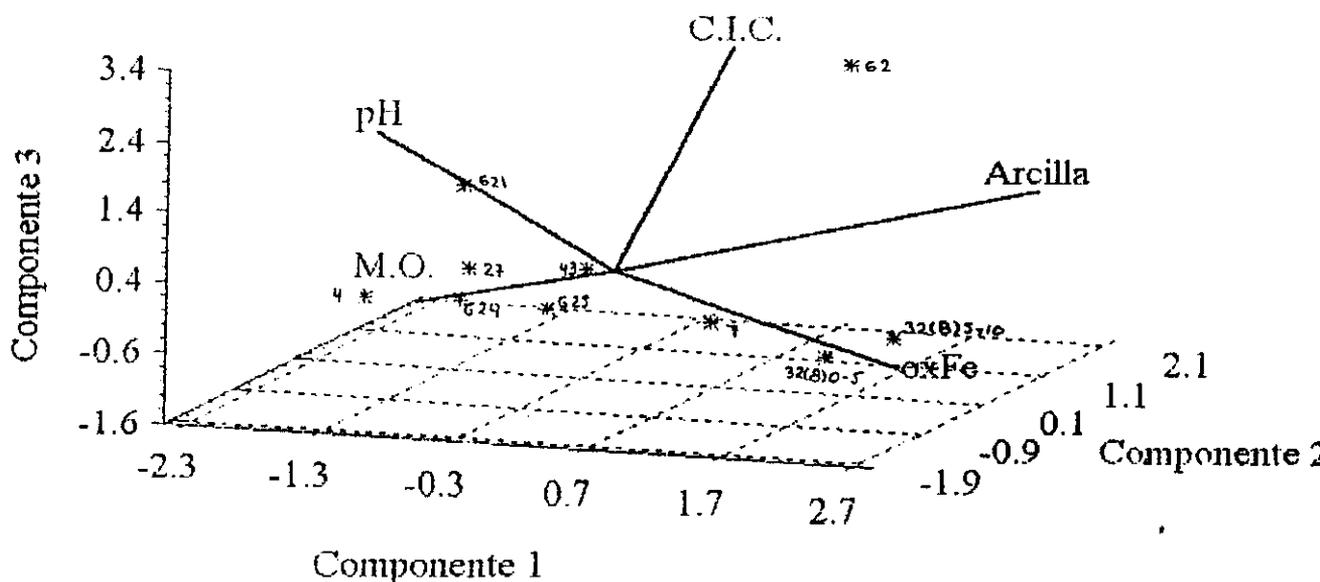
C.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Tabla D.1. Porcentaje de variabilidad acumulada

