



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA
Ciencias Ambientales

“MINERALES ARCILLOSOS DE LOS SUELOS Y PALEOSUELOS DEL
ARROYO TINAJAS, CANANEA, SONORA: CARACTERIZACIÓN,
PROCEDENCIA Y RESPUESTA ANTE UN VERTIDO MINERO”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

Eliuth Maribel Romero Lázaro

JURADO EXAMINADOR

Dr. Sergey Sedov (Tutor), Instituto de Geología
Dra. Christina Siebe Grabach, Instituto de Geología
Dra. Teresa Pi Puig, Instituto de Geología
Dr. Francisco Martín Romero, Instituto de Geología
Dr. René Loredo Portales, Instituto de Geología (ERNO)

Ciudad de México, enero de 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A quien me amó desde antes de mi existencia,
al Eterno: Dios (Salmos 139:16).*

*A Abisai, dueño de mi amor
y cómplice de mis sueños.*

*A mi familia,
incluyendo a los que ya no están,
porque todos ellos contribuyeron
en la formación de mi persona.*

Agradecimientos

Primeramente, a la UNAM, por acogerme durante mi estancia en la maestría.

Al Instituto de Geología, por haber fungido como mi segunda casa, en donde adquirí valiosos conocimientos de los investigadores que participaron en mi formación académica.

Al CONACYT, por la beca otorgada para el financiamiento de mis estudios, contribuyendo de manera significativa en el logro de esta meta.

Al Proyecto PAPIIT In 106616 y al Fideicomiso Río Sonora, por el financiamiento de esta investigación.

A mi tutor, Dr. Sergey Sedov, muy sinceras gracias por su orientación en mi transición del conocimiento de las rocas al suelo, mismo que también tiene interesantes historias que contar. Gracias por ayudarme a reforzar mi interés en la investigación científica y por instarme siempre a, en la medida de lo posible, ser independiente en la obtención del conocimiento.

A la Dra. Elizabeth Solleiro, por recibirme en el grupo de paleosuelos y orientarme en los momentos en que todo parecía colapsar.

A la Dra. Teresa Pi Puig, una gran profesional pero sobre todo una excelente persona. Mil gracias por sus enseñanzas, por su tiempo, por sus explicaciones que despejaron muchas de mis dudas respecto a las arcillas (minerales a los que terminé amando), sin su orientación este trabajo no podría haber sido concluido. Gracias, porque sin saberlo, en muchas de nuestras charlas inyectó en mí optimismo y alegría, ayudándome a valorar y confiar en mi trabajo.

A los miembros del jurado para mi examen de grado: Dra. Christina Siebe, Dr. Francisco Romero y Dr. René Loredo, sin duda alguna sus observaciones y correcciones a mi trabajo fueron enriquecedoras. Gracias por su apoyo, tiempo y orientación.

Al equipo técnico del Laboratorio de Geoquímica Ambiental (Instituto de Geología): M.C. Gerardo Martínez, Q.F.B. Fabiola Vega, M.C. Alicia Santana, Q.I. Inés Ramos y Víctor Montaña, por su asesoría, orientación y apoyo con los análisis realizados dentro del laboratorio de su dominio.

Al M.C. Daniel Ramos, por despejar muchas de mis dudas respecto a algunos análisis químicos y proporcionarme la muestra del lodo minero.

Al Dr. José Luz González Chávez (Facultad de Química), por haberme permitido realizar en su laboratorio el análisis de punto de carga cero, por su paciencia y por su orientación.

Al M.C. Jaime Díaz Ortega (Laboratorio de Paleosuelos y Taller de Laminación), por enseñarme el arte de la elaboración de láminas delgadas de materiales no consolidados y ayudarme en la preparación de las muestras a utilizar en cada análisis realizado.

Al grupo de Paleosuelos, a todos los que han estado desde que me incorporé, porque de todos ustedes obtuve aprendizajes y con todos ustedes viví gratas experiencias, de esas que dejan huella en el corazón.

A Yaz, mil gracias por despejar algunas de mis dudas y por tu cálido trato. A Ginis, por tu sonrisota y buen humor, por ayudarme a ver que las cosas no son tan difíciles como parecen. A Oney, por ayudarme en el procesamiento de las muestras analizadas pero, sobre todo, gracias por tu amistad, tu compañía y por las conversaciones sostenidas, eran un respiro en época de estrés. A Gildo, gracias por tus explicaciones sobre la susceptibilidad magnética y por orientarme en la realización de los análisis de la misma en mis muestras. A Ema, gracias por ayudarme con los mapas pero principalmente por tu amistad, te aprecio mucho y lo sabes.

A las secretarias María Luisa Reyes Ochoa y Gloria Benítez Alba, por ayudarme con todos los trámites realizados a lo largo de la maestría y para la titulación.

A Mari Coronado, gracias por prestarme las llaves de los laboratorios y tenerme paciencia. Gracias por tu gran corazón.

A mi amiga Ale Noemí, ya ocho años de conocerte y sigues con la misma chispa. Gracias por tu nobleza, tu cariño y apoyo, por compartir conmigo de tu tiempo y ... alguna que otra bibliografía.

A mis compañeros de clase y amigos: Abi y Manuel. Sin duda alguna contribuyeron a que mi estancia en la maestría fuera más grata. Gracias por estar siempre ahí,

por ayudarme, por escucharme, por compartir momentos especiales, por disfrutar conmigo de los burritos, del pozole... Más que la comida, su presencia siempre fue un bocado grato al alma.

A mi familia: papás, hermanos y sobrinos. Gracias padres, por sembrar en mí el amor por el conocimiento y la investigación, por su amor y su incondicional apoyo. Hermanos, aunque la distancia nos mantiene lejos, mi corazón siempre los trae a mi lado, los amo. Mis niños: Daphis, Dani, Reni, Sofi y Uli, son las estrellas de mi cielo y la sonrisa de mi corazón.

A Abisai, mi querido esposo. Gracias por tu apoyo, por tu amor y por tu comprensión, por infundirme fortaleza y compartir conmigo metas, proyectos, anhelos... (Ecles. 4:9-12).

A todos aquéllos con quienes me he cruzado en el camino, que han marcado mi vida de manera positiva o negativa, porque de toda experiencia vivida siempre hay algo bueno que rescatar.

Finalmente, al más importante en mi vida: gracias Papi, por la vida, por tu presencia y por tu amor. Toda buena dádiva y todo don perfecto provienen de ti (Stg. 1:17).

ÍNDICE

	Pág
RESUMEN	<i>vii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Hipótesis.....	3
1.3. Objetivos.....	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Los minerales arcillosos y su estructura.....	4
2.1.1. Estructura de los minerales arcillosos.....	5
2.2. Presencia de los minerales arcillosos en los suelos.....	7
2.2.1. Herencia.....	7
2.2.2. Transformación.....	7
2.2.2.1. Degradación.....	8
2.2.2.2. Agradación.....	8
2.2.3. Neoformación.....	8
2.3. Carga eléctrica de los minerales arcillosos.....	9
2.3.1. Carga permanente.....	9
2.3.2. Carga variable.....	10
2.3.3. Punto de carga cero.....	10
2.4. Capacidad de intercambio catiónico.....	10
3. ÁREA DE ESTUDIO	12
3.1. Localización.....	12
3.2. Geología.....	13
3.3. Fisiografía.....	14
3.4. Hidrología.....	15
3.5. Edafología.....	16
3.6. Clima y vegetación.....	17
3.7. Actividad minera.....	17
3.8. Emergencia ambiental por el derrame de una solución ácida ferro- cuprífera.....	18
4. MATERIALES Y MÉTODOS	21
4.1. Selección de perfiles de suelo en campo.....	21
4.1.1. Muestreo del suelo.....	22
4.1.1.1. Perfil TIIZ2.....	22
4.1.1.2. Perfil TIIZ1B.....	23
4.2. Muestreo de rocas afectadas por hidrotermalismo.....	23
4.3. Lodo minero.....	25
4.4. Análisis físico-químicos.....	26
4.4.1. Análisis textural.....	26
4.4.2. Color.....	27
4.4.3. Parámetros magnéticos.....	28
4.4.4. pH y conductividad eléctrica.....	29
4.4.5. Punto de carga cero (PCC)	29

4.4.6. <i>Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i>	30
4.5. Mineralogía y micromorfología.....	31
4.5.1. <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	31
4.5.1.1. Mineralogía total.....	32
4.5.1.2. Mineralogía de las arcillas.....	32
4.5.2. <i>Identificación de minerales</i>	34
4.5.3. <i>Cálculo semi-cuantitativo en muestra total</i>	35
4.5.4. <i>Cálculo semi-cuantitativo y parámetros estructurales en muestras de arcilla</i>	35
4.5.5. <i>Elaboración de láminas delgadas y análisis micromorfológico</i> ...	36
5. RESULTADOS	38
5.1. Perfil TIIZ2 – secuencia edafosedimentaria.....	38
5.1.1. <i>Descripción del perfil</i>	38
5.1.2. <i>Análisis textural</i>	40
5.1.3. <i>Colorimetría</i>	42
5.1.4. <i>Parámetros magnéticos</i>	44
5.1.5. <i>pH y conductividad eléctrica</i>	46
5.1.6. <i>Fluorescencia de Rayos X</i>	46
5.1.6.1. Elementos mayores.....	46
5.1.6.2. Elementos traza.....	48
5.1.7. <i>Mineralogía y micromorfología</i>	52
5.1.7.1. Componentes minerales.....	52
5.1.7.2. Rasgos micromorfológicos.....	52
5.2. Rocas con alteración hidrotermal.....	58
5.2.1. <i>Identificación</i>	58
5.2.2. <i>Composición mineral</i>	58
5.2.3. <i>pH y conductividad eléctrica</i>	58
5.2.4. <i>Fluorescencia de Rayos X</i>	59
5.3. Perfil TIIZ1B.....	60
5.3.1. <i>Descripción del perfil</i>	60
5.3.2. <i>Análisis textural</i>	60
5.3.3. <i>Colorimetría</i>	61
5.3.4. <i>Parámetros magnéticos</i>	62
5.3.5. <i>pH y conductividad eléctrica</i>	64
5.3.6. <i>Punto de carga cero</i>	65
5.3.7. <i>Fluorescencia de Rayos X</i>	65
5.3.8. <i>Mineralogía y micromorfología</i>	67
5.3.8.1. Componentes minerales.....	67
5.3.8.2. Rasgos micromorfológicos.....	68
5.4. Lodo minero.....	69
5.4.1. <i>Composición mineral</i>	69
5.5. Mineralogía de las arcillas.....	70
5.5.1. <i>Identificación</i>	70
5.5.1.1. Perfil TIIZ2.....	70
5.5.1.1.1. Arcillas en muestras orientadas.....	70
5.5.1.1.2. Identificación de esmectitas en muestra no orientada “Random”	74
5.5.1.2. Rocas con alteración hidrotermal.....	76
5.5.1.2.1. Arcillas en muestras orientadas.....	76

5.5.1.2.2. Identificación de esmectitas en muestra no orientada “Random”	77
5.5.1.3. Perfil TIIZ1B.....	78
5.5.1.3.1. Arcillas en muestras orientadas.....	78
5.5.1.4. Lodo minero.....	80
5.5.1.4.1. Arcillas en muestras orientadas.....	80
5.5.2. Cálculo semi-cuantitativo y FWHM.....	81
5.5.2.1. Perfil TIIZ2.....	81
5.5.2.2. Rocas con alteración hidrotermal.....	81
5.5.2.3. Perfil TIIZ1B.....	82
5.5.2.4. Lodo minero.....	82
6. DISCUSIÓN.....	84
6.1. Origen del material parental y génesis de paleosuelos en el marco de la evolución geomorfológica.....	84
6.2. Origen de las arcillas en los suelos.....	87
6.2.1. Illitas.....	88
6.2.2. Caolinitas.....	88
6.2.3. Esmectitas.....	88
6.2.4. Interestratificados.....	91
6.3. Comparación entre las arcillas de los suelos, rocas y lodo minero...	91
6.3.1. Determinación de afectación del perfil TIIZ1B por el vertido minero del 2014.....	91
6.3.1.1. Mecanismos de retención de los contaminantes.....	94
6.3.2. Comparación entre las arcillas presentes en los suelos, las rocas y el lodo minero.....	97
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	101
7.1. Conclusiones.....	101
7.2. Recomendaciones.....	103
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Geometría de las arcillas.....	6
2.2	Estructura de las arcillas 1:1 y 2:1.....	6
3.1	Ubicación del área de estudio.....	12
3.2	Mapa geológico del área de estudio.....	13
3.3	Provincias fisiográficas de Sonora.....	14
3.4	Principales redes hidrológicas que conforman la cuenca del río Sonora.....	15
3.5	Distribución de suelos en el área de estudio y sus alrededores...	16
3.6	Climatograma del área de estudio.....	17
4.1	Ubicación de los perfiles de suelo realizados y estudiados.....	21
4.2	Perfil TIIZ2.....	24
4.3	Perfil TIIZ1B.....	24
4.4	Rocas con alteración hidrotermal.....	25
4.5	Muestra de lodo minero del Represo Tinajas 1.....	26
4.6	Análisis de parámetros estructurales y cálculo semi-cuantitativo de las arcillas.....	36
4.7	Ejemplo de descomposición del pico de ~17 Å en muestras de arcilla glicolada para determinar la presencia de interestratificados.....	36
5.1	Representación esquemática del perfil TIIZ2 con color obtenido mediante colorimetría.....	39
5.2	Distribución granulométrica en porcentaje a lo largo del perfil TIIZ2.....	41
5.3	Valores de Luminosidad (L*), tonalidad roja (a*) y tonalidad amarilla (b*) a lo largo del perfil TIIZ2 obtenidos mediante colorimetría.....	43
5.4	Valores de susceptibilidad magnética (Xlf) y dependencia de frecuencia (Xfd) a lo largo de la secuencia del perfil TIIZ2.....	45
5.5	Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo del perfil de la secuencia TIIZ2.....	47
5.6	Concentración de los elementos mayores medidos a lo largo del perfil TIIZ2.....	49
5.7	Concentración de los elementos traza (Cu, Mn y Zn) a lo largo del perfil TIIZ2.....	50
5.8	Concentración de los elementos traza (As, Pb y Cr) a lo largo del perfil TIIZ2.....	51
5.9	Rasgos sedimentarios y pedogénicos relevantes en el perfil TIIZ2.....	55
5.10	Rasgos pedogénicos en horizontes B del perfil TIIZ2.....	56
5.11	Rasgos micromorfológicos relevantes en horizontes B de la parte inferior del perfil TIIZ2.....	57
5.12	Concentración de elementos mayores y menores en las rocas con alteración hidrotermal.....	59
5.13	Imagen y descripción de campo del perfil TIIZ1B.....	60
5.14	Fracciones granulométricas de la textura del suelo del perfil TIIZ1B.....	61

Figura	Título	Página
5.15	Valores de los parámetros L*, a* y b* del color a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B.....	61
5.16	Valores de los parámetros L*, a* y b* del color en las muestras tomadas a lo largo del eje horizontal (entre los 90 y 100 cm de profundidad vertical) del perfil TIIZ1B.....	62
5.17	Valores de susceptibilidad magnética (Xlf) y dependencia de frecuencia (Xfd) a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B...	63
5.18	Valores de susceptibilidad magnética (Xlf) y dependencia de frecuencia (Xfd) a lo largo del eje horizontal del perfil TIIZ1B....	63
5.19	Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B.....	64
5.20	Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo del eje vertical del perfil TIIZ1B.....	64
5.21	Punto de carga cero en las muestras analizadas del perfil TIIZ1B.....	65
5.22	Concentración de As, Cu y Fe en los ejes vertical y horizontal del perfil de suelo comparada con su concentración media en el perfil TIIZ2 y en los valores de línea base del Servicio Geológico Mexicano (1999 y 2006).....	66
5.23	Evidencias de afectación del suelo del perfil TIIZ1B por su contacto con el vertido minero.....	68
5.24	Difractograma que muestra la mineralogía principal del lodo minero.....	69
5.25	Difractogramas de muestras de arcilla orientada (perfil TIIZ2)...	71
5.26	Difractogramas de muestras de arcilla glicolada (perfil TIIZ2)....	72
5.27	Difractogramas de muestras de arcilla calentada (perfil TIIZ2)...	73
5.28	Difractogramas de arcillas del horizonte 2ABt (perfil TIIZ2).....	74
5.29	Difractograma de arcillas en muestra no orientada “Random” del horizonte 8Bg (perfil TIIZ2).....	75
5.30	Difractograma de arcillas en muestra no orientada “Random” del horizonte 12Bg2 (perfil TIIZ2).....	75
5.31	Difractogramas de arcilla de las muestras de roca con alteración hidrotermal R1 y R2.....	76
5.32	Difractogramas de arcillas en muestras no orientadas “Random” de las muestras R1 y R2.....	77
5.33	Difractogramas de las muestras de arcilla del perfil de suelo TIIZ1B.....	78
5.34	Difractogramas de arcillas de la muestra del lodo minero.....	80
6.1	Comparación entre las reflexiones d060 mostradas por las esmectitas de los horizontes de suelo vs las esmectitas de las rocas.....	89
6.2	Valor de FWHM de las esmectita con respecto a la profundidad del horizonte de suelo analizado del perfil TIIZ2.....	90
6.3	Gráfica comparativa del porcentaje de esmectita vs el porcentaje de interestratificados en horizontes de suelo de los perfiles TIIZ2 y TIIZ1B.....	97
6.4	Gráfica comparativa del índice de cristalinidad (IC) de esmectitas e interestratificados presentes en las muestras de suelo, rocas y lodo minero analizados.....	98

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
2.1	Capacidad de intercambio catiónico de los diferentes grupos de arcillas.....	11
3.1	Composición química de la solución ácida ferro-cuprífera derramada del Represo “Tinajas 1”.....	19
4.1	Coordenadas UTM de los perfiles de suelo realizados y estudiados.....	21
4.2	Muestras generales recolectadas a lo largo del perfil TIIZ2.....	22
4.3	Muestras generales recolectadas del perfil TIIZ1B.....	23
4.4	Coordenadas UTM del afloramiento de rocas con alteración hidrotermal.....	25
4.5	Propiedades físico-químicas de la muestra de lodo minero.....	26
4.6	Muestras analizadas por medio de DRX para determinar la mineralogía de arcillas.....	32
5.1	Descripción de campo de la secuencia edafosedimentaria denominada perfil TIIZ2.....	39
5.2	Valores máximos, mínimos y media de la concentración de los elementos traza en el perfil TIIZ2.....	52
5.3	Mineralogía de las muestras de roca con alteración hidrotermal..	58
5.4	pH y CE de las rocas alteradas hidrotermalmente.....	58
5.5	Mineralogía de las muestras 41, 44 y 50 del perfil TIIZ1B.....	67
5.6	FWHM y cálculo semi-cuantitativo de las arcillas comunes y predominantes en las diferentes muestras glicoladas analizadas	83

RESUMEN

El presente trabajo se enfocó en el estudio de los minerales del grupo de las arcillas de los fluvisoles del arroyo Tinajas en Cananea, Sonora. La zona de estudio está dentro de un importante distrito minero cuya mineralización está relacionada con la actividad hidrotermal que provocó alteración en las rocas de la región y que en el 2014 fue escenario de una emergencia ambiental por el vertido de 40,000 m³ de una solución ácida ferro-cuprífera.

Bajo estas consideraciones, las arcillas se estudiaron para determinar su origen en el suelo así como para evaluar si los cambios en su estructura pueden relacionarse con su afectación por el vertido minero y si su carga eléctrica promovió retención de los contaminantes debido a la diferencia de cargas electrostáticas.

Para alcanzar el primer objetivo se estudiaron dos perfiles de suelo: una secuencia edafosedimentaria y un fluvisol con contaminación residual; y muestras de rocas volcánicas de composición intermedia-ácida alteradas hidrotermalmente, aflorantes en gran parte del área de estudio. Para el segundo objetivo se estudió, además, la fracción sólida del vertido minero (sedimentos del Represo Tinajas 1).

Para la secuencia edafosedimentaria de origen fluvial, el análisis micromorfológico y la medición de parámetros magnéticos indican bajo grado de pedogénesis, en contraste con los resultados del análisis textural, que indica un porcentaje considerable de la fracción arcilla (18.13-71.73 %), sugiriendo que su origen derivó, predominantemente, del aporte del material parental.

La difracción de rayos x (DRX) indicó que los minerales arcillosos de los suelos consisten de esmectita (montmorillonita y/o beidelita y hectorita), illita, caolinita e interestratificados y que en las rocas alteradas hidrotermalmente predomina la esmectita (montmorillonita y/o beidelita). Las rocas alteradas hidrotermalmente pueden ser una fuente de aporte arcillas dioctaédricas (montmorillonita y/o beidelita) a los suelos, cuya disminución en su “cristalinidad” deriva, probablemente, del efecto de la pedogénesis o de su procedencia a partir de varias fuentes de aporte.

Por otro lado, mediante los resultados fisico-químicos (coloración amarillo-naranja, pH ácido, CE alta, enriquecimiento en As, Cu y Fe, con respecto a su concentración

media en el perfil TIIZ2 y en los valores de referencia del Servicio Geológico Mexicano (SGM, 1999 y 2006)), se determinó contaminación residual en una porción del perfil TIIZ1B.

El análisis micromorfológico de una porción del suelo con contaminación residual evidencia la precipitación de hierro y la presencia de yeso entre los poros. La corroboración de la presencia del yeso y la determinación de coquimbita mediante DRX, sugieren que el cambio entre el pH del agua de la corriente del arroyo Tinajas, cargada con la solución ácida ferro-cuprífera, y el del suelo del perfil TIIZ1B, propició mecanismos de retención de los contaminantes presentes en el vertido minero, principalmente mediante la precipitación (Fe alrededor de las partículas minerales del suelo) y la neoformación de fases minerales (yeso y coquimbita).

El PCC determinado en la fracción total de muestras del perfil TIIZ1B, indica que está influenciado principalmente por las arcillas esmectíticas y caoliníticas, con lo cual, cabe la posibilidad, de que participaron en la retención del As y del Cu en su superficie, por la diferencia entre sus cargas electrostáticas.

Los resultados de DRX en la fracción arcilla indica que su afectación con el vertido minero no generó una destrucción de su estructura, aunque hay una evidente disminución de la “cristalinidad” de las esmectitas y del porcentaje de interestratificados en la porción impactada del perfil TIIZ1B. La ausencia de los minerales interestratificados caracteriza al lodo minero y a las rocas alteradas hidrotermalmente, mientras que la baja “cristalinidad” de las esmectitas del lodo minero contrasta con la alta “cristalinidad” de aquéllas de las rocas.

1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas o minerales arcillosos abundan en la superficie terrestre y son el resultado de la transformación de los minerales constituyentes de las rocas. Su presencia en el suelo se deriva tanto de su aporte a partir del material parental como de la transformación de minerales por efecto del intemperismo y de su síntesis a partir de las soluciones del suelo (Allen & Hajek, 1989; Wilson, 1999).

La presencia de los minerales arcillosos en los suelos, por un lado, aporta información sobre su génesis (Targulian & Bronnikova, 2002; Gjems, 1962; Egli *et al.*, 2001) y, por otro, son uno de los principales responsables de la actividad físico-química de los mismos, por lo que son el objeto de estudio de variadas investigaciones con diferentes enfoques (Besoain, 1985).

En cuanto a las propiedades físicas del suelo, los minerales arcillosos, debido a su tamaño y arreglo estructural, influyen en la granulometría, retención de humedad, conductividad hidráulica, capilaridad, temperatura, etc.; en cuanto a las propiedades químicas del suelo, estos minerales intervienen en su capacidad de intercambio de iónico, fertilidad (Besoain, 1985) así como en su capacidad de amortiguación, al intervenir en procesos de retención de contaminantes (Rodríguez *et al.*, 2017; Musso *et al.*, 2017), evitando su liberación al medio ambiente.

Dicha capacidad de amortiguación motiva las investigaciones enfocadas en determinar las alteraciones físicas de los minerales arcillosos afectados por condiciones ácidas, como las generadas en las soluciones resultantes de los procesos de extracción minera, con alto contenido de sulfatos y metales pesados, encontrando distorsiones en la estructura mineral de las arcillas después de ser afectadas con Drenaje Ácido de Mina (DAM) (Frempong & Yanful, 2006; Agbenyeku *et al.*, 2016).

1.1 Planteamiento del problema

En el presente trabajo se estudiaron dos perfiles de suelos de origen fluvial, típicos de zonas de continua acumulación de sedimentos en donde el balance morfogénesis-pedogénesis (Tricart, 1965 en Rossignol y Geissert, 1987) se inclina hacia la primera, resultando en suelos con desarrollo incipiente. En ellos se pueden distinguir rasgos sedimentarios como estratificación (FAO-UNESCO, 2016) de los

sedimentos, cuya granulometría se asocia a la energía de la corriente que los transportó, aportando los más gruesos (gravas y arenas) las corrientes rápidas y los más finos (limo y arcilla) las corrientes tranquilas.

Dichos perfiles de suelo se localizan en la terraza alta del arroyo Tinajas, a aproximadamente 20 km al Sur de la mina Buenavista del Cobre en Cananea, Sonora. Ambos tienen un porcentaje considerable de la fracción arcilla (<2 μm) y su material parental está conformado por sedimentos derivados de rocas de origen ígneo, de composición intermedia, y rocas vulcano-sedimentarias que fueron alteradas por la actividad hidrotermal que dio origen a la mineralización de la región (Del Río *et al.*, 2015).

Estos suelos se encuentran dentro de una zona mineralizada, que ha sido explotada que por más de una centuria, y están expuestos al impacto ambiental que deriva de las actividades antrópicas de la minería, como el que se generó por la emergencia ambiental suscitada en la mina Buenavista del Cobre (información detallada en el Capítulo 3).

Esta emergencia ambiental ocurrió en Cananea, Sonora, México, el 6 de agosto de 2014 por el derrame de 40,000 m³ de una solución ácida ferro-cuprífera del Represo Tinajas 1. Esta solución tenía un pH <3, alta concentración de sulfatos, conductividad eléctrica >5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una composición química conformada, en orden decreciente, por hierro (Fe), aluminio (Al), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn), arsénico (As), níquel (Ni), cadmio (Cd), plomo (Pb) y cromo (Cr) (CONAGUA 2014 en Gutiérrez y Romero, 2015).

En estudios previos se identificó contaminación residual en suelos y sedimentos en sitios específicos de la cuenca hidrológica afectada, uno de ellos cercano a los dos perfiles aquí estudiados; uno de los perfiles de estudio fue afectado por el vertido minero del 2014 y tiene contaminación residual, el otro es una secuencia edafosedimentaria sin afectación por el vertido minero, por lo que sus características físico-químicas y mineralógicas funcionan como referencia.

