



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**“Mecanismos de retención de sulfatos
en suelos tropicales (Acrisoles) del sureste
de México.”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(GEOLOGÍA AMBIENTAL)

PRESENTA:

Q. FRANCISCA GARCÍA LÓPEZ

JURADO EXAMINADOR

- 1) DRA. LUCY NATIVIDAD MORA PALOMINO (DIRECTOR DE TESIS)
- 2) DR. JORGE ENRIQUE GAMA CASTRO (PRESIDENTE)
- 3) DRA. SILKE CRAM HEYDRICH (VOCAL)
- 4) DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (SUPLENTE)
- 5) DRA. BLANCA LUCÍA PRADO PANO (SUPLENTE)



MÉXICO, D. F.

MAYO, 2010



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.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme la oportunidad de seguir adelante en mi formación académica.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra y al Instituto de Geología, por el apoyo y facilidades mostradas durante mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

A miembros del comité revisor, quienes aportaron comentarios y recomendaciones en la redacción de este trabajo.

A la Dra. Lucy Mora por tenerme paciencia y orientarme para culminar la presente investigación.

A la Dra. Christina Siebe por sus enseñanzas, apoyo y confianza que me brindó durante este tiempo.

A la maestra Ana María Rocha, por su valiosa ayuda en el aspecto técnico, gracias.

A las personas que me apoyaron en el trabajo de laboratorio, y a cada uno de los miembros del Laboratorio de Edafología Ambiental que me ayudaron a llevar a buen término este trabajo.

Al departamento de paleontología, en especial a la Dra. Ana Luisa Carreño por darme un lugar en la sala de estudiantes, para que mi estancia fuera más grata.

A Gloria Alba Benítez y María Luisa Reyes Ochoa por su atención, disposición y ayuda para realizar los trámites administrativos del Posgrado.

A los amigos Iri, Paty, Nadeshda, Pedro, Felipe, por el apoyo moral y académico en los momentos difíciles, pero sobretodo por sus buenos consejos y amistad.

A los Drs. Cecilio Álvarez, José Guillermo Penieres, José Guadalupe López, Carmen Alfaro y Fernando Ortega, por dejarme compartir sus logros y alegrías, gracias por su amistad.

A César Ignacio Sandoval Chávez por su apoyo incondicional, amor y comprensión en cada paso que doy.

A todas las personas que colaboraron en el presente estudio y contribuyeron en esta etapa de mi vida, gracias.

A la memoria de
Juanita López Zuñiga,
siempre estás en mí
corazón mamá.

A mi familia,
que éste sea un tributo
a su esfuerzo, a sus desvelos,
oraciones, sacrificios,
con profunda gratitud.

La materia prima más valiosa de un país
es la materia gris de sus habitantes,
y la misma se vuelve valiosa
sólo a través de la educación.

Marcos Moshinsky
(1921-2009)

Contenido

Índice de figuras

Índice de tablas

Lista de acrónimos y abreviaturas

Resumen

Abstract

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Generalidades

Capítulo 3. Objetivos

Capítulo 4. Hipótesis

Capítulo 5. Descripción del área de estudio

Capítulo 6. Materiales y métodos

Capítulo 7. Resultados

Capítulo 8. Discusión

Capítulo 9. Conclusiones

Referencias

Anexo

Índice de figuras

- Figura 1.** Ciclo del azufre en suelo.
- Figura 2.** Adsorción no específica de SO_4^{2-} (Tomado de Parfitt & Smart, 1978).
- Figura 3.** Adsorción específica de SO_4^{2-} bidentado (Tomado de Rajan, 1978).
- Figura 4.** Esquema de protonación/desprotonación de un óxido de Fe (hematita) [Tomada de Uehara & Gilman (1981)].
- Figura 5.** Diagrama de estabilidad de minerales de sulfato de aluminio en el intervalo de pH, utilizando diferentes concentraciones de 10^{-4} y 10^{-2} M de SO_4^{2-} (Tomada de Nordstrom, 1982).
- Figura 6.** Ubicación espacial de los perfiles de suelo a lo largo del transecto lineal a partir del CPG-Cactus, siguiendo la dirección preferencial de los vientos (Tomada de Mora, 2005).
- Figura 7.** Esquema de los sitios de muestreo en la catena y a lo largo del transecto, alejándose del CPG-Cactus, datos de depositación de sulfatos y pH de la lluvia.
- Figura 8.** Diseño experimental de la extracción secuencial de SO_4^{2-} inorgánico en suelo, empleando diferentes soluciones extractoras.
- Figura 9.** Curvas de calibración de sulfatos en matriz de agua, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (100 ppm P) y NH_4F (0.5 M) vs respuesta en área del método cromatográfico.
- Figura 10.** Disposición de los perfiles de la catena Cactus (Modificado de Mora, 2005).
- Figura 11.** Distribución de las fracciones de S en forma de SO_4^{2-} soluble, adsorbido, precipitado y S orgánico + reducido de los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr en los perfiles de la catena de **(a)** Cactus Loma, **(b)** Ladera y **(c)** Valle.

-
- Figura 12.** Comportamiento de las fracciones de SO_4^{2-} inorgánico y S orgánico + reducido en los **(a)** horizontes superficiales (Ah) y **(b)** subsuperficiales (Bt/ Btg/Cr) a lo largo transecto.
- Figura 13.** Correlación entre el S depositado en el suelo y las fracciones inorgánicas de S determinadas.
- Figura 14.** Relación entre el pH del suelo (en agua), el % de arcilla y la fracción de sulfato soluble.
- Figura 15.** Correlación de la fracción de SO_4 adsorbido Vs % de arcilla y % de Fe_2O_3 y Al_2O_3 totales.
- Figura 16.** Correlación entre pH (KCl) y sulfato precipitado en los suelos estudiados.
- Figura 17.** Correlación de porcentaje de carbono orgánico vs la fracción de S orgánico y reducido para Bt/Btg/Cr.
- Figura 18.** Modelo de los principales mecanismos de retención de S en Acrisoles, bajo condiciones de depositación ácida (Adaptado y modificado de Prietzel et al., 2004).
- Figura 19.** Porcentaje de S orgánico e inorgánico en los horizontes **(a)** superficiales (Ah) y **(b)** subsuperficiales (Bt/ Btg/Cr) vs distancia al CPG-cactus.

Índice de tablas

- Tabla 1.** Ejemplos de compuestos de azufre con diferentes estados de oxidación.
- Tabla 2.** Estimación global de emisiones de azufre a la atmósfera.
- Tabla 3.** Áreas de superficie específica de acuerdo al tipo de mineral y tamaño de partícula.
- Tabla 4.** Métodos empleados para determinar las diferentes fracciones de azufre en suelo.
- Tabla 5.** Emisión de dióxido de azufre de Complejos Procesadores de Gas y petroquímica básica en el Golfo de México.
- Tabla 6.** Datos de concentración de SO_4^{2-} y SO_2 ($\text{mg. m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$) en suelos cercanos al CPG Cactus.
- Tabla 7.** Características físicas y químicas de las 12 muestras seleccionadas para realizar el fraccionamiento de sulfato inorgánico.
- Tabla 8.** Lecturas de pH de los extractos de suelo en H_2O , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.
- Tabla 9.** Lecturas de Eh de los extractos de suelo en H_2O , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.
- Tabla 10.** Concentraciones de SO_4^{2-} obtenidos de los extractos de agua, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.
- Tabla 11.** Concentraciones de azufre orgánico + reducido calculadas para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.

Lista de acrónimos y abreviaturas

Al	Aluminio
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Fosfato diácido de calcio
Ca	Calcio
DMS	Sulfuro de dimetilo
H ⁺	Protón
H ₂ O	Agua
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HI	Ácido yodhídrico
K	Potasio
Ma	Millones de años
mM	Milimol
Mg	Magnesio
NH ₄ F	Fluoruro de amonio
OMS	Organización Mundial de la Salud
µg m ⁻³	Microgramo por metro cúbico
ppm	Partes por millón
pzc	Point zero charge

Resumen

La depositación ácida por oxidación de SO₂ atmosférico es un problema ambiental, ya que incrementa la acidez en el suelo y modifica el balance de azufre y nitrógeno en el mismo. Una de las consecuencias de esta depositación es el aumento en las concentraciones de azufre en forma de sulfato, el cual tiene el potencial de retenerse en los suelos por distintos procesos de diversa intensidad. El objetivo de este estudio es identificar y cuantificar los mecanismos de retención de sulfatos en Acrisoles afectados por depositación ácida en la periferia del Centro Procesador de Gas Cactus, localizado al norte de Chiapas, México. Para ello, se realizó la extracción secuencial de las fracciones inorgánicas de azufre en el suelo, empleando 12 muestras del mismo, correspondientes a 6 horizontes orgánicos y 6 minerales recolectados a lo largo de una catena y un transecto, en los alrededores del Centro. La fracción orgánica que incluye el azufre reducido se determinó por la diferencia entre el azufre total y las fracciones de sulfato inorgánico presentes en el suelo. Los resultados muestran la presencia de azufre orgánico predominantemente en los horizontes superficiales y en los subsuperficiales como compuestos orgánicos poco solubles. La fracción inorgánica se distribuye principalmente en los horizontes más profundos. Cuando se rebasa la capacidad de retención en forma orgánica por aumento del sulfato depositado el mecanismo de retención de éste continúa por (i) procesos de adsorción a superficies minerales de los oxihidróxidos de Fe y Al y las arcillas caoliníticas, y (ii) precipitación de minerales de tipo $[(Al_x(OH)_y(SO_4)_z]$. Ambos procesos controlan la acidificación del suelo y por otro lado la precipitación de minerales minimiza el efecto tóxico de aluminio en las plantas. Sin embargo, los protones que originalmente acompañaban la fracción que forma compuestos orgánicos, y la fracción de sulfato soluble del total de los sulfatos depositados mantienen el riesgo de lixiviación de las bases del suelo. La retención de sulfatos en el suelo en las diferentes fracciones encontradas en este estudio, depende de la cantidad y gradiente de depositación de azufre, además de otros factores tales como relieve, condiciones climáticas, tipo de suelo y mineralogía.

Abstract

Acid deposition due to oxidation of atmospheric SO₂ is an environmental problem, because it accelerates the natural acidification and modifies the sulfur and nitrogen balance in soil. This deposition causes increased sulfur concentrations as sulfate, which may be subject to various types and degrees of retention processes.

The goal of this work is to identify and quantify the retention mechanisms of sulfate retention in Acrisols affected by acid deposition in the surroundings of the "Cactus" Gas Processing Facilities, located in northern Chiapas, Mexico. Sequential extraction of the inorganic sulfur fractions was performed using 12 soil samples, corresponding to 6 organic and 6 mineral horizons. These samples were collected along a transect and a catena, around the gas facilities. The sulfur organic fraction including reduced sulfur was detected through the difference between total sulfur and the inorganic sulfate fractions found in the soil. The results show the presence of organic sulfur dominating the surface horizons and in the deeper horizons little soluble organic compounds. When the organic retention capacity is surpassed due to increased sulfur deposition, the sulfate retention mechanism continues by (i) adsorption processes on Fe and Al oxyhydroxides and kaolinite mineral surfaces, and (ii) precipitation of minerals like $[(Al_x(OH)_y(SO_4)_z)]$. Both processes control the soil acidification and on the other hand, the minerals precipitation reduces Al toxic effects in plants. However, protons that originally joined the fraction that forms organic compounds and the fraction that remains dissolved from the total deposited sulfates, keep the risk of base leaching. Sulfate retention in soil at the different fractions found in this study, depends on the sulfur deposition intensity and gradient, besides other factors such as relief, climatic conditions, soil type and mineralogy.

1. Introducción

La depositación ácida es un problema ambiental, que se ha intensificando en países que no tienen control y regulación estricta de las emisiones de gases tales como dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Las emisiones de SO_2 promueven la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que en medio acuoso se disocia y deposita en el suelo en forma de H^+ y SO_4^{2-} . Al aumentar el contenido de éstos iones en el suelo, se favorecen los procesos de acidificación y la acumulación de azufre, este elemento se retiene de diferentes formas, de acuerdo a las características del suelo.

El azufre es un elemento esencial en la nutrición de las plantas y es requerido en proporciones casi iguales al fósforo (P). El aporte de SO_4^{2-} juega un papel importante en la producción de energía, formación de aminoácidos y la fijación de N, junto con el ciclo del carbono y el nitrógeno. Anualmente, las deficiencias de azufre son muy frecuentes en cultivos agrícolas, debido a que las cosechas remueven importantes cantidades de azufre del suelo (McGrath *et al.*, 2002), y la fertilización se enfoca a suplir elementos como N, P y K, lo cual deja al azufre en segundo plano. En estudios recientes, realizados en países desarrollados se menciona que la depositación ácida aporta azufre y evita deficiencias en los suelos (McGrath *et al.*, 2002).

El azufre en el suelo puede ser retenido a través de varios procesos que incluyen las transformaciones bioquímicas, la adsorción, la precipitación, inmovilización y oclusión dando lugar a la fracción orgánica e inorgánica. La fracción orgánica es la que representa el mayor porcentaje de azufre en el suelo, hasta el 95% de total que se incorpora (Kertesz & Mirleau, 2004). Sin embargo, puede llegar a ser una

fracción importante, de acuerdo a las características físicas y químicas del suelo. En particular, una fracción de azufre puede quedar en forma soluble, estableciendo un probable riesgo de lixiviación de iones SO_4^{2-} asociado a iones Ca y Mg, favoreciendo la desbasificación (Johnson *et al.*, 1985, 1986). Así mismo, puede existir una competencia de retención de SO_4^{2-} en forma adsorbida y precipitada, mecanismos a los que se les puede atribuir la regulación de pH y Al en solución.

En México, la depositación ácida es frecuente y no se han tomado medidas para el control y regulación en la emisión de SO_2 . En varios casos, se rebasa la normatividad de éste contaminante hasta 15 veces, en comparación con los valores establecidos para casos similares en Estados Unidos (Zuk, 2006).

El Complejo Procesador de Gas-Cactus (CPG-Cactus), localizado en la región del sureste de México, es un caso de estudio en donde se observan el incumplimiento de las normas mexicanas de emisión de contaminantes. Se ha reportado, que la concentración de SO_2 en el aire rebasa la norma de calidad de aire anual ($79 \mu\text{g m}^{-3}$) en un radio de 20 km, con concentraciones de $5000 \mu\text{g m}^{-3}$ de dióxido de azufre a una distancia menor de 10 km del complejo, en periodos de 3 horas (Bravo, 1987). Los estudios realizados en esta región, se enfocan a conocer el monitoreo de contaminantes a la atmósfera y sus efectos en vegetación, cuerpos de agua, monumentos y salud humana (Priego, 2004, Ruiz, 2004). Sin embargo, poco se conoce sobre el impacto de la depositación de estas emisiones en los suelos y menos aún, sobre la dinámica de azufre en los suelos aledaños a los Centros Procesadores de Gas.

Por esta razón, el objetivo de este trabajo, es entender los mecanismos de retención de sulfatos en los suelos aledaños al Centro Procesador de Cactus. En la región, los

suelos son de avanzado desarrollo, cuyas características son pH ácido, baja reserva de nutrientes, predominancia de minerales secundarios como óxidos e hidróxidos de Al y Fe y arcillas caoliníticas. Por lo tanto, la hipótesis general es que dada las propiedades de los suelos, existan fracciones de sulfato asociadas a los minerales secundarios en forma adsorbida, y también, se lleven a cabo mecanismos de precipitación de minerales secundarios de Al/Fe-SO₄, como otra forma de retención de sulfato.

Para entender los mecanismos de azufre retenido en el suelo, se realiza la extracción de las diferentes fracciones de sulfato inorgánico. A partir de una extracción secuencial, en los horizontes orgánicos e inorgánicos de 6 perfiles de suelo, localizados a lo largo de un transecto de 12 km, partiendo del foco de emisión de SO₂.

Este documento se presenta en 9 secciones: en la primera se hace referencia al estudio de S en suelos, con énfasis en las zonas afectadas por depositación ácida. Además, de una revisión sobre aspectos generales de azufre en la naturaleza, origen, procesos de transformación y mecanismos de retención de azufre en los suelos. Los métodos para la extracción de azufre en el suelo y finalmente, los estudios previos realizados en la zona de estudio en donde se identifica el impacto de la depositación ácida en la región.

Las secciones 3 a 6, establecen los objetivos e hipótesis de trabajo, describen la zona de estudio, las características del suelo y la metodología llevada a cabo para responder a las preguntas propuestas.

La sección 7 presenta los resultados, descrita a partir de los datos obtenidos en la

fase experimental y donde se muestran las diferentes fracciones de sulfato obtenido.

Finalmente, los capítulos 8 y 9 de discusión de resultados y conclusiones, en donde se presenta la relación de las fracciones de sulfato cuantificado con las características físicas y químicas de los suelos, y al final se propone un modelo de retención de sulfatos en los suelos.

2. Generalidades

2.1 Aspectos generales del azufre

El azufre (S), es uno de los primeros elementos químicos conocidos por el hombre y constituye uno de los más abundantes en el Universo (Stevenson, 1986), ocupa el quinto lugar (Stevenson & Cole, 1999); se encuentra en meteoritos y en las lunas de Júpiter en forma de sulfatos hidratados (McCord *et al.*, 2001; Zolotov & Shock, 2001). En la corteza terrestre, el S ocupa el lugar decimotercero, siendo la litosfera el mayor reservorio en cantidad aproximada de 10,500 billones de toneladas, distribuidas entre suelo, sedimento, rocas ígneas y metamórficas (Smil, 1985).

2.2 Azufre y compuestos derivados del azufre

El estudio del azufre, ha sido limitado por la gran variedad de estados de oxidación que presenta en la naturaleza, dando lugar a compuestos que pueden estar en estado sólido, líquido o gaseoso. En el suelo, el azufre en estado gaseoso es temporal, mientras que, los otros coexisten en las reacciones del equilibrio del suelo. El azufre tiene nueve estados de oxidación que va desde la valencia -2 hasta +6 referidos en la Tabla 1, siendo los más comunes el sulfuro (-2), dióxido de azufre (+4) y sulfato (+6).

Tabla 1. Ejemplos de compuestos de azufre en la naturaleza con diferentes estados de oxidación.

Estado de oxidación	Compuestos
-2	Sulfuro (H_2S , HS^- , S_2^{2-})
-1	Disulfuro (S_2^{2-})
0	Azufre (S_8)
+1	Diclorodisulfano (S_2Cl_2)
+2	Dicloruro de azufre (SCl_2), sulfoxilato (SO_2^{2-})
+3	Ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)
+4	Dióxido de azufre (SO_2)
+5	Ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)
+6	Sulfato (SO_4^{2-})

Fuente: Steudel (2000).

2.3 Ciclo del azufre

Las principales fuentes de azufre en la naturaleza pueden ser de dos tipos natural y antropogénico (Figura 1). El azufre natural proviene de emisiones volcánicas como ácido sulfhídrico (H_2S) y gases presentes en la atmósfera como dióxido de azufre (SO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfatos (SO_4^{2-}) y sulfuro de dimetilo (DMS), llamados precursores primarios de azufre.

Otras fuentes de azufre en forma de gases a partir de:

- La quema de biomasa vegetal, la cual genera dióxido de azufre,
- Los océanos, las plantas marinas liberan DMS y el agua de mar provee sulfato en una concentración de 28 mM, siendo el segundo anión más abundante después del cloruro (Broecker & Peng, 1982).

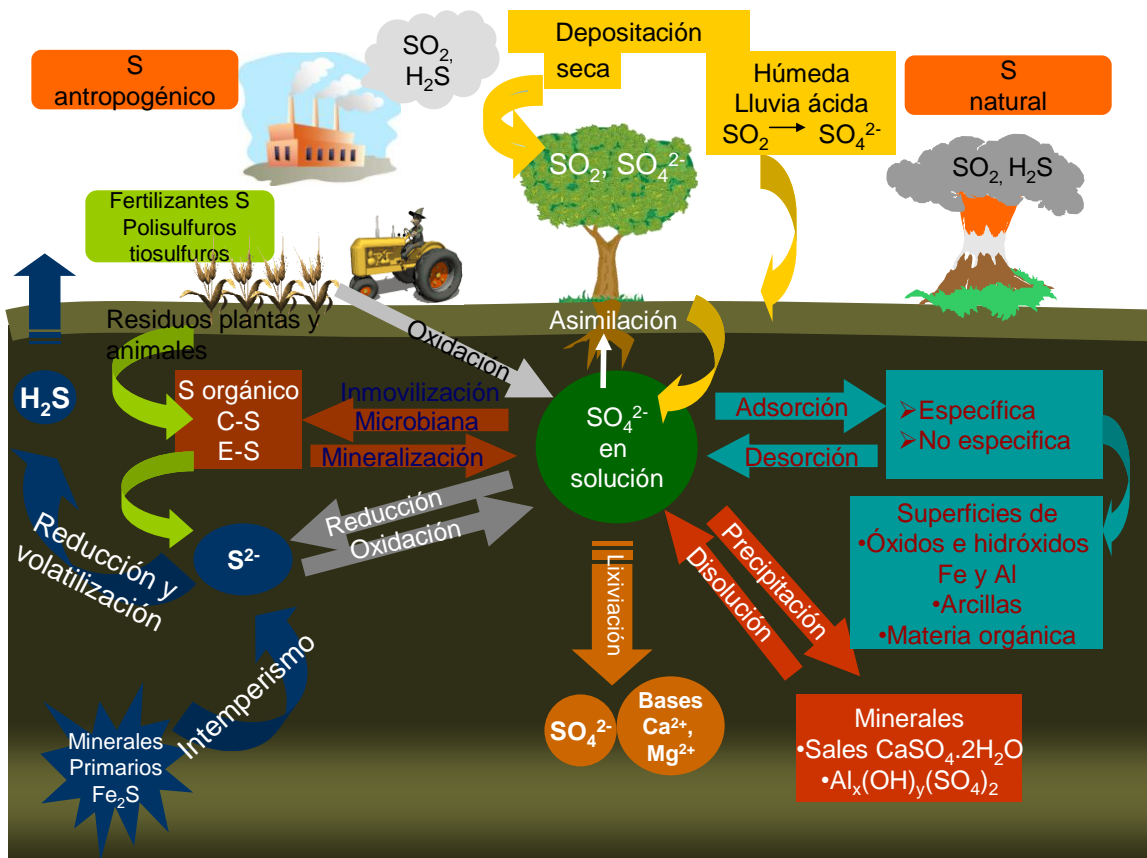


Figura 1. Ciclo del azufre en el suelo.