Componente		Componente	
1	35.436	4	93.292
2	62.897	5	97.802
3	84.721	6	100.000

Variables: arcilla, C.I.C., M.O., óxidos-Fe, óxidos-Mn, pH

Figura C.1. ACP de propiedades físicas y químicas de sedimentos



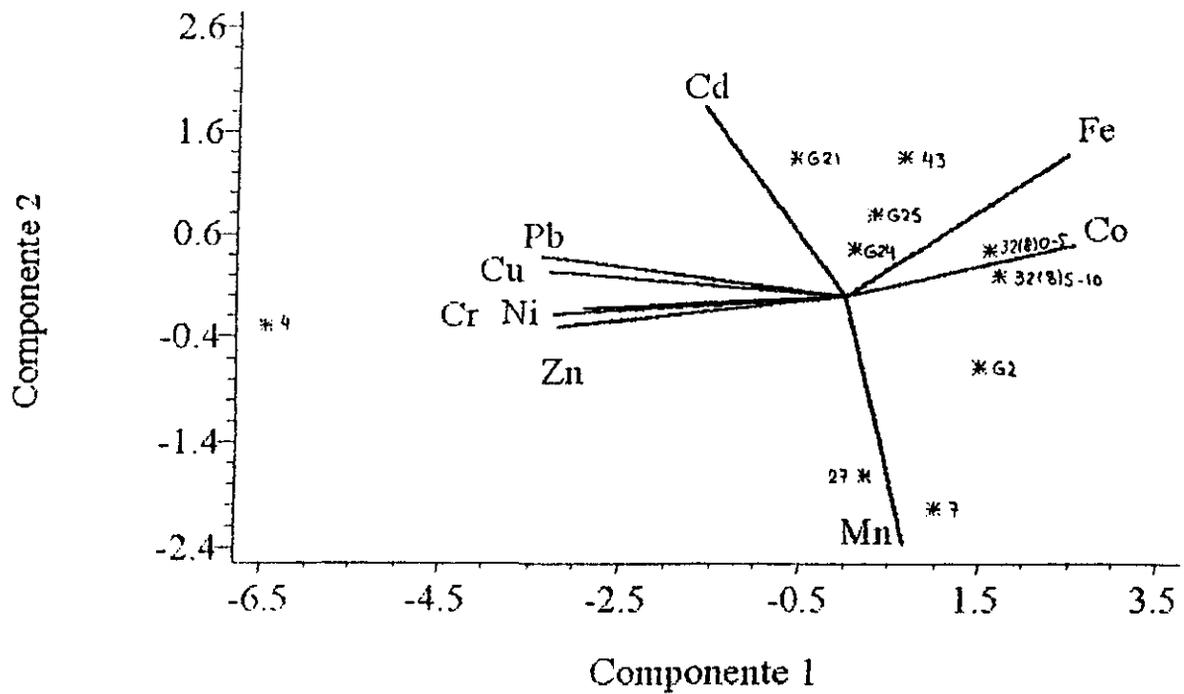
C.2. METALES PESADOS TOTALES

Tabla C.1. Porcentaje de variabilidad acumulada

Componente	Componente	Componente			
1	63.287	4	97.360	7	99.795
2	78.654	5	99.022	8	100.00
3	89.640	6	99.598	9	100.00

Variables: Mn, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn

Figura C.2. ACP de metales totales



APÉNDICE D. ANÁLISIS DE CLUSTER

Figura D.1. Dendrograma de propiedades físicas y químicas

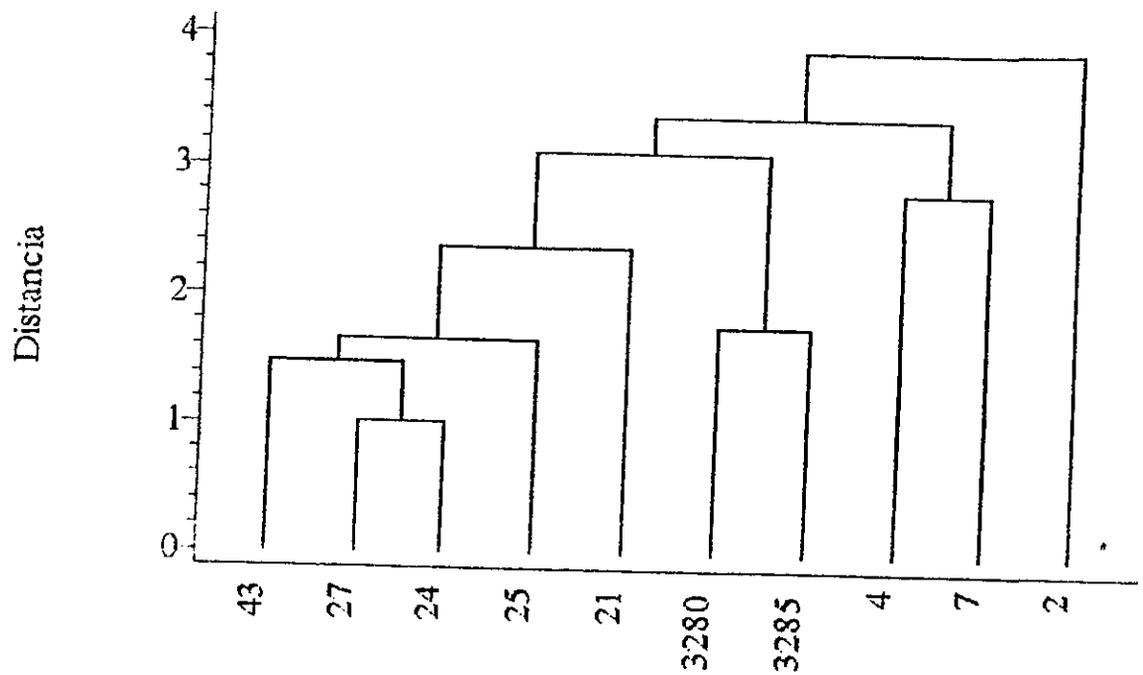


Figura D.2. Dendrograma de metales totales