Considerando este escenario surgen preguntas, tales como:

¿Cuál es el origen de los minerales arcillosos de los suelos y paleosuelos, en estos fluvisoles de desarrollo incipiente? ¿La mineralogía y características estructurales de

las arcillas de rocas de la zona son similares a las de los suelos estudiados? Éstas, a su vez, ¿tendrán similitud con las presentes en la fracción sólida (lodo) del vertido minero? Considerando las características del vertido minero, ¿provocó alteraciones en la estructura de las arcillas del suelo con contaminación residual? y, por último, ¿las arcillas de dicho perfil participaron en los procesos de retención de los metales pesados del vertido minero? Ante estas incógnitas se establecen las siguientes hipótesis:

1.2. Hipótesis:

- El bajo grado de desarrollado observado en los suelos a través de sus características morfométricas sugiere que las arcillas son heredadas, es decir, se desarrollaron por la alteración hidrotermal de las rocas, y no por pedogénesis.
- Las arcillas del suelo con contaminación residual tienen características diferentes a las del suelo de referencia.
- Las arcillas del perfil con contaminación residual participaron en los procesos de retención de los metales pesados contenidos en el vertido minero.

Para probar lo anterior, se persiguen los siguientes objetivos:

1.3. Objetivos:

- Identificar las arcillas en suelos superficiales y sepultados así como las de las rocas alteradas hidrotermalmente y las presentes en el lodo minero.
- Establecer el origen de las arcillas.
- Determinar alteraciones estructurales en las arcillas por su contacto con el vertido minero.
- Identificar una posible participación de las arcillas en los procesos de retención de contaminantes.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Los minerales arcillosos y su estructura

Las arcillas o minerales arcillosos son aluminosilicatos hidratados estratificados originados a partir del intemperismo de las rocas. Son los minerales más abundantes sobre la superficie terrestre y predominan dentro de la fracción granulométrica arcilla (menor a 2 micras) (Moore & Reynolds, 1997; Wilson, 1999; Barton & Karathanasis, 2002).

Si bien hay características físicas y químicas que diferencian a cada uno de los grupos constituyentes de las arcillas, éstas comparten una estructura similar, que les confiere una morfología planar y un clivaje perfecto (001) (Moore & Reynolds, 1997), debido a que están constituidas por una sucesión de láminas de capas tetraédricas y octaédricas, unidas entre sí por enlaces de hidrógeno (Barton & Karathanasis, 2002).

La capa tetraédrica está formada por una serie de tetraedros con un átomo de silicio (Si^{4+}) en el centro y un átomo de oxígeno (O^{2-}) en cada uno de sus vértices (**Figura 2.1a**) (Moore & Reynolds, 1997). Los tetraedros se unen a otros al compartir los iones de los oxígenos basales, adquiriendo una estructura senaria (Klein y Hurlbut, 1997). En el centro de cada hexágono, a la altura de los oxígenos apicales, se posiciona una molécula de OH^- (**Figura 2.1b**). Si a partir de ésta se trazan líneas imaginarias hacia los oxígenos apicales, se formarán seis triángulos y en tres de ellos descansará una cara de los octaedros que conforman a la capa octaédrica (Klein y Hurlbut, 1997).

La capa octaédrica está formada por una serie de octaedros en cuyo centro se encuentra un catión divalente o trivalente y en cada uno de sus vértices un átomo de O^{2-} o átomos del grupo OH^- (**Figura 2.1c**) (Barton & Karathanasis, 2002). Cuando el catión dentro del octaedro es divalente, su arreglo es trioctaédrico pues los tres sitios vacantes están ocupados; a esta capa se le denomina tipo “brucita” [$\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ o $\text{Mg}(\text{OH})_2$] (**Figura 2.1d**). Por el contrario, cuando el catión dentro del octaedro es trivalente su arreglo es dioctaédrico pues solo dos de tres sitios están ocupados; a esta capa se le denomina tipo “gibssita” [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (**Figura 2.1e**) (Moore & Reynolds, 1997).

2.1.1. Estructura de los minerales arcillosos

Las arcillas se clasifican, de manera general, según el orden en que sus capas tetraédricas y octaédricas se alternan, dando lugar a arcillas con estructura 1:1, 2:1 y 2:1:1.

Las arcillas 1:1 (**Figura 2.2a**) se conforman por una intercalación repetida de una capa tetraédrica con una capa octaédrica, cuyo grupo representativo es el de la caolinita con fórmula general $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Barton & Karathanasis, 2002; Klein y Hurlbut, 1997) y espacio interlaminar (001) de 7 Å. Estas arcillas están conformadas por octaedros de Al^{3+} (dioctaédricas) y tetraedros de Si^{4+} , aportándoles estabilidad estructural por lo que algunos consideran que carecen de sustitución isomórfica (Barton & Karathanasis, 2002) mientras que en varios estudios se ha demostrado sustitución del Al^{3+} por Fe (3^+ predominantemente) en los octaedros, lo que implica una gran cantidad de este último elemento en el medio ambiente a escala local (Wilson, 1999). Otros minerales de este grupo son la halloysita, la dickita y la nacrita.

Las arcillas 2:1 (**Figura 2.2b**) están conformadas por una repetición de paquetes formados por dos capas tetraédricas con una capa octaédrica entre ellas, dando lugar a cuatro planos de aniones: planos 1 y 4) O^{2-} basales de las dos capas tetraédricas; planos 2 y 3) O^{2-} en común de la capa tetraédrica y octaédrica más OH^- de la capa octaédrica (Schulze, 1989). Dentro de éstas están el grupo de la illita, con cationes de K^+ en sus espacios interlaminares; de la vermiculita, con moléculas de agua y cationes como Mg^{2+} y Ca^{2+} fuertemente adsorbidos en el espacio interlaminar (Barton & Karathanasis, 2002); y de la esmectita, con cationes hidratados en sus espacios interlaminares. Esta última posee una alta capacidad de intercambio catiónico.

El grupo de las arcillas 2:1:1 está constituido por las cloritas, cuya estructura es similar a la de las arcillas 2:1 aunque su espacio interlaminar no está ocupado por K^+ o cationes hidratados sino por una capa octaédrica tipo “brucita” o “gibbsita”, que no comparte átomos con las capas tetraédricas adyacentes y en donde tiene lugar la sustitución isomórfica del Al^{3+} y el Mg^{2+} por cationes como Fe^{2+} , Fe^{3+} y, en menor cantidad, por Mn, Cr, Cu, V, Li y Ni (Barnhisel & Bertsch, 1989; Velde, 1995; Barton & Karathanasis, 2002; Klein y Hurlbut, 1997).

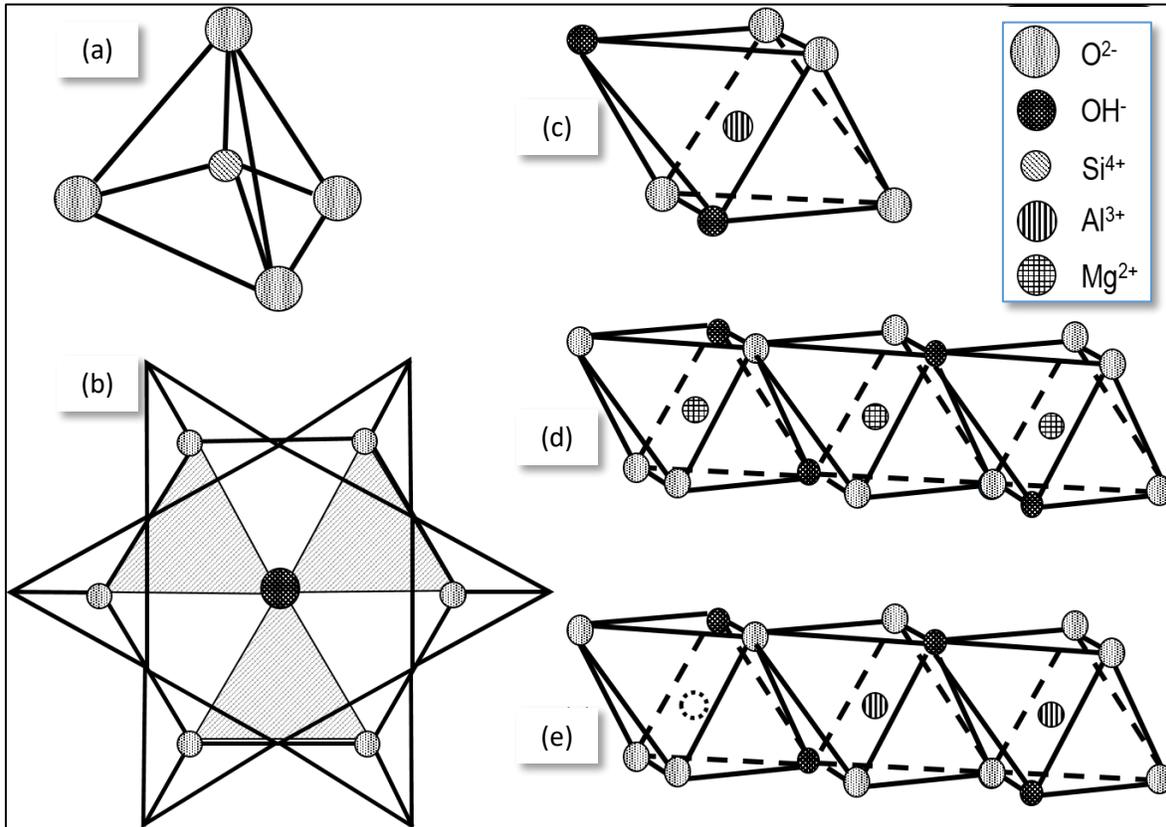


Figura 2.1. Geometría de las arcillas. (a y c) Representación del arreglo de los tetraedros y octaedros que conforman las capas de las arcillas (tomadas de Poppe et al., s.f., y modificada de Grim, 1962). (b) Geometría senaria de los tetraedros con una molécula de OH^- entre los oxígenos apicales (Modificada de Klein y Hurlbut, 1997). (d y e) Capas trioctaédricas (tipo brucita) y dioctaédricas (tipo gibbsita) que conforman la lámina de los octaedros (tomada de Poppe et al., s.f., y modificada de Grim, 1962).

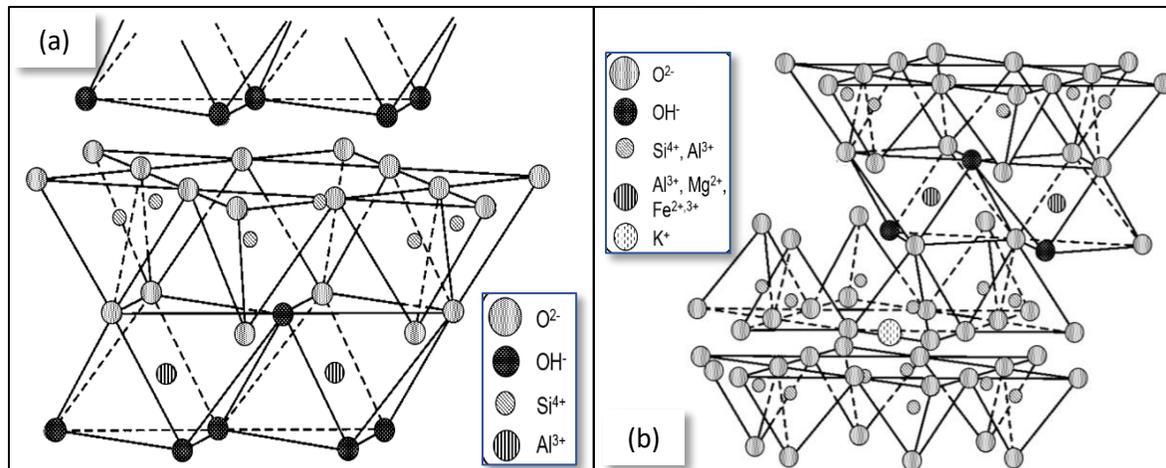


Figura 2.2. Estructura de las arcillas 1:1 y 2:1. (a) Estructura de la caolinita, perteneciente al grupo de las arcillas 1:1. (b) Estructura de la illita, perteneciente al grupo de las arcillas 2:1. La esmectita tiene una estructura similar, con la diferencia de que los espacios interlaminares son ocupados por cationes hidratados (tomada de Poppe et al., s.f., y modificada de Grim, 1962).

Dentro de la gran cantidad de minerales arcillosos se encuentran también los interestratificados, cuyos cristales individuales están constituidos por celdas o capas unitarias de dos o más tipos de fases minerales del grupo de las arcillas (Besoain, 1985). La analogía de la configuración atómica de las redes de los minerales que forman a los interestratificados permite su intercalación (regular o al azar) a lo largo del eje C, pudiendo resultar minerales binarios (dos fases minerales), ternarios (tres fases minerales) o cuaternarios (cuatro fases minerales) (Besoain, 1985). La presencia de los interestratificados en los suelos es muy frecuente y puede resultar del aporte del material parental o de la formación de productos intermedios de intemperismo. Aunque el más común de estos minerales es la illita/esmectita, también hay interestratificados clorita/esmectita, clorita/vermiculita, caolinita/arcillas expandibles, etc. (Moore & Reynolds, 1997; Wilson, 1999).

2.2. Presencia de los minerales arcillosos en los suelos

Como muchos otros minerales, las arcillas en los suelos pueden tener su origen a partir de tres diferentes procesos o la combinación de los mismos. Dichos procesos son: (1) herencia a partir del material parental, (2) formación como resultado de la alteración de minerales preexistentes y (3) neoformación a partir de la síntesis de la solución del suelo (Allen & Hajek, 1989).

2.2.1. Herencia

Las arcillas son heredadas a los suelos por el material parental, el cual puede ser rocas o sedimentos intemperizados cuyos minerales primarios fueron alterados una vez expuestos a condiciones diferentes a las de su formación.

Ejemplos de aporte de minerales arcillosos son las rocas y sedimentos siguientes: esquistos, limolitas, calizas, sedimentos glaciares y sedimentos aluviales contienen illita; depósitos marinos, tills y loess contienen esmectita; rocas ricas en feldespato potásico, plagioclasa y otros silicatos, alteradas por soluciones hidrotermales, son una fuente de caolinita (Allen & Hajek, 1989).

2.2.2. Transformación

Los procesos pedogenéticos influyen en la formación o en el incremento de la cantidad de los minerales arcillosos, alterando total o parcialmente a los minerales

constituyentes del material parental, reduciendo la proporción de los primeros y aumentando la cantidad de arcillas hacia horizontes del suelo más desarrollados (Allen & Hajek, 1989). Bajo esta consideración, es de esperarse una reducción en la granulometría, por lo que los minerales arcillosos que resultan de la transformación tenderán a concentrarse en el tamaño de grano arcilla.

Los procesos generales para la generación de arcillas a partir de la transformación fueron designados por Millot (1964) como degradación y agradación (Wilson, 1999).

2.2.2.1. Degradación

La degradación involucra pérdida de K^+ de los espacios interlaminares así como disminución en la carga eléctrica del mineral en transformación. Los minerales primarios alterables a arcillas son las micas, entre las principales están la biotita y la muscovita, las cuales son también filosilicatos que poseen mayor contenido de potasio (K^+) y mayor carga que las arcillas, así, por degradación, dan lugar a la formación de illitas que, en un mismo sentido de alteración, se transformarán a vermiculitas y luego a esmectitas.

2.2.2.2. Agradación

La agradación es inversa a la degradación (Wilson, 1999), da lugar a un intemperismo retrógrado de los minerales e incluye: (1) fijación de K^+ en los espacios interlaminares; (2) incremento en la carga de las capas; (3) expulsión de cationes intercambiables y moléculas de H_2O de los espacios intracapa; y (4) disminución de la capacidad de expansión del mineral (Fanning *et al.*, 1989). La illitización de las esmectitas en los suelos es un claro ejemplo de este proceso en el que se considera que la fijación de K^+ por parte de las esmectitas se favorece bajo la alternancia de ciclos prolongados de condiciones húmedas y secas (Gaultier & Mamy, 1978 en Borchardt, 1989). Si bien, el enriquecimiento de esmectita en los horizontes superiores del suelo se ha determinado en regiones áridas y semiáridas, el proceso de illitización aún no está completamente esclarecido y requiere de mayor investigación (Allen & Hajek, 1989; Wilson, 1999; Cruz y Cruz *et al.*, 2014).

2.2.3. Neoformación

Este es un proceso complejo que involucra la disolución de fases minerales preexistentes y la síntesis de un nuevo mineral a partir de la precipitación de los

iones de la solución del suelo (Thorez, 1989; Righi & Meunier, 1995). La disolución y la síntesis están controladas por diferencias en la concentración química de la solución del medio con respecto a la cercana a la superficie de los sólidos, favoreciéndose el primer proceso cuando hay una baja saturación de la solución del medio y el segundo cuando se tiene una solución sobresaturada (Righi & Meunier, 1995).

Claro está que la composición de los minerales neoformados depende de las especies químicas disponibles en la solución del suelo. Como un ejemplo muy simple puede mencionarse que habrá formación de caolinita cuando se tiene una solución con bajo contenido de sílice, en caso contrario se formará esmectita (Righi & Meunier, 1995).

Cabe señalar que los tres diferentes orígenes de las arcillas aportan información sobre las condiciones ambientales de su formación pues su preservación o formación está condicionada por factores como material parental, relieve, clima, vegetación, tiempo, temperatura, etc. (Thorez, 1989).

2.3. Carga eléctrica de los minerales arcillosos

Al igual que el resto de los coloides del suelo, las arcillas poseen carga eléctrica. Su carga total es designada como carga neta y es la suma de la carga permanente más la carga variable.

2.3.1. Carga permanente

La carga de una arcilla mineral es nula cuando el espacio en el centro de cada tetraedro está ocupado por Si^{4+} y dos de los tres espacios en la capa octaédrica se ocupan por cationes trivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+}) o los tres espacios se ocupan por cationes divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+}). Sin embargo, tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica de estos minerales ocurre sustitución isomórfica, es decir, reemplazamiento de cationes por otros de radio iónico similar (Barton & Karathanasis, 2002) con igual o menor valencia. Las arcillas adquieren carga negativa cuando el Si^{4+} de los tetraedros es sustituido con Al^{3+} , siempre y cuando en la capa octaédrica no ocurran sustituciones que neutralicen la carga adquirida. También la sustitución del Al^{3+} o del Fe^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} en la capa octaédrica genera cargas negativas. A esta carga negativa adquirida por la sustitución

isomórfica se le denomina carga permanente y la máxima que pueden tener las arcillas por media celda es de -1 (Moore & Reynolds, 1997).

2.3.2. Carga variable

La carga variable depende principalmente del pH del medio en que se encuentren las arcillas. Cuando el pH del medio es ácido, hay predominancia de iones hidrógeno (H^+) que se unen a los enlaces incompletos del borde de las arcillas, por lo que éstas adquieren una carga positiva. Por el contrario, cuando el pH tiende a ser básico, son los iones OH^- los que se adsorben a los bordes de las arcillas, aumentando la carga neta negativa del mineral (Moore & Reynolds, 1997).

Debido a la estructura estable de las arcillas 1:1, la sustitución isomórfica es muy baja por lo que su carga es predominantemente variable. Por el contrario, en las arcillas 2:1, este tipo de sustitución es mayor, por lo que poseen ambos tipos de carga.

2.3.3. Punto de carga cero (PCC)

Ya que el pH influye en la carga variable de las arcillas y otras partículas finas, controlando su participación en los procesos de floculación y dispersión (Moore & Reynolds, 1997), es necesario considerar que existe un valor de pH característico para cada mineral en el cual su carga eléctrica es nula, conocido como punto de carga cero. El punto de carga cero de la esmectita se tiene a pH 2.5 (Domènech y Peral, 2006) y el de la caolinita a pH 4.7 (Moore & Reynolds, 1997).

2.4. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) permite que las arcillas retengan iones y moléculas iónicas presentes en una solución y depende de factores como la temperatura, concentración, pH, tamaño, carga del catión y energía de hidratación así como de la cantidad y la distribución de las cargas de los minerales arcillosos (Moore & Reynolds, 1997).

Debido a su CIC, los minerales arcillosos participan en los procesos de sorción, fijando especies iónicas en su superficie (adsorción) y, dependiendo del tipo de arcilla, en sus espacios interlaminares (absorción). La CIC depende del mineral arcilloso en cuestión (**Tabla 2**) y aumenta con las cargas negativas generadas por

la sustitución isomórfica, así la CIC de la caolinita se limita a su superficie mineral mientras que la CIC de las esmectitas es mucho más elevada ya que le permite intercambiar sus cationes interlaminares (Domènech y Peral, 2006).

Tabla 2.1. Capacidad de intercambio catiónico de los diferentes grupos de arcillas.

Arcilla mineral	CIC (cmolc/kg)
Caolinita*	0-1
Illita ¹	20-40
Clorita [¥]	10-40
Vermiculita [§]	160
Esmectita [§]	110-135

*CIC de caolinita pura Lim et al (1980) en Dixon (1989); ¹Alexiades & Jackson (1966) en Fanning *et al.* (1989); [¥]Barnhisel & Bertsch (1989); [§]Alexiades & Jackson en Borchardt (1989).

Esta propiedad de este grupo mineral, y de otros coloides como la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al, permite su participación en procesos de fijación de nutrientes, intercambio catiónico de bases para las plantas y fijación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, aumentando la fertilidad y la capacidad amortiguadora del suelo.

3. ÁREA DE ESTUDIO

3.1. Localización

El municipio de Cananea se encuentra en la parte Norte del estado de Sonora, en el Noreste de México, en el paralelo 30°58' de latitud norte y a los 110°17' de longitud al oeste del meridiano de Greenwich, a una elevación de 1654 metros sobre el nivel del mar (inafed, s.f.). Este municipio se encuentra limitado por los municipios Santa Cruz y Naco al Norte, Fronteras al Este, Ímuris al Oeste y Bacoachi y Arizpe al Sur (**Figura 3.1**).

El sitio de estudio se localiza aproximadamente entre los 13.5 y 21 km al Suroeste de la Heroica ciudad de Cananea, cabecera municipal del municipio homónimo, y entre los 10 y 17.5 km al Sur suroeste de la mina Buenavista del Cobre, dentro de la cuenca del río Bacanuchi, en la terraza del arroyo Tinajas.

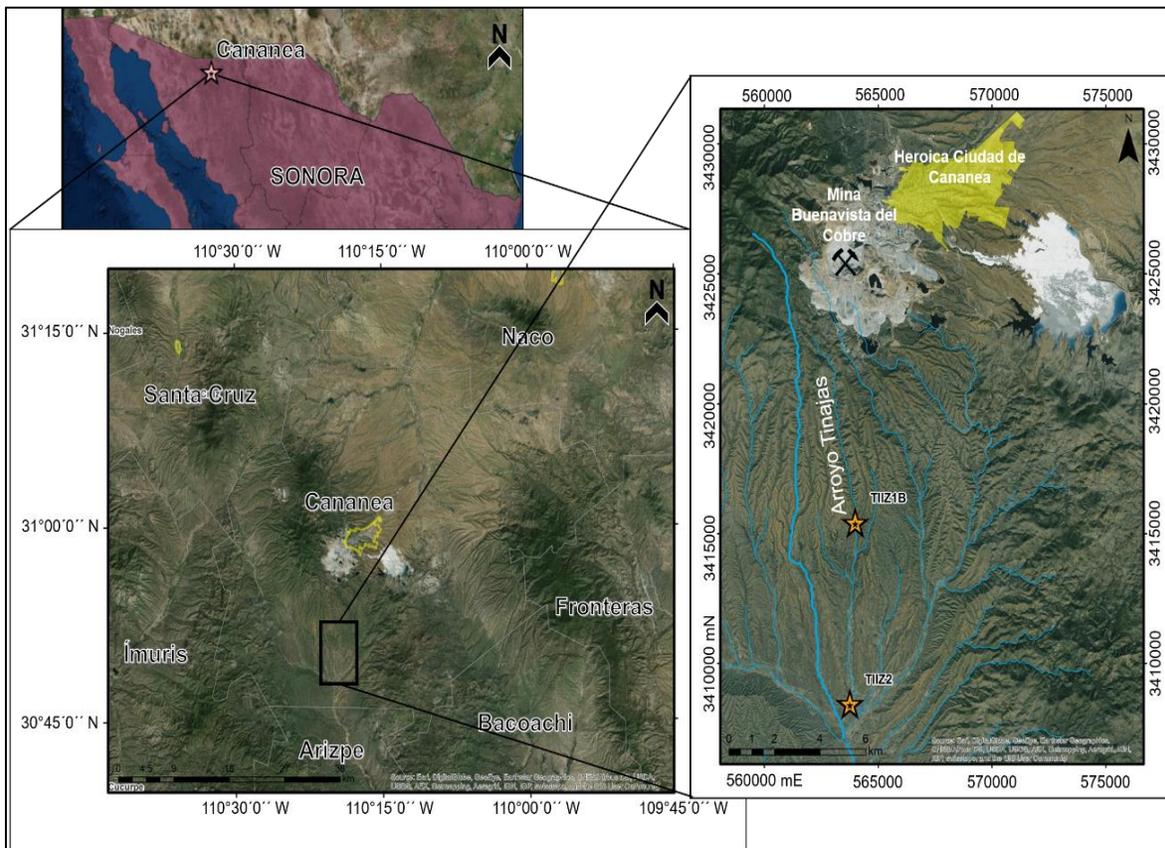


Figura 3.1. Ubicación del área de estudio.

3.2. Geología

Las rocas presentes en el área de estudio comprenden un rango de edades del Precámbrico hasta el Cuaternario (**Figura 3.2**). Esta región de Sonora tiene un basamento cristalino que forma parte del Cratón Precámbrico de Norteamérica (1600-1700 Ma) (Amato *et al.*, 2008 en Del Río *et al.*, 2015) y se integra por el esquisto Pinal, intrusionado por el granito Cananea (1440±15 Ma) (Anderson y Silver, 1977 en Del Río *et al.*, 2015) que es sobreyacido discordantemente por una secuencia de cuarcitas y carbonatos del paleozoico de las Formaciones Bolsa, Abrigo, Martín y Escabrosa y el Grupo Naco (Mulchay y Velasco, 1954; Velasco, 1966; y Meinert, 1982 en Del Río *et al.*, 2015).