2.3.1 Origen de azufre antrópico y lluvia ácida

El azufre antropogénico proviene principalmente de actividades industriales a partir de la combustión de carbón mineral, quema de combustibles fósiles, plantas tratadoras de aguas residuales, fábricas de textiles, curtidoras, pulpa y papel, entre otros. Estas actividades emiten gases ricos en H_2S y SO_2 que son liberados directamente a la atmósfera.

Otra fuente de azufre antrópico, es la actividad agrícola, con el uso de agroquímicos en formas de sulfato, tales como: sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, de potasio (K_2SO_4), de calcio (CaSO_4), tiosulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$ y polisulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_n]$, entre los más importantes.

Hasta 1990, los niveles de SO₂ emitidos por la quema de combustibles fósiles representaban el 54% de SO₂ que entraba a la atmósfera, como resultado de las actividades industriales (Tabla 2). De tal manera, que la deposición ácida ha sido una fuente importante de azufre en los ecosistemas naturales.

Tabla 2. Estimación global de emisiones de azufre a la atmósfera.

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

Fuente: Logan, 1983 y Houghton et al, 1990 en Krupa (1997).

DMS: sulfuro de dimetilo.

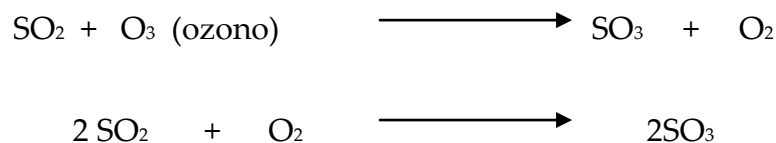
El azufre emitido a la atmósfera por fuentes naturales y antropogénicas es depositado en los suelos por dos vías: húmeda y/o seca. La deposición húmeda esta representada por la lluvia ácida que resulta de reacciones químicas que producen H₂SO₄. Mientras que, la deposición seca se lleva a cabo por el depósito de SO₂ y SO₄²⁻ asociada a partículas de polvos o nieve de la atmósfera.

El SO₂ es el principal precursor del trióxido de azufre (SO₃) en la atmósfera y su vida media es corta, de unos 2 a 4 días. De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana (NOM-022-SSA1-1993) de calidad de aire, el SO₂ como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor máximo permisible de concentración de 0.13 ppm (341 µg/m³) en 24 horas una vez al año y 0.03 ppm (79 µg/m³) en una media aritmética anual, para protección a la salud humana.

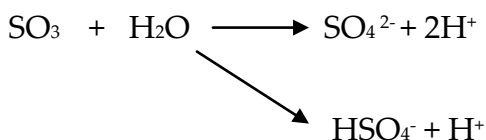
El SO₂ es un gas irritante para el sistema respiratorio y con una exposición de larga duración puede conducir al incremento de enfermedades de las vías respiratorias como la bronquitis. En periodos cortos de exposición, puede producir cambios en la función pulmonar en asmáticos (OMS, 2006).

Las concentraciones medias anuales oscilan entre 20 y 40 ug /m³ en la mayoría de las ciudades de los países desarrollados y las medias diarias generalmente no son mayores de 125 ug/m³ (OMS, 2006).

La oxidación de azufre en la atmósfera se lleva a cabo mediante dos tipos de procesos químicos. Uno a partir de la combinación con ozono y el otro con el oxígeno atmosférico. A continuación, se esquematiza el mecanismo de cada una de estas reacciones:



El trióxido de azufre reacciona con el vapor de agua de las nubes, de esta reacción resulta el ácido sulfúrico:



El destino final es el ión sulfato, usualmente como H₂SO₄. Este compuesto tiene características higroscópicas, que facilitan su disolución y lavado en eventos de precipitación pluvial dando como resultado la lluvia ácida.

El viento influye en el transporte y dirección de SO₂ y de otras partículas contaminantes, el cual los lleva a lugares lejanos de la fuente de emisión, afectando su permanencia en la atmósfera y la posterior depositación.

La lluvia ácida tiene efectos desfavorables sobre diversos ecosistemas, induce daños a la vegetación, acidificación de cuerpos de agua y suelo (Howarth, 1988). Haciendo hincapié en la depositación atmosférica de los compuestos ácidos como SO₂ y NO_x, se ha demostrado que éstos aceleran los procesos de acidificación en los suelos (Binkley *et al.*, 1989; Ulrich & Summer, 1991). Dependiendo de las características físicas y químicas de los suelos, la acidificación conduce a la disminución del pH y como consecuencia pérdida de nutrientes (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) desde los sitios de intercambio y movilización de especies de Al³⁺ y Mn²⁺, que pueden actuar como agentes fitotóxicos en las plantas (Summer *et al.*, 1991; Marschner, 1995).

Durante finales de 1960 e inicios de 1970 en Europa y América del Norte, se observaron picos máximos de las emisiones de SO₂ a la atmósfera. Estudios realizados en los suelos de Inglaterra demuestran que la depositación de azufre alcanzó una concentración de 70 Kg.ha⁻¹ o más (McGrath *et al.*, 2002). Es así como se establecen desde el año de 1970, numerosas estrategias para el control y prevención de la emisión de SO₂ tales como: procesos de desulfurización del carbón, tratamiento de gases residuales y selección de los combustibles fósiles con menores contenidos de S.

Actualmente, las entradas de S por depositación atmosférica en Europa Occidental, son menores a 10 Kg.ha⁻¹ de S. Lo que ha incrementado las deficiencias de este elemento para muchos cultivos agrícolas, debido a que anualmente las cosechas

remueven importantes cantidades de S del suelo (McGrath *et al.*, 2002). Por tal razón, The Sulphur Institute predice un déficit global de 11.1 millones de entrada de S al suelo en el año 2010 (Messick & Escobar, 1994).

Definitivamente, la introducción y utilización de este tipo de controles, ha disminuido considerablemente las emisiones de SO₂ en países desarrollados durante el periodo 1990-1998. Las emisiones de SO₂ disminuyeron en un 52 % en los EU y en un 17 % en Canadá. Sin embargo, en Asia existe un aumento global del 16 % de emisión SO₂ en este mismo periodo (Cape *et al.*, 2003).

Por otro lado, en países en vía de desarrollo el control de las emisiones de SO₂, es poco controlado, por lo tanto, siguen representando un problema ambiental. En México, la actividad petrolera ha sido la responsable de la mayor cantidad de emisiones contaminantes a la atmósfera. En particular, el Istmo de Tehuantepec y el Golfo de México son regiones en donde más se concentran estas emisiones (Bravo, 1987). El complejo procesador de Cactus y sus alrededores son lugares en donde más emisiones de gases se han detectado, alrededor de 5000 ug/m³ de SO₂ (Bravo, 1985).

2.3.2 Azufre en el suelo

El suelo como parte de un ecosistema natural actúa como depósito de azufre que se intercambia de manera dinámica en compuestos azufrados orgánicos e inorgánicos. La concentración de azufre total en el suelo varía entre 50-50,000 ppm, y depende de condiciones tales como; humedad, temperatura y relieve, entre otras.

-Fracción orgánica

La fracción orgánica representa el 95 % de azufre total en el suelo, según Kertesz & Mirleau (2004). Esta fracción se encuentra en los horizontes superficiales, y depende del tipo de suelo y la región. La concentración de azufre orgánico disminuye con la profundidad del suelo, excepto en suelos enterrados por procesos de erosión-depositación o en paleosuelos.

El azufre orgánico se divide en dos grupos, de acuerdo a lo documentado por Johnson & Nishita (1952) y Freney & colaboradores (1970):

1. Carbono-azufre (C-S),

$$\text{C-S} = \text{S total} - \text{S reducible con HI}$$

Donde HI es ácido yodhídrico,

2. Ésteres de sulfato (E-S),

$$\text{E-S} = \text{S reducible con HI} - \text{S en forma de SO}_4^{2-}$$

Los compuestos de carbono-azufre pueden derivarse de la caída de hojarasca y la polimerización de E-S (Konova, 1975). Una de las características de estos compuestos, es la formación de enlaces covalentes con compuestos húmicos (McGill & Cole, 1981), lo que los hace ser poco lábiles y disponible para plantas y microorganismos (Freney *et al.*, 1971; Fitzgerald *et al.*, 1982). Estos compuestos forman aminoácidos tales como la metionina, cisteína y sulfolípidos (Tabaitabai & Bremner, 1972). Por otro lado, los compuestos de E-S proceden de la biomasa microbiana y actúan como almacenamiento de azufre disponible para la nutrición vegetal (Fitzgerald, 1978). Éstos tienen grupos de C-O-S, C-N-S y C-S-S que forman

compuestos como sulfato de colina, sulfato fenólicos y polisacáridos sulfatado (Tabaitabai, 1982). En algunos suelos, la formación de ésteres de sulfatos puede durar de semanas a meses, después que el sulfato ha sido integrado al suelo.

-Fracción inorgánica

Las formas más comunes de azufre inorgánico en el suelo son: sulfatos y sulfuros. En suelos bien drenados y aireados, predominan los compuestos de SO_4^{2-} , que puede ser movilizado por los microorganismos, plantas y animales. En condiciones anaerobias y saturadas de agua, el azufre es transformado por la biomasa microbiana a sulfuros y ácido sulfhídrico que se volatiliza a la atmósfera. También, los sulfuros se encuentran en suelos sulfatos ácidos como consecuencia de la lixiviados de pirita (Fe_2S), y derivados de minerales primarios por efecto de intemperismo.

La concentración de azufre en el suelo, depende en gran medida del estado de oxidación del azufre y de factores locales tales como: humedad, temperatura y pH. Así mismo, las entradas de azufre tales como: depositación ácida, aporte de materia orgánica de residuos de cosechas y fertilizantes (Brady, 1984; Edwards, 1998).

2.3.3 Procesos de transformación y retención de azufre en el suelo

En el suelo, el azufre puede ser retenido a través de varios procesos que incluyen las transformaciones bioquímicas, la adsorción, la precipitación, inmovilización y oclusión dando lugar a la fracción orgánica e inorgánica:

a- Procesos de retención de azufre orgánico

- Asimilación de sulfato en compuestos orgánicos por plantas
- Inmovilización de sulfato en compuestos orgánicos por microorganismos
- Mineralización de compuestos orgánicos azufrados

b- Procesos de retención de azufre inorgánico

i) Adsorción

- Adsorción no específica: SO_4^{2-} débilmente adsorbido a la superficie mineral de los coloides del suelo
- Adsorción específica: SO_4^{2-} fuertemente adsorbido a la superficie mineral de los coloides del suelo

ii). Precipitación de sulfatos

- Precipitación de SO_4^{2-} en forma de sales solubles e insolubles
- Precipitación de SO_4^{2-} en la fase mineral como $[\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z]$

2.3.3.1 Asimilación de sulfato por plantas

El sulfato es la única especie de azufre aprovechable para las plantas, y puede provenir del sulfato en la solución del suelo, el adsorbido en la fase mineral y el azufre orgánico fácilmente mineralizable. Las plantas absorben y transportan el sulfato a través de las raíces en dirección hacia los brotes o por absorción directa de SO_2 y SO_4^{2-} en estomas y cutícula de las hojas, éstos se dirigen hacia los tejidos y la savia de la planta, durante los eventos de lluvia.

Si bien, el sulfato es almacenado en los tejidos de la planta, la mayor parte de este ión puede ser usado en la transformación de aminoácidos, proteínas y aceites, entre otras funciones necesarias en las planta. Entre las funciones que desempeña el azufre en plantas están, la formación de aminoácidos como: cisteína, metionina y cistina, proteínas y aceites. También, forma parte importante de ciertas enzimas y

vitaminas, entre ellas la biotina, tiamina y B1, glutatiónina, coenzima A, ácido tióctico, tiocianato, y glutatióna. Además, de ser utilizado para la formación de clorofila en los componentes estructurales del protoplasma y en las uniones bisulfurosas, tales como los grupos sulfhídrido (-SH), el azufre controla los procesos de fotosíntesis, fijación de nitrógeno, y forma parte de glucósidos que son componentes esenciales de los aceites de cebolla, ajo y crucíferas, que dan el olor característico a los aceites y les confiere resistencia a la sequía.

2.3.3.2 Inmovilización de sulfato por microorganismos

La inmovilización de azufre, es un proceso que tiene lugar principalmente en los horizontes superficiales del suelo. Está controlada por la actividad de los microorganismos, que a su vez está afectada por la temperatura, la humedad, la materia orgánica y la depositación atmosférica. La inmovilización rápida, se favorece por la alta actividad microbiana y una adecuada disponibilidad de carbono y nitrógeno en el suelo (Fitzgerald *et al.*, 1982; Schindler *et al.*, 1986). Durante la inmovilización microbiana el sulfato se transforma en compuestos de bajo peso molecular, como ésteres de sulfato que son transformados a compuestos orgánicos insolubles (Edwards, 1998). La formación de materiales orgánicos produce gases como H₂S, disulfuro de carbono (CS₂), sulfuro de carbonilo (COS) y metilmercaptano (CH₃SH), éstos pueden ser adsorbidos por coloides del suelo y algunos escapan a la atmósfera, donde cambios químicos los transforman y eventualmente retornan al suelo.

2.3.3.3 Mineralización de azufre orgánico a sulfato inorgánico

La mineralización de azufre, es un proceso que realizan los microorganismos,

transformando compuestos orgánicos a sulfato inorgánico, depende de factores ambientales tales como: temperatura, humedad, aireación, pH, materia orgánica y la depositación atmosférica. (Williams, 1967; Brady, 1984).

Los microorganismos movilizan el azufre orgánico a sulfato inorgánico soluble, probablemente por mecanismos de oxidación directa de enlaces S-C y la conversión de enlaces S-S a enlaces de ésteres de sulfato, después el sulfato inorgánico puede liberarse a través de la hidrólisis. La biomasa microbiana inmoviliza el azufre cuando se tiene este elemento de manera insuficiente en el sistema, en caso contrario, cuando el azufre ésta más disponible que lo necesario para los microorganismos, se produce la mineralización. En los suelos la cantidad de azufre que se mineraliza anualmente es de 0.5-3.1 % proveniente del almacenamiento de azufre orgánico (Eriksen *et al.*, 1998).

El sulfato liberado a través de la hidrólisis puede pasar a ser parte del sulfato soluble de la solución del suelo, este ión es fácilmente lavado del suelo y puede ser lixiviado a los acuíferos. La magnitud de la pérdida de sulfato en los suelos agrícolas depende del contenido de humedad, la capacidad de retención del agua, la textura, la cantidad de agua que pasa a través del suelo, de la inmovilización de los microorganismos durante la descomposición de los residuos vegetales y el tipo de cultivo (McGrath *et al.*, 1996).

Otros factores que conllevan a deficiencias de azufre en el suelo son, el bajo contenido de materia orgánica y la baja concentración de azufre atmosférico. En suelos de textura gruesa se pueden esperar las mayores pérdidas de sulfato, principalmente en regiones húmedas y semihúmedas, donde el proceso de lavado es predominante.

La deficiencias de azufre en los cultivos, pueden ser contrarrestadas con el uso de abonos verdes y orgánicos (estiércol), el reciclado de residuos de la cosecha (Sammi *et al.*, 2002) y lodos de aguas residuales (Tabaitabai & Chae, 1991), los cuales desempeñan un papel importante en el mantenimiento adecuado de las reservas de azufre en suelo, al cumplir con los requerimientos que necesitan los cultivos sin recurrir a agroquímicos.

2.3.3.4 Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que involucra la adherencia de un líquido o un gas en la superficie de un sólido. El componente que se adsorbe se denomina adsorbato y el sólido recibe el nombre de adsorbente, algunos adsorbentes son: carbón activado y silica gel. En suelos los adsorbentes son los minerales tamaño arcilla tales como: arcillas caoliníticas, óxidos de Ti y Mn, óxidos e hidróxidos de Fe como la goetita, hematita, etc.

Los superficies de los óxidos e hidróxidos Fe y Al han sido uno de los compuestos bien caracterizados en los suelos, entre ellos se conoce mejor el comportamiento de ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematita (Fe_2O_3), gibsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) y alófano ($x\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Estos minerales, se definen por tener la capacidad de adsorber aniones tales como los SO_4^{2-} (Rajan, 1978; Prietzel *et al.*, 2008).

Los óxidos e hidróxidos de Fe y Al son componentes que favorecen la retención y translocación o movimiento de S en suelos ácidos de bosques tropicales (Biswas *et al.*, 2003). Chao y colaboradores en 1962, determinaron que la adsorción de SO_4^{2-} en los suelos depende del tipo de arcilla de acuerdo al siguiente orden: caolinita >

illita > esmectita. Éste representa al menos el 30% del total de almacenamiento de azufre en algunos suelos (Rochelle *et al.*, 1987).

A- Adsorción no específica

La adsorción no específica, implica una atracción electrostática entre los aniones y la superficie de los minerales, debido a las cargas positivas en la superficie del mineral. La adsorción no específica, se incrementa cuando desciende el pH, es decir, se presenta por protonación y origina cargas positivas en la superficie de la materia orgánica, de minerales como óxidos e hidróxidos (Rajan, 1978). En la Figura 2, se observa la adsorción no específica de sulfato en cualquiera de estas superficies.

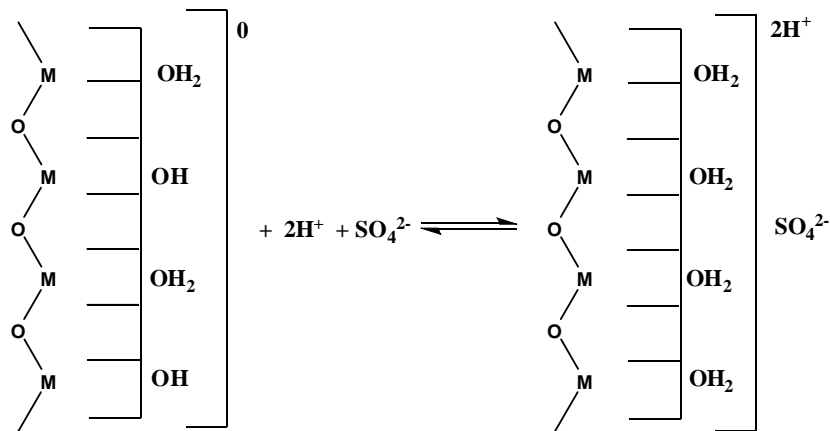


Figura 2. Adsorción no específica de SO₄²⁻ (Tomado de Parfitt & Smart, 1978).

B- Adsorción específica

La adsorción específica ocurre por intercambio de ligantes (Parfitt & Smart, 1978), este intercambio se da cuando se incorpora el sulfato en la capa de coordinación de un metal (M) como Al o Fe (Figura 3), que va acompañada generalmente por el consumo de protones (H⁺), desplazamiento de agua (H₂O) y la liberación de iones

hidroxilo (OH^-), proceso que contribuye al aumento del pH del suelo (Rajan, 1978).

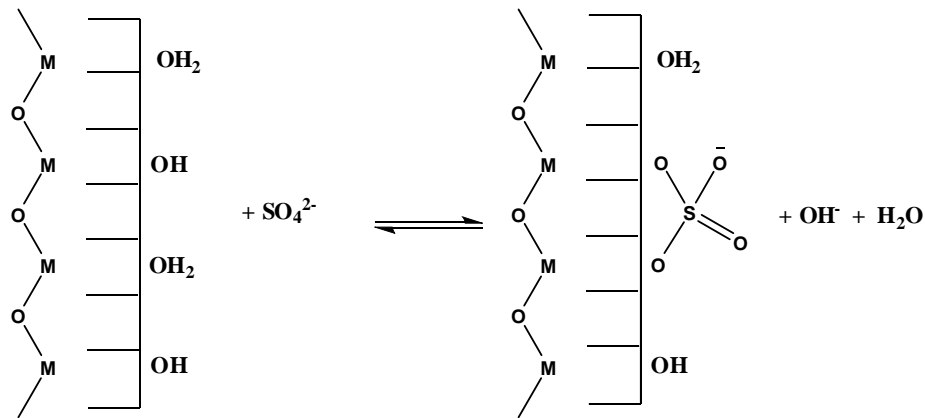


Figura 3. Adsorción específica de SO_4^{2-} bidentado (Tomado de Rajan, 1978).

