

0038/
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DINAMICA DE METALES PESADOS EN EL SISTEMA SUELO-
SEDIMENTO-FRACCION HUMICA Y ARCILLOSA EN LA
CUENCA ALTA Y MEDIA DEL RIO LERMA.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (BIOLOGIA)

P R E S E N T A :

JORGE A. LUGO DE LA FUENTE

DIRECTORA DE TESIS: DRA. NORMA E. GARCIA CALDFRON

COORDIRECTOR: DR. GILBERTO HERNANDEZ SILVA

2002



DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO



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.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA
CARRERA DE QUÍMICA
CARRERA DE QUÍMICA
CARRERA DE QUÍMICA

A: MARTHA ELENA
HELENA Y EUGENIA.

**¿Acaso de veras se vive con raíz en la tierra?
Nada es para siempre en la tierra:
Sólo un poco aquí.
Aunque sea de jade se quiebra,
Aunque sea de oro se rompe,
Aunque sea plumaje de quetzal se desgarrá.
No para siempre en la tierra:
Sólo un poco aquí.**

Nezahualcóyotl

Agradecimientos

A la **Dra. Norma Eugenia García Calderón** por su confianza y empuje para que esto se viera cristalizado y por sus valiosos comentarios siempre que fueron requeridos.

Al **Dr. Gilberto Hernández Silva**, por su paciencia y guía a lo largo de este tiempo que vino a florecer en una gran amistad, esperando que esto desemboque en nuevos proyectos y metas.

A los dos gracias por la dirección de este trabajo.

Al **Dr. Gonzalo Almendros Martín**, por que gracias a su estrategia, esfuerzo constancia, y gran amabilidad, se hicieron pruebas que llevaron a fin este estudio, todas ellas fueron realizadas en el laboratorio de humus en el Consejo Superior de Investigación Científica por lo cual le agradezco profundamente su recepción y estancia en Madrid, así como sus enseñanzas, crítica y revisión del manuscrito.

A la **Dra. Victoria Cala Rivero**, ya que gracias a su tenacidad se logró conseguir una beca para asistir a la Universidad Autónoma de Madrid. En esta estancia se ejecutaron experimentos que se analizaron y discutieron con mucho tino y paciencia de su parte. Le agradezco además su confianza, amistad, hospitalidad en mis visitas a Madrid y por supuesto la crítica y revisión detallada del escrito.

Al **Dr. Luis Marín Stillman**; sus comentarios al trabajo en momentos críticos dieron un giro importante al estudio, gracias por su revisión igualmente.

A los **Drs. David Flores Román** y **Silke Cram Heydrich** por sus valiosas aportaciones al documento.

Finalmente, al **M. en C. Nicolás Aguilera Herrera** (q.e.p.d) pionero de la Edafología en nuestro país, maestro, guía y consejero; por haberme enseñado el camino de esta disciplina, que espero llegue a dar frutos para seguir dejando esa semilla que el nos enseñó, y que repercuta en que haya más alumnos interesados por el estudio de los suelos y su entorno. Me hubiese gustado que tuviera esto en sus manos.

GRACIAS, MAESTRO!

Es de gran relevancia agradecer a las siguientes personas su apoyo directo para la finalización del trabajo;

A la familia Lugo de la Fuente por el calor paterno, siempre preocupados por el avance y nunca faltando las palabras de apoyo, a la familia Mora Herrera por su compañía y apoyo determinante; gracias familias!

A Irma y Fernando, grandes amigos que abrieron sus puertas para pasar algunas noches en su casa; gracias a todos por su hospitalidad en la ciudad de México.

En las salidas de campo en Guanajuato, principalmente, tuve la suerte de conocer tanto a la Familia Maples como a la Familia Solorio, a los que les agradezco su amable hospitalidad tanto en Irapuato como en la ciudad de Querétaro.

A mi Universidad, la UAEM, por haberme dado las facilidades para lograr que este trabajo llegara a buen fin y en especial a los directores de Ciencias que apoyaron esta iniciativa, sin olvidar tampoco a Irene Labra y Juan Manuel Medina siempre ayudando en todo lo necesario.

Ya en "casa", en el laboratorio de Edafología de la Facultad de Ciencias de la UAEM, es vital señalar la ayuda siempre desinteresada de todos los compañeros profesores y alumnos que directamente participaron en este trabajo, tanto por su compañía en el campo, así como, por su trabajo en el laboratorio; un enorme listado emergería de aquí, y dejar fuera a alguno sería una gran omisión, gracias a todos, de verdad gracias, en especial a Elda García Velasco por su orden y trabajo en el laboratorio. Pero sobre todo, a ustedes equipo, por creer en uno y en el grupo que estamos formando.

A mis alumnos, sabiendo que todos ustedes podrán lograr esta meta con mayor calidad y rapidez, espero ayudarles y apoyarlos en lo necesario, ya vieron que si se puede.

ÍNDICE

Resumen	i
Introducción	1
Antecedentes	
2. Características generales	
2.1. Sedimentos	3
2.2. Suelo	4
2.3. Los metales pesados	5
2.3.1. Factores químicos que afectan la movilidad y disponibilidad de metales	8
2.3.1.1. Intemperismo sobre materiales parentales	9
2.3.1.2. Disolución/precipitación, solubilidad e iones libres en solución	9
2.3.1.3. Intercambio iónico, adsorción y quimisorción	12
2.3.1.4. Proceso de sorción y desorción	15
2.3.1.5. Complejación orgánica y quelatación	18
2.3.1.6. Movilización, lixiviación y transporte	19
2.4. Influencia de algunas propiedades físicas de los sedimentos en la movilización de los metales pesados	20
2.4.1. Normalización de la concentración de metales por tamaño de grano	21
2.5. Extracción secuencial	23
2.6. Definición y complejidad de la materia orgánica	28
2.6.1. Naturaleza y propiedades de la materia orgánica y sedimentos	28
2.6.2. Extracción de la materia orgánica	30
2.6.3. Estructura y propiedades de las sustancias húmicas	31
2.6.4. Origen y formación de las sustancias húmicas	32
2.6.4.1. Mecanismos de alteración o transformación de biopolímeros vegetales y microbianos. Diagénesis de biomacromoléculas	33
2.6.4.2. Polimerización enzimática de compuestos libres de bajo peso molecular. Síntesis abiótica.	34
2.6.4.3. Síntesis de productos similares a las sustancias húmicas por los microorganismos. Síntesis microbiana.	35
2.6.4.3.1. Características químicas de las melaninas de origen fúngico	36
2.6.5. Interacciones de materia orgánica con metales pesados	37
3. Descripción del área de estudio	
3.1. Sistema hidrológico Lerma-Chapala-Santiago	39
3.2. Regiones fisiográficas de la cuenca alta y media del río Lerma	40

3.2.1. Orografía	41
3.2.3. Hidrología	41
3.2.3.1. Aguas superficiales	41
3.2.3.2. Aguas subterráneas	42
3.2.4. Clima	43
3.2.5. Geología y geomorfología	43
3.2.5.1. Unidades litológicas	44
3.2.6. Estratigrafía	45
3.2.7. Hidrogeología	45
3.2.8. Suelos	45
Objetivos	48
Materiales y métodos	
5.1. Toma de muestras	49
5.2. Análisis de laboratorio	50
5.2.1. Determinaciones físicas y químicas	50
5.2.2. Métodos de análisis de metales pesados	50
5.2.2.1. Metales pesados totales	50
5.2.2.2. Metales pesados disponibles	51
5.2.3. Especiación de metales pesados	51
5.3. Correcciones aplicadas según el tamaño de grano	53
5.4. Métodos de estudio de la materia orgánica	54
5.4.1. Fraccionamiento de la materia orgánica soluble	54
5.4.2. Espectroscopía visible	55
5.4.3. Espectroscopía infrarroja	56
5.5 Tratamientos estadísticos	56
Resultados	
6.1. Análisis físicos y químicos de los sedimentos	58
6.2. Concentración de metales pesados en sedimentos	64
6.2.1. Índices de toxicidad: Zn equivalente y relación Zn/Cd	69
6.3. Metales disponibles en sedimentos	72
6.4. Análisis estadístico en los sedimentos	79
6.5. Normalización por tamaño de grano para los sedimentos	86
6.6. Óxidos de Hierro y manganeso	87
6.7. Extracción química	89
6.7.1. Especiación de sedimentos de la cuenca alta	89
6.7.2. Especiación de sedimentos de la Cuenca media	99
6.7.3. Especiación de suelos de la cuenca alta	109
6.8. Estudios de la materia orgánica por métodos espectroscópicos	119
6.8.1 Espectroscopía visible	119
6.8.1.1. Índices espectroscópicos de las fracciones orgánicas en el rango visible	120
6.8.2. Espectroscopía Infrarroja	125
6.8.2.1. Densidades ópticas	125
6.8.2.2. Densidades ópticas relativas	133

6.8.2.3. Espectros de resolución aumentada	135
6.8.3. Análisis estadístico	143
6.8.3.1. Clasificación automática de los ácidos húmicos y las fracciones hidrosolubles en función de parámetros espectroscópicos	143
6.8.3.2. Clasificación de las muestras de sedimentos con base en características de la materia orgánica	148
6.8.3.3. Características de la materia orgánica relacionadas con la concentración de metales totales en los sedimentos	151
6.8.3.4. Factores en relación con la capacidad movilizadora de los hidrosolubles	155
6.8.3.5. Factores en relación con la capacidad inmovilizadora de los metales	157
6.8.3.6. Capacidad depuradora del sedimento con relación a concentración y parámetros de la materia orgánica	160
Conclusiones	165
Recomendaciones	168
Referencias	169
Anexos	184

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los sedimentos de acuerdo a su origen	1
Tabla 2. Clasificación de metales y ligandos de acuerdo a Pearson (1963 y 1967)	6
Tabla 3. Presencia de metales pesados en minerales primarios	7
Tabla 4. Metales pesados coprecipitados con minerales secundarios y materia orgánica	7
Tabla 5. Conducta de movilidad de elementos traza en distintos ambientes	12
Tabla 6. Afinidad de metales pesados en componentes del suelo	14
Tabla 7. Constantes de estabilidad expresadas como log K del metal con los complejos de los ácidos fúlvicos y húmicos a varios pH según Kabata, 1992.	38
Tabla 8. Características físicas y químicas de sedimentos de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.	59
Tabla 9. Características físicas y químicas de sedimentos de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.	61
Tabla 10. Características físicas y químicas de sedimentos de la cuenca media, del río Lerma.	62
Tabla 11. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.	64
Tabla 12. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso medio y bajo del río Lerma.	65
Tabla 13. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca media del río Lerma.	66
Tabla 14. Valores límites para metales pesados en sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) y número de muestras que rebasan límites propuestos de metales pesado.	67
Tabla 15. Clasificación de muestras de los sedimentos respecto al índice de geoacumulación propuesto por Müller (1979).	68
Tabla 16. Zn equivalente en ppm y la relación Zn/Cd en sedimentos de la Cuenca alta y media del río Lerma.	70
Tabla 17. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca alta, curso alto del río Lerma.	73
Tabla 18. Porcentaje de metales pesados disponibles con respecto a los totales de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.	74
Tabla 19. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca alta, curso medio y bajo del río Lerma.	75
Tabla 20. Porcentaje de metales pesados disponibles con respecto a los totales de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso medio y bajo del río Lerma.	76
Tabla 21. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca media del río Lerma.	77
Tabla 22. Porcentaje de metales pesados disponibles con respecto a los totales de los sitios de muestreo de la cuenca media del río Lerma.	78
Tabla 23. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el pH de la zona de estudio.	79

Tabla 24. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para la materia orgánica de la zona de estudio.	79
Tabla 25. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para la arena y limo de la zona de estudio.	80
Tabla 26. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cobre de la zona de estudio.	80
Tabla 27. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el manganeso de la zona de estudio.	81
Tabla 28. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el zinc de la zona de estudio.	81
Tabla 29. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el hierro de la zona de estudio.	82
Tabla 30. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cromo de la zona de estudio.	82
Tabla 31. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el plomo de la zona de estudio.	83
Tabla 32. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el níquel de la zona de estudio.	83
Tabla 33. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cobalto de la zona de estudio.	83
Tabla 34. Coeficiente de correlación múltiple de algunas variables en el curso alto del río Lerma ($P < 0.05$).	84
Tabla 35. Coeficiente de correlación múltiple de algunas variables en el curso medio y bajo del río Lerma ($P < 0.05$).	85
Tabla 36. Coeficiente de correlación múltiple de algunas variables en la cuenca media del río Lerma ($P < 0.05$).	86
Tabla 37. Promedio en ppm de las concentraciones de metales normalizados encontrados en cuatro localidades.	87
Tabla 38. Concentraciones de óxidos de hierro y manganeso encontrados en muestras de la zona de estudio.	88
Tabla 39. Concentraciones de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g g}^{-1}$, p.s.) en sedimentos de la Cuenca alta del río Lerma.	89
Tabla 40. Valores permisibles para metales pesados en sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) según Müller <i>et al.</i> , 1992.	90
Tabla 41. Concentraciones de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g g}^{-1}$, p.s.) en sedimentos de la Cuenca Media.	99
Tabla 42. Concentraciones de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g g}^{-1}$, p.s.) en suelos de la Cuenca alta del río Lerma.	109
Tabla 43. Valores permisibles de metales pesados en suelo ($\mu\text{g g}^{-1}$).	110
Tabla 44. Densidades ópticas a 465 nm, de las soluciones (0.2 mg C mL^{-1}) de las sustancias orgánicas hidrosolubles (WS E ₄) y ácidos húmicos (HA E ₄) en unidades de absorción (UA).	120
Tabla 45. Relación E ₄ /E ₆ de los ácidos húmicos (HA E ₄ /E ₆) y de la fracción hidrosoluble (WS E ₄ /E ₆).	121
Tabla 46. Pendiente de la curva espectral $\propto \log K E_4/E_6$.	122
Tabla 47. Intensidad (unidades de absorción) de los valles en la segunda derivada, que corresponden a los máximos espectroscópicos en el rango visible de los ácidos húmicos.	124
Tabla 48. Densidades ópticas relativas con respecto a la intensidad de la banda de tensión C-H alifáticas a 2920 cm^{-1} de las principales bandas de los espectros infrarrojos en la fracción hidrosoluble.	134
Tabla 49. Densidades ópticas relativas con respecto a la intensidad de la banda de tensión C-H alifáticas a 2920 cm^{-1} de las principales bandas	

de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	135
Tabla 50. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados totales, y las principales bandas de los espectros infrarrojo de la materia orgánica soluble.	152
Tabla 51. Coeficientes de los modelos de regresión simple entre la concentración de los metales pesados totales, las densidades ópticas a 465 nm y la relación E_4/E_6 para la materia orgánica hidrosoluble y los ácidos húmicos.	153
Tabla 52. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados totales y las principales bandas de los espectros infrarrojo de los ácidos húmicos.	154
Tabla 53. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados ligados, y las principales bandas de los espectros infrarrojos de la materia orgánica soluble.	156
Tabla 54. Coeficiente de los modelos de regresión lineal múltiple que relacionan las concentraciones de los metales pesados libres con las diferentes bandas del espectro infrarrojo de la materia orgánica soluble.	157
Tabla 55. Coeficiente de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de los metales pesados y las intensidades de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	158
Tabla 56. Coeficiente de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de la fracción asociada a la materia orgánica de los metales pesados y las intensidades de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	159
Tabla 57. Coeficiente de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de la fracción de metales pesados asociada a la materia orgánica y las concentraciones de las dihidroxiperilenquinonas y los valores de E_4 y E_4/E_6 de los ácidos húmicos.	160

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tabla periódica de elementos mostrando la diferente redistribución de los elementos.	6
Figura 2. Conducta de la adsorción y precipitación de metales pesados, cationes y aniones en función del pH.	11
Figura 3. Especies de hidrólisis de Cd^{+2} en equilibrio con Cd-suelo o CdCO_3 (octavita) a 0.003 atm de CO_2 Lindsay (1973).	13
Figura 4. Las gráficas muestran que la sorción está controlada por el pH (Ross, 1994).	14
Figura 5. Clasificación de elementos con base en su valencia y radio iónico (Ross, 1994).	17
Figura 6. Distribución de cadmio en por en sedimentos de aguas municipales, industriales de la Presa Alzate.	91
Figura 7. Distribución de cobalto en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y Presa Alzate.	91
Figura 8. Distribución de cromo en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y Presa Alzate.	92
Figura 9. Distribución de cobre en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y la presa Alzate.	94
Figura 10. Distribución de hierro en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.	95
Figura 11. Porcentaje de manganeso en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.	96
Figura 12. Distribución de níquel en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.	97
Figura 13. Porcentaje de plomo en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.	98
Figura 14. Porcentaje de zinc en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.	99
Figura 15. Porcentaje de cadmio en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	100
Figura 16. Porcentaje de cobalto en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	101
Figura 17. Porcentaje de cromo en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	102
Figura 18. Porcentaje de cobre en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	104
Figura 19. Porcentaje de manganeso en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	105
Figura 20. Porcentaje de níquel en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	106
Figura 21. Porcentaje de plomo por fracción en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	107
Figura 22. Porcentaje de zinc en sedimentos de canales y río de la cuenca media.	108

Figura 23. Distribución del porcentaje de cadmio por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	111
Figura 24. Porcentaje de cobalto por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	112
Figura 25. Porcentaje de cromo en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	113
Figura 26. Porcentaje de cobre en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	114
Figura 27. Porcentaje de magnesio en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	115
Figura 28. Porcentaje de níquel en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	116
Figura 29. Porcentaje de plomo por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	117
Figura 30. Porcentaje de zinc por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma.	118
Figura 31. Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.	126
Figura 32. Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.	127
Figura 33. Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.	128
Figura 34. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	129
Figura 35. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	130
Figura 36. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.	131
Figura 37. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los hidrosolubles.	136
Figura 38. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los Hidrosolubles.	137
Figura 39. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los Hidrosolubles.	138
Figura 40. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los ácidos húmicos.	139
Figura 41. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los ácidos húmicos.	140
Figura 42. Espectros infrarrojos de la resolución mejorada de los ácidos húmicos.	141
Figura 43. Análisis de componentes principales que considera a las densidades ópticas relativas de los ácidos húmicos.	144
Figura 44. Dendrograma de las densidades ópticas relativas de los ácidos húmicos.	145
Figura 45. Análisis de componentes principales que consideran a las densidades ópticas relativas de los hidrosolubles.	145
Figura 46. Dendrograma de las densidades ópticas relativas de los Hidrosolubles.	146
Figura 47. Análisis de componentes principales que consideran a las densidades ópticas relativas significativas de los hidrosolubles y de los ácidos húmicos.	147
Figura 48. Dendrograma que considera a las densidades ópticas significativas de los hidrosolubles y los ácidos húmicos.	148
Figura 49. Análisis canónico de las intensidades ópticas relativas de los ácidos húmicos.	149

Figura 50. Análisis canónico de las intensidades ópticas relativas de ácidos húmicos y de luz visible.	150
Figura 51. Análisis canónico de las intensidades ópticas relativas de los hidrosolubles.	150

RESUMEN

Dentro de la problemática ambiental en nuestro país, el Gobierno Federal a través de la Comisión Nacional de Ecología en 1988, consideró a la cuenca Lerma-Chapala como la más contaminada. A tal efecto, los Gobiernos Federal y Estatales han tomado medidas para limpiar y sanear las aguas del río Lerma, pero poco se ha hecho por investigar el papel que juegan los afluentes que vierten al río, procedentes de todo el ecosistema. En particular, parecen estar incorporándose concentraciones relativamente elevadas de metales pesados desde los afluentes, y por lo tanto, contaminando las aguas del río Lerma.

Considerando la problemática señalada, se iniciaron investigaciones orientadas a realizar un estudio integrado basado en la interpretación conjunta de datos obtenidos a partir de 1) toma de datos de campo, que incluye registro de variables ambientales, geológicas y geográficas de los sitios, 2) análisis químicos de rutina y determinación de metales pesados en suelos y sedimentos, 3) estudio de patrones de especiación de los metales contaminantes (Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Pb y Zn) en sus distintas formas: i) intercambiable, ii) ligada a carbonatos, iii) ligada a óxidos de hierro y manganeso, iv) ligadas a la materia orgánica y v) fracción residual en forma de minerales insolubles, análisis que se realizaron en una selección de sitios tanto de suelos como de sedimentos 4) aislamiento y caracterización química de las fracciones hidrosolubles y de ácidos húmicos del sedimento para evaluar su capacidad de movilizar selectivamente los metales pesados anteriormente indicados y 5) un análisis estadístico multivariante para establecer las relaciones funcionales de la materia orgánica con respecto a su capacidad de movilización o complejación de los metales.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes: Se colectaron 82 muestras de sedimentos y 36 de suelos tanto en la cuenca alta como en la cuenca media del río Lerma. En la determinación de los análisis físicos y químicos de los sedimentos se encontró que existe una gran heterogeneidad en los datos encontrados; siguiendo los valores permisibles sugeridos por Müller (1992) y Fergusson (1990) para metales pesados. Algunas muestras sobre todo de la Cuenca alta rebasan estos límites y elementos como el Cu tiene 13 muestras por encima de este límite, Cr, Pb y Ni tienen 3, 8 y 1 respectivamente, mientras que para el Cd su valor límite no es tan preciso y entonces algunas muestras superan los

valores permisibles al igual que el Zn. Siguiendo los índices de geoacumulación propuestos por Müller (1985) un número considerable de muestras de la Cuenca alta (12) se clasifican de moderada a fuertemente contaminadas, para elementos como el Cd, Cu, Zn, Cr y Pb.

Tomando en consideración los factores de toxicidad Zn equivalente (Chumbley, 1971) y relación Zn/Cd (Diamant, 1979), 48 sitios de los sedimentos son considerados potencialmente tóxicos, mientras que para los suelos, el Zn equivalente rebasa en todos los sitios el valor de Zn equivalente mientras que para la relación Zn/Cd ningún sitio es considerado potencialmente tóxico.

Con relación a los metales disponibles se encontró que el Cd y el Co fueron los elementos con mayor porcentaje de biodisponibilidad para los sedimentos mientras que para los suelos fueron el Co, Cu y Zn.

El análisis estadístico mostró que existen diferencias significativas entre las regiones en que fue dividida la zona de estudio, se encontraron en general mayores concentraciones de elementos tóxicos en la parte alta de la Cuenca del río Lerma, así que parámetros como pH, materia orgánica, limo, arcilla, Cu, Mn, Zn, Fe, Cr, Pb, Ni y Co tienen diferencias significativas utilizando un ANOVA con una $P < 5\%$.

Las correlaciones realizadas también mostraron relaciones entre la materia orgánica con el Cu y el Ni, la capacidad de intercambio catiónico mostró con el Mn y el pH con el Cd.

Realizando un ajuste por tamaño de grano con respecto a 32 muestras de la cuenca alta, se obtuvieron correlaciones para elementos como Ni, Fe, Zn y Co, elevando sus concentraciones después de haber restado importancia al factor arena.

Con relación al fraccionamiento de las muestras de sedimentos se encontró que el Cd y el Co se ligan con más facilidad a la fracción 1 y 2, mientras que el Mn lo hace entre las fracciones 1 y 3, por otro lado Cu, Fe, Pb y Zn se relacionan más con las fracciones 3 a 5 y finalmente Cr y Ni lo hacen con las fracciones 4 y 5.

Con respecto a los suelos Co, Mn y Pb se ligan con más frecuencia a la fracción 3 y Cd, Cu, Ni y Zn fueron encontrados en la fracción 5.

Con relación a los estudios de materia orgánica se obtuvo una fracción hidrosoluble y una fracción húmica; se realizó la caracterización por espectroscopia en el espectro visible encontrando que las hidrosolubles son menos aromáticas que los ácidos húmicos estos a su vez presentarán características químicas más aromáticas, suponiendo un origen más

autóctono. También se obtuvo el índice E4/E6, valor que indica un índice de humificación corroborando el mayor carácter alifático de las muestras hidrosolubles. Por otro lado se realizó la espectroscopía derivatográfica en el espectro visible, obteniendo evidencia sobre la presencia de pigmentos perilenuquinónicos en los ácidos húmicos. Por otro lado se realizó la espectroscopía infrarroja de las muestras estudiadas para este apartado, mostrando bandas características de vibraciones de grupos OH carboxilo e hidróxilo, de proteínas, de carbohidratos, así como de carbonos alifáticos. También se hicieron las densidades ópticas relativas respecto a una banda fija, con el propósito de mostrar datos comparativos entre distintos espectros. Aquí se mostró un predominio de carbonos alifáticos y grupos OH. Finalmente se tomó el espectro de resolución mejorada para reconocer bandas más características de los espectros obtenidos apareciendo con gran definición las bandas de ácidos carboxílicos, proteína, lignina y carbohidrato.

En función de sus características espectroscópicas se realizó un análisis de componentes principales para agrupar a las muestras de ácidos húmicos en distintos bloques según sus características encontradas tomando como base las bandas de infrarrojo utilizadas así como las características visibles medidas. Un dendrograma apoya los resultados obtenidos según esta clasificación, ambos análisis agrupan a las muestras de canal obtenidas en un bloque con rasgos más alifático, mientras que el resto de los sitios con excepción de uno se agrupan entre ellos, no mostrando características distintivas especiales. Para las hidrosolubles no se muestra un patrón definido de separación ya que se subdividen en 4 subpoblaciones.

Por otro lado un análisis de discriminantes se llevo a cabo para confirmar la separación de las muestras desde el momento de ser colectadas hasta los resultados obtenidos por sus características espectroscópicas, el resultado es que si se agrupan los sitios en los 3 bloques definidos *a priori*, muestras de río, arroyo y canal.

Con esto se realizó un análisis de regresión múltiple para proponer la capacidad movilizadora de los elementos pesado o bien la capacidad de la materia orgánica para inmovilizarlos.

1. INTRODUCCIÓN.

En el actual desarrollo del país el ambiente constituye un tema de la mayor prioridad en las decisiones gubernamentales en las que se debe avanzar con mayor rapidez y reforzar las acciones hasta ahora emprendidas. El estilo de desarrollo del país, sujeto a grandes presiones para intensificar su producción agropecuaria y su uso forestal (dependiente y productivista) ha sido una de las causas del actual deterioro del medio natural. La carencia de un crecimiento armónico ha originado diversos procesos de alteración 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 sin comprometer el desarrollo de las futuras generaciones.

Dentro de la problemática ambiental en nuestro país, el Gobierno Federal a través de la Comisión Nacional de Ecología en 1988, consideró a la cuenca Lerma-Chapala como la más contaminada. A tal efecto, los Gobiernos Federal y Estatales han tomado medidas para limpiar y sanear las aguas del río Lerma, pero poco se ha hecho por investigar el papel que juegan los afluentes que vierten al río, procedentes de todo el ecosistema. En particular, parecen estar incorporándose concentraciones relativamente elevadas de metales pesados desde los afluentes, y por lo tanto, contaminando las aguas del río Lerma.

Considerando la problemática señalada, se iniciaron investigaciones orientadas a realizar un estudio integrado basado en la interpretación conjunta de datos obtenidos a partir de 1) toma de datos de campo, que incluye registro de variables ambientales, geológicas y geográficas de los sitios, 2) análisis químicos de rutina y determinación de metales pesados en suelos y sedimentos, 3) estudio de patrones de especiación de los metales contaminantes (Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Pb y Zn) en sus distintas formas: i) intercambiable, ii) ligada a carbonatos, iii) ligada a óxidos de hierro y manganeso, iv) ligadas a la materia orgánica y v) fracción residual en forma de minerales insolubles, análisis que se realizaron en una selección de sitios tanto de suelos como de sedimentos 4) aislamiento y caracterización química de las fracciones hidrosolubles y de ácidos húmicos del sedimento para evaluar su capacidad de movilizar selectivamente los metales pesados anteriormente indicados y 5) un análisis estadístico multivariante para establecer las

relaciones funcionales de la materia orgánica con respecto a su capacidad de movilización o complejación de los metales.

Se pretende que los resultados de esta investigación resulten adecuadas para establecer prácticas adecuadas de seguimiento y control de la dinámica de la contaminación y, por lo tanto, contar en el futuro con bases científicas que permitan un mejor manejo de esta cuenca, y permitan llevar a cabo su rehabilitación, que resulta crítica para el mantenimiento de los recursos naturales de la zona.

ANTECEDENTES

2. CARACTERÍSTICAS GENERALES.

2.1. SEDIMENTOS.

Los sedimentos fluviales son mezclas complejas que incluyen sustancias inorgánicas y residuos orgánicos, así como productos formados en la columna de agua como resultado de reacciones de postdeposición (diagenéticas) (Belzile *et al.*, 1989). También se definen como depósitos de materiales físicos y biológicos y "pozos" de una amplia variedad de compuestos químicos (Fergusson, 1989; Calmano *et al.*, 1996). Los sedimentos han sido clasificados en varios tipos de acuerdo a diferentes criterios, tales como su origen, composición y tamaño de partícula (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los sedimentos de acuerdo a su origen (Fergusson, 1989).

Origen	Procedencia
Detríticos	Se originan del transporte (arrastre, migración) de fragmentos de rocas provenientes del medio terrestre; es el principal origen de sedimentos inorgánicos.
Biogénicos	Proviene de material de la actividad de organismos vivos en sistemas acuáticos. En el caso de los sedimentos minerales sus principales componentes son el SiO ₂ y el CaCO ₃ .
Orgánicos	Se originan por la acumulación de restos orgánicos provenientes de material tanto animal como vegetal.
Volcánicos	Su origen es el vulcanismo.
Autigénicos	Procesos químicos y precipitación en sedimentos oceánicos.
Cosmogénico	Materiales que provienen de fuera de la atmósfera.

Con relación a su granulometría, los sedimentos pueden dividirse en dos diferentes grupos: sedimentos finos, con partículas de tamaño de diámetro inferior a 50 µm subdivididas en limos y arcillas y, sedimentos gruesos, con granos de tamaño superior a 0.05 mm que se clasifican en arenas y gravas.

Los sedimentos finos consisten en minerales de arcilla, materia orgánica y granos finos de cuarzo, carbonatos y feldespatos, entre otros. Los sedimentos gruesos se encuentran formados de

partículas más o menos redondeadas, con formas y tamaños diversos (Salomons y Förstner, 1984).

Los sedimentos pueden retener metales pesados tóxicos en cantidades importantes y actuar como un reservorio de estos en el ciclo del agua. Estos metales pueden afectar la calidad del agua subterránea y los productos agrícolas cuando son depositados sobre el suelo a través del agua de riego. Los sedimentos son importantes agentes de transporte de metales traza dentro del ciclo hidrológico, además de que son origen de contaminación potencial en sistemas acuáticos, ya que el agua es el vector principal de transporte de metales en la litósfera (Salomons y Förstner, 1984; Müller *et al.*, 1992; Bourg y Loch, 1994; Hansen *et al.*, 1995; Calmano *et al.*, 1996). Los contaminantes, como son algunos de los metales traza, no permanecen en los sedimentos y pueden mobilizarse cuando cambian las condiciones físicas, químicas y biológicas del medio; estas alteraciones pueden consistir en cambios en el pH, condiciones redox, etc. (Müller *et al.*, 1994; Hansen *et al.*, 1995; Calmano *et al.*, 1996). Los sedimentos reflejan la calidad del sistema, como también el desarrollo histórico de ciertos parámetros químicos e hidrológicos (Salomons y Förstner, 1984).

2.2. SUELO.

El suelo es un sistema complejo y heterogéneo constituido por sustancias orgánicas y minerales, ya que forman complejos organominerales, que incluyen una gran variedad de microbiota y sustancias solubles (Kabata-Pendias y Adriano, 1995).

Desde un punto de vista químico, los suelos son multicomponentes abiertos, que constituyen un sistema biogeoquímico, constituido por fases sólidas, líquidas y gaseosas (Sposito, 1989).

También se ha considerado al suelo como un complejo heterogéneo que comprende minerales y compuestos orgánicos así como componentes líquidos y gaseosos (Alloway, 1990). Entre estos componentes sólidos, los minerales del suelo son intemperizados tanto física como químicamente dando lugar a minerales secundarios, tales como arcilla, hidróxidos de Fe, Al y Ca y Mn y, en ocasiones, carbonatos.

La materia orgánica proviene en gran parte de restos vegetales (litter) dando lugar al humus en sentido propio, formado por la acción de microorganismos sobre los residuos

orgánicos. Los distintos constituyentes del suelo se agrupan en agregados, dando lugar a un sistema de poros interconectados de varios tamaños, que permiten retener agua y aire. entre los materiales de origen los sólidos coloidales tienen la capacidad de adsorber iones de una forma altamente dependiente de la naturaleza condición que se encuentra fuertemente influida por el pH y el potencial redox (Alloway, 1990).

2.3. LOS METALES PESADOS.

Los metales que tienen una densidad mayor de $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ han sido llamados metales pesados; sin embargo ésta es una definición basada sólo en un parámetro físico y no en las actividades químicas y biológicas que desarrollan, ya que existen muchos elementos que tienen densidad superior a 5, como son los lantánidos y los actínidos, a los que no se suele considerar metales pesados.

Pearson (1973) clasificó a los metales de acuerdo al principio de ácidos fuertes o débiles, según denominación los ácidos fuertes de Pearson, son moléculas pequeñas que tienen carga positiva y un par de electrones no compartidos en su valencia; esto resulta en una alta electronegatividad y baja polarización, que hace que el agua sea más fuertemente atraída por estos ácidos. Según el mismo autor los ácidos débiles son moléculas comparativamente más grandes y tienen pares de electrones no compartidos; por lo tanto, tienen baja electronegatividad y alta polarización, y pueden ligar iones como el amonio con más fuerza que el agua y formar compuestos estables de cloro o yodo. La regla general es que ácidos fuertes se ligan a bases fuertes y ácidos débiles a bases débiles, aunque hay algunos que no caen en esta categoría y a los que se les llamó iones límite o frontera (Collins y Stotzky, 1989).

Nieboer y Richardson (1980) propusieron otro sistema de clasificación; éste se basa en la constante de equilibrio, que describe la formación del complejo entre el ion metálico y el ligando. Los metales se separaron en tres categorías, clase A, clase B e iones en la frontera. La clase A tiene la siguiente secuencia para ligarse $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; para metales que se unen donando átomos en ligandos: $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{N} > \text{As}$, $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. La clase B tiene la preferencia opuesta. Los elementos en la

Tabla 2. Clasificación de metales y ligandos de acuerdo a Pearson (1963 y 1967)

Acidos Fuertes	Frontera	Acidos Débiles
Baja polarización, esferas duras	Esféricamente no simétrica	Baja electronegatividad, alta polarización, esferas débiles.
(H ⁺), Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Se ³⁺ , La ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Ar ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , UO ²⁺ , VO ²⁺ .	V ²⁺ , Cr ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ .	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Ga ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Sn ²⁺ , Tl ³⁺ , Au ³⁺ , In ³⁺ .
También especies como: BF ₃ , BCl ₃ , SO ₃ , RSO ₂ , RPO ₂ , CO ₂ , RCO ⁺ , R ₃ C ⁺	SO ₂ , NO ₃ , B(CH ₃) ₂	Todos los átomos metálicos I ₂ , Br ₂ , ICN, I ⁺ , Br ⁺

frontera forman un grupo intermedio y se ligan a cualquiera de estos ligandos sin ninguna preferencia de secuencia. La Figura 1 ilustra la disposición de los metales pesados en la Tabla Periódica (Collins y Stotzky, 1989; Bebbly, 1991).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

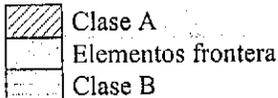


Figura 1. Tabla Periódica de elementos mostrando la diferente redistribución de los elementos.

Algunos metales pesados son esenciales para la vida, ya que pueden actuar como catalizadores de sistemas enzimáticos celulares; estos aparecen bajo determinados rangos de concentración, que si es rebasado, originan perturbaciones; dentro de este grupo están el Zn, Cu, Mo, I, Ni, entre otros.

Existe otro grupo de metales pesados que no son esenciales para los procesos metabólicos de los seres vivos, por ejemplo el Cd, Pb, Hg entre otros; son considerados potencialmente tóxicos ya que presentan la capacidad de reemplazar a los bioelementos con características químicas y configuraciones electrónicas similares, ocasionando graves efectos en el metabolismo de los organismos (Underwood, 1977; Reilly, 1980).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los metales en formas móviles están presentes en suelos y sedimentos, como resultado de la alteración de los materiales originarios, por lo que su contenido está directamente relacionado con la composición de la roca madre (Tabla 3).

Tabla 3. Presencia de metales pesados en minerales primarios (Sposito, 1989)

Elemento	Principales Formas de Aparición en Minerales Primarios
Cd	Inclusiones de sulfuro en silicatos y sustituciones isomórficas por Cu, Zn, Hg y Pb en sulfuros.
Cu	Inclusiones de sulfuro en silicatos; sustitución isomórfica por Fe y Mn en olivino, piroxenos, anfíboles y micas; por Ca, K ó Na en feldespatos.
Cr	Cromita de hierro (FeCr_2O_4); sustitución isomórfica por Fe y Al en otros minerales del grupo de las espinelas.
Co	Sustitución isomórfica por Mn en óxidos y por Fe en piroxenos, anfíboles y micas.
Ni	Inclusiones de sulfuros en silicatos; sustitución isomórfica por Fe en olivino, piroxenos, anfíboles, micas y espinelas.
Pb	Inclusiones de sulfuros y fosfatos; sustitución isomórfica por K en feldespatos y micas; por Ca en feldespatos, piroxenos y fosfatos y por Fe y Mn en óxidos.
Zn	Inclusiones de sulfuro en silicatos; sustitución isomórfica por Mg y Fe en olivino, piroxeno y anfíboles y por Fe y Mn en óxidos
As	Minerales de arseniato; $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$, etc.
Se	Minerales de selenio; sustitución isomórfica por S en sulfuros, ion selenito.

Asimismo, estos elementos pueden aparecer coprecipitados con minerales secundarios del suelo o asociados a la materia orgánica (Tabla 4).

Tabla 4. Metales pesados coprecipitados con minerales secundarios y materia orgánica (Sposito, 1989).

	Metales Pesados
Oxidos de Fe y Al	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
Oxidos de Mn	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
Carbonato de calcio	P, V, Mn, Fe, Co, Cd
Illita	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb
Esmectita	B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Vermiculita	Ti, Mn, Fe
Materia orgánica	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

En las últimas décadas, tanto los sedimentos como los suelos, han experimentado un incremento en la concentración de metales pesados sobre todo en países industrializados, debido tanto a un empleo inadecuado de fertilizantes y pesticidas, agua de riego de mala calidad o bien, por deposiciones atmosféricas de contaminantes de origen industrial, por lo que los metales llegan tanto a los sedimentos como a los suelos, presentándose en formas físico-químicas diversas, con diferente comportamiento.

Los metales pesados, tanto los procedentes de la alteración de las rocas, como los de origen antropogénico, se encuentran en un sistema activo gobernado por reacciones de tipo ácido-base, complejación con ligandos inorgánicos y orgánicos, equilibrio precipitación-disolución de sólidos, óxido-reducción y procesos de adsorción y/o intercambio iónico que, junto a la tasa de transferencia de masa de origen biológico, controlan la concentración de los metales en la fase de solución. Las formas químicas, así como el grado de movilidad, son consecuencia final del conjunto de interacciones de estos elementos con los constituyentes reactivos de las matrices, ya sea del suelo o del sedimento (Ross, 1994).

La mayoría de los contaminantes en sistemas acuáticos naturales muestran una alta afinidad por la materia particulada y, consecuentemente, tienden a concentrarse en los sedimentos (Hansen *et al.*, 1995). Las distintas formas de los metales pesados generalmente exhiben propiedades químicas muy variables, de tal forma que los contaminantes se asocian principalmente a los minerales arcillosos, los cuales pueden ser adsorbidos como partículas superficiales, a los oxi-hidróxidos de hierro y manganeso y a la materia orgánica presente en la fracción fina de los sedimentos o bien, estar ocluidos en materiales amorfos (Belzille *et al.*, 1989; Hansen *et al.*, 1995).

2.3.1. Factores químicos que afectan la movilidad y disponibilidad de metales.

Los factores que afectan la movilidad y la disponibilidad de los macro y microelementos tanto para sedimentos como para suelos son en esencia los mismos: 1) intemperismo, 2) disolución y solubilidad, 3) precipitación, 4) asimilación por las plantas, 5) inmovilización por organismos del suelo, 6) intercambio en el suelo (en los sitios de intercambio catiónico), 7) adsorción específica y quimisorción, 8) quelatación y 9) lixiviación. Por otro lado, los principales

factores que tienen influencia en la solubilidad de los metales son; pH, materia orgánica soluble y las condiciones redox (Kabata-Pendias & Pendias 1992; Ross, 1994).

Estas reacciones ilustran la complejidad de las transformaciones de los contaminantes en el ambiente natural donde los sedimentos juegan un papel importante en el transporte y acumulación de sustancias tóxicas de naturaleza orgánica e inorgánica.

2.3.1.1. Intemperismo sobre materiales parentales.

Generalmente los metales traza procedentes del intemperismo de materiales parentales no son cuantiosos y sólo producen toxicidad en áreas muy localizadas, como depósitos ricos en óxidos minerales y otras rocas ricas en metales como las ultramáficas; en suelos desarrollados sobre serpentina se encuentran altas concentraciones de níquel y cromo, donde se puede encontrar hasta $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ en hojas (Ross, 1994; Calvo, 1997).

Los procesos de intemperismo han sido objeto de considerable número de estudios, y revisiones y pueden ser químicamente descritos como: disolución, hidratación, hidrólisis, oxidación, reducción y carbonatación (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Ross, 1994). Pueden ser clasificados en distintos grupos: disolución, cuando los minerales son solubles en una fase acuosa; hidratación, minerales que incorporan moléculas agua a su estructura; oxidación, incorporación de oxígeno o incremento del contenido de agua; hidrólisis, reacción de minerales con el agua, que producen nuevos iones y/o componentes insolubles; reducción, reacción en sentido contrario de la oxidación; carbonatación, alteración de compuestos hacia carbonatos debido a la incorporación de CO_2 (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

2.3.1.2. Disolución/precipitación, solubilidad e iones libres en solución.

La disolución/precipitación y adsorción/desorción son los procesos físico-químicos más importantes en el control de la concentración de metales en la solución del suelo. Una vez en solución, los iones, ya sean simples o complejos, reaccionan con los centros de activos las arcillas, dependiendo la fuerza de su unión de su carga y de sus características de hidratación; cationes como Cd^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} tienen que competir con Ca^{2+} y Na^+ en los sitios de intercambio, si no son accesibles a ellos, entonces son adsorbidos o quimioadsorbidos por los óxidos de Fe, Al

y Mn, por la materia orgánica, o en los sitios de borde con carga variable en filosilicatos de arcilla. Estos procesos están fuertemente influidos por la acidez y por el potencial redox (Ross, 1994).

Para Bourg y Loch (1994) el pH y las condiciones redox son las variables maestras que controlan la liberación de contaminantes de la fase acuosa, y por lo tanto, su incorporación a la cadena trófica; mientras que los fenómenos geoquímicos que controlan la retención de metales en sedimentos son la adsorción y la precipitación.

Los cambios en el pH y las condiciones redox en suelo y sedimento dependen de tres factores; 1) capacidad amortiguadora del suelo (definida como la capacidad para resistir cambios en el pH y en el potencial redox) 2) el efecto de los productos químicos que se adicionan, así como sus prácticas y políticas en el uso del suelo, pueden corresponder tanto a los propios contaminantes, como a sustancias donadoras yceptoras de protones y electrones. 3) cambios hechos por el hombre (no necesariamente deben ser vistos como detrimento), que pueden indirectamente inducir cambios significativos en la solubilidad de los compuestos químicos atrapados en los sólidos (Bourg y Loch, 1994).

Como ya se ha señalado, el pH es uno de los factores más importantes que controlan la solubilidad de un metal en el suelo. Varios procesos contribuyen a la acidificación de un suelo (descomposición de la materia orgánica; suelos en climas con alta precipitación, etc.). La mayor parte de los metales son relativamente móviles a pH ácido, en condiciones oxidantes y son fuertemente retenidos bajo pH alcalino y condiciones reductoras. Se ha demostrado que a pH de 4—5 tanto el Zn, Cd Cu y Pb son más solubles que a un rango entre 5 y 7. Una evidencia más es la correlación entre el metal tomado por la planta y el pH del suelo; se ha encontrado que a mayor acidez se incrementa la solubilidad de Zn, Fe y Mn; (Sthal y James, 1991 Homgreen *et al.*, 1993). La última evidencia se basa en cálculos termodinámicos químicos de un metal en equilibrio sólido-solución (Ross, 1994).

Los metales tienden a desorberse o disolverse en la solución del suelo cuando el pH decrece; cuando se incrementa, se adsorben o precipitan, pero solo hasta cierto límite, después del cual son de nuevo solubilizados. Un número de metales pesados se encuentra como oxianiones, su solubilidad es opuesta a la de los cationes, que tienden a adsorberse o precipitar cuando el pH decrece, como se muestra en la Figura 2 (Bourg y Loch, 1994).

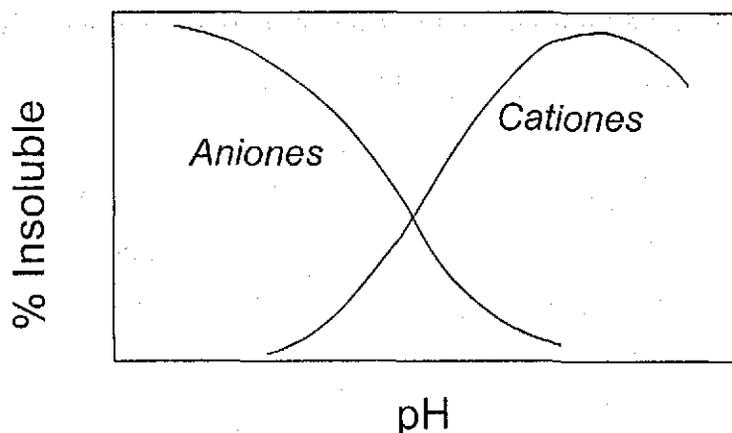


Figura 2. Conducta de la adsorción y precipitación de metales pesados, cationes y aniones en función del pH.

Varios metales potencialmente tóxicos están en el suelo en más de un estado de oxidación; Fe, Mn, Cr, As, Ag y Hg, su equilibrio está gobernado por el *pe* (logaritmo negativo de la actividad acuosa del electrón libre) en la solución del suelo. Cuando las condiciones redox cambian, la relación de oxidación para especies reducidas en solución puede cambiar también; así que dos minerales conteniendo el mismo elemento pero en diferente estado de oxidación presentan diferente comportamiento: si el elemento se reduce, puede causar la oxidación del mineral hasta disolverlo precipitándose el mineral reducido. Si se oxida, ocurre lo contrario (Ross, 1994).

Las condiciones redox ejercen una influencia directa y significativa sobre la solubilidad de metales como el Fe, Mn y Cr que, dependiendo de su valencia, pueden estar en formas más o menos solubles ya que ambientes reductores favorecen la solubilidad del Fe y Mn, pero decrecen la solubilidad del Cr (Bourg y Loch, 1994).

La información se puede complementar con la Tabla 5, donde se muestra la conducta de los elementos en ambientes distintos de pH y condiciones redox (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Tabla 5. Conducta de movilidad de elementos traza en distintos ambientes (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Grado de Movilidad	Condiciones Ambientales	Elementos Trazas
Alto	Oxidante y ácido	B, Br y I.
	Neutro o alcalino	F, Li, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn, B, Br, I.
Medio	Reductor	B, Br, I.
	Oxidante y ácido	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, Zn.
	Principalmente ácido	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni.
Bajo	Reductor con potencial variable	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V.
	Oxidante y ácido	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Ta, Te, Zr.
	Neutro o alcalino	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, Zr.
Muy bajo	Oxidante y ácido	Al, Au, Cr, Co, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, I.
	Neutro o alcalino	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr.
	Reductor	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ni, Pb, Zn.

2.3.1.3. Intercambio iónico, adsorción y quimisorción.

Para describir la movilidad del metal hay que conocer la distribución de los iones metálicos entre las fases sólida y líquida. Los mecanismos para desplazar iones de la solución del suelo incluyen su intercambio en superficies cargadas como las arcillas y moléculas orgánicas y su adsorción o quimisorción en superficies de minerales tales como óxidos de Fe y Mn, oxihidróxidos y geles amorfos (Bourg y Loch, 1994; Ross, 1994). La carga permanente de las arcillas y los sitios dependientes del pH y de la materia orgánica, retienen cationes por atracciones electrostáticas no específicas. A un pH bajo se favorece la hidrólisis, se intercambian metales divalentes y trivalentes sobre capas silicatadas; así que el Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , y Cr^{3+} pueden ser atraídos por arcillas del tipo de las esmectitas a través de fuerzas electrostáticas (Ross, 1994).

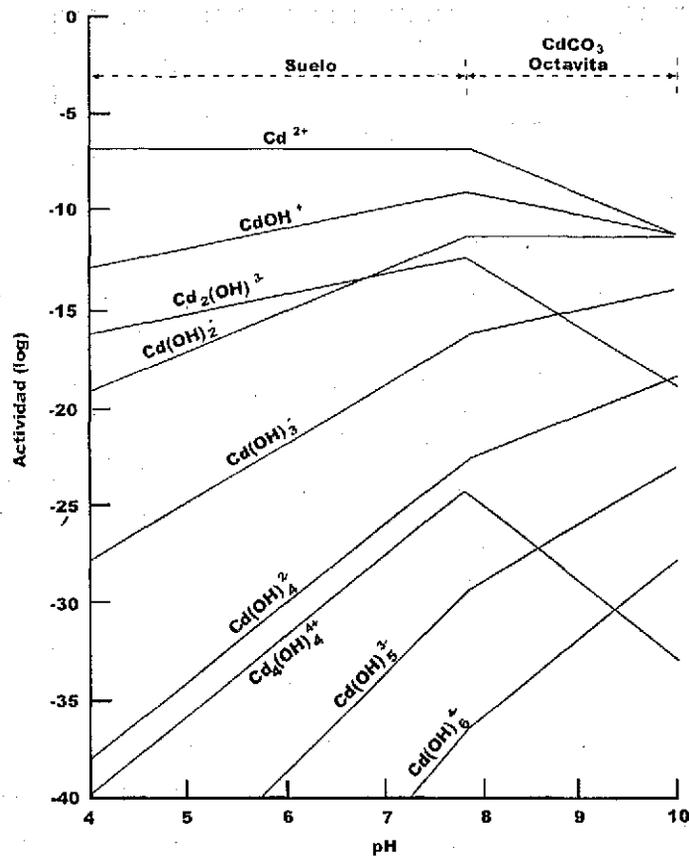


Figura 3. Especies de hidrólisis de Cd^{2+} en equilibrio con Cd -suelo o CdCO_3 (octavita) a 0.003 atm de CO_2 según Lindsay (1973).

La adsorción de metales pesados está relacionada con la hidrólisis del ion. Se ha propuesto una lista que señala la relación entre la hidrólisis del ion y adsorción específica, siguiendo ésta, el orden $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Hg}$. También se ha reportado un orden por la afinidad de los metales para los óxidos amorfos de Fe y Al, que es poco diferente al orden de la lista de hidrólisis como se ve en la Figura 3.

Por otro lado se han realizado estudios para conocer que los óxidos del suelo y las fracciones orgánicas prefieren adsorber Pb, Cu y Zn comparado con Cd, Ni, y Co como se muestra en la Tabla 6 (Ross, 1994).

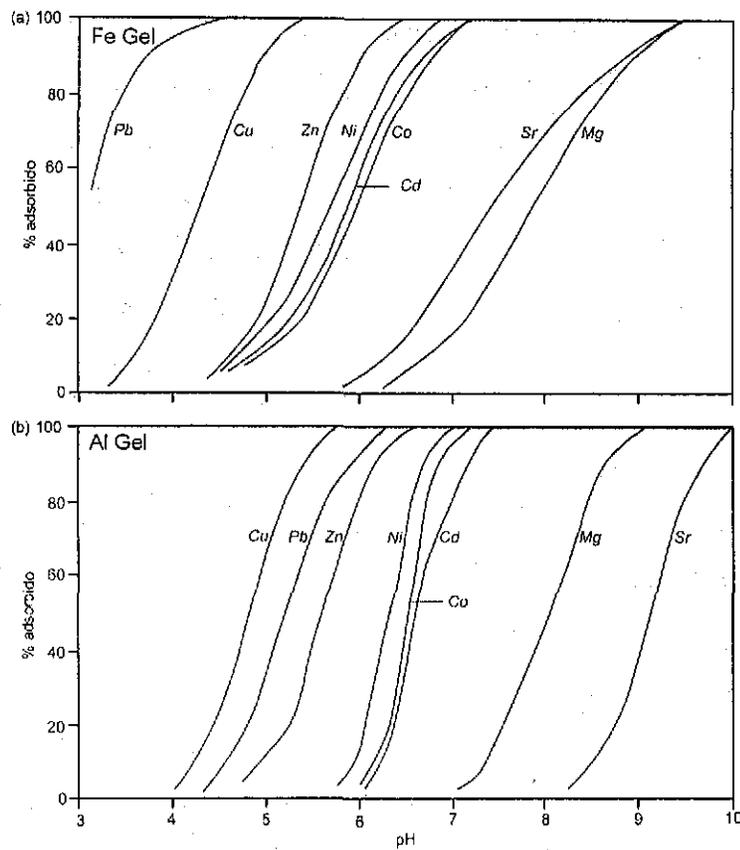


Figura 4. Las gráficas muestran que la sorción esta controlada por el pH (Ross, 1994).

Tabla 6. Afinidad de metales pesados en componentes de suelo (Ross, 1994).