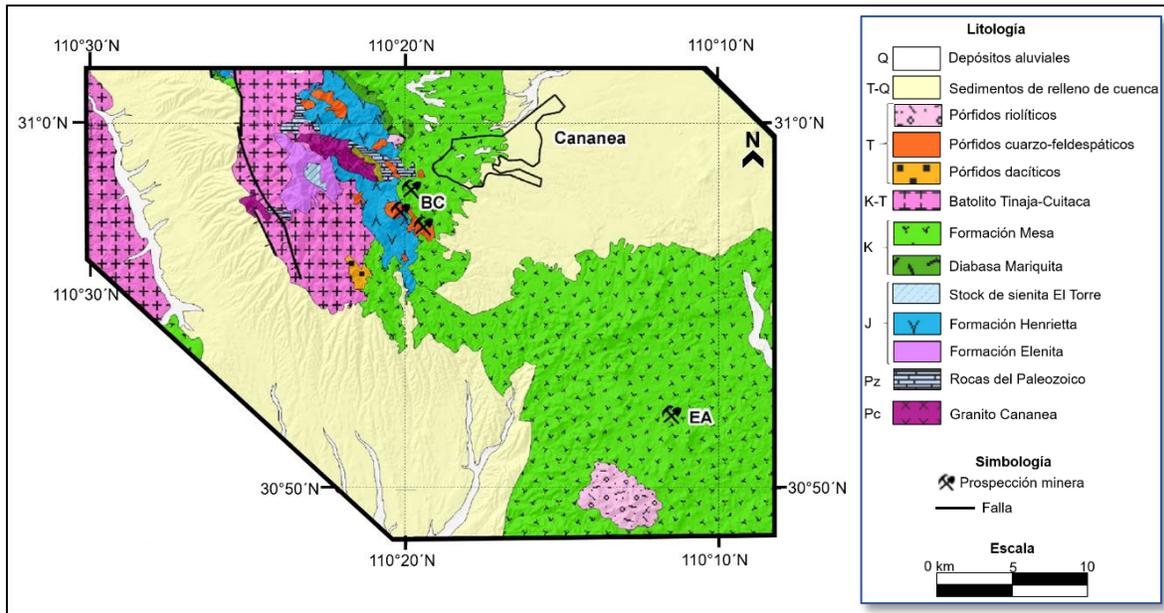


Figura 3.2. Mapa geológico del área de estudio (modificado de Del Río *et al.*, 2015).

La secuencia Paleozoica está instrusionada por granitos de edad Jurásica (Anderson y Silver, 1977 en Del Río *et al.*, 2015) y cubierta discordantemente por flujos lávicos intermedios a ácidos y tobas de las Formaciones mesozoicas Elenita y Henrietta (Valentine, 1936 en Valencia, 2006). De acuerdo a Wodzicki (1995) (citado en Del Río *et al.*, 2015), la edad mínima de esta última es de 94 Ma y ambas formaciones fueron instrusionadas hace 175 Ma por el stock sienítico El Torre.

Posteriormente, se tienen rocas volcánicas laramídicas, predominantemente andesitas y dacitas, de las Formaciones Mariquita y Mesa (Meinert 1982; Bushnell,

1998 en Valencia, 2006), la primera intrusión a rocas de la Formación Henrietta (Wodzicki, 1995 en Del Río *et al.*, 2015) y la segunda tiene una edad entre 72.6 ± 1.2 y 65.8 ± 0.4 Ma (Cox *et al.*, 2006 en Del Río *et al.*, 2015).

Toda esta secuencia litológica fue intrusionada por pórfidos y plutones de etapa Laramídica (Del Río *et al.*, 2015) como la diorita Tinaja, la granodiorita Cuitaca y la monzo-diorita Chivato (Valencia *et al.*, 2006), la edad U-Pb (zircones) de los dos últimos es de 64 ± 3 y 69 ± 1 Ma, respectivamente (Anderson y Silver, 1977 en Del Río *et al.*, 2015). Para una etapa más tardía se encuentran plutones de composición cuarzo-feldespática y troncos de composición riolítica (Valencia *et al.*, 2006), con edades entre 59.9 ± 2 y 57.4 ± 1.6 Ma (Wodzicki, 2001 en Valencia *et al.*, 2006), considerados los principales conductos para la actividad hidrotermal y la mineralización (Del Río *et al.*, 2015) del distrito de Cananea.

3.3. Fisiografía

La zona de estudio queda comprendida dentro de la provincia fisiográfica Sierra Madre Occidental, en la subprovincia Sierras y Valles del Norte (**Figura 3.3**) (INEGI, 2015), misma que se caracteriza por un conjunto de fosas y pilares alargados con dirección Norte-Sur, que resultaron del fallamiento extensional producido entre hace 27 y 10 Ma (Stewart y Roldán, 1994 en González-León, 2010). Los bloques hundidos fueron aprovechados por las corrientes fluviales para dar lugar a los ríos más importantes de la región (González-León, 2010).

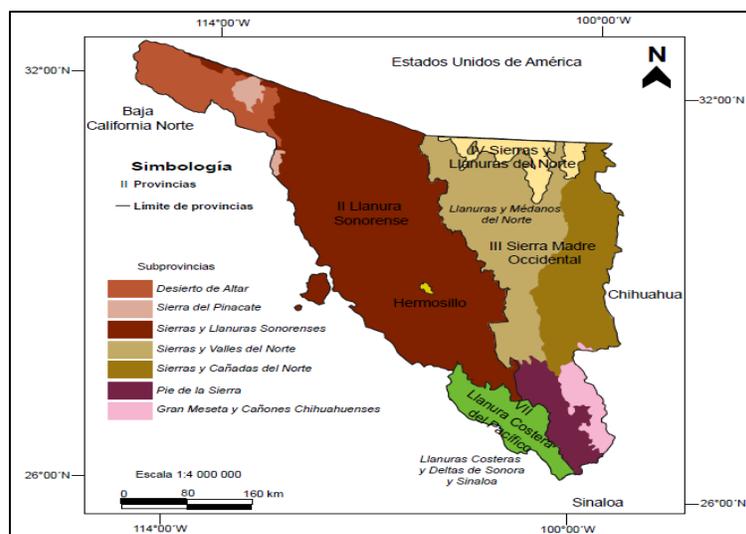


Figura 3.3. Provincias fisiográficas de Sonora (modificado del INEGI, 2015).

3.4. Hidrología

Tal como se puede apreciar en la **Figura 3.4**, esta zona se encuentra dentro de la Región Hidrológica Sonora Sur (RH 9), en la cuenca hidrológica del río Sonora (D), subcuenca río Bacanuchi (d) (INEGI, 2015). La principal corriente fluvial del sitio de estudio es el río Bacanuchi, que inicia a una altitud de 2480 msnm, en el parteaguas con el arroyo Cocóspera perteneciente a la cuenca del río Magdalena (Leyva, 2007).

Una de las corrientes tributarias intermitentes del río Bacanuchi es el arroyo Tinajas, el cual se le une por su margen derecha. En su recorrido hacia el sur, el río Bacanuchi intercepta la margen derecha del río Sonora, aguas abajo del poblado Tahuichopa, municipio de Arizpe, a una elevación de 780 m (Leyva, 2007). En su curso hacia la ciudad de Hermosillo, las aguas del río Sonora son interceptadas y almacenadas en la presa Rodolfo Félix Valdez “El Molinito” (Vega-Granillo *et al.*, 2011).

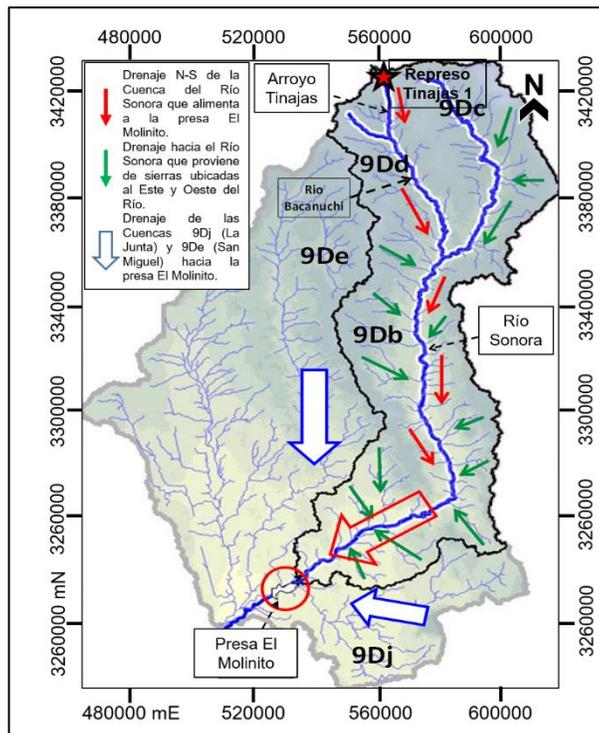


Figura 3.4. Principales redes hidrológicas que conforman la cuenca del río Sonora (modificado de Gutiérrez y Romero, 2015).

3.5. Edafología

De acuerdo a la Carta Edafológica Serie II de la Heroica Ciudad de Cananea (H12 - 5), escala 1:250 000 del INEGI (2013), y como se puede apreciar en la **Figura 3.5**, los suelos que predominan alrededor de la zona de estudio son leptosoles, regosoles, phaeozems, planosoles, cambisoles, fluvisoles, calcisoles y luvisoles con poca profundidad de desarrollo, encontrándose en la mayoría fragmentos de roca entre los 10 y los 50 cm de profundidad (INEGI, 2013).

Los perfiles estudiados se encuentran dentro de una zona dominada por la presencia de suelos tipo planosol epiesquelético, planosol mólico epiesquelético, luvisol espiesquelético y fluvisoles. De acuerdo a la carta consultada, para la clasificación de estos suelos, el INEGI consideró la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo de la WRB de 1999, realizándole una adecuación en el 2000 para las condiciones de México.

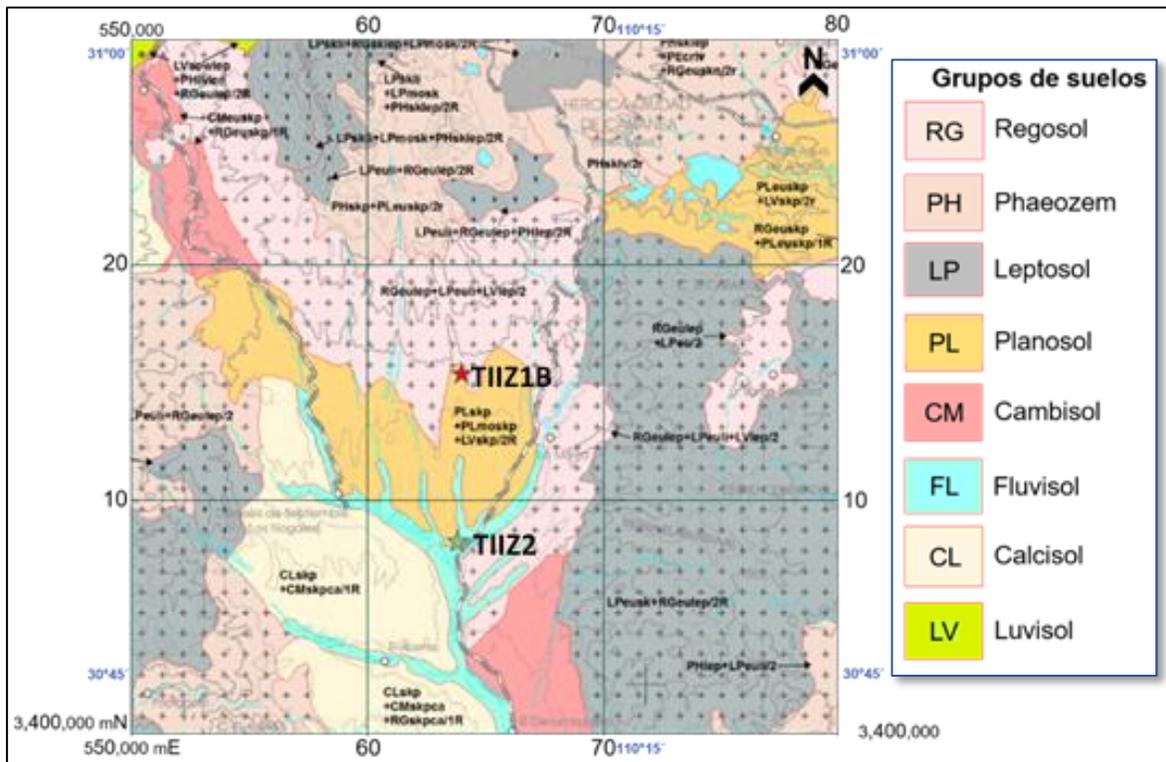


Figura 3.5 Distribución de suelos en el área de estudio y sus alrededores (modificado del INEGI, 2013).

3.6. Clima y vegetación

De acuerdo al INEGI (2015), la región está dominada por un clima semiseco semicálido. Según datos de las normales climatológicas, con los cuales se elaboró el climatograma de la Figura 3.6, obtenidos desde 1951 hasta 2010, de la estación meteorológica 00026126 CANANEA (FFCC), con coordenadas geográficas 30°58'00" latitud Norte y 110°20'00" longitud O y elevación de 1489 msnm (SMN, s.f.), la temperatura media normal anual es de 18.2 °C, siendo el mes de enero el más frío con 9.4 °C y el mes de agosto el más cálido con 26.4 °C. En cuanto a la precipitación, se tiene un régimen de lluvias bimodal, presentándose la principal temporada de lluvias en los meses de julio a septiembre y otra en los meses de diciembre a marzo.

En cuanto a la vegetación, en general, hay áreas extensas sin cobertura (INEGI, 2009) y donde predominan pastos mientras que algunas partes altas de la cuenca son aprovechadas para cultivos (inafed, s.f.)

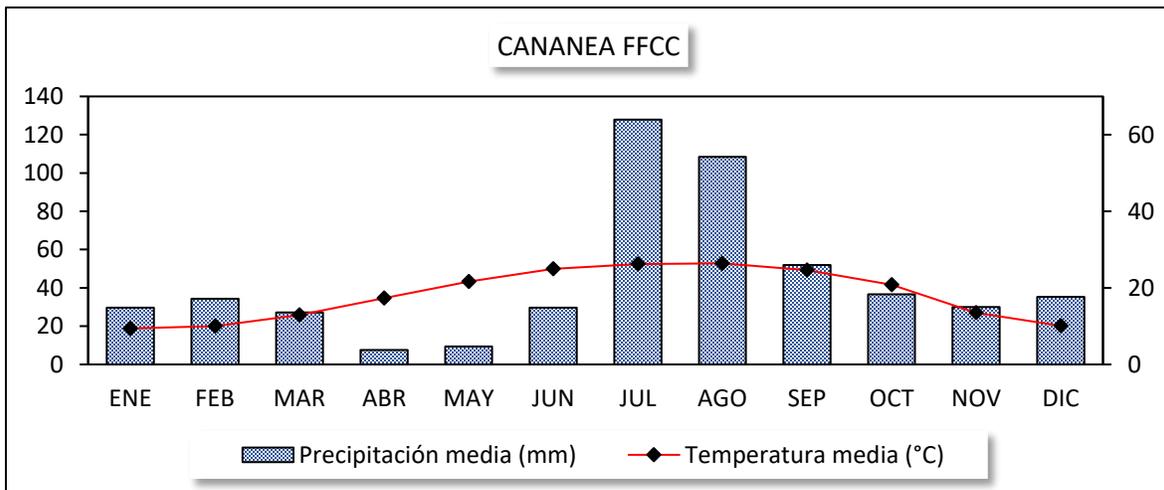


Figura 3.6. Climatograma del área de estudio. Elaborado con los datos de la media mensual de precipitación y temperatura obtenidos de las normales climatológicas de la estación meteorológica 00026126 CANANEA (SMN, s.f.).

3.7. Actividad minera

Cananea, Sonora, se constituyó como municipio hacia finales de 1901 y en 1937 adquirió su configuración actual. La histórica explotación minera de Cananea se remonta al año de 1899 y es hasta 1940 en que se inicia la explotación a cielo abierto (Portal Oficial del Municipio de Cananea, 2017).

Una de las más importantes compañías mineras que explotó esta región fue The Cananea Consolidated Copper Company, la cual fue fundada en 1899 (Portal Oficial del Municipio de Cananea, 2017) y quedó ligada a la historia nacional, pues fue durante el tiempo de su operación que el descontento laboral llevó a sus obreros a organizar, en 1906, la “Huelga de Cananea”, precursora de la Revolución Mexicana de 1910 (Peláez, 2010).

The Cananea Consolidated Copper Company fue vendida en 1917 a The Anaconda Mining Co., mexicanizada en 1971 como Compañía Minera de Cananea (Portal Oficial del Municipio de Cananea, 2017) y adquirida por Grupo México en 1986 (Grupo México, 2017).

Grupo México, a través de su compañía filial Buenavista del Cobre, explota a cielo abierto la reserva mineral del depósito Buenavista del Cobre, comprendido dentro del distrito minero Cananea. La reserva de este depósito consta de 7140 Mt de mineral con una ley de 0.42 % de Cu, 0.008 % de Mo, 0.58 g/ton de Ag y 0.012 g/ton de Au (Singer *et al.*, 2005).

3.8. Emergencia ambiental por el derrame de una solución ácida ferro-cuprífera

En la ya mencionada mina Buenavista del Cobre, el 06 de agosto de 2014 se suscitó una emergencia ambiental por el derrame de 40,000 m³ de una solución ácida ferro-cuprífera del Represo Tinajas 1. Esta solución tenía un pH <3, alta concentración de sulfatos, conductividad eléctrica >5000 μS/cm y una composición química conformada, en orden decreciente, de Fe, Al, Cu, Mn, Zn, As, Ni, Cd, Pb y Cr (**Tabla 3.1**) (CONAGUA 2014 en Gutiérrez y Romero, 2015), elementos que están presentes de manera natural en la zona. El derrame afectó gran parte de la cuenca del río Sonora pues alcanzó la corriente del arroyo Tinajas, mismo que se incorpora al río Bacanuchi, el cual confluye aguas abajo con el río Sonora (Leyva, 2007) (**Figura 3.4**).

En atención a dicha emergencia ambiental, las medidas de contingencia aplicadas por la empresa minera incluyeron la construcción de un bordo de contención sobre el cauce del arroyo Tinajas, la aplicación de 250 toneladas de gravilla de cal a lo largo del arroyo Tinajas y del río Bacanuchi, la adición de 30,000 litros de lechada

de cal aguas abajo del bordo de contención, la recuperación de 2,366 m³ de la solución derramada y captada en el bordo de contención así como la recolección de 7, 398 m³ de suelos y sedimentos visiblemente afectados (Ramos, 2017).

Tabla 3.1. Composición química de la solución ácida ferro-cuprífera derramada del Represo “Tinajas 1”.

Elemento	Concentración (mg/L)	Elemento	Concentración (mg/L)
Fe	1,080	Ni	11
Al	461	Cd	7.8
Cu	114	Pb	2.5
Mn	98	Cr	1.5
Zn	51	Ba	No detectado
As	43	Hg, Sb	No detectado

Datos de CONAGUA (2014), obtenidos de Gutiérrez y Romero (2015).

Otra fuente de mitigación del impacto ambiental generado fueron las fuertes lluvias traídas por los huracanes Odile (5 al 9 de septiembre) y Norberto (17 y 18 de septiembre) que, de acuerdo a lo registrado por la estación meteorológica de Cananea, contribuyeron al incremento de la precipitación del mes de septiembre hasta 232 mm (Gutiérrez y Romero, 2015) cuando su promedio anual es de 51.9 mm.

Para determinar afectación al medio ambiente se realizó una evaluación conjunta por diferentes instancias públicas y privadas en la que se analizaron las matrices agua, suelos y sedimentos de la cuenca del río Sonora, concluyendo que no representan riesgo ambiental por lo siguiente: (1) a los 8 días del suceso el pH del agua superficial de las corrientes afectadas ya se había neutralizado y las concentraciones de los elementos presentes en la solución ácida derramada, con excepción del Al, Fe y Mn (cuyos valores elevados se atribuyen a un origen natural), se encontraban por debajo del límite máximo permisible (LMP) de la NOM-127; (2) que las concentraciones de Al, Cr, Cu, Ni y Zn en sedimentos están por debajo de los valores de línea base de la zona, reportados por el Servicio Geológico Mexicano (SGM) (1999 y 2006); (3) que las elevadas concentraciones del Fe, As, Mn y Pb en suelos y sedimentos de la parte media de la cuenca pueden deberse a las concentraciones naturales de estos elementos en los flancos Este y Oeste de la zona o a actividades mineras pasadas (Gutiérrez y Romero, 2015).

Ya que para discriminar entre la ocurrencia natural y contaminación residual en suelos y sedimentos no resultó suficiente evaluar la concentración de los elementos presentes en la solución derramada debido a los altos valores de línea base de los mismos en la zona, Ramos (2017) determinó que la contaminación residual puede ser detectada con la evaluación conjunta de la conductividad eléctrica (CE) y la magnitud del vector b^* del color, cuyos altos valores se relacionan con la neoformación de minerales como yeso-anhidrita, jarosita y hohmanita y con la precipitación de minerales de Fe poco cristalinos, lo que le permitió identificarla en suelos y sedimentos en la parte alta (arroyo Tinajas) y media de la cuenca del río Sonora (río Bacanuchi).

En un estudio más puntual de la parte media de la cuenca del río Sonora, Rivera (2016) analizó regosoles y fluvisoles cálcicos de pH básico (7.7-8.4) y color natural pardo claro sobre el cauce del río Bacanuchi, identificando suelos con contaminación residual por su coloración amarillo-naranja, pH ácido (desciende hasta 4.5), CE alta (421-2390 $\mu\text{S}/\text{cm}$), que presentan destrucción de calcita, neoformación de yeso (CaSO_4) y copiapita ($\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y concentraciones de Al, Fe, AS, Cu, Cr, Zn y Pb, que rebasan los valores de línea base de la zona obtenidos por el SGM; concluyendo que los carbonatos del suelo fueron eficientes en la neutralización de la solución ferro-cuprífera derramada al elevar su pH y favorecer procesos de precipitación y sorción de los metales, estabilizándolos en la fase sólida del suelo.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Selección de perfiles de suelo en campo

Los dos perfiles de suelo seleccionados se localizan sobre la margen de la corriente del arroyo Tinajas (**Figura 4.1**). Uno de los perfiles es una secuencia edafosedimentaria que comprende diferentes paleosuelos y otro es un fluvisol de 130 cm de espesor. La secuencia edafosedimentaria fue designada como TIIZ2 y el fluvisol como TIIZ1B, sus coordenadas UTM se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Coordenadas UTM de los perfiles de suelo realizados y estudiados.

Zona	Perfil	x	y
12 R	TIIZ2	563 755	3 408 446
	TIIZ1B	563 987	3 415 429

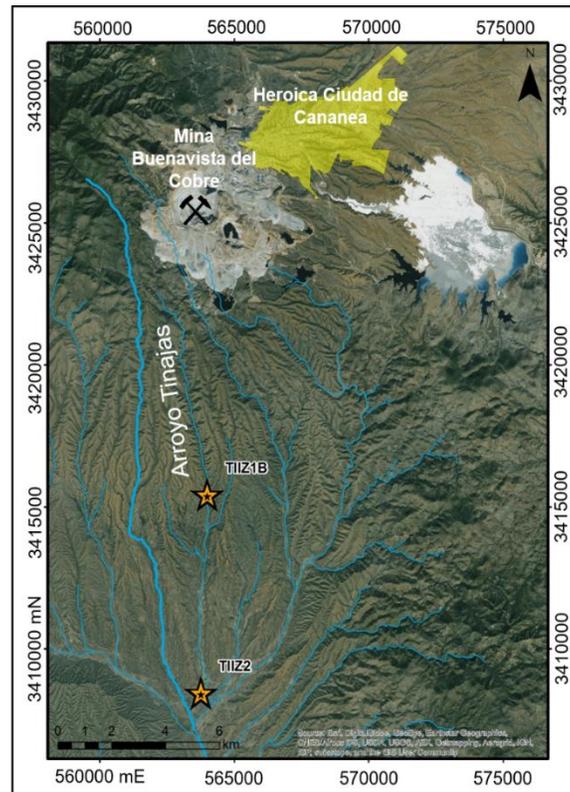


Figura 4.1. Ubicación de los perfiles de suelo realizados y estudiados.

El perfil TIIZ2 (**Figura 4.2a**) tiene aproximadamente 10 metros de espesor del nivel del arroyo hacia arriba y fue excavado aproximadamente 2 metros hacia abajo (**Figura 4.2b**), teniéndose en total una secuencia de 12.45 metros integrada por 12

diferentes paleosuelos coronados por un incipiente suelo moderno. Esta secuencia edafosedimentaria comprende una intercalación de sedimentos fluviales con paleosuelos, cuyas características morfológicas indican contenido de arcilla relativamente alto, por lo que funge como un registro no solo de evolución del paisaje sino también de su historia ambiental, y ya que está 10 metros sobre el nivel del arroyo se considera que no fue afectado por los vertidos mineros. Considerando ambos aspectos, este perfil aporta información tanto del origen de las arcillas como de la concentración natural de los metales pesados a lo largo de un periodo de tiempo considerable. Esta concentración natural de los metales pesados funge como los valores de fondo.

El perfil TIIZ1B (**Figura 4.3**) se realizó sobre la pared de la terraza de una corriente alterna del arroyo Tinajas, en una porción en que se identificó coloración amarillo-naranja entre los 70 y los 124 cm del eje vertical (**Figura 4.3b**), cuando su coloración natural general es café muy oscuro. Una vez limpio el perfil, se detectó que la coloración amarillo-naranja se extendía hasta una profundidad de 34 cm en el eje horizontal. Dicha coloración se consideró un primer indicio de afectación por los vertidos mineros. Este perfil resultó idóneo para analizar el impacto que la solución ferro-cuprífera causó sobre las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del suelo.

4.1.1. Muestreo del suelo

4.1.1.1. Perfil TIIZ2

De este perfil se tomaron 37 muestras generales (**Tabla 4.2**) a lo largo del eje vertical para análisis físicos y químicos, 26 bloques para la realización de láminas delgadas para su análisis morfométrico y se realizó un muestreo a cada 10 cm a partir de los 5.97 metros para análisis de susceptibilidad magnética.

Tabla 4.2. Muestras generales recolectadas a lo largo del perfil TIIZ2.

Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)	Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)
1	A	0-34	7	2C3	207-230
2	BC	34-46	8	3Bg	230-261
3	C	46-107	9	3C	261-323
4	2ABt	107-158	10	4B1	323-365
5	2C1	158-187	11	4B2	365-416
6	2C2	187-207	12	4C	416-449

...continúa Tabla 4.2

Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)	Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)
13	5B	449-482	26	9Bg	849-899
14	5C	482-491	27	9BC	899-930
15	6BC	491-550	28	9C1	930-937
16	6C	550-559	29	Contacto 9C1/9C2	935-940
17	7B	559-597	30	9C2	937-1016
18	7C1	597-617	31	10Bg	1016-1065
19	7C2	617-627	32	10C	1065-1077
20	7C4	645-655	33	11Bg	1077-1098
21		687-697	34	Contacto 11Bg/11C	1095-1100
22	7C5	727-742	35	12Bg1	1126-1195
23	8Bg	757-777	36	12Bg2	1195-1243
24		777-779	37	12Bg3	1243-1245
25	8C	831-849			

4.1.1.2. Perfil TIIZ1B

Se recolectaron 10 muestras generales, 5 a lo largo de la pared vertical del perfil (**Figura 4.3b**) y cinco en el eje horizontal (z) (**Figura 4.3c**) hasta una profundidad de 34 cm (**Tabla 4.3**). Además, se extrajeron los bloques inalterados de suelo 44 (100-120 cm de profundidad vertical) y 44b (en una profundidad de entre 100 y 120 cm en la vertical y entre 15 y 34 cm en la horizontal) para la elaboración de láminas delgadas y su respectivo análisis micromorfológico.

Tabla 4.3. Muestras generales recolectadas del perfil TIIZ1B.

Pared vertical del perfil			Eje horizontal del perfil		
Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)	Id muestra	Horizonte	Profundidad (cm)
41	C	30-40	46		6-10
42	2AC	50-60	47		12-19
43	2C	80-90	48	2C	19-24
45*	2C-3C	90-100	49	(90-100 cm)	24-29
44	3C	100-120	50		29-34

*Muestra tomada de 0 a 6 cm de profundidad en el eje horizontal.

4.2. Muestreo de rocas afectadas por hidrotermalismo

En la zona afloran y abundan rocas volcánicas saprolitizadas que presentan tonalidades verdosas (muestra R1) (**Figura 4.4b**) y rojizas (muestra R2) (**Figura 4.4c**), alteradas hidrotermalmente y altamente deleznales, que podrían ser una de las fuentes de aporte de minerales arcillosos a los suelos de la zona.



Figura 4.2. Perfil TIIZ2. (a) Foto panorámica del perfil TIIZ2 en donde se muestra la dirección de la corriente del arroyo Tinajas. (b) Zanja excavada para la identificación y descripción de los suelos más antiguos.

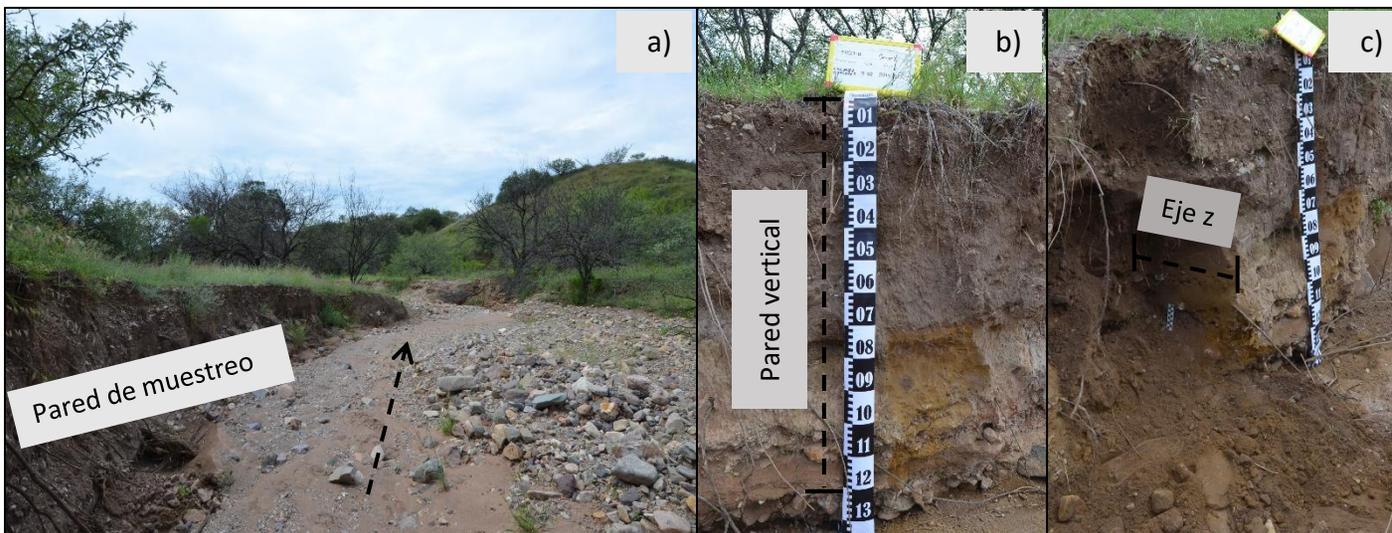


Figura 4.3. Perfil TIIZ1B. (a) Pared de la terraza del arroyo Tinajas en la que fue estudiado el perfil TIIZ1B (la flecha indica la dirección de la corriente del arroyo Tinajas).

(b) Pared vertical del perfil de suelo.

(c) Eje horizontal o z en que fue muestreado el suelo.

Para el muestreo de estas rocas se seleccionó un corte carretero (**Figura 4.4a**) que va hacia la mina Buenavista del Cobre. Las coordenadas UTM del afloramiento se muestran en la **Tabla 4.4**:

Tabla 4.4. *Coordenadas UTM del afloramiento de rocas con alteración hidrotermal.*

Zona	Perfil	x	y
12 R	TIIZ2	569 455	3 421 564



Figura 4.4. *Rocas con alteración hidrotermal. (a) Afloramiento de rocas volcánicas con alteración hidrotermal que presentan coloraciones verdosas (b) y rojas (c). Estas rocas altamente intemperizadas indican tener un importante contenido de minerales arcillosos.*

4.3. Lodo minero

El material aquí denominado “lodo minero” fue caracterizado por Ramos (2017) y corresponde a una muestra compuesta de los sedimentos depositados en el fondo del Represo Tinajas 1, de donde se derramó la solución ferro-cuprífera en agosto de 2014. Dicho sedimento tenía una textura arcillo-limosa y su color era amarillo-naranja.

La **Tabla 4.5** concentra las propiedades fisico-químicas (color, susceptibilidad magnética, pH, CE y concentración total de los metales pesados) de la muestra de lodo minero, mismas que fueron determinadas por Ramos (2017).

Tabla 4.5. Propiedades físico-químicas de la muestra de lodo minero.

Parámetros físicos								
L*	Color		Xlf		pH	CE		
	a*	b*	kg/m³			μS/cm		
61.1	7.6	16.1	14.9x10 ⁻⁸		2.9	5911.3		
Concentración total de elementos								
Al	Fe	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
%	mg/kg							
10.9	93054	165	<LOD	70	1292	1192	140	551

Datos tomados de Ramos (2017).

La muestra de lodo minero analizada (**Figura 4.5**) en el presente trabajo de investigación fue proporcionada por el M.C. Daniel Ramos.



Fig. 4.5. Muestra de lodo minero del Represo Tinajas 1.

4.4. Análisis físico-químicos

Antes de proceder con cualquier tipo de análisis, todas las muestras generales se introdujeron en una estufa BINDER a 60 °C para eliminar la humedad, posteriormente, el suelo fue disgregado con un pistilo de acero y tamizado en malla #10 para recuperar solo la fracción granulométrica menor a 2 mm.

Las muestras de roca se trituraron, se homogenizaron y se tamizaron a malla #10 y malla #60.

4.4.1. Análisis textural

De acuerdo a la FAO (2009), la textura del suelo es la proporción relativa de las clases granulométricas (arena, limo y arcilla) en un volumen de suelo dado.

Ya que el objeto de estudio central son los minerales arcillosos y éstos son predominantes en la fracción granulométrica arcilla ($<2 \mu\text{m}$), se estimó su porcentaje en ambos perfiles. En el caso particular del perfil TIIZ1B, se consideró que los compuestos amorfos formados a partir del impacto del suelo con la solución ferrocuprífera también se encontrarían en la fracción granulométrica fina.

Para este análisis se utilizaron 15 gramos de cada muestra que se colocaron dentro de frascos plásticos en donde se añadieron 10 ml del dispersante Hexametafosfato de Sodio ($(\text{NaPO}_3)_6$) y 50 ml de agua destilada. Posteriormente, se colocaron en un agitador orbital Gallenkamp a aproximadamente 120 RPM durante 24 horas. Después se procedió a la separación y recuperación de arenas lavando y filtrando la muestra a través de un tamiz malla #60 (0.250 cm), las arenas fueron colocadas en una cápsula de porcelana, secadas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y pesadas.

Las fracciones limo y arcilla se colocaron en probetas que se aforaron a un litro con agua destilada, se agitaron vigorosamente durante un minuto y, considerando la Ley de Stocks, se permitió la sedimentación del limo. Después, con la ayuda de una pipeta, se tomó de cada probeta una alícuota de 2.5 mm de la muestra en suspensión (arcillas) para colocarse dentro de charolas de aluminio previamente calentadas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ y taradas, se sometieron a su secado a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y finalmente se pesaron en una balanza analítica METTLER TOLEDO PB153-S/FACT. El peso de la fracción limo se obtuvo mediante la diferencia del peso total de la muestra menos la suma del peso de la fracción arena y el de la fracción arcilla y así se procedió al cálculo porcentual de las diferentes fracciones.

4.4.2. Color

El color del suelo responde a su composición y a las condiciones óxido-reducción del suelo presentes y/o pasadas. Un color oscuro se atribuye a la presencia de materia orgánica humificada, colores amarillos, pardos, anaranjados y rojos se relacionan con la presencia de óxidos de hierro y el color negro puede deberse a óxidos de manganeso; el color también puede deberse al del material parental (FAO-UNESCO, 2009).

La determinación de este parámetro se realizó para detectar la presencia de compuestos de hierro que pueden relacionarse con procesos pedogenéticos (Siebe *et al.*, 2006) o con el impacto que el vertido ferro-cuprífero generó sobre el suelo.

Para la cuantificación de este parámetro se utilizó un espectrofotómetro modelo sph860/sph900, marca Colorlite. Una vez calibrado el equipo con un estándar, se procedió a medir el color de cada muestra (y su respectivo duplicado) colocándose dentro de un contenedor de vidrio, tratando siempre que el fondo del mismo estuviera totalmente cubierto por partículas de suelo para evitar el paso de luz y, con ello, una distorsión del color.

Para fines de este estudio, se consideran tanto la luminosidad (L) como las coordenadas rojo al verde (a^*) y amarillo al azul (b^*).

4.4.3. Parámetros magnéticos

Los parámetros medidos fueron la susceptibilidad magnética (k) a alta frecuencia (X_{hf}) y baja frecuencia (X_{lf}) así como la susceptibilidad dependiente de frecuencia (X_{fd}). La k ($\mu\text{m}^3/\text{kg}$) es la relación entre la magnetización por unidad de volumen (M) adquirida por un cuerpo en presencia de un campo magnético externo (H); X_{fd} es la diferencia porcentual entre X_{hf} y X_{lf} (Barceinas, 2015).

La X_{lf} es útil para determinar la concentración relativa de minerales ferrimagnéticos (óxidos, sulfuros, oxi-hidróxidos de Fe, etc.) y X_{fd} es un buen indicador de la presencia de partículas finas o superparamagnéticas (SP: diámetro $<0.01 \mu\text{m}$), asociadas a procesos diagenéticos o pedogenéticos. De acuerdo a Evans & Heller (2003), las partículas SP son atribuidas a la actividad biológica de algunas bacterias que metabolizan los minerales de hierro, convirtiéndolos en partículas finas y ultra finas de magnetita.

Por lo anterior, este análisis se llevó a cabo para determinar presencia de minerales de hierro en el material parental de los suelos así como minerales de hierro de neoformación relacionados a procesos naturales como la gleyización o derivados de la afectación del suelo por el vertido de la solución ferro-cuprífera.

La medición de k se realizó en todas las muestras tomadas con este propósito a lo largo de ambos perfiles estudiados. Cada muestra se colocó a compactación dentro de un cubo de acrílico de 8 cm^3 y para medir k_{hf} y k_{lf} se utilizó un susceptibilímetro

modelo MS2 marca Bartington y un sensor dual MS2B, el resultado obtenido se dividió entre la masa total de la muestra. Para calcular la susceptibilidad dependiente de frecuencia (X_{fd}) se utilizó la siguiente la fórmula: $X_{fd} = (1 - X_{hf} / X_{lf}) * 100$.

4.4.4. pH y conductividad eléctrica

El pH del suelo es la medida de la actividad de los iones Hidrógeno en su solución e influye en muchos procesos del mismo (FAO-UNESCO, 2009), mientras que la conductividad eléctrica es una medida de la concentración de sales en el suelo y su valor aumenta a medida que éstas lo hacen (Sparks, 2003).

El pH se midió para conocer su valor natural en los suelos de la zona (perfil TIIZ2) y compararlos con los valores de los suelos afectados por los vertidos mineros ya que, en algunos casos, su pH descendió al entrar en contacto con la solución ferro-cuprífera de pH ácido (Gutiérrez y Romero, 2015; Ramos, 2017).

La conductividad eléctrica (CE) se determinó porque se considera un parámetro indicativo de contaminación residual debida a la afectación provocada por la solución ferro-cuprífera en los suelos de la zona. Dicha solución era rica en sulfatos (Gutiérrez y Romero, 2015) y su contacto con el suelo favoreció la precipitación de minerales como el yeso (Ramos, 2017), cuya disolución aumenta la CE.

Para la medición de estos parámetros se preparó una suspensión de cada muestra utilizando 10 gramos de suelo y añadiendo agua destilada en relación 1:5. Posteriormente se colocaron en un agitador orbital modelo MAXQ 2000 marca Thermo SCIENTIFIC a 180 RPM durante una hora, se dejaron reposar 30 minutos para luego medir el pH con un potenciómetro modelo CON 700 marca OAKTON y la CE con un conductímetro DENVER INSTRUMENT, ambos equipos fueron previamente calibrados.

4.4.5. Punto de carga cero (PCC)

Se considera que la capacidad de retención y adsorción del suelo es debida a la carga eléctrica de sus coloides (arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de hierro, aluminio y manganeso) puesto que la carga eléctrica que pudiera generarse en componentes de fracciones granulométricas de mayor tamaño, baja superficie

específica y sin sustitución isomórfica (limo y arena), es despreciable (Navarro y Navarro, 2013).

Ahora bien, considerando que el punto de carga cero es “el pH de una suspensión al cual la carga neta de una superficie es cero” (Parks, 1967 en Sparks, 2003), se consideró útil determinarlo en algunas muestras totales de suelo para identificar los coloides que están influyendo en su carga eléctrica y, por tanto, en los procesos de retención de los iones presentes en la solución ferro-cuprífera.

El PCC se determinó en tres muestras del perfil TIIZ1B, dos de ellas corresponden al horizonte 2C (muestras 43 y 50: de 0 a 6 cm y de 29 a 34 cm en el eje horizontal, respectivamente), con indicios de contaminación residual, y la otra corresponde al horizonte C (muestra 41), sin evidencia de contaminación residual. Asimismo, el PCC se determinó en los horizontes C (muestra 3) y 12Bg1 (muestra 35) del perfil TIIZ2, el primero se seleccionó por tener bajo grado de desarrollo (similar a los horizontes del perfil TIIZ1B) y el segundo por su alto contenido de Fe y presencia de carbonatos.

Para el análisis, se prepararon suspensiones de 0.05 g de suelo en agua destilada en relación 1:1000. El agua destilada fue previamente fijada a los pH 2, 4, 6, 8 y 10 añadiendo HCl 0.05 M o NaOH 0.22 M, según fuera el caso. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a agitación a 250 RPM en un agitador orbital LA-LINE, midiendo el pH a los primeros 15 minutos de agitación, después a los 45 minutos y finalmente cada hora hasta que éste llegó a su estabilización. El PCC se obtuvo calculando el delta de pH ($\delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) y graficándolo en función del pH inicial.

4.4.6. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Esta técnica permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos en una muestra (Meléndez y Camacho, 2009) y se aplicó para determinar la concentración de elementos mayores (Ca, Fe y K) y traza (As, Cu, Cr, Mn, Mo, Pb, Sr, Ti, Zn y Zr) en las muestras de roca y de suelo. El análisis de FRX en el perfil TIIZ2 permite conocer la variabilidad de las concentraciones naturales de los metales pesados en el mismo a lo largo del tiempo (valores de fondo) y establecer diferencias con las presentes en el perfil TIIZ1B.

Se midió en cada muestra usando 5 gramos de suelo pulverizado en mortero de ágata, tamizados a malla 60 y colocados en una bolsa de plástico para su análisis mediante FRX, realizado con un analizador portátil NITON XL3t marca Thermo SCIENTIFIC. El equipo de medición se calibró con una muestra blanco y después se determinó por triplicado la concentración de los elementos mayores y traza en los estándares certificados MONTANA 2710a y TILL-4PP. Por otro lado, cada una de las muestras de suelo y roca se analizaron por triplicado.

Para evaluar la calidad del análisis se determinó el porcentaje de exactitud (% E) de las mediciones de los elementos en los estándares certificados y el porcentaje del coeficiente de variación (% CV) de las concentraciones determinadas para cada elemento en las muestras de suelo y roca. Los resultados se consideraron aceptables cuando el % E fue ≥ 80 % y el % CV fue ≤ 20 % (Geboy & Engle, 2011; Pollution Control Agency, 2017).

$\%E = 100 \left(\frac{c_c - \bar{x} STD}{c_c} \right)$	$\%CV = 100 \left(\frac{STD}{\bar{x}} \right)$
Donde:	
%E = Porcentaje de exactitud	%CV= Porcentaje de coeficiente
Cc = Concentración en el estándar certificado	de variación
$\bar{x} STD$ = Desviación estándar promedio	STD = Desviación estándar
	\bar{x} = promedio

4.5. Mineralogía y micromorfología

Ambas técnicas fueron utilizadas para determinar la presencia de minerales arcillosos así como para establecer diferencias o similitudes en cuanto a las especies minerales en diferentes horizontes de los suelos.

4.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX es una técnica utilizada en la identificación de materiales que poseen una estructura interna ordenada, como los minerales, y está basada en la interferencia de un haz de rayos X con la red cristalina del material (Carretero y Pozo, 2008).

La técnica fue aplicada en varias muestras de ambos perfiles de suelo, en las muestras de rocas afectadas por hidrotermalismo y en la muestra del lodo minero del Represo Tinajas 1, con el objetivo de identificar su composición mineralógica total y determinar la mineralogía de las arcillas.

Para este análisis se utilizó un difractómetro EMPYREAN con filtro de níquel y tubo de cobre de foco fino, las muestras se analizaron en un portamuestras sin fondo, realizando la medición en un intervalo angular 2θ de 4° a 70° en escaneo por pasos de 0.003° y un tiempo de integración de 40 s por paso.

4.5.1.1. Mineralogía total

Su determinación se realizó en muestras homogenizadas con partículas menores a $75 \mu\text{m}$ (malla 200) (**Tabla 4.4**).

4.5.1.2. Mineralogía de las arcillas

Las arcillas se analizaron tanto en muestras orientadas como en muestras no orientadas “Random” (**Tabla 4.4**).

Tabla 4.6. Muestras analizadas por medio de DRX para determinar la mineralogía de arcillas.

Matriz	Muestra total	Muestra de arcilla orientada	Muestra de arcilla no orientada
Roca (andesitas con hidrotermalismo)	R1	R1	R1*
	R2	R2	R2*
	-	2*	-
	-	3*	-
	-	4*	4*
Suelo (Perfil TIIZ2)	-	24	24*
	26	26	-
	-	28	-
	-	31	-
	-	32	-
	33	33	-
	36	36	36*
	41	41*	-
Suelo (Perfil TIIZ1B)	44	44*	-
	50	50*	-
Sedimento Represo Tinajas 1	SR1	SR1*	-

* Muestras saturadas con MgCl_2 .

La aplicación de la DRX en muestras orientadas permite medir el espaciamiento interlaminar (001) de las arcillas e identificar el grupo al que pertenecen, de acuerdo a la posición de los picos en el difractograma y que está determinada por la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (λ = longitud de onda de los rayos X. Para el caso del Cu, λ es igual 1.541 Å) (Moore & Reynolds, 1997).

El análisis en muestras de arcillas no orientadas “Random” es útil para medir la distancia interplanar $d(060)$ (imperceptible en muestras orientadas), que corresponde a la distancia del eje b de los octaedros de los filosilicatos, la cual está influenciada por el tamaño del catión presente dentro de los mismos (Moore & Reynolds, 1997). El análisis se realizó en tres muestras del perfil TIIZ2 (horizontes 2ABt, 10C y 12Bg2) y en muestras de las rocas alteradas por hidrotermalismo y se empleó para discriminar entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas para obtener información sobre su origen.

Muestras de arcilla orientada. Para la preparación de arcillas orientadas se utilizaron aproximadamente 20 gramos de cada muestra tamizada (malla #10 para muestras de suelo y malla #62 para muestras de roca), se colocaron en frascos plásticos con 10 ml de dispersante $(\text{NaPO}_3)_6$ y 50 ml de agua destilada, sometiéndose a agitación orbital durante 24 horas para después colocarse en probetas que se aforaron a un litro con agua destilada. Para el caso de las muestras en que su sedimentación era muy rápida, se añadió $(\text{NaPO}_3)_6$ adicional directamente en la probeta cuidando de no rebasar el volumen de 1 litro.

Después de agitar vigorosamente el contenido de cada probeta, se dejó sedimentar por aproximadamente 7 horas para después recuperar la fracción arcilla contenida en los primeros 300 mililitros mediante sifoneo, este paso se repitió varias veces hasta obtener una cantidad considerable de muestra.

La muestra recuperada se colocó en vasos plásticos para saturar las arcillas con Cloruro de Magnesio (MgCl_2) 1M hasta que éstas se sedimentaran. En el caso de las muestras con pH básico, se añadieron 3 mililitros de HCl 1M por cada 300 mililitros de muestra recuperada para favorecer la sedimentación. Una vez que las arcillas sedimentaron, se retiró el agua sobrenadante mediante sifoneo.

Las arcillas fueron enjuagadas de 3 a 5 veces con agua destilada, usando una centrífuga ROTANTA 46 marca Hettich, a 3000 RPM durante 3 minutos para después colocar por triplicado un volumen conocido de muestra en vidrios de reloj previamente pesados. Cuando se secaron las muestras, se volvieron a pesar los vidrios de reloj para determinar el contenido de arcilla.

Ya que distintos minerales arcillosos presentan picos característicos similares, para una identificación más certera, el análisis de cada muestra se realizó por triplicado, aplicándose en una muestra de arcilla orientada sin ningún tratamiento, en una muestra glicolada y en una muestra calentada a una temperatura ≥ 450 °C. Dichos tratamientos diferenciales se aplicaron en las muestras debido a que en las arcillas expandibles el espacio interlamilar incrementa de ~ 12 - 14 a ~ 17 Å cuando son glicoladas, y se reduce a ~ 10 Å cuando las arcillas son sometidas a calentamiento (~ 400 °C). Por otro lado, la estructura de las arcillas caoliníticas colapsa cuando son sometidas a calentamiento (~ 550 °C) (USGS, s.f.).

Muestras de arcilla no orientadas “Random”. El modo de preparación de la muestra fue la misma que para las arcillas orientadas omitiendo su colocación en vidrios de reloj. Una vez saturadas con $MgCl_2$ y enjuagadas con agua destilada y con ayuda de la centrífuga, se secaron a $105^\circ C$ en una estufa para después molturarlas suavemente en un mortero de porcelana y con adición de agua se formó una pequeña esfera para evitar la orientación de las arcillas. La esfera se cortó por la mitad y se sometió a análisis.

4.5.2. Identificación de minerales

La identificación de los minerales constituyentes de las muestras analizadas (muestra total y muestras de arcilla) se basó en la posición (2θ) de sus picos principales, para ello fue necesario analizar cada difractograma utilizando el programa HighScore Plus (PANalytical 4.5, 2014), los patrones de difracción de la base electrónica Powder Diffraction File (PDF) del International Center Diffraction Data (ICDD) y las bases de datos internacionales ICDD y ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.5.3. Cálculo semi-cuantitativo en muestra total

El cálculo semi-cuantitativo en muestra total se realizó empleando el método de Relación de Intensidad de Referencia (RIR). Dicho método se basa en la relación de intensidad establecida experimentalmente entre los picos de las fases minerales presentes en la muestra analizada y en un material de referencia estándar. El material de referencia más usado es el corindón, el cual está presente en una mezcla en relación 50:50 (% wt) y es conocido como el “número de corindón” (Pecharsky & Zavalij, 2003).

El software utilizado incluye la función de RIR, que calcula el porcentaje de cada una de las fases minerales presentes en la muestra analizada utilizando la identificación de las fases y la información del área bajo la curva de sus picos (International Centre for Diffraction Data, 1997-2017).

4.5.4. Cálculo semi-cuantitativo y parámetros estructurales en muestras de arcilla

Los difractogramas obtenidos mediante el análisis de cada muestra de arcilla (orientada, glicolada y calentada) también se analizaron con el HighScore Plus. Se insertó y se ajustó una función matemática a la línea analítica del difractograma (ajuste detallado hasta un 2θ de 40) (**Figura 4.6**) que proporcionó información de los picos principales exhibidos por las arcillas tales como posición (2θ); espacio interlamilar (Å); FWHM (Full Width at Half-Maximum height) y área. Utilizando el valor del área bajo el pico principal de las arcillas determinadas en las muestras glicoladas, se calculó el porcentaje relativo de las especies minerales más abundantes.

En el caso de la illitas, esmectitas e interestratificados de las muestras de los suelos, las rocas y el lodo minero, el valor de FWHM se utilizó para determinar su grado de “cristalinidad” ya que puede aportar información relacionada con pedogénesis o afectación del suelo por el contacto con la solución ferro-cuprífera, considerando que a menor valor de FWHM mayor “cristalinidad” y viceversa.

En el caso de la esmectita, en algunas muestras glicoladas fue necesario descomponer el pico 001 (~ 17 Å) en dos, con el fin de discriminar entre esmectita e interestratificados illíticos/esmectíticos (~ 14 -14.5 Å) y calcular su abundancia relativa así como su “cristalinidad” (**Figura 4.7**).