Se conoce que en el suelo los factores que favorecen la adsorción específica son: pH, área superficial específica y competencia aniónica. La disminución de pH promueve la protonación de los grupos funcionales. En la Figura 4, se describe la protonación, en donde se genera una carga superficial positiva, que da lugar a la adsorción aniónica. En sentido contrario, cuando se desprotona existe una superficie de carga negativa que lleva a la adsorción catiónica en la hematita. Es decir los cambios en el pH influyen fuertemente en el desarrollo de la carga superficial (Sposito, 1989).

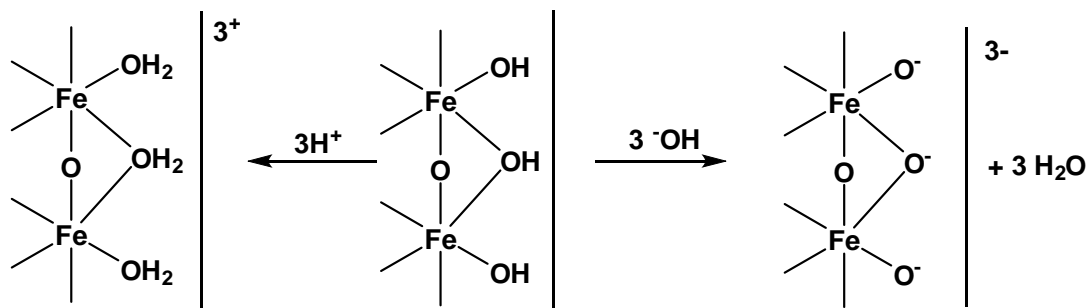


Figura 4. Esquema de protonación / desprotonación de un óxido de Fe (hematita) (Tomado de Uehara & Gilman, 1981).

Por otro lado, la estructura interna de los minerales y el tamaño de partícula

repercute en el área superficial. Tal es el caso, de minerales pobremente cristalizados como la ferrihidrita y alófano, que tiene mayor superficie específica, mientras que la arcilla caolinítica y óxidos e hidróxidos de Fe y Al tienen menor área de superficie. Estos últimos son minerales predominantes en ambientes tropicales. Los datos de área superficial específica de algunos minerales se encuentran en la Tabla 2, en donde se observa que aumenta la superficie específica cuando disminuye el tamaño de grano.

Tabla 3. Áreas de superficie específica de acuerdo al tipo de mineral y tamaño de partícula.

Mineral	Superficie específica (m ² g ⁻¹)	Método de medición
Arena gruesa	0.01	Temperatura baja, adsorción de N ₂ (BET)*
Arena fina	0.1	
Limo	1.0	
Caolinita	5-100	
Micas (illita)	100-200	BET
Óxidos e hidróxidos de Fe y Al	100-300	BET
Ferrihidrita	200-300	
Vermiculita	300-500	Adsorción de etilenglicol
Montmorillonita (saturada de Na)	750	Adsorción de etilenglicol
Alófano	1000	Incluye superficie interna y externa

*BET, Branauer, Emmet y Teller. Fuente: Fripiat (1965), modificado.

Finalmente, el SO₄²⁻ adsorbido presenta una cinética de equilibrio en solución y puede ser reemplazado por otros aniones de gran capacidad de coordinación. De acuerdo con la siguiente serie general de intercambio aniónico (Fassbender ,1982):



Por ejemplo, el aumento en la concentración de fosfatos conduce a una desorción de SO₄²⁻ adsorbido. El fosfato impide en mayor grado la adsorción de SO₄²⁻, cuando

éste se encuentra en concentraciones bajas en el suelo.

2.3.3.5 Precipitación de minerales de sulfato

En los suelos, los sulfatos están presentes en minerales de calcio, bario, sodio, magnesio y hierro. Por ejemplo el yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ se presenta en suelos yesíferos, la barita $[\text{BaSO}_4]$ en suelos sulfato ácidos (Hanor, 2000), las sales de Na_2SO_4 y MgSO_4 en evaporitas (Keller *et al.*, 1986) y jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ en suelos sulfato ácidos o afectados por drenaje ácido (Van Breemen & Harmsen, 1975; Bigham *et al.*, 1996).

Otra forma de precipitación de minerales de sulfato, son los mencionados por Adams & Rawajfih (1977), llamados sulfato de hidroxialuminio $[(\text{Al}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z)]$. Varios estudios han revelado la existencia de estos minerales en suelos sulfato ácidos (Van Bremen, 1973), provenientes de drenaje de residuos mineros (Wolt, 1981). Prietzel y Hirsch (1998), realizaron la síntesis en laboratorio de basaluminita y alunita, éstos fueron disueltos con diferentes soluciones, mismas que se utilizan en extracciones de suelos forestales, las cuales permiten concluir la existencia de estos minerales. Por otro lado, Agbenin (2003) sugiere la existencia de sulfato de aluminio, a partir de cálculos de productos de solubilidad. Delfosse (2005) y Prietzel *et al.* (2008), lograron identificar minerales de sulfato de aluminio, en suelos de tipo Andosol en inmediaciones del Volcán Masaya, Nicaragua. Los cuales fueron identificados mediante técnicas conocidas como XANES, en donde se observó que la precipitación de sulfato de aluminio es promovida por un aporte muy alto de azufre antropogénico, en particular en suelos ácidos (Khanna *et al.*, 1987). El hecho de que estos minerales, se encuentren como grano fino con tamaño de partícula pequeña y pobremente cristalizada, dificulta su identificación en los

suelos. Entre los precipitados, se encuentra la alunita que ha sido encontrada en ambientes sedimentarios (Long *et al.*, 1992), cavernas (Polyak & Güven, 1996) y en regiones volcánicas, donde existe alta sulfidación hidrotermal, la basaluminita se ha encontrado en piedra arenisca y la jurbanita en minas de cobre (Dill, 2001).

Las condiciones necesarias para la precipitación de minerales de sulfato de aluminio son: la existencia de altas concentraciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Prietzl & Hirsch, 1998), SO_4^{2-} y H^+ . Lo que indica que el pH y la concentración de SO_4^{2-} son muy importantes para la formación de minerales como se observa en el diagrama de estabilidad de jurbanita, alunita y gibsita (Figura 5). A valores de pH alto, la gibsita es el mineral más estable, mientras que, la alunita (entre 3.3 a 5.7) y jurbanita ($\text{pH} < 4$) son estables a intervalos de pH ácidos para concentraciones de SO_4^{2-} 10^{-4} y 10^{-2} .

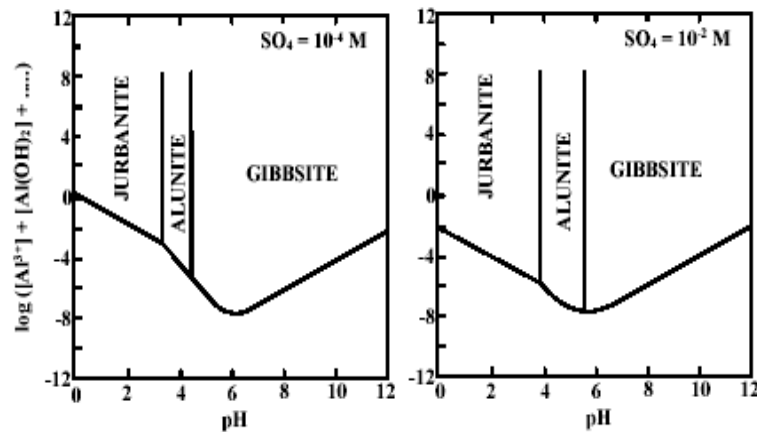
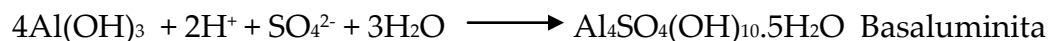
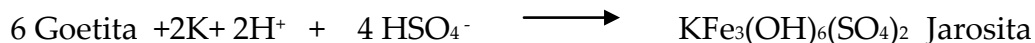
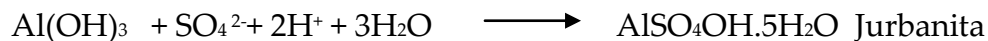
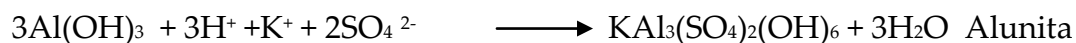


Figura 5. Diagrama de estabilidad de minerales de sulfato de aluminio en el intervalo de pH, utilizando concentraciones de 10^{-4} y 10^{-2} M de SO_4^{2-} (Tomada de Nordstrom, 1982).

La formación de minerales puede seguir algunas de las siguientes reacciones:





Cuando existe una progresiva acidificación del suelo con contenidos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ o cationes poliméricos de hidróxido de aluminio $[\text{Al}_x (\text{OH})_y^{(3x-y)+}]$ en los minerales arcillosos, éstos dan lugar a la transformación gradual a minerales basaluminita, alunita y finalmente jurbanita. Cada transformación está asociada con un consumo de protones y sulfatos, los primeros podrían contribuir a regular la entrada de protones en la solución del suelo (Nordstrom, 1982) y los sulfatos son una fuente de azufre para las plantas.

2.4 Métodos químicos para la extracción de fracciones de azufre en el suelo

Actualmente, se emplean soluciones extractoras de S citadas en el manual de The Sulphur Institute, (1968). Las soluciones químicas, comúnmente recomendadas para el análisis de S del suelo, extraen diferentes fracciones de este elemento y están enfocadas en conocer la cantidad de azufre disponible para las plantas (Tabla 4).

Tabla 4. Métodos empleados para determinar las diferentes fracciones de azufre en suelo.

Método	Fracción del S extraída	Observaciones	Referencia
Agua, CaCl ₂ y KCl	Sulfato soluble.	El cloruro extrae sulfato soluble y una pequeña porción de S orgánico.	Curtin & Sayers, 1990; Prietzel & Hirsch, 2000.
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , KH ₂ PO ₄	Sulfato soluble y adsorbido.	El fosfato desplaza al sulfato adsorbido asociado a minerales.	Curtin & Sayers, 1990.
NH ₄ F	Sulfato inorgánico: soluble, adsorbido precipitado como minerales de sulfato de aluminio.		Prietzel & Hirsch, 2000.
Reducción de azufre con HI	Sulfato orgánico (sulfamatos, ésteres de sulfato) e inorgánico.	Valoración colorimetría con azul de metileno.	Johnson y Nishita, 1952; Freney, 1961, Tabaitabai, 1982.
Titulación con AgNO ₃	Tioles y disulfuros orgánicos.	Se utiliza un electrodo de Ag ₂ S.	Strehl & Prietzel, 1999.
Níquel-Raney	S en mercaptanos, sulfóxidos, ácidos sulfínicos y sulfónicos aromáticos.	El azufre tiene reacción específica con Níquel-Raney.	DeLong & Lowe, 1961; Freney <i>et al.</i> , 1970.
Reducción de azufre con Cr	S elemental y la reducción de S unido a FeS y FeS ₂ .		Zhabina & Volkov, 1978.

En la década de 1990, se hicieron avances importantes en las técnicas de cuantificación de sulfato soluble como: cromatografía de líquidos de alta resolución y autoanalizadores FIAS, (Warman y Sampson, 1992; Singh y Srivastava, 1993; Tabaitabai, 1996). También, los estudios de Mayer y colaboradores (2001), acerca de la abundancia de los isótopos estables de azufre (³⁴S/³²S), ofrecen una posibilidad de conocer el origen de los compuestos de azufre en el suelo.

Hoy en día, se han utilizado técnicas como Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS), también conocido como XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy). Esta técnica, es no invasiva que identifica y cuantifica varias especies de azufre en suelo y ha emergido como una nueva herramienta para la especiación química de azufre orgánico e inorgánico en los suelos (Prietz et al., 2007). Estudios realizados por Prietz et al. (2008), lograron distinguir entre los sulfatos adsorbidos y precipitados minerales de sulfato de aluminio en Andosoles del Volcán Masaya en Nicaragua.

En México, los estudios de azufre reportados son escasos y los que existen se enfocan en determinar la disponibilidad de azufre para las plantas y mejorar las condiciones físicas y químicas del suelo para contrarrestar las deficiencias de azufre en cultivos agrícolas. Sin embargo, pocos avances se han notado en cuanto a procedimientos de extracción desde lo reportado en la literatura en los años sesenta.

2.5 Estudios previos en el área de estudio

En México, los efectos de depositación ácida están asociados a las zonas volcánicas, áreas industriales y de explotación petroleras debido a las emisiones de contaminantes primarios como SO_2 y NO_x . En particular, la región sureste del Golfo de México en inmediaciones de las instalaciones de PEMEX, se han reportado fuerte influencia de depositación ácida.

De acuerdo con los autores Bravo & Torres (1985) y Stoll (1986), el Centro Procesador de Gas Cactus (CPG), es el que más SO_2 emite en la región del Golfo de México. En la Tabla 5, se presentan las emisiones de SO_2 de los complejos

procesadores de gases e instalaciones petroquímicas ubicadas a lo largo del Golfo de México.

Tabla 5. Emisión de dióxido de azufre de Complejos Procesadores de Gas y petroquímica básica en el Golfo de México.

CPG y Petroquímica	Emisión SO ₂ g/s (a)	Emisión SO ₂ g/s (b)
CPG Cactus	5381.9 ^a	1726.5 ^b
CPG Ciudad PEMEX	-----	82.29
CPG Nuevo PEMEX	1.66	—
Cunduacán	6.03	—
Paredón	4.3	432.29
Samaria LL	1.06	—

(a) Bravo & Torres, 1985 y Stoll, 1986.

(b) Grupo de materiales-Batelle, 1999.

Durante el periodo de 1999-2002, se realizó un programa de disminución de emisiones de SO₂ en instalaciones de Pemex, se encontró que el CPG-Cactus es una de las fuentes fijas más grandes en la emisión de dióxido de azufre en la región (Ruiz, 2004). Valdés y colaboradores (2004), analizaron la distribución espacial y estacional de la concentración de SO₂ en la parte norte de Chiapas y Centro de Tabasco y emplearon los datos observados de la red de estaciones de monitoreo de contaminantes del Sistema Automático de Monitoreo Atmosférico de la Región Sur (SAMARS) de PEMEX-Exploración y Producción. Dicho estudio, demuestra que existe un máximo de la concentración de SO₂ en el área de Reforma, Chiapas, durante todas las estaciones del año, lo que atribuyeron a la cercanía de los Complejos Procesadores de Gas Cactus y Nuevo PEMEX. En el mismo año, Priego realizó un estudio de los suelos y la vegetación en las cercanías de las instalaciones petroleras en el norte de Chiapas y centro de Tabasco. Encontró que la vegetación

más perturbada y los suelos más ácidos, se encontraban alrededor de los complejos de Cactus y Nuevo PEMEX.

Estudios realizados por Mora (2005), nos indican que la concentración de SO_4^{2-} depositada por $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ es mayor en suelos cercanos al Centro Procesador de Gas de Cactus y disminuye a la distancia, los datos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos de concentración de SO_4^{2-} y SO_2 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$) en suelos cercanos al CPG Cactus.

Distancia al CPG-Cactus (Km)	Muestreador	Promedio SO_4^{2-} ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$)	Promedio SO_2 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$)
0.7	C- Valle	146.7	104.0
0.7	C-Ladera	161.2	114.2
0.7	C-Loma	172.9	122.6
4	Trapiche	73.8	52.3
8	Vergelito	48.6	34.5
12	Cristo Rey	70.6	50.0
	Blanco	36.49	32.0

Fuente: Mora (2005)

Además, la simulación de la concentración de SO_2 por el método de dispersión de CALPUFF para el año 2003, realizada por Valdés y colaboradores (2008), sobrepasa la norma de la Organización Mundial de la Salud en $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, en donde se incluyeron las localidades de la ciudad de Reforma, Chiapas y Ciudad PEMEX, Tabasco.

3. Objetivos

Objetivo General

Identificar los mecanismos de retención de sulfatos a lo largo de un transecto y catena, afectados por depositación ácida en Acrisoles del sureste de México.

Objetivos Particulares

- i) Desarrollar un procedimiento de extracción secuencial, para separar y cuantificar la concentración de las fracciones de sulfato inorgánico: soluble, adsorbido y precipitado en muestras de suelo.
- ii) Explicar los mecanismos de retención de sulfato inorgánico en suelos Acrisoles.
- iii) Proponer un modelo de retención de S inorgánico y orgánico en esta unidad de suelo, bajo condiciones de depositación ácida.

4. Hipótesis

Con respecto a las soluciones extractoras, empleadas en el fraccionamiento secuencial de sulfato se espera:

- Que el agua por su capacidad de extraer compuestos polares, libere selectivamente el sulfato débilmente retenido en la superficie de las arcillas o en la solución del suelo.
- Que la solución de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, compita por los sitios de adsorción y desplace el sulfato adsorbido de la fase mineral del suelo.
- Que la solución de NH_4F por su reactividad con el aluminio deje libre al precipitado de sulfato de hidroxialuminio.

Se espera que en los horizontes de suelo con altos contenidos de:

- a) Materia orgánica, lleven a cabo la retención de azufre, formando compuestos orgánicos.
- b) Arcilla caolinítica, óxidos e hidróxidos de Fe y Al, lleven a cabo la retención de azufre inorgánico por mecanismos de adsorción de sulfatos, ya que estos minerales pueden desarrollar carga positiva, a medida que disminuye el pH.
- c) Aluminio intercambiable, puede favorecer la precipitación de sulfatos de aluminio, como mecanismo de competencia en la retención de sulfatos.

5. Descripción del área de estudio

La presente investigación fue realizada en el área aledaña al Centro Procesador de Gas, Cactus (CPG-Cactus). Las instalaciones se localizan entre los 17° 15' y 18° 39' de latitud norte y 90 ° 59' y 94° 08' de longitud oeste, con una altitud de 40 a 60 msnm en el Municipio de Reforma, Chiapas. El área se ubica en la región petrolera de la Zona Sur del Golfo de México, sobre la formación denominada "Macizo de Jalpa", separando los dos distritos de petróleo más grandes de la zona: la cuenca Salina del Istmo y la Cuenca de Macuspana-Campeche (Benavides, 1956).

La geología de la región del sur del Golfo de México, fue determinada por eventos estratigráficos y estructurales del Mesozoico y Cuaternario. En el Cuaternario (<1.700 Ma), se originan diferentes regiones o unidades de paisaje de la zona, debido a procesos erosivos por corrientes superficiales y rellenados por sedimentos de los ríos, lo que originó que en la zona afloren rocas del Cuaternario y del Terciario como lutitas, margas, arenas y areniscas. Por otro lado, se llevan a cabo procesos de sedimentación, erosión fluvial y transformación *in situ* de los sedimentos. Según Benavides (1956), tales procesos erosivos dieron origen a diferentes terrazas.

El relieve de la región está diferenciado por procesos de modelado morfoclimático (Ortiz *et al.*, 2005). Estos procesos están definidos por factores de tectonismo en sus fases de plegamiento y dislocaciones del paquete rocoso, que van de las sierras de Chiapas y Guatemala; diapirismo; y relleno de cuencas marinas y lacustres con aportes de materiales terrestres, transportados por una compleja red de corrientes superficiales, en la llanura costera (INEGI, 1980).

De acuerdo a Ortiz *et al.* (2005), las regiones reconocidas son: planicies costeras y de baja inundación, , fluviodeltaíca de edad Cuaternaria, lacustres de contacto de barrera de edad Pliocuaternaria, terrazas o planicies estructurales de edad Miocénica, planicies fluviales de corrientes alóctonas, rampa de pie de monte del volcán Chichonal, planicie fluvial interior del Río La Sierra, laderas septentrionales de la Sierra Norte de Chiapas, Depresiones de Polev-Chacamax y Tancochapa-Ostuacn y lagunas de edad Holocnica.

En las terrazas marinas de edad Miocénica se localiza el CPG-Cactus, en donde la antigua planicie se conformó de paisaje de lomeríos suaves, producto de procesos denudatorios-erosivos con relieves de 20 a 50 m, éstas se ubican entre las tierras altas de la sierra septentrional de Chiapas y las tierras bajas de Tabasco, a lo largo de dicho estado (Ortiz et al, 2005).

En las terrazas Miocnicas, se reportan 4 grupos de suelos asociados a las características geomorfológicas como: suelos rojos arcillosos, calcáreos, hidromórficos y aluviales (Colegio Regional Tropical de Puyacatengo, 1979; Palma *et al.*, 1985). Éstas presentan suelos formados *in situ*, a partir de sedimentos marinos con un grado de desarrollo avanzado, que se describen como suelos rojos y amarillos, de textura media a arcillosa, ácidos, con capacidad de intercambio catiónico bajo a moderado y baja disponibilidad de nitrógeno y fósforo, que pueden clasificarse como Acrisoles, Alisoles, Luvisoles, Ferrasoles, Arenosoles y Cambisoles, según Palma *et al.* (1985) y Ortiz *et al.* (2005).

En el área de estudio existen evidencias de enriquecimiento de bases, denominado "rejuvenecimiento" de los suelos, dado por el aporte de cenizas provenientes del volcán Chichonal. Esto lo fundamenta Mora (2005), a partir de un aumento en los

porcentajes de óxidos de Ca y Mg en los horizontes superficiales y la presencia de minerales primarios tales como hornblenda y feldespatos cálcicos. Este “rejuvenecimiento” es más claro en los perfiles de la localidad de Cactus, debido a la orientación preferencial (norte) de las emisiones del Chichonal.