Material	Secuencia de afinidad	Fuente
Óxidos de Al amorfos	Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd	Kinniburgh <i>et al.</i> (1976)
Óxidos de Al amorfos	Cu>Pb>Zn>Cd	Leckie <i>et al.</i> (1980)
Óxidos de Fe amorfos	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Kinniburgh <i>et al.</i> (1976)
Óxidos de Fe amorfos	Pb>Cu>Zn>Cd	Leckie <i>et al.</i> (1980)
Goethita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Cd	Forbes <i>et al.</i> (1974)
Goethita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Hematita	Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Óxido de Mn	Pb>Cu>Mn=Co>Zn>Ni	McKenzie (1980)
Óxidos de Mn	Cu>Zn	Murray (1975)
Mn-SiO ₂	Pb>Cu>Zn>Cr>Cd	Leckie <i>et al.</i> (1980)
Acidos fúlvicos a pH 5	Cu>Pb>Zn	Schnitzer & Skinner (1967)
Acido húmico a pH 4-7	Zn>Cu>Pb	Verloo & Cottenie (1972)
Ácido húmico a pH 4-6	Cu>Pb>>Cd>Zn	Stevenson (1977)

Aparte del pH y de los tipos y cantidad de coloides (arcillas, óxidos, materia orgánica...), se han identificado un gran número de factores que tienen un efecto sobre la sorción del metal; los principales controladores son: la concentración del catión, los efectos competidores entre cationes, la presencia de otros ligandos orgánicos e inorgánicos. Con objeto de profundizar en los anteriores procesos, se han desarrollado diversas metodologías para conocer los mecanismos implicados en los procesos de sorción sobre los diferentes tipos de superficies orgánicas y minerales. Entre las aproximaciones experimentales más utilizadas se cuentan la extracción secuencial de Tessier *et al.*, 1979, el análisis de relaciones estadísticas entre la sorción y las propiedades del suelo, etc. Resumiendo la información generada por estos métodos, se sugiere que el Cd y Zn son más móviles que el Cu ó Pb, debido a que tienden a ser sorbidos mediante intercambio catiónico y compiten con los iones mayoritarios de la solución del suelo; además, su capacidad de movilización y posterior migración se puede ver incrementada si el suelo se acidifica. Suelos con elevado contenido en óxidos de Fe, Mn y Al y materia orgánica pueden adsorber potencialmente todos los iones divalentes, pero retienen preferentemente Cu, Pb y un poco menos Zn. Los factores que controlan los procesos de desorción del Cd, Pb, Zn y Cu han sido poco estudiados (Ross, 1994; Calvo, 1997).

2.3.1.4. Proceso de sorción y desorción.

La movilización de elementos retenidos en los suelos, requiere por lo general de una secuencia de procesos, empezando por la desorción o disolución, seguida por la difusión y convección. La readsorción o precipitación puede inmovilizar el elemento en otro lugar del suelo, por lo que la movilidad relativa del elemento podrá depender de varios factores, que incluyen:

1) La propia naturaleza química y formas en que se encuentra el elemento.

Muchos elementos traza (cationes) tienen una baja movilidad en suelos porque ellos se adsorben fuertemente a los minerales o a la materia orgánica, o bien son precipitados en formas insolubles (óxidos, carbonatos y sulfuros). Los que forman parte de aniones son relativamente móviles (boro), otros como el fósforo, pueden inmovilizarse fuertemente bajo determinadas condiciones formando precipitados insolubles y ligándose fuertemente con determinadas superficies de minerales.

La Figura 4 ayuda a clasificar los elementos traza sobre la base del radio iónico y su valencia. Con base en esta gráfica, pueden clasificarse de manera natural los cuatro grupos siguientes:

Grupo 1 Soluble: cationes débilmente hidratados.

Grupo 2 Soluble: cationes fuertemente hidratados.

Grupo 3 Hidróxidos anfotéricos, fácilmente precipitables.

Grupo 4 Aniones solubles.

En términos muy generales, la movilidad de los cuatro grupos puede ser clasificada como sigue:

Grupo 1; fuertemente atrapados por arcillas y humus.

Grupo 2; intercambiables y por lo tanto móviles, excepto aquellos fuertemente quimisorbidos como Pb y Cu.

Grupo 3; inmóvil, como óxidos insolubles.

Grupo 4; móvil, excepto aquellos fuertemente quimisorbidos tales como el fosfato.

En el primer grupo se distribuyen elementos como Na, Ag, K, Rb, Tl y Cs que tienden a formar compuestos muy solubles, ya que se hidratan fácilmente por su tamaño pequeño y son adsorbidos primero que otros. El segundo grupo, comprende elementos como el Ba, Pb, Sr, Hg, Ca, Cd, Mn entre otros, que se hidratan más; por lo tanto, su molécula es más grande y es más difícil que se adsorban en los sitios de intercambio. En el tercer grupo, se encuentran los elementos que tienden a formar compuestos que precipitan fácilmente; por lo tanto, quedan inmóviles; a este grupo pertenecen el Cr, Mn, Fe, y Al; y por último, los aniones que son solubles a un pH elevado y por lo tanto son móviles.

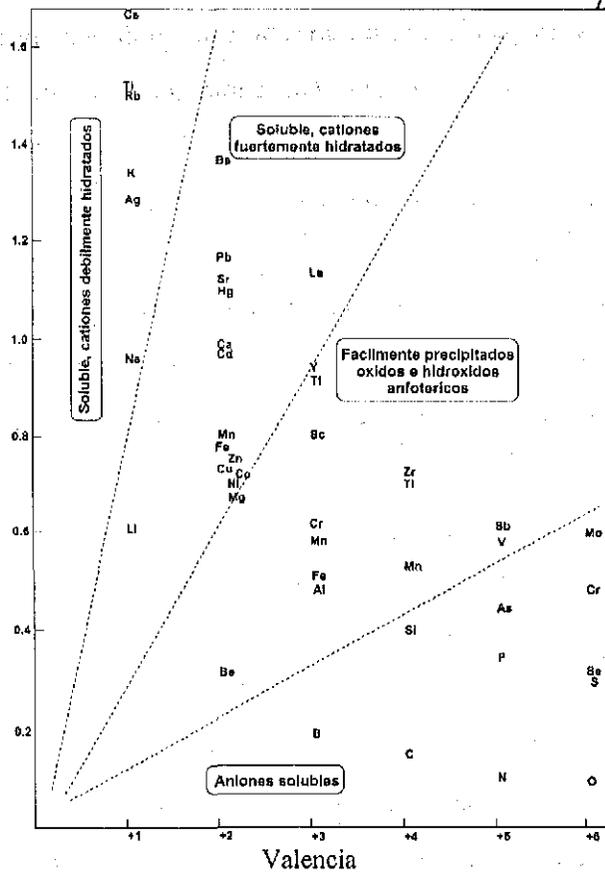


Figura 5. Clasificación de elementos con base en su valencia y radio iónico (Ross, 1994).

2) La naturaleza química y mineralógica del suelo.

Los elementos son menos móviles en aquellos suelos que proveen una gran cantidad de sitios de sorción o un medio químico favorable para precipitar el elemento. Los óxidos de Fe, Al y Mn proporcionan sitios de quimisorción para formas catiónicas y aniónicas de elementos. Los minerales arcillosos silicatados proveen sitios de intercambio para cationes y unos pocos sitios (bordes de filosilicatos) de quimisorción para cationes y aniones. Los alófanos (aluminosilicatos de rango corto) presentan elevado número de sitios de quimisorción para cationes y aniones. La materia orgánica participa en la adsorción, complejación de metales (cationes), aunque algunos aniones como boratos y fosfatos pueden unirse a su estructura mediante enlaces covalentes.

Las características químicas del suelo pueden ser críticas en la retención de elementos; los valores de pH básicos en los suelos favorecen la sorción y precipitación de óxidos, hidróxidos y carbonatos. Para muchos aniones tales como molibdato y selenito, la sorción y la precipitación se favorece a pH ácido. Las condiciones alcalinas generalmente se asocian a niveles elevados de Na

y K con relación al Ca y Mg (debido a la mayor solubilidad de los compuestos de Na y K que los de Ca y Mg) además, la alcalinidad del suelo está acompañada por un alto grado de movilidad aniónica. La alcalinidad del medio puede favorecer la movilidad de algunos cationes (por ejemplo el Cu) como también puede favorecer la formación de complejos metálicos solubles con la materia orgánica e hidróxidos.

El potencial redox del suelo es también crítico en el control de la movilidad de elementos. Algunos son mucho más solubles y móviles en un estado de oxidación que otros. Los elementos clasificados como calcófilos (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As y Se) forman minerales insolubles de sulfuro en medios reductores, donde el sulfuro es generado a partir de reducción del sulfato, por lo tanto, su movilidad es extremadamente baja. Aquellos elementos que, en forma de sulfuro, tienen productos de solubilidad muy bajos (Hg, Cu, Pb y Cd) son los más inmóviles y poco disponibles en medios reducidos (McBride 1994).

La complejidad de los procesos de adsorción de metales en suelo se debe al gran número de especies de metales posibles, superficies adsorbentes y mecanismos de unión, por lo que es necesario profundizar en el conocimiento de los mecanismos de movilidad para explicar la retención, la baja solubilidad y la dificultad de extracción de iones metálicos (Ross, 1994).

2.3.1.5. Complejación orgánica y quelatación.

La complejación orgánica es uno de los factores más importantes que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de metales (Bourg y Loch, 1994; Ross, 1994). La materia orgánica es una mezcla heterogénea de compuestos de distinta naturaleza y origen y cuya composición es poco conocida; está dominada por macromoléculas de alto peso molecular (2 000-10 000) llamados ácidos húmicos (HA) y sustancias de bajo peso molecular ($10^3 - 10^6$) conocidos como ácidos fúlvicos (FA) (Schnitzer y Khan, 1972). Los AH están considerados como la fracción orgánica del suelo que tiene mayor tendencia a inmovilizar los metales siempre y cuando estos elementos se mantengan solubles en la solución del suelo a pH bajo. Los complejos formados son relativamente resistentes a la biodegradación, su persistencia en el medio los hace importantes en el transporte de metales. La acumulación de metales en suspensión puede contribuir a reducir la concentración de metales tóxicos en solución; se ha demostrado que la quelatación del Al^{+3} por HA controla la toxicidad del elemento en suelos ácidos.

Con cierta tendencia, los metales pueden complejarse con ligandos orgánicos. Los grupos carboxílicos, alcohólicos, fenólicos, carbonilos, fosfato y sulfato se ligan con K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+} . Los grupos amino y amidas, pueden complejarse con Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} , mientras que los grupos sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro y tioéter, se asocia con Au^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} y Pt^{2+} (Pearson, 1973).

La movilidad de estos complejos se atribuye a tres características de los HA y FA en el suelo: 1) viscosidad en la solución del suelo, 2) tamaño de la molécula y 3) forma de la molécula. La viscosidad se encuentra afectada por cambios en la configuración molecular de las macromoléculas y por la unión con el metal; adicionando un electrolito se incrementa la viscosidad. La forma y tamaño molecular afectan la movilidad en el espacio poroso, porque las fuerzas de fricción actúan sobre superficies macromoleculares. Del mismo modo, la presencia de cadenas orgánicas ramificadas, determinan una disminución de las superficies de fricción, resultando en una mayor movilidad. Si la complejación de los metales afecta el tamaño y la forma del HA, la movilidad puede verse alterada. Se ha descrito que la formación de complejos con Fe, Al y La incrementa significativamente el peso molecular de los HA y FA; con un aumento del pH decreció significativamente el tamaño molecular de ambas fracciones (Ross, 1994).

2.3.1.6. Movilización, lixiviación y transporte.

La movilidad y transporte de las especies metálicas en la solución del suelo, está influida por procesos de difusión y flujo de masas. Sin embargo, estudios realizados con respecto a la movilidad de los metales, establecen que no rebasan los 30 cm de profundidad a lo largo del perfil. Si el pH del lixiviado se mantiene ácido entonces, metales como Al, Mn, Mg, Ca, Zn y Cd ven incrementada su concentración en los lixiviados; por lo tanto, se puede considerar que los metales se clasifican en dos grupos dependiendo de las condiciones de acidez: 1) aquellos que muestran un incremento en su solubilidad cuando el pH decrece (Al y Mn) y 2) aquellos cuya especiación es sensible a cambios de pH, particularmente en presencia de ligandos orgánicos (Al, Be, Cu). También se ha propuesto una clasificación de metales con base en su movilidad; Es frecuente asociar la presencia de Ca, Mg, Cd, Na, Ni, Zn y Al en los lixiviados, a un incremento en la acidez; en tanto que el hecho de que el lixiviado esté enriquecido con Cr, Cu, Fe Pb y Al, puede estar asociado a la formación de derivados organo-metálicos solubles (Ross, 1994).

Otros autores consideran algunos de los conceptos ya discutidos, y toman en cuenta otros aspectos para explicar de una forma un poco más general, el proceso de movilización. Así McBride (1994) considera 5 etapas o procesos para que un elemento llegue a una planta desde un sólido del suelo; éstas son:

- a) desorción o disolución; este paso puede ser más o menos rápido en los distintos elementos.
- b) difusión y convección; esta etapa puede ser muy lenta para elementos traza, por que la concentración de estos elementos en la solución del suelo suele ser extremadamente baja, resultando pequeñas cantidades de iones desplazados por difusión.
- c) Nuevos procesos de sorción o precipitación en distintos sitios reactivos; después de la desorción, el elemento tiene cierta probabilidad de readorberse antes de poder ser asimilado por las plantas. Esto puede limitar grandemente el movimiento de ciertas formas elementales en suelos que tengan altos niveles de humus o arcillas. Por ejemplo, el Cd puede moverse rápidamente a través del suelo porque tiende a adsorberse en formas intercambiables.
- d) absorción por raíz y e) translocación en plantas.

Los procesos a), b) y c) vienen a ser los mecanismos importantes en la movilidad de metales en el suelo.

Kabata-Pendias & Adriano (1995), clasifican los factores de movilidad en las siguientes categorías: a) capacidad del suelo (pH, CIC, materia orgánica (m.o.), cantidad y tipo de arcilla, óxidos de Fe y Mn y potencial redox); b) capacidad de la planta (especie, cultivo, parte de la planta, edad, interacciones con iones) c) factores ambientales (condiciones climáticas, prácticas de manejo, irrigación-salinidad y topografía).

2.4. INFLUENCIA DE ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SEDIMENTOS EN LA MOVILIZACIÓN DE LOS METALES PESADOS.

Las partículas de los sedimentos presentan formas y tamaños diversos, esto trae como consecuencia que, los metales no estén homogéneamente distribuidos con respecto al tamaño del grano,. Por otra parte, es posible encontrar diferencias de concentración de metales en muestras de una misma localidad. La fracción fina consta principalmente de arcillas, que pueden incluir contenidos relativamente altos de metales pesados, en tanto que las fracciones de arenas suelen estar constituidas por minerales, en cuya composición los metales pesados no suelen ser

constituyentes mayoritarios. Por esta razón, la granulometría de los sedimentos suele ser un factor determinante en el contenido final de metales pesados y, debería de ser tomada en cuenta a la hora de expresar los resultados, no solo desde el punto de vista del interés del conocimiento de los patrones de especiación física del metal, sino considerar que los contenidos de metales totales deberían referirse, en determinadas circunstancias, a la fracción más fina que, a su vez, presenta mayor movilidad en el medio y mayores posibilidades de asociarse con los cationes. A la hora de expresar los resultados en función de la granulometría, existen diferentes métodos para corregir el tamaño de partícula, como son los métodos que aplican factores de corrección para reducir la contribución la fracción de sedimentos que son químicamente inertes, como los feldespatos, minerales carbonatados y cuarzo, y los que incrementan la influencia de las fracciones activas que enriquecen a los metales, como los amorfos, materiales orgánicos, hidratos, sulfuros y, por supuesto, las arcillas (Salomons y Förstner, 1984).

2.4.1. Normalización de la concentración de metales por tamaño de grano.

La acumulación por metales en sedimentos sobre todo de estuarios, ha sido estudiada intensamente con el propósito de conocer el impacto de las actividades del hombre en áreas costeras. En muchos de estos estudios se ha definido una relación entre la distribución del tamaño de grano y la concentración de metales pesados (Mayer y Fink, 1980; Jickells y Knap, 1984). La asociación preferencial de muchos metales pesados con sedimentos de grano fino, suele ponerse frecuentemente de manifiesto por su correlación con la proporción de sedimentos finos (porcentaje de fracciones de 62, 16 o 2 μm); o bien, determinando las concentraciones de los metales en varios tamaños de partícula de una muestra dada (Bannet *et al.*, 1972; Smith *et al.*, 1973; De Groot *et al.*, 1976).

Las relaciones entre la concentración de estos elementos y la distribución del tamaño de grano pueden deberse a dos causas. La primera, depende de la composición química de la partícula de distinto tamaño de grano; por ejemplo, la composición mineralógica de las fracciones finas pueden explicar la riqueza del metal con respecto a las arenas del sedimento (Gibbs, 1977). La segunda es que el área superficial del tamaño del grano, controla la sorción de metales ya sea a través de una sorción directa por las superficies del grano o por óxidos o materiales orgánicos (Mayer y Fink, 1980; Summers *et al.*, 1996).

También se ha encontrado que, dependiendo de la distribución del tamaño del grano y de las concentraciones de Al, Fe, carbono orgánico y Mn en sedimentos, la concentración de metales puede variar por un factor de 2 a 3. En las situaciones en que las arcillas no juegan un papel directo en secuestrar elementos pesados, pueden entonces actuar también como un sustrato mecánico para la precipitación o floculación de materia orgánica e hidróxidos de Fe y óxidos de Mn, los cuales tienden a concentrar metales pesados. De hecho, se han encontrado fuertes correlaciones positivas entre concentración de metales pesados, tamaño de grano y la de carbono orgánico u óxidos de Fe con coeficientes que varían entre 0.77 y 0.97 con $n=90$ (Ravichandran, 1995).

Hay trabajos que especifican más, señalando que la concentración de metales como el Fe, Mn, Cu, Cr, Zn y Pb se correlaciona con el tamaño de grano y que ésta se asocia a la fracción arcilla. Por otro lado, se ha demostrado la existencia de una relación lineal entre la concentración de Mn, Cu, Co, Fe y Hg y el porcentaje de la fracción fina con tamaño de partícula menor de 16 μm en sedimentos de río (De Groot *et al.*, 1976).

Los metales tienden a concentrarse en las superficies de sedimentos de grano fino. Las fracciones de arena, cuando están constituidas por cuarzo o carbonatos, actúan como diluyentes de concentración de metales en sedimentos, haciendo necesario la aplicación de factores de corrección, que permitan comparar los resultados de diferentes muestras, y por medio de los cuales tales efectos pueden ser reducidos, pero no totalmente eliminados (Ravichandran *et al.*, 1995).

La correcta interpretación de la concentración de un metal en un sedimento es posible solamente si esta concentración está normalizada al parámetro tamaño de grano. Para esto, se han desarrollado diversas metodologías para corregir las diferencias debidas al tamaño del grano, que permiten obtener resultados más comparables entre sedimentos tomados en distintas zonas de muestreo. Estos métodos se basan en: 1) separación mecánica de fracciones por tamaño de grano, 2) extrapolación por curvas de regresión, 3) correlación con materiales inertes, 4) en el caso de fracciones carbonatadas, tratamiento con ácidos diluidos o con agentes complejantes, 5) comparación con elementos "conservativos", tales como el Al, Fe y Si (Förstner y Whittmann, 1979; Salomons y Förstner, 1984).

El tamaño de partícula es, posiblemente el parámetro físico más estudiado en relación con la concentración total de los diferentes elementos pesados en el sedimento.

Como un índice del grosor de un sedimento, se ha usado el término "arena equivalente" dado por la siguiente formula:

$$s' = s + t/5 + 0.2 s, \text{ donde;}$$

s' representa el porcentaje de arena

t el de limo.

A través de un análisis de regresión tomando en consideración las relaciones entre las medias de los grupos, con la media general c_l , la concentración de cada elemento c , y el término arena equivalente s' se presenta la siguiente forma:

$$c = c_l \cdot k \cdot s'^d \text{ donde:}$$

k y d son constantes

Estos parámetros se pueden relacionar y generar una ecuación que permita adecuar los datos de cualquier zona, ajustando las fracciones texturales a la concentración de metales.

2.5 EXTRACCIÓN SECUENCIAL.

En sedimentos y suelos los elementos existen en formas diferentes y se asocian a un amplio rango de componentes. Es reconocido que la información de las formas fisicoquímicas de los elementos es requerida para conocer su conducta ambiental (movilidad, disponibilidad etc). Aunque no es aceptada en lo general, la especiación se define como la identificación y cuantificación de las diferentes especies definidas, formas o fases en las que un elemento existe. El término "fraccionamiento" es frecuentemente usado e intermitentemente con el de especiación pero en este se enfatiza el concepto de "subdividir" un contenido total. También la preparación analítica para separar especies de metales también se refiere como fraccionamiento (Tack y Verloo, 1995).

Las formas químicas individuales de los elementos traza son, por lo general, definidas en función de criterios operacionales de laboratorio, basados en el empleo de diversos procesos, reactivos y extractantes que permiten aislar las distintas especies; los métodos de extracción secuencial son una vía eficiente para inferir la biodisponibilidad, retención, movilidad fisicoquímica y potencial de los metales en los sedimentos y en los suelos (Chen *et al.*, 1996). De esta forma, los métodos definidos operacionalmente como especiación (Hlavay y Polyák, 1998), sirven para:

- a) Describir los patrones de distribución

- b) Determinar la biodisponibilidad de los metales y toxicidad para las plantas, animales y hombre.
- c) Evaluar la capacidad del suelo para actuar como un compartimento, con posibilidad de almacenar metales y explicar los procesos por medio de los cuales los metales pueden lixiviarse (Keller y Vedy, 1994).

Las técnicas generalmente empleadas son:

- a) Modelos matemáticos en los que se aplica la partición de metales en la fase sólida.
- b) Medición de metales, previo aislamiento en el laboratorio de fracciones físicas representativas de diferentes compartimentos, ya sea de un suelo o de un sedimento; y posterior determinación de los elementos que pueden estar ligados en fracciones orgánicas, intercambiables o en iones libres.
- c) Aislamiento de diferentes fracciones de metales presentes en la fase sólida, utilizando agentes químicos de progresiva fuerza iónica.

Las técnicas de extracción química usadas para estimar la biodisponibilidad de las distintas formas de los elementos traza en sedimentos y suelos, han sido aplicadas a estudios ambientales, geoquímica exploratoria y estudios agronómicos, con el propósito de definir la fracción soluble, intercambiable, adsorbida, ligada a la fracción orgánica, ligada a óxidos y a la fracción residual (Cottenie *et al.*, 1979; Rendell y Batley, 1980; Elliot *et al.*, 1986; Sims y Kline, 1991).

Operacionalmente, se considera que los metales en las matrices de suelos y sedimentos se encuentran como iones metálicos en las siguientes formas fisico-químicas: 1) iones simples o complejos en la solución del suelo, 2) iones intercambiables, 3) iones ligados a la materia orgánica, 4) iones ocluidos o coprecipitados con otros óxidos metálicos, carbonatos o fosfatos y otros minerales secundarios o 5) como iones en las capas interlaminares de los cristales de minerales primarios (Lake *et al.*, 1984; Keller y Vedy, 1994).

Las tres primeras formas están en equilibrio unos con otras, equilibrio que se ve afectado por el pH, Eh y la concentración de metales y ligandos, siendo estas formas las más disponibles para las plantas. El término disponible, ha sido utilizado para los micronutrientes del suelo que sean absorbidos por las plantas; cuando estos se relacionan con diferentes especies de metales pueden causar toxicidad en las plantas. Por ello, es de suma importancia que el exceso de metales o de compuestos tóxicos se encuentre inmovilizado por la fase sólida (Cottenie *et al.*, 1979).

Para determinar las diferentes especies de metales pesados en un sedimento o suelo se han utilizado dos enfoques distintos; 1) En el caso de especies inorgánicas con distintas fases de oxidación o de compuestos organometálicos, se suele determinar una forma química bien definida en disolución, previa extracción, sin que ésta pierda su forma específica, atómica o molecular, respetando la valencia del ion de especies inorgánicas, 2) las metodologías basadas en el estudio de los patrones de distribución del metal pesado, el cual se asocia de forma distinta al suelo o sedimento (ya sea en forma de cambio, asociado a carbonatos, adsorbido en óxidos, complejado en la materia orgánica, en redes de silicatos, etc.) no importando su estado de oxidación.

Para metodologías que utilizan el segundo enfoque, el analito se extrae también de la matriz; pero en este caso durante el proceso de extracción el metal asociado a una fase dada, a la que se le denominan "fracción", pierde su forma específica de enlace. Por lo tanto, no se determina directamente una especie química, sino la especificidad de la unión, puesta de manifiesto por el proceso de extracción utilizado (Rauret, 1994).

Este grupo de metodologías presenta ventajas sobre los análisis basados en un ataque total, ya que contribuye al conocimiento de la toxicidad y posibilidades de bioasimilación de los distintos elementos por algunos organismos. Por otro lado, colaboran en gran medida en la identificación de sus fuentes de origen (litogénicas y/o antrópicas) y ayudan a predecir el comportamiento de los metales ante un cambio en las características externas.

La metodología para el estudio de los patrones de especiación de metales pesados en sedimentos y suelos comprende, sucesivas etapas de extracción química en las que se utilizan diferentes reactivos con distinta intensidad progresiva para separar las diferentes especies metálicas. El reparto obtenido es operacional ya que la especie queda definida por el procedimiento utilizado para aislar un elemento de una fase, a pesar de que la fase esté mal definida o el procedimiento no sea específico (Rauret, 1994). Por ello, estos procedimientos están muy influidos por factores experimentales como la elección de los reactivos y relación extractante/sedimento, los tiempos de extracción, así como por problemas analíticos como una selectividad incompleta y posible readsorción (Miller *et al.*, 1983; Hickey y Kittrick, 1984; Belzille *et al.*, 1989; Beckett, 1989; Tu Quiang *et al.*, 1994). Pueden presentarse problemas adicionales como consecuencia de la comprobada selectividad de los reactivos extractantes y la posterior redistribución de los metales una vez extraídos de las distintas fracciones (Rendell *et*

al., 1980; Tipping *et al.*, 1985; Miller *et al.*, 1986; Kheboain y Bauer, 1987; Nirel y Morel, 1990; Shan y Chen, 1993).

A continuación, se exponen las principales ventajas e inconvenientes descritos en la bibliografía, acerca de la conveniencia en la utilización de los diferentes extractantes en función de diversas características de los componentes del suelo.

Fracción I, de cambio o adsorbible a pH 7: Se ha comprobado que la solución de NH_4OAc tamponada a pH 7 ataca también a la fase carbonatada, a la materia orgánica y a los óxidos (McLaren y Crawford, 1973). Por otro lado, se ha discutido que este reactivo puede disolver y complejar los metálicos de las partículas del suelo o sedimentos (Gibbs, 1973).

La solución de MgCl_2 1M utilizada por Tessier *et al.*, (1979) y luego por Tuins *et al.*, (1990); Clavenger (1990); Zhu y Alva (1993), para extraer a pH 7 los iones de cambio y los complejos orgánicos e inorgánicos solubles, no tiene poder de liberación de determinados metales que no tienden a ser desplazados por el ion Mg^{2+} , sobre todo aquellos adsorbidos sobre superficies de los constituyentes del suelo que tienen mayor afinidad por cationes como Cu y Zn que por cationes como Mg (Calvet *et al.*, 1990). Sin embargo, se ha comprobado que la solución de MgCl_2 1M es más efectiva para desorber metales adsorbidos específicamente en pequeñas concentraciones, que otros reactivos como NaOAc, CaCl_2 , BaCl_2 , KNO_3 . Así Tessier *et al.*, (1979) observaron que el ion acetato tiene la facilidad de formar complejos con el Ca de los carbonatos del suelo; Emmerich *et al.*, (1982) comprobaron que el KNO_3 desorbía metales en menores cantidades que los otros extractantes.

Fracción II, asociada a carbonatos: para disolver la fracción de metales pesados asociados a carbonatos se suelen emplear soluciones de acetato sódico o amónico ajustado a pH ácido con ácido acético. El ajuste de pH es un factor importante porque a valores menores de pH se produce un ataque parcial de los oxihidróxidos de Fe y Mn (Tessier *et al.*, 1979). Leonard *et al.*, (1982) comprobaron que con NaOAc tamponado a pH= 5 se extraían parte de los óxidos de Mn con bajo grado de cristalinidad. Este extractante disuelve parte de los carbonatos, liberando los metales coprecipitados o difundidos desde la superficie en su red. Otra ventaja es que no ataca a los silicatos, sulfuros, ni a la materia orgánica.

El tiempo requerido para la disolución de los carbonatos dependerá del tamaño de la partícula, el porcentaje y tipo de carbonatos presentes y el tamaño de muestra. Tessier indica 5 horas como tiempo suficiente de extracción.

Fracción III, asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso: La fracción unida a los óxidos de hierro y manganeso necesita de un extractante que produzca, la reducción hacia formas ferrosas y manganosas por un lado y, por otro, que mantenga los iones liberados en solución. Los extractantes más comunes son el clorhidrato de hidroxilamina/ácido acético y ditionito de sodio/citrato. El uso de este último ha presentado varios problemas; primero, se ha observado la precipitación de algunos metales en forma de sulfatos como resultado de la descomposición del ditionito; segundo, las concentraciones de metales extraídos con este reactivo son menores que los obtenidos con otros; tercero, su capacidad de extracción no parece ser la más indicada y, por último, no es muy aconsejable en procedimientos secuenciales ya que el ditionito comercial suele presentar altos contenidos de Zn formando sulfatos con distintos elementos (Shuman, 1985).

Calvet *et al.*, (1990) llegaron a la conclusión de que dependiendo del metal a estudiar, el clorhidrato de hidroxilamina era el reactivo más adecuado; sin embargo, no ataca a los óxidos bien cristalizados, por lo que algunos autores han diferenciado esta etapa en dos; la primera, obtenida mediante tratamiento con clorhidrato de hidroxilamina en medio ácido, denominada fase "fácilmente reducible" constituida por óxidos de Mn y oxihidróxidos de Fe pobremente cristalizados, y la segunda, denominada fase "moderadamente reducible", extraída mediante ácido oxálico y oxalato de amonio, corresponde a oxihidróxidos de Fe, y que presenta un moderado grado de cristalinidad (De Keyser *et al.*, 1983; Shuman, 1985).

El tiempo estimado necesario para la extracción completa de metales pesados asociados a la fracción de óxidos de Fe y Mn, después de ser extraídas de las fracciones anteriores (Tessier *et al.*, 1979) es de 6 horas, ya que tiempos mayores atacan las fracciones siguientes.

Fracción IV, asociada a materia orgánica y sulfuros: la solubilización se realiza con reactivos complejantes (pirofosfato de sodio y EDTA) que desplazan el metal competitivamente o por reactivos oxidantes (H_2O_2 , NaClO) que destruyen los sitios de unión en la materia orgánica.

El H_2O_2 es el reactivo más utilizado para liberar los metales complejados con la materia orgánica, mediante la oxidación de la misma. Esta capacidad se potencia en medio ácido, aunque

no logra atacar los compuestos orgánicos más estables. El H_2O_2 se emplea en medio ácido, dado que se ha comprobado que la utilización de disolución de pirofosfato de sodio/hidróxido de sodio es un buen extractante de la materia orgánica, pero provoca un ataque a las redes de los silicatos, no extrayendo los metales ligados a la materia orgánica no humificada (McLaren y Crawford, 1973; Miller *et al.*, 1986). Esto mismo sucede si se aplican solamente ácidos en lugar de H_2O_2 , ya que estos no consiguen una oxidación completa de la M.O. Así, el H_2O_2 y el HNO_3 son los oxidantes más comúnmente empleados. Al final del proceso de oxidación se adiciona 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.

Fracción V, residual: Esta fracción se obtiene atacando los residuos constituidos por fases minerales menos alterables (silicatos, óxidos y sulfuros y restos de materia orgánica que no se han solubilizado anteriormente). La extracción implica una fusión alcalina o bien una disolución con mezclas de ácido fluorhídrico y algunas otras con ácidos nítrico o perclórico. Esta fracción constituye una porción de metales de escaso impacto ambiental ya que su liberación se producirá a largo plazo.

2.6. DEFINICION Y COMPLEJIDAD DE LA MATERIA ORGANICA.

2.6.1. Naturaleza y propiedades de la materia orgánica de suelos y sedimentos.

Bajo la denominación genérica de materia orgánica del suelo o sedimento, se engloba a los restos orgánicos de plantas y animales en distintas etapas de transformación, a los compuestos de síntesis microbiológica y/o química, y los restos de microorganismos y pequeños animales, vivos o muertos (Schnitzer y Khan, 1972). Se diferencian tres fracciones, según su grado de incorporación y transformación:

Materia orgánica no humificada: Constituida por biomasa vegetal y animal senescente y biomasa microbiana no incorporada a la fracción mineral del suelo o sedimento.

Sustancias no húmicas: Incluye macromoléculas o compuestos sencillos con estructura química definida, biogénico, como son los carbohidratos, proteínas, péptidos, resinas, pigmentos,

ácidos grasos, etc. En general, son relativamente fáciles de degradar y tienen una vida corta en el suelo o sedimento.

Sustancias húmicas (humus en sentido estricto): Son el resultado de transformaciones que dan lugar a productos de estructura amorfa, con características físicas y químicas variables, oscuras, de estructura química fundamentalmente aromática, químicamente complejas y con un amplio intervalo de pesos moleculares. Son sustancias hidrófilas de carácter ácido, de carga negativa, formadas mediante mecanismos fundamentalmente oxidativos (Schnitzer, 1978; Schnitzer, 1991).

Los componentes orgánicos de suelos y sedimentos proceden de varias fuentes:

- Acumulación de restos inalterados y productos metabólicos, de plantas y animales, recientemente incorporados, o que permanecen sin transformar en el suelo a consecuencia de procesos físicos o fisicoquímicos conocidos genéricamente como de preservación selectiva.

- Alteración estructural (diagénesis) de productos macromoleculares que forman parte de los tejidos orgánicos,

- Degradación o descomposición de moléculas orgánicas complejas a compuestos orgánicos más sencillos, y su posterior reorganización mediante mecanismos abióticos o enzimáticos.

- Síntesis microbiana de nuevos componentes orgánicos.

Aproximadamente la tercera parte de la materia orgánica puede ser identificada como grupos de sustancias con características químicas relativamente definidas tales como polisacáridos, polipéptidos, etc. (Schnitzer, 1991). El resto de la materia orgánica es considerada como material húmico que deriva de las transformaciones químicas, físicas y biológicas de restos animales, vegetales y microbianos, resultado de un proceso complejo llamado humificación, en el que se acumulan formas resistentes de materia orgánica sedimentaria, y que incluye tanto la reestructuración (diagénesis) de determinados compuestos orgánicos sintetizados por organismos superiores, como la síntesis de macromoléculas complejas en el suelo a partir de condensación química de productos intermediarios de la biodegradación o bien formados por la propia actividad biosintética de los microorganismos del suelo.

Gran parte de las funciones que desempeña la materia orgánica, se atribuyen a las propiedades coloidales de las sustancias húmicas. Estas ejercen una influencia positiva en el crecimiento de las plantas.

En el aspecto físico favorecen la formación y estabilidad de agregados, la aireación y circulación de agua, penetración de las raíces y resistencia a la erosión (Kononova, 1982).

Desde el punto de vista químico, retiene y moviliza cationes necesarios para las plantas; además, por su efecto buffer, permite la formación de quelatos y la de complejos con metales, óxidos, hidróxidos y arcillas. También es capaz, debido a sus propiedades de intercambio catiónico, de disminuir las concentraciones de sales e iones tóxicos en la solución del suelo (Müller-Wegener, 1988).

Por último, la M.O. estimula la actividad biológica proporcionando energía y nutrimentos a la flora y fauna del suelo.

2.6.2. Extracción de la materia orgánica.

El primer intento por aislar sustancias húmicas de un suelo fue realizado por Achard en 1786 utilizando una solución alcalina diluida, por medio de la cual separó de una turba un componente oscuro después de haberlo precipitado con ácido; a esto le llamó ácido húmico. Sin embargo, es a de Saussure (1804) al que se le acredita la introducción del término "humus" poco tiempo después. Los primeros estudios sobre el origen y la naturaleza química del humus son atribuidos a Sprengel y Berzelius en el siglo XIX seguidas por contemporáneos y discípulos de ellos en la segunda mitad del siglo XIX. En los primeros años del siglo XX se realizaron esfuerzos renovados, encaminados a determinar su naturaleza química y estructura. Estos estudios permitieron posteriormente establecer las bases de los nuevos conceptos y definiciones actuales que serán revisadas brevemente (Stevenson, 1982).

En el procedimiento habitual de fraccionamiento durante la primera etapa, se separan las partículas vegetales por flotación en líquidos de densidad elevada. En esta fracción se agrupa la materia orgánica menos alterada del humus que aún no se incorpora a la fracción mineral que se encuentra constituida por partículas de tamaño variable. Esta fracción recibe el nombre de materia orgánica libre cuya naturaleza es fundamentalmente lignocelulósica, con reducida actividad fisicoquímica y que influye fundamentalmente en las propiedades hídricas y estructurales de los suelos; está constituida por ligninas, poliésteres y carbohidratos químicamente alterados, en estados más o menos avanzados de degradación. Estos compuestos simples, que escapan a la mineralización primaria, servirán finalmente de precursores húmicos.

Los compuestos no polares como son los ácidos grasos, ceras y resinas, se extraen con disolventes orgánicos tales como hexano, éter de petróleo, benceno. Los monómeros de polisacáridos y proteínas se aíslan empleando hidrólisis ácidas.

A diferencia de otros compuestos orgánicos con estructura definida, en el caso de las sustancias húmicas, las posibilidades de obtener información estructural a partir de diferentes técnicas experimentales, se encuentran especialmente limitadas por la complejidad de su composición y su constante evolución en condiciones naturales. El hecho que se produzcan de forma simultánea diferentes tipos de mecanismos interrelacionados y, la influencia continua de procesos de biodegradación selectiva dependiente de factores ambientales, hace que sea muy complejo llevar a cabo un seguimiento sistemático de las rutas que conducen a su formación.

Cuando las macromoléculas húmicas han sido incorporadas a la fracción mineral, formando complejos órgano-minerales (lo que caracteriza las sustancias húmicas en etapas más avanzadas de evolución), resulta imposible diferenciar o aislar las sustancias producidas por mecanismos diferentes. Los complejos órgano-minerales experimentan un continuo y activo dinamismo al modificar su estructura molecular a través de procesos de diagénesis, maduración, etc.

Por otra parte, la gran diversidad de propiedades de las sustancias húmicas dificulta el establecer criterios generales sobre sus aspectos estructurales, por lo que su concepto procede del estudio comparativo de las distintas formas en que aparecen en la naturaleza.

Para su estudio se han propuesto numerosos extractantes como es la solución con NaOH 0.1M ó $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.1M (Schnitzer y Skinner, 1968; Tinsley y Salam, 1961) En general, la extracción con NaOH diluida es el método más empleado para extraer sustancias húmicas de suelos y sedimentos, permitiendo obtener dos fracciones; **ácidos fúlvicos**, no precipitables por los ácidos después de la extracción alcalina y los **ácidos húmicos**, que precipitan en medio ácido en forma de flóculos de color pardo (Duchaufour, 1984).

Las técnicas para la determinación de pesos moleculares indican el carácter polidisperso de estas sustancias, donde coexisten moléculas de diversos tamaños; los espectros de infrarrojo presentan bandas mal definidas dada la desorganización estructural de ciertos constituyentes que ocultan a otros y que indican la presencia de estructuras aromáticas y alifáticas, grupos oxigenados y constituyentes aminados y polisacáridos. La difracción de rayos X revela una estructura desordenada y amorfa. La observación al microscopio electrónico de moléculas

floculadas (pH ácido) pone de manifiesto una estructura tridimensional racemosa de elevada superficie específica (Flaig, 1966; Greenland, 1978).

2.6.3. Estructura y propiedades de las sustancias húmicas.

Las sustancias húmicas forman el grupo de sustancias orgánicas más abundantes de la Tierra, así como las que presentan mayor diversidad estructural, encontrándose distribuidas en todos los tipos de suelos, así como en la materia orgánica particulada o disuelta en aguas de ríos y mares (Schnitzer y Khan, 1978).

En general, constituyen una mezcla heterogénea de macromoléculas, de pesos moleculares del orden de 10^5 , de color oscuro, con propiedades coloidales e hidrofílicas bien marcadas y que engloban constituyentes aromáticos y alifáticos en sus estructuras.

Su composición es variable y poco conocida, pero podría resumirse de la siguiente manera: a) entre 10 y 40% de constituyentes aromáticos con grupos carboxilo, OH fenólico y metoxilo, b) del 25 al 40 % de estructuras alquílicas derivadas de ácidos mono- y dibásicos, incluyendo OH-ácidos y cadenas ramificadas y c) una proporción variable de estructuras O-alquílicas que podrían proceder de reacciones de deshidratación de carbohidratos, taninos complejos o productos de ciclación y fragmentación de lípidos insaturados (Hayes *et al.*, 1986; Almendros y Sanz, 1992).

Los constituyentes de las sustancias húmicas se asocian a macromoléculas ramificadas tridimensionales, que presentan superficies hidrófobas constituidas por grupos COOH, OH fenólico y alcohólico y que delimitan una serie de cavidades con grupos funcionales de reactividad comparativamente reducida. También se sabe que pueden presentar otras superficies internas hidrófobas donde se concentran ácidos grasos e hidrocarburos procedentes de la hidrólisis de las ceras y poliésteres vegetales o del metabolismo microbiano (Wershaw, 1989).

Su heterogeneidad estructural, el alto número de puentes intra- e intermoleculares que se establecen entre sus constituyentes polifuncionales les confieren una alta resistencia al ataque de los microorganismos (Bartha, 1980; Almendros y Dorado, 1999).

2.6.4. Origen y formación de las sustancias húmicas.

La descomposición en el suelo de la materia orgánica no humificada (restos de plantas, animales y microorganismos) hace que de un 60 a un 80 % del C orgánico sea devuelto a la atmósfera como CO₂ tras una mineralización rápida. Este proceso implica la transformación de un elemento de una forma orgánica a una inorgánica, como resultado de la actividad por microorganismos. El C orgánico que no es rápidamente mineralizado experimenta un proceso de oxidación más lento, pasa a formar parte de la biomasa microbiana o queda relativamente estabilizado en forma de sustancias húmicas. El proceso de humificación confiere estabilidad a los compuestos húmicos, aumentando su resistencia a la biodegradación y mineralización (Tate, 1987).

La formación de sustancias húmicas puede tener lugar simultáneamente mediante tres grupos principales de mecanismos, en función del tipo de transformaciones y de la naturaleza del material de partida, a) la alteración de los biopolímeros vegetales y microbianos b) la polimerización no biológica o enzimática de compuestos de bajo peso molecular libres en el suelo y c) la síntesis microbiana o biológica.

Las dos últimas corresponden a neoformaciones químicas o biológicas mientras que la primera requiere de la presencia de material de partida de naturaleza macromolecular, por presentar el carácter de una transformación diagenética progresiva. Ambos tipos de procesos son importantes en la formación de sustancias húmicas, y su contribución relativa depende de la incidencia diferencial de las condiciones ambientales.

2.6.4.1. Mecanismos de alteración o transformación de biopolímeros vegetales y microbianos. Diagénesis de biomacromoléculas.

Los mecanismos que tienen lugar durante la diagénesis de sustancias previamente sintetizadas por los organismos que se desarrollan en el suelo, implican modificaciones estructurales de las macromoléculas orgánicas procedentes de los vegetales superiores y microorganismos (ligninas, hemicelulosas, suberinas, cutinas, taninos) a consecuencia de la acción microbiana o de procesos abióticos externos, incluido el fuego (Hatcher y Spiker, 1988).

Entre los cambios más significativos que experimentan los constituyentes de los residuos vegetales se encuentra la oxidación y desmetilación de ligninas, la deshidratación de los carbohidratos y la conversión de derivados de los catecoles en quinonas (Clapp y Hayes, 1999). Los residuos vegetales que se incorporan al suelo están formados por 50—60 % de carbohidratos, 15—20% de ligninas y compuestos aromáticos, 1—15% de proteínas y 1—8% de ceras, grasas y otros (Kögel-Knaber *et al*, 1991). En condiciones aerobias, los carbohidratos y proteínas se descomponen más rápidamente que las ligninas ya que sirven de sustrato para el desarrollo de la biomasa microbiana, generando nuevos compuestos mayoritariamente alifáticos (Duchafour, 1984)

La lignina es uno de los precursores mayoritarios de las sustancias húmicas, ya que se encuentra en todas las plantas vasculares, incluyendo las especies herbáceas, donde ejerce un papel importante en las estructuras de las paredes celulares.

Las ligninas procedentes de gimnospermas se encuentran formadas por unidades constitucionales derivadas predominantemente del alcohol coniferílico. Las ligninas de angiospermas leñosas provienen de la condensación de unidades derivadas de los alcoholes coniferílico y sinapílico. Finalmente, la lignina de las plantas herbáceas incluye unidades de tipo parahidroxibencílico además de los derivados del alcohol coniferílico y el cumarílico (Fengel y Wegener, 1984).

La biodegradación de la lignina se atribuye principalmente a la acción de los hongos basidiomicetos, aunque los hongos imperfectos y actinomicetos pueden degradarla también (Fengel y Wegener, 1984; Schoemaker *et al.*, 1991).

Las principales transformaciones son: a) rupturas oxidativas en las cadenas fenilpropanoicas b) desmetilaciones de las estructuras aromáticas c) oxidaciones de los alcoholes y fenoles d) hidroxilaciones de los anillos aromáticos y e) apertura de los anillos aromáticos. Se ha demostrado que la lignina es atacada preferentemente en los enlaces de tipo éter, siendo las uniones de tipo C—C las más resistentes (Hempfling y Schulten, 1989; 1990).

Otros precursores potenciales de sustancias húmicas son los taninos, los cuales se han identificado en suelos forestales (Kögel-Knaber *et al*, 1991). Algunos taninos son hidrolizables y se degradan fácilmente, otros resisten a la degradación y subsisten en el suelo mucho tiempo.

2.6.4.2. Polimerización enzimática de compuestos libres de bajo peso molecular.

Síntesis abiótica.

La presencia en el suelo de compuestos sencillos de bajo peso molecular es debido a los procesos de biodegradación de restos vegetales y biomasa así como a los aportes en forma de pluviolixiviados, exudados radiculares y metabolitos microbianos. Una parte de estos compuestos es utilizada por los microorganismos como fuente de carbono y energía, si bien una fracción considerable experimenta reacciones de condensación química o enzimática incorporándose a la composición de macromoléculas de composición indefinida y elevado peso molecular (Carballas *et al.*, 1971; Stevenson, 1982; Saiz-Jiménez y de Leeuw, 1987; Hempfling y Schulten, 1989).

Los fenoles procedentes de la degradación de las ligninas junto con los que generan los microorganismos, son los principales materiales de partida para la formación de ácidos húmicos por medio de estos mecanismos. Estos polifenoles pueden descomponerse por acción microbiana o bien transformarse en quinonas en medio alcalino o por polifenoloxidasas, condensándose entre sí o con distintos compuestos orgánicos. Las quinonas sufren aperturas de anillos, oxidándose a ácidos carboxílicos o reaccionan con compuestos orgánicos, pudiendo dar lugar a estructuras de semiquinonas condensadas con alto contenido en radicales libres estables.

La semejanza entre las propiedades de los polifenoles y los ácidos húmicos apoya la teoría de que estos últimos pueden ser considerados como precursores de sustancias húmicas.

El humus hidromorfo presenta un carácter fundamentalmente alifático, ya que procede de plantas sin lignina, y ha sido tradicionalmente estudiado en relación con las posibilidades de formación de sustancias húmicas a partir de precursores exclusivamente alifáticos, incluyendo compuestos de tipo alquílico. En este sentido, se ha propuesto que el humus marino procede de reacciones de autooxidación radicalica entre las cadenas de ácidos grasos insaturados expuestos a la luz solar en la superficie de los océanos (Harvey y Boran, 1985).

2.6.4.3. Síntesis de productos similares a las sustancias húmicas por los microorganismos. Síntesis microbiana.

La formación de sustancias húmicas a partir de musgos en las turberas (no lignificados) es uno de los fenómenos que han sido citados tradicionalmente como prueba de la existencia de otros precursores diferentes a la lignina (Waksman, 1929).

En particular, se han descrito sustancias oscuras con características similares a las de los ácidos húmicos en micelio de hongos imperfectos tales como *Aspergillus sydowi*, *Epicoccum nigrum* y *Stachybotrys atra*, por lo que se propuso que las macromoléculas húmicas eran producto de síntesis microbiana (Haider y Martin 1967; Martin y Haider, 1971).

La síntesis de estas macromoléculas aromáticas resistentes a la biodegradación se manifiesta de manera preferente en determinadas especies de hongos, si bien se ha descrito en actinomicetos y bacterias. Estas macromoléculas se conocen como melaninas fúngicas o microbianas y pueden ser tanto productos extracelulares como constituyentes estructurales de la pared celular. Normalmente, la mayor concentración de melaninas se observa en propágulos del hongo, incluyendo esporas, esclerocios, etc. Estas melaninas desempeñan diversas funciones, como son la protección frente a condiciones adversas, o resistencia a biodegradación, facilitando también la nutrición mineral, gracias a su elevada capacidad de intercambio catiónico. Entre los organismos fúngicos con capacidad de sintetizar melaninas similares a las sustancias húmicas se encuentran los géneros *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cenococcum*, *Aureobasium*, *Cladosporium*, etc. (Kumada y Sato, 1980; Vol'Nova y Mirchink, 1972; Almendros *et al.*, 1985). Cuando muere el hongo o durante su desarrollo (productos extracelulares), estas sustancias pasan a formar parte de las fracciones húmicas del suelo, biodegradándose selectivamente y aumentando su grado de aromaticidad y oxidación (Bell y Wheeler, 1986; Butler y Day, 1998).

2.6.4.3.1. Características químicas de las melaninas de origen fúngico.

Distintos tipos de melaninas fúngicas son similares a los ácidos húmicos en cuanto a análisis elemental, acidez total, tamaño molecular, resistencia a la biodegradación y características de solubilidad (solubles en álcalis e insolubles en ácidos). Muestran patrones espectroscópicos similares, tanto en el visible-UV (Valmaseda *et al.*, 1989), como en el infrarrojo

(Filip *et al.*, 1974; Sencsi *et al.*, 1987; Paim *et al.*, 1990) y en la resonancia magnética nuclear de ^{13}C (Lüdemann *et al.*, 1982). La naturaleza y rendimientos de compuestos sencillos obtenidos tras la aplicación de técnicas degradativas también presentan considerables semejanzas (Haider *et al.*, 1977; Almendros y Dorado, 1985).

Las melaninas fúngicas se pueden clasificar en función de su origen sintético. Así, se han establecido grupos de melaninas derivadas de la 3,4-dihidroxifenilalaninas (DOPA, producto de oxidación de la tirosina), melaninas derivadas de glutaminil-3,4-hidroxibenecno, melaninas derivadas del catecol, y melaninas derivadas del 1,8-dihidroxi-naftaleno (DHN). Las más importantes y extendidas son las derivadas del DHN, que puede dimerizar y, dar lugar a estructuras del tipo dihidroxiperilenquinona (DHPQ) (Sato y Kumada, 1967). La presencia de estas estructuras es fácilmente reconocible en la fracción húmica por presentar, en solución alcalina, unos máximos más o menos marcados en el espectro visible a longitudes de onda de 450, 570 y 615 nm (Kumada, 1955; Kumada y Hurst, 1967; Kumada y Sato, 1962 y 1980).

Las técnicas de espectroscopía derivatográfica visible-UV permiten identificar estos metabolitos microbianos sin necesidad de su aislamiento del total de la fracción húmica, incluso cuando se encuentran en concentraciones relativamente bajas. Descubiertos por primera vez en suelos de ando japoneses (Kumada, 1955), el pigmento verde característico se aisló por cromatografía en celulosa (Kumada y Sato, 1982). Los ácidos húmicos que presentaban máximos espectrales a las longitudes de onda mencionadas (originalmente encontrados en podsoles) fueron denominados de tipo "P", y debido a su coloración característica a pH alcalino, se suele hacer referencia a la fracción purificada con el nombre de *ácidos húmicos verdes*.

La presencia de estos pigmentos fúngicos no suele superar el 10% del total de los ácidos húmicos, si bien su importancia radica en el hecho de que contribuyen de forma activa en los procesos de intercambio catiónico, formando complejos órgano-minerales muy estables; en relación con la influencia ejercida por otros constituyentes coloidales del humus.

La acumulación progresiva en el suelo de estos pigmentos fúngicos es debida fundamentalmente a sus propiedades fisicoquímicas que sugieren una elevada resistencia a la biodegradación y una tendencia a asociarse irreversiblemente a las fracciones minerales, lo que dificulta su biodegradación y lixiviación en el suelo.

2.6.5. Interacciones de materia orgánica con metales pesados

La adsorción de metales por las sustancias húmicas es menos conocida que la adsorción en superficies minerales. Las sustancias húmicas contiene un buen número de grupos funcionales (CO_2 , OH, C=C, COOH, SH, CO_2H) los cuales tienen una gran afinidad por interactuar con iones metálicos. La combinación de diferentes grupos funcionales forman complejos con ciertos cationes. Estas interacciones han sido descritas como mecanismos de cambio iónico, adsorción superficial, quelatación, coagulación y peptización. Por lo tanto, la existencia de un sitio particular para cada catión no es fácil de entender ya que el metal puede estar unido a dos o más ligandos de diferentes moléculas (Theng y Scharpenseel, 1975; Tipping, 1981)

La materia orgánica juega un papel importante en el transporte y acumulación de iones metálicos como quelatos. Varios autores han descrito la facilidad con que los HA forman complejos con los metales determinando constantes de estabilidad. Los FA que tienen una baja constante de estabilidad son más fácilmente solubles. Mientras que valores de constante de estabilidad alta fueron reportados para Cu^{+2} , Pb^{+2} , y Cd^{+2} con HA a pH de 5 y Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} y Cd^{+2} a pH 7 (Takamatsu y Yoshida, 1978).