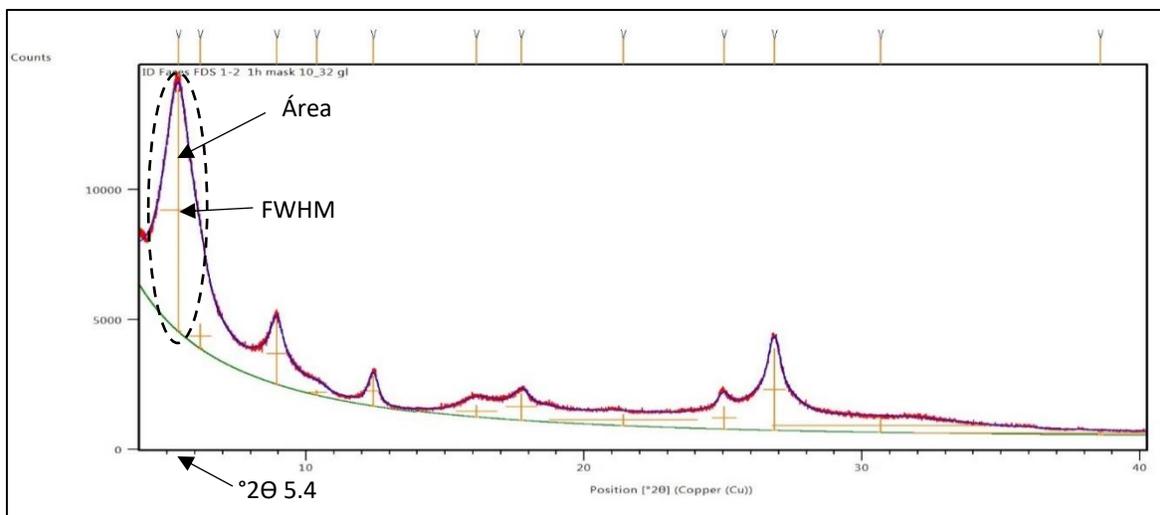


Figura 4.6. Análisis de parámetros estructurales y cálculo semi-cuantitativo de las arcillas. Ejemplo del análisis realizado en cada difractograma de arcillas orientadas (sin tratamiento, glicoladas y calentadas) mediante la inserción y ajuste de una función matemática (azul) con la línea analítica (roja) para determinar parámetros como posición ($^{\circ}2\theta$), espaciamiento, “cristalinidad” (FWHM) y área de los principales picos de las arcillas identificadas.

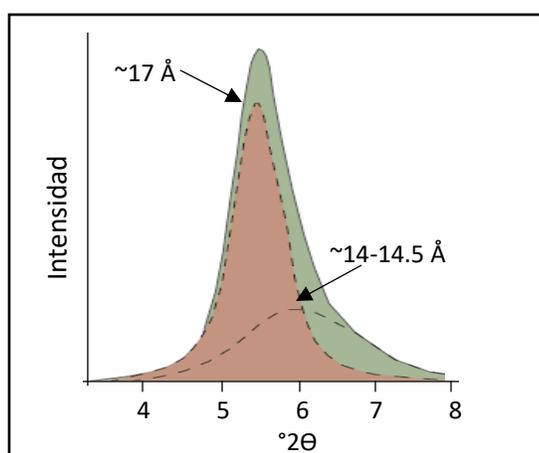


Figura 4.7. Ejemplo de descomposición del pico de $\sim 17 \text{ \AA}$ en muestras de arcilla glicolada para determinar la presencia de interestratificados (modificada de Meunier et al., 2004).

4.5.5. Elaboración de láminas delgadas y análisis micromorfológico

La micromorfología es una técnica para describir, interpretar y medir componentes y características del suelo a escala microscópica (Bullock *et al.*, 1985 en Soil Science Society of America, 2017), por lo cual fue utilizada para observar rasgos edáficos que permitan hacer una interpretación de las condiciones de formación del suelo así como determinar la mineralogía original y la de neoformación para discriminar su origen por procesos naturales o por influencia de la contaminación causada por el derrame de la solución ferro-cuprífera.

La elaboración de las láminas delgadas inició eliminando la humedad de los bloques de suelo inalterados extraídos en campo sometiéndolos a 60 °C dentro de una estufa BINDER durante 24 horas. Después se impregnaron con una mezcla consistente de resina de poliéster, monómero de estireno, peróxido de metil etil cetona y catalizador K-2000, y se introdujeron en una cámara de vacío a una presión de ~22 atmósferas por 30 minutos para favorecer el ingreso de la resina dentro de los poros, después de este tiempo, los bloques fueron expuestos a la luz solar para su total endurecimiento.

Los bloques fueron cortados en una cortadora MK PRO SERIES con disco de diamante, una de las caras se pulió con lijas de agua del número 120, 220, 360 y 400 para después pegarse en un portaobjetos petrográfico, previamente lijado, con resina ultravioleta y adelgazarse en una cortadora petrográfica BUEHLER. El adelgazamiento de la lámina se concluyó con lijas de agua de los números ya mencionados y con abrasivo de carburo de tungsteno en polvo hasta dejarla con un grueso de ~30 micrones. Una vez pulidas con óxido de silicio, se colocó un cubreobjetos a cada lámina.

Para efectos de este estudio se utilizó un microscopio petrográfico Olympus América BX51 con objetivos 2X, 4X, 10X y 40X, equipado con una cámara fotográfica CoolSNAP-Pro COLOR de MEDIA CYBERNETICS. Para discriminar entre los minerales de hierro y los de manganeso, se utilizó una lámpara de luz transmitida CL 1500 ECO marca ZEISS.

5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis físico-químicos (textura, colorimetría, susceptibilidad magnética, pH, CE, PCC) y micromorfológicos realizados para los perfiles TIIZ2 y TIIZ1B; los resultados de FRX de ambos perfiles de suelo y las muestras de roca con alteración hidrotermal; así como los resultados de DRX de composición mineral total de los perfiles de suelo, las muestras de roca y del lodo minero. Finalmente, se dedica un apartado especial para los resultados de la mineralogía de las arcillas de los perfiles de suelo, las muestras de roca y del lodo minero.

5.1. Perfil TIIZ2 – secuencia edafosedimentaria

5.1.1. Descripción del perfil

El perfil TIIZ2 corresponde a una secuencia edafosedimentaria que en sus 12.45 metros de espesor se incluyen 12 diferentes paleosuelos y un suelo moderno en la cima (**Figura 5.1 y Tabla 5.1**). Solo el suelo moderno y el paleosuelo más joven poseen horizonte orgánico, siendo el del primero un A y el del segundo un ABt, el resto de los paleosuelos se constituyen por sus horizontes B y C.

Los procesos pedogenéticos observados en los horizontes B son predominantemente iluviación de arcillas y rasgos reductomórficos de hierro y manganeso. Es el horizonte 2ABt en el que los cutanes de arcilla son más abundantes, la mayoría del resto de los horizontes B exhiben características gléyicas con manganeso dendrítico. En la parte inferior de la secuencia, los horizontes 11Bg, 12Bg1 y 12Bg2 reaccionan al HCl por la presencia de carbonatos dentro de los poros.

Los horizontes C constan de sedimentos aluviales que hasta antes de los 323 cm de profundidad contienen fragmentos de roca mayores a 5 cm (C, C1, 2C2, 2C3 y 3C) y a una profundidad mayor la granulometría se torna más fina pero es típicamente más gruesa que en los horizontes edáficos. Varios de estos depósitos aluviales conservan características sedimentarias como pueden ser laminación, gradación inversa y orientación de los clastos que responde a la dirección de la corriente de agua que los transportó, otros cuantos muestran ligera edafización evidenciada en el desarrollo de estructura.

Tabla 5.1. Descripción de campo de la secuencia edafosedimentaria denominada perfil TII22.

Horizonte	Prof. (m)	Características	
Suelo moderno	A	0-0.34	Color rojizo con textura arcillo-arenosa y estructura granular. De 0 a 25 cm presenta raíces finas abundantes, agregados friables con un alto contenido de fragmentos de roca tamaño grava y mayores.
	BC	0.34-0.46	Color rojizo con textura arcillosa y estructura subangular en bloques, presenta acumulación de arcilla y óxidos de hierro entre los fragmentos de roca. Presencia de raíces finas y medias.
	C	0.46-1.07	Aluvión con abundantes fragmentos de roca mayores a 5 cm, la orientación de los clastos evidencia que el origen del depósito es aluvial. Alrededor de los clastos hay material limo-arenoso de color pardo rojizo.
2ABt	1.07-1.58	Color pardo rojizo claro con estructura subangular en bloques que tiende a masiva, presenta iluviación de arcilla y abundantes huellas de raíces.	
2C1	1.58-1.87	Sedimentos aluviales con abundantes fragmentos de rocas mayores a 5 cm. Cada uno tiene una orientación de clastos preferencial diferente, lo que obedece a un cambio periódico en la dirección de la corriente.	
2C2	1.87-2.07		
2C3	2.07-2.30		
3Bg	2.30-2.61	Color pardo rojizo con estructura angular en bloques, hay presencia de manganeso y su límite inferior es abrupto y erosivo. Dentro de los agregados hay pocos fragmentos de roca redondeados y menores a 3 cm.	
3C	2.61-3.23	Sedimentos aluviales con fragmentos de rocas mayores a 5 cm.	
4B1	3.23-3.65	Color pardo claro, textura areno-limosa y estructura angular en bloques que tiende a ser masiva. Presencia de pequeños cutanes de arcilla y abundantes poros tubulares pequeños.	
4B2	3.65-4.16	Color pardo rojizo, textura areno-limosa y estructura angular en bloques que tiende a ser masiva. Presencia de pequeños cutanes de arcilla y poros tubulares pequeños. Debido a los recubrimientos de arcilla es un poco más rojizo que el horizonte superior.	
4C	4.16-4.49	Capa sedimentaria de arena laminada.	
5B	4.49-4.82	Color pardo rojizo y estructura angular en bloques con tendencia a ser prismática. Hay recubrimientos de manganeso y arcilla, se observan ángulos en los agregados con una tendencia a propiedades vérticas.	
5C	4.82-4.91	Color pardo rojizo claro, estructura masiva y pequeños poros tubulares.	
6BC	4.91-5.50	Color pardo rojizo con estructura angular en bloques con tendencia a ser prismática. Presencia de poros tubulares pequeños, huellas de raíces y pocos recubrimientos de manganeso.	
6C	5.50-5.59	Estructura masiva que rompe en bloques subangulares.	
7B	5.59-5.97	Color pardo rojizo y estructura subangular en bloques. Presencia de cutanes de manganeso.	
7C1	5.97-6.17	Sedimentos aluviales predominantemente de tamaño grava (60 %), subredondeados e inmersos en una matriz arenosa de color anaranjado. Paquete muy compacto y sin poros visibles.	
7C2	6.17-6.27	Estrato sedimentario de color pardo grisáceo claro con partículas de tamaño de arena fina y limo, presenta gradación inversa, es muy compacto y sin poros visibles.	
7C3	6.27-6.31	Lente de arena media-gruesa de color gris con laminación horizontal, su grado de compactación es menor al del estrato sedimentario	
7C4	6.31-7.27	Material limoso con laminaciones delgadas de arena y grava de color pardo rosado, estructura prismática y muy compacto.	
7C5	7.27-7.45	Color pardo rosado con sedimentos de tamaño arena y limo que presentan laminación, contiene del 10 al 20% de fragmentos tamaño grava.	
8Bg	7.45-8.31	Textura limosa y estructura subangular en bloques bien desarrollada. Aunque es muy compacto existen poros tubulares. Hay presencia de manganeso.	
8C	8.31-8.49	Sedimentos aluviales con estructura masiva y gradación inversa, su color tiene variación, siendo más rosado en algunas zonas. En la parte superior hay un lente de arena laminado. Este paquete sedimentario es muy compacto y no tiene poros, a su izquierda hay un lente de grava tamaño medio.	
9Bg	8.49-8.99	Color pardo rosado más oscuro que los horizontes que lo sobreyacen, con textura arcillo-limosa, estructura prismática que rompe en bloques angulares y muy compacto. Presencia de delgados cutanes de arcilla y muchas manchas de manganeso. Suelo muy desarrollado.	
9BC	8.99-9.32	Color pardo claro con textura limo-arcillosa y estructura columnar que rompe en bloques angulares grandes. Hay pocos cutanes de iluviación poros y manchas de manganeso.	
9C2	9.37-10.16	Sedimentos aluviales que en los primeros 20 cm constan de arenas y gravas pequeñas estratificadas, subyacidas por un estrato de 13 cm de espesor, compacto y más masivo de textura areno-limosa, subyacido por un paquete de 34 cm de arena con algunas gravas pequeñas, que sobreyace un paquete masivo con presencia de arenas y gravillas pequeñas.	
10Bg	10.16-10.65	Incipiente paleosuelo con textura limo-arenosa y estructura compacta subangular en bloques que rompe en bloques subangulares más pequeños. Presencia de pocos manchones de manganeso de coloración más parda (es clara). Hay arenas, pequeños fragmentos de tamaño grava y rocas en la matriz del suelo.	
10C	10.65-10.77	Sedimentos aluviales que constan principalmente de arena fina y limo, su límite inferior es abrupto.	
11Bg	10.77-10.98	Horizonte húmedo de color pardo-rosado, textura limo-arcillosa y estructura subangular en bloques pequeños. Presencia de muchas manchas de manganeso y películas de arcilla. Reacciona al HCl. Límite inferior claro.	
11C	10.98-11.26	Sedimentos aluviales que presentan laminación, predominan granos de tamaño limo aunque también hay capas de granos de tamaño arena. Las láminas son de color pardo amarillento. Su límite inferior es abrupto.	
12Bg1	11.26-11.95	Color pardo rosado, con textura limo-arcillosa y estructura subangular en bloques bien desarrollada. Presencia de abundantes manchas de manganeso y cutanes de arcilla.	
12Bg2	11.95-12.40	Es muy similar al 12Bg1 aunque más compacto, disminuye el manganeso y aumentan los cutanes de arcilla. Hay carbonatos en forma vermicular rellenando los poros.	
12Bg3	12.40-12.45	Material limoso compacto de color pardo amarillento claro con presencia de carbonatos.	

Figura 5.1. Representación esquemática del perfil TII22 con color obtenido mediante colorimetría.

5.1.2. Análisis textural

Su determinación en las muestras tomadas a lo largo de la secuencia edafosedimentaria permitió confirmar la designación de los diferentes horizontes al momento de su caracterización en campo además de comprobar una alta concentración de la fracción granulométrica arcilla.

La fracción granulométrica arena está presente desde entre 1.55 % y hasta 81.8 %, siendo la fracción predominante en los horizontes BC, C, 2ABt, 2C1, 2C2, 3C, 4C, 7C1, 7C5, 9C1 y 9C2, con valores entre 53.1 % (2ABt) y 81.8 % (7C1).

El limo está presente en casi toda la secuencia con porcentajes que van desde 5.83 % hasta 65.46 % y es la fracción más abundante en los horizontes 11C (52.73 %), 10 C (48.04 %) y 7B (56.03 %). La determinación de este tamaño de grano en los horizontes BC, C, 2C1, 2C2, 2C3, 3C y 7C1 arroja valores negativos, los cuales pueden ser atribuidos a que su poca concentración raya en el rango de error del método analítico utilizado.

La arcilla tiene un porcentaje mínimo de 18.13 % y un máximo de 71.73 % y se concentra mayoritariamente en los horizontes 2C3 (52 %), 4B2 (50.13 %), 5B (51.20 %), 6BC (50.93 %), 8Bg (51.20 %), 9Bt (71.73 %), 9BC (51.20 %), 11B (64 %), 12Bg1 (60.27 %) y 12Bg2 (55.47 %).

Ahora bien, la fracción arcilla tiende a su incremento en los horizontes con mayor edafización (A y B) con respecto a su horizonte C y/o BC, en los que predomina ya sea la fracción limo o arena.

Los resultados del cálculo porcentual de los diferentes tamaños de grano (**Figura 5.2**) indican variedad de texturas, desde la franca hasta la arcillosa. De mayor a menor predominancia se tienen las siguientes texturas: franco arcillo arenosa (CRA: 2ABt, 2C1, 3C, 4B1, 4C, 5C, 7C1, 7C5, 9C1, contacto entre 9C1 y 9C2); arcillosa (R: 3Bg, 4B2, 5B, 6BC, 8C, 9Bg, 9BC, 11Bg y 12Bg1); arcillo arenosa (RA: A, BC, C, 2C2 y 2C3); franco arcillo limosa (CRL: 7B, 10C y contacto entre 11B y 11C); arcillo limosa (RL: 6C, 8Bg y 12Bg2); franco arcillosa (CR: 7C4 y 10Bg); franca (C: 7C2); y franco arenosa (CA: 9C2).

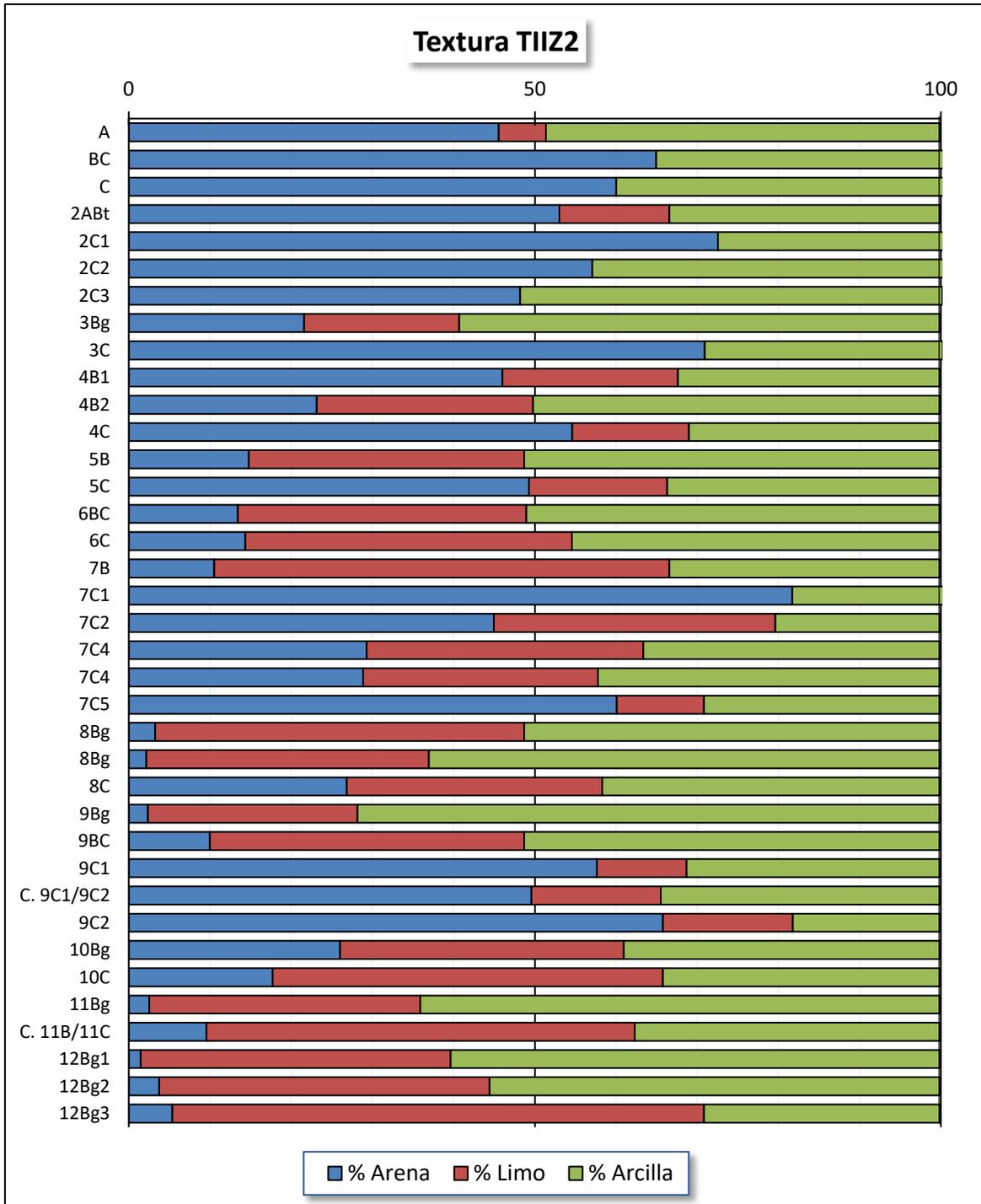


Figura 5.2. Distribución granulométrica en porcentaje a lo largo del perfil TIIZ2.

5.1.3. Colorimetría

En general, la secuencia muestra colores pardos con ligeras variaciones en la tonalidad, difícil de ser apreciadas a simple vista pero fácilmente cuantificadas mediante el uso del colorímetro (**Figura 5.3**). El color de cada horizonte está plasmado en la representación esquemática del perfil correspondiente a la **Figura 5.1**.

De acuerdo a lo observado en campo y a los resultados de luminosidad (L^*), los colores son oscuros y tienen valores entre 59 y 65. Los valores de L^* más bajos (inferiores a 61) se presentan en los horizontes A, 2C3, 3Bg, 7C2, 7C4 y 9Bg; los valores de L^* más altos (superiores a 64) se tienen en los horizontes 2ABt, 2C1, 11Bg y 12Bg2.

En cuanto a las tonalidades roja (vector a^*) y amarilla (vector b^*), la segunda predomina en cada horizonte. El vector a^* tiene valores relativamente uniformes, entre 7 y 9, a lo largo del perfil, sin embargo, se presenta un valor más alto en el horizonte A (9.48) y un valor más bajo en los horizontes 7C2 (6.15) y 9C2 (6.60). En cuanto al vector b^* , la mayoría de sus valores están entre 8.90 y 11.58 aunque tiene un valor menor en el horizonte 9C2 (8.66) y un notable incremento a partir del horizonte 2C2 y hasta el horizonte A (desde 12.68 y hasta 13.55).

En la parte superior del perfil se observa la mayor diferencia entre a^* y b^* mientras que en la parte media del perfil (paleosuelos 7, 8 y 9) se alcanza la mínima separación entre estos parámetros del color.

En la mayoría de los casos, la tonalidad roja incrementa en los horizontes A y B con relación a su respectivo horizonte C o B menos desarrollado (A/C, 2ABt/2C1, 3Bg/3C, 4B2/4C, 5B/5C, 7B/7C1, 8Bg/8C, 9Bg/9C, 11Bg/11C, 12Bg1/12Bg2/12Bg3). El incremento mínimo en la tonalidad roja es de 0.28 y el máximo es de 1.84. Los horizontes cuyo incremento en esta tonalidad es <1 son: 9Bg (0.28), 2ABt (0.55) y 11Bg (0.59); mientras que los que presentan un incremento >1 son: 3Bg (1.06), 9BC (1.20), 7B (1.75) y 12Bg2 (1.84). Por otro lado, los horizontes BC y 4B1 presentan disminución en los valores de la tonalidad roja, respectivamente de -0.09 y -0.44, en comparación con su horizonte C o B menos desarrollado.

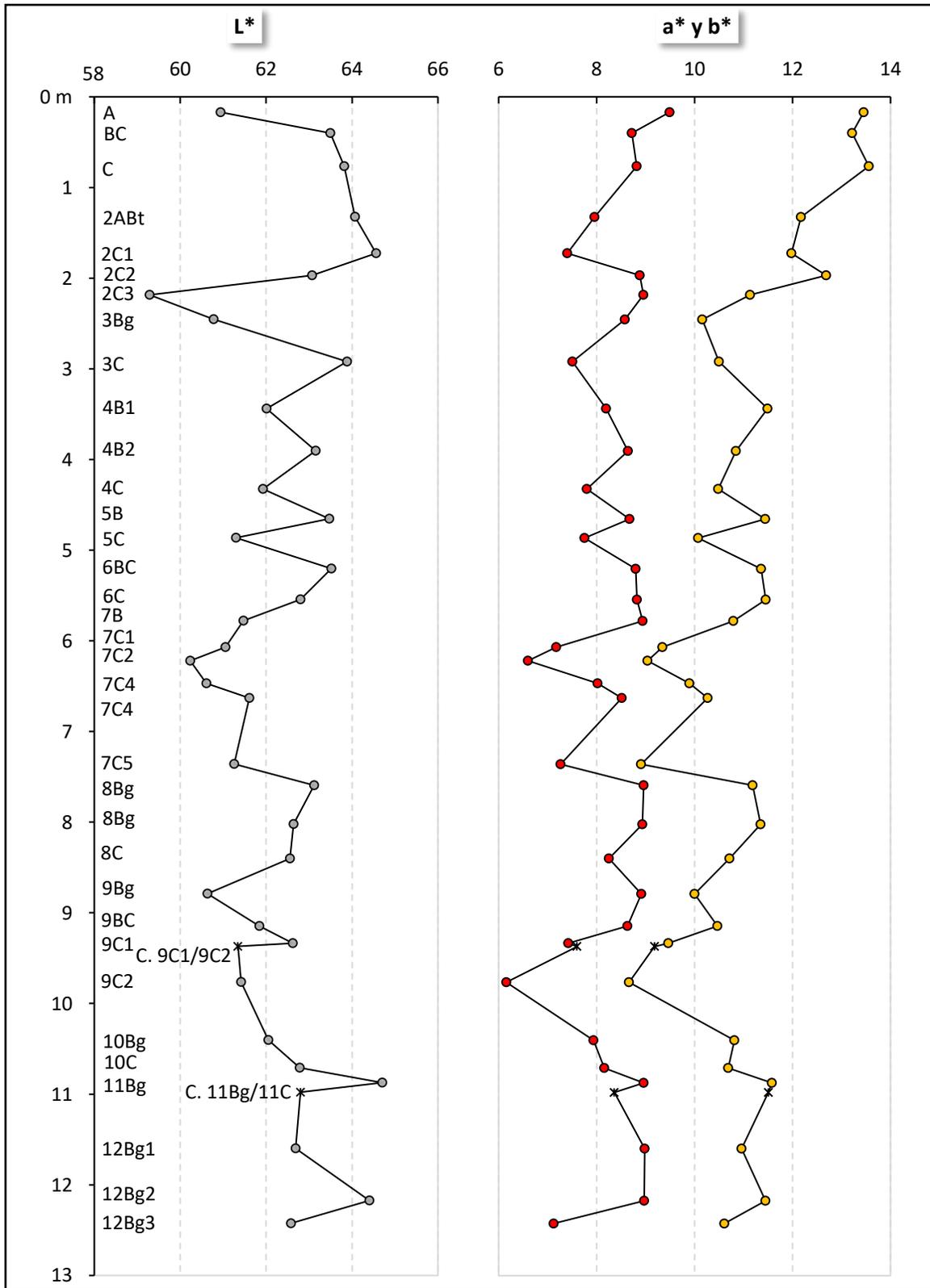


Figura 5.3. Valores de Luminosidad (L^*), tonalidad roja (a^*) y tonalidad amarilla (b^*) a lo largo del perfil TIIZ2 obtenidos mediante colorimetría.
 Desv. Est. (L^* = máximo 0.03; a^* = máximo 0.02; b^* = máximo 0.03).