La localidad de Cactus se ubica sobre una franja de clima cálido, con abundantes lluvias en verano (Am(f)) en las partes bajas y cálido húmedo con precipitación pluvial todo el año (Af(m)) (García, 1988). Las lluvias máximas se registran en los meses de septiembre y octubre, mientras las mínimas se presentan entre marzo y abril. La humedad relativa es permanente de 60 %, la temperatura media anual de 28° C, la precipitación anual varía entre 2000 y 3000 mm y los vientos dominantes provienen del sureste y noreste (INEGI, 1980).

En la región se asocian a seis comunidades vegetales, que se distribuyen desde la costa hasta la sierra; el manglar, popal y mucal (vegetación de pantano), sabana, selva baja subperennifolia y selva alta perennifolia (West *et al.*, 1969). Hoy en día, sólo se encuentran restos de la vegetación natural, remanentes de la selva alta perennifolia y relictos de manglar (Palma *et al.*, 1985; INEGI, 1980). Los pastizales cubren la mayor parte de la región y el resto se ocupa para la agricultura “tradicional”. En la región de Cactus la vegetación es de selva mediana, que se desmontó para uso de potrero, pastizales y milpas.

6. Materiales y métodos

6.1 Muestreo de suelos

Los suelos corresponden a los utilizados en el trabajo doctoral de Mora, 2005. En dicho trabajo se localizaron 6 perfiles de suelos, para entender los procesos de acidificación en un gradiente de depositación de gases: SO₂. El muestreo se llevó a cabo en un transecto lineal, en dirección preferencial de los vientos dominantes de la zona, considerando que la mayor dispersión de los gases, ocurre en esta dirección.

Los tres primeros perfiles se seleccionaron a lo largo de una catena, a aproximadamente a 0.7 Km del CPG-Cactus y fueron denominados de acuerdo a su posición en el relieve: Cactus Valle (P1), Cactus Ladera (P2) y Cactus Loma (P3). Los otros tres perfiles se localizaron en la cresta de diferentes lomeríos, dispuestos a lo largo de un transecto a 4, 8 y 12 km desde el CPG-Cactus y se denominaron Trapiche (P4), Vergelito (P5) y Cristo Rey (P6), respectivamente (Figuras 6 y 7).

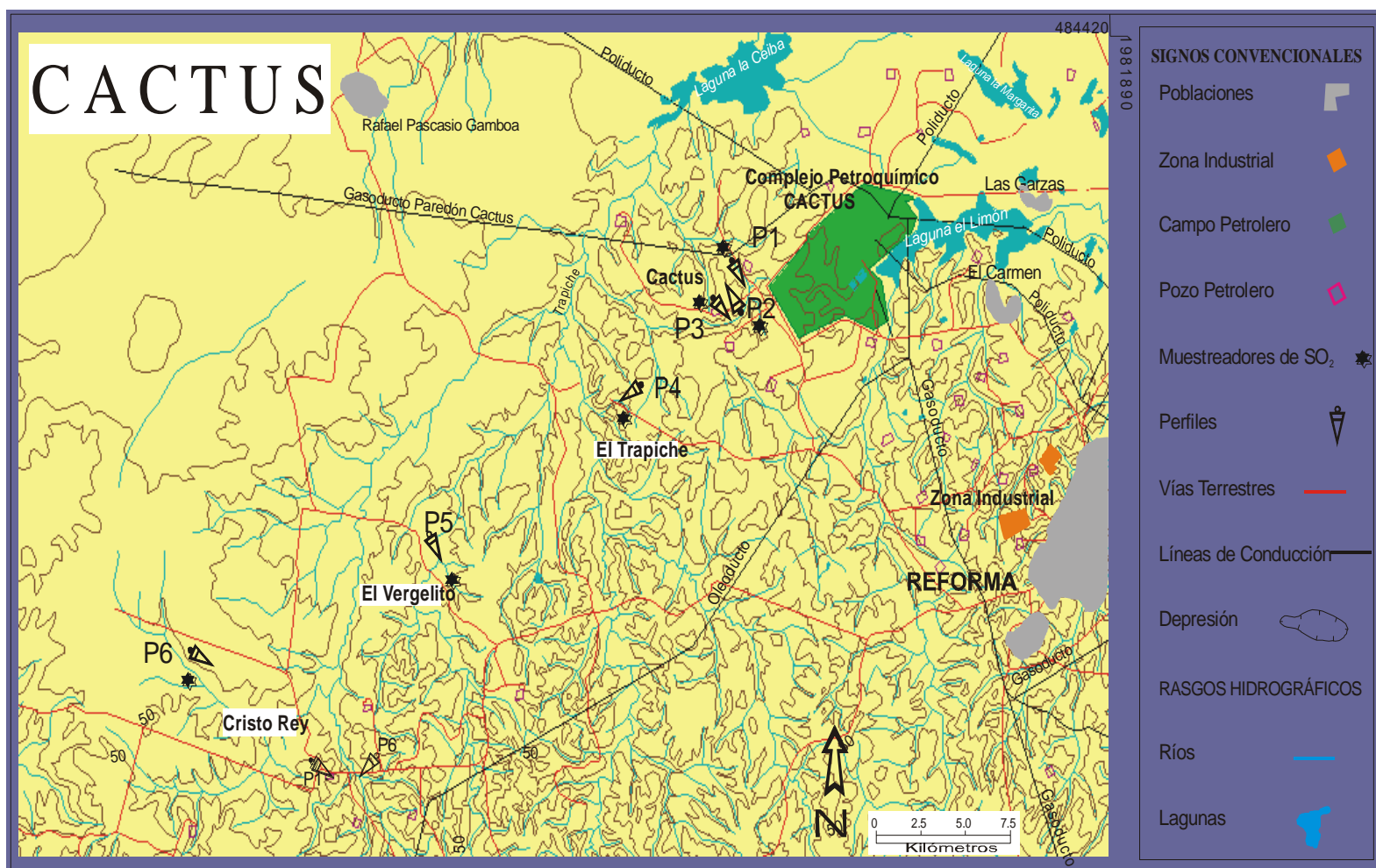


Figura 6. Ubicación espacial de los perfiles a lo largo del transecto lineal a partir del CPG-Cactus, siguiendo la dirección preferencial de los vientos (Tomada de Mora, 2005).

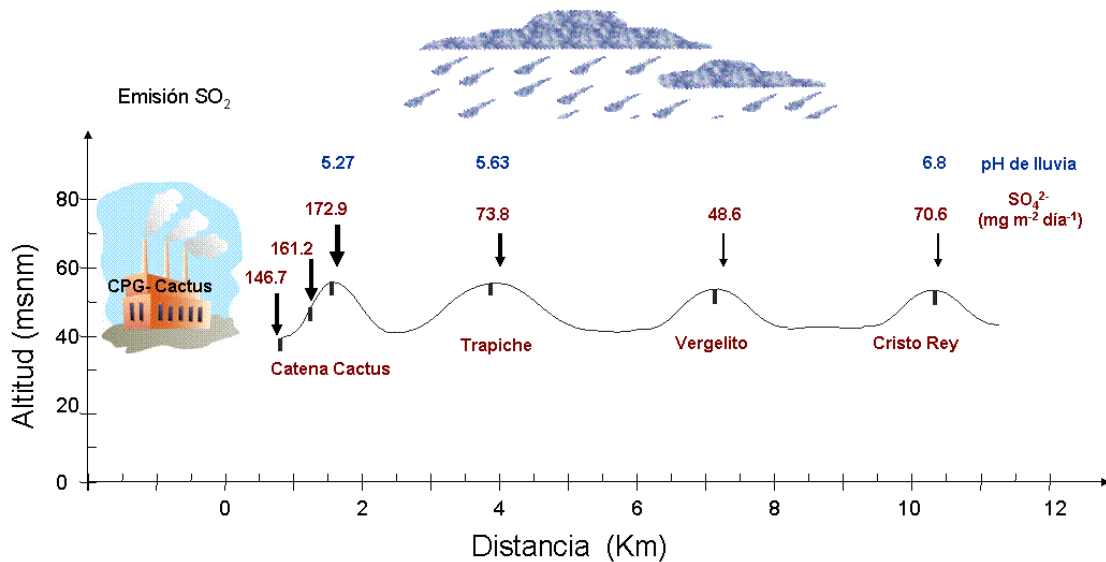


Figura 7. Esquema de los sitios de muestreo en la catena y a lo largo del transecto, datos de deposición de sulfatos y pH de la lluvia (Modificada de Mora, 2005).

6.2 Suelos

Los primeros cinco perfiles (P2 a P6) fueron clasificados según la FAO, 1988, como Acrisoles húmicos, que corresponden a los perfiles localizados en las crestas de los lomeríos, mientras que el perfil P1 se clasificó como Gleysol húmico, ubicado en la parte baja de la ladera (Figura 7).

Para el estudio se seleccionaron 12 muestras de los 6 perfiles, pertenecientes a los horizontes superficiales (Ah) y los horizontes subsuperficiales (Bt ó Btg ó Cr). Haber seleccionado sólo estos horizontes, tuvo por objeto entender los procesos de retención de azufre, en los horizontes donde domina la fracción orgánica y en los que sobresale la fracción inorgánica.

6.2.1 Características físicas y químicas de los suelos

La Tabla 7 presenta la caracterización física y química de los suelos utilizados. Los suelos se distinguen por ser moderadamente a fuertemente ácidos (4.5 a 5.7). El valor del ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) varía entre -0.89 y -2.2, y establece que la carga neta dominante en los suelos es negativa. El contenido de carbono es mayor en los horizontes superficiales, entre 1 y 4%, en comparación con los horizontes subsuperficiales donde es menor de 0.9 %. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es de baja a muy baja en los horizontes Ah (entre 1-5.5 $\text{cmol}\cdot\text{Kg}^{-1}$) y en los horizontes subsuperficiales (entre 1.02-7.7 $\text{cmol}\cdot\text{Kg}^{-1}$). Se observa que los perfiles de la catena de Valle y Ladera, son los que poseen mayor CIC y las crestas de los lomeríos tienen menor CIC. El suelo más arcilloso es Cactus loma, con contenido de arcilla de 44.8 % en el horizonte Ah y 55.3 % en el horizonte Btg, ambos con baja CIC, mientras que, el perfil de Vergelito es el más arenoso. En el complejo de intercambio domina el Ca^{2+} , seguido del Al^{3+} intercambiable. La extracción selectiva de Al y Fe con ditionito, muestra que los suelos tienen importantes contenidos de estos minerales cristalinos, que se relaciona con la avanzada evolución de los suelos. Finalmente, las concentraciones de S total son altas en los suelos de la catena Cactus, principalmente para el perfil de Loma. La cantidad de S disminuye al ir alejándose del CPG-Cactus, que se correlaciona proporcionalmente, con el gradiente de depositación de compuestos de SO_2 .

Tabla 7. Características físicas y químicas de las 12 muestras seleccionadas para realizar el fraccionamiento de sulfato inorgánico.

Localidad	Hor.	Prof.	pH [†]	pH	Δ pH [‡]	C O [£]	Arcilla*	Feo ^a	Alo ^a	Fed ^b	Ald ^b	Al ₂ O ₃ ^c	Fe ₂ O ₃ ^c	Al ³⁺	CIC ^f	S total ^Y	Área
Distancia		Cm	H ₂ O	KCl		%	%	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	%	%	cmol _c Kg ⁻¹	cmol _c Kg ⁻¹	mg/Kg	específica [¥]
CPG -Cactus																	m ² g ⁻¹
Km																	
Cactus-Valle	Ah	0-10	4.55	3.68	-0.87	3.43	31.2	8.08	0.27	10.25	2.3	12.62	4.02	2.04	5.58	595	11.2
~0.7	Cr	60-91	5.13	3.66	-1.47	0.4	37.1	1.5	0.54	2.3	1.05	17.13	1.99	4.01	5.53	237	31.7
Cactus-Ladera	Ah	0-18	4.85	3.95	-0.9	3.72	33.5	3.7	0.22	17.1	5.2	17.59	7.65	1.41	4.48	907	20.6
~0.7	Bt	26-50	5.07	3.93	-1.14	0.91	53.2	1.76	0.23	20.7	3.4	24.03	8.64	2.27	7.72	255	38.7
Cactus-Loma	Ah	0-14	5.56	3.38	-2.18	2.66	44.8	5.3	1.37	10.4	2.33	17.49	6.52	0.31	2.97	945	16.7
~0.7	Btg	14/17-22	4.71	3.39	-1.32	0.81	55.3	2.74	1.35	10.3	2.56	23.69	8.76	0.18	2.99	365	22.9
Trapiche	Ah	16-31	5.5	3.87	-1.63	1.02	27.9	2.15	2.06	6.56	2.4	12.48	3.42	0.2	3.1	270	17.3
~4	Bg	40-70	4.86	3.55	-1.31	0.35	40.8	1.16	1.36	5.94	3.15	21.76	4.32	0.31	1.51	184	21.2
Vergelito	Ah	0-33	5.45	4.53	-0.92	1.26	8.5	1.28	3.74	7.48	2.67	4.41	1.47	0.18	1.14	234	5.7
~8	Btg	80-110	4.89	3.56	-1.33	0.32	10.9	0.87	1.35	6.82	2.63	11.34	3.66	0.3	1.02	182	20.7
Cristo Rey	Ah	0-26	5.68	4.57	-1.11	2.76	21.2	2.79	2.76	8.72	2.89	8.85	1.83	0.17	3.61	272	9.8
~12	Btg	60/67-97	4.93	4.13	-0.8	0.33	30.7	0.32	0.97	8.06	1.45	16.07	1.87	0.08	1.36	98	17.68

Datos proporcionados por Mora (2005)

n.d. = no determinado, Hor. = Horizonte, Prof. = Profundidad,

† pH: medido potenciométricamente en una relación suelo-solución de 1:2.5, solución de KCl 1M,

‡ Δ pH = pH KCl-pH H₂O,

£C. O.: Carbono orgánico determinado por oxidación con dicromato de potasio,

*% Arcilla: Determinada por el método de la pipeta,

a: Feo y Alo: hierro y aluminio extraídos con oxalato ácido de amonio,

b: Fed y Ald: hierro y aluminio extraído con ditionito-citrato de sodio,

c: Al₂O₃ y Fe₂O₃ determinado por Fluorescencia e rayos X,

Al³⁺ intercambiable: KCl 1 M,

^fCIC = Capacidad de intercambio catiónico, calculado de la suma de cationes intercambiables con acetato de amonio a pH 7 más la acidez intercambiable (H⁺+ Al³⁺) extraídos con KCl 1 M,

^YS total: determinado por Fluorescencia de rayos X,

[¥]Área específica: determinada por BET.

6.3 Tratamiento de las muestras

Las muestras se tamizaron en una malla de 2 mm, en condiciones de humedad de campo (conservadas a 4°C). Se tomó una alícuota de 10 g de suelo húmedo de cada una de las muestras tamizadas y se secaron a 105°C, durante 24 horas hasta llegar a peso constante. El contenido de humedad, se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad} = [(\text{Peso fresco} - \text{peso seco}) / \text{peso seco}] * 100$$

6.4 Técnicas de extracción de SO_4^{2-} en suelos

Se utilizan tres soluciones extractoras para cada una de las muestras de suelo: agua destilada, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [100 ppm de P] y NH_4F [0.5 M]. La extracción se realizó de manera secuencial, en donde se movilizaron las diferentes fracciones de sulfato inorgánico. El orden de extracción fue como sigue: la fracción fácilmente movilizada por agua, seguido por la fracción asociada a los compuestos minerales de arcilla y/u óxidos, y finalmente, la remoción de la fracción asociada a compuestos de Al. Como control de las condiciones experimentales, en cada una de las extracciones se midió el pH y el potencial redox (Eh).

6.4.1 Técnica de extracción de SO_4^{2-} soluble con agua destilada

El agua es un líquido llamado disolvente universal. Esta propiedad se debe a su capacidad, para formar puentes de hidrógeno con otras sustancias que pueden presentar grupos polares o con carga iónica como: alcoholes, azúcares con grupos

R-OH, aminoácidos y proteínas con grupos que presentan cargas (+) y (-) que forman disoluciones moleculares. El agua remueve las fracciones fácilmente solubles y las que se encuentran formando enlaces débiles.

Procedimiento de extracción:

Pesar 2 g de suelo húmedo (equivalente a masa seca) que se llevan a un tubo de polietileno de 25 ml, adicionándose 5 ml de agua destilada. Agitar por 4 horas a 180 rpm (agitador tipo JEOL), en un cuarto de temperatura constante. Centrifugar la solución durante 15 min a 2000 rpm (centrífuga marca Hermle Z513). Filtrar el sobrenadante con ayuda de una jeringa, a través de una membrana de nitrocelulosa 0.22 μm y depositarlo en un envase de polietileno.

Tomar la lectura del pH (potenciómetro marca Beckman Instruments modelo 34) y el potencial redox (Eh) (con un sistema de referencia Ag/AgCl marca Mettler Toledo modelo InLab 305). Refrigerar el extracto y realizar la determinación de la concentración de SO_4^{2-} mediante la técnica de cromatografía de iones.

Usar el residuo de suelo, para el siguiente procedimiento de extracción.

6.4.2 Técnica de extracción de sulfatos $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

En la extracción de la fracción de sulfatos adsorbidos, se utilizó el método propuesto por The Sulphur Institute (1968), para ello se empleó una solución de 100 mg L^{-1} de P de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este procedimiento se basa en la competencia del anión fosfato (PO_4^{3-}), para desplazar los sulfatos desde los sitios de adsorción en la fase mineral del suelo, utilizando el criterio de competencia aniónica: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- = \text{NO}_3^-$.

Procedimiento:

Al residuo de suelo de la extracción anterior, adicionarle 5 ml de la solución extractora $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Agitar la mezcla durante 30 min. a 180 rpm, en un cuarto de temperatura constante y centrifugar durante 15 min. a 2000 rpm. Extraer el sobrenadante de la misma manera, que la anterior extracción y verter en un envase de polietileno, igualmente medir el pH y el potencial redox del sobrenadante. Refrigerar el extracto, para después hacer la determinación de la concentración de SO_4^{2-} , mediante la técnica de cromatografía de iones.

Usar el residuo de suelo, para el siguiente procedimiento de extracción.

6.4.3 Técnica de extracción de sulfatos con 0.5 M de NH_4F

Se utilizó el procedimiento propuesto por Prietzel y Hirsch (2000), para suelos ácidos y forestales, no calcáreos con presencia de minerales amorfos (alófono e imogolita), óxidos e hidróxidos de Fe y Al. En donde, se usó una solución 0.5 M de NH_4F para movilizar el azufre inorgánico, incluyendo el precipitado de sulfato de aluminio.

Entre los iones fluoruro (F^-) y los grupos de Al-OH ó Fe-OH de la superficie de los minerales existe intercambio de ligantes, haciendo que el pH de la solución tiende a aumentar y de manera simultánea se liberan iones OH^- . La adición de iones NH_4^+ impide que el pH de la suspensión del suelo y de la solución 0.5 M NH_4F exceda un pH de 9, es decir hay amortiguación del pH por el par conjugado ácido-base de $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$.

Procedimiento:

Colocar el residuo de suelo de la extracción anterior, en un envase de polietileno de 25 ml, adicionar 10 ml de la solución extractora 0.5 M de NH_4F . Agitar la mezcla por 18 hrs a 180 rpm, en un cuarto de temperatura constante y centrifugar durante 15 min a 2000 rpm. Extraer el sobrenadante y colocarlo en un envase de polietileno, medir el pH y el potencial redox. Refrigerar y después realizar la cuantificación de SO_4^{2-} por cromatografía de iones.

6.5 Cuantificación del sulfato extraído

Al momento de obtener todos los extractos (108 muestras), se procedió a determinar la concentración de sulfato, mediante cromatografía líquida de iones. Empleando un equipo HPLC marca Waters con una columna IC-Pack HR (4.6 mm de diámetro y 75 mm de longitud) y un detector de conductividad marca Waters.

La curva de calibración se preparó, a partir de un estándar de sulfato elaborado con una sal de K_2SO_4 pura, de éste se preparó una solución concentrada de 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de sulfato y finalmente diluciones de 5, 10, 20, 30 y 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de sulfato en una matriz de agua. Para cuantificar los sulfatos extraídos con la solución de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (100 mg/L), se prepararon diluciones con concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de sulfato en la misma solución de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. En el caso de 0.5 M de NH_4F , se preparó una curva de calibración de 5, 12, 20, 24, 32, 40 y 60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de sulfato de esta matriz. Una vez que se tienen las curvas de calibración se emplea agua miliQ como blanco, las muestras fueron analizadas con una solución eluente de gluconato-borato de sodio pH= 8.5 con un flujo de 1 ml, a

35 °C.

Para validar la reproducibilidad del método se leyeron 7 veces la misma muestra. Se realizaron diluciones y adiciones de concentraciones conocidas de sulfatos, para evaluar el porcentaje de recobro, éstas se leyeron dos veces.

Para determinar el límite de detección y cuantificación, se emplea el método de la respuesta de la curva (Miller and Miller, 1993).

A manera de resumen en la Figura 8, se muestra el diseño experimental de las etapas de extracción secuencial y fracciones de sulfato inorgánico que se consideran en el proceso.