La estabilidad de los complejos metálicos con FA y HA se incrementa en muchos casos cuando el pH aumenta de 3 a 7 (Tabla 7). También varios metales pesados como el Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y Pb^{+2} pueden formar complejos estables con ácidos fúlvicos mucho más que con ácidos húmicos y otros compuestos orgánicos.

El valor de estabilidad ha sido propuesto por Cottenie *et al.*, 1979 Este describe la relación entre un metal fijado dado con sustancias orgánicas con cantidades de fracciones inorgánicas. El índice de estabilidad para HA y FA muestra que metales como Cu, Zn, Pb y Mn forman complejos mas fácilmente en HA que en FA y la alta proporción de Cu es fijada en HA en pH entre 4 y 5, Mientras que para FA es entre 5 y 6.

Algunos autores han descrito que el orden de las constantes de estabilidad de los complejos organo-metálicos tienen la siguiente secuencia:

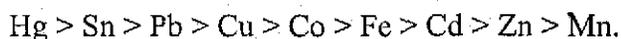
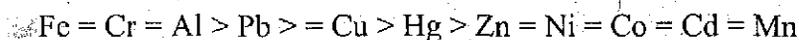


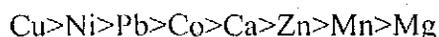
Tabla 7. Constantes de estabilidad expresadas como el log K del metal con los complejos de los ácidos fúlvicos y húmicos a varios pH según Kabata, 1992.

Cación	pH 3		pH 5			
	FA	HA	FA	FA	HA	HA
Cu ⁺²	3.3	6.8	4.0	8.7	8.7	12.6
Ni ⁺²	3.2	5.4	4.2	4.1		7.6
Co ⁺²	2.8		4.1	3.7		
Pb ⁺²	2.7		4.0	6.2	8.3	
Zn ⁺²	2.3	5.1	3.6	2.3		7.2
Mn ⁺²	2.1	0	3.7	3.8		0
Cd ⁺²		5.3			6.3	5.5
Fe ⁺²		5.4		5.8		6.4

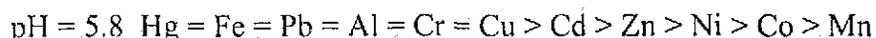
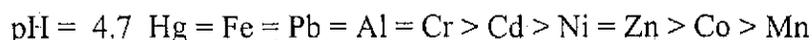
Schnitzer y Kerndorff establecieron el orden de afinidad de metales para formar complejos insolubles en agua con FA, aunque depende del pH puede presentarse como sigue:



Existe una cierta selectividad de metales que se pueden coordinar con grupos funcionales de la materia orgánica formando complejos de esfera interna o específicas (*inner-sphere surface complexes*); esto ha dado lugar a secuencias de afinidades, McBride (1989) propuso la siguiente secuencia a pH 5:



Schnitzer y Khan (1978), presentan la siguiente secuencia de retención de metales a diferentes pH:



Esta secuencia muestra que el orden de retención no aparece relacionado ni con el peso atómico, número atómico, radio iónico, ni radio de hidratación.

Se ha comprobado que los coeficientes de selectividad para la adsorción de metales dependen en gran medida, del grado de carga y de la presencia de otros cationes (Hendrickson y Corey, 1981). También parece existir una cierta preferencia de algunos grupos funcionales ante la complejación de determinados metales que provoca el que éstos sean seleccionados a favor de su adsorción; por ejemplo, el Cd⁺² muestra una afinidad muy parecida al Ca⁺²; sin embargo, a bajos niveles de concentración, la adsorción de Cd⁺² es favorecida frente a la del Ca⁺². Se ha visto que el Cd⁺² forma bases de Lewis débiles, como son las que contienen azufre en horizontes orgánicos. Sin embargo, el Ca⁺² muestra preferencia por la complejación con los ligandos orgánicos en el

orden O>N>S. De esta forma, este elemento, compite con el Cd por los abundantes ligandos con grupos carboxilo.

3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

3.1 Sistema hidrológico Lerma-Chapala-Santiago

El sistema Lerma-Chapala-Santiago corresponde a la Región Hidrográfica número 12 de acuerdo a la Secretaría de Recursos Hidráulicos; es una de los más importantes de nuestro país, cuenta con una superficie aproximada de 130,000 km², es drenada por el río Lerma y el Grande de Santiago; el 60 % corresponde a los tributarios del río Lerma. Esta macrocuenca ocupa amplias porciones del Estado de México, norte de Michoacán, sureste de Querétaro, la mayor parte de Guanajuato; este, centro y sur 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 Mexicano.

Desde su nacimiento en el altiplano meridional del valle de Toluca, el río Lerma vierte su caudal al Lago Chapala después de un recorrido de 705 km; a la zona que se ubica dentro del Estado de México se le conoce como Cuenca Alta del río Lerma.

Un sistema lagunar bien integrado por varios manantiales de piedemonte alimentaba esta región hasta antes de 1951. Manantiales como los de Almoloya, Texcaltengo y Alta Empresa, entre otros. Estos cuerpos de agua lagunar medían en conjunto unos 30 km de longitud y se conectaban entre sí por canales cortos que unían la laguna Chignahuapan con la laguna Chimaliapan en Lerma y San Bartolomé Oztolotepec; en esta área lagunar se consignaba el nacimiento del río Lerma. Al concluirse las obras de 270 pozos y 170 km de acueductos en 1970, que aportan algo más de 14 m³s⁻¹ al Distrito Federal, se modificaron profundamente los ecosistemas lacustres del área, presentando en la actualidad sólo algunos relictos de este paisaje, que funcionan como trazadores del nivel de base local de la recarga acuífera que se origina en cumbres y laderas de la cabecera de la Alta Cuenca del río Lerma. En esta región es posible ubicar el origen del río, pues por la vertiente nororiental del Nevado de Toluca varios torrentes fluyen hacia el norte, noreste y oriente procediendo del punto más alto de la cuenca, por lo que se pueden considerar, entre otros formadores, los ríos Tejalpa, Verdiguél, Santiaguito, La Gavia, Oztolotepec, Ocoyoaca, Temoaya, Sila, etc.

La Cuenca Alta del Río Lerma abarca 5,548.540 km², y presenta una división en tres porciones: curso alto, medio y bajo debido a un criterio hidrológico-tectónico que cubre a toda la parte norte del Estado de México, mientras que la Cuenca Media abarca buena parte del estado de Guanajuato, sin olvidar porciones de los estados de Michoacán y Querétaro por donde atraviesa el río Lerma (Gobierno del Estado de México, 1993). Ríos como el Laja, Turbio y Guanajuato, entre otros, son los que riegan la mayor parte de los suelos del Estado de Guanajuato.

3.2.1. Regiones fisiográficas de la cuenca alta y media del río Lerma.

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 encuentran 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 verter sus aguas en el Lago Chapala, atravesando el bajío guanajuatense. Los afluentes que descienden de la mesa central quedan fuera de la cuenca.

3.2.2 Orografía.

La cuenca alta del río Lerma, presenta puntos en donde su máxima elevación excede los 4,500 msnm, como son los picachos orientales del Nevado de Toluca. La cuenca limita al sur con 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 ésta se localiza la cuenca del río Balsas. En esta cordillera la cumbre más elevada es el Cerro de Tenango (3,450 msnm) 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 del Valle de México, la cual ha sido abierta artificialmente hacia el río Pánuco.

3.2.3. Hidrología.

3.2.3.1. 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 Chapala), presenta una longitud de 1,180 km aproximadamente, de los cuales el 60% corresponden al Lerma y el 40% al Santiago.

Para abastecer la ciudad de México se realizaron obras de captación de aguas potables de manantiales, la sobreexplotación de éstas aceleró el proceso de deterioro de la zona. 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. (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 Santiaguíto, que atenúan 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 funcionar 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, alimentaria (empacadoras de frutas y legumbres), curtiduría y de calzado, petrolera y petroquímica, química y textil así como la artesanal (Sobrino 1994).

3.2.3.2. 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).

3.2.4. 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 (García, 1988). En el caso de Toluca se tiene registrado una temperatura media anual de 12.7°C y una precipitación total anual de 791.6; mientras que en el municipio de Atlacomulco la temperatura media es de 14.3°C y la precipitación total de 778.3 mm.

Con lo que respecta a la Cuenca Media el clima predominante es semicálido(A)Ca w0; así en Tarandacuau se presenta una temperatura media de 18.9°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).

3.2.5. Geología y geomorfología.

El área se encuentra localizada dentro de una zona de actividad volcánica, constituida por una secuencia de rocas formadas por materiales 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 rellenos de 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 cónicos; 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 lentos 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).

3.2.5.1. 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 mesetas 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, sobre todo 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 brechoides, 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 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).

3.2.6. 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).

3.2.7. 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).

3.2.8. 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 Vertisol, que son de buen uso agrícola (FAO, 1990).

Andosoles. 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. Carecen de propiedades gleicas en una profundidad de 50 cm a partir de la superficie; carecen de las propiedades que son diagnósticas para los Vertisoles y no tienen propiedades sálicas. El contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico por lo general es alto, contienen un 60% o más de ceniza volcánica vítrea, escorias u otro material vítreo piroclástico en las fracciones de limo, arena y grava. Estos suelos tiene una elevada capacidad de retención de agua, así como de fijar fósforo debido al alto contenido de alófono (Fitzpatrick, 1985; FAO, 1990).

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).

Leptosoles. Estos suelos están limitados en profundidad por roca continua dura coherente o por material muy calcáreo (carbonato de calcio equivalente mayor del 40%) o por una capa continua cementada dentro de una profundidad de 30 cm a partir de la superficie. (FAO, 1990).

Planosoles. 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 espódico o nátrico; que muestra propiedades hidromórficas cuando menos en parte del horizonte E (Fitzpatrick, 1985; FAO; 1990).

Feozems. Suelos que tienen un horizonte A mólico; carentes de un horizonte cálcico, un horizonte gypsico o concentraciones de cal suave pulvurulenta y tienen un grado de saturación del 50% como mínimo en los primeros 125 cm de profundidad; carentes de un horizonte B nátrico, B ócrico y ferrálico; 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 confiere 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 (FAO, 1990).

Vertisoles Son suelos que, después de haber mezclado los 18 cm superiores, presentan un 30% o más de arcilla en todos los horizontes a una profundidad no menor de 50 cm; que desarrollan grietas desde la superficie del suelo hasta 50 cm como mínimo de profundidad con una anchura de 1 cm en período de sequía. Son suelos de color oscuro que tienen textura fina o muy fina y un contenido bajo de materia orgánica, que tienen *slickensides* que se entrecruzan o agregados estructurales paralelepípedicos, a cualquier profundidad comprendida entre los 25 y los 100 cm a partir de la superficie con o sin *gilgai*. Su característica más importante es la presencia de arcillas expandibles; por lo que se practican cultivos, en donde 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; FAO; 1990).

4. OBJETIVOS

El presente trabajo pretende como objetivo general:

Caracterizar y conocer el grado de contaminación por 9 metales pesados en sedimentos y suelos de la cuenca alta y media del río Lerma, evaluar su concentración total, biodisponibilidad y patrones de distribución que a su vez se relacionan con su acumulación, adsorción y relación con la fracción coloidal de estos materiales. Los metales a evaluar son; Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

Asimismo, se pretende establecer la dinámica de las fracciones coloidales en relación al transporte de los metales pesados a lo largo del río Lerma y sus afluentes.

Estudiar las características de la materia orgánica para relacionar su concentración total y estructura molecular con los patrones de distribución de los metales.

Para lo cual se desarrollan los siguientes objetivos particulares:

Caracterizar las propiedades físicas y químicas de sedimentos y suelos prestando especial atención a la fracción orgánica, especialmente la fracción soluble y a los coloides de alto peso molecular para conocer su relación con la movilización de los metales pesados.

Cuantificar los contenidos totales de elementos Pb, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Zn, Cu y Fe en sedimentos y suelos para evaluar su estado de contaminación con referencia a límites permisibles internacionales propuestos para estos.

Conocer la biodisponibilidad de los metales pesados mediante extracción secuencial con un agente quelante (DTPA) para estimar su dispersión al ambiente.

Estimar mediante el uso de metodologías de fraccionamiento cual es la distribución de los metales pesados en los constituyente de sedimentos y suelos.

5. MATERIALES Y METODOS

5.1. Toma de muestras.

A partir de las cartas topográficas escala 1:50 000 (INEGI 1993), se hizo un análisis del sistema hidrológico, con el fin de tener un panorama general de la distribución del drenaje natural y el modificado y con ello, seleccionar los sitios de muestreo.

Se revisaron también canales representativos que vierten sus aguas en el cauce principal; conocer la procedencia de éstas es importante ya que pueden transportar residuos de origen industrial, municipal o agrícola. Este análisis se llevó a cabo en la Cuenca Alta del río Lerma, Estado de México.

También fueron seleccionadas muestras en la intersección de los afluentes más importantes en la Cuenca Media que desembocan en el río Lerma: los ríos Guanajuato, Turbio, Laja y algunos canales de importancia como el canal de riego "Ingeniero Coria", todo esto en el Estado de Guanajuato.

Las muestras de sedimentos seleccionadas a lo largo del río Lerma se tomaron después de la incorporación a su cauce de canales o afluentes de importancia, tanto por el volumen como por la procedencia de sus descargas. La toma de muestras en el río se llevó a cabo desde el nacimiento del río Lerma hasta la desembocadura con el río Turbio, Pueblo Nuevo, Estado de Guanajuato.

Los ochenta y un sitios de muestreo que se realizaron a lo largo del río Lerma fueron elegidos en la terraza aluvial más reciente. Cada muestra fue compuesta del material de cuatro a seis sitios, separados por una longitud de 40-50 metros. Muestras representativas (3-4 kg) de cada horizonte fueron colectadas en bolsas de polietileno previamente tratadas (Rigdway *et al.*, 1994).

Dentro de la presa Jose Antonio Alzate ubicada en la zona de transición entre los cursos alto y medio de la Cuenca alta del río Lerma y, en la época de estiaje, se eligieron 5 sitios de muestreo en el embalse (al inicio y en la parte media). La muestra de sedimento fue recogida a dos profundidades 0-5 y 5-10 cm.

En consecuencia, 14 muestras de canales y 8 sobre el río fueron seleccionadas en el curso alto del río Lerma, 10 más en la zona de transición de los cursos alto y medio, la presa Jose A. Alzate, 14 muestras más se recogieron en el curso medio y bajo de la cuenca alta del río Lerma divididas de la siguiente forma; una del afluente, 3 de canales y 10 sobre el río.

Para la Cuenca Media se recogieron 35 muestras en total divididas de la siguiente manera: 4 en canales, 9 en arroyos o ríos que desembocan en el Lerma y 22 sobre el río mismo río.

En total se recogieron 81 muestras en la Cuenca Alta y Media del río Lerma.

5.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO.

5.2.1. Determinaciones físicas y químicas.

Las muestras de sedimentos y suelos se secaron al aire a temperatura ambiente, se homogeneizaron, se molieron con ayuda de un mortero de porcelana y tamizaron a través de un tamiz de 2.0 mm; para los análisis físicos y químicos de rutina así como para la determinación de los metales disponibles. Para la determinación de metales pesados las muestras se molieron en un mortero de ágata y se tamizaron utilizando un tamiz de 0.149 mm.

La valoración del pH se realizó en una relación 1:2.5 en una suspensión en agua, midiendo con un electrodo de vidrio combinado y un potenciómetro marca Corning modelo M-340, previamente calibrado con soluciones de 4, 7 y 10, después de equilibrarlo por 30 minutos.

El contenido de materia orgánica se determinó por el método de Walkley y Black modificado (1947); la granulometría, por el método del hidrómetro (Bouyoucos, 1963), y la capacidad de intercambio catiónico, según Jackson (1982).

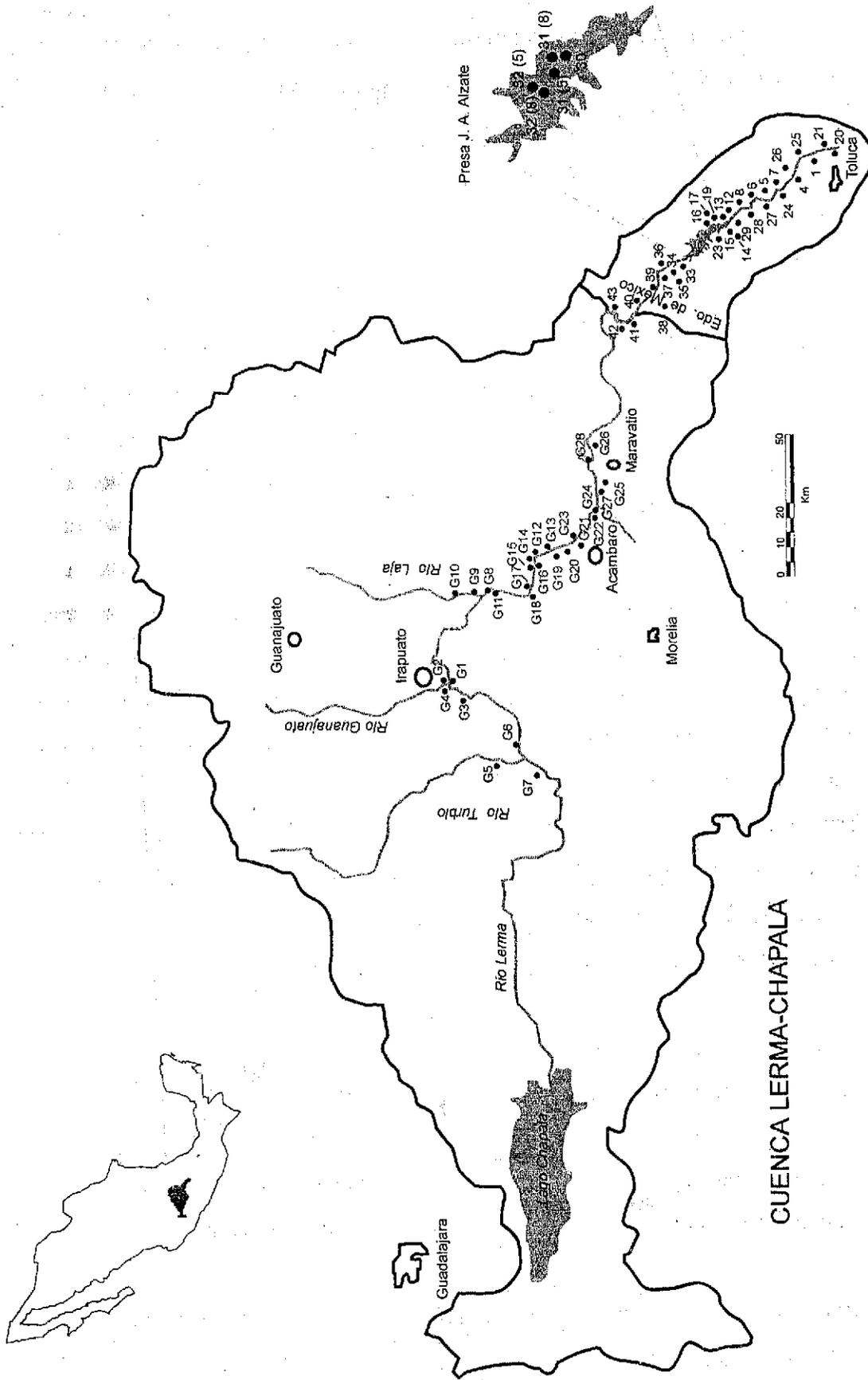
También se desarrolló la técnica de determinación de los óxidos de Fe amorfos y su posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica (A.A.S) mediante la extracción con reactivo de Tamm (1922) utilizando oxalato de amonio 0.2 M tamponado a pH 3.2 con ácido oxálico, agitando durante una hora en oscuridad (Schwertmann, 1964).

5.2.2. Métodos de análisis de metales pesados

5.2.2.1. Metales pesados totales.

Es importante el conocer el contenido total de los metales pesados tanto en los sedimentos como en los suelos estudiados con el objeto de tener una estimación de los niveles de la calidad de ambos.

Dependiendo de la procedencia, se utilizan varios métodos de disgregación de las muestras, entre ellos, destacan los métodos de digestión con mezclas de ácidos fuertes.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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

Para este caso, la digestión ácida de suelos y sedimentos fue mediante una mezcla ácida de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ en una proporción 4:1, debido a que el HNO_3 facilita la digestión de la materia orgánica y de algunos sulfuros poco solubles, mientras que la mezcla con HCl solubiliza una buena parte de los metales asociados a diferentes componentes del suelo o sedimento. Esto se llevó a cabo en un horno de microondas marca CEM MDS 2000. Debido a la presión de la cápsula de digestión en el horno de microondas se obtiene un mejor resultado de la digestión sin pérdida de material.

La concentración de metales totales en suelos y sedimentos fue determinada mediante espectrofotometría de absorción atómica utilizando un instrumento Perkin Elmer 3110.

5.2.2.2. Metales pesados disponibles.

Para los metales disponibles, se utilizó DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) como extractante siguiendo la técnica de Lindsay y Norvell de 1978; este reactivo se utiliza debido a que ofrece la combinación más favorable de una constante de estabilidad para la complejación de elementos tales como Fe, Zn, Cu y Mn. Aunque existe un buen número de agentes que quelatan efectivamente al Cu y Zn, el DTPA es el mejor complejante para Fe y Mn. Además se utiliza trietanolamina (TEA) que se selecciona como buffer, ya que su pK_a es de 7.8; también se incluye Ca^{+2} para ajustar el pH a valores ligeramente alcalinos que necesita el reactivo en su conjunto que es de 7.3. La solución extractante se prepara con 0.005 M de DTPA, 0.01 M de CaCl_2 , y 0.1 M de TEA a pH de 7.3 y se adicionan 20 mL de esta a 10 g de suelo (relación 2:1) agitando por 2 horas. Para la determinación de los metales disponibles se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110.

Todo el material utilizado para la determinación de metales fue previamente tratado con HNO_3 al 10% durante una noche y enjuagado con agua destilada.

5.2.3. Especiación de metales pesados.

Las muestras de la cuenca alta del río Lerma, analizadas para este apartado corresponden a los sitios M27, M4, M7, 32-8 en sus dos profundidades y 43 de la cuenca alta y los sitios G21, G24, G25 y G2 0-12 de la cuenca media.

Estos sitios fueron seleccionados por sus características (geformas, geología, suelos y drenaje), representativas de toda la zona de estudio. Además de sus contenidos de metales pesados totales como para los porcentajes de materia orgánica presentados en estas.

Es esencial tanto el conocimiento de las diferentes especies químicas de los metales como el de su asociación con los distintos constituyentes de los suelos y sedimentos para estimar la biodisponibilidad, movilidad y reactividad química (Jenne, 1968; McLaren y Crawford, 1973).

Distintos tipos de especies metálicas se encuentran disueltas en la solución del suelo o adsorbidas a fases sólidas por quimisorción o por procesos de cambio catiónico, pero también pueden estar complejados con componentes orgánicos adsorbidos u ocluidos en carbonatos, óxidos minerales o en estructuras de minerales primarios y secundarios (Sposito, 1989).

Las metodologías basadas en extracciones secuenciales han sido utilizadas con considerable éxito, sobre todo para obtener información sobre la bioasimilación y comportamiento geoquímico de los elementos en el suelo y sedimento; estas técnicas se han aplicado en diferentes sustratos, donde destacan las siguientes líneas investigación:

- a) Estudios de sedimentos referentes a la distribución de metales en distintas fases geoquímicas donde se encuadran los trabajos de Tessier *et al.*, (1979) así como el de Bradi y Anson (1981). Por otro lado, también se han realizado estudios sobre contaminación de sedimentos de marismas y estuarios, por Leonard *et al.* (1982).
- b) Estudios de especiación de metales en suelos con referencia a las asociaciones de metales en distintos componentes de suelos, Cruz *et al.*, (1986). También se han llevado a cabo estudios sobre la distribución y comportamiento de metales en suelos agrícolas afectados por diferentes contaminantes: aplicación de lodos residuales (Sposito *et al.* 1982, Lake *et al.* 1984) riego con aguas residuales (Cala *et al.* 1992) en suelos agrícolas en general (Sims y Patrick, 1978; Shuman, 1979; Zhu y Alva, 1993), así como la distribución y comportamiento en suelos afectados por actividades industriales (Kuo *et al.*, 1983; Tuin y Tels, 1990) y mineras (Clevanger, 1990).

Durante las dos últimas décadas, en muchos laboratorios se han aplicado distintos procedimientos de extracciones secuenciales; para obtener información sobre la movilidad de los metales retenidos en sedimentos y suelos. Sin embargo, al estar basados en procedimientos poco específicos, es difícil comparar los resultados obtenidos con los distintos trabajos de investigación, debido a la falta de equivalencia en los esquemas utilizados.

Para esta investigación se utilizó la técnica propuesta por Tessier *et al.*, (1979) con algunas pequeñas modificaciones (Tabla 6): La metodología se divide en cinco etapas. Se pesaron 2 g de sedimento o suelo tamizado < 2 mm, 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. El sobrenadante se extrajo con pipeta para evitar la pérdida de material.

Los extractantes usados para cada fracción fueron:

Fracciones	Reactivos Empleados
F 1 Metales intercambiables	16 mL MgCl ₂ 1M pH= 7 por 1 h a 25 °C
F 2 Metales ligados a carbonatos	16 mL NaOAc 1M pH= 5/HOAc por 5 h
F 3 Metales ligados a óxidos de hierro y manganeso	40 mL NH ₂ OH.HCl 1M/HOAc 25% pH= 2 por 5 h a 85 °C
F 4 Metales ligados a materia orgánica y sulfuros	6 mL HNO ₃ 0.02M + 16 mL H ₂ O ₂ (30%) pH2 + 10 mL NH ₄ OAc 1M en HNO ₃ (6%) por 5 h a 85 °C.
F 5 Metales residuales	8 mL HNO ₃ + 2 mL HCl a ebullición por 45 min

Las muestras seleccionadas para este proceso fueron: de la cuenca alta M27, M4, M7, y 43; así como, la muestra 32-8 en sus 2 profundidades, 0-5 y 5-10 (Presa Alzate) y las muestras G21, G24, G25 y G02 0-12 de la cuenca media.

5.3. CORRECCIONES APLICADAS SEGÚN EL TAMAÑO DE GRANO.

Los estudios llevados a cabo con respecto a concentraciones de metales en sedimentos tienden a incrementarse con la fineza del sedimento (Voutsinou-Taliadouri y Satsmadjis, 1982), se ha comentado que la concentración de los metales está en función del tamaño de grano, del carbono orgánico y del contenido de carbonatos y minerales, sin embargo otros autores han señalado que existe una correlación muy fuerte entre el tamaño de grano y la concentración de metales y que esta se encuentra en las fracciones finas del sedimento.

Con el objeto de conocer el grosor del sedimento se calculó el término "arena equivalente" de cada muestra, así como su valor medio. El análisis de regresión se basó en las

relaciones del promedio c_I , señalando que la relación entre la concentración de cada elemento c , y el valor de "arena equivalente" = s' , dentro del límite ($8 < s' < 80$) asume la siguiente forma:

$$c = c_I k s'^d$$

donde k y d son constantes.

Los tres términos de esta ecuación c_I , k y d están interrelacionados, especialmente k y d , para $k s'^d = 1$ cuando s' tiene un valor de alrededor de 23.6 %. Obviamente, c_I , k y d varían de un estudio a otro y de una región a otra. El valor absoluto del exponente d refleja el grado de influencia del tamaño de grano (Voutsinou-Taliadouri y Satsmajdis, 1982).

Con objeto de reducir el efecto de variación presentado por el contenido de metales, se dividió el curso alto y la zona de transición (Presa Alzate) de la cuenca alta en cuatro bloques, sedimentos del río, sedimentos de origen industrial, sedimentos de origen municipal, y sedimentos de la presa J.A. Alzate para conocer si la corrección por tamaño de grano era significativa para los sitios muestreados en esta área, utilizando la fórmula arriba citada.

5.4. MÉTODOS DE ESTUDIO DE LA MATERIA ORGÁNICA.

5.4.1. Fraccionamiento de la materia orgánica soluble.

Las muestras de la cuenca alta del río Lerma, analizadas para este apartado corresponden a los sitios 4, 7, 27, 32-8 y 43 de la cuenca Alta y los sitios G21, G24, G25 y G2 de la cuenca media, ya señalados anteriormente.

Con objeto de analizar el papel de la materia orgánica en la distribución de metales en el sedimento se procedió a separar el hidrosoluble (WS), que presumiblemente deberá tener una función más directa en la movilización de los metales pesados.

Para tal efecto se obtuvo un extracto acuoso procediéndose de la siguiente manera; se agitaron 85 g de cada muestra con 100 mL de H₂O durante 5 horas, posteriormente se centrifugaron a 3,000 rpm del sobrenadante resultante; la materia orgánica más ligera que no precipita a esta velocidad de centrifugación, fue obtenida por filtración, obteniéndose en papel filtro Whatman del # 41, a esto se le considera como materia orgánica libre (MOL), la cual se pesó. El agitado, filtrado y centrifugado se repitió 2 veces, juntándose las fracciones obtenidas.

Estas fracciones aún dispersas, se centrifugaron a 20,000 rpm; del sobrenadante, se tomó una alícuota para determinar por espectrofotometría de absorción atómica, la totalidad de los metales

pesados; Cu, Fe, Mn y Zn presentaron valores detectables; a esta fracción se le considera como metales libres o solubles en el extracto.

Luego se procedió a dializar el resto del extracto, con objeto de que los metales no ligados a la materia orgánica salieran a través de la membrana. La diálisis se llevó a cabo durante tres días, renovando periódicamente el agua destilada; al término de este proceso, se tomó otra alícuota para volver a determinar los metales y, de esta forma, poder diferenciar entre los metales que estarían formando aductos órgano-minerales en el sedimento (interior de la bolsa de diálisis) y los que se encontraban en formas solubles libres, que corresponderían a la diferencia con las concentraciones de los mismos elementos totales determinados por absorción atómica antes y después de la diálisis. La fracción libre debe corresponder fundamentalmente a formas salinas inorgánicas de muy bajo peso molecular que atravesaron la membrana de diálisis.

A partir del residuo de sedimentos tras la extracción de los hidrosolubles, se extrajeron los ácidos húmicos (HA) con extractantes alcalinos, con objeto de proceder a su purificación y caracterización química, de manera que permitiese relacionar sus características, con las concentraciones de los distintos metales. No se intentó determinar la concentración de metales en el extracto húmico ya que, a diferencia del extracto hidrosoluble, el tratamiento drástico con extractantes de pH = 12 requeridos para aislar los HA, altera la distribución natural de las especies metálicas, no permitiendo reconocer las formas en que originalmente se encontraban.

La separación de las fracciones húmicas se realizó siguiendo el método de Duchaufour y Jacquín (1975): El residuo del suelo fue sometido a sucesivas extracciones con soluciones de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.1M y de NaOH 0.1M. El sobrenadante contiene las fracciones húmicas extraíbles (ácidos húmicos y fúlvicos). Para separar los ácidos húmicos, estos se precipitaron a pH= 1, acidificando con HCl hasta pH = 1. La purificación de los ácidos húmicos se realizó tras redisolución del precipitado con NaOH 0.5M, centrifugación a 20 000 rpm (eliminación de la arcilla), reprecipitación con HCl a pH=1 y diálisis exhaustiva posterior.

5.4.2. Espectroscopía visible.

Las densidades ópticas se determinaron en la solución del sobrenadante hidrosoluble después de la agitación con agua, así como en una solución de ácidos húmicos preparada en NaHCO_3 0.02M de 136 mg kg^{-1} de C de concentración (Kononova, 1982) utilizando un

espectrofotómetro Shimadzu UV 240. El registro gráfico de las densidades ópticas correspondientes a las distintas longitudes de onda, permite el trazado del espectro visible. A partir de estas mismas soluciones fueron determinados los valores de extinciones específicas a 465 nm (E4) y a 665 nm (E6), además de la consiguiente relación entre éstas (E4/E6) (Chen *et al.*, 1978).

Esta misma solución fue utilizada para la espectroscopía derivatográfica, con la finalidad de poder identificar y cuantificar los máximos espectroscópicos de muy baja intensidad, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-240.

5.4.3. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron a partir de pastillas de 200 mg de KBr que contienen 2 mg de materia orgánica soluble o de ácidos húmicos desecados en estufa a 60° C durante una noche, para eliminar la humedad higroscópica tanto de los hidrosolubles como de los HA.

Los espectros son adquiridos digitalmente en el rango de 4000-400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Bruker modelo IFS28, siendo posteriormente sometidos a diferentes tratamientos digitales para eliminar el ruido, basado en la aplicación de un algoritmo de promedios móviles.

A su vez, los espectros de resolución aumentada se obtuvieron sustrayendo del espectro original un múltiplo positivo de la segunda derivada (Rosenfeld y Kak, 1982; Almendros y Sanz, 1992) lo que es de gran utilidad en el caso de espectros de mezclas complejas de macromoléculas.

5.5. TRATAMIENTOS ESTADÍSTICOS.

El análisis estadístico de los datos se realizó con el paquete estadístico Statgraphics plus V.2 a partir de 2 ficheros con datos originales. El primero incluye las determinaciones de los metales pesados mientras que, el segundo analiza los datos que se obtuvieron para explicar las relaciones de la materia orgánica y los metales. Las mediciones estarán sujetas a una prueba de análisis de varianza (ANOVA) con un $\alpha = 0.05$. Posteriormente, si se presentan diferencias

significativas se aplicará una prueba de comparación múltiple con una $\alpha = 0.05$, con el objeto de observar diferencias entre los sitios de estudio correspondientes a las partes en las que se divide la cuenca del río Lerma, es decir observar diferencias entre grupos. También se calcularon correlaciones múltiples para conocer qué conjunto de factores (variable independientes) están más asociados a los metales pesados.

Por otro lado, y con respecto a la interpretación de los datos de la materia orgánica, se emplearon otras técnicas estadísticas multiparamétricas que se resumen a continuación:

Matriz de correlación, que proporciona una medida cuantitativa de la relación existente entre las variables mediante un coeficiente de correlación r . Además de determinar los índices, se examinaron en pantalla las rectas de regresión para asegurar que los puntos se distribúan regularmente a lo largo de la recta de regresión, con lo que se descarta la posibilidad de que algunos índices resultasen significativos por la presencia de valores extremos (outliers) en alguno de los ejes.

La regresión lineal simple explica o predice el valor de una variable en función de los valores de otra variable, el método se ajusta por mínimos cuadrados.

Con el análisis de componentes principales (ACP) se calcula un conjunto de nuevas variables—componentes principales—que son combinaciones lineales de las variables originales y que describen ejes ortogonales, no correlacionados entre sí, y cuya longitud es proporcional al porcentaje de varianza total que explican.

6. RESULTADOS y DISCUSION

6.1. Análisis físicos y químicos de los sedimentos.

Para el análisis de los datos, las muestras se agruparon en tres áreas de estudio; 1) **curso alto**, cuenca alta del río Lerma; ésta a su vez se dividió en tres grupos debido al origen de sus aguas: siendo estos de canal industrial, municipal o de río 2) **cursos medio y bajo**, también dividida en dos partes, una, la zona de transición entre el curso alto y el curso medio, conocido como **presa J.A. Alzate**; dos, los cursos medio y bajo de la cuenca alta, todos estos muestreados en el Estado de México, y 3) **cuenca media**, aquí se abarcan los sitios que fueron tomados en los estados de Michoacán y Guanajuato. Este criterio se utilizó conforme la división tectónica hidrológica que se ha hecho de la cuenca en su totalidad.

En las Tablas 8,9 y 10 se exponen los datos correspondientes a las características físicas y químicas de las muestras de sedimentos de las tres áreas de estudio.

El curso alto fue dividido en tres con respecto al origen de sus aguas; los sitios de muestreo que se recogieron en canales industriales, municipales y sobre el mismo río.

El pH para las muestras tomadas en la cuenca alta, curso alto (curalto), es en general ligeramente ácido, mostrando un rango de valores desde 4.02 a 7.87, siendo el valor medio de 6.20 para el río Lerma, 6.67 para los canales industriales y 6.14 para los municipales, la determinación se realizó, como ya se señaló en la metodología, en un extracto con agua en una relación 1:2.5, con el objeto de simular la extracción de los cationes en una situación de saturación; por lo tanto, se intenta extraer de manera más real los minerales que dan lugar a los valores encontrados (Tabla 8).

La materia orgánica en esta área de estudio mostró valores muy heterogéneos ya que presentan un rango amplio, desde 0.07 hasta 47 %, por lo que el aporte de materia orgánica de algunos canales, sobre todo en los municipales, es significativo, incrementándose en estos sitios antes de que los canales desagüen en el río Lerma. Sin embargo, en los sedimentos del río, los valores de materia orgánica son más estables a lo largo de los sitios donde se tomaron las muestras, como lo confirma su valor menor de desviación estándar con respecto al de las otras dos zonas estudiadas (Tabla 8).

Los valores de la CIC se presentan muy heterogéneas, mostrando valores en un rango de 7 hasta 27 cmol kg^{-1} , es probable que el aporte de la materia orgánica en algunos canales corresponda con la mayor CIC (Tabla 8).

Con relación a la granulometría, los sitios de muestreo tienen una textura que varía desde franca limosa en el río, pasando por franca y franca arcillo arenosa en canales industriales y municipales respectivamente; sin embargo, en general hay algunas muestras que tienen elevadas concentraciones de limo; la arcilla generalmente presenta bajas proporciones (Tabla 8).

Tabla 8. Características físicas y químicas de sedimentos de la cuenca alta, curso alto del Río Lerma.

Sitio de Colecta	pH	% de M.O.	Cationes cmol kg^{-1}	% Arena	% Arcilla	% Limo
Río Lerma						
21	5.38	13.9	16.5	33.0	13.0	54.0
20	5.40	14.1	25.5	35.2	14.8	50.0
25	6.43	2.4	22.0	21.2	3.2	75.6
8	6.09	6.8	7.0	33.2	15.2	52.6
12	6.84	1.2	13.5	71.2	8.8	20.0
13	6.79	5.4	12.5	53.4	7.0	39.6
15	6.75	5.2	14.0	33.2	13.0	53.8
23	5.89	4.7	10.5	79.2	8.8	12.0
\bar{x}	6.20	6.7	15.2	44.9	10.5	44.7
σ	0.60	4.8	6.1	20.7	4.2	20.4
Canal Industrial						
24	7.87	3.8	17.6	67.2	11.2	21.6
1	6.48	7.8	11.5	67.2	7.2	25.6
26	6.61	47.2	23.5	50.8	5.2	44.0
4	6.62	16.2	25.5	75.4	3.0	21.6
5	6.84	9.1	29.0	55.4	7.0	37.6
6	6.33	15.5	2.5	21.2	32.8	46.0
28	5.96	5.3	13.5	64.8	7.2	28.0
\bar{x}	6.67	15.0	17.6	57.4	10.5	32.0
σ	0.59	13.9	10.1	17.9	10.1	10.6
Canal Municipal						
27	7.45	3.8	20.4	70.8	11.2	18.0
7	4.02	10.7	31.0	73.0	26.8	0.2
29	5.81	1.9	13.5	67.2	19.2	13.6
14	6.73	4.1	11.5	75.2	8.8	16.0
16	5.90	4.5	27.5	25.2	35.2	39.4
17	6.72	0.07	20.5	75.2	8.8	16.0
19	6.35	2.8	18.5	57.2	18.8	24.0
\bar{x}	6.14	4.0	20.4	63.3	18.4	18.1
σ	0.88	11.9	7.6	17.2	9.9	11.8

Con relación a la segunda área de estudio dentro de la cuenca alta, ésta fue dividida en 2; por un lado, la presa Alzate y, por otro, los cursos medio y bajo (cursomb): Las áreas presentan los siguientes resultados: el pH en la presa Alzate es un poco más elevado que la parte baja, la media que presenta es de 5.86, es probable que las industrias que se encuentran en la parte alta de la cuenca hayan influido de manera decisiva para disminuir el valor del pH dentro de la presa, mientras que en el curso medio bajo es posible que no existe tanta influencia Industrial y si una urbana o agrícola, lo que supone un aumento en los valores de pH con una media de 6.60 (Tabla 9).

Por otro lado la materia orgánica en general disminuye en cuanto a las proporciones encontradas, siendo estos valores de 4.9 y 1.7 para las dos áreas respectivamente.

La CIC, es más homogénea; presenta valores cercanos a los 20 cmol kg^{-1} , para la presa mientras que, en la parte baja, disminuye debido principalmente al descenso de la materia orgánica y del porcentaje de arcilla.

Con relación a la textura, existen 2 tendencias; la primera, mucho más limosa, en la parte más alta de este curso ya que, la presa se considera como un sitio de retención de agua; saliendo de esta, la textura cambia hacia más arenosa, siendo en ambos casos el nivel de arcilla muy bajo (Tabla 9).

Tabla 9. Características físicas y químicas de los sedimentos de la cuenca alta curso medio y bajo del río Lerma.

Sitio de Colecta	pH	% de MO	CIC Cmol kg ⁻¹	% Arena	% Arcilla	% Limo
Presa J.A. Alzate						
30 0-5	5.65	5.9	26.0	8.8	29.2	62.0
30 5-10	5.50	4.9	13.5	34.8	11.6	53.6
31 5 0-5	5.90	4.8	25.0	32.8	11.2	56.0
31 5 5-10	5.88	2.0	10.5	40.8	13.2	46.0
31 8 0-5	5.17	10.5	31.5	52.8	5.2	42.0
31 8 5-10	6.63	3.8	17.5	32.8	19.2	48.0
32 5 0-5	6.14	5.4	20.5	12.8	19.2	68.0
32 5 5-10	6.28	4.2	14.5	12.8	27.2	60.0
32 8 0-5	5.88	4.8	25.0	28.8	23.2	48.0
32 8 5-10	5.59	2.4	18.0	24.8	45.2	30.0
\bar{x}	5.86	4.9	20.2	28.2	20.4	51.0
σ	0.40	2.3	6.6	13.8	11.5	11.0
Curso medio y bajo						
33	7.00	3.8	14.2	48.8	26.4	24.8
33 ^a	7.12	0.3	9.0	95.2	5.6	4.8
34	6.60	1.2	8.6	84.8	5.2	10
35	6.63	0.5	15.6	81.6	6.4	12
36	6.65	0.8	6.6	97.6	ND	2.2
36t	6.88	2.5	8.6	94.0	2.0	4.0
37	6.64	0.2	12.8	100	ND	ND
38	6.75	1.3	14.7	65.6	14.4	20
39	6.98	1.5	14.7	84.8	6.4	8.8
39 ^a	5.78	0.6	4.3	97.6	ND	2.4
40	5.93	3.4	15.7	66.4	5.6	28
41	6.55	0.07	8.5	95.6	ND	4.4
42	6.52	2.8	16.1	67.2	5.6	27.2
43	6.38	4.9	17.7	67.2	9.6	23.2
\bar{x}	6.60	1.7	11.9	81.9	8.7	13.2
σ	0.40	1.5	4.2	16.1	7.0	10.0

Con respecto a la última parte en que se dividió el área de estudio correspondiente a las muestras situadas en la cuenca media (cuemed), se obtuvieron los siguientes resultados; el pH tiene una tendencia básica, presentando algunos puntos de muestreo valores que rebasan el 8, también se encontraron algunos valores alrededor de 4 que corresponden a sedimentos de naturaleza arenosa o limosa pero en lo general el valor promedio del pH en los sedimentos de esta zona es 7.05 (Tabla 10).

Tabla 10. Características físicas y químicas de los sedimentos de la cuenca media del río Lerma.

Sitio de Colecta	pH	% MO	CIC Cmol·kg ⁻¹	%Arena	%Arcilla	% Limo
G1	6.75	6.4	35.0	74.8	8.8	16.4
G2 0-27	8.41	0.07	12.6	65.2	1.6	33.2
G2 0-2	8.46	0.2	14.3	56.8	3.2	40.0
G2 0-12	7.35	3.7	27.9	54.8	2.1	43.1
G2 12-50	8.48	0.4	18.6	50.8	3.2	46.0
G3	6.12	0.8	11.5	91.2	7.2	1.6
G4 0-2	7.08	4.3		21.2	3.8	75.0
G4 0-10	7.05	4.8		24.8	25.2	50.0
G5	7.87	1.2	21.7	38.8	33.2	28.0
G6	4.42	0.3	5.5	96.8	3.2	0
G7 A	4.26	0.1	7.5	96.8	3.2	0
G7 B	6.33	0.8	13.0	84.4	11.2	4.4
G8	3.73	0.2	0	100.0	0	0
G9 A	6.99	0.2	8.0	98.4	0	1.6
G9 B	7.23	0.8	16.0	64.4	11.2	24.4
G10	8.23	0.7	21.0	80.4	6.8	12.8
G11	8.13	0.9	24.0	74.2	10.8	15.0
G12	7.89	0.8	22.0	88.2	4.8	7.0
G13	7.12	0.7	14.5	97.2	2.8	0
G14	7.38	1.0	16.5	93.2	2.8	4.0
G15	7.93	1.3	24.5	37.7	52.8	9.5
G16 0-18	6.82	2.9	30.0	32.0	35.6	32.4
G17	7.16	3.6	24.2	56.8	20.0	23.2
G18	7.74	1.0	19.0	80.8	8.0	11.2
G18A	6.91	0.3	8.1	100.0	0	0
G19	6.36		15.7	89.6	6.4	4.0
G20	6.88	1.5	18.5	76.8	12.0	11.2
G21	7.70	8.9	27.0	49.6	18.4	32.0
G22	6.19	0.5	13.8	88.8	0	11.2
G23	8.09	0.5	22.8	40.8	36.0	23.2
G24	7.75	0.7	15.6	92.8	0	7.2
G25	7.71	1.1	19.0	76.8	4.0	19.2
G26	8.00		12.8	98.8	0	1.2
G27	6.15	8.7	15.3	40.8	28.0	31.2
G28	6.40	3.7	17.7	64.8	20.0	15.2
\bar{x}	7.05	1.8	18.8	70.8	11.0	18.1
σ	1.14	2.3	9.2	24.1	12.6	17.7

Con relación a la materia orgánica los valores son más bajos que en las otras dos áreas de estudio, mostrando la mayoría de los sitios valores por debajo de 1%; esto se explica por la naturaleza arenosa de los sedimentos, la media de este grupo es de 1.8%.

Por otro lado, la CIC para esta zona de estudio presenta heterogeneidad en sus valores, si bien algunos se sitúan alrededor de 20 cmol kg^{-1} , otros sitios con 100 % de arena no presentan un valor detectado de CIC; sin embargo, hay muestras que presentan 4 % de materia orgánica y 25 % de arcilla con valores de alrededor de 40 cmol kg^{-1} . El valor promedio es de $18.8 \text{ cmol kg}^{-1}$.

Con respecto al tamaño de grano esta zona muestra una tendencia más arenosa, presentando en promedio, una textura franco arenosa.

6.2. Concentraciones de metales pesados en sedimentos.

Las concentraciones de los metales pesados en las tres áreas de estudio se presentan en las tablas 11,12 y 13.

Tabla 11. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
Río Lerma									
M21	46	207	186	29165	27	101	54	7	2.1
M20	24	217	72	17765	15	55	33	8	1.9
M25	29	404	239	19510	14	62	30	4	0.2
M 8	98	301	277	28410	43	63	64	10	2.8
M12	34	241	94	20633	28	56	30	8	2.7
M13	39	184	150	18680	25	36	31	4	0.5
M15	59	239	201	20950	32	44	35	6	1.5
M23	16	136	57	15295	24	48	24	3	1.7
\bar{x}	43	241	159	21301	26	58	38	6	1.7
σ	26	81	80	4951	9	20	14	2	0.9
Canal industrial									
M24	13	420	83	15510	14	6	25	2	0.9
M 1	40	133	136	10900	18	104	24	7	2.5
M26	528	358	624	14075	50	142	205	2	0.9
M 4	147	176	1211	11920	142	227	63	3	5.7
M 5	94	335	329	17035	102	111	38	8	5.1
M 6	206	161	812	13210	272	201	59	10	11.9
M28	107	152	176	15790	43	66	25	1	3.7
\bar{x}	162	248	482	14062	92	122	63	5	4.4
σ	174	119	420	2207	92	76	65	4	3.8
Canal Municipal									
M27	29	298	84	13225	17	36	28	6	0.3
M 7	38	579	77	21375	21	22	40	7	1.0
M29	3	295	53	22435	15	7	30	8	0.3
M14	ND	129	26	8250	8	35	15	7	0.3
M16	15	289	56	15205	18	56	30	7	2.3
M17	11	686	54	25510	12	45	26	10	2.3
M19	9	404	34	13985	11	45	25	10	1.8
\bar{x}	18	383	55	17140	15	35	28	8	1.5
σ	13	191	21	6111	5	18	8	2	1.0

Tabla 12. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso medio y bajo del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
Presa J. A. Alzate									
30 0-5	13	330	446	22810	14	12	31	7	0.4
30 5-10	34	207	141	23550	23	276	33	6	0.8
31 5 0-5	30	331	101	20315	22	59	30	7	0.3
31 5 5-10	16	265	64	15965	16	53	23	6	0.3
31 8 0-5	51	330	172	21965	42	67	36	7	0.5
31 8 5-10	28	364	100	26055	22	60	31	6	0.2
32 5 0-5	20	223	117	25845	18	22	36	5	0.3
32 5 5-10	12	281	96	26340	16	20	34	8	0.2
32 8 0-5	13	169	94	31095	17	18	36	7	0.3
32 8 5-10	16	149	107	30935	18	18	39	8	0.8
\bar{x}	23	265	144	24448	21	61	33	7	0.4
σ	13	75	110	4632	8	79	4.5	0.9	0.2
Curso medio y bajo									
33	19	218	46.5	22200	12	43	22	3	0.3
33 ^a	19	148	32.7	15500	9	31	21	2	0.3
34	17	119	48.0	26800	20	45	21	2	0.2
35	20	139	35.0	11500	10	32	23	6	0.3
36	20	254	36.0	28400	16	42	32	3	0.3
36 ^t	38	71	37.0	9600	7	45	12	2	0.3
37	33	106	35.0	13200	9	47	15	4	0.3
38	20	204	58.0	25700	18	63	25	3	0.3
39	22	188	54.0	32300	23	52	22	2	0.3
39 ^a	13	172	45.0	5100	26	35	11	2	0.3
40	20	245	50.0	21700	14	50	13	4	0.3
41	16	161	50.0	19000	13	35	10	3	0.2
42	36	371	78.0	32600	20	51	19	4	0.2
43	47	353	108.0	35300	28	33	28	6	0.3
\bar{x}	24	196	51.0	21350	16	43	20	3	0.3
σ	10	87	20	9387	7	9.2	6.6	1	0.1

Tabla 13. Concentración de metales pesados totales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la cuenca media del Río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
G1	64	262	211	28940	19	34	32	7	0.2
G2 0-27	10	402	44	19785	16	ND	24	5	0.2
G2 0-2	5	353	53	21370	16	1	25	6	ND
G2 0-12	40	379	158	29280	20	28	31	8	0.5
G2 12-50	2	524	58	23245	18	4	28	7	0.5
G3	34	268	168	18220	18	31	34	7	1.2
G4 0-2	26	706	183	30620	18	23	34	11	0.6
G4 0-10	28	604	208	29350	19	26	37	12	1.5
G5	30	379	57	20540	12	5	24	7	0.4
G6	10	150	49	12750	7	20	19	8	0.3
G7 A	10	128	38	11075	6	20	16	5	0.1
G7 B	20	316	52	15770	11	3	22	13	0.9
G8	19	218	85	22960	29	35	49	14	0.9
G9 A	9	263	52	22430	21	34	23	12	0.9
G9 B	10	333	52	21010	20	38	21	7	0.9
G10	10	546	48	22010	22	39	20	8	0.8
G11	12	360	52	22440	22	45	24	8	0.7
G12	7	285	37	19925	24	46	20	6	0.4
G13	9	360	49	23425	23	49	22	11	0.5
G14	10	409	49	23015	26	48	23	9	0.2
G15	18	744	72	34210	28	56	30	18	0.8
G16 0-18	32	767	65	25600	30	59	25	22	1.5
G17	14	359	80	23640	12	56	24	4	0.3
G18	30	174	68	23885	6	50	17	3	0.3
G18 A	23	142	45	11805	3	49	10	3	0.3
G19	26	155	48	12970	3	63	27	5	0.3
G20	28	269	64	15285	6	48	33	3	0.3
G21	74	129	50	24435	15	94	38	4	0.3
G22	28	214	219	12440	5	24	16	2	0.3
G23	31	468	58	24430	14	50	30	5	0.3
G24	39	255	64	22125	30	56	40	5	0.3
G25	46	270	60	27850	35	64	36	5	0.3
G26	40	269	78	25800	4	42	33	6	0.3
G27	37	470	62	26205	9	67	23	4	0.3
G28	25	277	59	18170	5	59	14	4	0.2
\bar{x}	22	349	78	21914	16	38	26	8	0.3
σ	18	169	53	5659	9	23	8	4	0.1

Las áreas presentan una gran heterogeneidad en cuanto a la cantidad de metales determinados, encontrándose valores extremos para los metales totales en sedimentos; algunas muestras rebasan los límites permisibles, propuestos por Müller, *et al.*, (1992) y Fergusson, (1990) expresados en la Tabla 14. Aún no se cuenta con límites permisibles de

concentraciones de elementos reportados en sedimentos, por consiguiente se tomaron en cuenta estas dos propuestas (Müller y Fergusson) para comparar los resultados encontrados y determinar su posible toxicidad.

Tabla 14. Valores límites para metales pesados en sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) y número de muestras que rebasan límites propuestos de metales pesados.