En cuanto a la tonalidad amarilla, su tendencia general es a incrementarse en los horizontes A o B con respecto a su horizonte B o C menos desarrollado, excepto en los horizontes BC/C (-0.33), 3Bg/3C (-0.34), 6BC/6B (-0.09) y 9Bg/9C1 (-0.47). Esta tonalidad tiene un incremento <1 en los horizontes A (0.23), 2Abt (0.19), 4B2 (0.36), 10Bg (0.12) y 11Bg (0.7) con respecto a su horizonte C; y en los horizontes 5B (1.36), 7B (1.45) y 9BC (1.00) su incremento es ≥ 1 .

5.1.4. Parámetros magnéticos

A lo largo del perfil, el comportamiento general de la susceptibilidad magnética (X_{lf}) con respecto a la dependencia de frecuencia (X_{fd}) es contrastante pero ambos parámetros alcanzan sus valores más altos en la parte baja de la secuencia, a partir de los siete metros de profundidad (**Figura 5.4**).

Los valores de X_{lf} están entre 0.06 y 0.17 kg/m³. Los más bajos se presentan en los horizontes 8Bg (0.07 a 0.10 kg/m³), 9Bg (0.06 a 0.07 kg/m³), 10C (0.06 kg/m³) y 12Bg1 (0.06 a 0.8 kg/m³) y los más altos en los horizontes 3C (0.15 kg/m³), 7B (0.08 a 0.13 kg/m³), 7C1 (0.12 a 0.13 kg/m³) y 9C2 (0.09 a 0.17 kg/m³). Aunque no en todos los casos, en varios suelos la X_{lf} es mayor en los horizontes C con respecto a su horizonte B (3C/3Bg, 4C/4B2 y 4B1, 5C/5B, 7C1/7B, 8C/8Bg, 9C1/9BC y 9Bg y 11C/11Bg).

La dependencia de frecuencia (X_{fd}) varía entre 0.41 y 5.15, los valores más bajos se presentan en los horizontes 7B (0.47 %), 7C4 (0.60 %) y 9C2 (0.41 %) y los más altos en los horizontes 8Bg (5.15 %), 9Bg (5.15 %) y 12Bg1 (4.21 %). En muchos de los casos, la X_{fd} es mayor en los horizontes B con respecto a su horizonte C o su horizonte B menos desarrollado (3Bg/3C, 5B/5C, 6BC/6C, 7B/7C1, 8Bg/8C, 9Bg/9BC y 9C1, 11Bg/11C y 12Bg1/12Bg2).

Los parámetros magnéticos mostraron fluctuaciones en todos los horizontes en que se midieron en más de una muestra, sin embargo, en los horizontes 7C4 y 9C2 las fluctuaciones son más marcadas, especialmente la variabilidad de la X_{fd} es más evidente en el horizonte 7C4.

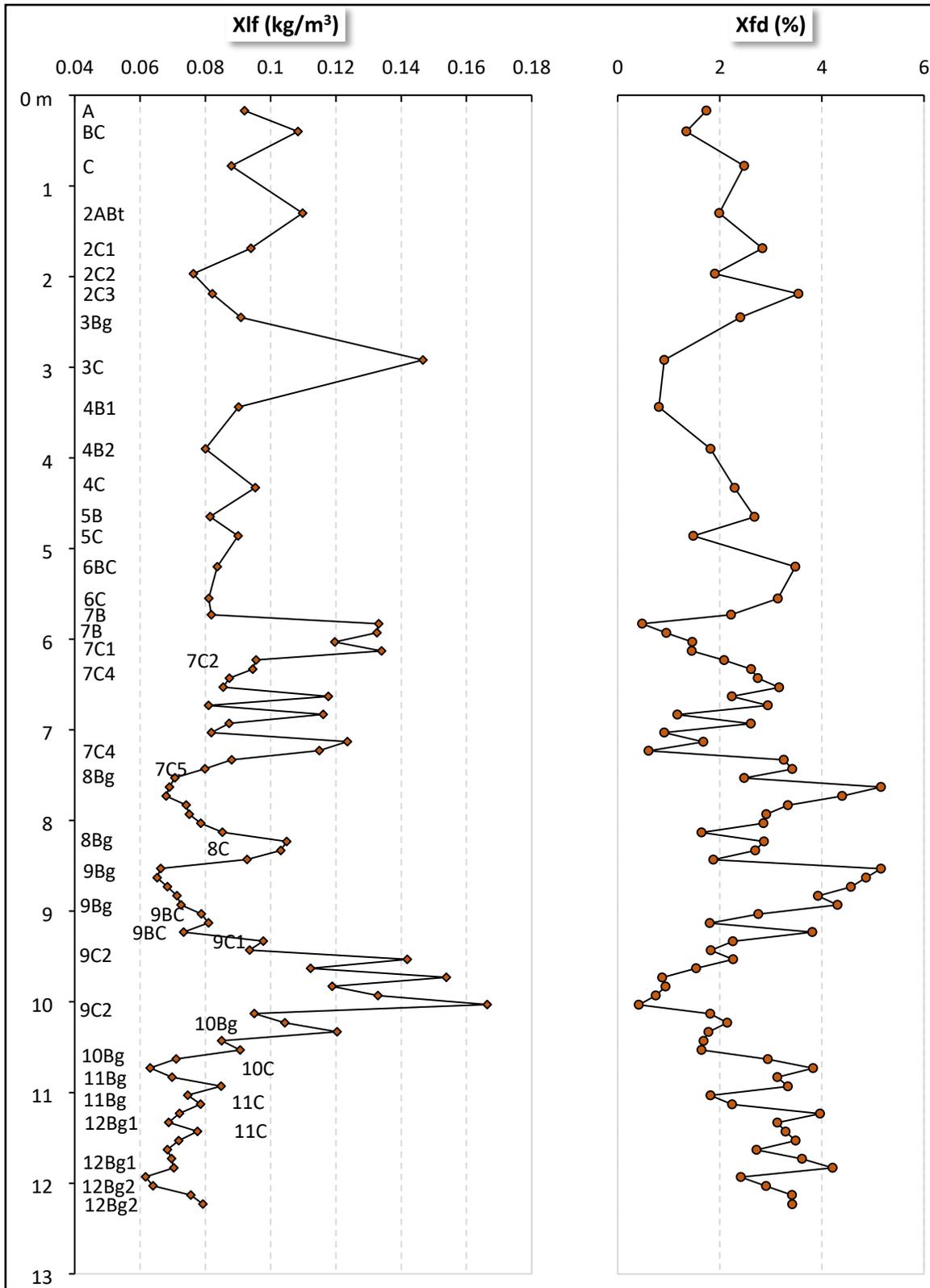


Figura 5.4. Valores de susceptibilidad magnética (X_{lf}) y dependencia de frecuencia (X_{fd}) a lo largo de la secuencia del perfil TII2.

5.1.5. pH y conductividad eléctrica

Tanto los valores de pH como de CE (**Figura 5.5**) incrementan en la parte baja del perfil, a partir de los 10.77 metros de profundidad. Además, la CE muestra un incremento en la parte superior de la secuencia, entre 1.07 y 3.23 m.

Los valores de pH van desde muy ligeramente alcalino hasta fuertemente alcalino pues están entre 7.26 y 8.98. Los horizontes con pH más bajo son: A (7.36), BC (7.26), 7C1 (7.43) y 9C2 (7.29); y los que tienen los valores más altos son: 11Bg (8.83), 12Bg1 (8.86), 12Bg2 (8.87) y 12Bg3 (8.94).

La CE, en general, tiene valores por debajo de los 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sin embargo, en la parte superior del perfil, aumenta hasta alcanzar valores de 71.4 a 180.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en los horizontes 2ABt, 2C1, 2C3, 3Bg y 3C (121.7, 71.4, 145.3, 180.3 y 114.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente).

Aunque en la parte inferior del perfil el incremento de la CE es más discreto, llega a oscilar entre los 77.6 y 133.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en los horizontes 11Bg (99.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 12Bg1 (133.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 12Bg2 (77.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y 12Bg3 (83.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

5.1.6. Fluorescencia de Rayos X

5.1.6.1. Elementos mayores

Se midieron las concentraciones de Ca, Fe y K (**Figura 5.6**). El Fe alcanza las mayores concentraciones y el Ca tiene las mínimas, aunque en la parte inferior del perfil presenta enriquecimiento.

La concentración del Ca varía entre 0.45 a 2.79 %, con una media de 0.87 %. Dentro de los primeros 10.77 metros del perfil no rebasa el 0.84 % pero incrementa notablemente a partir del horizonte 11Bg. A partir de este horizonte y hasta el 12Bg3 su concentración está entre 1.48 y 2.79 %.

La concentración del Fe está entre 2.68 y 4.53 %, con una media de 3.43 %. Aunque presenta fluctuaciones a lo largo del perfil, los valores más altos (3.63-4.53 %) están en los horizontes A hasta 2C3 (en los primeros 2.30 metros) y los más bajos están en los horizontes 7C5 (2.79 %) y 9C1 (2.68 %).

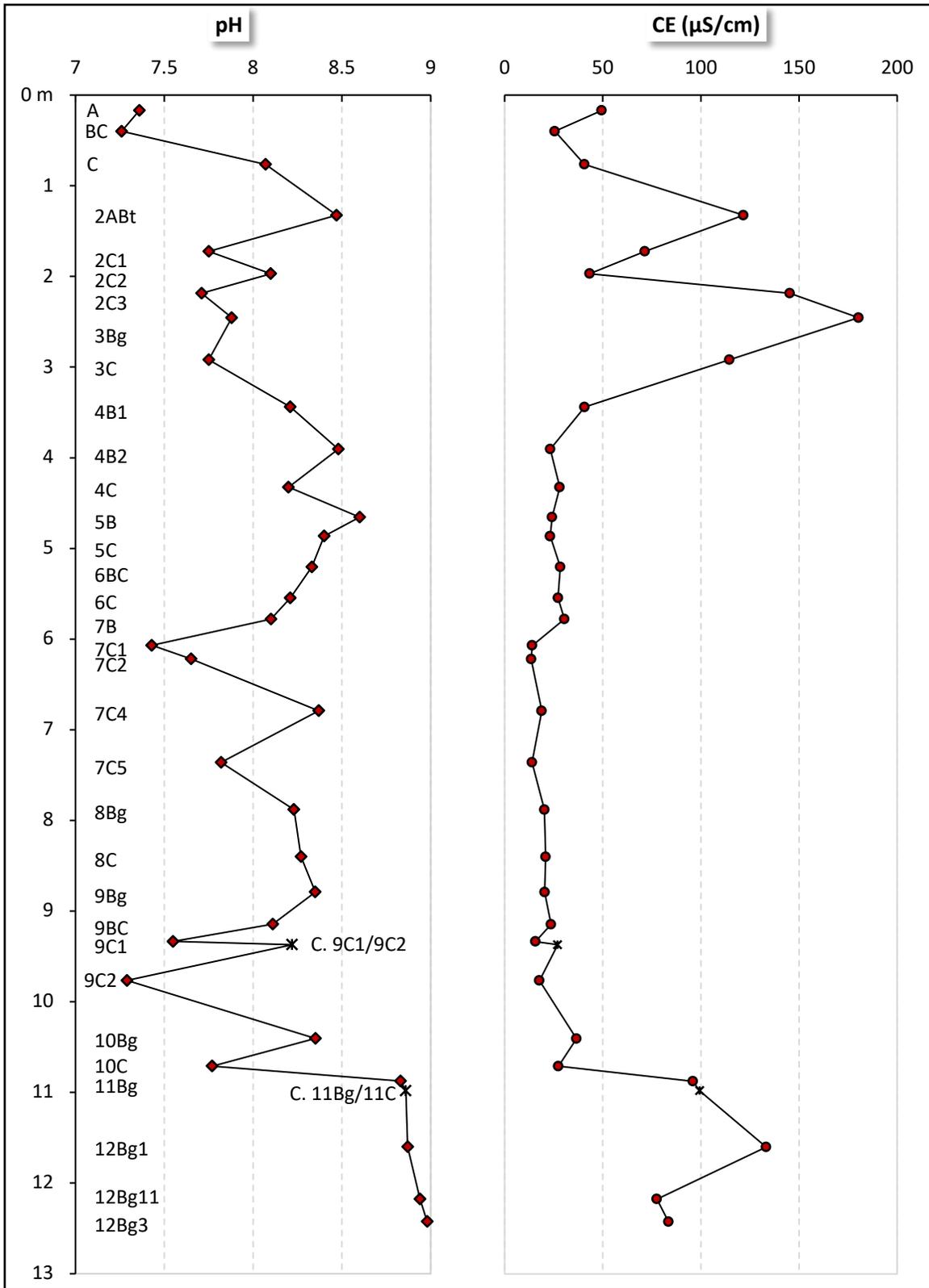


Figura 5.5. Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo del perfil de la secuencia TIIZ2.

Desde el tercer paleosuelo y hasta el doceavo (a excepción del 11), los horizontes B tienen mayor cantidad de Fe con respecto a su horizonte C o B menos desarrollado.

El K tiene una concentración entre 2.11 y 2.50 %, con una media de 2.26 %. La mayor concentración está en el horizonte 7C2 y la menor en el horizonte 3C, además, entre los horizontes 3Bg y 8C (excepto los horizontes 7C2 y 7C4) la concentración rebasa la media. En la parte inferior del perfil, la concentración del K es menor en los horizontes B con respecto a su horizonte C o B menos desarrollado (12Bg2/12Bg3, 11C/11Bg y 10C/10Bg) y hacia la parte superior, en general, la tendencia es inversa.

5.1.6.2. Elementos traza

Elementos tales como el Cu, el Mn, el Zn, el As y el Pb se acumulan predominantemente dentro de los primeros 2.30 metros (hasta el horizonte 3C) mientras que el Cr alcanza su mayor concentración entre los 10.16 y 10.77 metros (horizontes 10Bg y 10C) (**Figuras 5.7 y 5.8**).

El Cu tiene una concentración mínima (C_{\min}) de 51.54 mg/kg, máxima (C_{\max}) de 136.70 mg/kg (2C3) y media (C_{med}) de 85.04 mg/kg. Después de los 2.31 metros, la concentración disminuye hasta 89.10 mg/kg (3Bg) y se mantiene entre este valor y 51.54 mg/kg (7C5), exceptuando el horizonte 5B y el contacto entre los horizontes 11Bg y 11C en donde se alcanzan valores de 93.44 y 94.24 mg/kg, respectivamente.

El Mn tiene C_{\max} de 1571.46 (horizonte BC), C_{\min} de 783.13 (7C5) y C_{med} de 1079.44 mg/kg. Los horizontes 3Bg, 8Bg, 9Bg y 10Bg tienen mayor concentración de Mn que su respectivo horizonte C.

El Zn tiene C_{\max} de 304.88 mg/kg (horizonte 2C3), C_{\min} de 103.52 mg/kg (7C5) y C_{med} de 179.55 mg/kg.

El As tiene C_{\max} de 59.54 mg/kg (2C1), C_{\min} de 20.90 mg/kg (contacto entre 9C1 y 9C2) y C_{med} de 31.80 mg/kg. Si bien, el As tiene la mayor concentración en los primeros 2.30 metros, en el horizonte 9C2 su concentración rebasa la media (36.30 mg/kg).

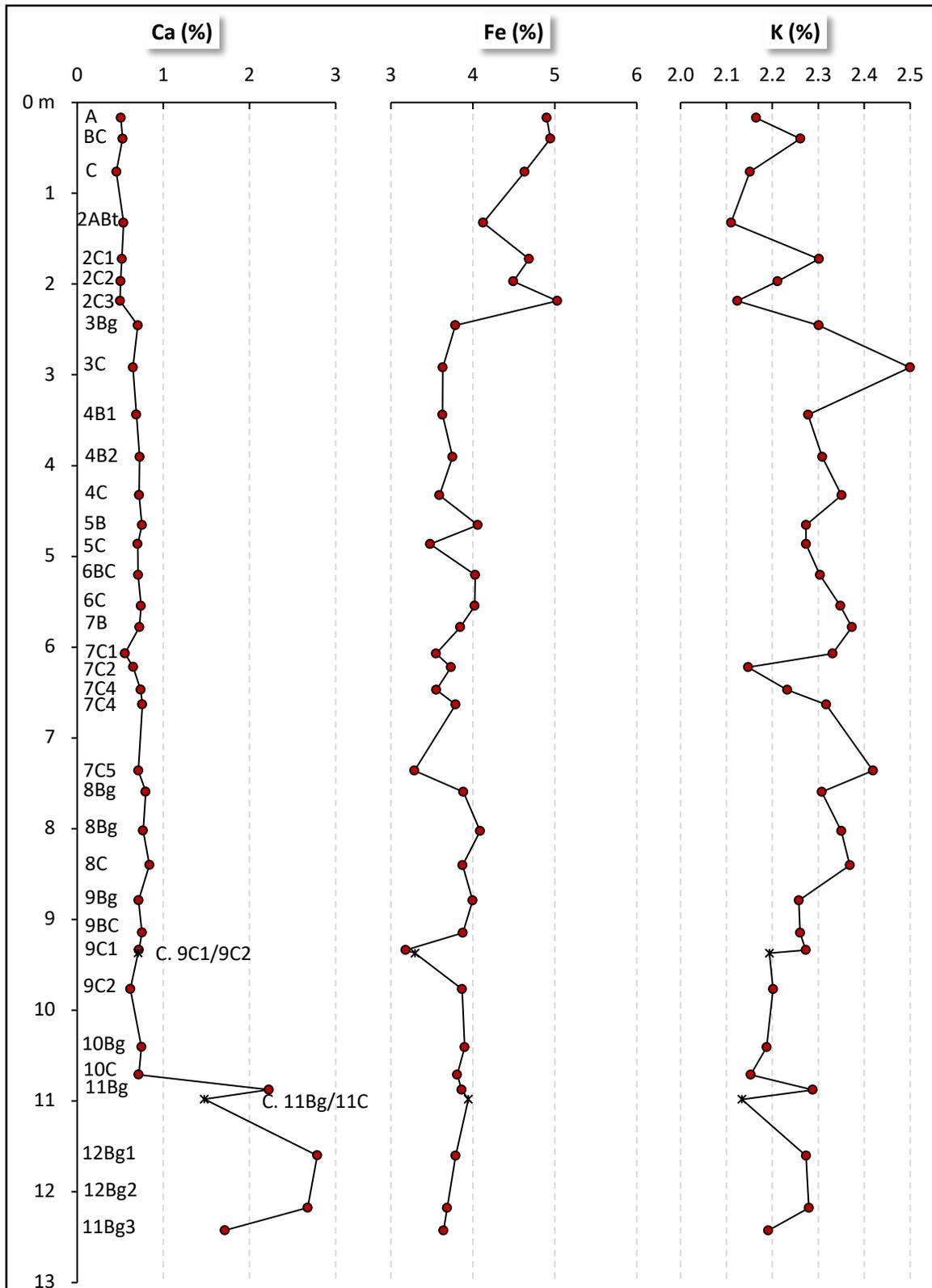


Figura 5.6. Concentración de los elementos mayores medidos a lo largo del perfil TII22.
 LOD del equipo (Ca = 30 mg/kg; Fe = 30 mg/kg; K = 80 mg/kg).
 Desv. Est. (Ca: máximo 0.02 %; Fe: máximo 0.03 %; K: máximo 0.02 %).

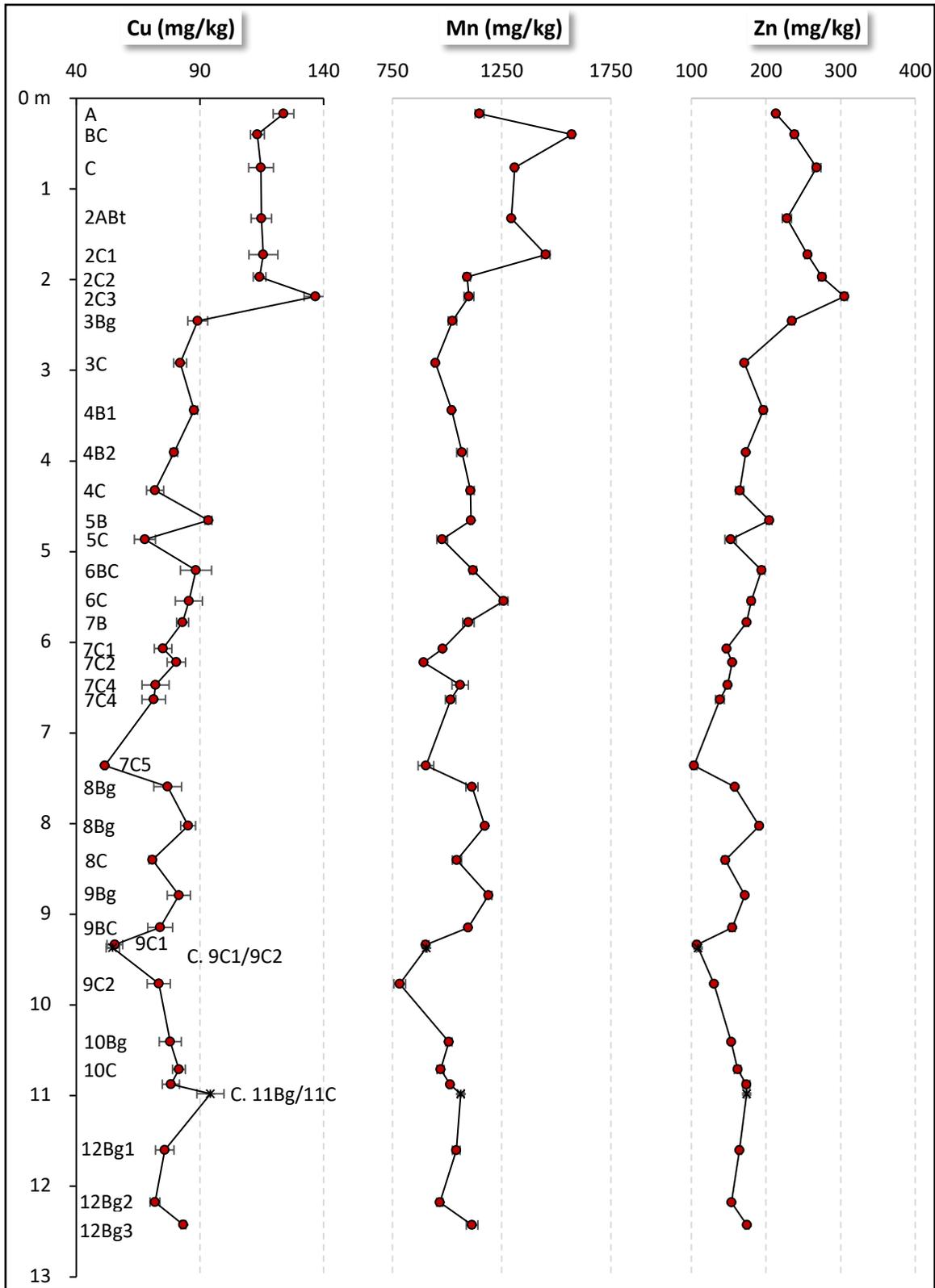


Figura 5.7. Concentración de los elementos traza (Cu, Mn y Zn) a lo largo del perfil TIIZ2. LOD del equipo (Cu = 10 mg/kg; Mn = 60 mg/kg; Zn = 12 mg/kg).

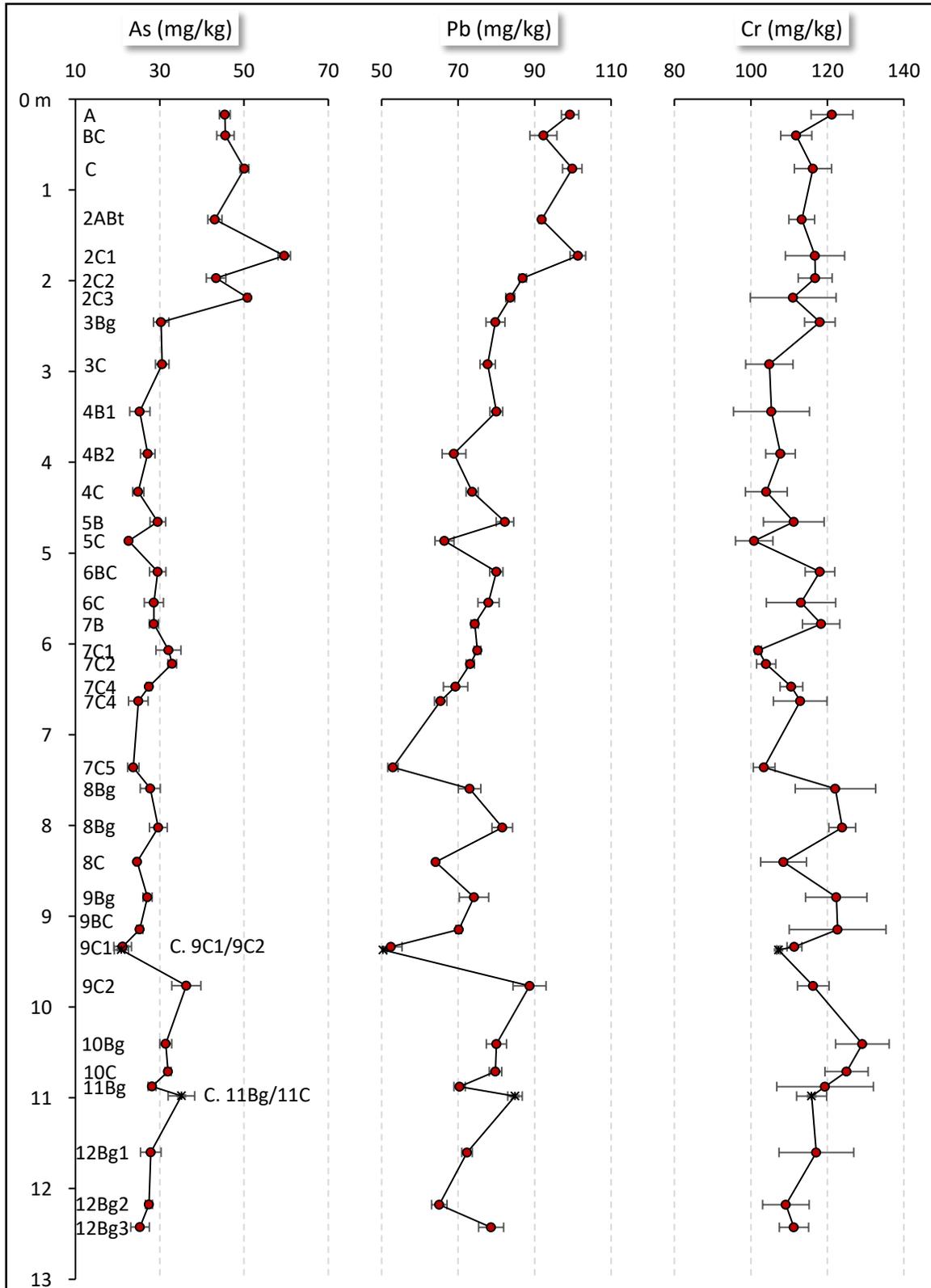


Figura 5.8. Concentración de los elementos traza (As, Pb y Cr) a lo largo del perfil TIIZ2. LOD del equipo (As = 8 mg/kg; Pb = 6 mg/kg; Cr = 15 mg/kg).