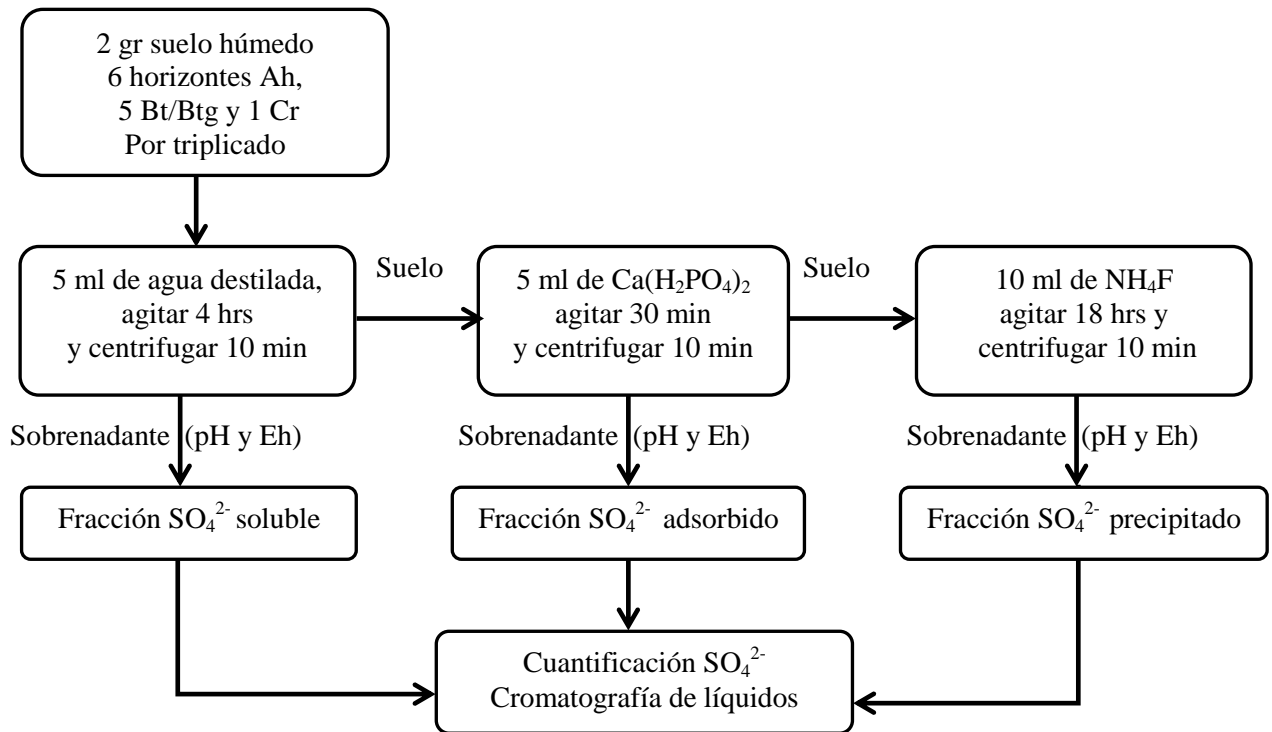


Figura 8. Diseño experimental de la extracción secuencial de las diferentes fracciones de SO_4^{2-} inorgánico en suelo, empleando diferentes soluciones extractoras.

6.6 Cuantificación del azufre orgánico

El azufre orgánico, es obtenido de manera indirecta, a partir de la diferencia del azufre total* y la sumatoria de las fracciones de extraídas (sulfato soluble, adsorbido y precipitado), lo cual correspondería al S inorgánico (ecuación 1). Sin embargo, en la fracción orgánica también puede estar presente azufre en forma reducida como Fe₂S. Por lo tanto, la fracción calculada por diferencia es:

$$S \text{ orgánico + reducido} = \text{Azufre total} - \Sigma \text{SO}_4^{2-} \quad \text{ecuación 1}$$

Donde:

ΣSO_4^{2-} : SO_4^{2-} soluble + SO_4^{2-} adsorbido + SO_4^{2-} precipitado

*Azufre total: determinado por fluorescencia de rayos X

6.7 Análisis estadístico

De cada fracción extraída, se calculó los promedios y las desviaciones estándar. Además, se efectuó un análisis de correlación entre las diferentes fracciones obtenidas de sulfato y las propiedades de suelo. Específicamente, con el contenido de sulfato depositado, porcentaje de arcilla y carbono orgánico, óxidos totales de Fe y Al, pH en agua y KCl, utilizando el software Sigmaplot 10. Se calcularon los coeficientes de Pearson (p), para medir la intensidad de asociación lineal observada entre las dos variables analizadas; considerando un nivel de significancia menor de 0.05, ya que la correlación es estadísticamente significativa.

7. Resultados

7.1 Extracción secuencial

Con el objetivo de conocer, la cantidad de sulfato inorgánico en las muestras de suelo. Se realizó el fraccionamiento secuencial empleando diferentes soluciones extractoras H_2O , $Ca(H_2PO_4)_2$ y NH_4F . En la Tabla 8, se presentan los resultados de pH y Eh como control experimental de cada uno de los extractos obtenidos. Los valores de pH en los extractos acuosos, varía entre 4.0 y 6.7 y en los extractos de $Ca(H_2PO_4)_2$, varía de 4.5 a 5.6, lo que indica que son pH ácidos, mientras que, en los extractos de NH_4F los pH son básicos (8.1 a 8.6) en ambos horizontes.

Tabla 8. Lecturas de pH de los extractos de suelo en H_2O , $Ca(H_2PO_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.

Perfil y distancia al CPG (Km)	Horizonte	pH	pH	pH
		extracto H_2O	extracto $Ca(H_2PO_4)_2^{\alpha}$	extracto NH_4F^{β}
C-valle	Ah	4.1	4.6	8.1
~0.7	Cr	5.3	4.8	8.4
C-ladera	Ah	4.0	4.5	8.6
~0.7	Bt	6.7	5.6	8.6
C-loma	Ah	4.4	4.6	8.1
~0.7	Btg	5.0	5.5	8.5
Trapiche	Ah	4.9	5.1	8.4
~4	Bg	5.0	4.5	8.4
Vergelito	Ah	4.9	5.0	8.4
~8	Btg	5.2	4.6	8.6
C. rey	Ah	4.7	5.3	8.4
~12	Btg	5.3	4.9	8.5

^{α} pH de la solución $Ca(H_2PO_4)_2 = 4$

^{β} pH de la solución NH_4F 0.5 M = 7.5

Los resultados obtenidos de la medición del potencial redox en los extractos se muestran en la Tabla 9. Se aprecia que los valores de Eh en los extractos acuosos, varía entre 510 y 584 mV y en los extractos de $Ca(H_2PO_4)_2$, varía entre 517 y 601

mV en los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr, lo que indica que son potenciales oxidantes. En los extractos de NH_4F se observa disminución de Eh en comparación a los otros extractos, sin llegar a potenciales negativos en los horizontes superficiales (147 a 218 mV) y en los horizontes subsuperficiales (291 a 319 mV).

Tabla 9. Lecturas de Eh de los extractos de suelo en H_2O , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.

Perfil y distancia al CPG Km	Horizonte	Eh (mV)		
		extracto H_2O	extracto $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	extracto NH_4F
C-valle	Ah	584	584	191
~0.7	Cr	562	594	304
C-ladera	Ah	582	553	168
~0.7	Bt	510	570	291
C-loma	Ah	540	592	147
~0.7	Btg	563	564	317
Trapiche	Ah	554	601	212
~4	Bg	550	517	319
Vergelito	Ah	555	596	211
~8	Btg	547	549	311
Cristo Rey	Ah	516	553	218
~12	Btg	546	532	306

La principal razón para controlar el pH y Eh, durante la extracción fue conocer si el valor de sulfato era subestimado, debido a cambios bruscos de pH. De acuerdo, a los resultados de pH en todos los extractos, no hay transformación de las fracciones de sulfatos en otras no disponibles. Por ejemplo, en el caso de utilizar al NH_4F existe riesgo de hidrólisis de éster de sulfato y auto-oxidación de azufre orgánico a sulfato a pH mayores de 9. Por lo cual, es de gran relevancia conocer el valor de pH de los extractos.

Por otro lado, el potencial redox se mantiene en valores positivos en todos los extractos, esto nos indica que no se subestima la cantidad de sulfato extraído, ya

que a potenciales menores de 0 mV el sulfato comienza a reducirse en el siguiente orden: HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y H_2S (Tan, 1998).

7.2 Curvas de calibración de sulfatos

En la Figura 9, se muestran las curvas de calibración de sulfatos en la matriz de H_2O y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, en éstas se observan que tienen respuestas similares. Mientras que, en la matriz de NH_4F las respuestas son mayores que las anteriores, lo que indica que esta matriz puede tener interferencia al momento de cuantificar los sulfatos.

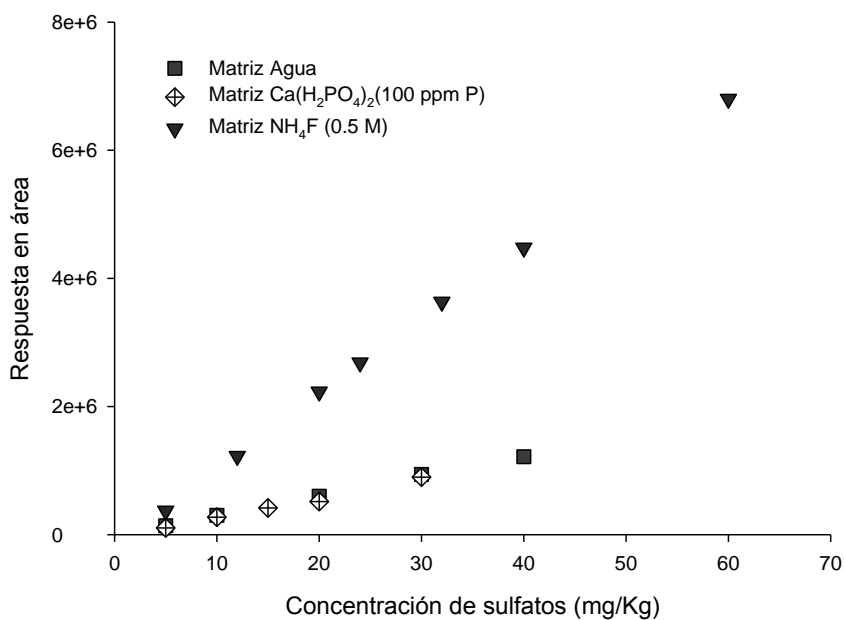


Figura 9. Curvas de calibración de sulfatos en matriz de agua, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (100 ppm P) y NH_4F (0.5 M) vs respuesta en área del método cromatográfico.

Los límites de detección (LD), determinados para cada una de las matrices fueron:

LD en agua: 1.37 ppm

LD en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$: 2.78 ppm

LD en NH_4F : 1.24 ppm

7.3 Concentraciones de sulfato inorgánico extraído

Los resultados de las diferentes fracciones de sulfato inorgánico, se muestran en la Tabla 10. En donde, se presentan los promedios y la desviación estándar de las réplicas de los extractos de agua destilada, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F .

El contenido de SO_4^{2-} extraído en agua en los horizontes Ah, varía de 12 a 176 mg Kg^{-1} , en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ de 6.5 a 115 mg Kg^{-1} y en NH_4F de 27 a 58 mg Kg^{-1} . En particular, para los extractos de NH_4F de los suelos de Trapiche, Vergelito y Cristo Rey, no se cuantificó SO_4^{2-} .

El contenido de SO_4^{2-} en los extractos acuosos en los horizontes Bt/Btg/Cr, varía entre 25 y 114 mg Kg^{-1} , en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ de 70 a 118 mg Kg^{-1} y en NH_4F de 15 a 83 mg Kg^{-1} . Para los horizontes subsuperficiales de las localidades de Cristo Rey y Vergelito, no se cuantificó SO_4^{2-} en los extractos de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Tabla 10. Concentraciones de SO_4^{2-} obtenidos de los extractos de H_2O , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y NH_4F para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.

Perfil y distancia al CPG Km	Horizonte	Sulfato extraído con H_2O destilada (mg Kg^{-1})		Sulfato extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (mg Kg^{-1})		Sulfato extraído con NH_4F (mg Kg^{-1})	
		Promedio	Desv.	Promedio	Desv.	Promedio	Desv.
Cactus Valle ~ 0.7	Ah	62.7	1.3	64.1	7.1	27	1.2
	Cr	69.9	0.0	88.8	0.0	41.3	1.1
Cactus Ladera ~ 0.7	Ah	74.4	3.8	73.4	5.7	56.2	5.2
	Bt	59.7	0.5	70.5	3.2	26.8	6.3
Cactus Loma ~ 0.7	Ah	176	4.8	114.6	0.99	58.2	1.4
	Btg	114	6.1	118	20.3	82.6	1.1
Trapiche ~ 4	Ah	30.5	2.3	16	5.3	Nd	-
	Bg	31	0.0	70	0.0	31.1	2.2
Vergelito ~ 8	Ah	12.3	2.9	6.5	5.0	Nd	-
	Btg	35	5.6	Nd	-	18.4	0.3
Cristo Rey ~ 12	Ah	25	4.9	11.4	3.6	Nd	-
	Btg	25	4.3	Nd	-	14.7	0.0

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

Durante la extracción, se notaron las siguientes particularidades: se identificó una coloración café para los extractos de NH_4F en los horizontes Ah y en los horizontes Bt/Btg/Cr, se observó una coloración amarillenta. Lo que indica la presencia de materia orgánica soluble, esto no fue impedimento para realizar el análisis de sulfatos. Además, se observó la formación de cristales transparentes al momento de mezclar la solución 0.5 M de NH_4F en cada uno de los extractos. De acuerdo, a lo reportado por Prietzel y Hirsch (2000), los iones fluoruro movilizan el sulfato precipitado o adsorbido en los óxidos e hidróxidos de Fe y Al y forman complejos estables. Para lo cual, se realizó la identificación del precipitado, empleando la técnica de difracción de rayos X, el resultado fue un producto sintético de hexafluoroaluminato de amonio $[(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6]$; lo que indica que los precipitados no contienen azufre y no interfieren en los resultados de

cuantificación de sulfato extraído.

7.4 Cálculo de concentración de S orgánico + reducido

Después de haber cuantificado las fracciones de sulfato inorgánico, se realizó el cálculo de S orgánico + reducido. Para ello, se utilizaron los resultados de S total determinadas por Mora (2005) y la sumatoria de los promedios de las concentraciones de las fracciones de sulfato inorgánico. Por diferencia (ecuación 1), se obtuvieron los datos calculados de S orgánico + reducido en mg/Kg de suelo que se muestran en la Tabla 11, en donde los horizontes Ah muestran concentraciones altas de S orgánico + reducido en comparación de los horizontes Bt/Btg/Cr.

Tabla 11. Concentraciones de azufre orgánico + reducido calculadas para los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr.

Perfil y distancia al CPG (Km)	Horizonte	S total (mg Kg ⁻¹)	ΣS inorgánico (mg Kg ⁻¹)	S orgánico + reducido (mg Kg ⁻¹)
C-valle	Ah	595	153.7	441.3
~0.7	Cr	237	199.9	37.1
C-ladera	Ah	907	204.0	703.0
~0.7	Bt	255	156.9	98.1
C-loma	Ah	945	348.8	596.2
~0.7	Btg	365	314.6	50.4
Trapiche	Ah	270	46.4	223.6
~4	Bg	184	131.9	52.1
Vergelito	Ah	234	18.8	215.2
~8	Btg	182	53.3	128.7
Cristo Rey	Ah	272	35.9	236.1
~12	Btg	98	39.7	58.3

8. Discusión

De acuerdo al muestreo de los suelos, el comportamiento de las fracciones de azufre se puede describir de dos maneras: a nivel local entendiendo la influencia del relieve en la retención de sulfatos, y a nivel semi-regional considerando la distribución gradual de la depositación de azufre en los suelos.

8.1 Comportamiento de las fracciones de a lo largo de la catena de Cactus

La catena de Cactus, es la localidad en donde se deposita la mayor cantidad de sulfato, debido a su cercanía al CPG. De acuerdo, a la disposición en el relieve (Figura 10), la parte de la cresta recibe más sulfato por tener mayor exposición a la pluma de emisión, se determinó que en este lugar se deposita la mayor cantidad de sulfatos, seguido de Ladera y Valle (datos proporcionados por Mora, 2005).

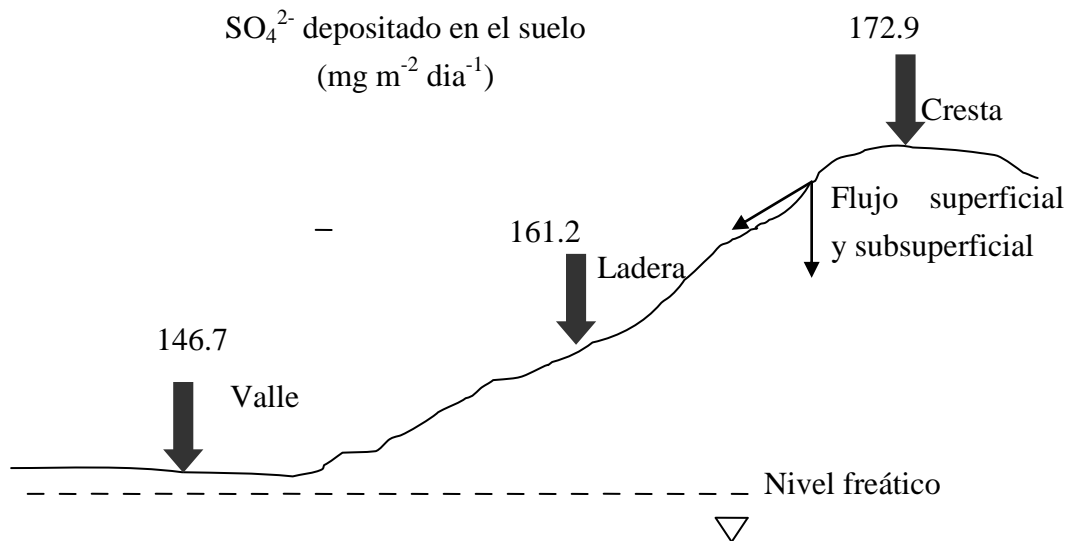


Figura 10. Disposición de los perfiles de la catena Cactus (Modificado de Mora, 2005).

Los suelos de la catena presentan una importante retención de sulfato, tanto en los

horizontes superficiales, como en los horizontes subsuperficiales. La fracción de S inorgánico está distribuido en sulfato soluble, adsorbido y precipitado (Figura 10a, 10b y 10c).

Los horizontes superficiales (Ah) de los perfiles de la catena, contienen mayor cantidad de azufre en comparación de los horizontes subsuperficiales (Bt/Btg/Cr), ésto se debe a la gran cantidad de azufre depositado en estos suelos. En particular, el perfil de Cactus Loma, es el que tiene la mayor concentración de azufre, ya que recibe mayor la depositación de S por vía aérea.

El relieve, influye en la distribución del sulfato depositado en los perfiles de la Catena. Debido al transporte, ya sea a través del agua de escorrentía superficial, transporte de compuestos coloidales y lavado lateral, muchos compuestos de azufre pueden ser movilizadas desde la parte alta de la Ladera hacia la parte baja, generando acumulación en Valle.

De acuerdo al anterior supuesto de una distribución de S en el relieve, se esperaría encontrar mayor cantidad de sulfato en el horizonte superficial del perfil del Valle, ya que esta zona es de depositación y acumulación de compuestos solubles y partículas sólidas. Sin embargo, la cantidad de azufre inorgánico encontrado es menor que el perfil de la Loma y Ladera. Este perfil se encuentra en la mayoría del tiempo, saturado con agua, debido a que el nivel freático se encuentra cercano a la superficie.

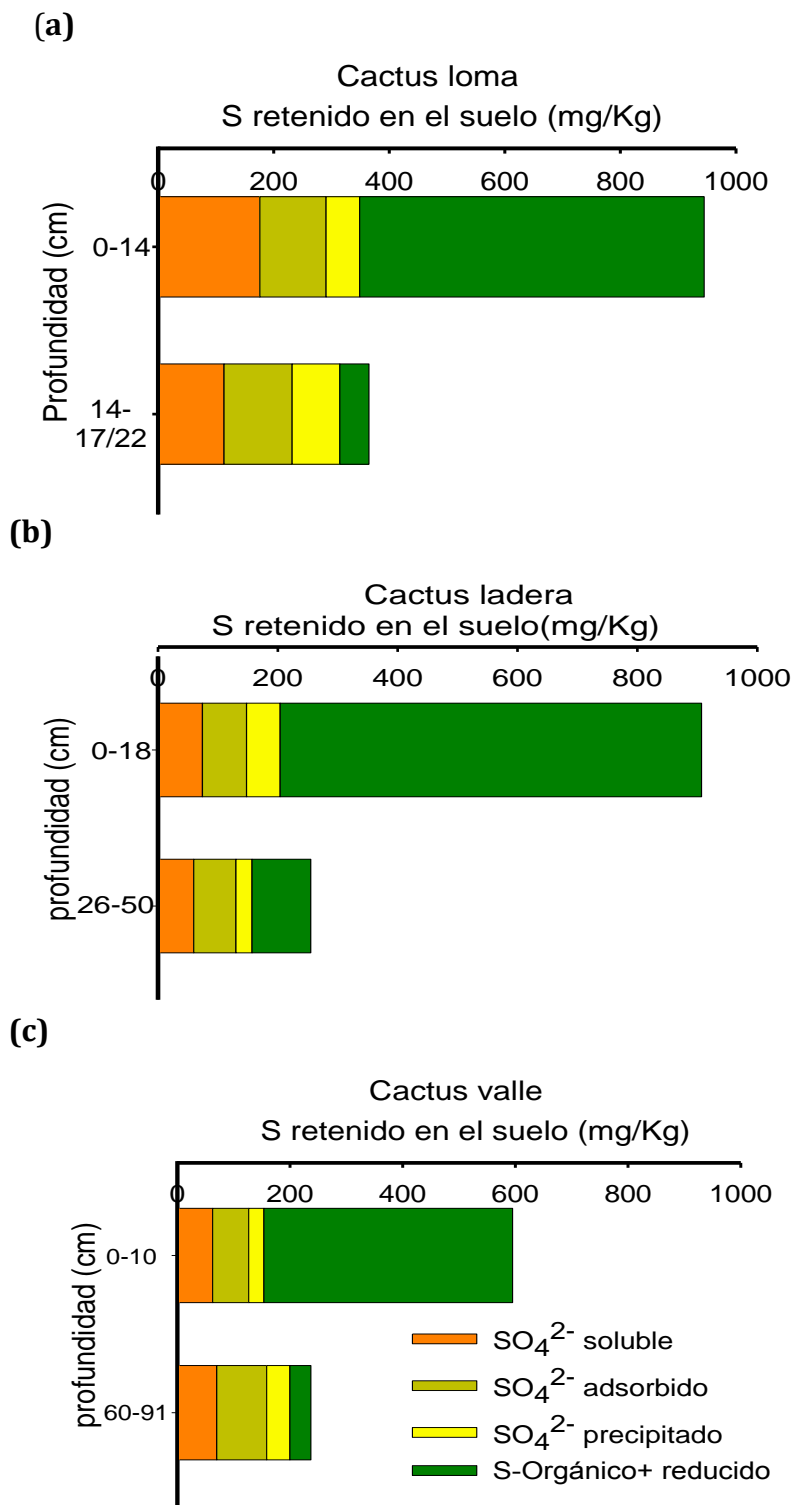
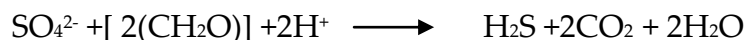


Figura 11. Distribución de las fracciones de S en forma de SO₄²⁻ soluble, adsorbido, precipitado y S orgánico + reducido de los horizontes Ah y Bt/Btg/Cr en los perfiles de la catena de **(a)** Cactus Loma, **(b)** Ladera y **(c)** Valle.