Metal	Curso Alto	Curso Medio-Bajo	Cuenca Media	Total	Valor Límite
Cu	8	2	3	13	$>45^1$
Zn	11	8	6	25	$>100^1$
Cr	3	0	0	3	$>90^1$
Ni	1	0	0	1	$>68^1$
Pb	10	18	28	56	$>20^1$
	6	1	1	8	$>88^2$
Cd	14	0	3	17	$>0.9^{1y2}$

¹ Müller *et al.*, 1992.

² Fergusson, 1989.

Para el Cu, trece muestras rebasan los límites señalados por Müller ($45 \mu\text{g g}^{-1}$); donde los valores más elevados se localizan en muestras de canales que llegan al río (valor máximo $528 \mu\text{g g}^{-1}$); en el curso medio solo dos sitios rebasan el valor límite, mientras que los valores son más bajos en la media. Para el Zn se presentan más del 30% de las muestras arriba del valor reportado por Müller ($100 \mu\text{g g}^{-1}$), sin embargo el valor máximo ($1211 \mu\text{g g}^{-1}$) se localiza cerca del parque industrial "Cerrillo" en el curso alto. Mientras que, para la zona media el valor más elevado es de $211 \mu\text{g g}^{-1}$. Para el Cr, el límite considerado es de $90 \mu\text{g g}^{-1}$, por lo que son tres las muestras que lo rebasan, situadas cerca del parque industrial "Cerrillo" en el curso alto, encontrando el valor más elevado de $272 \mu\text{g g}^{-1}$. Con respecto al Pb, Müller considera $20 \mu\text{g g}^{-1}$ como el valor máximo permitido y Fergusson señala que con $88 \mu\text{g g}^{-1}$, el sedimento se encuentra contaminado. Estos datos son muy contrastantes; con esto, 56 muestras superan las $20 \mu\text{g g}^{-1}$ y 8 rebasan las $88 \mu\text{g g}^{-1}$; las muestras con concentraciones elevadas se localizan en las proximidades del parque industrial "Cerrillo". Para Ni, solamente una muestra rebasa las 68 ppm, máximo reportado, ésta se localiza en un canal industrial de la zona del "Cerrillo". Finalmente, para el Cd, más del 20% de las muestras entre los canales y el río del curso alto más algunas de la Cuenca media superan los $0.9 \mu\text{g g}^{-1}$ sugerida en el estudio de Müller; sin embargo, para considerarlo contaminado Fergusson señala rangos más amplios, comprendidos desde 0.9 hasta $25.8 \mu\text{g g}^{-1}$, siendo, el

límite propuesto por Fergusson, muy ambiguo; por lo tanto, se podría señalar que la mayoría de las muestras rebasan los $0.9 \mu\text{g g}^{-1}$, considerado el valor más bajo. Por otro lado, ningún sitio rebasa los $25 \mu\text{g g}^{-1}$, valor excesivamente alto para sedimentos.

Cabe señalar que para el resto de los metales (Fe, Mn y Co) no se cuenta con propuestas de límites permisibles en sedimentos.

Para el cobalto se tiene que, ningún sitio rebasa las $22 \mu\text{g g}^{-1}$ y la mayoría no alcanza las $15 \mu\text{g g}^{-1}$. Para el manganeso, se muestran los siguientes valores máximos, $686 \mu\text{g g}^{-1}$ para el curalto, $371 \mu\text{g g}^{-1}$ para el cursomb y para la cumed se encuentra el más elevado con $767 \mu\text{g g}^{-1}$. Con respecto al hierro todas las zonas presentan datos más homogéneos, rebasando en algunas muestras el valor de $30,000 \mu\text{g g}^{-1}$ eso fue la determinación máxima encontrado en las áreas de estudio.

Un trabajo anterior publicado por Müller (1985) expresa la calidad del sedimento con respecto a algunos metales específicos en un "índice de geoacumulación". En función de dicho índice, se han establecido las siguientes siete categorías de contaminación para Cd, Cu, Pb, Cr y Zn: 0 = no contaminado, 2 = moderadamente contaminado, 4 = fuertemente contaminado y 6 = extremadamente contaminado; las clases 1, 3 y 5 son clases intermedias. La eficacia del índice propuesto para los sedimentos de nuestras zonas de estudio da lugar a la Tabla 15.

Tabla 15. Clasificación y número de muestras de los sedimentos respecto al índice de geoacumulación propuesto por Müller (1985) en la zona de estudio.

	Categorías	Curso Alto	Curso Medio-Bajo	Cuenca Media
Cadmio	<i>1</i>	4		
	<i>2</i>	5		
	<i>3</i>	6		2 = 3
	<i>4</i>	2		
	<i>5</i>	1		
Cobre	<i>2</i>	2		
	<i>4</i>	1		
Plomo	<i>2</i>	4		
	<i>3</i>	2	3 = 1	
Zinc	<i>1</i>	5		
	<i>2</i>	2	1 = 1	
	<i>3</i>	2	2 = 1	1 = 5
	<i>4</i>	1		
Cromo	<i>1</i>	2		

Las letras *cursivas* muestran las categorías.

Como se puede observar, el curso alto es la zona que presenta un mayor número de muestras clasificadas de, moderada a fuertemente contaminadas, para los cinco metales de los que se dispone este índice.

El curso alto mostró solo 3 sitios con la categoría de fuertemente contaminado y corresponden a canales industriales, mientras que la cuenca media únicamente 3 en el rango de moderadamente contaminado.

El cobre y zinc en la cuenca alta presentan respectivamente una sola muestra fuertemente contaminada; estas se localizan en canales industriales, las otras dos zonas de estudio no presentan sitios que tengan una contaminación apreciable.

El plomo presenta tanto en el curso alto como en el curso medio tres muestras entre moderada y fuertemente contaminadas. Las 2 muestras del curso alto pertenecen a los canales industriales. La muestra del curso medio bajo se presenta en la presa Alzate, posiblemente debida a una contaminación puntual de esta zona de transición.

6.2.1 Índices de toxicidad: Zn equivalente y relación Zn/Cd

Los contenidos totales no son suficientes para evaluar el potencial tóxico de los sedimentos y suelos. Existen una serie de criterios aceptados internacionalmente para dicha evaluación; entre ellos destaca el conocido como Zn equivalente y la relación Zn/Cd de acuerdo a Chumbley (1971) y Diamant (1979) quienes desarrollaron estos índices para suelos. El Zn equivalente es igual al producto de: ppm de Zn + 2 ppm de Cu + 8 ppm de Ni; este índice fue calculado para muestras que presenten un valor de pH mayor de 6.5, para el Zn equivalente, cuando el producto de los tres metales es mayor a 250 se considera a la muestra potencialmente tóxica.

Por otro lado, la relación Zn/Cd fue comparada para todas las muestras. Esta relación se ha estudiado dentro de tres rangos, arriba de 100, más de 200 y superior a 1000 (Diamant, 1979) los cuales han ido cambiando conforme se conoce más el antagonismo que presenta el Zn con respecto al Cd (Andreu *et al.*, 1995).

En la siguiente Tabla (16) se observan los sitios de muestreo que cubrieron cualquiera de los parámetros señalados, ya sea que rebasaran los 250 en el Zn equivalente o bien cualquiera de los tres criterios utilizados para la relación Zn/Cd.

Tabla 16. Zn equivalente en ppm y la relación Zn/Cd en sedimentos de la Cuenca alta y media del río Lerma, México.

Curso alto			Curso medio-bajo			Cuenca media		
Sitio de Colecta	Zn eq.	Zn/Cd	Sitio de Colecta	Zn eq.	Zn/Cd	Sitio de Colecta	Zn eq.	Zn/Cd
M24	303		30 0-5		1115	G1	595	1055
M26	3321	692	30 5-10		176	G2 0-2	258	
M25		1192	31 5 0-5		337	G2 0-12	487	
M27	365		31 8 0-5		344	G2 12-50	287	
M 4	2008		31 8 5-10		200	G3	425	
M 5	824		32 5 0-5		390	G4 0-2	509	
M29		177	32 5 5-10		198	G4 0-10	564	
M 8			32 8 0-5			G5	305	
M12	398		32 8 5-10		134	G8	515	
M13	478		33	428	155	G9 A	254	
M15	598		33 ^a	318	109	G11	267	
M17	285		34	441	240	G14	253	
			35	331	116	G15	348	
			36	412	120	G16 0-18	329	
			36t	474	123	G17	299	266
			37	488	116	G18	264	226
			38	602	193	G19	315	150
			39	514	180	G20	384	160
			39 ^a	350	150	G21	502	213
			40	491	166	G22	403	100
			41	362	250	G23	360	730
			42	558	260	G24	462	193
			43	467	360	G25	439	300
						G26	422	260
						G27	320	206
						G28		295

El análisis de estos datos señala que, 48 de los sitios se pueden considerar como potencialmente tóxicos, siguiendo el criterio del Zn equivalente, ya que rebasan las 250 ppm señaladas como límite para un suelo potencialmente tóxico. Los valores más altos de Zn equivalente los presenta la cuenca alta, debido a la participación de los canales industriales que están adicionando metales constantemente.

Hay que hacer notar que tanto el cursomb con 14 sitios y la cuemed con 25, rebasan el límite de Zn equivalente, los sitios tienen influencia de vertidos industriales y municipales; además, estas muestras presentan sedimentos arenosos los primeros e influencia industrial en sus aguas los segundos. En estas dos zonas se encuentran la mayor parte de muestras con esta problemática: 39, que rebasaron el valor límite; sin embargo, sus valores no son tan elevados como las muestras de los canales de curalto, confirmando una

clasificación adecuada de estos sedimentos, según el índice de geoacumulación de Müller (Tabla 15).

Mientras que, tomando en cuenta la relación Zn/Cd hay 3 muestras que rebasan el valor de 1000, considerado este recientemente como el valor que provoca un antagonismo entre estos dos elementos y por tanto un riesgo menor de toxicidad por Cd. Por consiguiente, si se considera este último criterio, todas las muestras son potencialmente tóxicas exceptuando estas tres.

6.3 Metales disponibles en sedimentos.

La concentración de metales pesados disponibles de las tres áreas estudiadas se muestra en las tablas 17, 19 y 21 respectivamente. Los porcentajes de metales disponibles con respecto a los totales de los sitios de muestreo de las tres zonas estudiadas se pueden observar en las tablas 18, 20 y 22.

Las áreas de estudio se dividieron de la misma manera como se dividieron para los metales totales. Para el curalto tenemos que, metales como el caso cobre, zinc, cromo, plomo, níquel y cadmio se presentan en mayores concentraciones en los canales industriales, mientras que el manganeso se observa mayoritariamente en los canales municipales; en los sedimentos del río se observan concentraciones mas elevadas de hierro y cobalto.

Los metales considerados más tóxicos tienen una mayor abundancia en los canales industriales, debido al aporte de las aguas de las industrias al acarrear estos elementos ya sea en el complejo de cambio, o en materia orgánica ya sea como materiales solubles o ligados a ella.

Tabla 17. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca Alta curso alto del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
Río Lerma									
M21	1.1	16.2	5.2	376	0.1	0.2	1.5	1.1	0.1
M20	0.8	23.4	4.4	363	0.1	0.5	1.2	0.8	0.1
M25	7.4	118.1	35.2	232	0.1	6.8	1.7	1.9	0.2
M 8	15.3	104.0	50.8	196	0.1	3.9	6.2	2.5	1.2
M12	4.4	44.0	9.5	90	0.1	2.7	0.8	1.2	0.1
M13	6.5	40.6	32.0	156	0.1	4.9	1.6	1.4	0.2
M15	6.6	33.6	27.9	131	0.1	3.7	1.4	0.9	0.2
M23	1.9	30.2	8.0	147	0.1	3.0	1.1	0.5	0.1
\bar{x}	5.5	51.3	21.6	211	0.1	3.2	1.9	1.3	0.3
σ	4.7	38.1	17.2	106	0	2.2	1.7	0.6	0.4
Canal industrial									
M24	4.4	37.5	13.0	80	0.1	7.2	1.0	0.5	0.2
M 1	5.3	24.8	30.2	153	0.1	8.9	1.5	0.6	0.2
M26	4.1	10.2	100	203	0.1	1.9	50.0	1.3	0.3
M 4	8.4	23.4	72.3	114	0.2	22.2	10.8	0.9	1.0
M 5	14.0	64.2	62.6	145	0.1	11.2	5.2	0.8	0.9
M 6	12.0	22.9	100.0	193	0.2	9.3	10.6	1.2	2.3
M28	16.3	24.7	37.0	131	0.9	11.3	1.6	1.0	1.6
\bar{x}	9.2	29.7	59.3	145.6	0.24	10.3	11.5	0.9	0.93
σ	4.9	17.2	34.1	43.0	0.3	6.1	17.5	0.3	0.8
Canal Municipal									
M27	5.2	44.1	16.4	48	0.1	7.1	1.2	0.3	0.2
M 7	0.7	254.0	9.3	294	0.2	0.4	3.1	1.8	0.2
M29	1.4	58.1	1.6	88	0.1	2.3	0.9	1.0	0.1
M14	0.8	30.3	2.3	39	0.1	1.8	0.6	0.5	0.1
M16	3.3	103.0	6.8	190	0.6	3.1	2.3	3.0	0.2
M17	0.5	52.3	1.6	28	0.3	0.5	0.2	0.4	0.02
M19	1.5	87.2	2.2	88	0.1	2.6	0.7	1.2	0.3
\bar{x}	1.9	89.9	5.7	111	0.21	2.5	1.3	1.2	0.14
σ	1.7	76.6	5.6	97.3	0.20	2.3	1.0	1.0	0.10

Los valores en porcentaje de disponibilidad con respecto al total son bajos para cada uno de los metales, como se muestra en la tabla 18.

Elementos como el hierro y el cromo no rebasan el 10 % de su disponibilidad, mientras que el cobalto y cadmio son los elementos con mayor disponibilidad, con rangos entre 20 y 48% este último tiene un carácter más tóxico.

Tabla 18. Porcentaje de metales pesados disponibles con respecto a los totales de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso alto del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
Río Lerma									
M21	2.4	7.8	2.8	1.3	0.4	0.2	2.8	15.7	2.4
M20	3.4	10.8	6.1	2.0	0.7	0.9	3.6	10.0	5.3
M25	25.1	29.2	14.7	1.2	0.7	11.0	5.7	47.5	110.0
M 8	15.5	34.6	18.3	0.7	0.2	6.2	9.7	25.0	42.9
M12	13.0	18.3	10.1	0.4	0.4	4.8	2.7	15.0	3.7
M13	16.5	22.1	21.3	0.8	0.4	13.6	5.2	35.0	40.0
M15	11.3	14.1	13.9	0.6	0.3	8.4	4.0	15.0	13.3
M23	11.9	22.2	14.0	1.0	0.4	6.3	4.6	16.7	5.3
\bar{x}	12.4	19.9	12.7	1.0	0.4	6.4	4.8	22.5	27.9
σ									
Canal industrial									
M24	33.8	8.9	15.7	0.5	0.7	120.0	4.0	25.0	21.0
M 1	13.2	18.6	22.2	1.4	0.6	8.6	6.3	8.6	14.7
M26	0.8	2.8	16.0	1.4	0.2	1.3	24.4	65.0	2.7
M 4	5.7	13.3	6.0	1.0	0.1	9.8	17.1	31.0	5.7
M 5	14.8	19.2	19.0	0.9	0.1	10.1	13.7	10.0	5.7
M 6	5.8	14.2	12.3	1.5	0.1	4.6	18.0	12.0	5.2
M28	15.3	16.3	21.0	0.8	2.1	17.1	6.4	100.0	2.3
\bar{x}	12.8	13.3	16.0	1.1	0.6	24.5	12.8	36.7	8.1
σ									
Canal Municipal									
M27	17.7	14.8	19.5	0.4	0.6	19.7	4.3	5.0	57.0
M 7	1.9	43.9	12.1	1.4	1.0	1.8	7.8	25.7	15.0
M29	46.7	19.7	3.0	0.4	0.7	32.9	2.9	12.5	20.0
M14		23.5	8.8	0.5	1.3	5.2	4.0	7.0	33.0
M16	21.3	35.6	12.1	1.2	3.3	5.5	7.7	42.9	8.7
M17	4.7	7.6	3.0	0.1	2.5	1.1	0.8	4.0	0.9
M19	15.8	21.6	6.5	0.6	0.9	5.8	2.8	12.0	16.7
\bar{x}	18.0	23.8	9.3	0.7	1.5	10.3	4.3	15.4	21.6
σ									

Para el curso medio bajo también se presentan valores bajos de disponibilidad, incluso más bajos que el curso alto, con la excepción del hierro. Dentro del curso medio la Presa Alzate presenta mayores concentraciones de metales como son; cobre, zinc, hierro, cromo, níquel, cobalto y cadmio. Mientras que, los cursos medio y bajo solamente presentan mayores concentraciones de manganeso y plomo como se ve en la Tabla 19.

La disponibilidad de hierro en la presa Alzate se puede deber a la presencia de óxidos de Fe y Mn en los sedimentos de la presa, los cuales pueden encontrarse disponibles

en algunas épocas del año, principalmente cuando se encuentra bajo agua esta parte de la presa reduciendo los materiales.

Tabla 19. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca Alta curso medio y bajo del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Ni	Pb	Co	Cd
Presa J. A. Alzate									
30 0-5	2.6	102.0	7.0	313	0.1	1.0	1.1	1	0.19
30 5-10	5.4	64.1	12.9	259	0.1	1.0	3.9	1	0.21
31 5 0-5	4.8	101.6	15.2	274	0.1	1.4	2.4	2	0.19
31 5 5-10	2.3	61.2	5.0	146	0.1	0.6	2.3	1	0.11
31 8 0-5	0.7	61.4	12.5	206	0.3	1.5	0.5	2	0.17
31 8 5-10	3.0	64.5	7.9	292	0.7	1.0	1.2	1	0.17
32 5 0- 5	2.4	42.8	11.5	356	0.1	1.1	0.5	2	0.17
32 5 5-10	5.8	118.0	8.3	226	0.1	0.8	3.2	2	0.13
32 8 0- 5	1.6	34.1	6.8	324	0.1	0.7	0.5	1	0.14
32 8 5-10	0.8	16.4	2.4	305	0.1	0.8	0.2	1	0.13
\bar{x}	2.4	66.6	9.0	270	0.2	1.6	1.0	1	0.16
σ	1.8	32.2	4.0	63	0.2	1.3	0.3	1	0.03
Curso medio y bajo									
33	2.9	68.8	2.38	47.2	0.001	1.68	1.98	0.52	0.01
33 ^a	0.7	54.3	0.65	10.5	0.008	0.97	0.76	0.65	0.01
34	1.4	63.6	3.25	4.6	0.050	0.99	0.93	0.83	0.01
35	1.6	24.4	2.88	5.5	0.040	0.90	0.67	0.35	0.01
36	0.9	20.9	1.88	4.1	0.001	0.96	0.57	1.22	0.01
36t	6.7	30.3	9.87	2.5	0.019	1.31	0.94	1.72	0.01
37	0.4	13.8	1.02	3.9	0.001	0.87	0.62	0.78	0.01
38	1.9	85.4	5.08	3.8	0.002	1.15	0.79	0.61	0.01
39	1.5	39.1	4.98	40.2	0.031	0.93	1.16	0.62	0.01
39 ^a	0.7	18.7	0.77	29.4	0.001	0.80	0.44	0.46	0.01
40	1.4	84.3	3.58	100.0	0.001	1.55	1.99	0.55	0.01
41	0.7	43.3	1.42	39.3	0.001	0.77	0.57	0.66	0.01
42	2.3	20.3	6.73	94.5	0.001	1.25	1.12	0.94	0.01
43	4.8	25.1	11.30	92.5	0.013	1.40	1.51	1.40	0.12
\bar{x}	2.0	42.3	4.0	34	0.01	1.0	1.1	0.8	0.01
σ	1.8	24.8	3.3	36	0.01	0.5	0.3	0.4	0.01

Los valores de porcentaje de disponibilidad con respecto a los metales totales se muestran en la tabla 20.

Como en el curso alto los porcentajes de los metales son bajos, elementos como el hierro, cromo, níquel y plomo no rebasan el 10 % de su disponibilidad con respecto al total, tanto en la Presa como en los cursos medio y bajo. A pesar de la alta proporción de Fe disponible, este representa un porcentaje mínimo con respecto al total de la zona. Por otro

lado, para los cursos medio y bajo, el Co, es el metal con el porcentaje más alto de disponibilidad, con un 28% sin tomar en cuenta a la presa.

Tabla 20. Porcentaje de metales pesados disponibles de los sitios de muestreo de la cuenca alta, curso medio y bajo del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Ni	Pb	Co	Cd
Presa J. A. Alzate									
30 0-5	20.8	30.9	1.6	1.4	0.5	9.2	3.2	20.0	46.8
30 5-10	15.7	31.0	9.1	1.1	0.6	1.4	3.0	16.7	26.1
31 5 0-5	15.8	30.7	15.0	1.3	0.2	4.1	4.7	22.9	63.7
31 5 5-10	14.6	23.1	7.8	0.9	0.4	4.3	2.6	18.3	33.3
31 8 0-5	1.4	18.6	7.3	0.9	0.6	0.7	4.2	21.4	34.8
31 8 5-10	10.7	17.7	7.9	1.1	3.2	2.0	3.2	23.3	83.0
32 5 0-5	12.0	19.2	9.8	1.4	0.6	2.3	3.1	34.0	56.0
32 5 5-10	50.0	42.0	8.6	0.9	0.4	16.0	2.4	18.8	63.5
32 8 0-5	12.4	20.2	7.2	1.0	0.5	2.8	1.9	18.6	46.6
32 8 5-10	5.1	11.0	2.2	1.0	0.3	1.1	2.1	11.3	16.0
\bar{x}	15.9	24.4	7.7	1.1	0.7	4.4	3.0	20.5	46.9
σ									
Curso Medio y Bajo									
33	15.2	31.6	5.1	0.2	0.0	4.6	7.6	17.3	3.3
33 ^a	3.7	36.7	2.0	0.1	0.1	2.5	4.6	32.5	3.3
34	8.5	53.4	6.8	0.0	0.3	2.1	4.7	41.5	2.2
35	8.3	17.6	8.2	0.0	0.4	2.1	3.9	5.8	3.3
36	4.2	8.2	5.2	0.0	0.0	1.4	3.0	40.7	3.3
36t	17.5	42.7	26.7	0.0	0.3	2.1	10.9	86.0	3.3
37	1.3	13.0	2.9	0.0	0.0	1.3	5.8	19.5	3.3
38	9.7	41.9	8.8	0.0	0.0	1.3	4.6	20.3	3.3
39	6.7	20.8	9.2	0.1	0.1	2.2	4.2	31.0	3.3
39 ^a	5.2	10.9	1.7	0.6	0.0	1.3	7.3	23.0	3.3
40	6.8	34.4	7.2	0.5	0.0	4.0	11.9	13.8	3.3
41	4.1	26.9	2.8	0.2	0.0	1.6	7.7	22.0	2.2
42	6.3	5.5	8.6	0.3	0.0	2.2	6.6	23.5	2.2
43	10.1	7.1	10.5	0.3	0.0	4.6	5.0	23.3	3.3
\bar{x}	7.7	25.0	7.6	0.2	0.1	2.4	6.3	28.6	3.1
σ									

Los resultados de los metales disponibles para la cuenca media se muestran en la tabla 21. Al igual que en las dos zonas anteriormente descritas los metales son en disponibilidad y, en general, bastante similares a los encontrados en el curso medio; por lo tanto la zona que tiene las más altas concentraciones de metales disponibles se presenta en el curso medio sin rebasar los límites permisibles y, solamente el hierro es más elevado en el curso medio.

Cabe señalar que elementos como el hierro, cromo y cobalto son difíciles de determinar en condiciones de disponibilidad o bien presentan bajas concentraciones en los totales y por lo tanto que sea difícil mostrar valores elevados de disponibilidad, como puede ser el caso también del cadmio.

Tabla 21. Concentración de metales pesados disponibles ($\mu\text{g g}^{-1}$) en base seca de los sitios de muestreo de la Cuenca Media del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
G1	16.15	45.7	37.78	111.9	0.068	9.81	1.74	1.42	0.213
G2 0-27	0.84	5.9	0.21	2.5	ND	ND	ND	0.01	0.020
G2 0- 2									
G2 0-12	13.58	35.8	31.25	44.2	ND	6.30	0.98	ND	0.161
G2 12-50	1.16	8.2	0.40	4.2	ND	0.70	ND	0.13	0.024
G3	2.49	22.6	10.74	60.8	0.052	1.83	1.56	0.88	0.192
G4 0-2	9.16	203.3	34.51	35.3	ND	3.93	2.67	1.72	0.346
G4 0-10	8.40	0.4	28.87	43.2	ND	4.05	3.85	ND	0.319
G5	2.46	32.5	1.08	20.6	ND	1.70	0.39	0.28	0.067
G6	0.68	18.5	2.40	45.1	0.058	0.91	1.38	1.95	0.187
G7 A	0.56	19.8	3.69	43.8	0.06	0.94	1.38	2.34	0.144
G7 B	1.54	43.7	4.01	62.4	0.07	2.06	2.18	3.58	0.098
G8	0.14	6.5	3.99	100.8	ND	ND	3.07	2.80	0.047
G9 A	0.22	13.1	0.52	16.2	ND	ND	ND	0.46	0.025
G9 B	2.39	56.8	3.63	45.1	ND	1.07	0.24	0.44	0.218
G10	0.91	14.0	0.80	7.4	ND	1.07	ND	0.24	0.038
G11	2.24	30.8	2.13	18.5	ND	6.0	0.54	0.45	0.035
G12	0.72	14.8	1.03	23.0	ND	0.53	ND	0.16	0.026
G13	0.27	27.3	0.67	38.9	ND	ND	ND	0.39	ND
G14	1.00	22.7	0.98	19.5	ND	0.49	ND	0.26	ND
G15	2.23	80.0	1.21	34.8	ND	1.33	0.54	0.65	0.031
G16 0-18	2.10	120.3	3.12	51.8	ND	1.43	0.88	1.20	0.041
G17	2.81	56.0	6.00	52.0	ND	0.55	1.26	0.38	ND
G18	1.52	14.0	2.80	20.0	ND	1.27	0.95	0.34	ND
G18 A	0.42	6.0	0.70	15.0	0.05	0.42	70.00	0.35	ND
G19	1.35	44.0	2.70	30.0	ND	0.83	1.00	0.37	ND
G20	1.56	33.0	2.60	31.0	ND	1.16	0.99	0.23	ND
G21	14.50	50.0	13.90	110.0	ND	7.60	1.70	1.05	0.160
G22	1.20	31.0	2.80	31.0	ND	0.88	0.90	0.34	ND
G23	0.66	6.0	0.35	12.0	ND	0.54	1.05	0.34	ND
G24	1.04	14.0	1.40	24.0	ND	0.93	0.80	0.35	ND
G25	1.62	31.0	1.80	34.0	ND	1.06	0.98	0.51	ND
G26	0.99	8.0	0.70	24.0	ND	0.70	ND	0.35	ND
G27	4.60	33.0	3.30	69.0	ND	0.69	1.06	0.36	ND
G28	0.85	195.0	2.30	135.0	ND	0.73	1.00	1.04	ND
\bar{x}	2.9	38.4	6.1	40.5	0.05	2.0	3.7	0.77	0.11
σ	4.2	46.8	10.3	32.1	0.02	5.6	13.0	0.84	0.10

El porcentaje de disponibilidad de los metales con respecto a los totales en la cuenca media se presenta en la Tabla 22.

Tabla 22. Porcentaje de metales pesados disponibles de los sitios de muestreo de la cuenca media del río Lerma.

Sitio de Colecta	Cu	Mn	Zn	Fe	Cr	Pb	Ni	Co	Cd
G1	25.4	17.4	17.9	0.4	0.4	28.5	5.4	19.2	106.5
G2 0-27	8.2	1.5	0.5	0.0		ND		0.2	10
G2 0-2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
G2 0-12	33.6	9.4	19.8	0.2		22.6	3.2		32.2
G2 12-50	64.4	1.6	0.7	0.0		17.9		1.9	4.8
G3	7.3	8.4	6.4	0.3	0.3	5.9	4.5	12.0	16.0
G4 0-2	35.9	28.8	18.9	0.1		17.1	7.8	15.2	57.7
G4 0-10	29.8	0.1	13.9	0.1		15.7	10.3		21.3
G5	8.2	8.6	1.9	0.1		36.2	1.6	3.8	16.8
G6	6.8	12.3	4.9	0.4	0.6	4.5	7.4	26.0	62.3
G7 A	5.6	15.5	9.7	0.4	1.1	4.7	8.6	48.6	144.0
G7 B	7.6	13.8	7.7	0.4	0.7	71.1	10.0	27.1	10
G8	0.7	3.0	4.7	0.4			6.3	20.1	5.2
G9 A	2.4	5.0	1.0	0.1				3.9	2.8
G9 B	23.2	17.1	7.0	0.2		2.8	1.1	6.2	24.2
G10	9.1	2.6	1.7	0.0		2.7		3.0	4.8
G11	19.3	8.6	4.1	0.1		13.3	2.3	5.6	5.0
G12	10.1	5.2	2.8	0.1		1.2		2.7	6.5
G13	2.9	7.6	1.4	0.2				3.5	
G14	10.4	5.5	2.0	0.1		1.0		2.9	
G15	12.3	10.7	1.7	0.1		2.4	1.8	3.7	3.9
G16 0-18	6.6	15.7	4.8	0.2		2.4	3.5	5.6	2.7
G17	20.5	15.6	7.5	0.2		1.0	5.3	8.8	
G18	5.0	8.0	4.1	0.1		2.5	5.6	11.0	
G18 A	1.9	4.2	1.6	0.1	1.8	0.9	700.0	13.0	
G19	5.3	28.4	5.6	0.2		1.3	3.7	8.0	
G20	5.5	12.3	4.1	0.2		2.4	3.0	8.8	
G21	19.6	38.8	27.8	0.5		8.1	4.5	29.2	51
G22	4.3	14.5	1.3	0.2		3.7	5.6	16.2	
G23	2.1	1.3	0.6	0.0		1.1	3.5	6.7	
G24	2.7	5.5	2.2	0.1		1.7	2.0	6.6	
G25	3.5	11.5	3.0	0.1		1.7	2.7	9.4	
G26	2.5	3.0	0.9	0.1		1.7		6.0	
G27	12.4	7.0	5.3	0.3		1.0	4.6	8.4	
G28	3.4	70.4	3.9	0.7		1.2	7.1	24.8	
\bar{x}	11.9	12.0	5.7	0.2		9.0	30.4	11.1	28.0
σ									

6.4. Análisis Estadístico en los sedimentos.

Con relación a los análisis estadísticos que se llevaron a cabo, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), con el objeto de conocer si alguno de los parámetros físicos y químicos presentaba diferencias entre las áreas. Para estos análisis se tomaron la cuenca alta curso alto como una zona, curso medio y bajo como una segunda y la cuenca media como la tercera, para la sección (6.4) se realizaron gráficas que son mostradas en el anexo.

El pH muestra diferencia entre las grandes áreas teniendo entonces un promedio mayor en la cuemed como lo señala la Tabla 23. Esto es debido a que los materiales sedimentarios que presenta la cuenca media pueden estar aumentando el valor de pH a lo largo del río.

Tabla 23. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el pH de la zona de estudio.

PH		
F= 6.8; g.l. 2,78; P = 0.0019		
Cuenca Media	7.06	B
Curso Medio Bajo	6.29	A
Curso Alto	6.33	A

diferente letra denota diferencia significativa.

Donde F = Valor experimental g.l. = grados de libertad P = Probabilidad

Con respecto al porcentaje de materia orgánica también se muestra diferencia significativa entre los sitios, siendo el curalto el que presenta los mayores promedios, esto se puede justificar debido a que en esta parte de la cuenca hay una gran cantidad de canales tanto de origen municipal como industrial que vierten tanto desechos como aguas no tratadas al río Lerma, todos estos cargados con porcentajes elevados de materia orgánica, las diferencias se observan en la Tabla 24.

Tabla 24. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para la Materia orgánica de la zona de estudio.

M.O.		
F= 10.50 g.l. 2,78 P = 0.0001		
Cuenca Media	1.84	A
Curso Medio Bajo	3.02	A
Curso Alto	8.49	B

diferente letra denota diferencia significativa.

En cuanto a la distribución del tamaño de partícula, los porcentajes de arena muestran diferencias significativas entre las tres zonas siendo más evidente entre la cuemed y el curalto (Tabla 25) así como en la proporción de limo donde se encontraron diferencias significativas entre las muestras de la cuenca alta (curalto y cursomb) con la zona de la cuenca media (Tabla 22).

Tabla 25. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para la arena y limo de la zona de estudio.

Arena		
F= 3.07 g.l. 2,78 P = 0.0521		
Cuenca Media	70.84	B
Curso Medio Bajo	59.52	AB
Curso Alto	54.78	A
Limo		
F= 4.54 g.l. 2,78 P = 0.0137		
Cuenca Media	18.13	A
Curso Medio Bajo	29.80	B
Curso Alto	32.20	B

diferente letra denota diferencia significativa.

Tomando en consideración todos los sitios y, realizando un análisis de varianza para conocer en que área se encuentran la mayor concentración de metales tanto totales como disponibles, se tiene lo siguiente:

Se observa un aporte significativo de Cu total en los canales industriales; estos son más abundantes en el curalto; por lo tanto, es donde se presentan diferencias significativas con respecto a las otras áreas; en tanto que, para el Cu disponible, el comportamiento es el mismo encontrando diferencias significativas para la misma área (Tabla 26).

Tabla 26. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cobre de la zona de estudio.

Cu Total		
F= 5.0; g.l. 2,72; P = 0.009		
Cuenca Media	25.80	A
Curso Medio Bajo	23.90	A
Curso Alto	75.52	B
Cu Disponible		
F= 4.270; g.l. 2,72; P = 0.017		
Cuenca Media	3.01	A
Curso Medio Bajo	2.38	A
Curso Alto	5.54	B

diferente letra denota diferencia significativa.

Para el manganeso solamente hubo diferencia en los totales no se encontró ninguna diferencia en los metales disponibles. Aquí se puede notar que las áreas cuentan con una gran heterogeneidad en los aportes de este elemento, ya que se tienen diferencias significativas entre las tres zonas (Tabla 27). Es difícil evaluar si el Mn tiene una procedencia industrial que lo haga ser contaminante ya que no se tienen valores límites permisibles de este metal, como se ha visto arriba; sin embargo, este es uno de los elementos que se observan en grandes cantidades.

Tabla 27. Análisis de varianza ($p < 0.05$) para el manganeso de la zona de estudio.

Mn Total		
F= 5.39; g.l. 2,78; P = 0.006		
Cuenca Media	348	B
Curso Medio Bajo	224	A
Curso Alto	288	AB

diferente letra denota diferencia significativa

El zinc al igual que el cobre, presenta diferencias tanto en los contenidos totales como en los disponibles (Tabla 28). Cabe señalar que las concentraciones más elevadas se suceden en el curalto, lugar de generación de contaminantes por abundantes industrias, lo cual reafirman los datos señalados arriba. Estos resultados indican que 25 sitios rebasan los límites permisibles (Tabla 14), siendo el curalto el que cuenta con más (ocho). Al mismo tiempo, es probable que con las cantidades que muestra el Zn total, puedan estar disponibles mayores concentraciones del metal.

Tabla 28. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el zinc de la zona de estudio.

Zn Total		
F= 6.38; g.l. 2,78; P = 0.0027		
Cuenca Media	80	A
Curso Medio Bajo	90	A
Curso Alto	229	B
Zn Disponible		
F= 12.86; g.l. 2,77; P = 0.001		
Cuenca Media	6.30	A
Curso Medio Bajo	6.05	A
Curso Alto	28.10	B

diferente letra denota diferencia significativa

Para el hierro total, se presentan diferencias tanto en los contenidos totales como en los metales disponibles, aunque su comportamiento es diferente. Para los totales, se observa que el cursomb, en donde se localiza la presa Alzate, tiene las medias más altas con respecto a este elemento; es probable que sea un sitio de acumulación y que por lo tanto, se eleven los contenidos; no sucede lo mismo para el hierro disponible ya que, este se encuentra en mayores concentraciones en el curalto, debido quizá a los bajos pH, en general en esta zona, la mayoría de los metales se encuentran más disponibles (Tabla 29).

Tabla 29. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el hierro de la zona de estudio.

Fe Total		
F = 4.25; g.l. 2,78; P = 0.017		
Cuenca Media	21914	B
Curso Medio Bajo	22657	B
Curso Alto	17674	A
Fe Disponible		
F = 13.91; g.l. 2,77; P = 0.001		
Cuenca Media	42	A
Curso Medio Bajo	132	B
Curso Alto	158	B

diferente letra denota diferencia significativa

Con respecto al cromo sólo hubo diferencias en cuanto a los metales totales determinados, siendo el curalto el que presentó las mayores concentraciones; la presencia de canales industriales favorece a que esto se lleve a cabo (Tabla 30). Para los metales disponibles, es muy baja la concentración de este elemento en todas las áreas y por lo tanto, no presentó diferencias.

Tabla 30. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cromo de la zona de estudio.

Cr Total		
F = 5.41; g.l. 2,78; P = 0.006		
Cuenca Media	16.3	A
Curso Medio Bajo	18.0	A
Curso Alto	43.2	B

diferente letra denota diferencia significativa

Para las concentraciones de plomo tanto total como disponible se encontraron diferencias entre las áreas estudiadas, mostrando conductas distintas; para los metales totales se encontraron diferencias entre las 3 zonas, siendo la del curalto la de mayores

concentraciones, mientras que, para los metales disponibles, el mismo curso presenta los valores más elevados en comparación con las otras 2 áreas, la presencia de la zona industrial en la cuenca alta explica la máxima concentración en esta área de estudio (Tabla 31).

Tabla 31. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el plomo de la zona de estudio.

Pb Total		
F= 3.44; g.l. 2,74; P= 0.037		
Cuenca Media	41.4	A
Curso Medio Bajo	50.4	AB
Curso Alto	73.0	B
Pb Disponible		
F= 10.25; g.l. 2,73; P= 0.001		
Cuenca Media	2.05	A
Curso Medio Bajo	1.24	A
Curso Alto	5.25	B

diferente letra denota diferencia significativa

Con relación al Ni este presentó diferencias en los contenidos totales y no en los disponibles, como se observa en la Tabla 32 siendo de nueva cuenta el curso alto el que presenta los valores más elevados.

Tabla 32. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el níquel de la zona de estudio.

Ni Total		
F= 4.84; g.l. 2,78; P= 0.010		
Cuenca Media	26.43	A
Curso Medio Bajo	25.13	A
Curso Alto	42.50	B

Para el cobalto su análisis de varianza resultó muy parecido al del manganeso y plomo total y, aunque existen diferencias entre las tres partes de la cuenca, las concentraciones de este elemento no son elevadas (Tabla 6.26).

Tabla 33. Análisis de varianza ($P < 0.05$) para el cobalto de la zona de estudio.

Co Total		
F= 4.79; g.l. 2,75; P= 0.011		
Cuenca Media	7.52	B
Curso Medio Bajo	4.70	A
Curso Alto	6.42	AB

También se realizó un estudio de correlación entre los contenidos de metales pesados totales y disponibles y los parámetros físicos y químicos estudiados. Los resultados se exponen en las tablas 34, 35 y 36 para las respectivas zonas estudiadas.

Para las muestras correspondientes al curso alto la correlación obtenida con respecto a la materia orgánica mostró buenos resultados con cobre, zinc, níquel y plomo totales, mientras que para los metales disponibles la materia orgánica tuvo correlaciones con zinc y níquel; todas las correlaciones tuvieron probabilidades menores al 0.05 lo que sugiere un resultado confiable (Tabla 34).

Estos datos dan pauta en pensar que la materia orgánica juega un papel determinante en la retención y dispersión de los metales al ambiente. Lo que se sabe es que, los metales se complejan a ligandos orgánicos con cierta tendencia, por lo que los grupos carboxilo, fenólico, amino, amida, sulfhidrilo, disulfuro y tioeter de la materia orgánica, pueden ligar a algunos de ellos (Ross, 1994).+citas

Para la CIC, solamente se tuvo una correlación para metales totales y disponibles, con el manganeso (Tabla 34).

El limo, mostró correlación con metales disponibles, tanto con el hierro y el cobalto. Esta fracción textural es muy heterogénea por lo que es difícil explicar la correlación.

Para la arcilla, se tiene correlación con cobalto para metales totales y, con manganeso, para metales disponibles (Tabla 34).

Tabla 34. Coeficiente de correlación múltiple de algunas variables en el curso alto del río Lerma ($P < 0.05$).

		Cu Total	Ni Total	Zn Total	Pb Total	Ni Disp	Zn Disp
Materia Orgánica	r	0.925	0.941	0.567	0.569	0.937	0.677
	P	0.0001	0.0001	0.006	0.006	0.0001	0.001
		Mn Total	Mn Disp				
C.I.C.	r	0.519	0.427				
	P	0.013	0.047				
		Fe Disp	Co Disp				
Limo	r	0.513	0.451				
	P	0.015	0.035				
		Co Total	Mn Disp				
Arcilla	r	0.467	0.450				
	P	0.029	0.036				

r = Valor de correlación

P = Probabilidad $\alpha < 0.05$.

Las correlaciones significativas correspondientes al cursomb (Tabla 35) indican que el Cd total presenta relación con el pH. Para este elemento el cursomb, se dividió en dos subpoblaciones, correspondiendo a la segunda parte muestras con pH elevado y con concentraciones altas de Cd total; lo cual puede estar asociado a la presencia de canales de desagüe de procedencia desconocida.

Para la materia orgánica se presentan correlaciones con los metales tanto en su forma total como disponible; así, el Mn, Zn, Cr y Ni totales tienen cierta correlación, presentando valores bajos. Sin embargo, con los metales disponibles, los valores son más elevados mostrando correlaciones con Zn.

La CIC tuvo dependencia con Mn, Zn, Ni y Co totales y con Zn, Fe, Cr y Cd disponibles. Las correlaciones presentadas con la CIC están directamente relacionadas tanto con la materia orgánica como con el porcentaje de arcilla.

La arena presenta dependencia con el Cd total; el limo presenta con Mn, Zn, Ni y Co total y con todos los metales disponibles excepto Ni. La arcilla presenta relación con Ni y Co total, así como con Fe y Cd disponibles.

Tabla 35. Correlación múltiple de algunas variables en el curso medio y bajo del río Lerma ($P < 0.05$).

		Cd Tot								
pH	r	0.677								
	P	0.001								
		Cr Tot	Ni Tot	Zn Tot	Mn Tot	Zn Dis				
Materia Orgánica	r	0.634	0.617	0.601	0.590	0.677				
	P	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001				
		Co Tot	Ni Tot	Zn Tot	Mn Tot	ZnDis	Fe Dis	Cr Dis	Cd Dis	
C.I.C	r	0.707	0.634	0.617	0.518	0.615	0.690	0.656	0.697	
	P	0.0001	0.001	0.001	0.010	0.001	0.001	0.001	0.001	
		Cd Tot								
Arena	r	0.815								
	P	0.001								
		Co Tot	Ni Tot	Zn Tot	Mn Tot					
Limo	r	0.766	0.697	0.607	0.578					
	P	0.001	0.001	0.002	0.003					
		Co Tot	Ni Tot							
Arcilla	r	0.632	0.665							
	P	0.001	0.001							

r = Valor de correlación
P = Probabilidad < 0.05.

Las correlaciones significativas correspondientes a la cuemed se observan en la Tabla 36, éstas indican que el limo presentó correlación con el manganeso total; la CIC presentó correlaciones con varios de los metales; el Mn, Pb y Fe total y con el Cu y Zn disponible, la materia orgánica mostró asociaciones con Cu total y disponible así como con Fe, Pb y Zn disponibles (Tabla 36).

Tabla 36. Correlación múltiple de algunas variables en la Cuenca media del río Lerma ($P < 0.05$).

		Mn Total				
Limo	r	0.59				
	P	0.002				
		Mn Total	Fe Total	Pb Total	Cu Dis	Zn Dis
CIC	r	0.59	0.641	0.610	0.674	0.690
	P	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001
		Cu Total	Cu Dis	Fe Dis	Pb Dis	Zn Dis
M.O	r	0.650	0.780	0.610	0.590	0.59
	P	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002

r = Valor de correlación

P = Probabilidad < 0.05.

6.5. Normalización por tamaño de grano para los sedimentos.

Las primeras 32 muestras que se reportan y que fueron tomadas en el curso alto y la zona de transición entre el curso alto y medio (la presa Alzate) se dividieron en cuatro grupos para ser más fácilmente normalizadas con respecto al tamaño de grano.

También se dividieron tomando en consideración el origen de las aguas que acarrearán; aguas del río, la presa y canales tanto industriales como municipales.

Para realizar esta normalización, se eliminaron un dato extremo de níquel y tres de zinc, sin embargo, todos los datos de Fe y Co fueron empleados para el modelo.

Con respecto a los otros metales, ninguno mostró una buena correlación, ya que todos estos valores estuvieron debajo de 0.50; por lo tanto, para los demás metales no se realizó la normalización (Voutsinou-Taliadouri *et al*, 1982).

Para encontrar una ecuación lineal, se hicieron diferentes transformaciones a los datos (Summers *et al*, 1996) solo se encontró respuesta para cuatro elementos.

Es probable que los otros elementos a los que no se ajustó el modelo de normalización se debió a que se correlacionan de modo significativo con la materia orgánica; tal es el caso del cobre, cromo y plomo lo cual es concordante con el trabajo de

Abdullah, *et al.*, (1981). No se debe perder de vista que la materia orgánica presenta compuestos heterogéneos los cuales pueden estar reteniendo metales (Meyer y Fink, 1980).

Los resultados obtenidos para estos cuatro metales normalizados indican que hay ciertas tendencias con respecto a sus concentraciones. Los valores más bajos son para Ni y Zn en canales municipales, mientras que para Fe y Co fueron en los efluentes industriales (Tabla 37).

Tabla 37. Promedios en ppm de las concentraciones de metales normalizados encontrados en cuatro localidades.

	Ni	Fe	Zn	Co
Río Lerma	72.65	80,100	342	7.1
Presa J. A. Alzate	69.83	97,497	334	7.6
Canales Industriales	70.84	50,545	365	5.7
Canales Municipales	49.76	60,661	108	5.0

Se revisan los promedios para cada uno de estos sitios sin realizar el ajuste por tamaño de grano; se encontró que los valores promedio presentados en las tablas 4 y 5 son más bajos que los presentados en la tabla 31, por lo que la normalización sí juega un papel importante, al considerar la poca relevancia de la arena en la granulometría de los sitios estudiados.

6.6 Óxidos de hierro y Manganeso.

A once muestras se les determinó las cantidades de óxidos de hierro y manganeso, con el propósito de conocer las relaciones que pueden mostrar estos componentes con los metales pesados (análisis que se muestra más adelante).

Los valores que se encontraron para estas, nos señalan que tanto los óxidos de hierro y manganeso de las muestras estudiadas, se concentran en general en los sitios de la cuenca media, con excepción de los sitios dentro de la Presa J.A. Alzate, donde se muestran las cantidades más elevadas de óxidos de hierro, por otro lado los óxidos de manganeso en la cuenca alta no fueron determinados (Tabla 38).

Tabla 38. Concentraciones de óxidos de hierro y manganeso encontrados en muestras de la zona de estudio.

Muestra	Oxidos de Hierro	Oxidos de Manganeso
27	1052	2
4	378	0
7	178	0
43	1584	8
32 8 0-5	6864	116
32 8 5-10	4554	90
G21	1826	122
G24	1984	298
G25	3762	320
G02	1618	204
G02 B	426	424

6.7. Extracción química

Fraccionamiento de metales pesados

Las muestras que se utilizaron para realizar la especiación fueron seleccionadas de acuerdo a características que estas presentaron con respecto a cantidades de metales totales y contenidos de materia orgánica, así como la distribución geográfica que estas tienen, siendo muestras que representan tanto a la cuenca alta, la zona de transición (Presa J.A. Alzate) y la cuenca media. Con los datos obtenidos encontramos que existe una gran heterogeneidad en los patrones de distribución de las fracciones extraídas, así como, en el conjunto de las muestras de los sedimentos que fueron fraccionadas mostrando igualmente una dispersión en los contenidos.

6.7.1. Especiación de sedimentos de la cuenca alta

Cadmio

Los resultados del fraccionamiento secuencial químico obtenidos, tuvo una mejor extracción que el contenido total determinado esto se dio para todas las muestras incluso, rebasan los límites permisibles propuestos por Müller *et al.*, (1992) (tabla 39 y 40). Las mayores concentraciones de algunos metales obtenidos mediante la sumatoria de fracciones respecto al contenido total, se debe a que el agua regia utilizada como reactivo de extracción de los contenidos totales no logró disolver la totalidad de las fracciones de metal en los sedimentos.

Tabla 39. Concentración de metales totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g g}^{-1}$, 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
		683.9	84.5	25.5	67.3	11.9	1.5	21.5	30.1	N.R.
4	c. industrial	176.0	1211.5	146.7	226.5	62.9	5.7	N.D.	142.4	11920
		153.6	1498.3	135.5	298.8	90.2	11.3	5.2	240.4	4760.9
7	c. municipal	579.0	77.0	37.6	22.1	39.8	1.0	7.0	20.6	21375
		897.9	122.1	51.0	64.4	59.5	2.5	10.9	46.3	16592
27	c. municipal	298.0	84.0	29.3	36.3	27.9	N.D.	N.D.	16.5	13225
		113.3	93.7	53.0	32.1	38.7	1.2	1.3	7.9	4022
P 0-5	Presa	168.5	94.0	12.9	18.0	36.0	N.D.	6.9	17.2	31095
		99.0	73.7	19.9	42.5	29.6	1.3	2.6	11.9	14862
P 5-10	Presa	149.0	107.0	15.7	18.0	38.5	0.8	7.9	18.0	30935
		92.2	128.6	76.0	29.7	60.9	1.4	2.6	12.6	14652
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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El contenido de Cd en los sedimentos de canales (figura 6) está asociado principalmente a la fracción carbonatada o de metal soluble en ácido (F2 32.9%) y a la fracción intercambiable (F1= 30.9), particularmente para las muestras, tenemos que, para el caso de un canal (4), los óxidos de Fe y Mn son primordiales para la retención del metal (F3 58%), esta fracción de acuerdo a Tessier *et al.*, (1979) es muy importante para la retención de Cd, aunque se comenta que la adsorción en los óxidos es el proceso principal de retención de Cd (Madrid y Barrientos, 1992). Para las muestras tomadas en la presa, este elemento se encuentra mayoritariamente en forma intercambiable, F1 = 52.5%, seguido muy de cerca de la fracción carbonatada (F2) con 47.5%.

Tabla 40. Valores permisibles para metales pesados en sedimentos ($\mu\text{g/g}$) 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).

La asociación del Cd a las fracciones intercambiable, óxidos y carbonatos está reportada por otros autores (Hlavay y Polyák, 1988).

La presencia mayoritaria de Cd en fracciones lábiles es debido a que este elemento tiene un elevado radio de hidratación, lo cual le impide ser atraído con fuerza a la superficie cargada de los coloides.

Por otro lado el Cd no presenta especial afinidad por la fracción asociada a la materia orgánica (F4), esto ha sido puesto de manifiesto por Cavallaro y McBride (1979), lo cual se refleja por la baja afinidad de enlace con los constituyentes orgánicos (Hickey y Kittrick, 1984). Por último hay que notar que la ausencia de cadmio en la F4 no indica la ausencia de este metal ligado a la materia orgánica, sino que la asociación es débil, por lo que el Cd es extraído posiblemente en las fracciones anteriores.

Para observar una mejor distribución de las fracciones se realizó la figura 6.

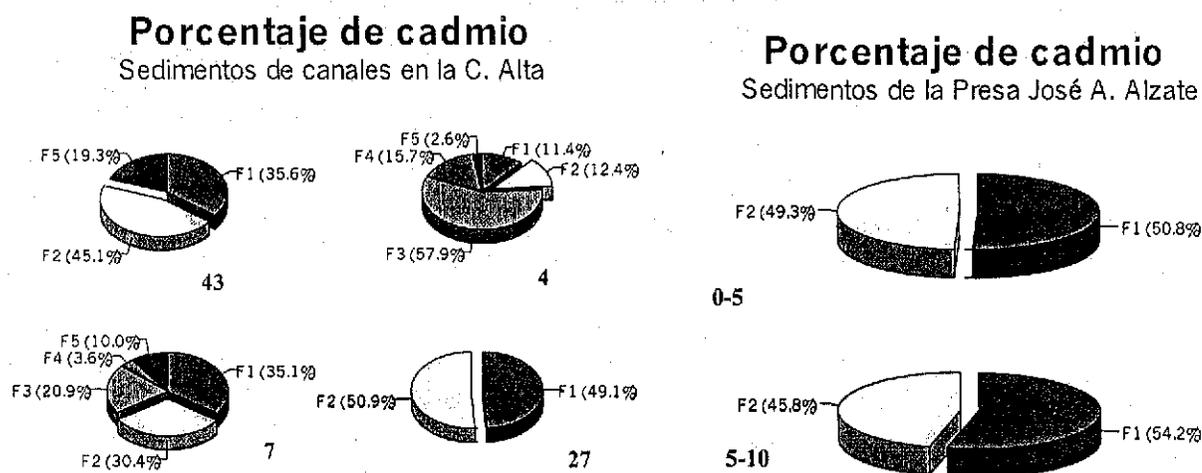


Figura 6. Distribución de cadmio en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Cobalto

El valor de la sumatoria de la concentración de cobalto de cada fracción, muestra valores mayores que los reportados para la digestión total, esto fue para el caso de los canales y río, mientras que para la presa la extracción fue deficiente. La figura 7 muestra que el cobalto se encuentra principalmente ligado a los óxidos de hierro y manganeso (F3) con un 47.3 %, para el caso de las muestras de los canales (4 y 7) y la del río (muestra 43), lo cual está de acuerdo con Baruah *et al.*, (1996). Sin embargo, los sedimentos de la presa Alzate presentan el Co igual como ocurría con el Cd, en formas lábiles (F1 y F2) siendo la F2 mayoritaria. Este comportamiento se observa en los sedimentos de la presa Alzate ya que más del 50% del metal se asocia a la fracción soluble al ácido (F2). Por otro lado hay que remarcar que uno de los canales (27) presenta todo el Co soluble en ácido a pH 5 (F2).