En cuanto al Pb, este tiene $C_{\text{máx}}$ de 101.32 mg/kg (2C1), $C_{\text{mín}}$ de 50.35 mg/kg (contacto entre 9C1 y 9C2) y C_{med} de 76.69 mg/kg. Después de los 2.30 metros de profundidad, en el horizonte 9C2 (88.68 mg/kg) y en el contacto entre los horizontes 11Bg y 11C (84.86 mg/kg) se alcanzan las mayores concentraciones.

Finalmente, el Cr tiene una $C_{\text{máx}}$ de 129.16 mg/kg (10Bg), una $C_{\text{mín}}$ de 100.88 mg/kg (5C) y una C_{med} de 113.61 mg/kg, sin embargo, la desviación estándar de las tres mediciones realizadas para cada muestra no permite establecer diferencias significativas en la concentración del Cr a lo largo del perfil.

La **Tabla 5.2** resume la concentración máxima, mínima y media en que se encuentran los elementos traza en el perfil TIIZ2.

Tabla 5.2. Valores máximos, mínimos y media de la concentración de los elementos traza en el perfil TIIZ2.

Elemento traza	$C_{\text{máx}}$ (pmm)	$C_{\text{mín}}$ (pmm)	C_{med} (pmm)
Cu	136.70	51.54	85.04
Mn	1571.46	783.13	1079.44
Zn	304.88	103.52	179.55
As	59.54	20.90	31.80
Pb	101.32	50.35	76.69
Cr	129.16	100.88	113.61

5.1.7. Mineralogía y micromorfología

5.1.7.1. Componentes minerales

Con el análisis mineralógico realizado en las muestras correspondientes a los suelos 9Bg y 11Bg se determinó que están constituidos por cuarzo, plagioclasa de composición intermedia y mica mientras que la muestra del horizonte 12Bg2 (que corresponde a un paleosuelo enterrado) contiene, además, feldespato potásico y calcita. Además, se confirmó la presencia de filosilicatos de ~ 14 , 10 y 7 Å, en un porcentaje que varía entre 10 y 50%.

5.1.7.2. Rasgos micromorfológicos

En este apartado se describen las principales características micromorfológicas a lo largo de la secuencia edafosedimentaria que aportan información sobre los procesos pedogenéticos predominantes durante su formación y desarrollo.

El horizonte 2ABt exhibe poros y agregados de origen biogénico, además de nódulos y cutanes de Fe y Mn formados por procesos gléyicos. Como rasgo característico presenta iluviación de arcillas (**Figura 5.9a**) que recubren y forman puentes entre los granos de arena. Pese a estas características pedogenéticas aún persisten rasgos de laminación en estos sedimentos de origen aluvial.

Los horizontes C se caracterizan por ser sedimentos laminados de arena gruesa a fina (**Figura 5.9b**), en ocasiones alternada con material más fino como limo y arcilla (**Figuras 5.9c y 5.9d**). La clasificación de los sedimentos varía de buena a mala, su grado de redondez va de angulosa a subredondeada y constan de fragmentos de roca como dioritas (**Figura 5.10e**) y minerales, principalmente granos de cuarzo mono o policristalino, plagioclasa, piroxeno, micas (**Figura 5.9e**), óxidos de Fe primarios (magnetita y titanomagnetita) (**Figura 5.9f**), y, en algunos casos, fragmentos de cutanes de arcilla subangulosos y bien conservados. Hay presencia de arcillas alrededor de los granos minerales.

En general, los horizontes B tienen laminación poco conservada y constan de material más arcilloso, exhiben formación de poros y microagregados granulares de origen biogénico que, en algunos casos, se presentan como spongy fabric o como rellenos coprogénicos en los poros grandes (**Figura 5.10a**). Hay presencia de rasgos reductomórficos en nódulos o cutanes de Fe (**Figuras 5.10b y 5.10c**) y Mn, el cual llega a presentarse en nódulos complejos de forma dendrítica (**Figura 5.10d**), además de rasgos de orientación de arcillas alrededor de granos minerales (**Figura 5.10e**), clastos (**Figura 5.10f**) y/o fracturas delgadas que podrían haberse originado a partir de procesos vérticos (**Figura 5.11a**). En los paleosuelos más antiguos, en la base del perfil, se detecta un rasgo pedológico característico dado por la presencia de carbonatos principalmente secundarios y micríticos, dentro de los poros o como impregnación de la matriz (**Figuras 5.11b y 5.11c**). En las siguientes líneas se detallan los rasgos sedimentarios y pedogénicos predominantes a lo largo del perfil.

En cuanto a los rasgos de microlaminación, se logran conservar en los horizontes B de la parte baja del perfil (9BC, 10Bg, 11Bg y 12Bg2) así como en fragmentos de dos horizontes de la parte superior (2ABt y 4B1). Por otro lado, se puede apreciar arcilla orientada alrededor de los clastos en los horizontes 4B2, 5B y 10Bg.

Todos los horizontes exhiben porosidad de origen biogénico generada por el crecimiento de las raíces o por la actividad de mesofauna. En algunos horizontes hay restos de raíces recientes (4B2, 6BC) y copro dentro de los poros (4B2, 5B y 6BC) mientras que en otros la actividad biológica pasada ha dado lugar a una “spongy fabric” (4B2, 5B, 6BC, 9BC y 12Bg2).

Ahora bien, el proceso pedogénico dominante es la reductomorfa, presente en todos los horizontes B ya sea en poros, fracturas, como manchas o como nódulos de Fe y Mn. Estos rasgos son más abundantes en la parte baja del perfil, a partir del horizonte 10Bg.

Otro rasgo pedogénico es la iluviación de arcilla, que ha formado cutanes en los horizontes 2ABt (predominantemente), 4B1 y 5B de la parte superior del perfil así como en el horizonte 9Bg. Los cutanes del horizonte 2ABt son más gruesos y abundantes que en el resto de los horizontes, especialmente que en 5B y 9Bg, cuyos cutanes son muy delgados.

Una característica que se torna muy frecuente a partir del horizonte 4B2 y hasta el 12Bg1 es la orientación de arcillas, que puede estar asociada a microfracturas (9BC) o que ocurre entre los agregados (11Bg). Este rasgo es característico del horizonte 7B y es incipiente en los horizontes 9Bg, 9BC, 10Bg y 12Bg1.

Finalmente, los horizontes de la parte inferior del perfil (11Bg, 12Bg1, 12Bg2 y 12Bg3) se caracterizan por la presencia de micrita pedogénica en poros, formando hipocutanes o nódulos.

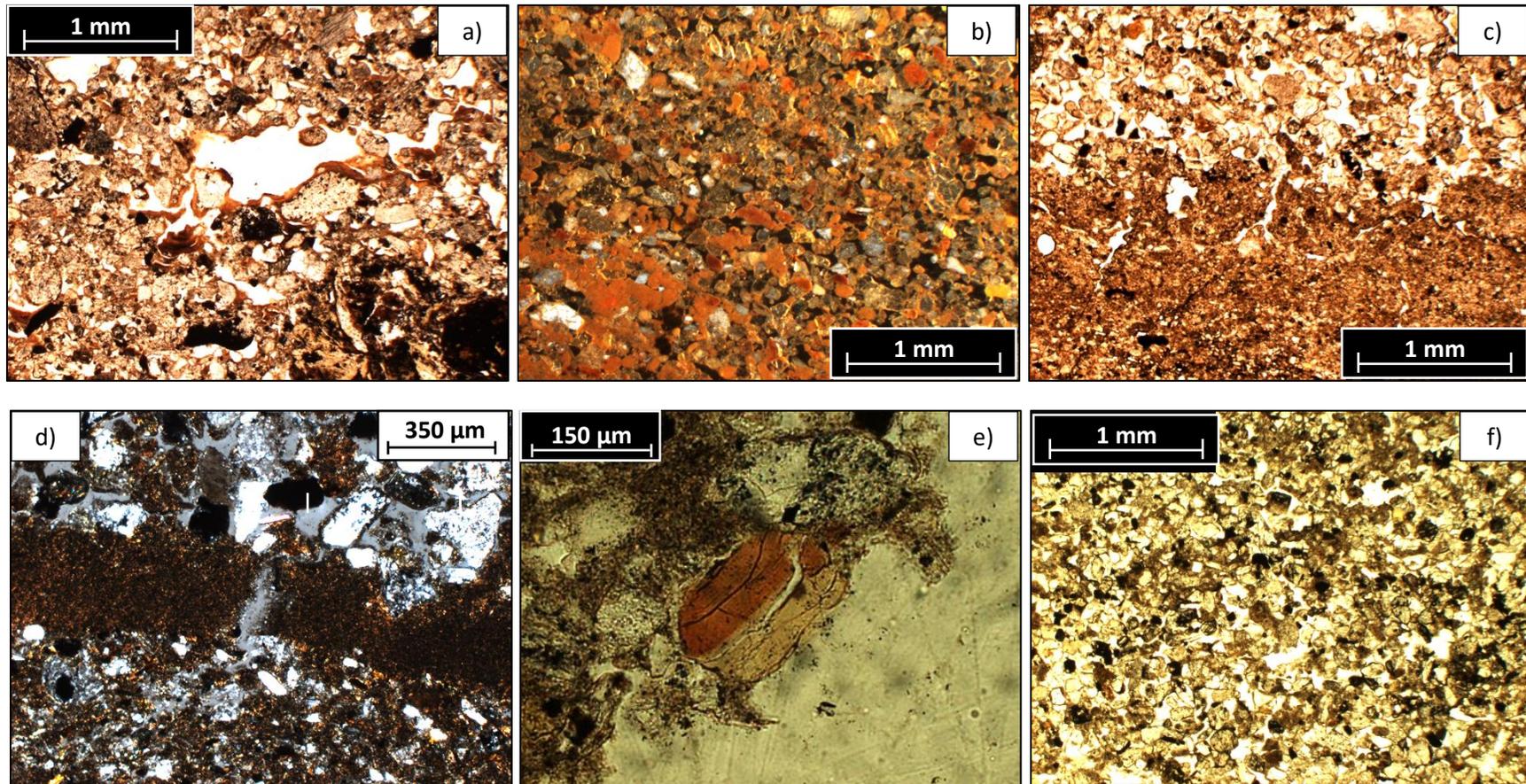


Figura 5.9. Rasgos sedimentarios y pedogénicos relevantes en el perfil TII22: (a) Cután de iluviación de arcilla (2ABt); (b) Arena bien clasificada con abundante óxido de hierro redepositado por procesos sedimentarios (imagen con nícoles cruzados (NX), luz transmitida (LT) y luz reflejada (LR)) (9C1); (c) Contacto entre laminación de arena y arcilla (4C); (d) Microlaminación de arena con limo y arcilla (NX) (9C1); (e) Fragmento de biotita intemperizada (7C4); (f) Sedimentos de arena bien clasificados con abundancia de minerales ferromagnesianos (7C4).

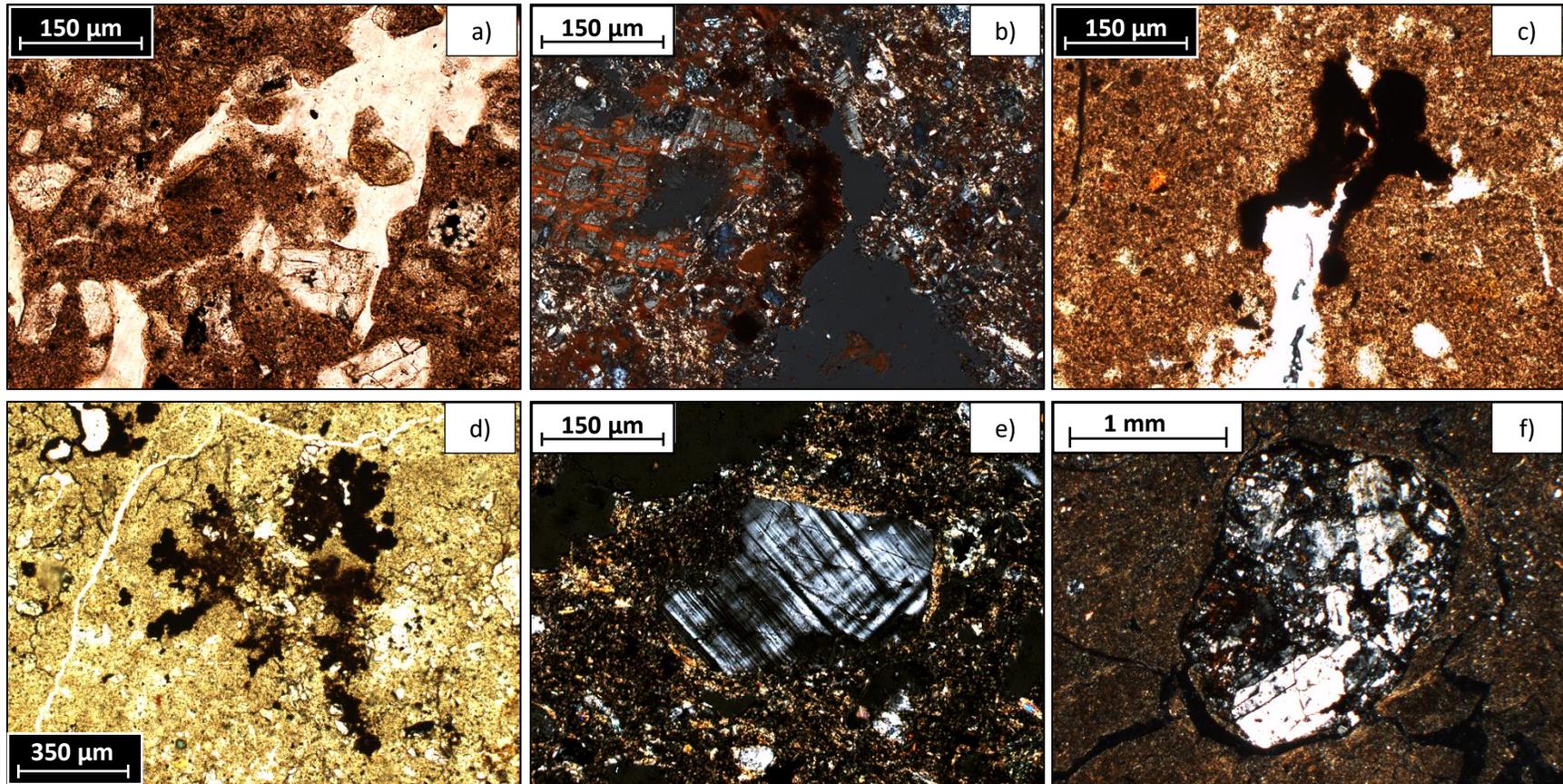


Figura 5.10. Rasgos pedogénicos en horizontes B del perfil TII22: (a) Relleno de agregados granulares coprogénicos (4B2); (b) Rasgos reductomórficos dentro de un poro y óxidos de hierro rellenando fracturas de una microclina alterada (NX, LT y LR) (10Bg); (c) Recubrimiento de óxidos de hierro, formados por reductomorfía, dentro de un poro (9Bg); (d) Nódulo dendrítico de manganeso evidenciando reductomorfía (5B); (e) Microclina alterada rodeada por arcilla orientada (NX) (4B2); (f) Fragmento de dolerita alterada dentro de una matriz altamente arcillosa (NX) (11B).

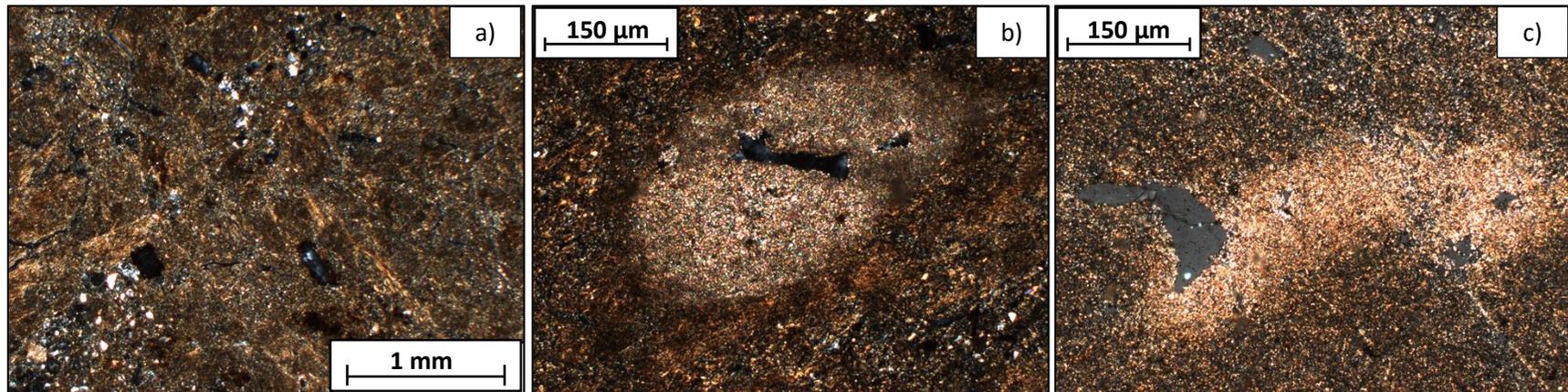


Figura 5.11. Rasgos micromorfológicos relevantes en horizontes B de la parte inferior del perfil TIIZ2: (a) Orientación de arcillas generada por estrés (NX) (11B); (b) nódulo de carbonato micrítico (NX) (11B); (c) hipocután de carbonato micrítico (NX) (12Bg2).

5.2. Rocas con alteración hidrotermal

5.2.1. Identificación

Pese al grado de alteración de ambas muestras recolectadas, fue posible identificar al microscopio algunas características que permitieron su clasificación.

Estas rocas volcánicas de textura porfídica tienen una composición intermedia (andesita-dacita). La muestra R1 (verdosa) está propilitizada, tiene presencia de clorita, algunas plagioclasas alteradas y rodeadas por carbonatos, y drusas de manganeso. Al contacto con el HCl, la muestra fue reactiva.

La muestra R2 (rojiza) tiene fenocristales de feldespato alterados (sericitización) pero reconocibles, biotita, clorita (menor cantidad que en R1), y óxidos de hierro. No presentó reacción al HCl.

5.2.2. Composición mineral

Mediante la DRX se confirma que ambas muestras tienen una mineralogía constituida por cuarzo (SiO_2), plagioclasa de composición intermedia ((Na, Ca) $(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$), feldespato potásico ((K, Na, Ca, Ba, NH_4) $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$) y filosilicatos a $\sim 14\text{\AA}$ (**Tabla 5.3**), aunque se presentan en diferentes porcentajes, además de que la muestra R1 contiene también mica-illita ((Al $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Al}_2$ $(\text{Mg}\cdot\text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{K}$)).

Tabla 5.3. Mineralogía de las muestras de roca con alteración hidrotermal.

Mineral	Semicuan (%)	
	R1	R2
Cuarzo	12	8
Plagioclasa	9	27
Feldespato K	33	43
Filosilicatos $\sim 14\text{\AA}$	21	22
Mica-illita	15	-

5.2.3. pH y conductividad eléctrica

El pH de ambas es fuertemente alcalino (>8.5) y la CE $\leq 98 \mu\text{S}/\text{cm}$ (**Tabla 5.4**).

Tabla 5.4. pH y CE de las rocas alteradas hidrotermalmente.

Muestra	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
R1	9.38	88.3
R2	9.3	98

5.2.4. Fluorescencia de Rayos X

De los elementos determinados en las rocas, el Ca tiene la mayor concentración, seguido del Fe y del K (%). Elementos como Ti, Mn, Zr, Sr, Rb, Cu, Zn y Pb (mg/kg) están presentes en menor proporción. En la **Figura 5.12** se muestra solamente la concentración de los elementos mayores y de algunos de los metales presentes en el vertido minero (Cu, Mn, Pb y Zn).

Aunque el As, el Cd y el Cr también estaban presentes en el vertido, sus concentraciones no se reportan para estas muestras. En el caso del As, su concentración en la muestra R2 es menor al límite de detección (LOD) del equipo empleado para su medición y en la muestra R1 su concentración es muy cercana al LOD, por lo que los resultados tienen un coeficiente de varianza >20 %. En el caso del Cd, su concentración en ambas muestras está por debajo del LOD. En cuanto al Cr, el porcentaje de exactitud de los resultados de la concentración determinada en los estándares certificados sale del rango considerado como aceptable (entre 80 y 120%) para garantizar la confiabilidad de los resultados.

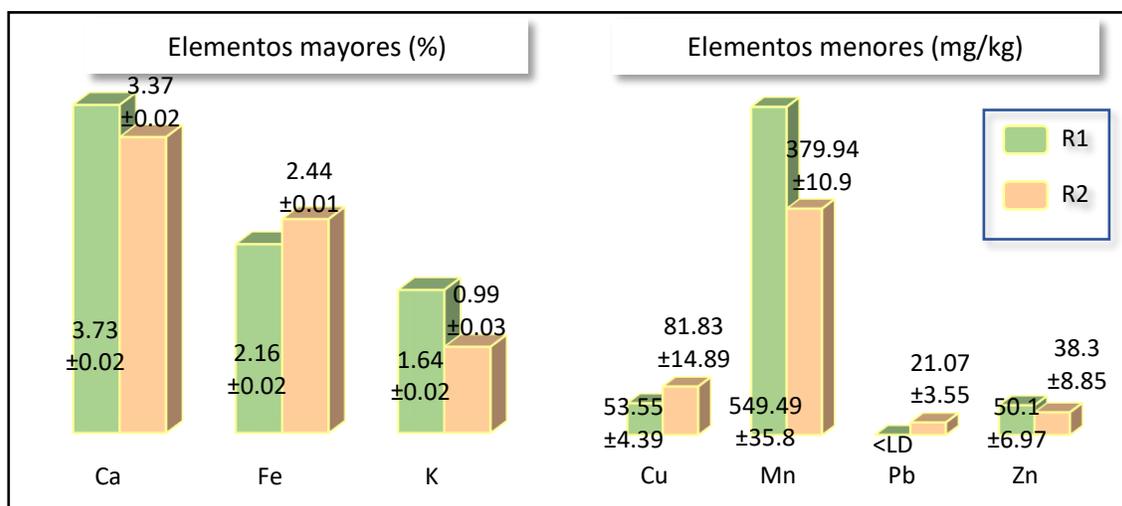


Figura 5.12. Concentración de elementos mayores y menores en las rocas con alteración hidrotermal. Elementos como Fe, Cu, Mn, Pb y Zn estaban presentes en el vertido minero.

5.3. Perfil TIIZ1B

5.3.1. Descripción del perfil

Este perfil de suelo consta de 1.30 metros de espesor y se integra por tres diferentes suelos. El suelo inferior consta solamente de su horizonte C y los dos suelos superiores se constituyen de horizontes AC y C.

Con base en sus propiedades, el suelo ha sido clasificado como un ortofluvic skeletal Fluvisol loamic (WRB, 2016), la descripción de campo se presenta en la

Figura 5.13.

Horizonte	Prof. (cm)	Descripción
AC	0-15	Horizonte orgánico con estructura granular muy friable. Hay presencia de raíces.
C	15-50	Textura predominantemente arenosa con fragmentos de tamaño grava y con presencia de raíces.
2AC	50-70	Estructura subangular muy friable que rompe a granular. Tiene presencia de raíces.
2C	70-110	Sedimentos laminados con coloración amarillo-naranja que desaparece a los 34 cm de profundidad y que puede estar relacionada con la afectación por la solución ferro-cuprífera derramada. Presencia de raíces.
3C	>110	Sedimento fluvial con ausencia de estructura y presencia de fragmentos de tamaño grava.



Figura 5.13. Imagen y descripción de campo del perfil TIIZ1B.

5.3.2. Análisis textural

El porcentaje de la granulometría de cada horizonte se presenta en la **Figura 5.14**, en donde puede observarse que la fracción arena está entre el 57 y el 68.5 %, el limo tiene un porcentaje que va del 21.4 al 28 % y la fracción arcilla está presente entre el 9 y el 16.5 %, por lo tanto, corresponde a una clase textural franco arenosa (CA) (Siebe et al., 2006).

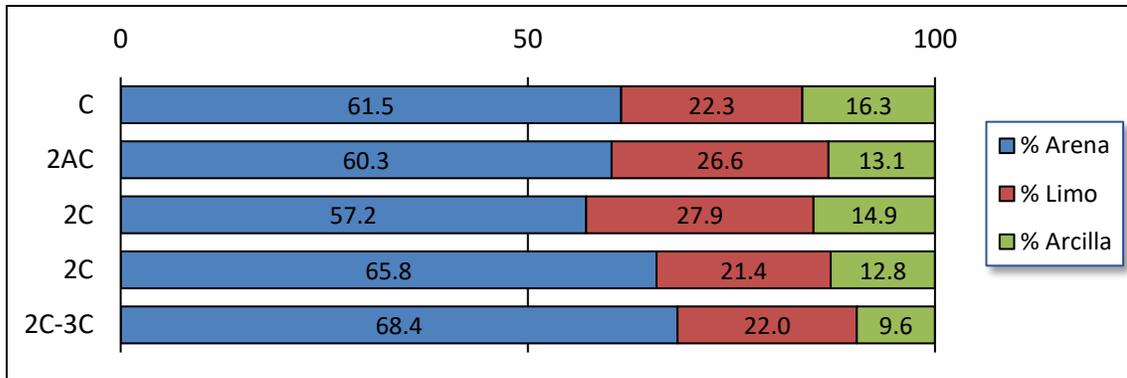


Figura 5.14. Fracciones granulométricas de la textura del suelo del perfil TIIZ1B.