En suelos inundados, el sulfato se reduce a H₂S, HS⁻ y S²⁻. El H₂S es reducido por la bacteria desulfovibrio a partir del ión SO₄²⁻, que funciona como aceptor de electrones en la oxidación de la materia orgánica, las bacterias se activan a pH de suelo >5 y a un potencial redox (<-50 mV). La reacción global de la oxidación de la materia orgánica mediada por la biomasa microbiana con el sulfato (Brady, 1984; Manahan, 2007):



Según Bornemisza (1990), en los suelos inundados el SO₄²⁻ es reducido a H₂S en pocas semanas y como consecuencia se presenta deficiencia o pérdida de azufre. Por lo tanto, en este perfil una parte de sulfato depositado por vía área y el transportado se puede reducir y probablemente se pierde por volatilización (H₂S). Así mismo, otra fracción puede estar en formas de sulfuros insolubles como FeS, la cual no fue cuantificada en este trabajo.

En los horizontes subsuperficiales, se observan una disminución de aproximadamente 50% de azufre total retenido. La distribución de las fracciones cambia, en este caso encontramos una menor cantidad de S orgánico, debido a la disminución del contenido de materia orgánica. Así mismo, se observa que el S inorgánico se distribuye en SO₄²⁻ soluble, adsorbido y precipitado, en particular en el perfil de la Loma.

Las fracciones de sulfato soluble, representan una proporción importante, tanto en los horizontes Ah como Bt/Btg/Cr. Esta fracción, es indicativa de una probable lixiviación de bases nutricionales (Ca, Mg). Ya que, como resultado de la disociación de los compuestos de H₂SO₄ en condiciones de depositación ácida, se incrementan los sulfatos y protones. Esta situación, genera reacciones de

liberación de cationes, los cuales pueden ser lixiviados fuera de la zona de raíces de las plantas, en forma de sales coprecipitadas.

Estos mecanismos de desbasificación, pueden ser controlados y en algunas ocasiones ser contrarestados por los mecanismos de adsorción. Este mecanismo, está relacionado con la presencia de óxidos e hidróxidos de Fe y Al y en este caso, es más eficiente en los horizontes subsuperficiales.

Para los suelos no se conoce el pzc, sin embargo, se tiene varias evidencias que éstos suelos tienen minerales capaces de retener sulfatos. En primer instancia, la extracción selectiva de óxidos de Fe y Al con ditionito y oxalato de sodio, nos establecen la presencia de éstos minerales.

Por otro lado, la información mineralógica reportada por Mora en 2005, muestra la presencia de óxidos como gibsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, goetita $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ y ferrihidrita $[\text{Fe}_3\text{O}_7(\text{OH})]$. Los cuales presentan superficies minerales anfotéricas, es decir, las superficies pueden protonarse (cargas positivas) o desprotonarse (cargas negativas), si el pH es más bajo que el pzc del mineral, desarrolla carga positiva.

Los valores de pzc de los óxidos de aluminio, varían de 5.0 a 9.4 (Hsu, 1989), para los óxidos de hierro amorfos como la ferrihidrita natural, varía entre 5.3 y 7.5 reportados por Schwertmann y Fechter (1982).

En relación a los óxidos de hierro cristalinos Parks en 1965, reporta valores de 5, 6.1 y 6.3 para la gibsita natural, hematita natural y goetita sintética, respectivamente. El pzc de la hematita, determinada por Breeuwsma y el de goetita por Atkinson & Wright en 1969, varía entre 7.5 y 9.3 sin diferencias significativas entre ellas. Lo que indica que a valores de $\text{pH} < 5$, las superficies de los minerales presentes en los

suelos pueden desarrollar cargas positivas.

Finalmente, el valor de ΔpH calculado de la diferencia entre $\text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$, muestra la carga neta de los suelos. Black & Waring (1979), indican que cuando el ΔpH es más negativo que -1.5 el suelo tiene alta carga negativa, y cuando este valor se acerca a cero, la carga positiva incrementa. De tal manera, que estos argumentos sustentan la presencia de las concentraciones de sulfato adsorbido. El cual, está también influenciado por la cantidad de sulfato depositado.

En los tres perfiles de la catena, se identifica la presencia de sulfato asociado con Al en forma precipitada. El único comportamiento de esta fracción, es la mayor acumulación en el perfil de la Loma, particularmente en el horizonte subsuperficial. Este perfil, se caracteriza por tener a mayor contenido de arcilla.

En la catena, la fracción orgánica más la reducida, representa el mayor contenido de S retenido. Kertesz & Mirleau (2004), afirman que la fracción orgánica representa el 95 % de azufre total en suelo. Esta fracción, está asociada directamente con contenido de carbono orgánico de la materia orgánica, que parece establecer enlaces muy fuertes de tal manera que estabilizan el S en forma orgánica.

Otra de las razones por las cuales la concentración es mayor en estos horizontes, es que éstos reciben directamente el azufre depositado vía atmosférica. En la catena, la fracción orgánica parece movilizarse desde la parte alta hacia la parte baja. Ya que en el perfil de la Ladera, se encuentra mayor concentración de esta fracción, que el perfil de la Loma. Probablemente, este transporte se lleve a cabo por movimiento de partículas que acumulan esta fracción, también por movimiento de compuestos orgánicos solubles.

En términos generales para la catena, tanto los horizontes superficiales como los subsuperficiales, el S retenido muestra mayor afinidad por la materia orgánica + reducida. Por otro lado, el resto del S retenido se distribuye de manera homogénea en diferentes fracciones y depende de las características físicas y químicas del suelo.

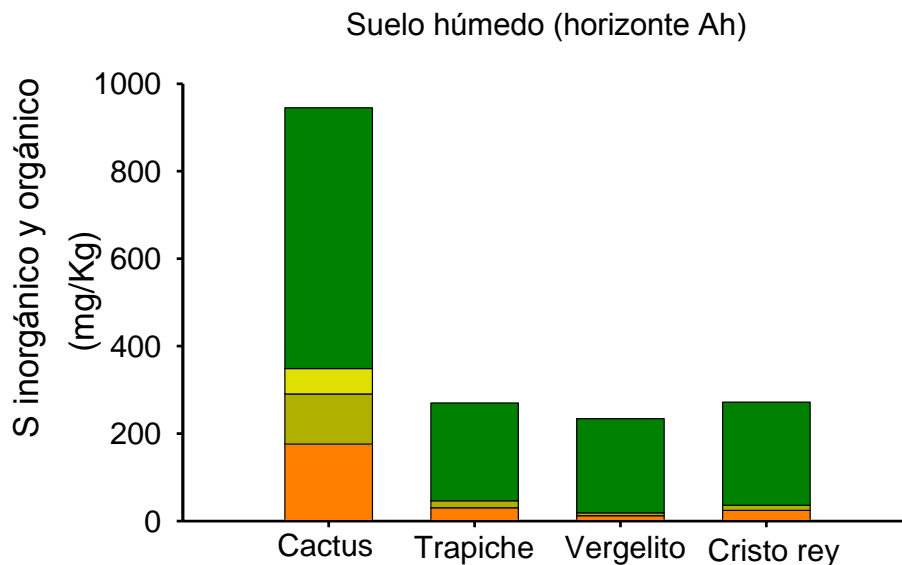
Cuando hay un exceso de S, éste parece no tener claramente una afinidad por algún compuesto inorgánico. Además de los mecanismos de retención química, el relieve favorece el transporte superficial de las fracciones de S orgánico, que lleva a la acumulación en las parte bajas. Sin embargo, si la parte baja está influenciada por el nivel freático, el S parece perderse por volatilización.

8.2 Comportamiento de las fracciones de S a lo largo del transecto

A continuación, se presenta el comportamiento de las fracciones de S de los perfiles a lo largo del transecto, los cuales sólo se muestrearon en las crestas de las lomas y están distribuidos cada 4 km.

Las Figuras 12a y 12b, presentan el comportamiento de las fracciones de sulfato inorgánico en los horizontes superficiales (Ah) y subsuperficiales (Bt, Btg y Cr) a lo largo del transecto. Se observa, una disminución de todas las concentraciones de S orgánico e inorgánico presentes en los suelos, la cual está relacionada con la distribución del sulfato depositado vía aérea y el impacto de las emisiones del CPG-Cactus.

(a)



(b)

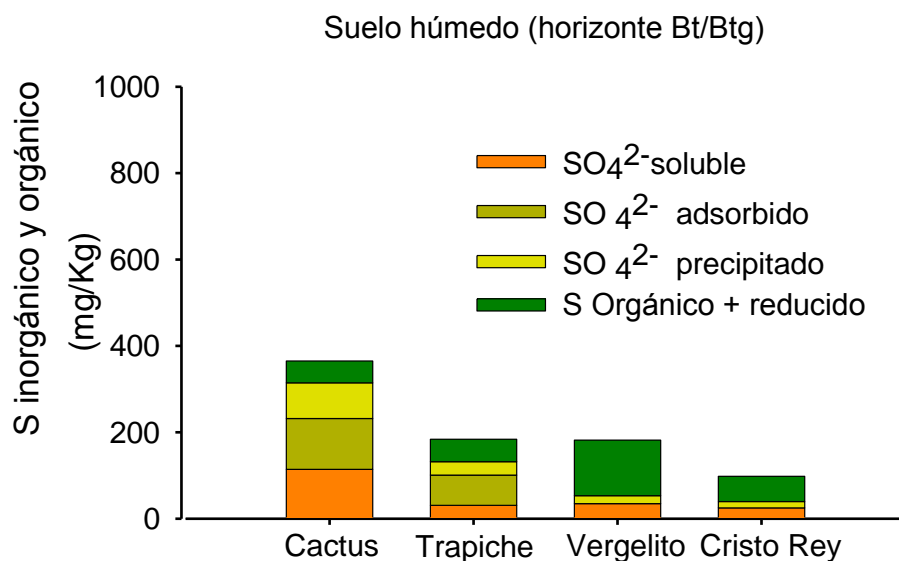


Figura 12. Comportamiento de las fracciones de SO_4^{2-} inorgánico y S orgánico + reducido en los **(a)** horizontes superficiales (Ah) y **(b)** subsuperficiales (Bt/ Btg/Cr) a lo largo transecto.

En los horizontes superficiales, se identifica la mayor retención de azufre en forma orgánica y está relacionada con la cantidad de sulfato depositado vía aérea a lo largo del gradiente de emisión. De esta manera, el perfil de Cactus Loma es el que

presenta mayor concentración sulfato, y a los 4 km de distancia del foco de emisión, la concentración de sulfato retenido se ve reducido en 2/3 partes del punto inicial a los 8 y 12 km de distancia, los contenidos de sulfato retenido se mantienen constantes.

Este comportamiento, sugiere un impacto sobre el suelo a un máximo de 4 km de distancia del foco de emisiones. De tal manera, que las concentraciones obtenidas a más de esta distancia pueden considerarse como los niveles de fondo o niveles naturales de S en los suelos de la región.

Tanto en la catena como en el transecto, las diferentes fracciones están correlacionadas positivamente con la cantidad de sulfato depositado (Figura 13). Claramente, se observa que los horizontes Ah acumulan mayor contenido de sulfato, que los horizontes subsuperficiales.

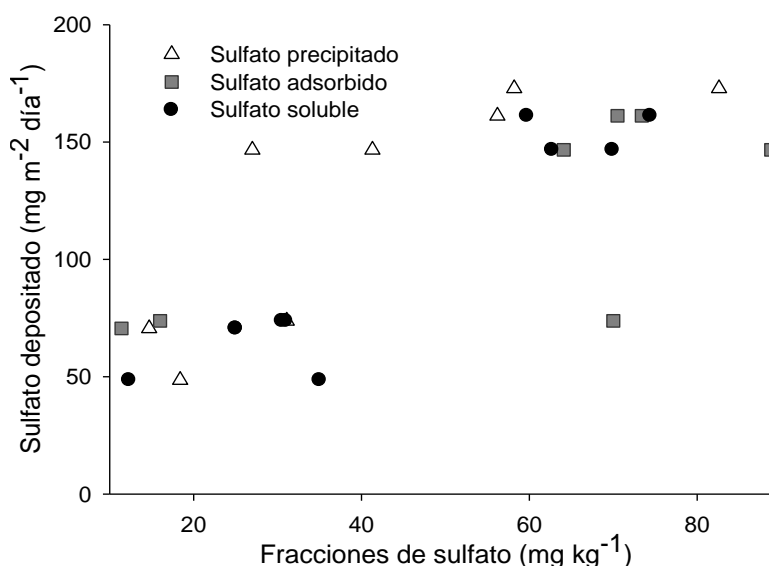


Figura 13. Correlación entre el sulfato depositado en el suelo y las fracciones de sulfato inorgánico determinadas.

En esta medida, la concentración de la fracción de sulfato soluble disminuye a lo largo de transecto. El pH en agua, es un factor directamente correlacionado con la

fracción soluble (Figura 14), que se explica a partir de la depositación de protones asociados al sulfato atmosférico. Así mismo, el porcentaje de arcilla también explica la concentración de esta fracción ya que, determina la capacidad de almacenamiento de agua en el suelo y con ello los iones en solución.

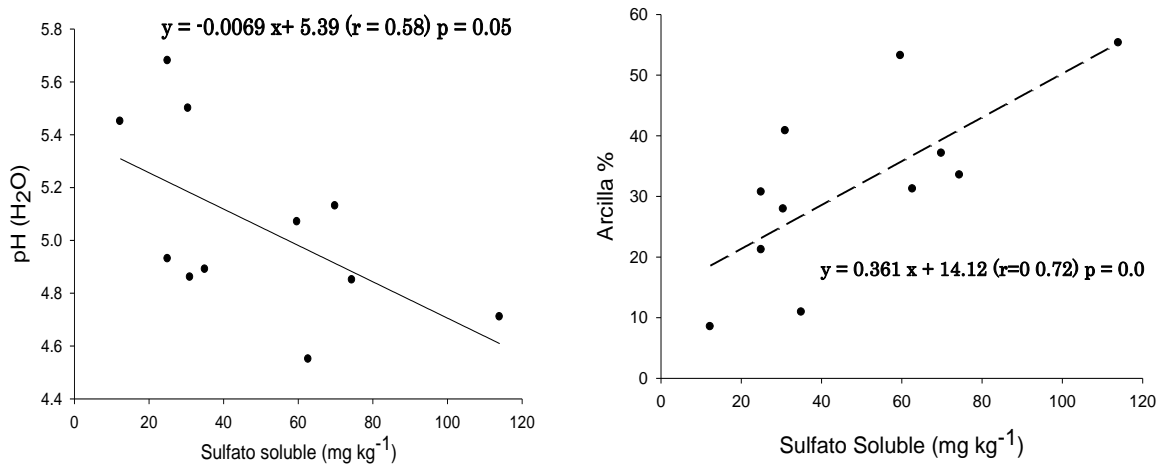


Figura 14. Relación entre el pH del suelo (en agua), el % de arcilla y la fracción de sulfato soluble.

En cuanto a la fracción de sulfato adsorbido, es mayor en el perfil de Cactus, principalmente en los horizontes subsuperficiales. La correlación entre los óxidos de Al y Fe totales y el porcentaje de arcilla, tienen una correlación positiva, con el contenido de sulfato adsorbido en todos los suelos (Figura 15).

Por otro lado, los resultados de la mineralogía de los horizontes Ah y Bt a lo largo del transecto (reportados por Mora, 2005), muestran la presencia de caolinita, óxidos e hidróxidos como: gibsita $[Al(OH)_3]$, hematita $[Fe_2O_3]$, goetita $[Fe_2O_3 \cdot H_2O]$ y ferrihidrita $[Fe_5O_7(OH)]$. De acuerdo a Rajan (1978) el fenómeno de adsorción se ve favorecido por la presencia de estos minerales y la intensidad de la adsorción varía de acuerdo al siguiente orden: óxidos amorfos > óxidos cristalinos > arcillas caoliníticas.

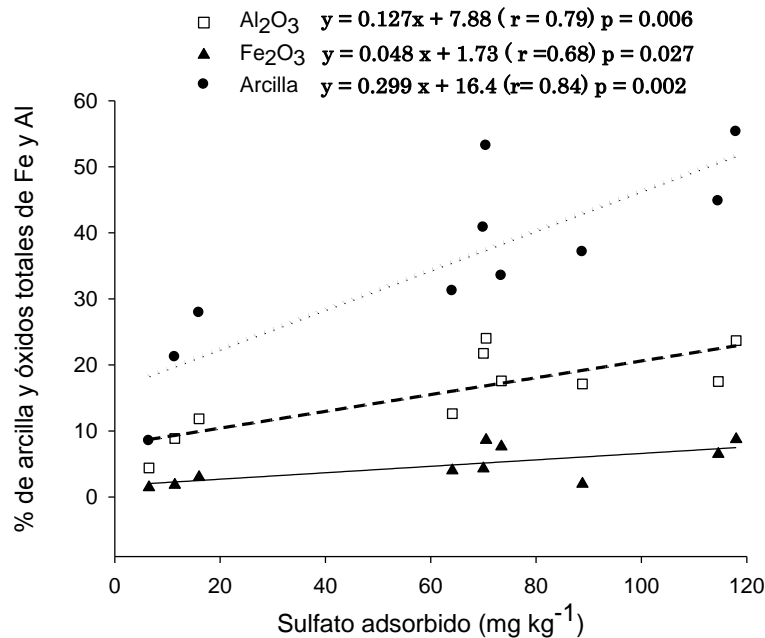


Figura 15. Correlación de la fracción de sulfato adsorbido vs % de arcilla, Fe_2O_3 y Al_2O_3 totales.

Como se discutió para la catena, la adsorción de sulfato en este caso parece estar relacionada con los óxidos e hidróxidos de Fe y Al. Sin embargo, el contenido de arcilla, también favorece la adsorción. En estos casos, la arcilla que domina es la caolinita, la cual puede estar parcialmente cargada positivamente a valores < 5.5 ya que el valor reportado como pzc es de 4.3 (Dukhin & Deryaguin, 1974, Besra et al., 2002, Hu & Liu, 2003).

En el perfil de Cactus loma, se cuantificó sulfato precipitado en el horizonte Ah, mientras que, en los suelos localizados a 4, 8 y 12 km no se determinó esta fracción. Por su parte, en los horizontes subsuperficiales dicha fracción se encuentra en todos los perfiles. Las condiciones necesarias para la formación de precipitados de sulfato de hidroxialuminio son: la existencia de altas concentraciones de $\text{Al}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} y H^+ (Prietzl & Hirsch, 1998). En el sitio de Cactus se presenta mayor depositación de sulfato, y estas condiciones parecen estar favoreciendo el aumento

en concentración de H^+ y en consecuencia Al^{3+} intercambiable.

La determinación de pH con KCl muestra la participación del Al^{3+} en solución, por esta razón, es el parámetro que mejor explica la fracción de sulfato precipitado en los suelos (Figura 16). Si bien, el sulfato depositado favorece la precipitación de compuesto de $Al/Fe-SO_4^{2-}$, en estos suelos la condición de acidificación natural, también favorece el proceso.