Muchos de los elementos traza tienen una baja movilidad porque se adsorben fuertemente a los minerales o a la materia orgánica, o bien, son precipitados de forma insoluble ya sea como óxidos, carbonatos y sulfuros. Esto parecería el caso del Co, sumado a que solo en una muestra (4) de canal y en la Presa Alzate se obtuvo un 42% en forma intercambiable, sin embargo en la muestra 7 alcanza un 61% en esta forma, por lo que es de interés revisar su adsorción a la materia orgánica.

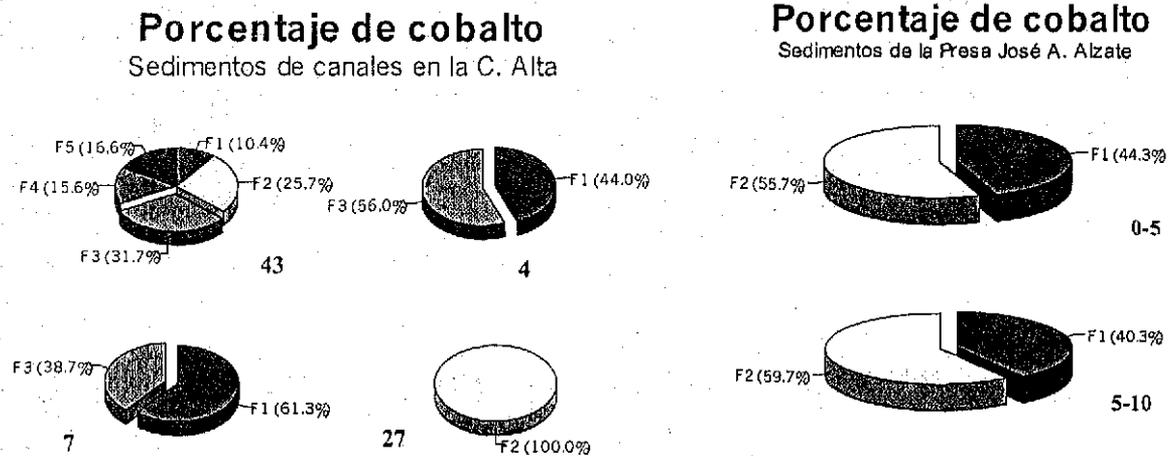


Figura 7. Distribución de cobalto en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y Presa Alzate

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 siguientes muestras estudiadas.

Con los resultados obtenidos, se observó que el Cr se asocia principalmente a la fracción oxidable (F4) entre un 43 y 74 %, principalmente para el caso de los sedimentos de la Presa Alzate, aparentemente los niveles altos en la F5 y F3 demuestran su baja biodisponibilidad, por lo que no es tóxico a pesar de rebasar los valores permisibles realizando la sumatoria en la extracción, siendo este el caso de la muestra 4. Cabe señalar que resultados reportados por Baruah *et al.*, (1996); Pérez-Cid *et al.*, (1996) y Hlavay y Polyák (1988), encontraron más del 90% del Cr total asociado a la materia orgánica y sulfuros, así como a, óxidos de Fe y Mn y fracción residual.

Es muy importante tener un buen manejo de los canales, en cuanto a la disposición de aguas que a ellos llegan, sobre todo del 4, ya que la absorción del metal depende del pH, del potencial redox y de la cantidad de materia orgánica; a elevados niveles de materia orgánica, el Cr, se reduce de Cr^{+6} a Cr^{+3} (Barlett y Bruce, 1979) Figura 8.

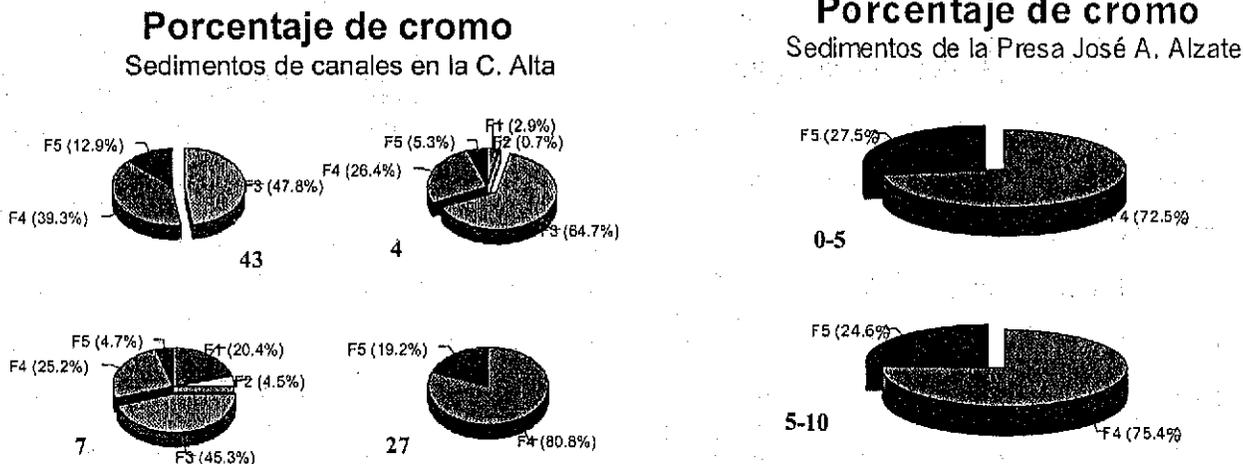


Figura 8. Distribución de cromo en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Cobre

Para este metal se reportan los valores más altos en los canales con el fraccionamiento que con la digestión total. El porcentaje elevado de materia orgánica de los sedimentos al parecer es determinante para que el Cu se asocie a dicha fracción (F5 = 35.6 %); este comportamiento se observó principalmente en las muestras del canal 4, el cual presenta el mayor porcentaje de materia orgánica (16.21%), esta asociación se debe a la elevada constante de estabilidad de complejos Cu-orgánicos (Hickley y Kittrick, 1984; Baruah et al, 1996; Chen et al., 1996; Pérez-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).

Así la complejación y quelación son reacciones importantes 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 u 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 presenta 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 y Mn (F3) tuvo una similar importancia a la de la F4, reteniendo al Cu (principalmente muestras 43 y 7); la gran superficie específica y la capacidad de sorción de los óxidos de Fe-Mn, junto con la capacidad del Cu^{+2} para reemplazar al Fe^{+2} en algunos óxidos de Fe, pueden ser los responsables para la adsorción (Hickey y Kittrick, 1984). De manera particular la muestra 27 (canal) presenta altos contenidos de Cu en fracción residual (F5). Al igual que las muestras de la presa.

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 $\text{pH} < 7$ se esperaría encontrar formas hidrolizadas de Cu, de tal manera que se tendría: CuOH^+ y $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$ (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

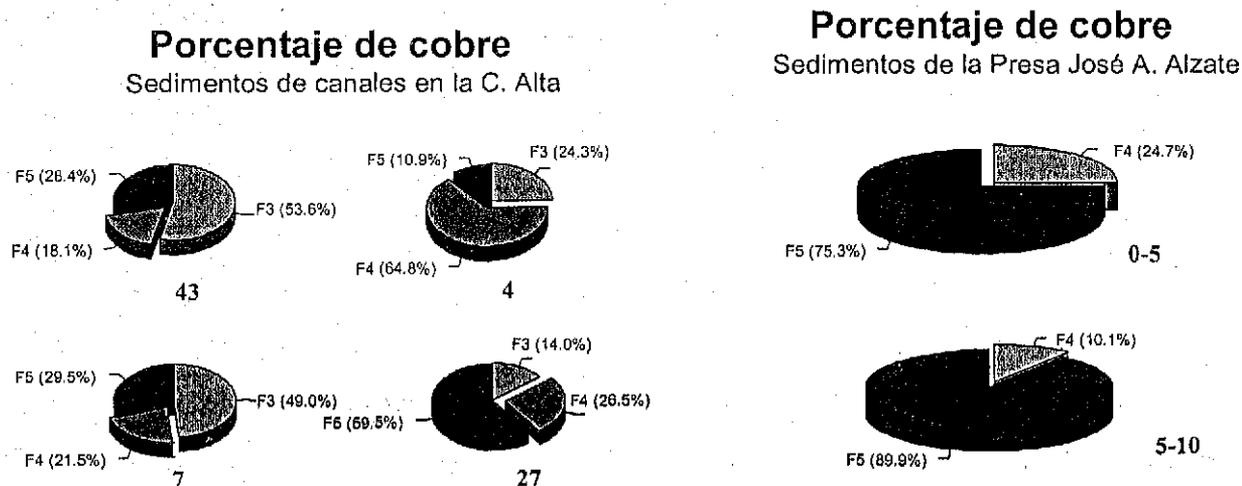


Figura 9. Distribución de cobre en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y la presa Alzate.

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.

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 como 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 10).

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 deteriorar 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.

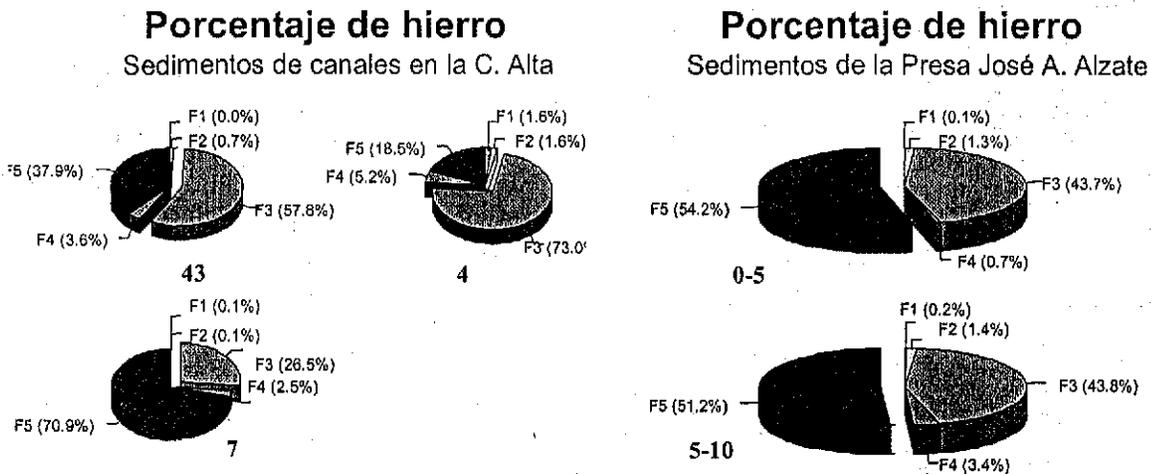


Figura 10. Distribución de hierro en por ciento en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.

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 39). 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 (F1 = 44.5%) e hidrosoluble (F1 = 45.1%), respectivamente; para el caso de las muestras 43, 4 y 27 éste se encuentra ligado a óxidos de Fe y Mn (F3 = 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.

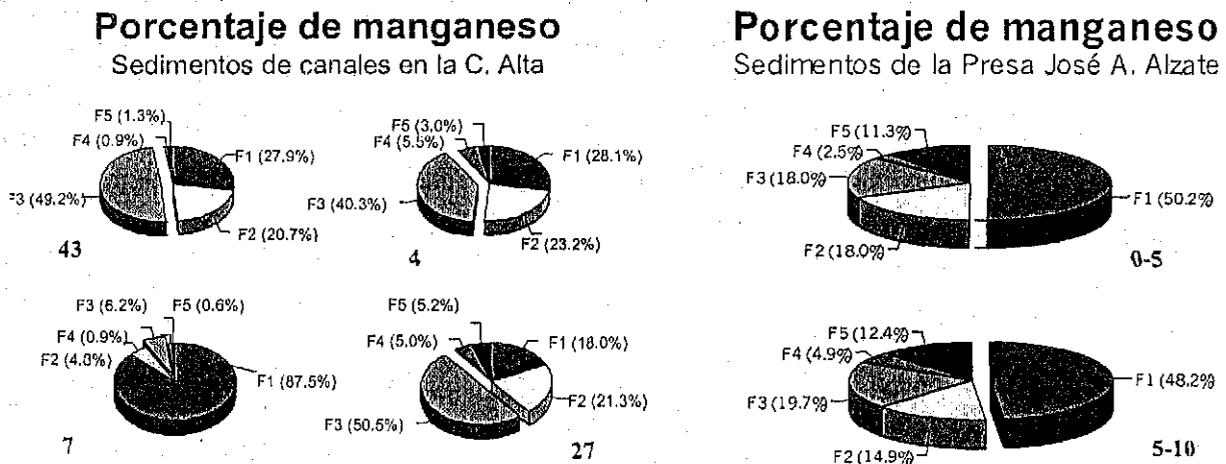


Figura 11. Porcentaje de manganeso en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate.

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 (Tabla 39 y 40). El Ni en sedimentos de canales se encuentra en un 26.1% ligado a la fracción carbonatada o soluble en ácido (F2); 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 presentan principalmente en la fracción residual (F5 = 44.6%), lo que le confiere una baja movilidad en ambos casos (Figura 12). 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 (F3) 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).

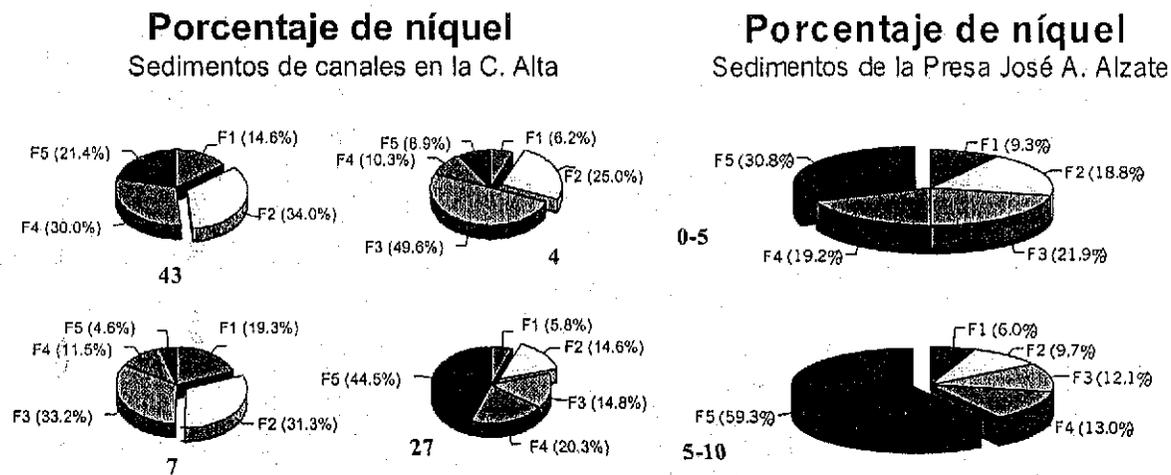


Figura 12. Distribución de níquel en por ciento en sedimentos de aguas municipales industriales y presa Alzate

Plomo

Como se observa en la Tabla 39, 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 (F3) (Figura 13); 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).

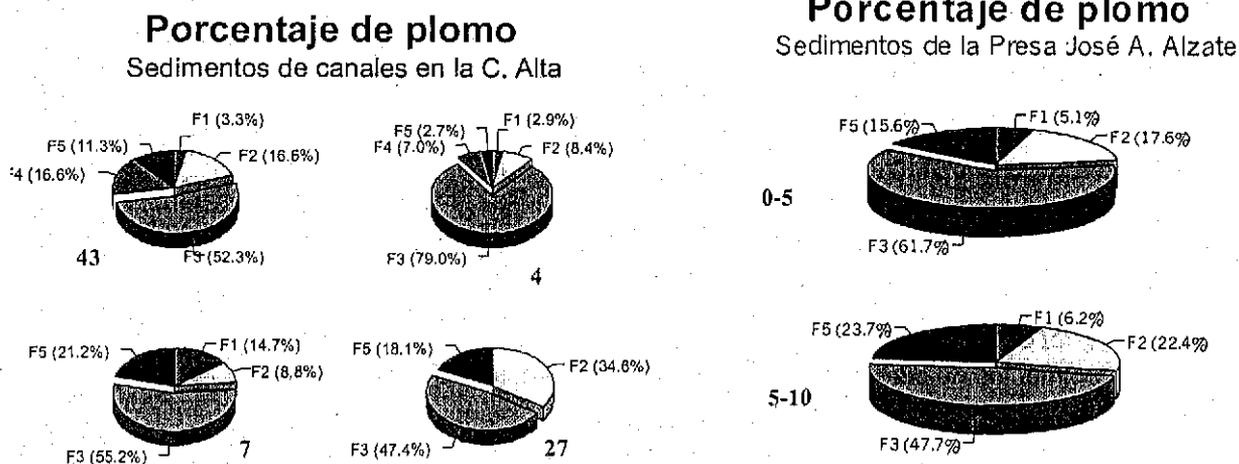


Figura 13. Porcentaje de plomo en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

Zinc

Al comparar los resultados de la concentración total de Zn con la sumatoria (Tabla 1), 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.

En lo que respecta a los canales y el río, el Zn se encuentra ligado a óxidos de Fe y Mn (F3 = 52%), ésto es favorecido por la constante de estabilidad alta de los óxidos de Zn (Lena y Gade, 1997); mientras que en la presa este metal se encuentra asociado a la fracción residual (F5 = 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 8). 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 hidroxilos 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.

La muestra 4 presenta una mayor distribución de Zn en la F1, siendo la más móvil como consecuencia de su valor de pH.

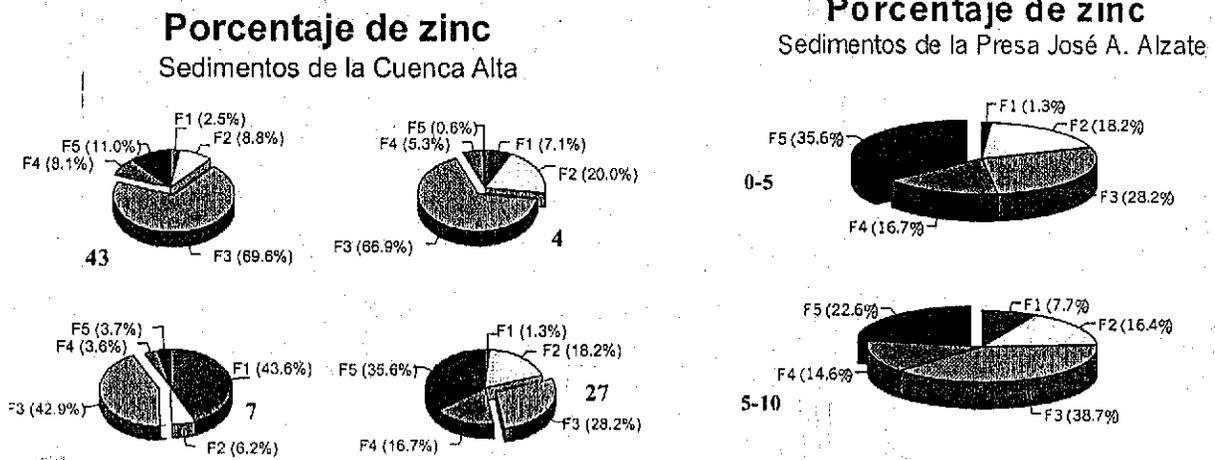


Figura 14. Porcentaje de zinc en sedimentos de aguas municipales, industriales y presa Alzate

6.7.2. Especiación de sedimentos de la Cuenca Media.

Para el estudio de especiación de metales pesados de los sedimentos en la cuenca media se seleccionaron muestras de distintas características físicas y químicas, con el denominador común de presentar altas concentraciones en metales.

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 41 y 40).

En la zona de estudio es importante tomar medidas para evitar el incremento en la concentración de Cd en los sedimentos, dada su disponibilidad para las plantas, principalmente en los sitios G24, G25 y G2 (0-12) (Fig. 15), lo anterior obedece a los altos niveles de Cd ligados a la fracción intercambiable (F1) o soluble en ácido (F2), sumado a su bajo contenido determinado en la fracción residual (F5) (Fig.15).

Tabla 41. Concentración de metales pesados totales y sumatoria de la extracción secuencial ($\mu\text{g g}^{-1}$, p.s.) en sedimentos de la Cuenca Media.

	G 21		G 24		G 25		G 2 (0-12)	
Mn	129.0	196.0	255.0	405.0	270.0	422.0	379.0	183.0
Zn	49.7	45.0	64.1	169.6	60.3	75.7	158.0	160.6
Cu	74.0	51.6	39.0	21.1	45.5	22.8	40.4	89.5
Pb	93.0	76.3	56.0	60.8	64.0	59.1	28.0	36.3
Ni	38.0	11.9	40.0	13.5	36.0	23.8	31.0	85.4
Cd	0.3	1.8	0.3	1.3	0.3	1.2	0.5	1.6
Co	3.6	24.34	5.3	25.8	5.4	26.5	7.5	1.5
Cr	15.0	13.3	20.6	10.7	26.2	15.8	19.6	6.3
Fe	24 435	N.R	22 140	N.R	27 875	N.R	29 280	7 079

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

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).

Porcentaje de cadmio

Sedimentos de la Cuenca Media

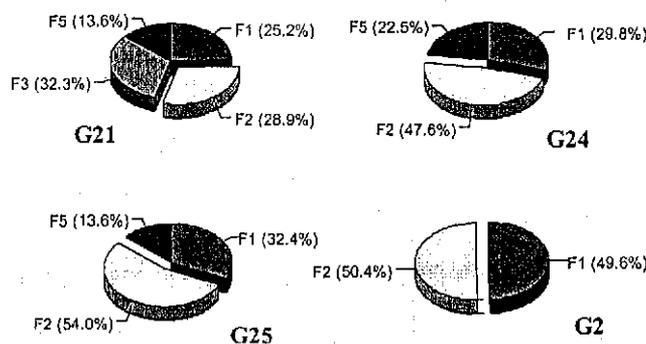


Figura 15. Porcentaje de cadmio en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Asimismo, se debe tener un control del pH, ya que la acidez del medio incrementa su disponibilidad; 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 $\text{pH} > 7.5$ (muestras, G21, G24 y G25), se determina que el Cd no es muy móvil, por lo que la solubilidad del CdCO_3 y $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ controlarían su movilidad (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

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 $1.5 - 26.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabla 41). El esquema de especiación sugiere que la mayor proporción de Co se encuentra asociada a óxidos de Fe-Mn y, en menor medida, a la fracción carbonatada (Fig.16); sin embargo, hay que hacer notar que estos últimos juegan un papel determinante en la movilidad del Co en la desembocadura del río Guanajuato al río Lerma (G2 (0-12)) en donde el 100% del metal está asociado a dicha fracción (Fig. 16).

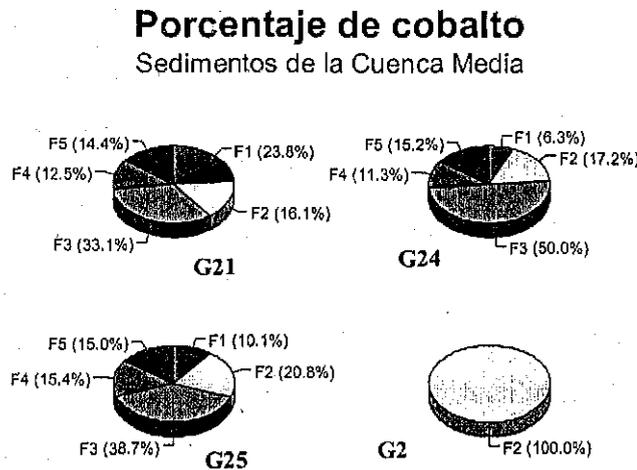


Figura 16. Porcentaje de cobalto en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Cromo

Una vez más se confirmó al analizar los resultados de la Tabla 41, 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 F4, es importante en el proceso de movilización del metal; mientras que, para el sitio en el canal Tziritzicuaro (G25) y el río Tarandacuau (G24) quedan bajo formas más residuales o F5,

(Fig.17). 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. 17), por lo que no representa riesgo alguno de toxicidad para el sistema, aunado a que no rebasa los límites permisibles (Tablas 41 y 40); Hlavay y Polyák (1998) encontraron los mismos resultados.

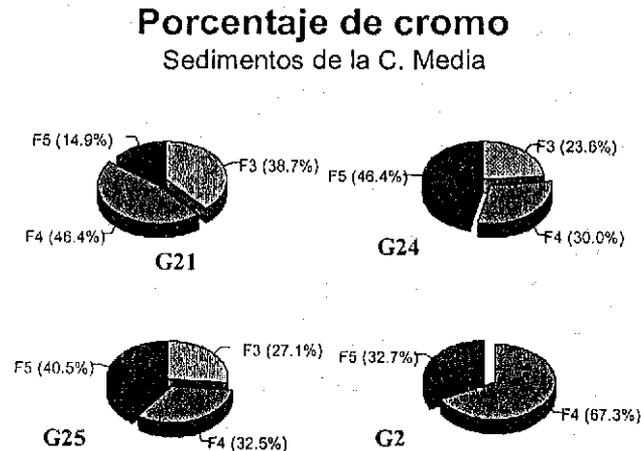


Figura 17. Porcentaje de cromo en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

La sedimentación de detritos de complejos de Cr vía cromita y magnetita, ha contribuido quizá al enriquecimiento de Cr en los sedimentos probablemente bajo formas extraíbles en fracciones de muy baja extractabilidad. 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 4, 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 F4; 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 (F5).

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 (F5) y ligados a óxidos de Fe-Mn (F3) principalmente en las muestras G2(0-12) y G21, respectivamente (Fig. 18), las cuales rebasan en la sumatoria total el valor permisible reportado en la Tablas 41 y 40.

Los óxidos de hierro y manganeso resultaron ser importantes en la retención del Cu, sobre todo para el caso del canal en Inhamácuaro (G21) y río Tziritzicuaro (G25); Baruah *et al.*, (1996), reportan también dicha asociación, de igual manera la F5 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. 18).

De manera general, los niveles de Cu intercambiable y soluble en agua son bajos (Fig. 18), 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 la Fig. 18.

El hecho de que el Cu se encuentre asociado a las últimas fracciones (Fig.18) 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 Inhamácuaro, Mich. (G21), y en la desembocadura del río Guanajuato con el río Lerma (G(2)0-12) (Tablas 41 y 40); Hickey y Kittrick (1984), reportan que el Cu se asocia a las fracciones orgánica (F4), óxidos de Fe-Mn (F3) y residual (F5); 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).

Porcentaje de cobre

Sedimentos de la Cuenca Media

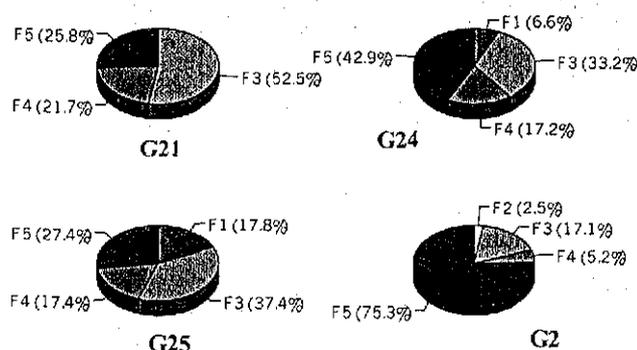


Figura 18. Porcentaje de cobre en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Manganeso

Como se observa en la Tabla 41 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 $\mu\text{g/g}$.

Los óxidos de Fe y Mn juegan un papel importante en la sorción del Mn para todas las muestras, encontrándose altos niveles asociados a dicha fracción (F3 = 66.1%) (Figura 19); 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 41 y 40.

Porcentaje de manganeso Sedimentos de la Cuenca Media

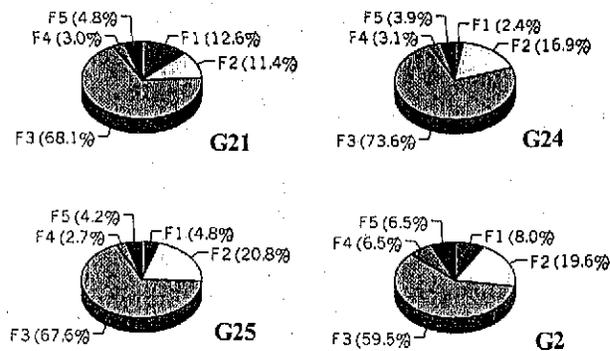


Figura 19. Porcentaje de manganeso en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Níquel

En este trabajo se demostró la baja biodisponibilidad del Ni debido a su alta afinidad a la fracción residual (F5 = 32.8%) y a la materia orgánica (F4 = 29.9%) (Fig. 20); estos mismos resultados fueron reportados por Baruah *et al.*, (1996), Pérez-Cid (1996) y Zafiaurre *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 (F2 = 21.2%), a diferencia de lo que ocurre con el Cu, Cr y Zn (Zafiaurre *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. 20).

Porcentaje de níquel Sedimentos de la Cuenca Media

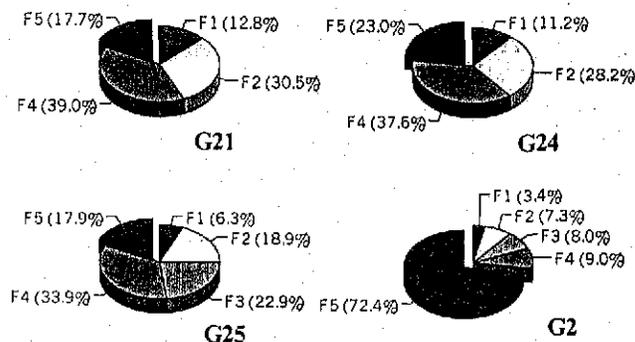


Figura 20. Porcentaje de níquel en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

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 41 y 40), se observó que sólo la muestra G2 (0-12) rebasa dicho valor; donde la fracción residual retiene un alto porcentaje del elemento (Fig. 20).

Plomo

Al comparar las concentraciones de Pb obtenidas (Tabla 41), con el valor permisible mostrado en la Tabla 40, 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. Ello obedece a que la mayor porción de Pb está ligada a óxidos de Fe-Mn (F3 = 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 (Padamanabahn, 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 (F2) ocupa un papel secundario en la sorción del metal (Fig. 21).

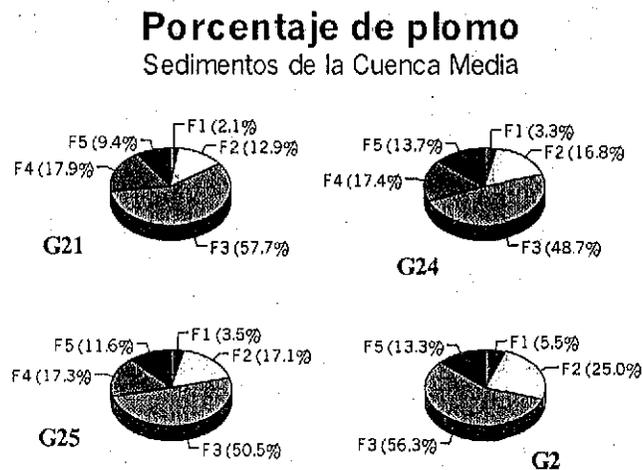


Figura 21. Porcentaje de plomo por fracción en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

Zinc

La fracción de óxidos de hierro (F3) 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 F3, 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 (F4 = 30.9%); principalmente en las

muestras G21 y G25 (canal en Inchamácuaro y Tziritzícuaro, respectivamente), que presenta el 50% del metal en esta fracción (Fig. 22). 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 F5 tiene un papel primordial en la retención del Zn (Fig. 22).

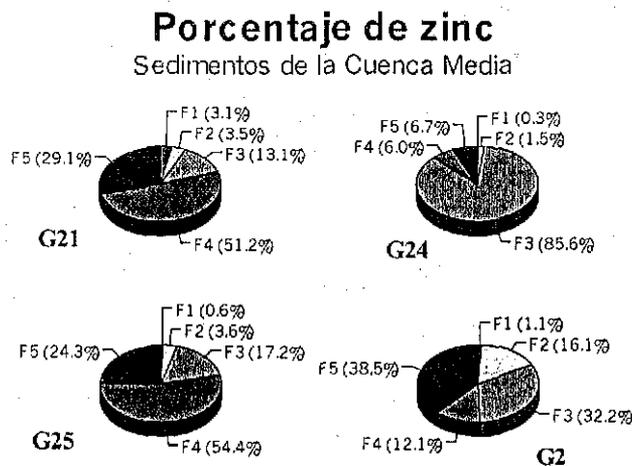


Figura 22. Porcentaje de zinc en sedimentos de canales y río de la Cuenca Media

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 41 y 40), se observó que la muestra G24 y G2(0-12) rebasan dicho límite en la sumatoria total.

6.7.3 Especiación de suelos de la cuenca alta del río Lerma

Con objeto de evaluar la distribución de metales pesados en suelos característicos de la Cuenca alta se realizó el fraccionamiento secuencial químico de muestras superficiales de suelos a 20 centímetros de profundidad.

Los resultados encontrados en cada una de las fracciones son reportados en la Tabla 42 y comparados con las concentraciones obtenidas con la digestión total (HNO₃-HCl). Estos serán discutidos para cada metal más adelante.

Tabla 42. 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	367.1	214	344.4	201	390.9	337	499.1
Zn	92.5	35.4	90.1	45.3	107.9	178.3	110.6	23.1
Cu	27.4	32.5	31.9	20.3	22.0	253.3	25.8	58.6
Pb	81.1	51.9	88.9	53.1	83.7	60.7	74.2	60.0
Ni	133.0	7.5	147.3	15.9	120.8	46.9	127.8	16.4
Cd	4.5	7.1	3.7	6.3	5.4	6.6	6.7	5.6
Co	1.8	23.2	0.5	19.5	N.D.	23.3	N.D.	24.7
Cr	106.8	7.5	208.8	11.2	27.4	13.1	25.2	6.2
Fe	21950	N.R	22980	N.R	21180	N.R	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

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 42). La muestra 20A rebasa el valor permisible con la sumatoria total (7.1 $\mu\text{g/g}$) (Tablas 42 y 43). 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 (F1 = 6%), carbonatos (F2 = 8%) y residual (F5 = 86%) (Figura 23).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

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, siguiendo 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).

Tabla 43. Valores permisibles de metales pesados en suelo ($\mu\text{g/g}$)
(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)

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 se puede encontrar potencialmente disponible para ser absorbido por las plantas al estar presente en la fracción intercambiable.

Porcentaje de cadmio

Suelos de la Cuenca Alta del Río Lema

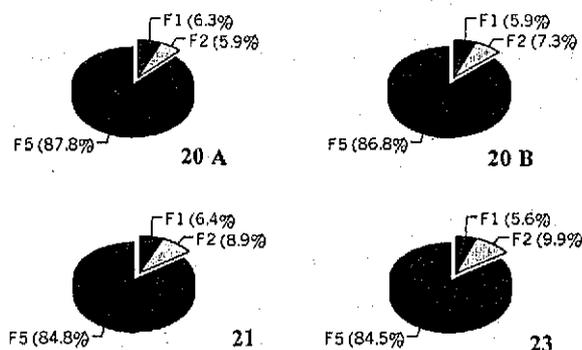


Figura 23. Distribución del porcentaje de cadmio por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lema

Cobalto

Como se observa en la Tabla 42, la extracción del Co en multietapas es más eficiente que la extracción con $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ indicando que en estos suelos el cobalto aparece bajo formas poco lábiles. 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 42 y 43) y mayor en los sedimentos de la zona. El Co, como elemento traza, se encuentra de manera insoluble al adsorberse fuertemente a los óxidos de hierro y manganeso ($\text{F3} = 47.9\%$), aunado a que el porcentaje de Co en solución e intercambiable (F1) 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).

Aunque el porcentaje de cobalto asociado a la materia orgánica es bajo ($\text{F4}=12.9\%$), 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 los suelos tienen pH alto y están bien drenados (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Porcentaje de cobalto

Suelos de la Cuenca Alta del Río Lerma

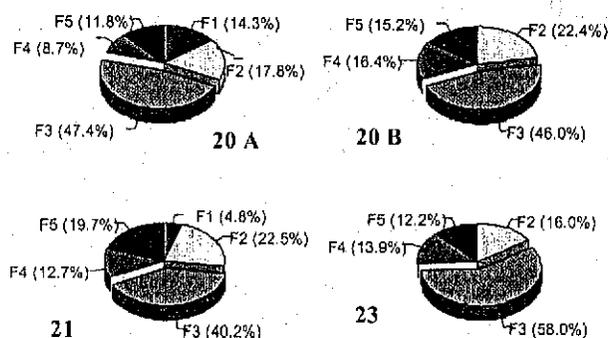


Figura 24. Porcentaje cobalto por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Cromo

Como se observa en la Tabla 42, 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 HNO₃-HCl. El Cr se encontró principalmente en la fracción oxidable (F4 o materia orgánica) y residual (F5), 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 Cr⁶⁺ a Cr³⁺ por lo que la disponibilidad del elemento disminuye (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.

En la Fig. 25 puede observarse que la muestra 20 A es la única que presenta Cr en solución o intercambiable (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).

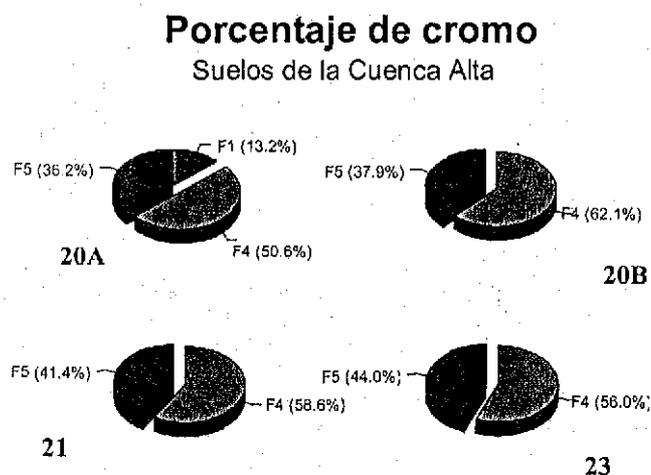


Figura 25. Porcentaje de cromo en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Puede suponerse que el Cu soluble se encuentra en forma de quelato orgánico, donde su solubilidad 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).

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 42).

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; Zemberyová *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 (F5 = 84%), no siendo importante la materia orgánica en su adsorción (F4 = 0.3%) esta diferencia de comportamiento respecto a lo encontrado

en los sedimentos puede atribuirse a los bajos contenidos de materia orgánica de los suelos. Asimismo, el Cu no es prácticamente extraído de los carbonatos (F2) (Figura 26); 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.

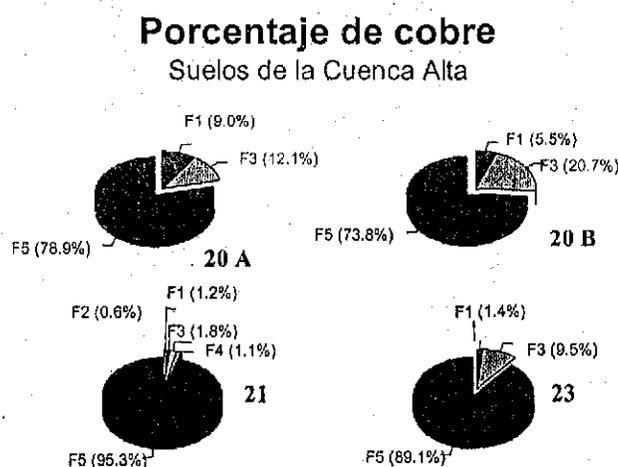


Figura 26. Porcentaje de cobre en suelos irrigados con aguas del río Lerma

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.

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-HNO₃ (Tabla 42). Este metal se encuentra asociado a la fracción de óxidos de Fe y Mn (F3) para todas las muestras en un 87.3% (Figura 27); 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 42 y 43).

Porcentaje de manganeso Suelos de la Cuenca Alta del Río Lerma

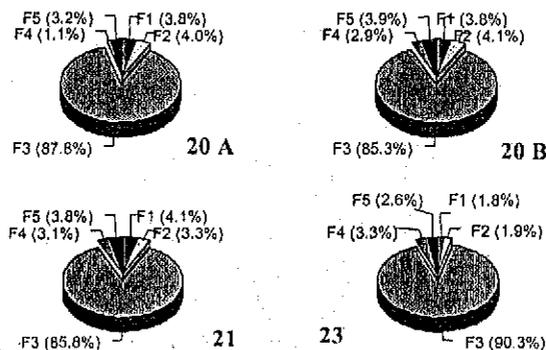


Figura 27. Porcentaje de manganeso en suelos irrigados con aguas del río Lerma

Níquel

Los contenidos totales de níquel son muy superiores a los determinadas en los sedimentos de la zona, probablemente a causa de su mayor presencia en los materiales formadores de los suelos.

A pesar de rebasar los valores típicos en su concentración total, el Ni no representa un riesgo de toxicidad ya que el porcentaje de Ni intercambiable es muy bajo (F1 = 4.7%), aunado a que se encuentra asociado a la fracción residual (F5 = 53.1%)(Figura 28). 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 42).

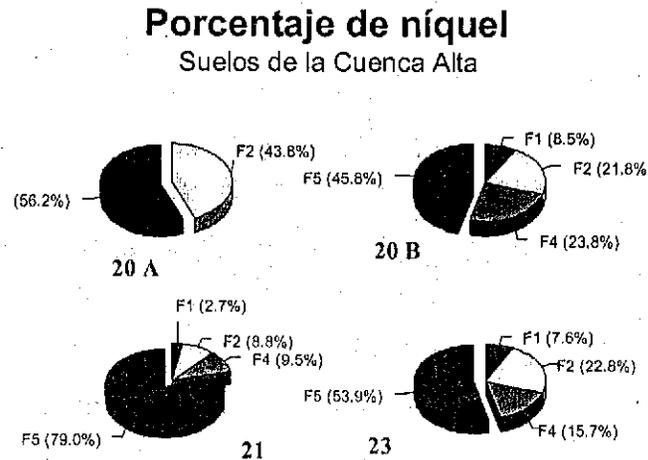


Figura 28. Porcentaje de níquel en suelos irrigados con aguas del río Lerma

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 42); éste no rebasó el límite permisible, pero sí el valor típico reportado (Tablas 42 y 43) superando en promedio los contenidos de los sedimentos de la zona. Como se observa en la figura 29, el Pb presenta una baja movilidad en los suelos analizados, ya que se adsorbe fuertemente a los óxidos de Fe y Mn (F3 = 49.3%); a la materia orgánica y sulfuros (F4 = 18.6%), así como a los carbonatos (F2 = 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).

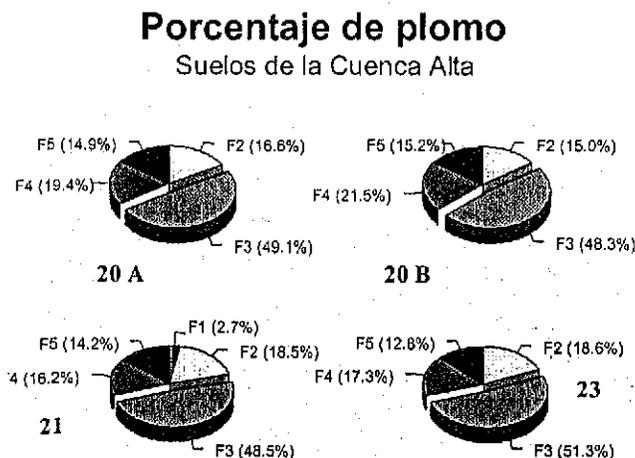


Figura 29. Porcentaje de plomo por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

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.

Zinc

De manera general, la extracción en multietapas no fue eficiente para extraer el Zn, excepto para la muestra 21. Los contenidos totales medios de Zn en los suelos fueron inferiores a los de los sedimentos. El Zn se encuentra asociado en un 70% a la fracción residual (F5) 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 (Figura 30).

En las fracciones no residuales, el porcentaje de Zn es bajo, en especial en su forma intercambiable (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 (F4) dando como resultado su baja disponibilidad en los suelos.

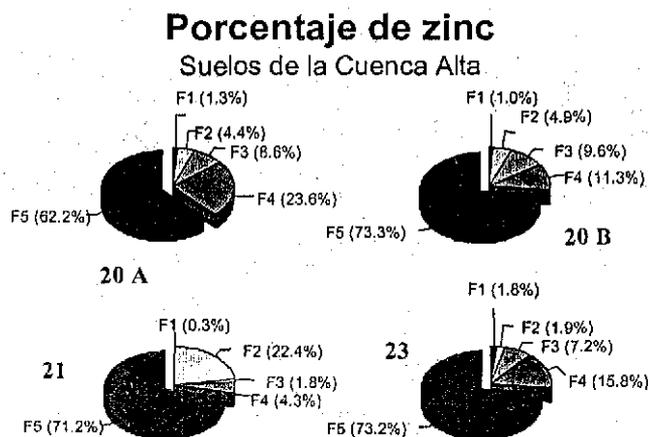


Figura 30. Porcentaje de zinc por fracción en suelos irrigados con aguas del río Lerma

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).

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) en un 7.2%; mientras que el Cu y Pb en 0 y 2.9% respectivamente.

6.8. Estudio de la materia orgánica por métodos espectroscópicos.

6.8.1. Espectroscopía visible.

Uno de los métodos no destructivos más empleados para la caracterización de las sustancias húmicas es la espectrofotometría en la región visible. El espectro de absorción visible y ultravioleta de las sustancias húmicas, ácidos húmicos (HA) y ácidos fúlvicos (FA), tiende a ser monótono, con máximos muy poco definidos además la densidad óptica decrece al incrementarse la longitud de onda.

En estado sólido, los HAs son de color negro o pardo muy oscuro. Este color viene dado por los grupos cromóforos y por otros grupos llamados auxócromos, potenciadores de color. La intensidad del color también se relaciona con la concentración de radicales libres estables con un alto grado de resonancia, presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos, generalmente del tipo semiquinona (Schnitzer y Khan, 1972).

Empíricamente, la intensidad de color se relaciona con la aromaticidad (Traina, *et al.*, 1990) incrementándose con el grado de transformación de las sustancias húmicas que se suele relacionar con el grado de humificación, definida en función de criterios geoquímicos, como el grado de diagénesis de las moléculas biógenas que pueden constituir el material de partida para la formación del humus.

En la Tabla 44 se muestran los valores de extinción específica a 465 nm (E_4) determinados a una concentración constante. Para las muestras que se trabajaron en este apartado, para el valor E_4 , las sustancias hidrosolubles (WS) presentan valores a igualdad de concentración, mucho más bajos que los mismos reportados para los AH representados en la Tabla 44, lo que corresponde al hecho de que estas muestras WS son menos aromáticas.

Con respecto a la fracción WS, las muestras tomadas se dividieron en 2 grandes zonas de estudio, cuenca alta y cuenca media. La cuenca alta presenta los valores promedio más altos (0.064) sobre los de la cuenca media (0.050) siendo las primeras más aromáticas.

Para los HA, la cuenca alta presenta los valores promedio más elevados en cuanto al valor de E_4 (1.47) que los de la cuenca media (1.24), por lo que se puede señalar que las muestras de la cuenca alta incluyen en su estructura una proporción mayor de estructuras alifáticas. Esto podía interpretarse como un origen autóctono (acuático) más acusado, en

tanto que las otras muestras incluirán materiales alóctonos, provenientes de transporte de materia orgánica de origen terrestre, hacia el río.

Tabla 44. Densidad óptica a 465 nm, de las soluciones [0.2 mg C mL⁻¹] de las sustancias orgánicas hidrosolubles (WS E₄) y ácidos húmicos (HA E₄) en Unidades de absorción (UA).

Muestras	Tipo	WS E ₄	HA E ₄
Cuenca alta			
27	canal	0.116	2.24
4	canal	0.094	0.69
7	canal	0.024	1.06
3280	río	0.042	1.95
3285	río	0.030	1.90
43	río	0.082	0.98
Cuenca media			
G21	río	0.097	0.88
G24	río	0.038	1.39
G25	río	0.038	1.47
G02	arroyo	0.063	1.34
G02B	arroyo	0.017	1.13

6.8.1.1. Índices espectroscópicos de las fracciones orgánicas en el rango visible.

Partiendo de las propiedades ópticas señaladas arriba, se han aplicado índices que permiten detectar la actuación de los procesos de humificación relacionados con las condiciones ambientales. Estos valores se muestran en la Tabla 45.

Los valores de E_4/E_6 , son las relaciones de las absorbancias de las densidades ópticas a 465 y 665 nm; dicha relación se utiliza para caracterizar los HA, siendo también considerada como un índice de humificación (Anderson, 1979; Stevenson, 1982); decrecen cuando la condensación y aromaticidad de las sustancias húmicas aumenta. Originalmente

Tabla 45. Relación E_4/E_6 de los ácidos húmicos (HAE_4/E_6) y de la fracción hidrosoluble (WSE_4/E_6).

Muestra	Tipo	WSE_4/E_6	HAE_4/E_6
27	canal	5.67	3.78
4	canal	3.53	5.09
7	canal	2.06	4.18
3280	río	2.64	3.83
3285	río	1.74	3.98
43	río	3.94	4.20
G21	río	2.99	4.65
G24	río	3.53	4.58
G25	río	3.38	4.59
G02	arroyo	3.97	4.51
G02B	arroyo	2.28	2.91

se consideraba que una baja relación E_4/E_6 era indicativo de un alto grado de aromaticidad y, un valor elevado, reflejaría una alta proporción de estructuras alifáticas (Kononova, 1966). Sin embargo, Chen *et al.*, (1977) observaron que la relación E_4/E_6 estaba inversamente relacionada con el tamaño o peso molecular y con el grado de asociación entre las moléculas de las sustancias húmicas, pudiendo considerar esta relación como un indicador del grado de complejidad macromolecular (Stevenson, 1982; Clapp & Hayes, 1999).

En cuanto a los valores de la relación E_4/E_6 , la fracción WS presenta valores más elevados en la cuenca alta (3.26) mientras que en la cuenca media fueron más bajos (3.22).

Para los HA el mismo valor en la relación E_4/E_6 , mostró datos distintos, siendo más elevados en la cuenca media (4.24) mientras que en la cuenca alta fueron un poco más bajos (4.17). La relación E_4/E_6 ha sido utilizada como una evidencia que establece el mayor carácter alifático de los FAs sobre los HAS, siendo mayormente una medida del tamaño de partícula y no el de la alifaticidad (Chen, Senesi y Schnitzer, 1977).

Tomando en cuenta a Kumada (1965), el cálculo de la pendiente de la curva espectral ($\Delta \log K = \log E_{465} - \log E_{665}$) corresponde a una variación en la intensidad del color de los ácidos húmicos, donde se intensifica el oscurecimiento proporcionalmente con la humificación.

La pendiente de la curva espectral ha sido usada como un índice de madurez de los HA, donde los valores altos de esta ecuación, son característicos de fracciones de HAs recientemente formados.

Kumada (1965) clasificó a los HAs, según el $\Delta \log K$, en tres grupos diferentes:

- I) $\Delta \log K < 0.6$
- II) $0.6 > \Delta \log K < 0.8$
- III) $\Delta \log K > 0.8$ disminuyendo en este orden el grado de humificación.

Al disminuir la razón E_4/E_6 y la pendiente de la curva espectral, se incrementa el grado de humificación.

Los resultados obtenidos para los HAs y que se muestran en la Tabla 3 indican que para la clase I hay 5 muestras, siendo 1 de canal, 3 del río y 1 de arroyo, las otras 6 se incluyen dentro de la clase II. Mientras que para los hidrosolubles todas las muestras superan en mucho el valor de la clase III, como se puede observar en la Tabla 3, siendo estas menos humificadas.

Tabla 46. Pendiente de la curva espectral $\Delta \log K E_4/E_6$

Muestra	Tipo	WSlog E_4	WSlog E_6	$\Delta \log K$	Clase
27	canal	0.75	-1.92	2.67	III
4	canal	0.54	-1.69	2.23	III
7	canal	0.41	-2.22	2.63	III
3280	río	0.42	-2.04	2.46	III
3285	río	0.24	-1.92	2.16	III
43	río	0.59	-1.85	2.44	III
G21	río	0.47	-1.58	2.06	III
G24	río	0.55	-2.39	2.94	III
G25	río	0.53	-2.39	2.92	III
G02	arroyo	0.60	-2.09	2.69	III
G02B	arroyo	0.36	-3.00	3.35	III

Muestra	Tipo	HAllog E ₄	HAllog E ₆	ΔlogK	Clase
27	canal	0.35	-0.227	0.58	I
4	canal	-0.16	-0.87	0.71	II
7	canal	0.03	-0.59	0.66	II
3280	río	0.29	-0.29	0.58	I
3285	río	0.28	-0.32	0.59	I
43	río	-0.01	-0.63	0.53	I
G21	río	-0.06	-0.72	0.65	II
G24	río	0.14	-0.51	0.65	II
G25	río	0.17	-0.49	0.66	II
G02	arroyo	0.13	-0.52	0.65	II
G02B	arroyo	0.53	-0.41	0.46	I

La utilización de técnicas de espectroscopía derivatográfica permite realzar los máximos espectrales de los ácidos húmicos, que en muchos casos apenas representan cambios de pendiente de muy baja intensidad en el espectro y de esta forma reconocer, en la segunda derivada de los espectros, la presencia de bandas muy anchas, solapadas o de muy baja intensidad. Esta técnica ha sido utilizada con éxito para identificar y cuantificar en los HA determinados cromóforos policíclicos relativamente frecuentes, como los pigmentos perilenquinónicos de origen microbiano (Almendros *et al.*, 1985).

La existencia de pigmentos de origen fúngico en la fracción de ácidos húmicos fue reportada por primera vez por Kumada y Hurst (1967) mientras estudiaban suelos forestales de Japón. Los ácidos húmicos de tipo *P* presentan máximos a las longitudes de onda de 450, 520, 570 y 615 nm, equivalentes a los de las muestras del presente estudio (que aparecen en forma de valles en la segunda derivada), y cuyos valores en unidades de absorción se muestran en la Tabla 47.

Tabla 47. Intensidad (unidades de absorción) de los valles en la segunda derivada, que corresponden a los máximos espectroscópicos en el rango visible de los ácidos húmicos.

Muestra	Tipo	DHP455	DHP530	DHP570	DHP620
27	Canal	0.003	0.012	0.003	0.002
4	Canal	0.002	0.005	0.001	0.001
7	Canal	0.009	0.003	0.001	0.018
3280	Río	0.004	0.016	0.011	0.008
3285	Río	0.003	0.015	0.007	0.005
43	Río	0.009	0.005	0.008	0.020
G21	Río	0.003	0.006	0.001	0.008
G24	Río	0.002	0.013	0.007	0.001
G25	Río	0.002	0.012	0.004	0.001
G02	Arroyo	0.003	0.009	0.001	0.004
G02B	Arroyo	0.001	0.005	0.001	0.003

Los pigmentos perilenquinónicos son muy reactivos, por lo que presentan ciertas características de interés, desde el punto de vista de la agregación y formación de complejos organominerales, ejerciendo una importante influencia en las propiedades fisicoquímicas de los sedimentos y suelos.

Los diferentes estudios sobre suelos que presentan ácidos húmicos de tipo *P*, han puesto de manifiesto que las DHPQs, son especialmente escasas en fracciones de materia orgánica libre y en los restos orgánicos separados por flotación, en tanto que, tienden a concentrarse en las fracciones húmicas más establemente asociadas a la fracción mineral del suelo, describiendo la presencia de estos en formas irreversiblemente ligadas a las arcillas y a los óxidos de hierro y aluminio (Almendros y Dorado, 1985).

Estas características suponen una función mejorante, favoreciendo procesos de agregación e intercambio catiónico con respecto a otros ácidos húmicos de origen diferente. En la Figura 1 se reportan las segundas derivadas de los espectros visibles de los HAs de las 11 muestras estudiadas, a partir del cual se obtuvieron los máximos espectrales en el rango visible relacionados con los pigmentos (DHPQ). Los HAs que presentan mayor concentración son las muestras 3280 y 3285, el canal 7 y las muestras de río, 43 y G24. En la Figura 2 se muestran los ácidos húmicos de tipo "*P*" reportadas por Kumada y Hurst, (1967) así como dos espectros de melaninas fúngicas (Almendros *et al.*, 1985; Valmaseda, *et al.*, 1989) correspondientes a dos especies de deuteromicetos que sintetizan melaninas.

Comparando los ácidos húmicos obtenidos en este estudio con los mostrados en la Figura 2, se observa que las muestras estudiadas son más parecidas a la C4 (ácido húmico de pastizal).

6.8.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Esta técnica se basa en el efecto de la radiación infrarroja (IR) sobre distintos grupos funcionales de los compuestos, que determina una serie de vibraciones entre sus átomos que son reconocida por un sistema espectrofotométrico, e interpretadas en términos de diversos grupos funcionales y componentes estructurales de las moléculas.

Al absorber radiación IR, las moléculas experimentan vibraciones internas que pueden ser de tensión o de flexión. La naturaleza del radical o enlace molecular es la que determina la vibración correspondiente y permite interpretar las bandas de absorción que aparecen a frecuencias características. Las vibraciones de tensión son menos intensas y suelen solaparse entre ellas, mostrando bandas complicadas.

6.8.2.1. Densidades ópticas.

Las espectroscopia IR ha sido aplicada frecuentemente al estudio de los materiales húmicos de los sedimentos y suelos (Stevenson, 1982; MacCarthy y Rice, 1985) con el propósito de obtener información sobre la naturaleza de los grupos funcionales y presencia de restos de proteínas, ligninas y carbohidratos.

Las Figuras 31, 32 y 33 muestran los espectros originales de IR para las fracciones WS y las Figuras 34, 35 y 36 muestran las de los HA.

Las muestras WS muestran una banda muy ancha a los 3400 cm^{-1} , una vibración bien definida a 2920 cm^{-1} , posteriormente aparece a 1650 cm^{-1} una banda estrecha y en algunas de las muestras aparece un "hombro" a 1550 cm^{-1} ; también muestran una banda a 1460 cm^{-1} y, finalmente, a 1060 cm^{-1} , aparece un sistema de bandas solapadas de considerable intensidad.

Para HA los máximos espectroscópicos de mayor intensidad corresponden a las bandas a $3400, 2920, 1650, 1510, 1460, 1220\text{ cm}^{-1}$ y finalmente, 1030 cm^{-1} .

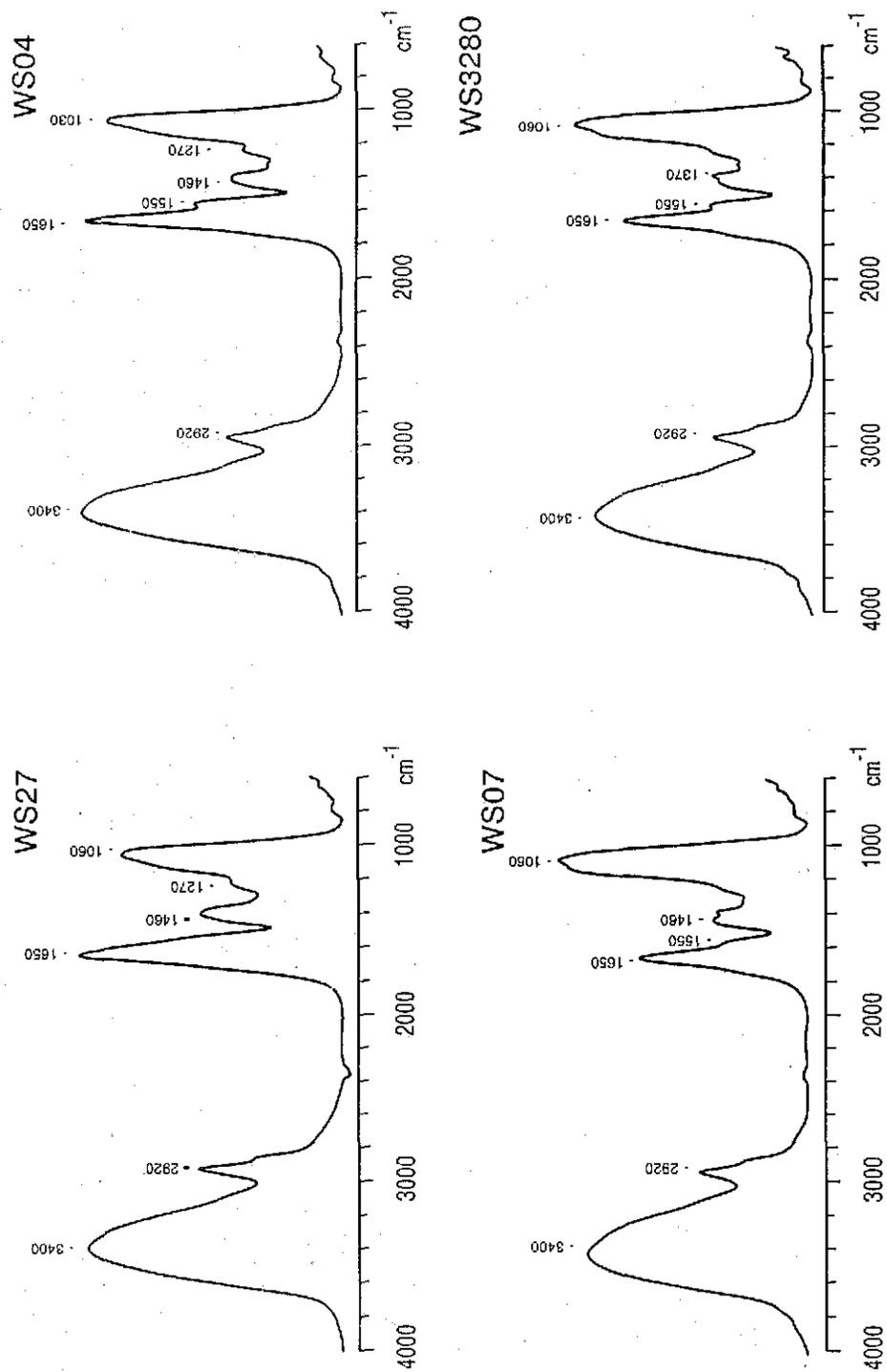


Figura 31. Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.

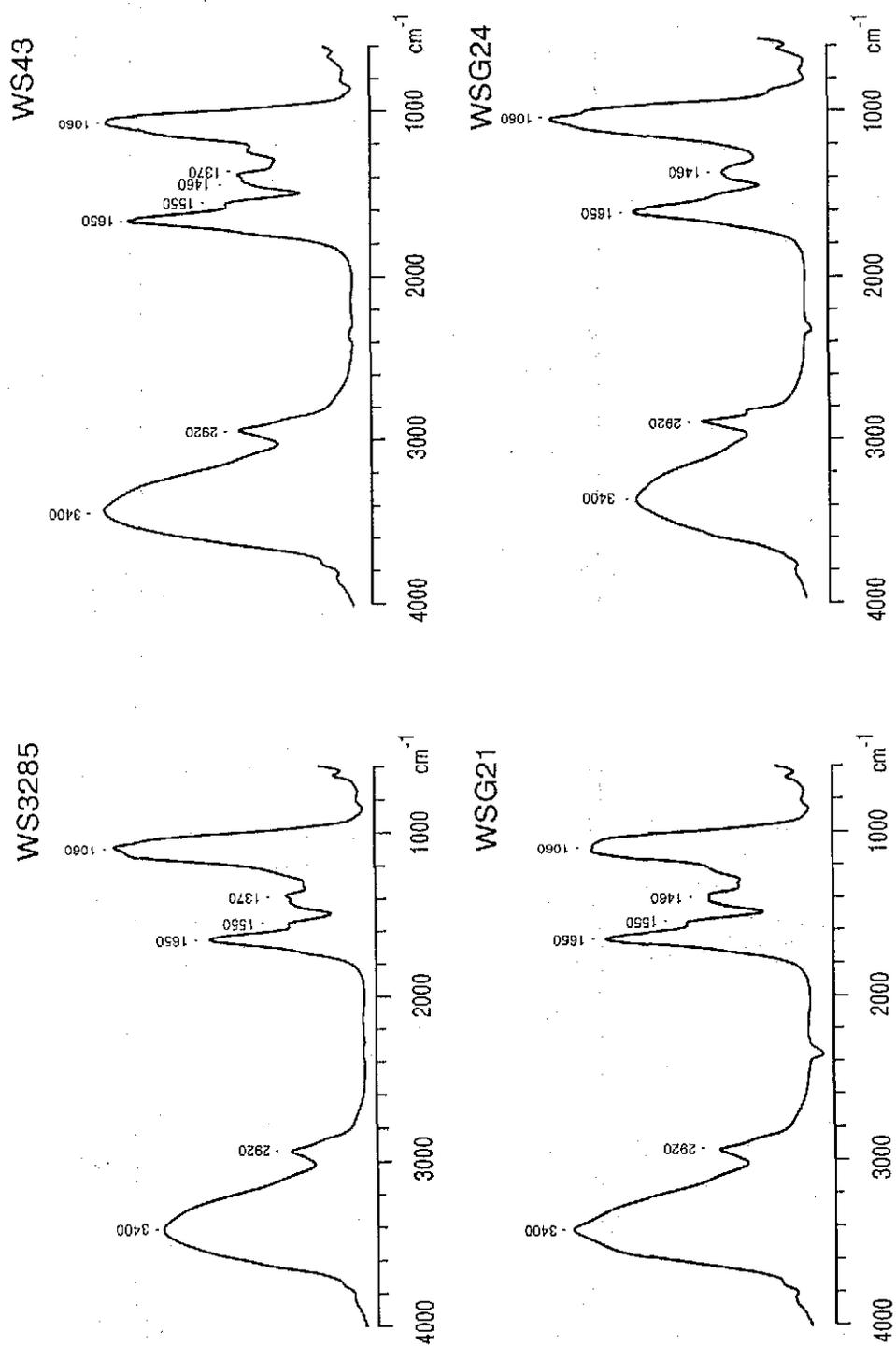


Figura 32 . Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.

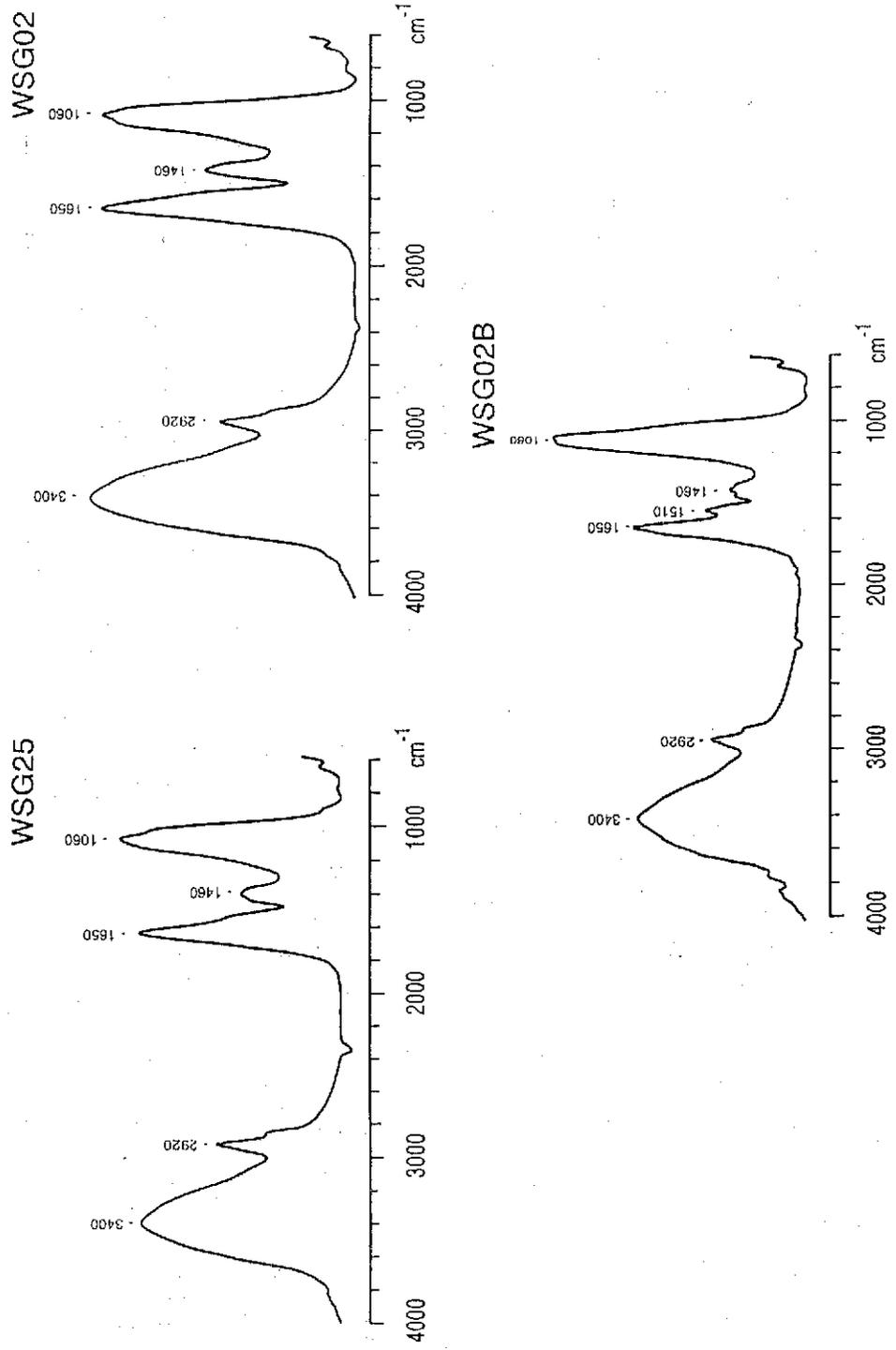


Figura 33. Espectros infrarrojos de los hidrosolubles.

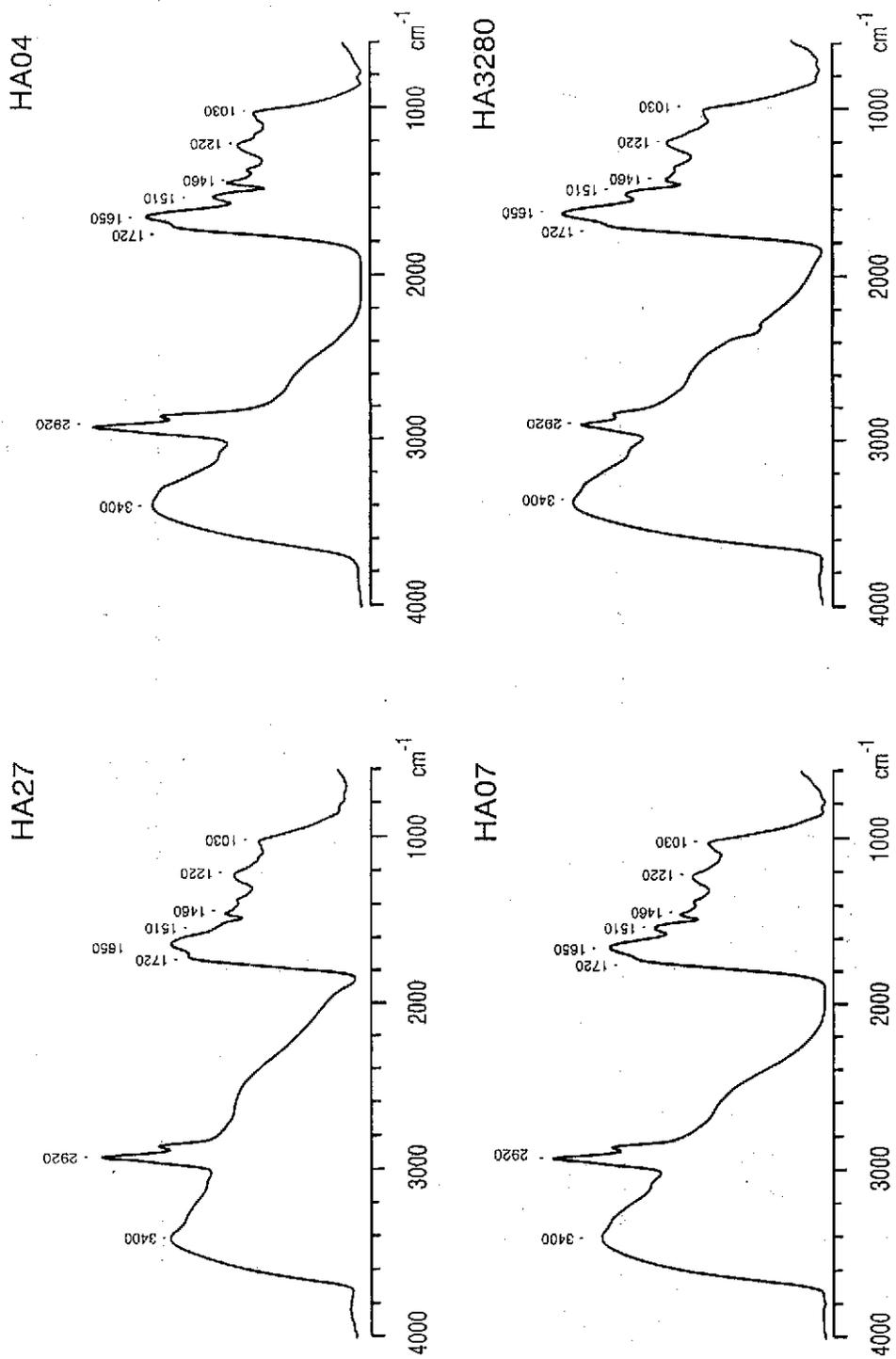


Figura 34. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

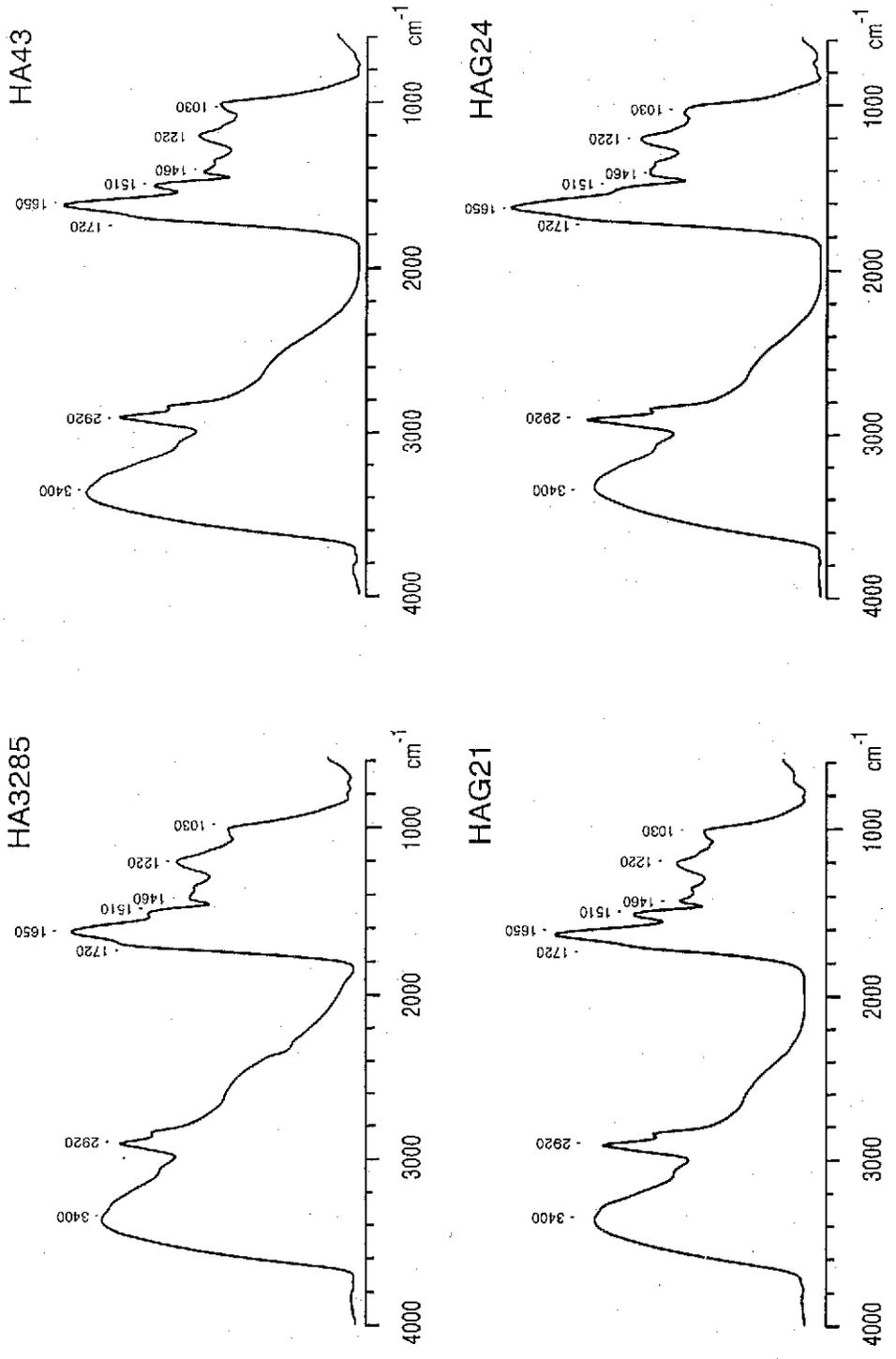


Figura 35. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

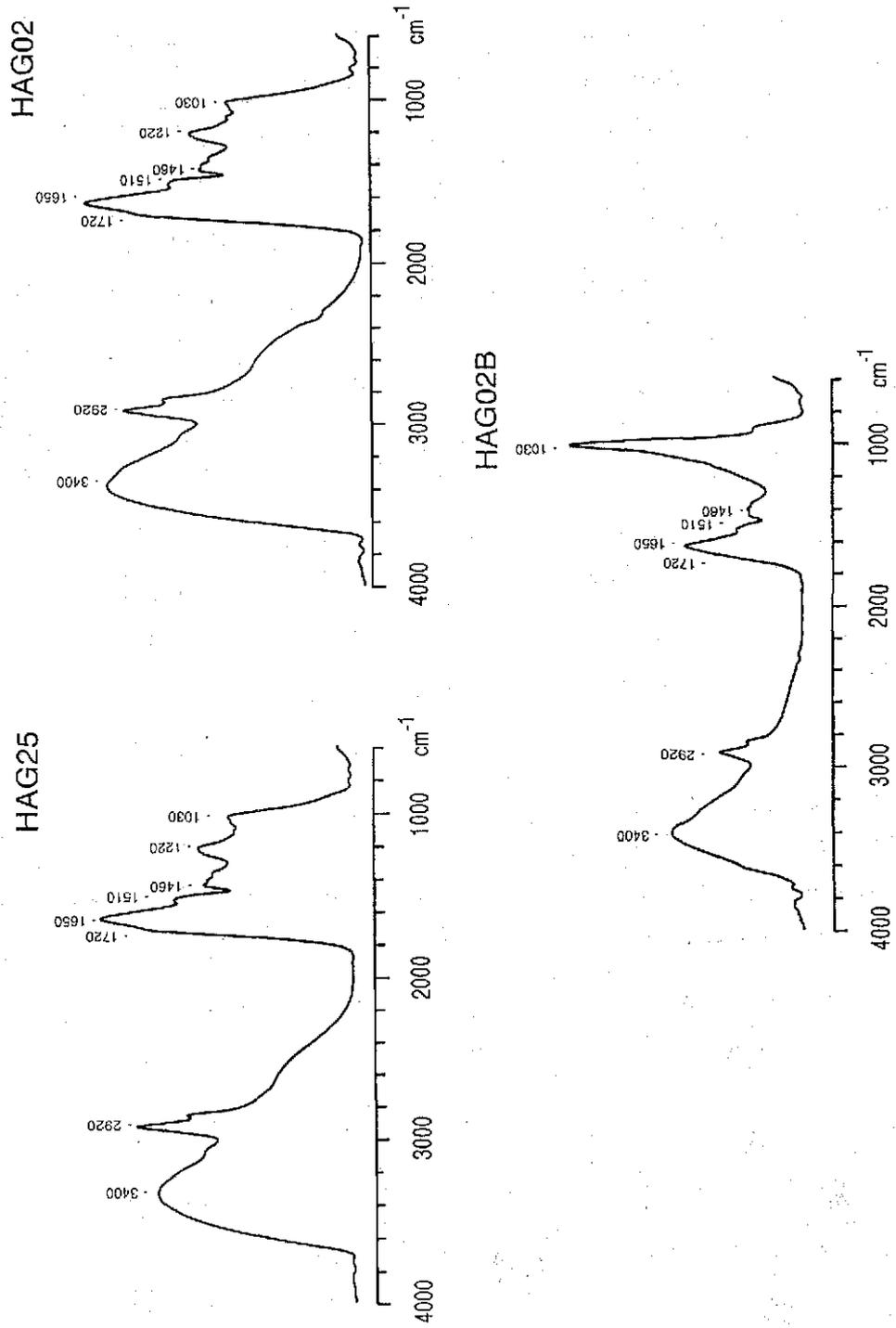


Figura 36. Espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

Las asignaciones de las diferentes bandas observadas en el material colectado puede hacerse según interpretaciones precisas sugeridas en la literatura (Farmer y Morrison, 1960, Fengel y Wegener, 1984; MacCarthy y Rice, 1985).

La banda de 3400 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de tensión O-H de grupos carboxilo, hidroxilo, etc. A 3226 cm^{-1} se pueden apreciar bandas de grupos O-H intermoleculares. Esta banda se presenta bastante pronunciada tanto en WS como en HA.

El sistema de bandas con máximo a 2920 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas y asimétricas del esqueleto alquílico de los compuestos húmicos, que será utilizada para la estimación del contenido alifático de todas las muestras. Aparece tanto en HA como en WS.

Una banda normalmente presente en los espectros de todos los compuestos húmicos es de 1720 cm^{-1} , correspondiente a la vibración C=O de ácidos carboxílicos y cetonas alifáticas (Stevenson y Goh, 1972).

En la región de los 1600 cm^{-1} aparecen diversas bandas solapadas. Sobre los 1550 y 1660 cm^{-1} aparecen vibraciones de enlaces peptídicos, mientras que los grupos aromáticos y dobles enlaces conjugados lo hacen a 1620 cm^{-1} . Altas intensidades en esta zona del espectro indican un elevado contenido en amidas; las muestras presentan la banda de 1650 cm^{-1} bien definida tanto en los WS como en los HA, lo que supone un alto contenido proteico.

Sobre los 1510 cm^{-1} aparecen vibraciones C=C de anillos aromáticos y a 1460 cm^{-1} las producidas por deformación en "tijera" de grupos CH_2 alifáticos y deformaciones asimétricas C-H de grupos metilo, muy relacionada con la banda 2920 cm^{-1} . También se observa un patrón de bandas con longitudes de onda e intensidades comparables a las de los espectros IR de las ligninas de plantas vasculares terrestres. Las principales bandas relacionadas con la lignina aparecen a 1460 , 1420 y 1380 cm^{-1} . Para el grupo de muestras estudiado se observan bandas a 1510 cm^{-1} en las HA y 1460 cm^{-1} en las WS.

En el intervalo entre 1390 - 1400 cm^{-1} se muestran bandas debidas a la deformación O-H y tensión C-OH en grupos fenólicos, deformación de grupos CH_2 y CH_3 , así como la tensión asimétrica de grupos COO^- .

También destacan las bandas a 1080 y 1030 cm^{-1} , propias de carbohidratos (enlaces C-O y C-H); es importante destacar que estas bandas son muy conspicuas para las muestras

WS, lo que sugiere elevadas cantidades de carbohidratos en comparación con los HA, donde estas bandas presentan menor intensidad. El contenido relativamente elevado en carbohidrato en las fracciones de tipo fúlvico de distintos tipos de suelo, y la presencia de muy bajas proporciones de estos constituyentes en los HA ha, sido repetidamente observado por diversos autores (Gieseck, 1975; Stevenson, 1982).

6.8.2.2. Densidades ópticas relativas.

Las intensidades de las distintas bandas de los espectros IR están influidas tanto por la concentración de HA en las pastillas del KBr preparadas para obtener los espectros, como por sus propiedades físicas, por estas razones, las relaciones de absorción del IR son usadas por muchos autores para la caracterización de los HAs (Lowe y Godkin, 1975). Por tanto, las densidades ópticas relativas respecto a una banda fija, permiten mostrar datos comparativos entre distintos espectros. Las Tablas 48 y 49 muestran las densidades ópticas relativas con respecto a la absorción a 2920 cm^{-1} (tensión C-H alifática), así como a las relaciones $1650/1030\text{ cm}^{-1}$ (amidas/carbohidrato) para las muestras de las series WS y HA, y también $2920/1510\text{ cm}^{-1}$ (C-H alifático/ C=C aromático) para los HA.

La disminución de la relación $2920/1510\text{ cm}^{-1}$ (C alifático/C aromático), indica un aumento del grado de aromaticidad de una muestra; en general, esta relación presenta el carácter de un índice de alifaticidad que, en el caso de las muestras en estudio, podría ser asignado a un predominio de constituyentes autóctonos (formados en el medio acuático a partir de microorganismos o de vegetales carentes de lignina), en tanto que, la aromaticidad suele asociarse a la contribución de materiales formados en el medio terrestre (presencia de ligninas y de procesos oxidativos que favorecen la destrucción de constituyentes alifáticos como son los carbohidratos y la proteína) y transportados a la red fluvial. Las muestras de HA (sólo para éstas se contempló esta relación) de canal (1.88) presentan los valores más elevados con respecto a las del río y a las de arroyo (1.27 y 1.39 respectivamente), lo que sugiere que las muestras de los canales presentan un carácter más alifático.

El aumento en la relación $3400/2920\text{ cm}^{-1}$ indica un predominio de grupos O-H. Las muestras de WS de los canales presentaron valores medios (2.01) mientras que las del río (2.15) tienen los valores más elevados; las muestras de arroyo presentaron los valores más

bajos (1.87), indicando el predominio de grupos oxigenados en los sitios que se encuentran sobre el cauce del río.

Para la misma relación, en el caso de los AH, las muestras de los arroyos presentan valores más elevados (1.33) que las otras dos zonas, 0.78 y 0.96 para canales y río respectivamente.

Tabla 48. Densidades ópticas relativas con respecto a la intensidad de la banda de tensión C-H alifática a 2920 cm^{-1} de las principales bandas de los espectros infrarrojos en la fracción hidrosoluble.

Muestra	Tipo	1030/2920	1230/2920	1270/2920	1330/2920	1415/2920	1460/2920
27	canal	1.45	0.75	0.63	0.61	0.98	0.80
4	canal	2.03	0.85	0.68	0.65	0.96	0.76
7	canal	2.06	0.78	0.63	0.59	0.86	0.79
3280	río	2.24	0.96	0.78	0.75	0.93	0.79
3285	río	2.66	1.07	0.93	0.81	0.99	0.85
43	río	2.03	0.89	0.76	0.70	0.95	0.81
G21	río	2.15	1.01	0.83	0.78	1.11	0.89
G24	río	2.06	0.88	0.70	0.49	0.79	0.73
G25	río	1.47	0.63	0.58	0.51	0.79	0.71
G02	arroyo	1.68	0.78	0.71	0.65	1.11	0.90
G02B	arroyo	1.63	0.94	0.67	0.56	0.81	0.75

Muestra	Tipo	1550/2920	1650/2920	1720/2920	3400/2920	1650/1030
27	canal	1.14	1.81	0.89	1.76	1.25
4	canal	1.28	2.21	0.77	2.25	1.09
7	canal	0.72	1.55	0.76	2.03	0.75
3280	río	1.01	1.90	0.95	2.21	0.85
3285	río	1.02	2.06	0.97	2.71	0.78
43	río	1.10	1.94	1.06	2.17	0.96
G21	río	1.35	2.24	1.02	2.62	1.04
G24	río	0.83	1.64	0.89	1.63	0.79
G25	río	0.90	1.61	0.75	1.59	1.09
G02	arroyo	1.21	1.88	1.02	1.96	1.17
G02B	arroyo	1.04	1.83	0.82	1.79	1.12

Tabla 49. Densidades ópticas relativas con respecto a la intensidad de la banda de tensión C-H alifática a 2920 cm⁻¹ de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

Muestra	Tipo	1030/2920	1230/2920	1270/2920	1330/2920	1415/2920	1460/2920
27	canal	0.38	0.48	0.45	0.42	0.48	0.76
4	canal	0.40	0.46	0.42	0.37	0.43	0.34
7	canal	0.43	0.48	0.44	0.44	0.52	0.53
3280	río	0.49	0.64	0.58	0.56	0.63	0.65
3285	río	0.54	0.76	0.65	0.61	0.71	0.70
43	río	0.58	0.67	0.59	0.55	0.65	0.65
G21	río	0.50	0.63	0.56	0.5	0.61	0.61
G24	río	0.56	0.77	0.71	0.62	0.73	0.72
G25	río	0.57	0.71	0.64	0.58	0.67	0.68
G02	arroyo	0.57	0.72	0.65	0.58	0.67	0.68
G02B	arroyo	2.81	0.68	0.50	0.47	0.66	0.64

Muestra	Tipo	1550/2920	1650/2920	1720/2920	3400/2920	1650/1030	2920/1510	1510/2920
27	canal	0.57	0.73	0.66	0.74	1.90	1.93	0.52
4	canal	0.55	0.80	0.70	0.78	1.99	1.99	0.50
7	canal	0.62	0.79	0.69	0.82	1.86	1.73	0.58
3280	río	0.81	1.08	0.88	1.03	2.22	1.29	0.78
3285	río	0.88	1.20	1.00	1.07	2.23	1.21	0.82
43	río	0.84	1.23	0.91	1.14	2.13	1.26	0.79
G21	río	0.84	1.24	0.83	1.04	2.48	1.28	0.78
G24	río	0.88	1.33	1.07	0.97	2.38	1.32	0.76
G25	río	0.83	1.16	0.95	0.90	2.04	1.32	0.76
G02	arroyo	0.81	1.16	0.94	1.07	2.03	1.31	0.76
G02B	arroyo	0.80	1.37	0.68	1.58	0.49	1.48	0.68

6.8.2.3. Espectros de resolución aumentada.

Para reconocer mejor las bandas de los espectros IR, se obtuvieron los espectros de resolución mejorada tras la aplicación de un algoritmo de aumento de la resolución, basado en la sustracción del espectro original de un múltiplo positivo de la segunda derivada (Rosenfeld y Kak, 1982; Almendros y Sanz, 1992). Los espectros resultantes se observan en las Figuras 37 a 42.

Las gráficas señalan que, en la región diagnóstica (2000 - 600 cm⁻¹), se pudieron reconocer bandas muy características; las Gráficas 37, 38, y 39 muestran los espectros de resolución aumentada para los WS.

En la serie WS, se aprecia la presencia de la banda de vibración C=O sobre 1720-1730 cm^{-1} señalando la presencia de ácidos carboxílicos en todas ellas.

También aparece diferenciada la banda de 1650 cm^{-1} que proporciona información sobre la tensión C = O en amidas.

Por otro lado, aparecen las principales bandas atribuibles a estructuras derivadas de la lignina, 1510, 1460, 1420, 1330 y 1270 cm^{-1} (Farmer y Robinson, 1960; Yonebayashi y Hattori, 1989) señalando que las muestras WS pueden tener un origen parcialmente terrestre, como corresponde al hecho de que, estas bandas son de baja intensidad aunque aparecen en todas las muestras tomadas.

Finalmente, y tras el aumento de resolución, resalta la presencia de bandas en el intervalo 1070 -1020 cm^{-1} , reflejando con mayor precisión, las estructuras C-O y C-H propias de los carbohidratos.

Con respecto a los espectros de resolución mejorada de los HA (Figuras 40- 42) se puede observar que la banda de vibración C=O de ácidos carboxílicos a 1720 cm^{-1} se hace patente en todas las muestras, si bien en algunas de ellas el pico no es el más importante.

La presencia de una banda prominente sobre 1650 cm^{-1} , ya descrita en el apartado anterior, confirma la presencia de grupos proteicos.

También aparecen bien marcadas las bandas de 1540 cm^{-1} (amidas) y 1510 cm^{-1} (grupos aromáticos) siendo esta última la banda que está más relacionada con la presencia de lignina sin transformar.

Posteriormente, se observa un patrón bien marcado de bandas principales asociadas a la presencia de lignina, entre los 1370, 1410 y 1460 cm^{-1} así como las bandas entre 1020-1030 cm^{-1} , que son características de polisacáridos.

La interpretación del conjunto del espectro debe tener en cuenta que un material húmico con características poco evolucionadas, presentará una banda muy intensa a los 2920 cm^{-1} ; o bien, un triplete atribuido a estructuras de lignina todavía poco alteradas a 1460,1420 y 1380 cm^{-1} y una relación 2920/1510 cm^{-1} comparativamente alta. En estos casos, la intensidad de la banda a 1510 cm^{-1} está más relacionada con una acumulación de lignina sin transformar que con un fuerte carácter aromático de los compuestos húmicos (Farmer y Robinson, 1960) reflejando un ciclo biogeoquímico más sencillo.

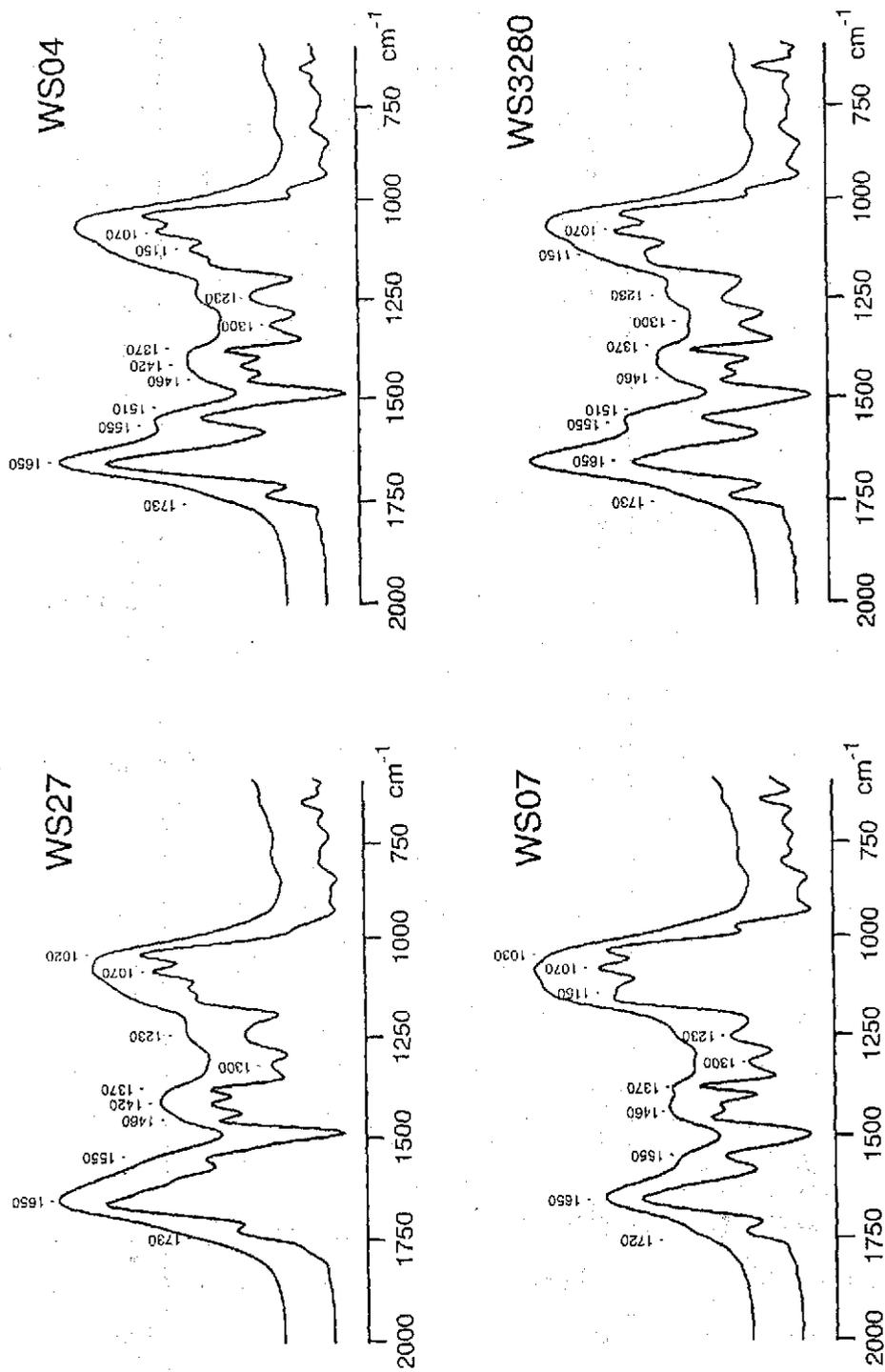


Figura 37. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los hidrosolubles.

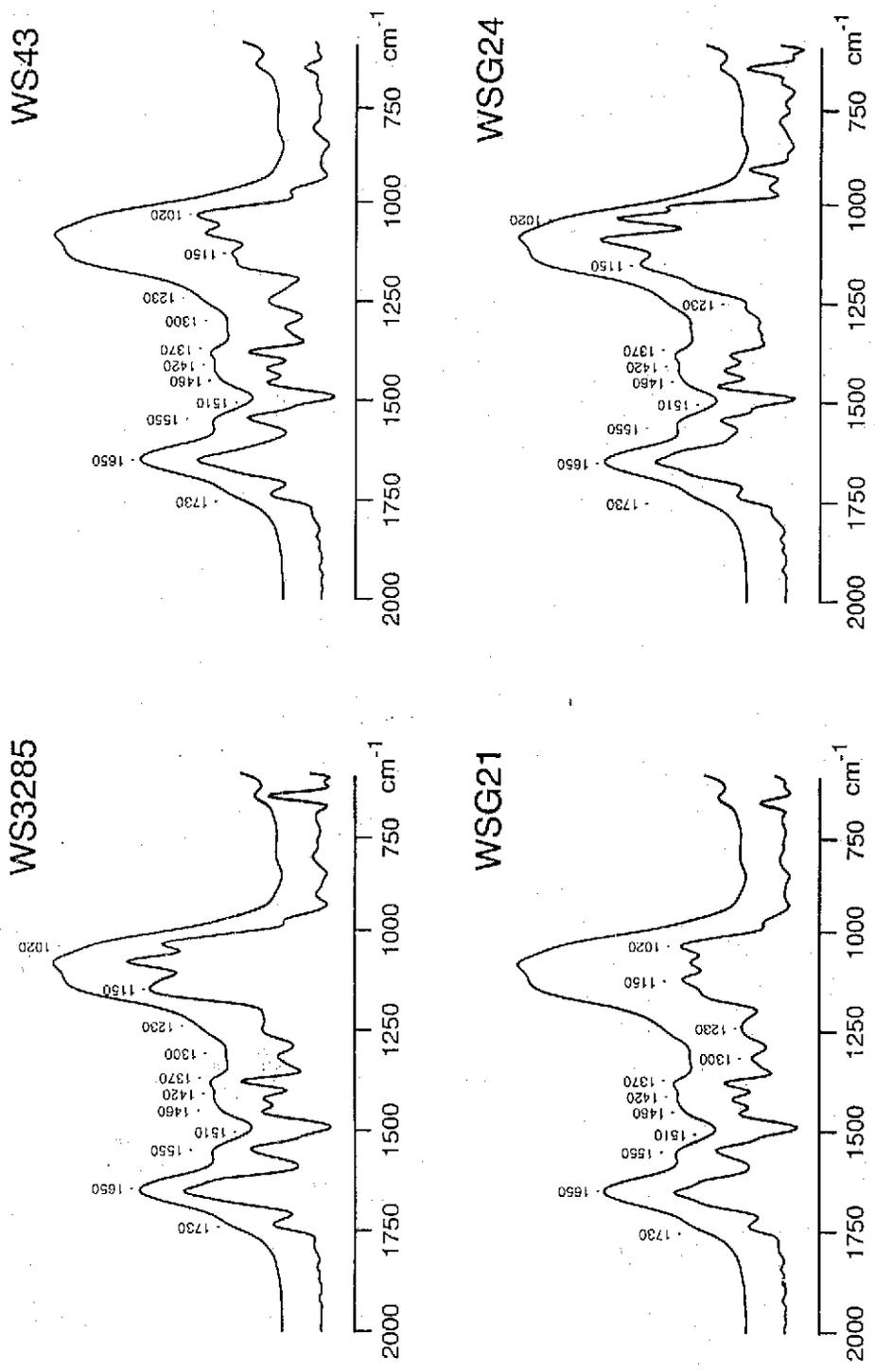


Figura 38. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los hidrosolubles.

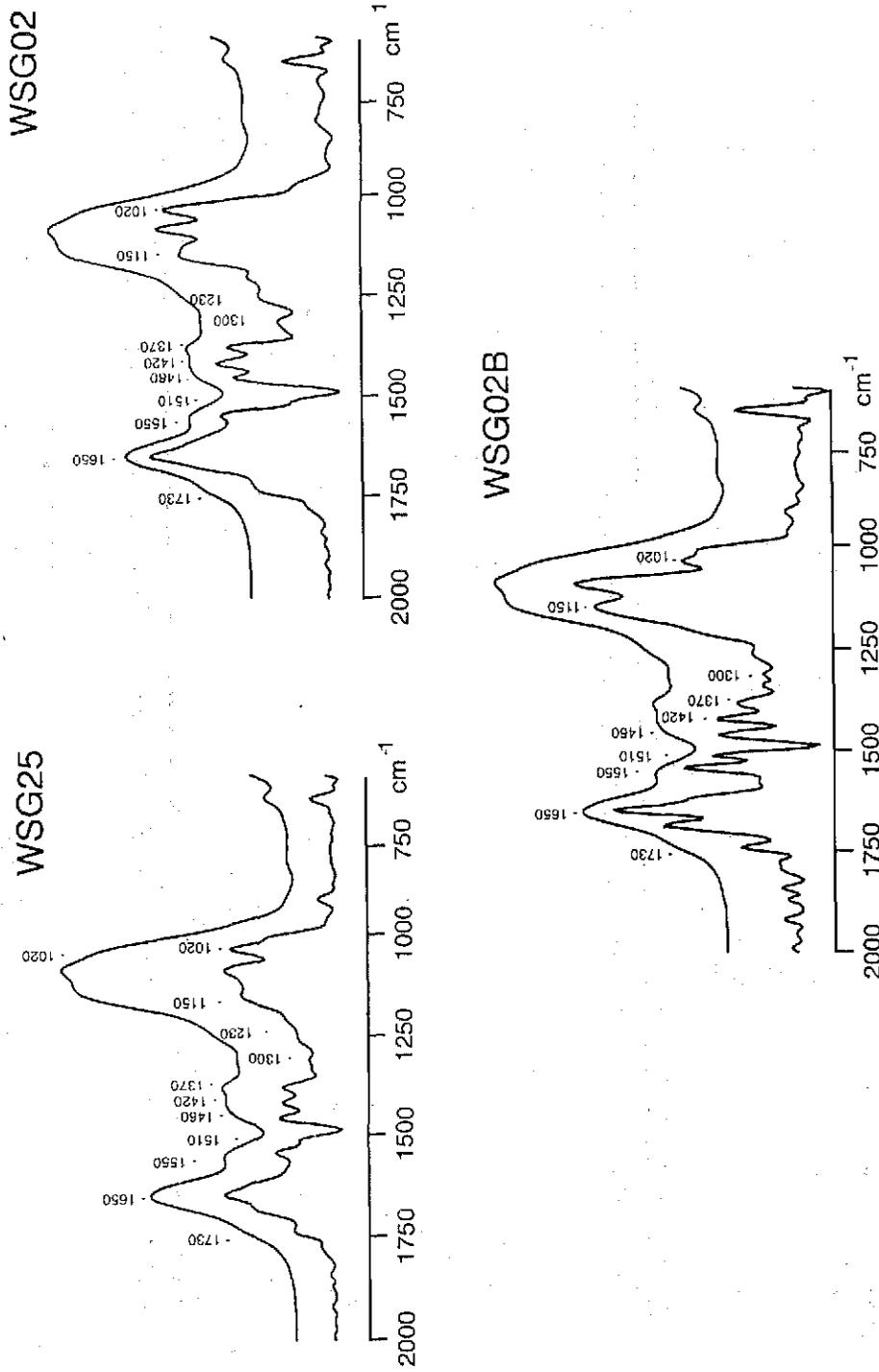


Figura 39. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los hidrosolubles.

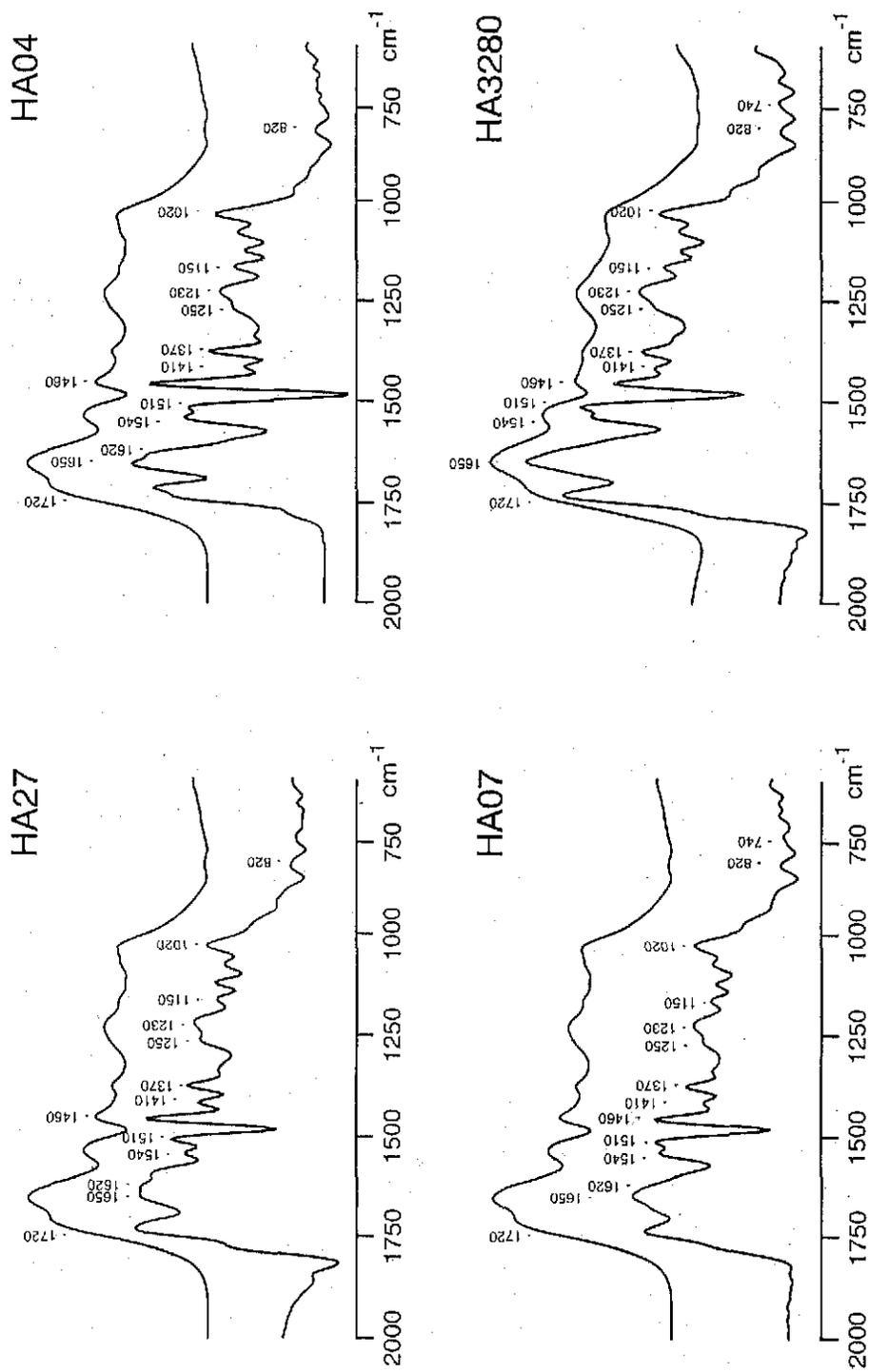


Figura 40. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los ácidos húmicos.