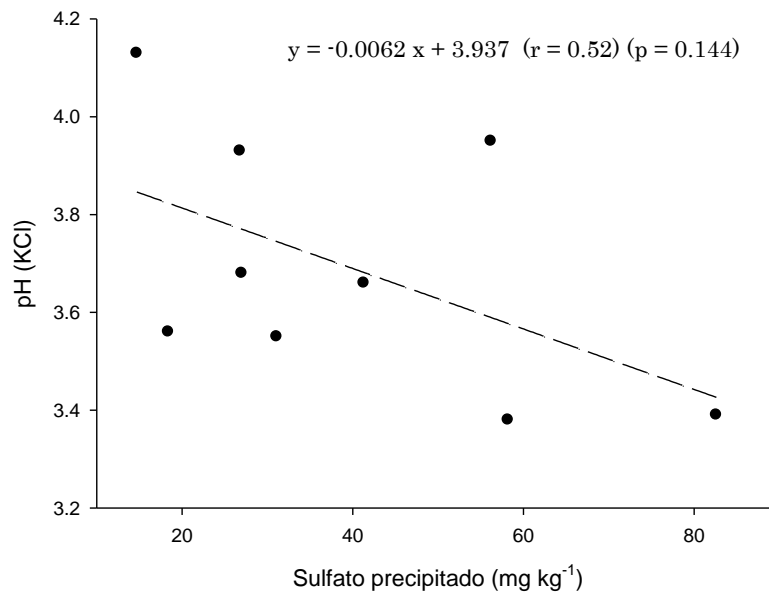
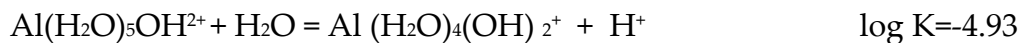
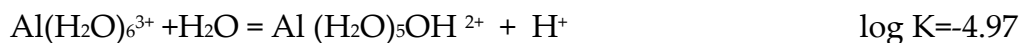


Figura 16. Correlación entre pH (KCl) y sulfato precipitado en los suelos estudiados.

Los horizontes del suelo con una progresiva acidificación, contienen Al^{3+} que se hidroliza originando complejos hidroxialumínicos monoméricos $Al(OH)_3$ o poliméricos $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$ según Bohn et al., (1985) y McBride (1994):





El aluminio a $\text{pH} < 5.5$, comienza a estar disponible en la solución del suelo. Las especies de aluminio, que pueden estar presentes al pH de los suelos estudiados son: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ por su $\text{pK}_a = 4.97, 4.93$ y 5.7 . Estas especies, en presencia de sulfatos pueden precipitar como basaluminita, alunita y/o jurbanita. Cada transformación está asociada con el consumo de H^+ y SO_4^{2-} , los primeros podrían contribuir a regular la entrada de protones y los sulfatos podrían ser una fuente de azufre en el suelo.

Se han publicado numerosos trabajos, que han puesto de manifiesto la alta toxicidad del Al^{3+} y de sus monómeros hidroxílicos $[\text{Al}(\text{OH})_2^+]$ (Cameron *et al.*, 1986), en consecuencia al formarse los minerales de sulfato de hidroxialuminio, la concentración total del aluminio disminuye y de esta manera se podría reducir la fitotoxicidad en estos suelos ácidos.

En todos los casos, la fracción de sulfato orgánico + reducida estimada está explicado por el contenido de carbono orgánico del suelo (Figura 17).

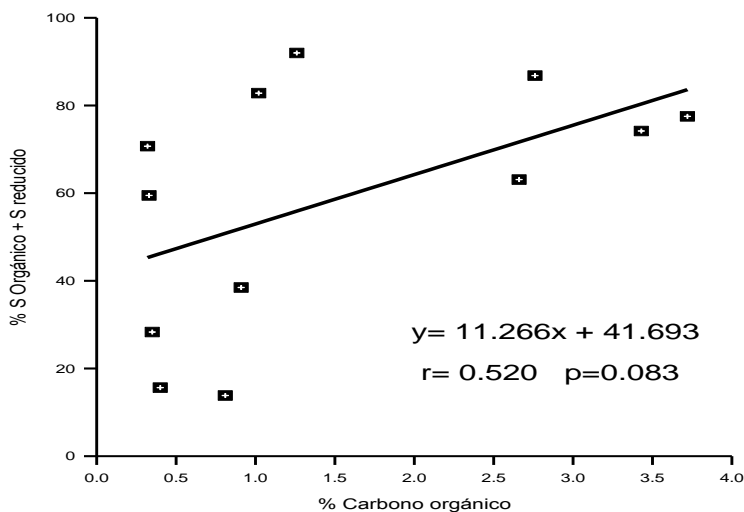


Figura 17. Correlación de porcentaje de carbono orgánico vs la fracción de azufre orgánico y reducido para Bt/Btg/Cr.

En trabajos similares, en las localidades aledañas al foco de emisión de SO_2 las concentraciones totales de S acumulado en los suelos, son parecidos a las determinadas en este estudio (Prietzl *et al.*, 2004, Mayer *et al.*, 2001). Este comportamiento está directamente relacionada con la cantidad de depositación, ya que en Cactus las emisiones son más elevadas, pero la distribución de las fracciones de azufre son 5 veces menores que las reportadas por Prietzl *et al.* 2004.

Prietzl y colaboradores, estudian el impacto de emisiones de origen industrial, sobre los suelos forestales del este-central de Alberta-Canadá. En dicho estudio, se muestran diferentes intensidades de depositación de azufre tales como: bajo, moderado, alto y extremo. En los dos primeros, se encontró que en los horizontes superficiales y subsuperficiales, el sulfato se retiene como azufre orgánico asociado a los ésteres de sulfato y azufre-carbono, principalmente. En los suelos afectados por acidificación alta y extrema de los horizontes superficiales, la fracción que predomina es el azufre orgánico, seguido de sulfato adsorbido a minerales y una pequeña fracción soluble. Mientras que, en los horizontes subsuperficiales el

sulfato, se mantiene principalmente en forma soluble y adsorbido a los minerales de óxidos e hidróxidos de Fe y Al y una pequeña fracción como azufre orgánico. Además, la fracción soluble se encontró en los sitios con mayor afectación de S, mientras que, en el presente estudio, está en todos los perfiles de suelo, y se llegó a cuantificar la fracción precipitada de sulfato. Cabe destacar, que ambos trabajos son diferentes en condiciones climáticas, material parental, pedogénesis, mineralogía y la acidificación natural de los suelos.

8.3 Modelo de retención de S en Acrisoles, afectados por depositación ácida

Por otro lado, Prietzel y colaboradores (2004), proponen un modelo de retención de sulfatos con diferentes etapas de acidificación del suelo, que se retoma en el presente estudio (Figura 18). Por tal razón, el modelo de retención de azufre propuesto es el siguiente:

El primer proceso de acumulación de sulfatos, es a través de la asociación con la materia orgánica, en donde inician la inmovilización del azufre y la capacidad de mineralización va estar en función de la relación C/N. En estos suelos, una parte se queda como azufre inorgánico en forma soluble, debido al alto contenido de arcilla que permite la retención de agua en el suelo y también de las condiciones ambientales de la localidad, lo cual favorece la lixiviación de cationes.

Por otra parte, debido al avanzado intemperismo en los suelos, una fracción del azufre depositado es retenido por los óxidos e hidróxidos de Fe y Al y otra parte por las arcillas caoliníticas.

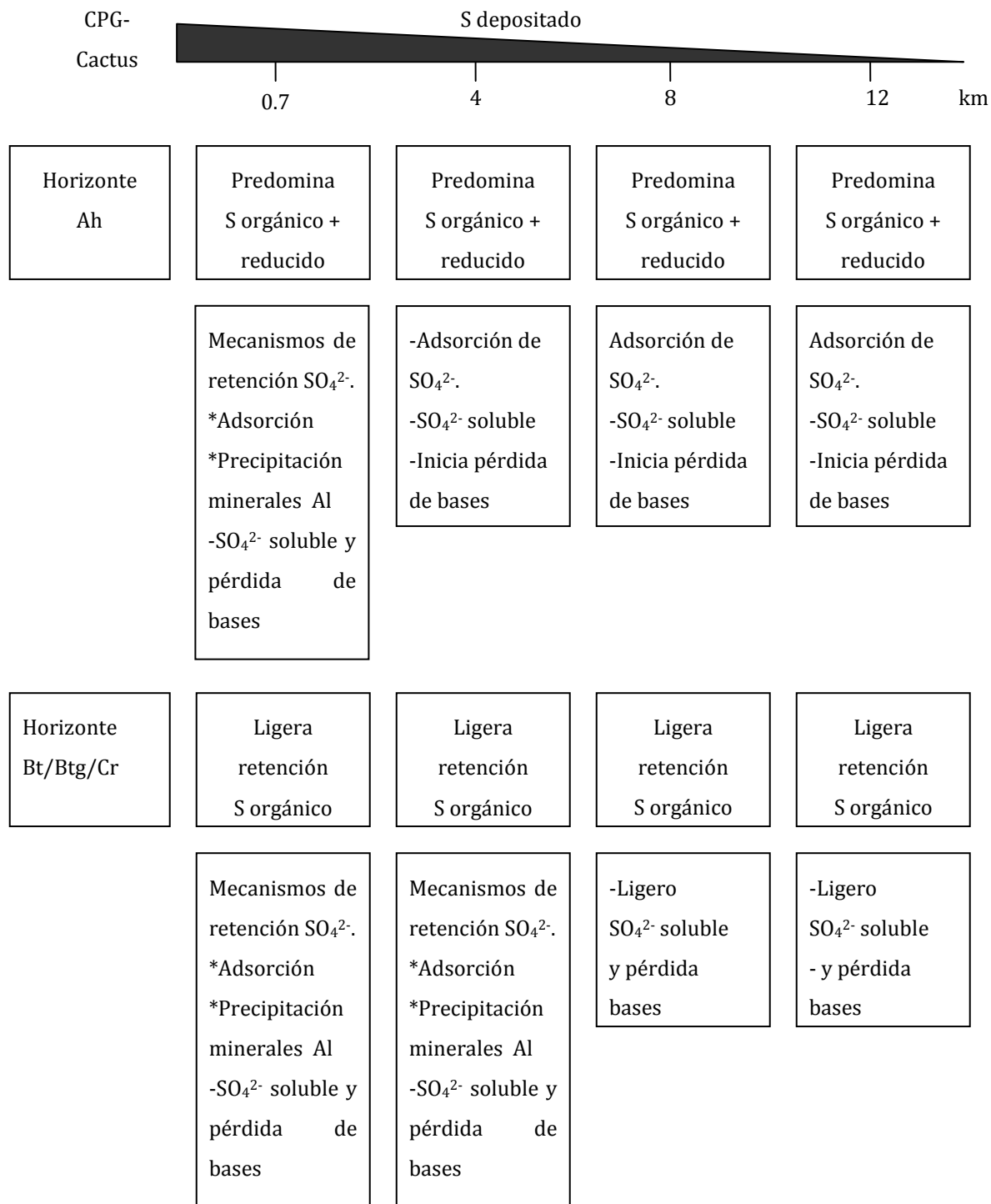


Figura 18. Modelo de los principales mecanismos de retención de S en suelos tipo Acrisol, bajo condiciones de depositación ácida (adaptado y modificado de Prietzel et al., 2004).

Finalmente, otra fracción de azufre también se retiene, probablemente en forma de precipitados de Al/Fe-SO₄²⁻, debido también al avanzado intemperismo y los pH bajos en donde se encuentra una fracción de Al y Fe en solución.

Posteriormente, por infiltración parte de azufre soluble, se transloca hacia los horizontes subsuperficiales. En donde las fracciones, se redistribuyen de acuerdo a las características de los horizontes. La mayoría de éstos, se caracterizan por tener alto contenido de arcilla y óxidos e hidróxidos de Fe y Al, por esta razón, la fracciones que predominan son las adsorbidas y precipitadas.

La acumulación tanto de la fracción orgánica, como inorgánica es mayor a medida que la depositación de azufre aumenta, por esta razón, el perfil de Loma que se encuentra más cercano al foco de emisión retiene 3 fracciones: azufre orgánico + reducido, adsorbida y precipitada (Figura 19a) en los horizontes superficiales. Debido a la entrada de más protones al sistema, lo que hace que incrementen las cargas superficiales positivas en los minerales de carga variable y así mismo, la fracción de Al, caso contrario a los perfiles más alejados en donde la proporción de lo adsorbido disminuye. De igual manera, la adsorción y precipitación son evidentes en los horizontes más profundos de los perfiles cercanos a CPG-Cactus (Figura 19b).

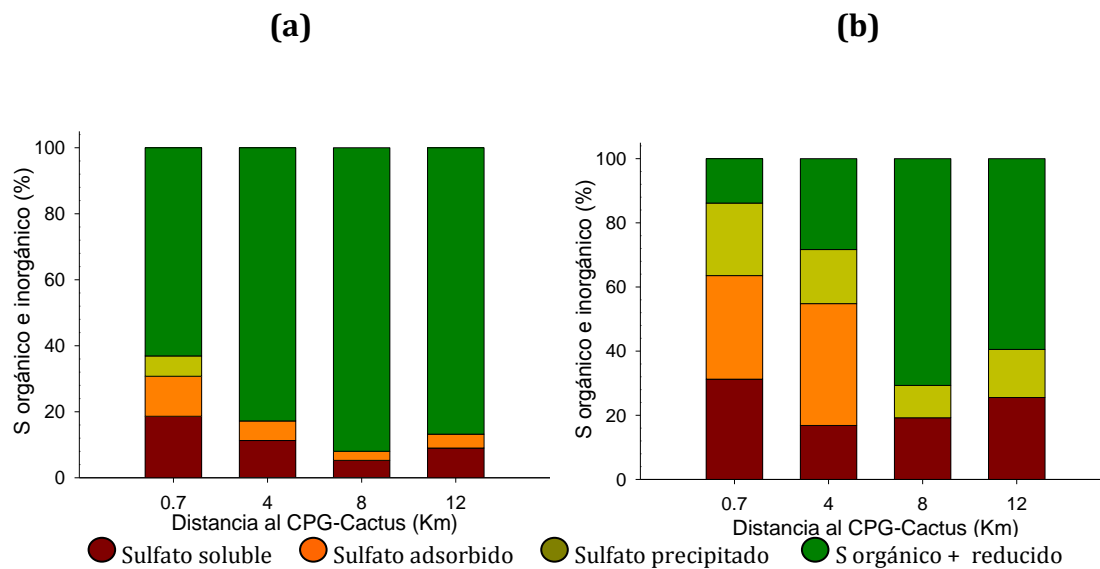


Figura 19. Porcentaje de S orgánico e inorgánico en los horizontes **(a)** superficiales (Ah) y **(b)** subsuperficiales (Bt/ Btg/Cr) vs distancia al CPG-cactus.

9. Conclusiones

Se desarrolló un procedimiento de extracción secuencial para identificar y cuantificar las fracciones sulfato inorgánico: soluble, adsorbido y precipitado, a lo largo de una catena y un transecto, en suelos afectados por depositación ácida del sureste de México.

El mecanismo más importante de retención de S en los suelos es la formación de compuestos orgánicos, en donde se retiene hasta un 90% en los horizontes superficiales. La otra fracción se encuentra en forma de sulfato inorgánico, en especies solubles y compuestos adsorbidos sobre las arcillas y óxidos de Fe y Al. Los mecanismos de precipitación de minerales parecen estar presentes en condiciones naturales de la región y se incrementan a medida que la depositación aumenta. La fracción de azufre soluble es importante en estos suelos, debido al contenido de arcilla y probablemente a las condiciones de precipitación pluvial de la región.

En los suelos estudiados, una parte importante del azufre depositado se retiene en forma orgánica, soluble y precipitada. A medida que, la depositación de azufre aumenta, la actividad microbiana parece verse afectada, y de esta manera, las formas de azufre orgánico disminuyen y aumentan en competencia las fracciones inorgánicas adsorbidas y precipitadas, dependiendo del contenido de arcillas y minerales secundarios. De esta manera los procesos de desbasificación natural puede ser contrareestado por los mecanismos de adsorción y precipitación.

Referencias

- Adams, F. & Rawajif, A. 1977. Basaluminite and alunite: A possible cause of sulfate retention in acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 41: 688-692.
- Agbenin, J. O. 2003. Soil saturation extracts composition and sulfate solubility in a tropical semiarid soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 67: 1133-1139.
- Atkinson, H. J. & Wright, J. R. 1957. Chelation and the vertical movement of soil constituents. *Soil Sci.* 84: 1-111.
- Battelle, 1999. Diagnosis of the environmental effects associated with the petroleum industry in region south of PEP. Report.
- Benavides, L. 1956. Notas sobre la geología petrolera de México. En: Guzmán, E. (Ed): Symposium sobre yacimientos de petróleo y gas. Tomo III: América del Norte. XX Congreso Geológico Internacional. Edit. Stylo, p. 351-562.
- Besra, L. Sengupta, D. K. & Roy, S. K. 2002. Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of mineral processing.* 66: 83-202.
- Bigham J. M., Schwertmann U., Traina S. J., Winland R. L., & Wolf M. 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60: 2111-2121.
- Binkley, D., Driscoll, C. T., Allen, H. L., Shornrberger, P., & McAvoy, D. 1989. Acidic deposition and forest soils: Context and case studies of the southeastern United States. *Ecological Studies* 72, Springer-Verlag, New York, p. 149.
- Biswas, H., Rattan, R. K., Data, & Singh, A. K. 2003, Adsorption and translocation of sulfur in some tropical acid soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166: 519-524.
- Black & Waring. 1979. Adsorption of nitrate, chloride and sulfate by some highly weathered soils from South-east Queensland. *Aust. J. Soil Res.* 17: 271-282.
- Bohn, H. L.; McNeal; B. L. & O'Connor, G. A. 1985. Soil chemistry. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, p. 341 .

- Bornemisza, E. 1990. Problemas del azufre en suelos y cultivos de Mesoamérica. Editorial de la Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica, p. 101 .
- Brady, N. C. 1984. The nature and properties of soils. 9th ed. New York: MacMillan Publishing Co, p. 750 .
- Bravo, H. A. & J. R. Torres. 1985. Evaluación de la meteorología en la zona de Minatitlán-Coatzacoalcos y su importancia sobre la contaminación atmosférica. 2^{do}. Seminario sobre preservación al medio ambiente. Instituto Tecnológico de Minatitlán, SEP.
- Bravo, H. A. 1987. La contaminación del aire en México. Fundación Universo Veintiuno A. C., p. 296.
- Breeuwsma, A. 1973. Adsorption of ions on hematite (α -Fe₂O₃), thesis Landbouwhogeschool, Wageningen, Holanda, p. 124.
- Broecker, W. S. & Peng, T. H. 1982. Tracers in the sea. Eldigio Press New York, p 690.
- Cameron, R. S.; Ritchie, G. S. & Robson A. D. 1986. Relative Toxicities of Inorganic Aluminium Complexes to Barley. *Soil Sci. Soc. Amer.* 50: 1231-36.
- Cape, J. N., Fowler, D., Davison, A. 2003. Ecological effects of sulfur dioxide fluorides, and minor air pollutants: Recent trends and research needs. *Environ. Int.* 29: 201-211.
- Curtin, D. & Syers, J. K. 1990. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.* 41:295–304.
- Chao, N. N., Harward, M. E. & Fang, S. C. 1962. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Sci.* 94 (5): 276-283.
- Delfosse, T. 2005. Acid Neutralisation and Sulphur retention in S-Impacted Andosols, PhD, Universit'e catholique de Louvain, Belgium.
- DeLong, W. A. & Lowe, L. E. 1961. Note on carbon-bonded sulphur in soil. *Canadian Journal of Soil Science.* 42: 233.

- Dill, H. G. 2001. The Geology of aluminium phosphates and sulphates of alunite group minerals: a review. *Earth-Science Reviews*. 53: 35-93.
- Dukhin, S. & Deryaguin. B. 1974. Electro-kinetic phenomena and calculation of zeta potential. *Surface and colloid science*. 7: 345-353.
- Edwards, P. J. 1998. Sulfur cycling, retention, and mobility in soils.: A review. Gen. Tech. Rep. NE-250. Radnor, PA: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Northeastern Research Station, p. 18 .
- Eriksen, J., Murphy, M. D. & Schnug, E. 1998: The soil sulphur cycle, in Schnug, E. (ed.): Sulphur in Agroecosystems. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 39-73.
- Fassbender, H. W. 1982. Química de los suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José. Costa Rica, p. 398.
- Fitzgerald, J. W. 1978. Naturally occurring organosulfur compounds in soils. In: Nriagu, J.O., ed. Sulfur in the environment, Part II. New York: John Wiley & Sons, Inc.:391-443.
- Fitzgerald, J. W., Strickland, T. C. & Swank, W. T. 1982. Metabolic fate of inorganic sulphate in soil samples from undisturbed and managed forest ecosystems. *Soil Biology and Biochemistry*. 14: 529-536.
- Freney, J. R. 1961. Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. *Australian Journal of Agriculture Research*. 12: 424-432.
- Freney, J. R., Melville, G. E. & Williams, C. H. 1970. The determination of carbon-bonded sulfur in soil. *Soil Sci.*, 109: 310-318.
- Freney, J. R. Melville, G. E.; & Williams, C. H. 1971. Organic sulphur fractions labelled by addition of ³⁵S-sulfate to soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 3: 133-141.
- Fripiat, J. J. 1965. Surface chemistry and soil science, in Experimental Pedology, Eds E. G. Hallsworth & D. V. Crawford. Butterworth, London.
- García, E. 1988. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen,

para adaptarlo a las condiciones de la Republica Mexicana. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Hanor, J. S. 2000. Barite-celestine geochemistry and environments of formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 40: 193-275.

Howarth, R. W. 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 19: 89-110.

Hu, Y & Liu, X. 2003. Chemical composition and surface property of kaolins. *Minerals Engineering*. 16: 1279-1284.

Hsu, P. H. 1989. Aluminum hydroxides and oxohydroxides. In Minerals in Soil Environments (ed. J. B. Dixon and S. B. Weed), pp. 331-378, *Soil Science Society of America*, Madison. WI.

INEGI, 1980. www.inegi.gov

Johnson, C. M. & Nishita, H. 1952. Microestimation of sulfur in plant materials, soils, and irrigation waters. *Analytical Chemistry*. 24: 736-742.

Johnson, D. W., Richter, D. D., Lovett, G. M. & Lindberg, S. E. 1985. The effects of atmospheric deposition on potassium, calcium and magnesium cycling in two deciduous forests. *San. J. For. Res.* 15: 773-82.

Johnson, D. W., Richter, D. D., Van Miegroet, H., Cole, D. W. & Kelly, J. M. 1986. Sulfur cycling in five forested ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 30: 965-79.

Keller, L. P., McCarthy, G. J. & Richardson, J. L. 1986. Mineralogy and stability of soil evaporites in North Dakota. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 50: 1069-1071.

Kertesz, M. A. & Mirleau, P. 2004. The role of soil microbes in plant sulphur nutrition. *J. Exp. Bot.* 55: 1939-1945.

Khanna, P. K., Prenzel, J., Meiwes, K. J., Ulrich, B. & Matzner, E. 1987. Dynamics of sulfate retention by acid forest soils in an acidic deposition environment. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 51: 446-452.

Konova, M. M. 1975. Humus of virgin and cultivated soils. In: Geisking, J. E., ed. Soil components, organic components. Vol. 1. New York: Springer-Verlag: 475-526.

- Krupa, S. V. 1997. Air Pollution, People and Plants. An Introduction. APS Press, St. Paul, Minnesota, p. 197 .
- Long, D. T., Fegan, N. E., McKee, J. D., Lyons, W. B., Hines, M. E. & Macumber, P. G. 1992. Formation of alunite, jarosite, and hydrous iron oxides in a hypersaline system: Lake Tyrrell, Victoria, Australia. *Chemical Geology*. 96: 183-202.
- Manahan, E. Stanley. 2007. Introducción a la química ambiental. Ed. Reverte, España, p 760.
- Marschner, H. 1995. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London, p.889.
- Mayer, B., Prietzel, J. & Krouse, H. R. 2001. The influence of sulfur deposition rates on sulfate retention patterns and mechanisms in aerated forest soils. *Applied Geochemistry*. 16: 1003-1019.
- McBride, M. B. 1994. Environmental chemistry in soils. Oxford University Press, New York, USA, p. 406.
- McCord, T. B., Hansen, G. B. & Hibbitts, C. A. 2001. Hydrated salt minerals on Ganymede's surface: evidence of an ocean below. *Sci*. 292: 1523–1525.
- McGill, W. B. & Cole, C. V. 1981. Comparative aspects of cycling of organic C, N, S and P through soil organic matter. *Geoderma*. 26: 267-286.
- McGrath S. P., Zhao F. J. & Withers P. J. A. 1996 Development of sulphur deficiency in crops and its treatment. Proceedings of the Fertilizer Society, No 379. The Fertilizer Society, Petersborough.
- McGrath, S. P. Zhao F. J. and Blake-Kalff M. M. A. 2002. History and outlook for sulphur fertilisers in Europe, Proceedings No. 497. International Fertiliser Society, York, U.K.
- Metson, A. J. 1979. Sulphur in New Zealand soils. I. A review of sulphur in soils with particular reference to adsorbed sulphate-sulphur. *N.Z. J. Agric. Res.* 22: 95–114.
- Messick, D. L., & Escobar, R. N. 1994. Global advances of sulphur research in soils

and plant nutrition. *Trans Int. Congr. Soil Sci.* 15 th, Acapulco, México, p.314.

Miller, J. N. & Miller J. C. 1993. *Statistics for analytical chemistry*. 3rd edition Prentice Hall, New York.

Norma Oficial Mexicana NOM-022-SSA1-1993, Salud Ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración de bióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población, publicado el 18 de enero de 1994.

Nordstrom, D. K. 1982. The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃—SO₃—H₂O at 298 K. *Geochim. Cosmochim Acta.* 46: 681-692.

OMS (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Organización Mundial de la Salud, Ginebra, Suiza.

Ortiz, M. A., Siebe, C. & Cram, S. 2005. Diferenciación ecogeográfica del Estado de Tabasco. En: J. Bueno, F. Álvarez y S. Santiago (Editores). Biodiversidad del Estado de Tabasco. Instituto de Biología, UNAM, CONAVIO, p. 305-321.

Palma, D. J., Cisneros, D. J., Trujillo, N. S., Granados, A. N. & Serrano, B. J. 1985. Caracterización de los suelos de Tabasco; uso actual, potencial y taxonomía. Gobierno del estado de Tabasco. 37 p. Secretaria de Educación, Cultura y Recreación. Villermosa, Tabasco.

Parfitt, R. L. & Smart, R. St. C. 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42:48-50.

Parks, G. A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hidroxos, complex systems. *Chem. Rev.* 65: 177-198.

Polyak, V. W. C., & Güven, N., 1996. Alunite, natroalunite, and hydrated halloysite in Carlsbad Cavern. *Clays and Clay Miners.* 44:843–850.

Priego, G. A. 2004. Diagnóstico ambiental de suelos y vegetación en las zonas norte de Chiapas y centro de Tabasco. Tesis de licenciatura en Ingeniería

Ambiental.División Académica de Ciencias Biológicas. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México.

Prietzl, J. & Hirsch, C. 1998. Extractability and dissolution kinetics of pure and soil-added synthesized aluminium hydroxy sulphate minerals, *European journal of soil science*. 49: 669-681.

Prietzl, J. & Hirsch, C. 2000. Ammonium fluoride extraction for determining inorganic sulphur in acid forest soils. *European Journal of Soil Science*. 51: 323-333.

Prietzl, J., Thieme, J., Neuhäusler, J., Susini & Kögel-Knabner. 2003. Speciation of sulphur in soils and soil particles by X-ray spectromicroscopy. *European Journal of soil Science*. 54: 423-233.

Prietzl, J., Mayer, B. & Legge, A. H. 2004. Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west- central Alberta (Canada). *Environmental Pollution*. 132: 129-144.

Prietzl, J., Thieme, J., Salomé, M., & Knicker, H. 2007. Sulfur Kedge XANES spectroscopy reveals differences in sulfur specification of bulk soils, humic acid, fulvic acid, and particle size separates. *Soil Biol. Biochem*. 39: 877-890.

Prietzl, J., Thieme, J., Herre, A., Salomé, M., & Eichert, D. 2008. Diferenciación between adsorbed and precipitated sulfate in soils and at micro-sites of soil aggregates by sulphur K-edge XANES. *European Journal of Soil Science*. 59: 730-743.

Publicaciones del CRTP. 1979. Suelos y su génesis, *Tabasco*. Centro Regional Tropical Puyacatengo. Teapa, Tabasco. Zona de estudio, p 38.

Rajan, S. S. S. 1978. Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 39-44.

Rochelle, B. P., Church, M. R., & David, M. B. 1987. Sulfur retention at intensively studied sites in the US and Canada. *Water, Air and Soil Pollution*. 33: 73-83.

Ruiz, J. N. 2004. Disminución de la emisión de SO₂ en PGPB. III Congreso Nacional de Tecnología Ambiental.1-3 de Junio de 2004, Villahermosa, Tabasco. Memoria electrónica, Universidad Tecnológica de Tabasco, División de Tecnología Ambiental (www.uttab.edu.mx)].

- Sammi R., Muneshwar, S., Swarup, Subba, A., & Narain, K. 2002. Sulfur mineralization in two soils amended with organic manures; crop residues and green manures. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165:167-171.
- Singh, J.P. & Srivastava, O. P. 1993. Evaluation of soil and plant tests for Sulphur. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 41:695-698.
- Smil, V. 1985. Carbon Nitrogen Sulphur: Human Interference in Grand Biospheric Cycles. Plenum Press, New York, p. 459.
- Schwertmann, U. & Fechter, H. 1982. The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Minerals.* 17 (4):471-476.
- Sposito, G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, USA, p. 263.
- Stevenson, F. J. 1986. Cycles of soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Stevenson F. J. & Cole M.A. 1999. Cycles of Soil. Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. 2nd edn. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, p. 427.
- Steudel, R. 2000. The chemical sulfur cycle. In Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and engineering (Eds.: P.N.L. Lens, L. Hulshoff Pol), IWA Publishing, London, p. 31.
- Strehl, C. & Prietzel, J. 1999. Simple and rapid determination of thiol and disulfide sulfur in foliage and humic soil horizons. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 16: 511-516.
- Stoll, S. G. 1986. Impacto atmosférico inducido por las instalaciones de explotación de gas natural en Cactus, Chiapas. Tesis de la Fac. de Química, UNAM.
- Summer, M. E., Fey, M. V., & Noble, A. D. 1991. Nutrient Status and Toxicity Problems in Acid Soils, in B. Ulrich and M. E. Summer: Soil Acidity. Springer-Verlag, Berlin, p. 149-172.
- Tabaitabai, M.A. & Bremner, J. M. 1972. Forms of sulfur, and carbon, nitrogen and sulfur relationships in Iowa soils. *Soil Sci.* 114: 380-386.
- Tabaitabai, M. A. 1982. *Sulfur*. In A. L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney (eds.) :

- Methods of soil analysis. Part 2 : Chemical and microbiological properties. 2nd edn, American Society of Agronomy, Madison, p. 501-538.
- Tabaitabai, M. A. & Chae, Y. M. 1991. Mineralization of sulfur in soil amended with organic wastes. *J. Environ. Qual.* 20: 684-690.
- Tabaitabai, M. A. 1996. Sulfur. In: Methods of Soil Analysis Bartels, J.M. (ed). Agronomy 9. Chemical methods, Part 3. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, Wisconsin. USA, p: 921-960.
- Tan, K. H. 1998. Principles of soil chemistry. Ed. Marcel Dekker, 3^aed. USA, p. 521.
- The Sulfur Institute. 1968. Determination of sulphur in soil and plant material. Technical Bulletin No. 14, Washington, D. C. USA, p. 56.
- Uehara, G. & Gillman, G. 1981. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Westview Press, Boulder, CO.
- Ulrich, B., & Summer, M. E. 1991. Soil acidity. Springer-Verlag, Berlin, p-224.
- Van Bremen, N. 1973. Dissolved aluminum in acid sulfate soils and acid mine waters. *Soil Science Society of America Proceedings.* 37: 694-697.
- Van Breemen, N. & Harmsen, K. 1975. Translocation of iron in acid sulfate soils: I, soil morphology and the chemistry and the mineralogy of iron in chronosequence of acid soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 39: 1140-1147
- Valdés, A., Bautista R., Ramos S. & Magaña E. 2004. Distribución espacial y estacional de las inmisiones de bióxido de azufre (SO₂) en la zona norte de Chiapas y centro de Tabasco. *Kuxulkab'.* 10:33-36.
- Valdés, A., Fernández, & G., Ramos, S. 2008. Simulación de la concentración de SO₂ emitido por fuentes fijas mayores durante 2003 en el noroeste de Chiapas y centro de Tabasco, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2) 71-77.
- Warman, P. R., & Sampson, H. G. 1992. Evaluation of sulfate extractants and method of analysis for plant available sulfur. *Commun. Soil Sci. Plant Analysis.* 23: 793-803.
- West, R. C., Psuty, N. P. & Thom, B. C. 1969. The Tabasco lowlands of southeastern

Mexico. Louisiana State University Press. p 88.

Williams, C. H. 1967. Some factors affecting the mineralization of organic sulphur in soils. *Plant Soil*. 26: 205-222.

Wolt, J. D. 1981. Sulfate retention by acid sulfate-polluted soils in the copper basin area of Tennessee. *Soil science Society of America Journal*. 45: 283-287.

Zhabina, N. N. & Volkov, I. I. 1978. A method for determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. In: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology: Methods, Metals, and Assessment*, Volume 3 (ed. W.E. Krumbein) Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p. 735-746.

Zolotov, M. Y. & Shock, E. L. 2001. Composition and stability of salts on the surface of Europe and their oceanic origin. *J Geophys Res-Planet* 106 (E12): 32815–32827.

Zuk, M., Garabay, V. Iniestra R., López M. T., Rojas L. & Laguna I. 2006. México Introducción a la evolución de los impactos de las termoeléctricas de México. Un caso de estudio en Tuxpan, Veracruz. Secretaria de Medio Ambiente y recursos Naturales (SEMARNAT), Instituto Nacional de Ecología (INE).

Anexo 1

Curvas de calibración de sulfatos

Curvas de calibración de sulfatos en diferentes matrices

En matriz de agua

Concentración de sulfatos ($\mu\text{g/ml}$)	Respuesta (Área)
5	138237
10	301267
20	599974
30	941295
40	1215387

En matriz de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 100 ppm de P.

Concentración de sulfatos ($\mu\text{g/ml}$)	Respuesta (Área)
5	105736
10	273033
15	417320
20	515979
30	896450

En matriz 0.5 M de NH_4F

Concentración de sulfatos ($\mu\text{g/ml}$)	Respuesta (Área)
5	372253
12	1225269
20	2230731
24	2683729
32	3632939
40	4477373
60	6799690

Anexo 2

Valores de sulfato cuantificados por Cromatografía de iones

Sulfato extraído con H₂O destilada en los horizontes Ah.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Áreas	Conc. mg/L	Conc.parcial mg/L	Concen. mg/kg suelo	Promedio	Desvest
Cactus Loma	1aH	5	472313	14.5	72.54	181.4	176.00	4.81
	2aH	5	447437	13.8	68.82	172.0		
	3aH	5	454286	14.0	69.84	174.6		
Cactus Ladera	4aH	5	176175	5.6	28.24	70.6	74.36	3.80
	5aH	5	186050	5.9	29.71	74.3		
	6aH	5	196504	6.3	31.28	78.2		
Cactus Valle	7aH	5	158424	5.1	25.58	64.0	62.70	1.29
	8aH	5	151513	4.9	24.55	61.4		
	9aH	5	155313	5.0	25.11	62.8		
Trapiche	10aH	5	70531	2.5	12.43	31.1	30.45	2.34
	11aH	5	74117	2.6	12.97	32.4		
	12aH	5	61937	2.2	11.14	27.9		
Vergelito	13aH	5	25847	1.1	5.75	14.4	12.29	2.93
	14aH	5	14750	0.8	4.08	10.2		
	15aH	5	614210	18.8	93.77	234.4*		
Cristo Rey	16aH	5	48915	1.8	9.20	23.0	24.50	4.89
	17aH	5	67563	2.4	11.99	30.0		
	18aH	5	42382	1.6	8.22	20.5		

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

* valor no considerado

Sulfato extraído con H₂O destilada en los horizontes Bt/Btg/Cr.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Áreas	Conc. mg/L	Conc. parcial mg/L	Conc. mg/Kg suelo	Promedio	Desvest
Cactus Loma	1bH	5	308540	9.6	48.04	120.1	114.03	6.08
	2bH	5	292377	9.1	45.62	114.1		
	3bH	5	276026	8.6	43.17	107.9		
Cactus Ladera	4bH	5	147986	4.8	24.02	60.0	59.69	0.50
	5bH	5	211071	6.7	33.46	83.6*		
	6bH	5	146083	4.7	23.73	59.3		
Cactus Valle	7bH	5	644796	19.7	98.35	245.9*	69.91	0.00
	8bH	5	174363	5.6	27.96	69.9		
	9bH	5	225745	7.1	35.65	89.1*		
Trapiche	10bH	5	83633	2.9	14.39	36.0*	30.96	0.00
	11bH	5	70222	2.5	12.38	31.0		
	12bH	5	101894	3.4	17.12	42.8*		
Vergelito	13bH	5	85182	2.9	14.62	36.6	34.95	5.61
	14bH	5	93293	3.2	15.84	39.6		
	15bH	5	64210	2.3	11.48	28.7		
Cristo Rey	16bH	5	48915	1.8	9.20	23.0	25.01	4.32
	17bH	5	67563	2.4	11.99	30.0		
	18bH	5	46440	1.8	8.83	22.1		

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

*Valor no considerado

Sulfato extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en los horizontes Ah.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Áreas	Conc. mg/L	Conc.parcial mg/L	Concen. mg/kg suelo	Promedio	Desves t
Cactus Loma	22aH	1.97	724641	23.1	45.6	113.9	114.60	1.0
	23aH	1.98	0	0	0	0		
	24aH	2.03	712794	22.8	46.1	115.3		
Cactus Ladera	25aH	2.02	448580	14.3	28.9	72.2	73.44	5.67
	26aH	2.01	495954	15.8	31.8	79.6		
	27aH	2.01	426103	13.6	27.4	68.5		
Cactus Valle	28aH	1.98	436130	13.9	27.6	69.1	64.06	7.06
	29aH	2.04	363138	11.6	23.6	59.1		
	30aH	1.97	1032555	33.0	65.0	162.4*		
Trapiche	31aH	2.01	137490	4.4	8.8	22.1	15.98	5.32
	32aH	1.98	78766	2.5	5.0	12.5		
	33aH	2.01	82792	2.7	5.3	13.3		
Vergelito	34aH	1.96	63962	2.1	4.0	10.1	6.48	5.08
	35aH	2.00	18207	0.6	1.2	2.9		
	36aH	2.00	0	0	0	0		
Cristo Rey	37aH	2.00	63087	2.0	4.1	10.1	11.39	3.61
	38aH	2.00	53272	1.7	3.4	8.6		
	39aH	2.00	96469	3.1	6.2	15.5		

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

* valor no considerado

Sulfato extraído con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en los horizontes Bt/Btg/Cr.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Área	Conc. mg/L	Conc. parcial mg/L	Conc. mg/Kg suelo	Promedio	Desvest
Cactus Loma	19bH	2	593590	19.0	37.92	94.8	117.95	20.34
	20bH	2	789733	25.2	50.44	126.1		
	21bH	2	832569	26.6	53.18	132.9		
Cactus Ladera	22bH	2	232093	7.4	14.84	37.1*	70.45	3.18
	23bH	2	455092	14.5	29.08	72.7		
	24bH	2	426909	13.6	27.28	68.2		
Cactus Valle	25bH	2	555853	17.8	35.51	88.8	88.78	
	26bH	2	610746	19.5	39.02	97.5*		
	27bH	2	675229	21.6	43.13	107.8*		
Trapiche	28bH	2	437483	14.0	27.95	69.9	69.89	
	29bH	2	nd					
	30bH	2	nd					
Vergelito	31bH	2	nd					
	32bH	2	nd					
	33bH	2	nd					
Cristo Rey	34bH	2	nd					
	35bH	2	nd					
	36bH	2	nd					

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

* valor no considerado

Sulfato extraído con NH₄F en los horizontes Ah.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Áreas	Conc. mg/L	Conc.parcial mg/L	Concen. mg/kg suelo	Promedio	Desvest
Cactus Loma	43aH	2.06	502204	5.6	11.51	57.5	58.20	4.81
	44aH	2.10	487197	5.5	11.45	57.3		
	45aH	2.16	497719	5.5	11.96	59.8		
Cactus Ladera	46aH	1.99	453494	5.2	10.30	51.5	56.15	3.80
	47aH	1.97	502528	5.6	11.03	55.1		
	48aH	2.00	569985	6.2	12.37	61.8		
Cactus Valle	49aH	1.95	160194	2.6	5.17	25.9	26.95	1.29
	50aH	1.98	165802	2.7	5.35	26.8		
	51aH	2.21	148462	2.5	5.64	28.2		
Trapiche	52aH	2.06	nd					
	53aH	2.09	nd					
	54aH	1.98	nd					
Vergelito	55aH	2.08	nd					
	56aH	2.15	nd					
	57aH	1.99	nd					
Cristo Rey	58aH	2.01	nd					
	59aH	1.98	nd					
	60aH	2.06	nd					

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

Sulfato extraído con NH₄F en los horizontes Bt/Btg/Cr.

Perfil	Clave de lab	Dilución	Área	Conc. mg/L	Conc. parcial mg/L	Conc. mg/Kg suelo	Promedio	Desvest
Cactus Loma	37bH	1.95	1093019	10.7	20.81	104.1*	82.57	1.10
	38bH	1.96	821787	8.3	16.36	81.8		
	39bH	2.00	820843	8.3	16.67	83.3		
Cactus Ladera	40bH	2.05	233756	3.3	6.71	33.6	26.78	6.28
	41bH	1.94	158471	2.6	5.12	25.6		
	42bH	2.05	91804	2.1	4.23	21.2		
Cactus Valle	43bH	2.10	295240	3.8	8.00	40.0	41.26	1.09
	44bH	2.03	332211	4.1	8.39	41.9		
	45bH	2.05	326939	4.1	8.37	41.8		
Trapiche	46bH	2.00	241587	3.3	6.71	33.6	31.06	2.25
	47bH	1.97	196027	3.0	5.84	29.2		
	48bH	1.98	209654	3.1	6.08	30.4		
Vergelito	49bH	2.02	61183	1.8	3.63	18.2	18.37	0.31
	50bH	2.01	68261	1.9	3.74	18.7		
	51bH	2.11	53198	1.7	3.64	18.2		
Cristo Rey	52bH	2.01	nd				14.7	
	53bH	2.01	nd					
	54bH	2.02	21079	1.5	2.94	14.7		

Desv. Desviación estándar (n= 3)

Nd: No determinado

* valor no considerado