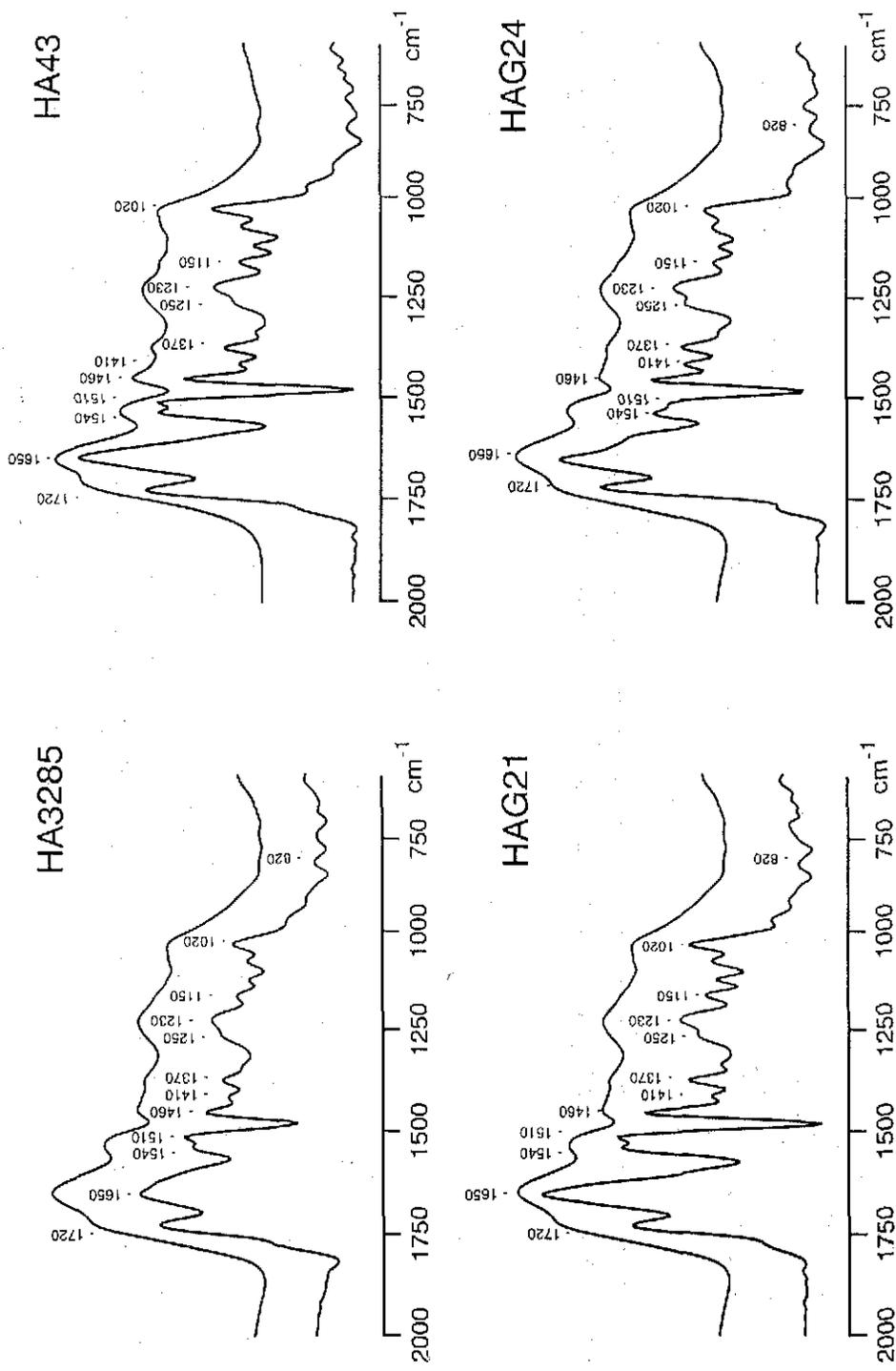


Figura 41. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los ácidos húmicos.

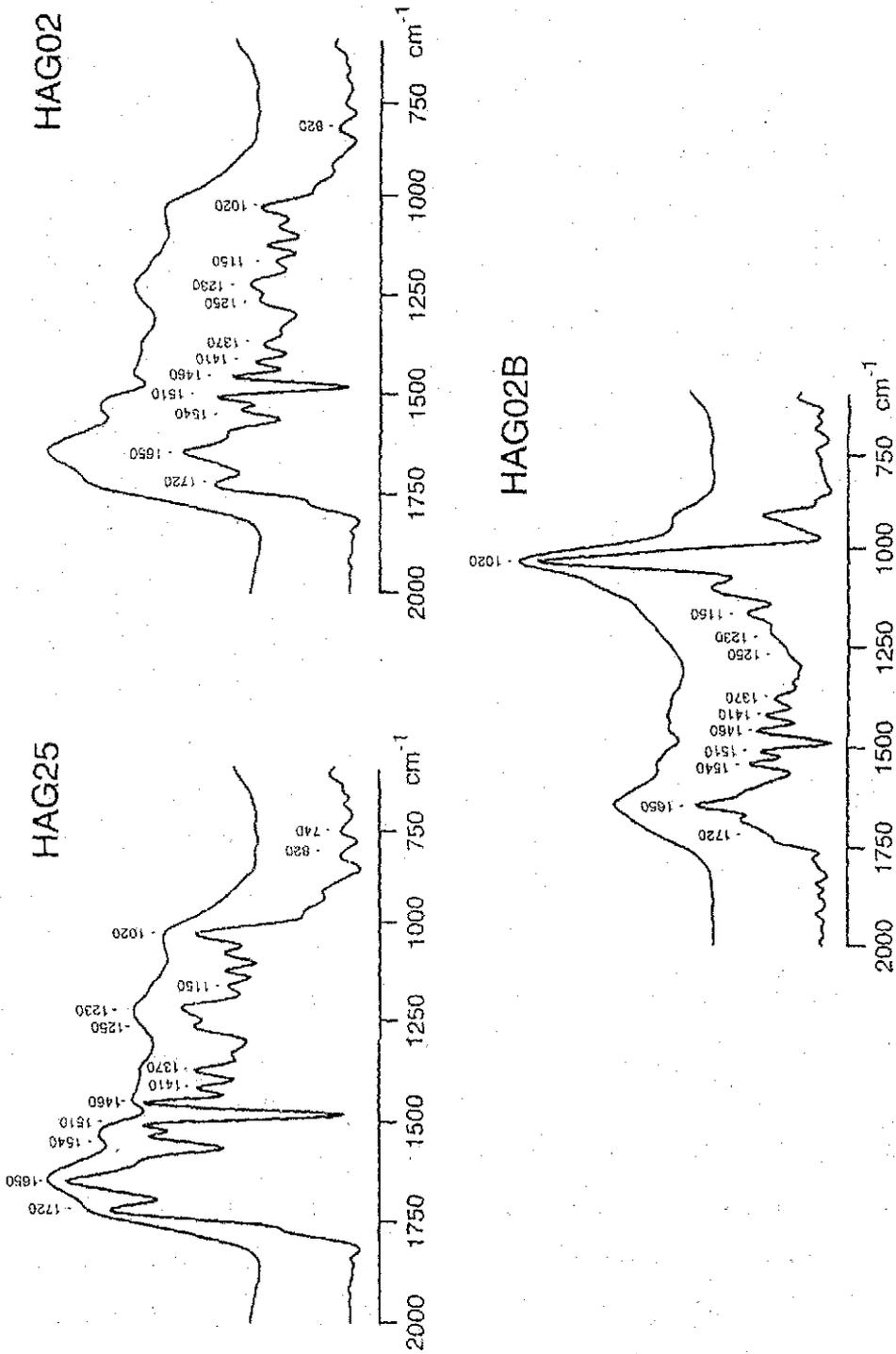


Figura 42. Espectros infrarrojos de resolución mejorada de los ácidos húmicos.

6.8.3. Análisis estadístico.

6.8.3.1. Clasificación automática de los ácidos húmicos y las fracciones hidrosolubles en función de parámetros espectroscópicos.

Con objeto de analizar la similitud entre patrones analíticos de los HA que conduzca a una clasificación no supervisada en grupos que pudieran corresponder a origen o propiedades similares, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) utilizando como variables originales, las densidades ópticas relativas de las principales bandas de los espectros IR, la E_4 y relación E_4/E_6 . Se realizó un análisis semejante en el caso de las fracciones WS.

El ACP es un procedimiento que tiene como propósito simplificar la descripción de un conjunto de muestras, identificando previamente las variables que tienen una mayor influencia para un sistema dado. Por medio del ACP, y basándose en las correlaciones lineales existentes entre los descriptores o variables originales, es posible disponer de un número reducido de combinaciones lineales de estas variables originales (componentes), así como conocer su importancia (en forma de factores de carga) en término de su contribución a la inercia (varianza total) del sistema.

La Figura 43 considera las densidades ópticas relativas (respecto a la vibración del grupo C-H alifático a 2920 cm^{-1}) de las bandas a 1030, 1270, 1460, 1510 y 1650 cm^{-1} de los HA, por ser las bandas más intensas y diagnósticas en los IR obtenidos originalmente, e incluye la relación E_4/E_6 y E_4 de HA. La gráfica permite reconocer un cierto agrupamiento de las muestras, los canales 4, 7 y 27 se encuentran formando un bloque, que separa los correspondientes canales, de arroyos y río. El sitio G02B queda aislado de todas las muestras, mientras que el resto de ellas se definen como un tercer grupo.

Las causas del agrupamiento observado pueden reconocerse en función de los factores de carga de las variables originales sobre los componentes principales: las de canales (4, 7 y 27) tienden a presentar espectros IR con intensidades relativamente bajas de las bandas a 1270, 1460, 1510 y 1650 cm^{-1} . El hecho de que la muestra G02B, aparezca separada de todas las demás, corresponde a su contenido alto en carbohidrato, reconocible

por la intensidad de la banda a 1030 cm^{-1} . El resto de las muestras se agrupan con intensidades relativamente altas con relación a las primeras bandas señaladas.

El ACP señala que los dos componentes más importantes suman el 72 % de la variabilidad de datos

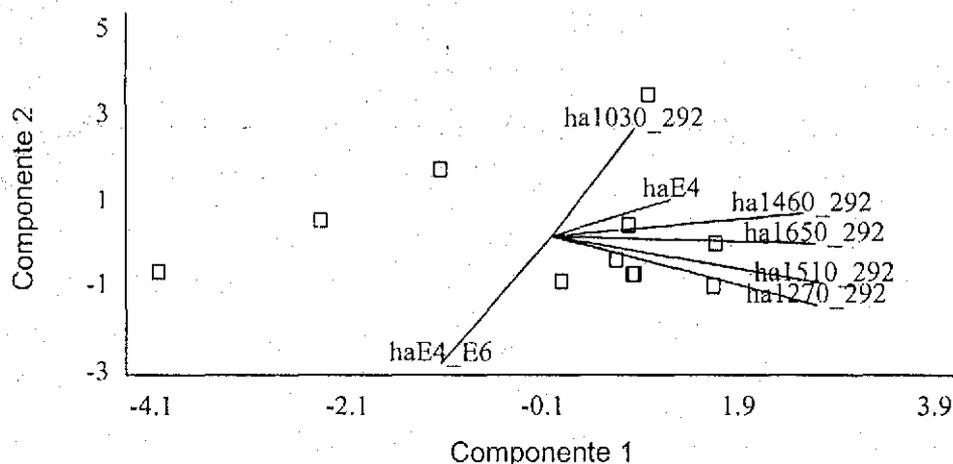


Figura 43. Análisis de componentes principales que considera a las densidades ópticas relativas de los ácidos húmicos.

La Figura 44 muestra el dendrograma obtenido a partir de la misma selección de intensidades relativas para bandas y densidades ópticas de E_4 y E_4/E_6 para HA, donde se puede ver la separación en los tres grupos señalados arriba, apoyando la clasificación propuesta. Las muestras 4, 7 y 27 constituyen un grupo con características comunes y separado de las otras. Con relación al grupo de muestras de río y arroyo, la figura sugiere características similares entre las muestras 3280 y 3285, probablemente debido al hecho de que se localizan en la misma área geográfica. La muestra G02B presenta características diferenciales respecto al resto de las muestras.

A las muestras WS se aplicaron los mismos tratamientos; la diferencia es que adicionaron la densidad óptica relativa de 1650 y la relación $1510/2920\text{ cm}^{-1}$. También se utilizaron las WS E_4 y WS E_4/E_6 .

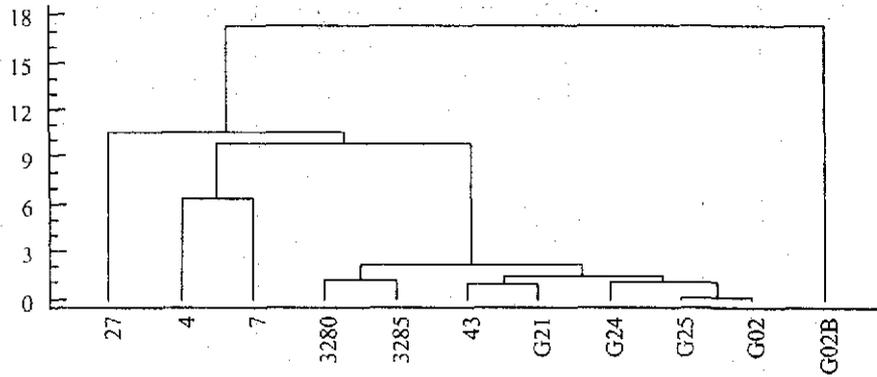


Figura 44. Dendrograma de las densidades ópticas relativas de los ácidos húmicos

La Figura 45 sugiere una diferenciación en cuatro bloques, las muestras de canales, arroyos y río no quedaron agrupadas entre sí. Ello puede deberse a una movilidad alta en el cauce de los materiales que constituyen la fracción WS. Las muestras 43, G21 y G02 que

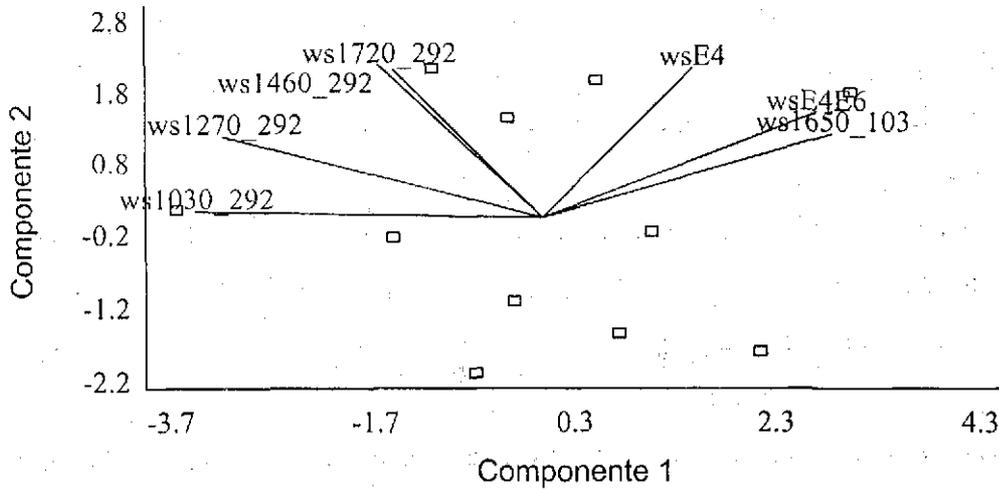


Figura 45. Análisis de componentes principales que consideran a las densidades ópticas relativas de los hidrosolubles.

conforman al primer grupo, presentan elevada relación $1720/2920\text{ cm}^{-1}$, indicando el carácter diagnóstico del contenido en grupos carboxílicos. La muestra 27 (canal) que está aislada, muestra valores importantes de intensidad de la banda a 1650 cm^{-1} asociada con grupos proteicos. La muestra 3285 presenta características diferenciales debido a su alto contenido en carbohidratos, como refleja el factor de carga correspondiente a la intensidad de la banda de 1030 cm^{-1} .

El resto de las muestras se agrupan debido a las bajas intensidades relativas de las bandas utilizadas para este análisis.

Los dos primeros componentes principales obtenidos recogen un 83 % de la variabilidad de los datos originales.

La Figura 46 (dendrograma) refuerza la clasificación antes propuesta para este grupo de datos, y sugiere dos subpoblaciones emparentadas por sus características; esto se da entre las muestras 4, G25 y G02 por un lado, con 7, 3280 y G24 por otro. Al mismo

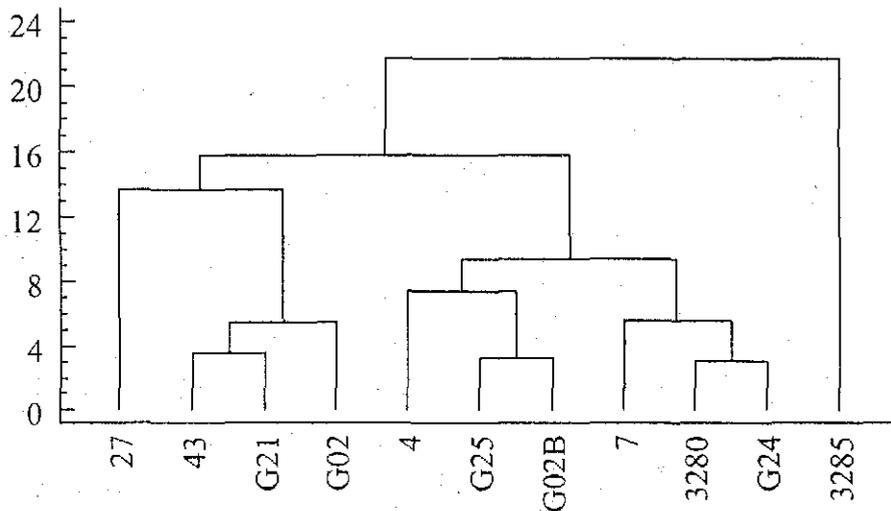


Figura 46. Dendrograma de las densidades ópticas relativas de los hidrosolubles

tiempo se agrupan con 43, G21 y G02, en tanto que las muestras 27 y 3285, se diferencian del resto, por sus características individuales, presentando, esta última, el parentesco más lejano.

Considerando ahora las bandas más significativas tanto para WS y HA (1030, 1270 1460, 1650/2920 cm^{-1}) como con las absorciones de WS E₄ y WS E₄/E₆ se realizó un nuevo intento más de clasificación. Estas últimas fueron incluidas ya que jugaron un papel significativo en la clasificación de las muestras con los datos WS.

Con esto se obtuvo la siguiente información que se refleja en la Figura 47. El ACP ofrece la posibilidad de agrupar muestras; el primero, con las muestras de canales (4,7 y 27) presentan valores elevados para las absorciones de WS E₄ y WS E₄/E₆. De nuevo aparece relativamente aislada la muestra G02B, ésta presenta valores elevados de intensidad de la banda de 1030 cm^{-1} en HA; un tercer grupo, que agrupa todas las muestras restantes, no sugieren un sesgo sobre alguna banda específica.

Los dos componentes como resultado de la ACP reflejan un 60% de la variabilidad de los datos originales. El dendrograma obtenido a partir de los valores de estas bandas seleccionadas se muestra en la Figura 48 y permite agrupar las muestras de canales en una población emparentada entre ellas, si bien el sitio G02B aparece separado del conjunto. Finalmente, el resto de los sitios aparece subdividido en dos subgrupos, el primero que

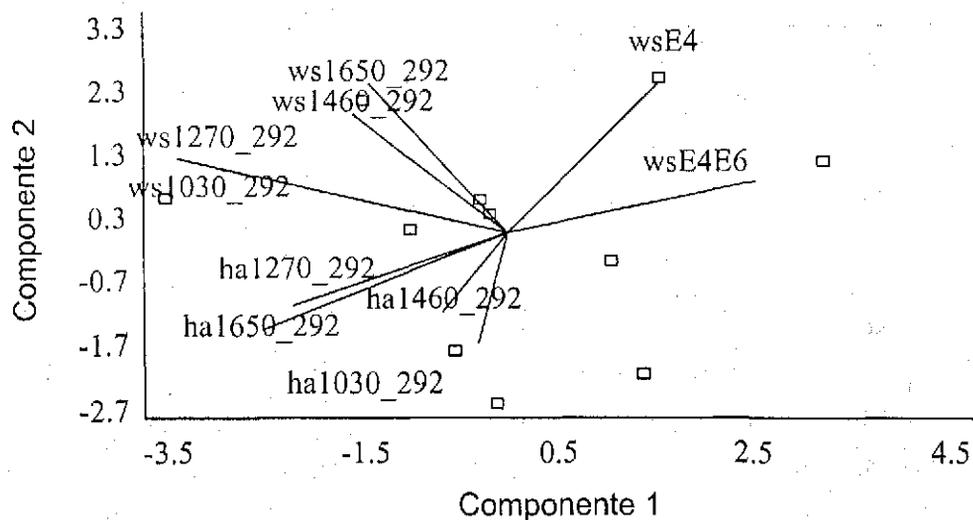


Figura 47. Análisis de componentes principales que consideran a las densidades ópticas relativas significativas de los hidrosolubles y de los ácidos húmicos.

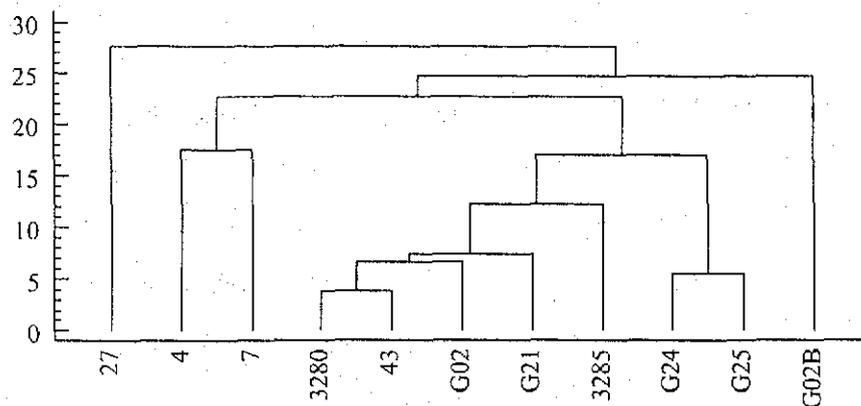


Figura 48. Dendrograma que considera a las densidades ópticas significativas de los hidrosolubles y los ácidos húmicos.

abarca las muestras 3280, 3285, 43, G21, y G02 y un segundo, que abarca a las muestras G24 y G25.

En función de los resultados de los tres análisis precedentes, se propone interpretar los grupos observados de la siguiente manera: los sitios de los canales, 4, 7 y 27 presentan un carácter alifático importante, indicado en la Tabla 6, que muestra los valores de la relación $2920/1510 \text{ cm}^{-1}$.

Además, los canales tienden a presentar valores elevados de la relación E_4/E_6 . Por otro lado, las muestras 3280, 3285 y G24, G25 y G02B se agrupan preferentemente en función de la intensidad de su banda de 1030 cm^{-1} , que indica altos contenidos en carbohidratos. Los sitios 43, G21 y G02 se diferencian por la banda de 1650, indicadora de grupos proteicos.

6.8.3.2. Clasificación de las muestras de sedimentos con base en características de la materia orgánica.

Para realizar esta clasificación, se realizó un tratamiento estadístico denominado análisis de discriminante (AD). Este procedimiento está diseñado para calcular un conjunto de funciones discriminantes que pueden ayudar a predecir si las muestras están bien clasificadas en una serie de grupos establecidos *a priori*. Las muestras fueron codificadas conforme al sitio donde fueron recogidas y se dividieron en canales, río y arroyo.

Los datos de las densidades ópticas relativas (a la intensidad de la banda a 2920 cm^{-1}) de los HA fueron utilizadas como variables independientes; estos fueron 1030, 1270, 1330, 1415, 1510, 1550, 1650 y 1720 cm^{-1} . La Figura 49 muestra los resultados obtenidos.

Como se observa, este análisis confirma la existencia de tres bloques separados de muestras, correspondientes a las muestras de arroyo, canal y río, respectivamente mostrando una correlación canónica de 0.99 para una $P < 0.05$. El análisis señala que el

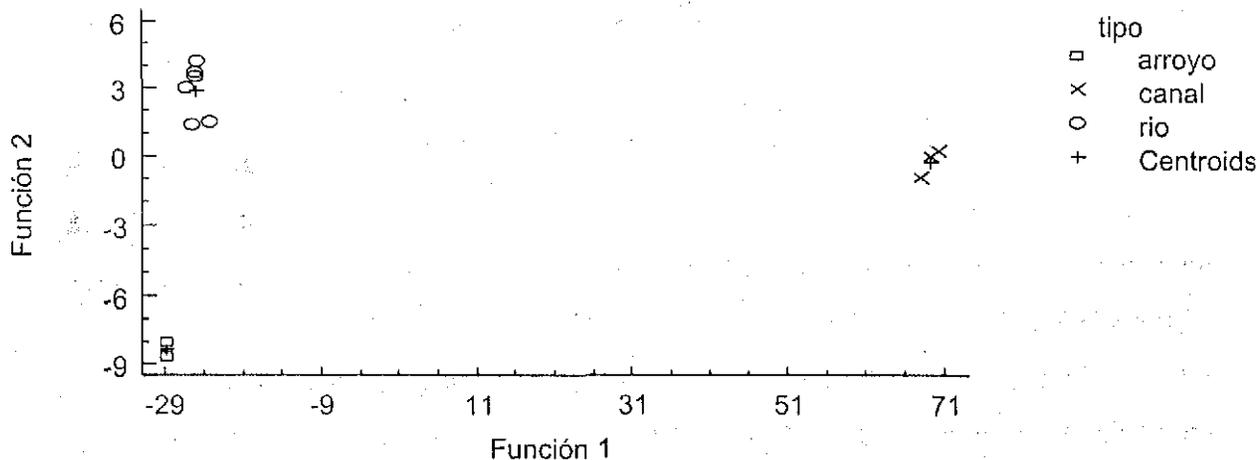


Figura 49. Análisis canónico de las intensidades ópticas relativas de los ácidos húmicos.

100% de las muestras fueron clasificadas correctamente; es decir, que es posible reconocer el origen de los HAs de cada uno de estos tres grupos, basándose en las intensidades relativas de las bandas de IR indicadas anteriormente.

En la Figura 50 se muestra el resultado de un segundo análisis de discriminante utilizando algunas de las bandas anteriormente analizadas (1030, 1270, 1460, 1510, 1650 y 1720 cm^{-1}) y adicionando la E_4 y la relación E_4/E_6 .

Los tres bloques vuelven a aparecer separados conforme sus sitios de muestreo. La correlación canónica muestra un valor de 0.99 a una $P < 0.05$.

dos grupos. La correlación canónica señala un valor de 0.98 con una $P < 0.05$.

Con esto se puede afirmar que con respecto a los tres grupos establecidos, los parámetros espectroscópicos de la materia orgánica, permiten clasificar las muestras correspondientes a las diferentes situaciones en la cuenca fluvial en estudio.

6.8.3.3. Características de la materia orgánica relacionadas con la concentración de metales totales en los sedimentos.

Se realizaron una serie de tratamientos estadísticos orientados a identificar elementos del sistema que pudiesen explicar la concentración total y los patrones de especiación de metales.

Se utilizaron variables relacionadas con aspectos estructurales de las moléculas, como es tamaño molecular (E_4/E_6), aromaticidad (E_4) o su concentración variable de distintos grupos cromóforos o funcionales (DHPQ y bandas de IR). Aunque las relaciones que se obtengan no implican necesariamente relación causa-efecto, por ejemplo, entre los grupos funcionales de las fracciones húmicas y la retención de un metal determinado, son perfectamente válidas para identificar qué características estructurales de la materia orgánica se encuentran asociadas con la capacidad de retención o movilización de elementos en el sistema en estudio.

Partiendo de la hipótesis de que la asociación de los metales con los sedimentos depende de las interacciones de una serie de factores muy diversos, donde posiblemente ninguno de ellos explique por sí mismo la diversidad observada en el conjunto muestral, se comenzó el análisis de datos realizando un **análisis de regresión múltiple**, tomando en consideración las distintas características de las muestras de HA y WS como factores independientes y, la concentración de metales totales del sedimento, como el factor dependiente.

Se observan altos coeficientes en las funciones que relacionan cada una de las variables correspondientes a la concentración de algunos metales y las intensidades relativas de varias bandas del espectro IR (variable dependiente) para las muestras WS, como se observa en la Tabla 50.

El Cr, Cu, Ni, Pb y Zn totales presentan altos coeficientes positivos con la intensidad relativa de la banda a 1030 cm^{-1} (la intensidad de todas las bandas se normalizó, dividiendo su intensidad entre la banda 2920 cm^{-1}); esto indica que estos metales muestran preferencia por acumularse en fracciones con altos contenidos en carbohidratos.

Se obtiene un mayor número de coeficientes significativos en las funciones que relacionan la densidad óptica relativa a 1460 cm^{-1} así como las concentraciones de Co, Fe, Mn, Ni (positivamente) y Cu y Pb (negativamente). La intensidad de la banda a 1460 cm^{-1} indica alifaticidad.

Tabla 50. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados totales, y las principales bandas de los espectros infrarrojo de la materia orgánica soluble.

Var. Dep.	Variable Independiente *									
	1030	1230	1270	1330	1415	1460	1550	1650	1720	3400
Cd										1.51 0.01
Co						22.37 0.004	-12.02 0.02			
Cr	197.1 0.001	-201.4 0.03					300.0 0.001		-269.5 0.002	-121.6 0.01
Cu	173.4 0.001	-196.6 0.005	-337.8 0.009	362.7 0.005		-64.11 0.08	270.8 0.001			57.8 0.047
Fe	10641 0.04	-1434 0.029	10826 0.048	18520 0.04	56453 0.032	56225 0.033	45143 0.038	-2814 0.038	-6967 0.069	-2766 0.074
Mn			-1206 0.005		-2122 0.002	3949 0.004				
Ni	64.84 0.001	-53.73 0.009	-36.80 0.094		-50.63 0.05	95.80 0.006	80.54 0.001		-79.24 0.001	-28.64 0.003
Pb	173.9 0.001	-257.5 0.044	-387.3 0.049	-465.2 0.007	324.6 0.07	-558.9 0.012		351.2 0.001		
Zn	1564 0.006	-1742 0.053				2572 0.001			-2550 0.003	-853.5 0.048

* Respecto a la intensidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

En general las macromoléculas de tipo húmico presentan una estructura más "flexible" que las que poseen un dominio aromático sustancial. Lo que se ha descrito, se puede interpretar como una mayor funcionalidad molecular y, por lo tanto, en una accesibilidad de los grupos reactivos que podría traducirse en una mayor capacidad de interacción, con la matriz de los sedimentos (Almendros *et al.*, 1985).

Por otro lado, los grupos amida que producen bandas a 1550 y 1650 cm^{-1} que señalan la presencia de proteína, presentan un coeficiente positivo con elementos como Cr, Cu, Fe Ni y Pb; es probable que esta relación esté indicando una alta actividad biológica en las aguas, que repercute en la incorporación de altas concentraciones de metales por los organismos que pueden servir de acarreadores a lo largo del río ().

Por otro lado, se observan coeficientes negativos entre la intensidad de la banda a 1720 cm^{-1} y la concentración de algunos metales, como es el caso de Cr, Fe, Ni y Zn; ello parece indicar que los factores ambientales que determinan una mayor alifaticidad de los WS también influyan en la retención de metales, dichos factores tendrán mayor importancia que la concentración de grupos carboxilo (1720 cm^{-1}).

También se observan coeficientes tanto positivos como negativos para la intensidad de la banda a 3400 cm^{-1} que indica la formación de puentes de hidrógeno entre grupos oxigenados y las concentraciones de Cd, Cr, Cu Fe, Ni y Zn.

Se llevó a cabo una regresión simple para los valores de E_4 y E_4/E_6 para las WS, como se muestra en la Tabla 51. El único metal que muestra correlación a una $P < 0.05$ fue el Co tanto con WS E_4 y WS E_4/E_6 .

Tabla 51. Coeficientes de los modelos de regresión simple entre la concentración de metales pesados totales, las densidades ópticas a 465 nm y la relación E_4/E_6 para la materia orgánica hidrosoluble y los ácidos húmicos.

Variable Dependiente	Variable Independiente			
	WS E_4	WS E_4/E_6	HA E_4	HA E_4/E_6
Co Total	$r = -0.804$ $P = 0.002$	$r = 0.655$ $P = 0.028$		
Cu Total			$r = -0.619$ $P = 0.042$	$r = 0.619$ $P = 0.042$
Cd Total				$r = 0.695$ $P = 0.017$
Ni Total				$r = 0.65$ $P = 0.029$
Pb Total				$r = 0.71$ $P = 0.012$

Para los HA también se ajustaron modelos de regresión múltiple, cuyos resultados se muestran en la Tabla 52. En estos modelos también se encontraron coeficientes entre la concentración de metales y la intensidad de las bandas a 1030 cm^{-1} , mostrándose coeficientes negativos con Co, y positivos con Cr, Fe y Pb. Para 1550 y 1650 cm^{-1} , aparecen coeficientes significativos con Co, Cr, Fe, Mn, Ni Pb y Zn.

En las funciones de regresión múltiple también se observa, coeficientes significativos para una gran cantidad de metales (Cd, Cr, Cu, Pb, y Zn) al expresar la intensidad de la banda a 1720 cm^{-1} siendo positivas para este caso.

Tabla 52. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados totales y las principales bandas de los espectros infrarrojos de lo ácidos húmicos.

Var. Dep.	Variable Independiente									
	1030	1270	1330	1415	1460	1510	1550	1650	1720	3400
Cd			-140.9 0.006			53.59 0.04			66.15 0.006	
Co	-3.57 0.01		78.75 0.01	88.92 0.013	-25.15 0.001		-60.85 0.001			
Cr	100.1 0.002		-2272 0.001				837.5 0.025	-541 0.008	1229 0.001	
Cu			-996 0.014						658 0.009	
Fe	4024 0.03		11284 0.03	11221 0.01		29005 0.001	-3891 0.001	74791 0.001		-2959 0.001
Mn		-2086 0.05		5178 0.009		29005 0.001	-3891 0.004	74791 0.001		-2959 0.001
Ni				-707 0.003	-117 0.003	-984 0.001	1716 0.001	-421.5 0.001		150.2 0.016
Pb	118.4 0.02	415.4 0.003	-4016 0.002				1602 0.028	-784 0.028	1990 0.001	
Zn			-140.9 0.006			53.59 0.04			66.15 0.006	

* Respecto a la intensidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

La densidad óptica relativa de 3400 cm^{-1} , correspondiente a la tensión de grupos O-H formando puentes de hidrógeno, se puede expresarse, a través de elevados coeficientes significativos, relaciona con la concentración de elementos como el Fe, Mn, Ni y Zn.

Para la regresión múltiple con los máximos espectrales en el rango visible como variables independientes; únicamente el Fe total mostró un coeficiente alto tanto con DHP530 como con DHP620; de hecho, en suelos se ha demostrado que una cantidad importante de estos pigmentos se concentra en las fracciones de óxidos de Fe y Al (Almendros y Dorado, 1985)

Se llevó a cabo una regresión simple para HA E_4 y HA E_4/E_6 como se muestra en la Tabla 51 donde se aprecian correlaciones con el Cu para ambas y con el Cd, Ni y Pb sólo para HA E_4/E_6 , todos ellos a $P < 0.05$.

6.8.3.4. Factores en relación con la capacidad movilizadora de los hidrosolubles.

Se aplicaron varios análisis estadísticos para expresar la capacidad movilizadora de los metales por parte de los WS en función de diferentes variables independientes. Una vez obtenida la fracción WS, se procedió a determinar los metales pesados, Cu, Fe, Mn y Zn. Después de la diálisis exhaustiva se repitió la determinación de los elementos indicados para reconocer que cantidad de ellos se encuentra ligada a la materia orgánica y por consiguiente que proporción se encontraba en formas libres.

Mediante un análisis de regresión múltiple se trabajó cada uno de los metales, para conocer qué características de WS, se encontraban significativamente correlacionados con los metales ligados a la materia orgánica.

La Tabla 53 muestra los resultados obtenidos para el Cu ligado (CuLIG), se encontraron coeficientes significativos en las densidades ópticas relativas a 1230, 1415 y 1650 cm^{-1} lo que sugiere que el CuLIG predomina en muestras donde las bandas presentan mayor intensidad a 1230 cm^{-1} asociados a O-H fenólicos, a 1415 cm^{-1} con lignina y a 1650 cm^{-1} con grupos proteicos.

La concentración de Fe ligado (FeLIG) se relaciona a carbohidratos (1030 cm^{-1}), asociada a O-H o bien a lignina (1230 cm^{-1}), asociada al C alifático (1460 cm^{-1}) y a proteína (1650 cm^{-1}).

Por otra parte, la concentración de Mn ligado (MnLIG) está preferentemente asociada con la intensidad de las bandas a 1650, 1720 y 3400 cm^{-1} , siendo éstas las bandas de proteína, grupos carboxilo (C=O) y grupos hidroxilo, respectivamente.

El Zn ligado muestra asociación significativa con la banda de 1415 cm^{-1} y con la de 1650 cm^{-1} , a su vez indicadores de la lignina y de grupos proteicos.

Tabla 53. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de metales pesados ligados, y las principales bandas de los espectros infrarrojos de la materia orgánica soluble.

Variable Dependiente	Variable Independiente Densidad Óptica Relativa							
	1030	1230	1415	1460	1550	1650	1720	3400
Cu ligado	-0.33	0.28	2.03	-1.93	-1.51	1.12		
	0.011	0.011	0.006	0.003	0.006	0.003		
Fe ligado	1.46	2.34		5.14	-1.05	2.69		
	0.002	0.004		0.002	0.020	0.007		
Mn ligado					-6.97	3.57	7.27	2.64
					0.004	0.007	0.003	0.005
Zn ligado			2.40	-3.00	-1.12	1.23		
			0.035	0.011	0.046	0.007		

* Respecto a la intensidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

Por otra parte, la diferencia de concentraciones entre los elementos que se determinaron antes de la diálisis y los que permanecieron después de ésta, asociados a la materia orgánica, son los denominados metales libres. La concentración de estos elementos se encuentra relacionada con distintos parámetros estructurales de la materia orgánica, como se muestra en la Tabla 54.

El Cu libre antes de la diálisis presentó coeficientes significativos respecto a la intensidad de las bandas a 1030 , 1460 , 1650 y 3400 cm^{-1} , correspondientes a carbohidratos, grupos alifáticos, proteína y grupos oxigenados, respectivamente.

El Fe, Mn y Zn libres mostraron relación con la intensidad de las bandas a 1030 , 1230 , 1460 , 1650 y 3400 cm^{-1} ; correspondientes a carbohidratos, grupos O-H o lignina, C alifático, proteína y O-H alifático respectivamente.

Con los datos de ambos grupos (Tabla 53 y 54), se observa cómo los metales ligados presentaron para todos, correlación con la banda de 1650 cm^{-1} ; ésta se encuentra asociada a la proteína y aparece claramente reflejada en las gráficas de WS; como se señaló anteriormente, la banda de proteína puede estar asociada a la actividad de organismos que pueden ser los acarreadores de los metales a lo largo del río.

Por otra parte, los metales libres están todos asociados a la banda de 1030 , 1460 , 1650 y 3400 cm^{-1} . Los metales Fe, Mn y Zn comparten la banda a 1230 cm^{-1} . La intensidad

de la banda de carbohidratos (1030 cm^{-1}) es la que muestra el coeficiente más significativo para el movimiento de los metales libres en el río.

Tabla 54. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple que relacionan las concentraciones de los metales pesados libres con las diferentes bandas del espectro infrarrojo de la materia orgánica soluble.

Variable Dependiente	Variable Independiente				
	Densidad Óptica Relativa *				
	1030	1230	1460	1650	3400
Cu libre	0.941 $P=0.001$		0.809 $P=0.006$	-1.11 $P=0.001$	-0.20 $P=0.002$
Fe libre	10.21 $P=0.018$	31.63 $P=0.005$	50.06 $P=0.005$	-26.2 $P=0.006$	18.45 $P=0.003$
Mn libre	130.8 $P=0.03$	389.2 $P=0.12$	629.7 $P=0.010$	-320.8 $P=0.002$	233.7 $P=0.006$
Zn libre	24.14 $P=0.007$	40.70 $P=0.022$	72.02 $P=0.014$	-20.20 $P=0.018$	21.56 $P=0.018$

* Respecto a la densidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

6.8.3.5. Factores en relación con la capacidad inmovilizadora de los metales.

Con objeto de identificar factores asociados a la capacidad inmovilizadora de metales pesados de la materia orgánica, se realizaron análisis de regresión múltiple utilizando como variables dependientes los 9 elementos totales determinados y como variables independientes, las densidades ópticas relativas de los HA.

Las densidades ópticas relativas (con respecto a 2920 cm^{-1}) seleccionadas para los HA fueron obtenidas con base en el apartado 4.5.3.2 y que fueron para las bandas de IR a 1030 , 1270 , 1330 , 1460 , 1650 , 1720 , y 3400 cm^{-1} y también el índice de alifaticidad, relación $2920/1510\text{ cm}^{-1}$.

La Tabla 55 muestra los coeficientes significativos así como las bandas donde se generaron relaciones entre los metales y las densidades ópticas relativas. El Cd total presentó relación con la banda de 1650 cm^{-1} , correspondiente a proteína mientras que el Co total presentó asociación con 1330 cm^{-1} , banda asociada a los grupos siringilo de las ligninas. Por otro lado, la concentración de Fe muestra una asociación significativa con 1030 cm^{-1} , banda correspondiente a carbohidratos. El Cu fue el único elemento que mostró

relación con dos bandas la de 1270 y 1720 cm^{-1} , la primera corresponde a ácidos libres y ésteres y la segunda a la tensión de C=O de grupos carboxilo.

El resto de los metales se asoció únicamente a la banda de 1720; elementos como Cr, Ni, Pb y Zn presentaron coeficientes significativos en los correspondientes modelos.

Tabla 55. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de los metales pesados y las intensidades de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

Variable Dependiente	Variable Independiente				
	Densidad Óptica Relativa *				
	1030	1270	1330	1650	1720
Cd Total				32.3	
				$P = 0.005$	
Co Total			122.3		
			$P = 0.001$		
Cr Total					1287.5
					$P = 0.001$
Cu Total		714.1			876
		$P = 0.02$			$P = 0.006$
Fe Total	39058				
	$P = 01$				
Ni Total					81.5
					$P = 0.0081$
Pb Total					1606
					$P = 0.007$
Zn Total					12060
					$P = 0.002$

* Respecto a la densidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

Los resultados que se generan en los apartados anteriores dan pauta en pensar que los metales asociados a los WS lo hacen preferentemente en las muestras con mayor intensidad de la banda de 1650 cm^{-1} correspondiente a proteína. Mientras que los elementos que se transportan libremente a lo largo del río, parecen asociarse a bandas de 1030, 1230, 1460 y 3400 cm^{-1} . Correspondiendo éstas a los carbohidratos, grupos O-H o lignina, C alifático y grupos O-H alifáticos, respectivamente. Por otra parte, los elementos que se inmovilizan en los sedimentos parecen relacionarse con la intensidad de la banda a 1720 cm^{-1} , correspondiente a la tensión C=O de grupos carboxilos.

Las estructuras químicas de la materia orgánica que juegan un papel tanto en la retención como en la movilidad de elementos parecen ser distintas y mientras unas se asocian a los metales para la liberación de estos, otras los retienen para inmovilizarlos.

Con el propósito de comprobar si algunas fracciones de metales obtenidos del fraccionamiento químico sobre todo la F4 (ligada a la materia orgánica), se procedieron a realizar modelos de regresión múltiple, tomando a los valores de las "fracciones 4" elegidas para los elementos Cu, Mn, Ni y Zn como los factores dependientes y como factores independientes a las densidades ópticas relativas de las bandas del IR respecto a 2920 cm^{-1} de los HA. La Tabla 56 nos muestra las relaciones encontradas.

Tabla 56. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de la fracción asociada a la materia orgánica de los metales pesados y las intensidades de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos.

Variable Dependiente	Variable Independiente Densidad Óptica Relativa*			
	HA 1030	HA 1270	HA 1460	HA 1720
Cu F4			-75.3 $P = 0.005$	
Ni F4		119.8 $P = 0.032$		258.0 $P = 0.007$
Mn F4	1050 $P = 0.045$			
Zn F4				9894 $P = 0.030$

* Respecto a la densidad de la banda a 2920 cm^{-1}

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad $P < 0.05$.

El Zn en la fracción 4 se encuentra asociado a la banda de 1720 cm^{-1} correspondiente a grupos carboxilo, lo que refuerza lo encontrado en el apartado anterior, sugiriendo que el contenido total de Zn y la F4 del mismo elemento, se ligan a la misma banda.

En el caso de la concentración del Ni en F4 también se encuentra asociación con la banda de 1720 cm^{-1} ; sin embargo, también se encuentra en función con la banda 1270 cm^{-1} , correspondiente a ácidos y ésteres. En el caso del Cu, elemento que muestra siempre asociación con materia orgánica, solo se encontraron coeficientes significativo en relación con la intensidad de la banda 1460 cm^{-1} presenta valores negativos.

Con el objeto de explicar la inmovilización de estos metales, se pusieron en consideración las concentraciones de las DHPQ (455, 530, 570 y 620 nm) así como los valores de E_4 y la relación E_4/E_6 como factores independientes; las fracciones F4 de los mismos metales se utilizaron como variables dependientes (Tabla 57).

Se encontró que, el Cu, Mn y Ni en sus fracciones ligadas a la materia orgánica presentaron una asociación sistemática con la relación E_4/E_6 .

Tabla 57. Coeficientes de los modelos de regresión lineal múltiple entre la concentración de la fracción de metales pesados asociada a la materia orgánica y las concentraciones de las dihidroperilenquinonas y los valores E_4 y E_4/E_6 de los ácidos húmicos.

Variable dependiente	Variable independiente	
	DHPQ + E_4 y E_4/E_6	
	E_4/E_6	
Cu F4	7.41	$P = 0.001$
Ni F4	2.33	$P = 0.038$
Mn F4	32.8	$P = 0.005$

El primer número representa el valor estimado y el segundo la probabilidad ($P < 0.05$).

6.8.3.6. Capacidad depuradora del sedimento con relación a concentración y parámetros de la materia orgánica.

Para explicar este apartado, se realizó un análisis de correlación canónica (ACC), donde se tomaron en cuenta los datos de materia orgánica, materia orgánica libre, y peso de WS y HA y los metales pesados antes y después de la diálisis. De estas variables, se seleccionaron dos subconjuntos.

El ACC es un procedimiento que se basa en encontrar las combinaciones lineales de conjuntos de variables, las cuales presentan correlación entre ellas. Se realizó un ACC para las siguientes variables, metales libres (Cu, Fe, Mn, y Zn) para el primer conjunto de variables y materia orgánica total, materia orgánica libre y peso de la WS como un segundo conjunto.

Los resultados encontrados en esta primera correlación, indican que el valor de la correlación entre las dos primeras variables canónicas es de 0.972 con una $P = 0.0104$ como se muestra en la Figura 24.

El segundo modelo incluye las concentraciones de metales ligados en el primer conjunto de variables, mientras que el segundo conjunto fue el mismo que en el primer modelo. Los resultados señalan que la correlación para este conjunto de muestras es de 0.953 con una $P = 0.022$.

Por otro lado, se ajustó un tercer modelo colocando en el primer conjunto de datos a los metales pesados totales y en el segundo a la materia orgánica libre y al contenido de HA. El resultado obtenido es de una correlación canónica de 0.99 con una $P = 0.001$.

Para intentar correlacionar ambos parámetros tanto los WS como los HA se realizó un análisis más, asignando al primer conjunto de datos a los elementos libres (Cu, Fe, Mn y Zn) con sus respectivos totales, excepto el Fe, no se encontraron correlaciones significativas.

Se ensayó un modelo más este fue adicionando los metales ligados y en el conjunto, los respectivos totales (restando Fe), no se encontró correlación alguna.

Estos resultados sugieren que los metales que se encuentran en la WS fluyen a lo largo del río independientemente de las concentraciones de los metales pesados que pueden estar ligados a los HA de los sedimentos. Los WS transportan cantidades de metales pesados en el agua mientras los HA de los sedimentos los pueden llegar a sorber.

Con base en los resultados presentados en las tablas de espectroscopía de IR, visible, y en los análisis estadísticos que presentaron valores significativos, se realizan los siguientes comentarios en función a los sitios de muestreo, a las relaciones entre los constituyentes de la materia orgánica y, su relación con los metales pesados totales y en especiación.

Las muestras en su conjunto presentan un fuerte carácter alifático ya que las relaciones en las densidades ópticas relativas, tienen en la mayoría de las relaciones llevadas a cabo, valores en donde predomina la banda 2920 cm^{-1} , en éstas sobresalen las muestras de los canales 4, 7 y 27 para los WS.

Estas tres muestras parecen indicar un alto contenido de materia orgánica muy alifática y que, con excepción de la banda 1650 WS, el resto de ellas no presentan una importancia relevante en la movilidad de los metales pesados; por lo tanto, la materia

orgánica parece experimentar un ciclo biogeoquímico más sencillo que el resto de las muestras.

La intensidad de las bandas a $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ para el conjunto de las muestras presenta un valor elevado entendiendo entonces, que hay un predominio de estructuras proteicas. Pueden encontrarse estas bandas de gran importancia debido a que buena parte de los sedimentos recogidos en el área de estudio muestran contacto con aguas, ya sea de origen residual o aguas negras de canales o sitios cercanos a la desembocadura de canales o arroyos con el río Lerma. Por lo tanto, es probable encontrar una actividad biológica elevada, dado que los compuestos de nitrógeno aportados en diferentes estados de oxidación pero preferentemente en estado amoniacal hace que muchos de los microorganismos lo aprovechen y proliferen. Es sabido que los microorganismos pueden sujetar en sus superficies celulares algunos metales.

Esta banda (1650 cm^{-1}) se separa en dos grupos de muestras, la 4 y 27 de la 43, G21 y G02 ya que destaca la elevada intensidad relativa de esta banda, para los WS; en HA únicamente para el segundo grupo. Los metales más asociados a esta banda para estas muestras son Cd, Co y Mn ya que presentan un alto grado de disponibilidad en la F1 superando el 50% en la mayor parte de los casos. Las concentraciones de Ni, Pb y Zn demuestran una disponibilidad media, siendo ésta entre 4 y 17% en las muestras señaladas. Mientras que, las concentraciones de Cr, Cu y Fe no parecen asociadas a la intensidad de esta banda. Asimismo, muestras como la 7, G24 y G25 presentan una asociación baja, excepto para el Cd, el cual se encuentra siempre en forma muy disponible, lo que puede generar en algunos sitios de muestreo problemas de toxicidad.

Mientras que los HA de los sedimentos para esta misma banda, parecen retener elementos tales como Cr, Cd, Cu y Fe, inmovilizándolos. Los elementos antes citados Cr, Cu y Fe parecen ligarse a fracciones del sedimento más difíciles de extraer, el Cu y el Fe se asocian más a la F3 mientras que el Cr lo hace más a la F4, por lo que parece lógico que estén atrapados por los HA. El Cd siempre aparece en fracciones más lábiles (F1 y F2) quedando retenido en forma intercambiable.

Por otro lado, la intensidad relativa de la banda 1030 cm^{-1} relacionada con carbohidratos, parece distinguir sedimentos con características marcadamente más acuáticos, de tal forma que, sitios como 3280, 3285, difieren del grupo de muestras G24,

G25 y G02B por los valores encontrados en esta banda. El conjunto de muestras parece asociarse para la WS a elementos como Cd, Co, y Mn en primera instancia y Ni, Pb y Zn en segundo término.

Aparentemente algunos de estos metales se muestran entre las fracciones F1 a F3 ya sea libres o bien ligados a la WS, los cuales pueden mostrar un carácter más disponible, en este caso para Ni, Pb y Zn como ha sido sugerido por Tessier *et al.*, (1979). También el Cu, Cr y Fe no parecen asociados a esta banda.

Sin embargo, las concentraciones de elementos como Cr, Cu y Fe se asocian a la misma banda de HA concentrándose en los sedimentos correspondientes a las muestras 3280, 3285, 43 y G02. El Cu y el Cr se asocian preferentemente a la fracción 4 ligada a la materia orgánica. El Fe presenta poca movilidad con referencia al fraccionamiento y la F3 para este elemento retiene el 50%. Los sedimentos de canales (4, 7 y 27), también contienen a los mayores porcentajes de estos elementos en las fracciones F3 y F4.

Otra banda de gran importancia es la de 3400 cm^{-1} que, para la fracción WS presenta relaciones significativas con las concentraciones de Cd, Co, y Mn, así como, en menor proporción con las de Ni, Pb y Zn. Los sitios que muestran estas relaciones son la 4, 7, 3280, 3285, 43 y G21.

El enlace O-H de los grupos carboxilos podría representar un lugar propicio para sitios de intercambio. De esta forma, elementos como Cd, Ni y Zn, que se encuentran mayormente en fracciones intercambiables (1 y 2), verían incrementada su movilidad. Muestras como la 7, 43, 3280, 3285 de la cuenca alta y G21, de la cuenca media podrían pondrían de manifiesto estas asociaciones.

Para los HA estos enlaces se asociarían a elementos como Cu y Cr, principalmente en la F3 para el primer elemento y para el Cr en la F4.

El Co es el único elemento que no presentó alguna asociación con bandas de IR, pero sí las presenta tanto en la E_4 y como en la relación WS E_4/E_6 , sugiriendo una unión ya sea debido a una preferencia por las estructuras alifáticas o bien por la presencia de moléculas con un bajo grado de condensación.

Los ácidos húmicos de tipo *P* se asocian principalmente al Fe. Las intensidades en unidades de absorción de los máximos espectrales, confirman que el máximo en la DHPQ 530 es más intenso en las muestras 3280 y 3285 cm^{-1} las cuales, a su vez, presentan las

mayores cantidades de óxidos de Fe y Mn. Es probable que, además de contar con características acuáticas la 3280 y 3285, se vean recientemente impactadas por cantidades de DHPQ debido quizá, al acarreamiento de suelo que ha tenido la cuenca alta por el desmonte importante de sus bosques lo que ha determinado procesos erosivos que arrastran materiales al río.

CONCLUSIONES.

Parámetros físicos y químicos:

Los pH de los sedimentos son muy heterogéneos; de manera global, el pH de las dos primera áreas son ligeramente ácidos y el de la cuenca media es ligeramente básico.

La materia orgánica en el curso alto presenta contenidos altos, debido a los afluentes residuales; sin embargo, los valores de C.I.C. no se relacionan con los contenidos de M.O. por lo que puede deducirse que ésta no presenta moléculas muy condensadas y por lo tanto presenta un ciclo biogeoquímico más sencillo.

En el curso medio bajo y cuenca media los sedimentos presentan menores cantidades de M.O. que en el caso anterior, aunque la CIC si aparece relacionada con la M.O. indicando un mayor grado de estabilización de la materia orgánica.

A nivel general los sedimentos de la cuenca alta presentan una textura más franca mientras que los de la cuenca media son francos arenosos.

Metales pesados:

Las tres áreas de estudio presentan una gran heterogeneidad, en el curso alto se muestran en general mayores concentraciones, con base en los límites propuestos por Müller (1992) y Fergusson (1989). El Cd y Pb son los elementos que aparecen con un mayor número de muestras que exceden los límites propuestos, en las tres zonas de estudio. El ANOVA confirma estadísticamente que el curso alto presenta diferencias significativas con respecto a los otros cursos.

Para establecer el grado de contaminación de estos sedimentos se aplicaron criterios de calidad. Con base al índice de geoacumulación el curso alto es el que presenta un mayor número de muestras clasificadas de moderada, a fuertemente contaminadas para Cd, Cu, Pb, Zn y Cr.

Con base en el criterio de Zn equivalente, 48 de los sitios de la cuenca resultan potencialmente tóxicos, aunque los valores más altos los presenta la cuenca alta.

Con respecto a la relación Zn/Cd con excepción de 3 muestras, el resto de los sedimentos pueden considerarse potencialmente tóxicos, tomando el criterio más exigente.

Fraccionamiento químico:

El Cd se encuentra asociado principalmente a la fracción de mayor movilidad y disponibilidad (fracción intercambiable o metal soluble en ácido). Este metal no presenta afinidad por la fracción orgánica del procedimiento secuencial, aunque es probable que el Cd extraído de fracciones más lábiles este apareciendo como complejos orgánicos insolubles.

El Co parece distribuido en fracciones no residuales, siendo preferente la asociación a los óxidos de Fe y Mn. Solamente se da una excepción en los sedimentos de la presa, el Co aparece en las 2 fracciones de mayor disponibilidad (F1 y F2) debido a la mayor acidez de estos sedimentos.

El Cr en los sedimentos estudiados muestra una baja disponibilidad, ya que se asocia principalmente a las fracciones, ligada a materia orgánica y fracción residual (F4 y F5). Esto unido a los bajos contenidos de Cr sugiere una baja toxicidad de este elemento.

Como consecuencia de la fuerte afinidad el Cu con la materia orgánica y óxidos de Fe, los contenidos apreciables en fracciones disponibles no presentan contenidos detectables.

El Fe se presenta en las fracciones ligada a materia orgánica y fracción residual (F4 y F5) principalmente, aunque debe hacerse notar que la extracción no fue eficiente para este metal.

Los bajos contenidos en Ni y su presencia en fracciones de baja a media disponibilidad se considera como un elemento con baja toxicidad.

Materia orgánica:

Con respecto a la espectroscopía en la región visible, las muestras hidrosolubles (WS) presentan un origen más acuático, mientras que los ácidos húmicos (HA) parecen tener un origen más alóctono proveniente de transporte de M.O. de origen terrestre hacia el río.

Con respecto a la relación E_4/E_6 , las muestras WS se consideran que contienen más compuestos alifáticos que las muestras HA. Con respecto a la pendiente de la curva espectral, por lo tanto las WS son menos humificadas y probablemente recién formadas con respecto a las HA, igualmente, las densidades ópticas relativas del IR confirman lo descrito.

Con respecto a las densidades ópticas obtenidas de la espectroscopía infrarroja, las muestras WS y las HA, muestran bandas bien definidas a los 3400 cm^{-1} , atribuidas a vibraciones de tensión O-H; también a 2920 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de esqueleto alquílico; 1650 y 1550 cm^{-1} , atribuibles a vibraciones de enlaces peptídicos y finalmente a 1030 cm^{-1} correspondientes a tensión de grupos COO, señalando un contenido alifático y de elevado contenido proteico y por lo tanto materia orgánica poco evolucionada.

El ACP agrupó a las muestras HA de canal (4, 7 y 27) separadas de las muestras de arroyos y río debido a intensidades relativamente bajas de las bandas 1270, 1460, 1510 y 1560, mientras que la muestra G02 B apareció separada debido a un alto contenido en carbohidratos (1030). Para las WS no existe ningún patrón definido.

Sumando WS más HA, las muestras de canal (4, 7 y 27) presentan un carácter alifático, los sitios 43, G21 y G 02 se diferencian por ser indicadores de grupos proteínicos, con alta actividad biológica y el resto (3280, 3285, G24, G25 y G02 B) indicando altos contenidos de carbohidratos y por consiguiente un ciclo bigeoquímico más sencillo.

Utilizando el AD, las muestras fueron clasificadas con respecto a las características de la M.O., conforme al sitio donde fueron recogidas.

Con respecto al análisis de regresión múltiple, tomando en consideración los metales totales y las intensidades relativas de las bandas de la materia orgánica tenemos; El Cr, Cu, Ni, Pb y Zn presentan altos coeficientes con 1030, lo que indica sedimentos de origen más acuático; Co, Fe, Mn y Ni con la banda de 1460, lo que señalaría sedimentos de origen más terrestre.

La capacidad movilizadora de los hidrosolubles señala que los elementos, Cu lig, Fe lig, Mn lig y el Zn lig, encuentran relacionada a 1650, banda asociada a la proteína que explica la actividad de organismos como acarreadores de metales.

Los metales considerados libres se asocian a las bandas 1030, 1230, 1460 y 3400.

Mientras que, los elementos que se inmovilizan parecen relacionarse con la banda 1720. Aunque también se asocian a la relación E_4/E_6 .

Para explicar la capacidad depuradora del sistema se utilizó un ACC, señala que los WS transportan cantidades de metales pesados en el agua mientras que los Halos pueden sorber.

RECOMENDACIONES

Sería importante correlacionar los resultados de este trabajo, con las características de los suelos circundantes para conocer su impacto, en especial si son regados con aguas del mismo río Lerma. Asimismo, tratar de relacionar este tipo de información, con la vulnerabilidad de los acuíferos por contaminantes en la zona de estudio.

También sería de gran ayuda llevar a cabo determinaciones de algunos otros metales, tales como el Arsénico, Selenio y Mercurio, ya que estos son elementos muy tóxicos que aparecen regularmente en zonas industriales; el conocer sus concentraciones y su forma de disponibilidad ayudaría a prevenir su incorporación a sistemas biológicos.

Las aguas de los afluentes del río Lerma generalmente no reciben tratamiento alguno principalmente en la zona altamente industrializada, como es el caso de la Cuenca Alta del río Lerma. Por consiguiente, será de vital importancia, aplicar tecnologías adecuadas de tratamientos de aguas, antes de que éstas lleguen a l cauce del Lerma.

Es necesario aprovechar la información obtenida en este trabajo para el desarrollo de un sistema de modelación y monitoreo continuos con la ayuda de un SIG (Sistema de Investigación Geográfica), de manera que permita no solo formular tendencias en el comportamiento de los parámetros aquí tratados, sino también conocer zonas de elevado riesgo para las poblaciones que pueden hacer uso de este sistema deteriorado sedimento-agua-suelo-cultivo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS CONSULTADAS.

- ABDULLAH, M.I. y B. REUSCH-BERG. (1981) Metal species in sediments and interstitial water. International Conference. *Heavy Metals in the Environment*. Amsterdam.
- AGRONOMY No. 9 (1986) *Methods of Soil Analysis*. Madison Wisconsin. USA.
- ALMENDROS, G y DORADO, E. (1985) Estudio de ácidos húmicos tipo P. Fraccionamiento en columna de sepiolita. Valoración cuantitativa de pigmentos. *An. Edafol. Agrobiol.* **43**: 153-165
- ALMENDROS, G. y DORADO, J. (1999) Structural factors related to the biodegradability of laboratory-modified humic acid preparations. *Eur. J. Soil Sci.* **50**: 227-236.
- ALMENDROS, G. Y SANZ, J. (1992) A structural study of alkaly polymers in soil after perborate degradation of humin. *Geoderma* **53**: 79-95.
- ALLOWAY, B.J. (1990). *Heavy Metals in Soils*. New York: John Willey & Sons. 339 pp.
- 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.
- ANDREU, V. Y BOLUDA, J.R. (1995) Application of contamination indexes on different farming soils. *Bull Environ, Contam. Toxicol.* **54** 228-236.
- BARTHA, R. (1980) Pesticides residues in humus. *ASM News* **46**: 356-360.
- BARTLETT, J. R. y BRUCE, J, R. (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. *Sci. Total Environ.* **193**: 1-12.
- BASTA, T.N., PANTONE, J. D., y TABATAI, A.M. (1993). Path analysis of heavy metal adsorption by soil. *Agron. J.* **85**: 1054-1057.
- BECKETT, P.H.T. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Adv. Soil. Sci.* **9**:
- BEEBY, A. (1991). Toxic Metal Uptake and Essential Metal Regulation in Terrestrial Invertebrates: A review. In Newman, J. (Ed). *Metal Ecotoxicology*. McIntosh.

- BELZILE, N., LECOMTE, P. y TESSIER, A. (1989). Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.* **23** :8: 1015-1020.
- BELL, A. A. y WHEELER, M. H. (1986) Biosynthesis and functions of fungal melanins. *Ann. Rev. Phytopathol.* **24**: 411- 451.
- 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.
- BLOOMFIELD, C. (1981). The Translocation of Metal in Soil in the Chemistry of Soil Processes. Greenland and Hayes. New York. John Willey and Sons. pp 167-173.
- 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. & Stigliani W. M. (Eds). *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. pp. 87-102. Springer- Verlag. Berlin.
- BOUYOUCOS, G.V. (1963). Directions for making mechanical analysis of soil for hydrometer method. *Soil Sci.* **42**: 25-30.
- BRADI, M.A. y ASTRON, S. R. (1981) A comparative study of sequential extractions procedures in the geochemical fractionation of heavy metals in estuarine sediments. *Proc. Int Conf. Heavy Metals in the Environ.* (Amsterdam) pp 705-712.
- BUTTLER, M. J., y DAY, A.W. (1998) Fungal melanins: a review. *Can. J. Microbiol.* **44**: 1115-1136.
- CALA, V. ÁLVAREZ, A., VIGIL DE LA VILLA, R. y GASCA, M. (1992) Especiación química de zinc y cadmio en suelos de cultivo. *Suelo y Planta* **2**: 307-318.
- CALMANO W., W. AHLF y U. FORSTNER (1996). Sediments Quality Assessment: Chemical and Biological Approaches. In Calmano, W. & U. Forstner (Eds). *Sediments and Toxic Substances*. Springer Verlag. Berlin
- CALVET, R., BOURGEOIS, S., y MSAKY, J.J. (1990) Some experiments on extraction of heavy metals presents in soil. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **39**: 31-45
- CALVO, A.R. (1997) El conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de suelos contaminados. Revista de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. Edición Especial 50 Aniversario Ponencias.

- CARBALLAS, T., ANDREUX, F., JACQUIN, F. (1971) Répartition des principaux constituants d'un végétal marqué au ^{14}C dans les composés humiques d'un sol A mull. *Bull. AFES* 3:29-38.
- 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.
- CERVANTES-SERVIN, C.S., MAASS, M., DOMÍNGUEZ, M.R. (1988). Relación lluvia escurrimiento en un sistema pequeño de cuencas de selva baja caducifolia. *Ingeniería Hidráulica en México*. pp 31-42..
- CHUMBLEY, C.G. (1971) permissible levels of toxic metals in sewage used on agricultural land. ADAS Advisory Paper # 10. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. England.
- CLAPP, C. E. y HAYES, M. H. B. (1999) Characterization of humic substances isolated from clay- and silt sized fractions of a corn residue-amended agricultural soil. *Soil Science*: 164: 899-913.
- CLEVINGER, T. E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air Soil Pollut.* 50: 241-254.
- COKER, E. G. (1983). The use sewage sludge in agriculture.. *Water Sci. Tech.* 15:105-208.
- COLLINS, Y.E. y STOTZKY, G. (1989). Factors Affecting the Toxicity of Heavy Metals to Microbes. In: Beveridge, J.T. and Doyle, J.R. (Eds). *Metals Ions and Bacteria*. pp. 31-90. John Wiley and Sons. New York.
- 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.
- CRUZ, R. CAMARGO, O. A. CALA, V. (1986) Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. *Anal. Edaf. y Agrobiol.* XLV: 613-630.
- 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, Y. KHAN, S.U., SCHNITZER, M. (1978) Ultraviolet irradiation of a dilute fulvic acid solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 292-296.

- CHEN, W., TAN, S. K. y TAY, J. H. (1996). Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air Soil Pollut.* **92**: 273-287.
- DAVIES, B.E. (1992). Interrelationships between soil properties and the uptake of Cd, Cu, Pb, and Zn from contaminated soil by radish. *Water, Air, Soil Pollut.* **63**:331-342.
- 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.
- De GROOT, A.J., SALOMONS W., y ALLERSMA, E. (1976) Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In: J.D. Burton y P.S. Lees (eds) *Estuarine Chemistry*. Academic Press. London
- De KEYSER, H. MARTIN, H. y HERBILLON, A.J. (1983) Distribution et localisation du Zn et Pb dans un sol complexe situe a l'aplons ann gossau en milian carbonate. *Geoderma* **29**: 221-236.
- DIAMANT, B.Z. (1979) Environmental health impact of heavy metals in wastewater sludge applied to cropland. International Conference "Heavy metals in the environment" London.
- DUCHAUFOR, P. (1984) *Edafologia, Edafogénesis y Clasificación*. Masson, Barcelona.
- DUCHAUFOR, P. y JACQUIN, F. (1975) Comparaison des procesus d'humification dans les principaux types d'humus forestieres. *Bull. AFES* **1**:29-36
- 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 forms 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.
- FENGEL, D., WEGENER, G. (1984) *Wood (Chemistry, Ultraestructure, Reactions)*. Walter de Gruyter: Berlin.
- FERGUSON, E. J. (1989). *The Heavy Metals. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press.

- FILIP, Z., HAIDER, K., BEUTELSPACHER, H., MARTIN J.P. (1974) Comparisons of IR-spectra from melanins of microscopic soil fungi, humic acids and model phenol polymers. *Geoderma* **11**: 37-52.
- FITZPATRICK, E.A. (1984) *Suelos. Su Formación, Clasificación y Distribución*. CECSA. México. pp 430.
- FLAIG, W. (1964) Effects of micro-organism in the transformation of lignin to humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**: 1523-1535.
- 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 Soil Pollut.* **98**: 105-117.
- FORBES, E.A. y POSNER, A.M. (1976). The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.* **27**: 154-164.
- FÖRSTNER, U. y WITTMANN, G. T. W. (1979). *Metal Solution in the Aquatic Environment*. pp. 110-196. Springer-Verlag. Berlin.
- 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.
- GIBBS, R.L. (1973) Mechanism of trace metal transport in river. *Science* **180**:71-73
- 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.
- GREENLAND, D.J. y HAYES, M.H.B. (Eds) *The chemistry of soil constituents*. John Wiley and sons New York 469 pp
- GUPTA, S. K. y CHEN, K. V. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical of near shore sediments. *Environ. Lett.* **10**: 128-158.
- HAIDER, K. y MARTIN, P.J. (1967) Synthesis and transformation of phenolic compounds by *Epicoccum nigrum* in relation to humic acid formation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**:766-772.

- HAIDER, K., NAGAR, B.R., SAIZ, C., MEUZELAAR, H.L.C., MARTIN, P.J. (1977) Studies on soil humic compounds; fungal melanins and model polymers by pyrolysis mass-spectrometry. In: *Soil Organic Matter. Studies. Proc. Symp. IEAE. Vol II. Braunschweig*: 213-219
- HANSEN M.A., A. LEÓN-ZAVALA y L. BRAVO-INCLÁN; (1995). Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ing. Hidráulica en México* **10**: (3) 55-69.
- HARVEY, G.R. y BORAN , D.A. (1985) Geochemistry of humic substances in seawater. In: Aiken, R.G., McKinght, D. M., Mershaw, R.L. MacCarthy, P. (Eds) *Humic Substances in Soil, Sediments, and Water*. Wiley. New York.233-247.
- HATCHER, P.G. y SPIKER, E.C. (1988) Selective degradation of plant biomolecules. In: Frimmel, F.H., Christman, R.F. (Eds) *Humic Substances and Their Role in the Environment*. Wiley. Chichester. 59-74
- HAYES, M. H. B., McCARTHY, P., MALCOM, R.L. (1986) Structure of humic substances. The emergences of forms In; Hayes, M. H. B., McCarthy, P., Malcom, R.L., Swift, R.S. (Eds). *NATO ASI Series B: Physics* **215**: 245-305.
- HEMPFLING,R. y SCHULTEN, H.R. (1989) Selective preservation of biomolecules during humification of forest litter studied by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* **81/82**: 31-40.
- HEMPFLING,R. y SCHULTEN, H.R. (1990) Chemical characterization of the organic matter in forest soils by Curie point pyrolysis-GC/MS and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Org. Geochem* **15**: 131-145
- HENDRICKSON, L.L. y COREY, R.B. (1981) Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Sci.* **131**: 163-171.
- 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.
- HLAVAY, J. y POLYAK, K. (1998). Chemical speciation of elements in sediments samples collected at Lake Balaton. *Microchemical J.* **58**: 281-290.
- 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.
- HOLMGREM, G.G.S., MEYER, M.H., CHANEY, R.L.O. y DANIEL, R.B. (1993) Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of United States of America. *J. Environ. Qual.* 22: 335-348.
- INEGI (1979) Carta topográfica, edafológica y geológica. Esc 1:50,000. Hoja Amcalco F 14 C 86. México.
- INEGI (1979) Carta topográfica, edafológica y geológica. Esc 1:50,000. Hoja Ixtlahuaca E 14 A 27. México.
- INEGI. (1983). Carta geológica. Esc. 1:250 000 Cd. de México. E14-2. S.P.P. México.
- INEGI. (1983). Carta topográfica. Esc. 1:50 000. Toluca. E14 A38. México. 2ª de.
- INSTITUTO DE GEOLOGÍA. (1971). Carta geológica del Estado de México y Distrito Federal. Esc. 1:500 000 U.N.A.M.
- JACKSON, L.M. (1982). *Análisis Químicos de Suelos*. Omega. España.
- JAMES, R. B. y BARTLETT, J. R. (1983). Behaviour of chromium in soils. *J. Environ. Qual.* 12 (2): 169-176.
- JENNE, E. A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In Gould R.F. (Ed). *Trace Inorganics in Water*. Advances in Chemistry. Series No 73 Am. Chem. Soc. Washington. D.C.
- KABATA-PENDIAS, A. y ADRIANO C.D. (1995) Trace Metals. In. Rechcigl, E.J. (Ed). *Soils Amendments and Environmental Quality*. pp. 139-167. Lewis Publishers. Boca Raton.
- KABATA-PENDIAS, A. y PENDIAS, H. (1992) *Trace Elements in Soil and Plants*. CRC Press. Boca Raton.
- 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.
- 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.
- KHEBOIAN, C y BAUER, C.F. (1987) Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* **59**: 1417-1423.
- KÖGEL-KNABER, I., ZECH, W., HATCHER, P.G., de LEEUW, J.W. (1991) Fate of plant components during humification in forest soils: evidence from structural characterization of individual biomacromolecules. In Wilson, W.S. (Ed) *Advances in Soil Organic Matter Research: The Impact on Agriculture and the Environment*. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 61-70
- KONONOVA, M.M. (1982) *Materia Orgánica del Suelo. Su Naturaleza, Propiedades y Métodos de Investigación*. Oikos-Tau. Barcelona.
- KUMADA, K. (1955). Absorption spectra of humic acids. *Soil Plant Food.* **1**: 29-30
- KUMADA, K y HURST, H. M. (1967) Green humic acid and its possible origin as a fungal metabolite. *Nature* **214**: 613-631
- KUMADA, K y SATO, O. (1962) Chromatographic separation of green humic acid from podsol humus. *Soil Sci. Plant Nutr.* **8**: 31-33.
- KUMADA, K y SATO, O. (1980) Characteristics of the green fraction of P type humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* **26**: 309-316.
- KUO, S. (1990). Cadmium buffering capacity and accumulation in swiss chard in some sludge amended soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**: 86-91.
- 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.
- LEONARD, W.L., ALTMANN, R.S. y LECKIE, J.O. (1982) Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* **16**: 660-66
- LINDSAY W.L. y NORVELL, W.A. (1978)) Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**: 421-428.
- LOUE, (1988), *Los Microelementos en la Agricultura*. España: Mundi-Prensa. 354 p.

- LÜDEMANN, H. D., LENTZ, H., MARTIN, J.P. (1982) Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some fungal melanins and humic acids. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **46**: 957-962.
- MARTIN, J.P., y HAIDER, K. (1971) Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Sci.* **111**: 54-63.
- MAYER, M.L. y FINK, K. (1980) Granulometric dependence of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* **11**: 491-503
- McBRIDE, B.M. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York.
- McBRIDE, M. B. (1979). Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**: 693-698.
- McLAREN, R.G. y CRAWFORD, D.V. (1973) Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil. Sci.* **24**: 172-181.
- 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.
- MONTGOMERY, D.C. (1991). *Diseño y Análisis de Experimentos*. México:Iberoamericana. 589 p.
- MÜLLER, G. (1985) Heavy metal concentrations in sediments of major rivers within the Federal Republic of Germany: 1972 and 1985. In: Lekkas. T.D. (ed.) International Conference. *Heavy Metals in the Environment* Volumen 1 pp 110-112.
- MÜLLER, W. H., B. SCHWAIGHOFER y W. KALMAN. (1992) Heavy metals contents in river sediments. *Water, Air Soil Pollut.* **72**: 191-203.
- MÜLLER-WEGENER, U. (1988) Interactions of humic substances with biota. In Frimmel, F.H., Christman, R.F. (Eds) *Humic Substances and Their Role in the Environment*. Wiley: Chichester., pp 179-192

- NIEBOER, E., D.S. RICHARDSON. (1980) The replacement of the nondescript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. (Ser. B)*, 1.3
- NIREL, P.M. y MOREL, F.M. (1990) Pitfalls of sequential extraction. *Water Res.* 24 (8): 1055-1056.
- 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.
- PAIM, S., LINHARES, L.F., MANGRICH, A.S., MARTIN, J.P. (1990) Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemicals analysis and infrared spectroscopy. *Biol. Fertil. Soils* 10: 72-76.
- PEARSON, G.R. (1973) *Hard and Soft Acids and Bases*. Wiley, New York.
- 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.
- PETRUZELLI, G. (1989). Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability. *Agric. Ecosys. and Environ.* 27: 493-503.
- 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. (1999) *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente*. España: Mundi Prensa. 807 pp.
- RAURET, G. (1994) Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos. III Symposium Internacional de Métodos Analíticos en el campo del Medio Ambiente.
- RAVICHANDRAN, M., BASKARAN, M., SANTSCHI, P.H. y BIANCHI, T.S. (1995) History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, Texas. *Environ Sci. Technol.* 29: 1495-1503.

- REILLY, C. (1980) *Metal Contamination of Food*. Applied Science Publishers
- RENDELL, P. S. y BATLEY, G. E. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* **14** (3): 314-318.
- RICHARDS, L. A. (Ed). (1982). *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*. México: Limusa. p. 108.
- RIDGWAY, J., FLIGHT D.M.A., MARTINY, B., GOMEZ-CABALLERO, A., MACIAS ROMO, C. y GREALLY, K. (1994). Everbank sediments in contamination assessment and regional geochemical mapping. BGS Technical report WC/94/4. Overseas Geology.
- ROSENFELD, A. Y KAK, A.C. (1982) *Digital Picture Processing Vol. 1*. Academic Press N.Y.
- ROSS, M.S. (1994) Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, M.S. (Ed) *Toxic Metals in Soil-plant Systems*. pp 63-152. Wiley, Chichester.
- SAEKI, K., OKASAKI, M. y KUBOTA, M. (1993). Heavy metal accumulation in semi-enclosed hypereutrophic system: Lake Teganuma, *Japan Air and Soil Pollut.* **69**:79-91.
- SAIZ-JIMENEZ, C., De LEEUW, J.W. (1987) Nature of plant components identified in soil humic acids. *Sci. Total Environ.* **62**: 115-119.
- SALOMONS, W. y FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag. Berlin.
- SATO, O. y KUMADA, K. (1967) The chemical nature of the green fraction of P type humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.* **13**: 121-122.
- 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.
- SCHNITZER, M. (1978) Humic substances: chemistry and reactions. In Schnitzer, M y Khan, S.U. (Eds) *Soil. Organic Matter*. Elsevier, Amsterdam
- SCHNITZER, M. (1991) Soil Organic Matter – The next 75 years. *Soil Sci.* **151**: 41-58
- SCHNITZER, M. y KHAN, S.U. (1972) *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker. New York.
- SCHNITZER, M. y KHAN, S.U.(Eds) (1978) *Soil Organic Matter*. Elsevier, Amsterdam.

- SCHNITZER, M. y SKINNER, I. (1968) Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Sci.* **105**:292-296.
- SCHOEMAKER, H. E., TUOR, U., MUHEIM, A., SCHMIDT, H. W. H., LEISOLA, M. S. A. (1991) White rot degradation of lignin and xenobiotics. In: Betts, W. B. (Ed) *Biodegradation. Natural and Synthetic Materials*. Springer-Verlag London
- SENESI, N., MIANO, T., MARTIN, J.P. (1987) Elemental functional infrared and free radical characterization of humic acid-type fungal polymers (melanins). *Biol. Fertil. Soils* **5**: 120-125.
- SHAN, X.Q. y CHEN, B. (1993) Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals from soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **56**: 415-423.
- 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.
- SIMS, J. L. y PATRICK, J.R. (1978) The distribution of microelements cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **49**: 1117-1121.
- SOBRINO, F.L. (1994). Desempeño Industrial del Estado de México en la década de los ochenta. In: Blancarte, R. *Estado de México. Perspectivas para la década de los noventa.* pp. 3329-363. Instituto Mexiquense de Cultura.
- SPOSITO, G. (1989) *The Chemistry of Soil*. Oxford University Press. New York.
- 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.

- STEVENSON, F.J. (1982) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley. New York
- STHAL, R.S. y JAMES, B.R. (1991) Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH. *Soil. Sci. Am. J.* **55**:1291-1294.
- SUMMERS, K.J., WADE L.T., ENGLE, D.V., MALAEB, A.Z. (1996) Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the gulf of Mexico. *Estuaries* **19** (3) 581-594.
- TACK F.M.G. y VERLOO, M.G (1995) Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Intern J. Environ Anal. Chem* **59** 225-238.
- TAKAMATSU, I. y YOSHIDA, T. (1978) Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Sci.* **125**: 377-387.
- TAM, N.F. AND WONG, S.Y. (1994). Nutrient and heavy retention in mangrove sediment receiving waste water. *Wat. Sci. Tech.* **29** (4): 193-200.
- TATE, R. L. (1987) *Soil Organic Matter. Biological and Ecological Effects*. Wiley: New York, 291 pp.
- TREFRY, J.H. y PRESLEY, B.J. (1976) Heavy metals in sediments from San Antonio Bay and the Northwest Gulf of Mexico. *Environmental Geology* **1**: 283-294.
- TESSIER A., CAMPBELL, P. G. C. & BISSON, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. **51**: (7) 844-851.
- THENG, B. K. G. y SCHARPENSEEL, H.W. (1975) The adsorption of ¹⁴C-labelled humic acid by montmorillonite. In: *Proc. Int. Clay Conf.* Mexico city. 649-651
- TINSLEY, J. y SALAM, M. (1961) Organic matter and water-stable aggregates in soils. *J. Soil. Sci.* **33**: 141-163.
- TIPPING, E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**: 191-196.
- TIPPING, E., HETHERINGTON, N.G., HILTON, J., THOMPSON, D., BOWLES, E. y HAMILTON-TAYLOR, J. (1985) Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. *Anal Chem.* **57**:1944-1996

- TU QIANG, SHAN XIAO-QUAN, NI ZHE-MING (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. *Sci Total Environ.* **151**: 159-165.
- 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.
- UNDERWOOD, E.J. (1977) *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. Academic Press. New York. 544 pp.
- VALMASEDA, M., MARTÍNEZ, A.T., ALMENDROS, G. (1989) Contribution by pigmented fungi to P-type humic acid formation in two forest soils. *Soil Biol. Biochem.* **21**: 23-28.
- VOL'NOVA, A.I. Y MIRCHINK, T.G. (1972) Formation by dark colored fungi of a green pigment similar to the Pg fraction of p-type humic acid. *Soviet Soil Sci.* 690-695.
- VOUSINOU-TALIADOURI, F. y SATMADJIS, J. (1982) Trace metals in the Pagassitikos Gulf, Greece. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences* **15** 221-228.
- WAKSMAN S.A. AND STEVENS K.R. (1929) Contribution to the chemical composition of peats; V. The role of microorganisms in peat formation and decomposition. *Soil Sci.* (28) 315-340.
- 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.
- WERSHAW, R.L. (1989) Application of a membrane model to the sorptive interactions of humic substances. *Environ. Health Perspect.* **83**: 191-203.
- ZEMBERYOVÁ, M., ZWAIK, A. y FARKASOVSKÁ, I. (1998) Sequential extraction for the speciation of some heavy metals in soils. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* **229** (1-2): 67-71.
- ZHU, B. y ALVA, A.K. (1993) Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.* **155**:61-66
- 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.

ZUNINO, H. y MARTÍN, J.P.(1977) Metal-binding organic macromolecule in soil: characterization of the maximum binding ability the macromolecules. *Soil Sci.*123: 188-202.

ANEXO I
LOCALIZACIÓN DE LOS SITIOS DE MUESTREO

CURSO ALTO CUENCA ALTA

MUESTRA	LATITUD NORTE	LONGITUD OESTE
21	19° 10' 58"	99° 30' 48"
20	19° 14' 47"	99° 31' 17"
25	19° 17' 05"	99° 31' 17"
8	19° 22' 11"	99° 32' 57"
12	19° 23' 50"	99° 34' 39"
13	19° 24' 34"	99° 37' 07"
15	19° 24' 50"	99° 37' 24"
23	19° 27' 52"	99° 42' 25"
24	19° 16' 28"	99° 31' 46"
1	19° 17' 04"	99° 31' 40"
26	19° 17' 05"	99° 31' 29"
4	19° 18' 55"	99° 32' 44"
5	19° 20' 05"	99° 32' 03"
6	19° 20' 16"	99° 31' 57"
28	19° 21' 45"	99° 34' 12"
27	19° 18' 06"	99° 34' 09"
7	19° 21' 03"	99° 31' 40"
29	19° 21' 52"	99° 41' 10"
14	19° 24' 37"	99° 37' 21"
16	19° 25' 32"	99° 38' 53"
17	19° 27' 29"	99° 35' 33"
19	19° 27' 00"	99° 42' 26"

CURSO MEDIO-BAJO CUENCA ALTA

MUESTRA	LATITUD NORTE	LONGITUD OESTE
30 (0-5)	19° 25' 34"	99° 39' 29"
30 (5-10)	19° 25' 34"	99° 39' 29"
31 5 (0-5)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
31 5 (5-10)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
31 8 (0-5)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
31 8 (5-10)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
32 5 (0-5)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
32 5 (5-10)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
32 8 (0-5)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
32 8 (5-10)	19° 27' 16"	99° 39' 51"
33	19° 27' 48"	99° 46' 24"
33 ^a	19° 27' 48"	99° 46' 24"
34	19° 28' 13"	99° 44' 05"
35	19° 36' 48"	99° 47' 19"
36	19° 34' 26"	99° 46' 36"
36t	19° 34' 26"	99° 46' 36"
37	19° 38' 49"	99° 52' 46"
38	19° 45' 03"	99° 52' 12"
39	19° 47' 14"	99° 53' 38"
39 ^a	19° 47' 19"	99° 53' 27"
40	19° 47' 14"	99° 53' 30"
41	19° 54' 10"	100° 01' 14"
42	19° 58' 41"	100° 03' 07"
43	19° 49' 53"	99° 55' 50"

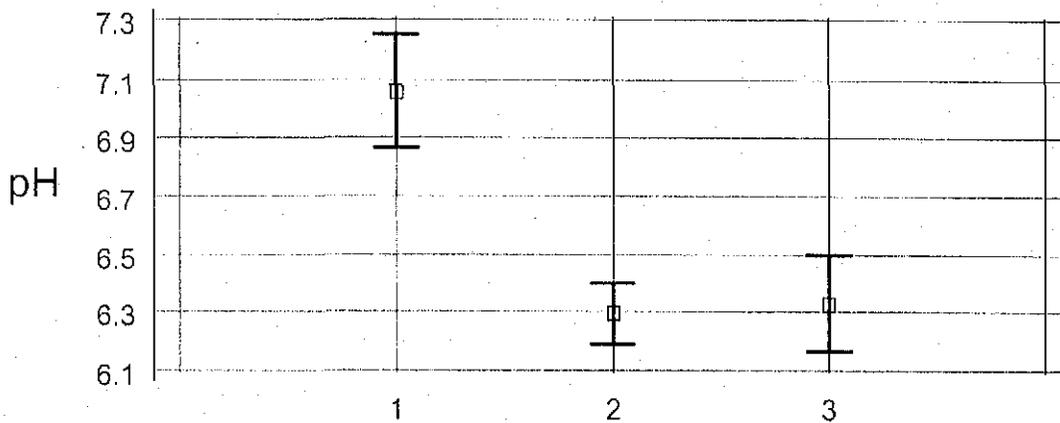
CUENCA MEDIA

MUESTRA	LATITUD NORTE	LONGITUD OESTE
G 1	20° 31' 07"	101° 22' 04"
G2 0-2	20° 31' 14"	101° 22' 06"
G2 0-12	20° 31' 14"	101° 22' 06"
G2 12-50	20° 31' 14"	101° 22' 06"
G3	20° 31' 04"	101° 22' 04"
G4 0-2	20° 31' 10"	101° 22' 03"
G4 0-10	20° 31' 10"	101° 22' 03"
G5	20° 18' 11"	101° 37' 35"
G6	20° 18' 08"	101° 37' 34"
G7A	20° 18' 03"	101° 37' 45"
G7B	20° 18' 03"	101° 37' 45"
G8	20° 33' 56"	101° 12' 46"
G9 A	20° 32' 18"	101° 09' 47"
G9 B	20° 32' 23"	101° 09' 46"
G10	20° 32' 19"	101° 09' 46"
G11	20° 24' 52"	101° 02' 22"
G12	20° 17' 01"	101° 01' 15"
G13	20° 17' 01"	101° 01' 24"
G14	20° 17' 00"	101° 01' 12"
G15	20° 16' 56"	101° 01' 17"
G16 0-18	20° 16' 58"	101° 01' 20"
G17	20° 16' 26"	100° 56' 17"
G18	20° 16' 27"	100° 56' 21"
G18 A	20° 16' 24"	100° 56' 24"
G19	20° 13' 15"	100° 53' 09"
G20	20° 06' 17"	100° 49' 52"
G21	20° 04' 32"	100° 49' 31"
G22	20° 02' 22"	100° 42' 58"
G23	20° 03' 01"	100° 40' 05"
G24	20° 01' 10"	100° 29' 37"

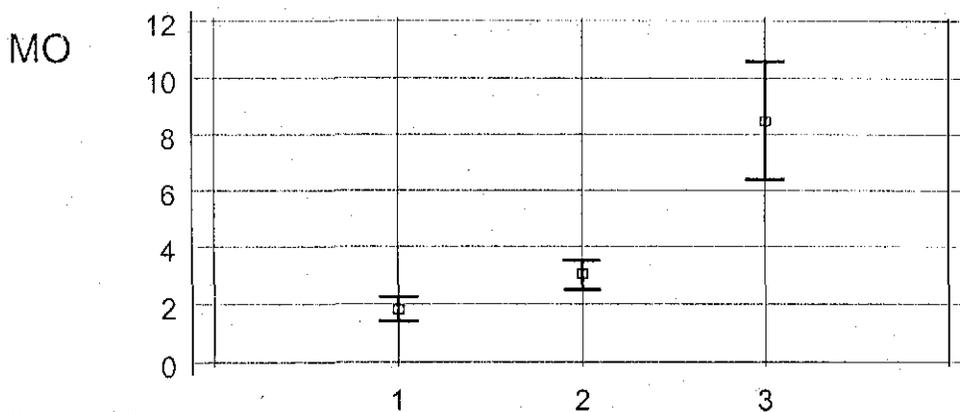
G25	19° 57' 38"	100° 27' 26"
G26	19° 54' 25"	100° 22' 04"
G27	19° 59' 57"	100° 13' 46"
G28	20° 03' 10"	100° 13' 01"

ANEXO II

GRAFICAS DEL APARTADO ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS SEDIMENTOS



Gráfica que muestra el comportamiento del pH en las tres zonas de estudio; la zona 1 pertenece a la Cuenca media, la zona 2 al Curso Medio Bajo y la zona 3 al Curso alto.



Gráfica que muestra el comportamiento de la materia orgánica en las tres zonas de estudio; la zona 1 pertenece a la Cuenca media, la zona 2 al Curso Medio Bajo y la zona 3 al Curso alto.

Arena (%)

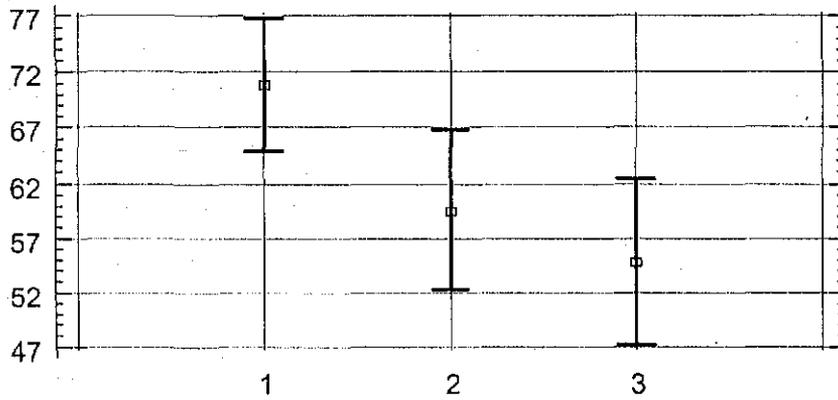


Figura que muestra la diferencia en la concentración de arena en las 3 zonas de estudio, siendo 1 Cuenca media, 2 Curso Medio Bajo y 3 Curso Alto.

Limo (%)

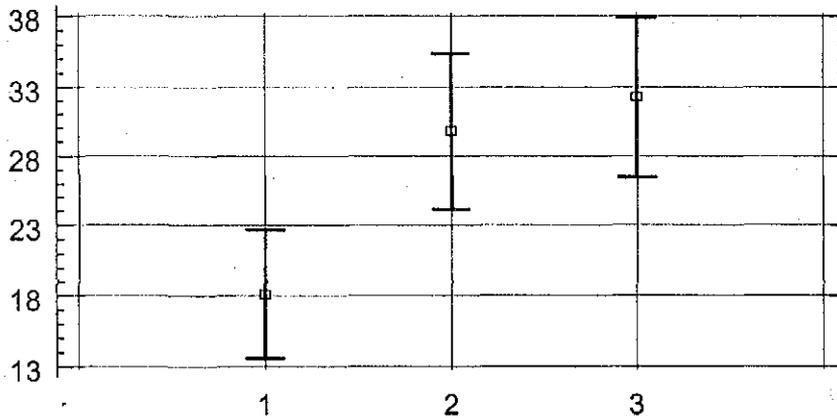
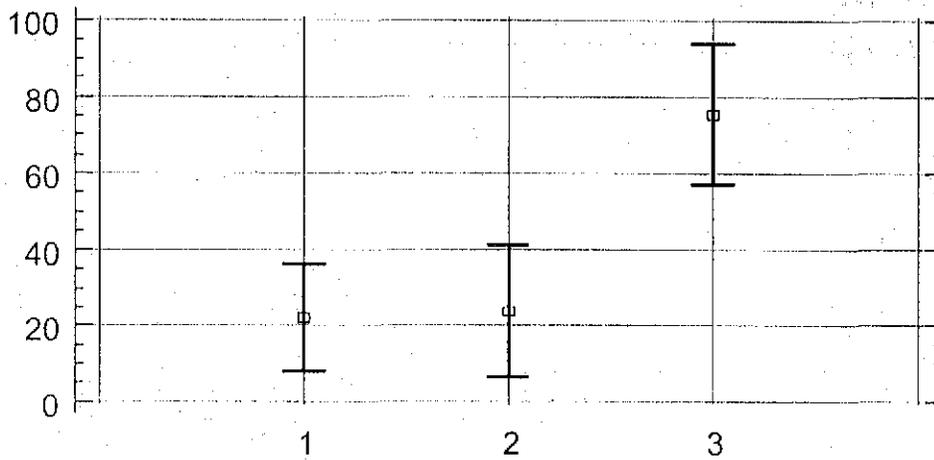


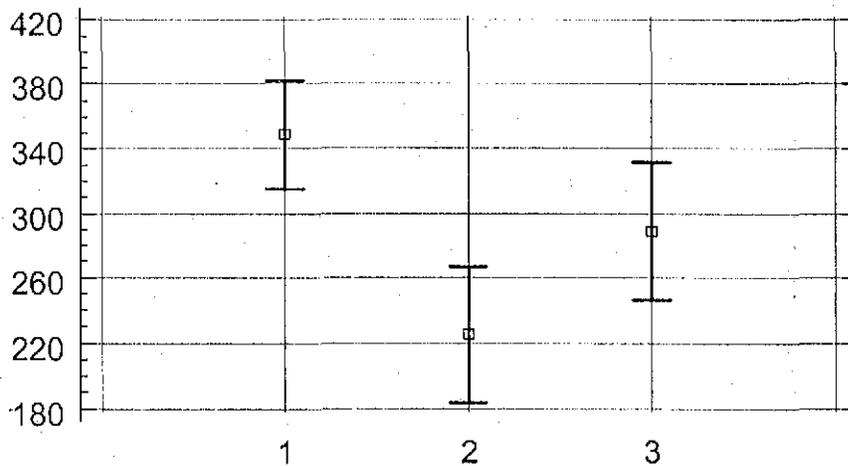
Figura que muestra la diferencia en la concentración de limo en las 3 zonas de estudio; siendo 1 la Cuenca media, 2 Curso Medio Bajo y 3 Curso Alto.

Cu Tot (ppm)



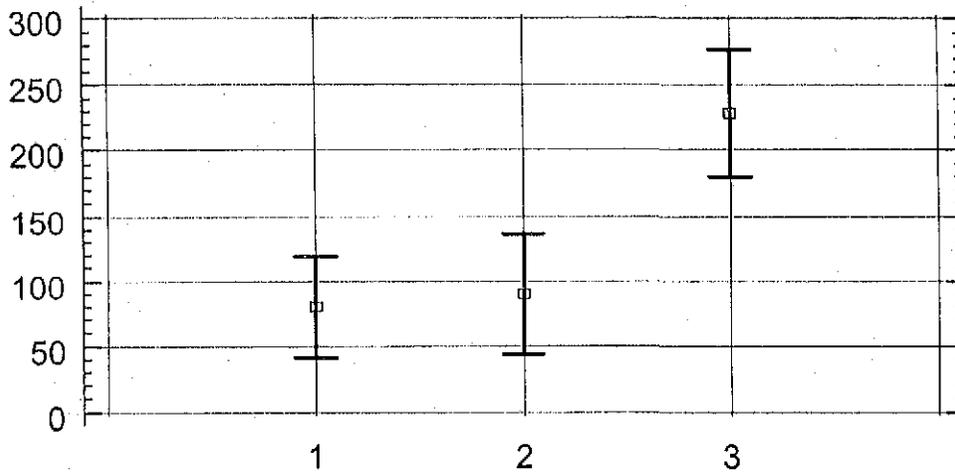
La figura señala las diferencias que existen entre las tres zonas de estudio con relación a la concentración de Cu total; 1 equivale a la Cuenca media, 2 Curso medio bajo y 3 Curso alto.

Mn Tot (ppm)



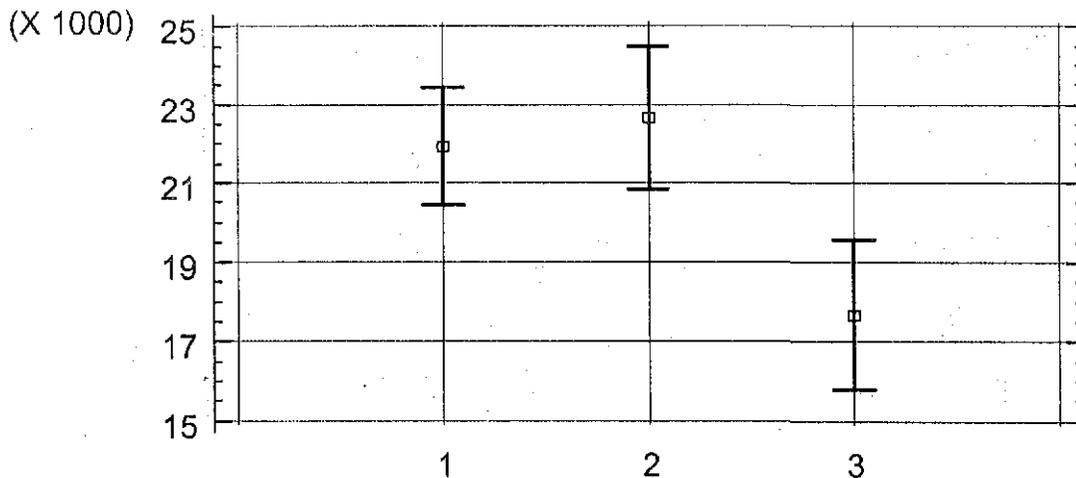
La figura señala las diferencias que existen entre las tres zonas de estudio con relación a la concentración de Mn total, 1 equivale a la Cuenca media, 2 Curso medio bajo y 3 Curso alto.

Zn Tot (ppm)



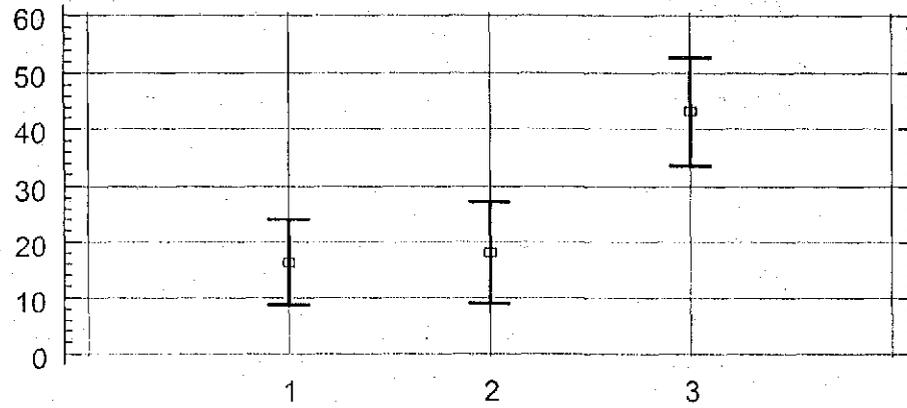
La figura muestra la diferencia entre las tres zonas de estudio con respecto al Zn total, siendo la zona 1 la Cuenca Media, 2 el Curso Medio Bajo, 3 el Curso Alto.

Fe Tot (ppm)



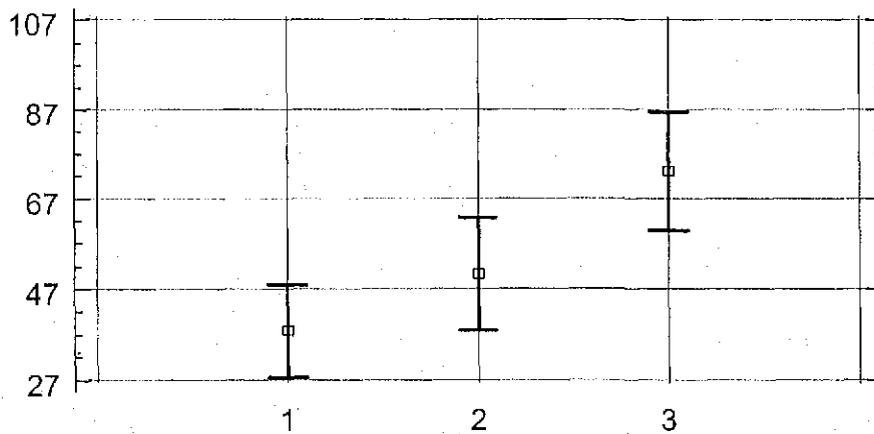
La figura muestra la diferencia entre las tres zonas de estudio con respecto al Fe total, siendo la zona 1 la Cuenca Media, 2 el Curso Medio Bajo, 3 Curso Alto.

Cr Tot (ppm)



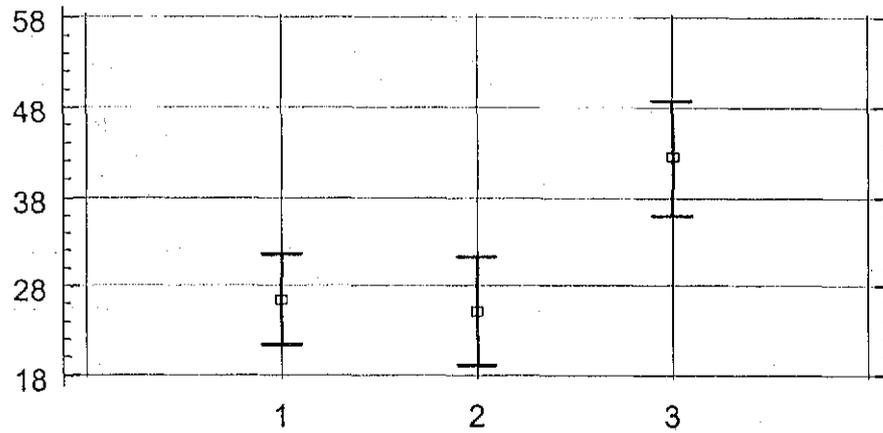
La figura muestra el contenido de Cr total y sus diferencias en las zonas de estudio siendo 1 la Cuenca Media, 2 Curso Medio Bajo y 3 Curso Alto.

Pb Tot (ppm)



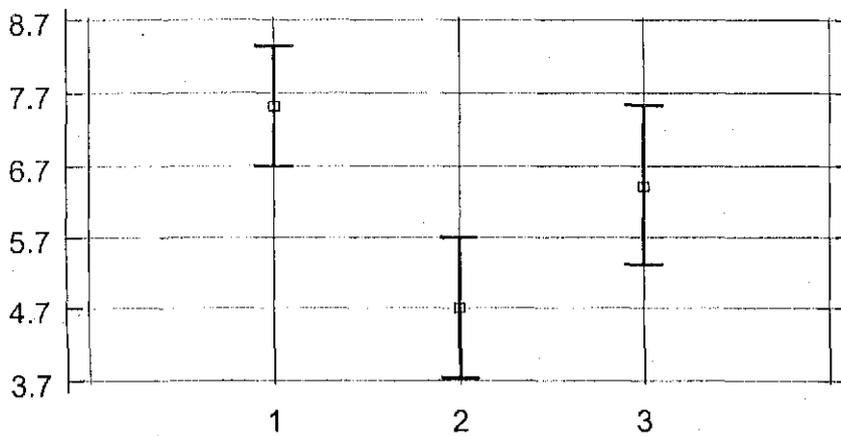
La figura muestra el contenido de Pb total y sus diferencias en las zonas de estudio siendo 1 la Cuenca Media, 2 Curso Medio Bajo y 3 Curso Alto.

Ni Tot (ppm)



La figura muestra la concentración de Ni total y su diferencia en las tres zonas de estudio, siendo el 1 la Cuenca Media, 2 Curso Medio Bajo, 3 Curso Alto.

Co Tot (ppm)



La figura muestra la concentración de Ni total y su diferencia en las tres zonas de estudio, 1 Cuenca Media, 2 Curso Medio Bajo, 3 Curso Alto.