5.3.3. Colorimetría

Los resultados de colorimetría para la pared vertical (**Figura 5.15**) del suelo son congruentes con las observaciones de campo y muestran que los valores de luminosidad (L^*), coordenadas rojo/verde (a^*) y coordenadas amarillo/azul (b^*) son menores entre los 30 y 60 cm del perfil (horizontes C y 2AC) y aumentan entre los 80 y 120 cm (horizontes 2C y 3C), indicando colores más oscuros para la porción del suelo visiblemente no afectada por los vertidos mineros en contraste con los colores más claros para la parte afectada, además de que la porción afectada tiene una tendencia mayor hacia las coordenadas cromáticas amarillo y rojo, con mayor incremento en esta última.

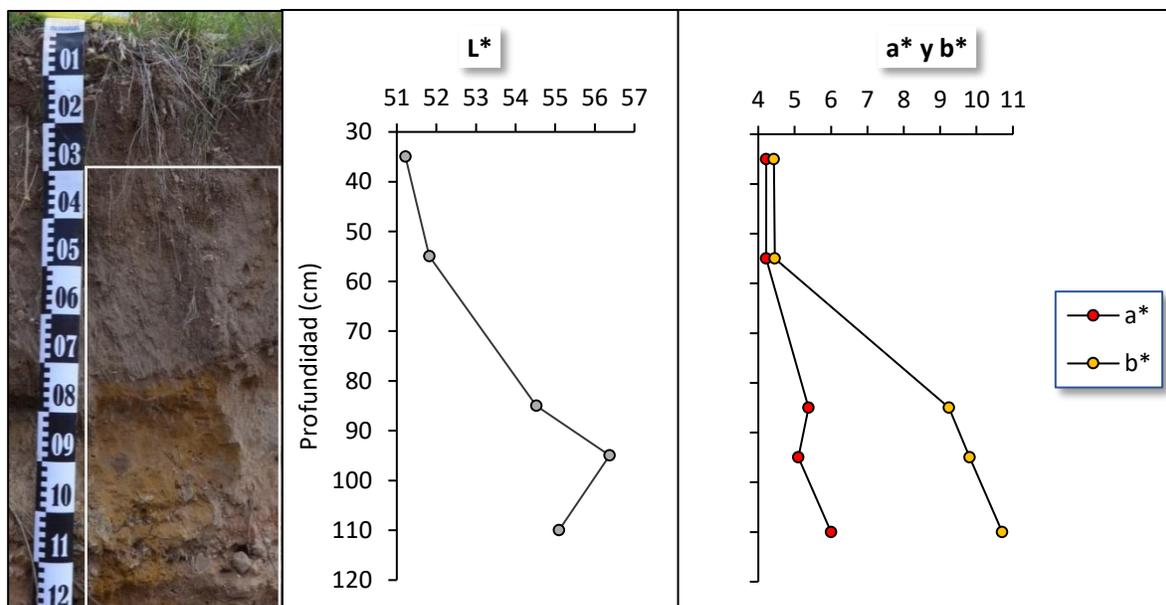


Figura 5.15. Valores de los parámetros L^* , a^* y b^* del color a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B.

En cuanto a los resultados en el eje horizontal (**Figura 5.16**), hay tendencia general al descenso en los valores: L^* está entre 56.7 y 54.6; a^* entre 5 a 4.2; y b^* va de 9.8 hasta 6, lo cual indica que los colores son más claros hacia el interior y que su tendencia hacia las coordenadas cromáticas amarillo y rojo decrece.

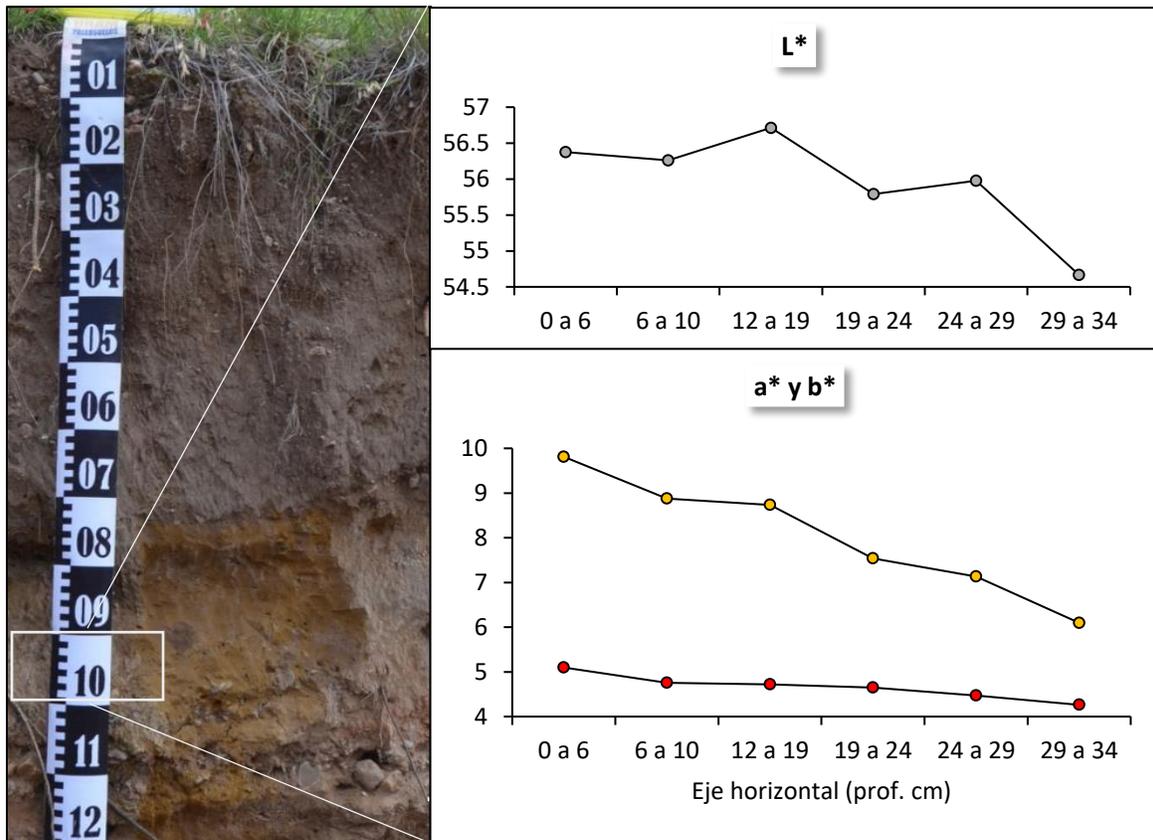


Fig. 5.16. Valores de los parámetros L^* , a^* y b^* del color en las muestras tomadas a lo largo del eje horizontal (entre los 90 y 100 cm de profundidad vertical) del perfil TIIZ1B.

5.3.4. Parámetros magnéticos

En la pared vertical, la susceptibilidad magnética es muy baja. Entre los 30 y 60 cm de profundidad (horizontes C y 2AC) presenta valores entre 0.1 y 0.06 m^3/kg , luego incrementa ligeramente de 0.07 a 0.14 m^3/kg entre los 80 y 100 cm (horizonte 2C), finalmente desciende a 0.06 m^3/kg entre los 100 y 120 cm (horizontes 2C y 3C). La dependencia de frecuencia tiene valores de 0.74 a 1.14 % entre los 30 y 60 cm de profundidad, después incrementa a 2.06 % entre los 80 y 90 cm para descender a 1.38 % entre los 90 y 100 cm, finalmente desciende a 1.05% entre los 100 y 120 cm (**Figura 5.17**).

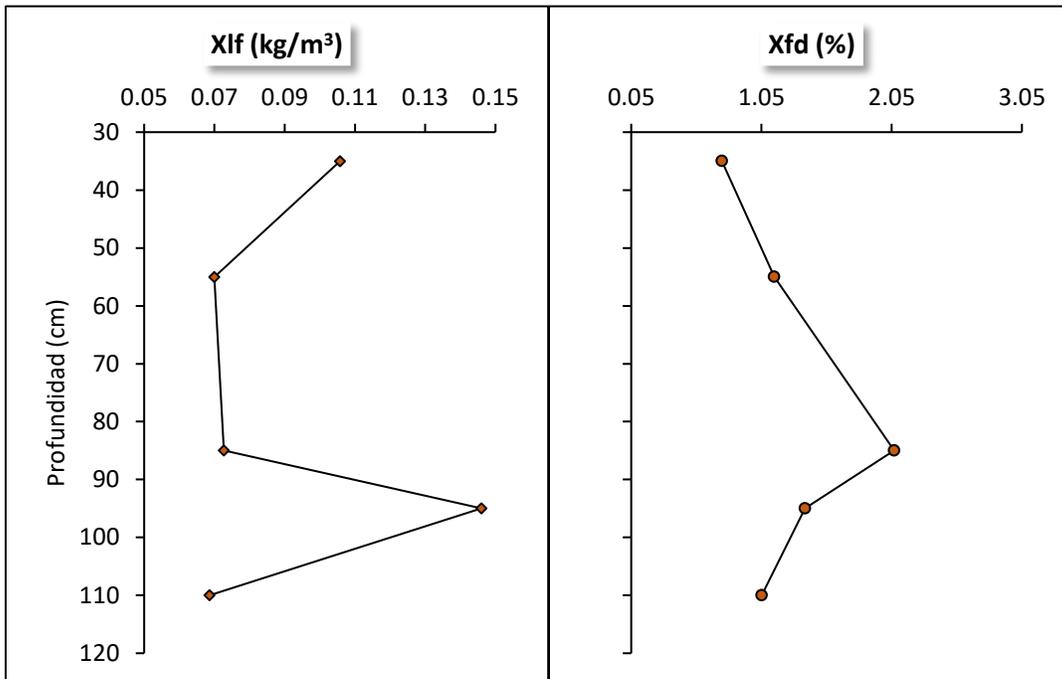


Figura 5.17. Valores de susceptibilidad magnética (X_{lf}) y dependencia de frecuencia (X_{fd}) a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B.

En el eje horizontal, la susceptibilidad magnética inicia con un valor cercano a 0.15 m^3/kg entre los primeros 6 cm, posteriormente desciende a valores entre 0.08 y 0.07 m^3/kg hasta los 34 cm; la dependencia de frecuencia tiene un comportamiento más fluctuante con valores de 1.4 a 0.3 % en los primeros 24 cm y luego incrementa hasta llegar a 1.6 % a los 24 cm de profundidad (**Figura 5.18**).

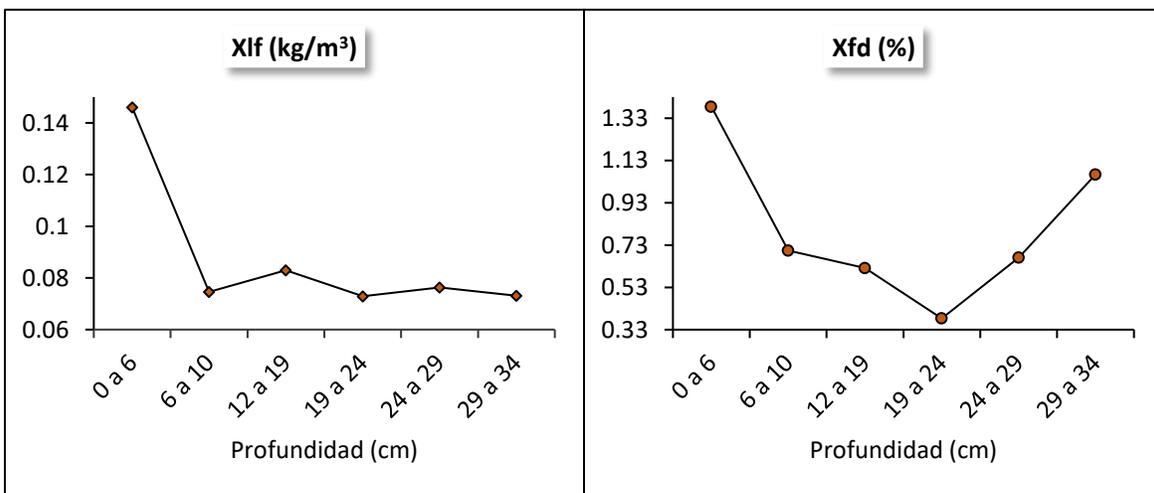


Figura 5.18. Valores de susceptibilidad magnética (X_{lf}) y dependencia de frecuencia (X_{fd}) a lo largo del eje horizontal del perfil TIIZ1B.

5.3.5. pH y conductividad eléctrica

A lo largo de la pared vertical, en las muestras cuyo color no evidencia afectación por contacto con el vertido minero, el pH es ≥ 8.17 y la CE $\leq 60.1 \mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en las muestras que presentan una coloración amarillo-naranja el pH es ≤ 4.85 y la CE rebasa los $930 \mu\text{S}/\text{cm}$ (**Figura 5.19**).

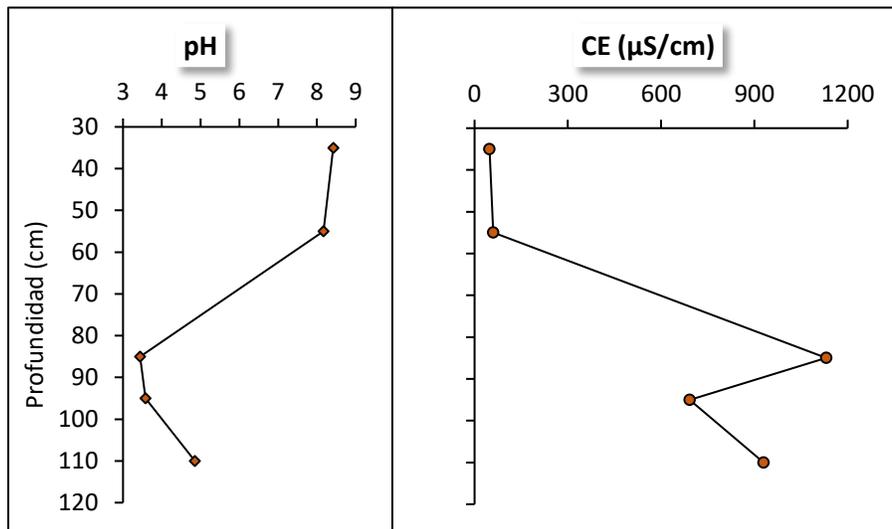


Figura 5.19. Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo de la pared vertical del perfil TIIZ1B.

A lo largo de los 34 cm muestreados en el eje horizontal (eje z), el pH tiene un incremento desde 3.28 hasta 4.55 unidades, mientras que la CE varía con una tendencia general al decremento iniciando con un valor de $1373 \mu\text{S}/\text{cm}$ hasta llegar a los $707 \mu\text{S}/\text{cm}$ (**Figura 5.20**).

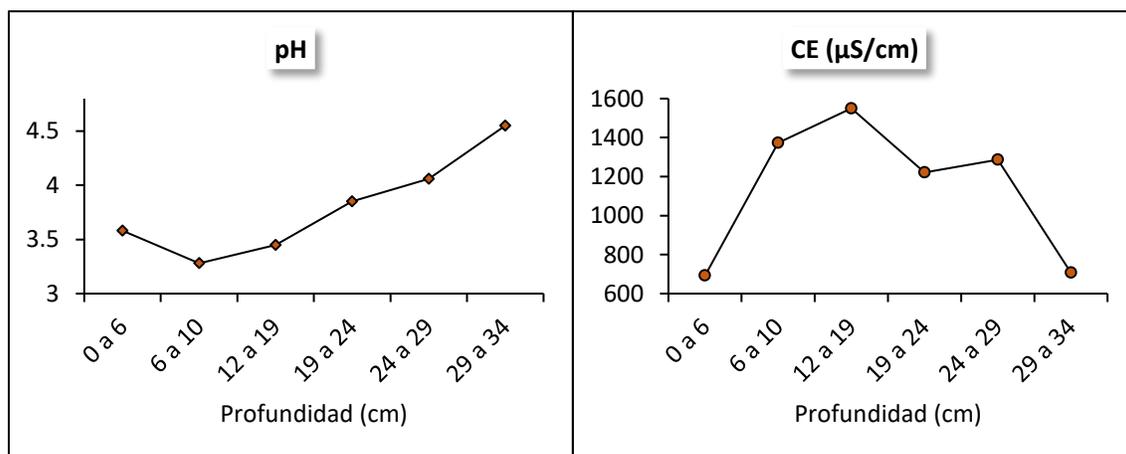


Figura 5.20. Valores de pH y conductividad eléctrica a lo largo del eje vertical del perfil TIIZ1B.

5.3.6. Punto de carga cero

Entre los 30 y los 40 cm del eje vertical (horizonte C; muestra 41) se determinaron dos PCC, uno a pH 2.3 y otro más a pH 6.1; entre los 80 y 90 cm del eje vertical (horizonte 2C; muestra 43) se tiene un PCC a pH de 3.7; y entre los 29 y 34 cm de profundidad en el eje horizontal (horizonte 2C; muestra 50) el PCC está por debajo del pH 2 (**Figura 5.21**).

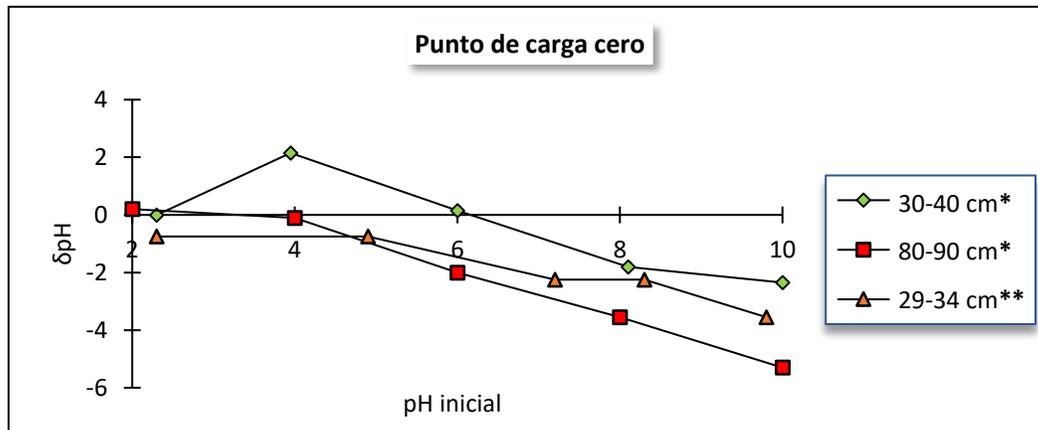


Figura 5.21. Punto de carga cero en las muestras analizadas del perfil TIIZ1B. *Profundidad en el eje vertical; ** profundidad en el eje horizontal.

5.3.7. Fluorescencia de Rayos X

Dentro de los elementos analizados se encuentran algunos de los presentes en la composición del vertido minero como el Fe, el Cu, el Mn, el Zn, el As, el Cd, el Pb y el Cr. De todos éstos, solo el Cd tiene una concentración por debajo del Límite de Detección (<LOD) del equipo y al comparar la concentración de los elementos restantes con la media de su concentración en el perfil TIIZ2 y en los valores de línea base obtenidos de sedimentos de corrientes tributarias del arroyo Tinajas (SGM, 2015) se encontró que el As, el Cu y el Fe rebasan dicha media (**Figura 5.22**).

En el caso del As, a lo largo de la pared vertical, su concentración entre los 30 y 60 cm (horizontes C y 2AC) es menor a 22 mg/kg, después se incrementa a 76.91 mg/kg entre los 80 y 90 cm (horizonte 2C) y desciende a 50.31 mg/kg entre los 100 y 120 cm (horizontes 2C y 3C); en cuanto al eje horizontal, la concentración del arsénico tiene a reducirse con la profundidad, siendo de 70.62 mg/kg en los primeros 6 cm y de 21.47 mg/kg en la muestra tomada entre los 29 y 34 cm.

El comportamiento del Cu es similar al del As, a lo largo de la pared vertical, entre los 30 y 60 cm (horizontes C y 2AC) su concentración es ≤ 103.65 mg/kg y se incrementa por encima de 242.35 mg/kg entre los 80 y 120 cm (horizontes 2C y 3C). A profundidad, en el eje horizontal, tiene una tendencia general a incrementar su concentración, yendo de 242.35 en los primeros 6 cm hasta 487.08 mg/kg entre los 29 y 34 cm.

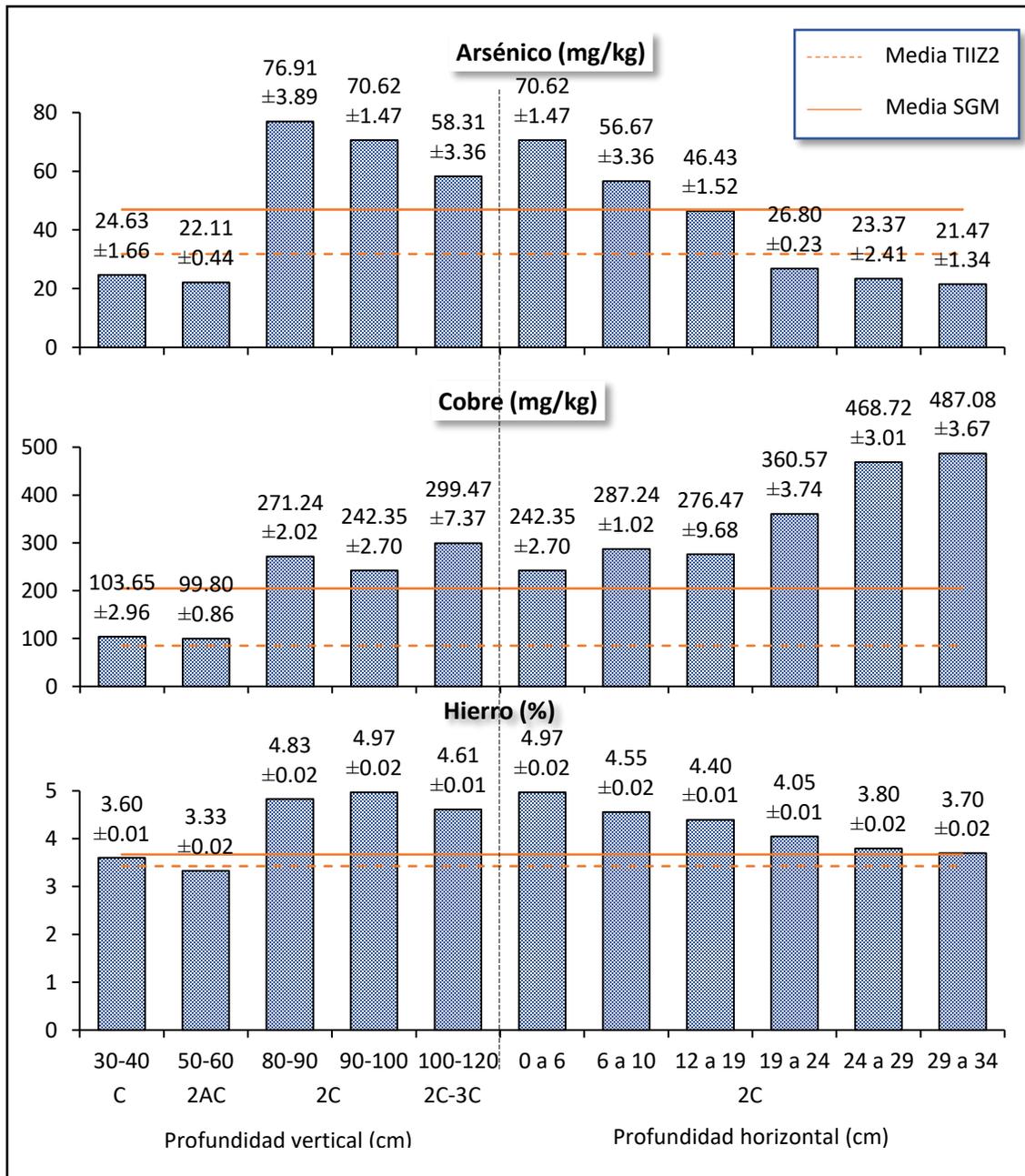


Figura 5.22. Concentración de As, Cu y Fe en los ejes vertical y horizontal del perfil de suelo comparada con su concentración media en el perfil TIIZ2 y en los valores de línea base del Servicio Geológico Mexicano (1999 y 2006).

En cuanto al Fe, a lo largo de la pared vertical, su concentración entre los 30 y 60 cm (horizontes C y 2AC) tiene valores entre 3.33 y 3.60 mg/kg pero incrementa hasta alcanzar valores entre 4.61 y 4.97 mg/kg entre los 80 y 120 cm (horizontes 2C y 3C). A profundidad, en el eje horizontal, su tendencia es similar a la del As, pues su concentración disminuye yendo de 4.97 en los primeros 6 cm hasta llegar a ser de 3.70 mg/kg entre los 29 y 34 cm.

5.3.8. Mineralogía y micromorfología

5.3.8.1. Componentes minerales

La mineralogía se analizó tanto en la muestra tomada entre los 30 y 40 cm (horizonte C; muestra 41) como en la muestra obtenida entre los 100 y 120 cm (horizontes 2C-3C; muestra 44) de profundidad en la pared vertical del perfil, así como en la muestra tomada entre los 29 y 34 cm (horizonte 2C; muestra 50) de profundidad en el eje horizontal. La mineralogía en común de las muestras está conformada por cuarzo (SiO_2), plagioclasas de composición intermedia ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$) y filosilicatos. Adicionalmente, entre los 30 y 40 cm del eje vertical del perfil y entre los 29 y 34 cm del eje horizontal hay anfíbol; y entre los 100 y 120 cm del eje vertical del perfil y entre los 29 y 34 cm del eje horizontal hay feldespato potásico (KAlSi_3O_8) y micas ($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{Mg}\cdot\text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{K}$). Particularmente, entre los 100 y 120 cm de la pared vertical del perfil hay presencia de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y coquimbita ($\text{Fe}^{2+}_3(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). El cálculo semi-cuantitativo de las especies minerales determinadas se presenta en la **Tabla 5.5**.

Tabla 5.5. Mineralogía de las muestras 41, 44 y 50 del perfil TIIZ1B.

Mineral	Cálculo semi-cuantitativo (%)		
	30-40 cm* (Horizonte C) Muestra 41	100-120 cm* (Horizontes 2C-3C) Muestra 44	29-34 cm** (Horizonte 2C) Muestra 50
Cuarzo	39	35	37
Plagioclasa (intermedia)	28	19	42
Feldespato potásico	-	12	10
Mica	-	20	5
Anfíbol	1 (trazas)	-	5
Coquimbita	-	5	-
Yeso	-	3	-
Filosilicatos	31	6	1

*Profundidad en el eje vertical; ** profundidad en el eje horizontal.

5.3.8.2. Rasgos micromorfológicos

Mediante la observación de las láminas delgadas 44 y 44(b) (**Figura 5.23**), se detecta abundante precipitación de hierro alrededor y como recubrimiento de los cristales minerales, así como yeso en hábito acicular y de neoformación dentro de los poros.

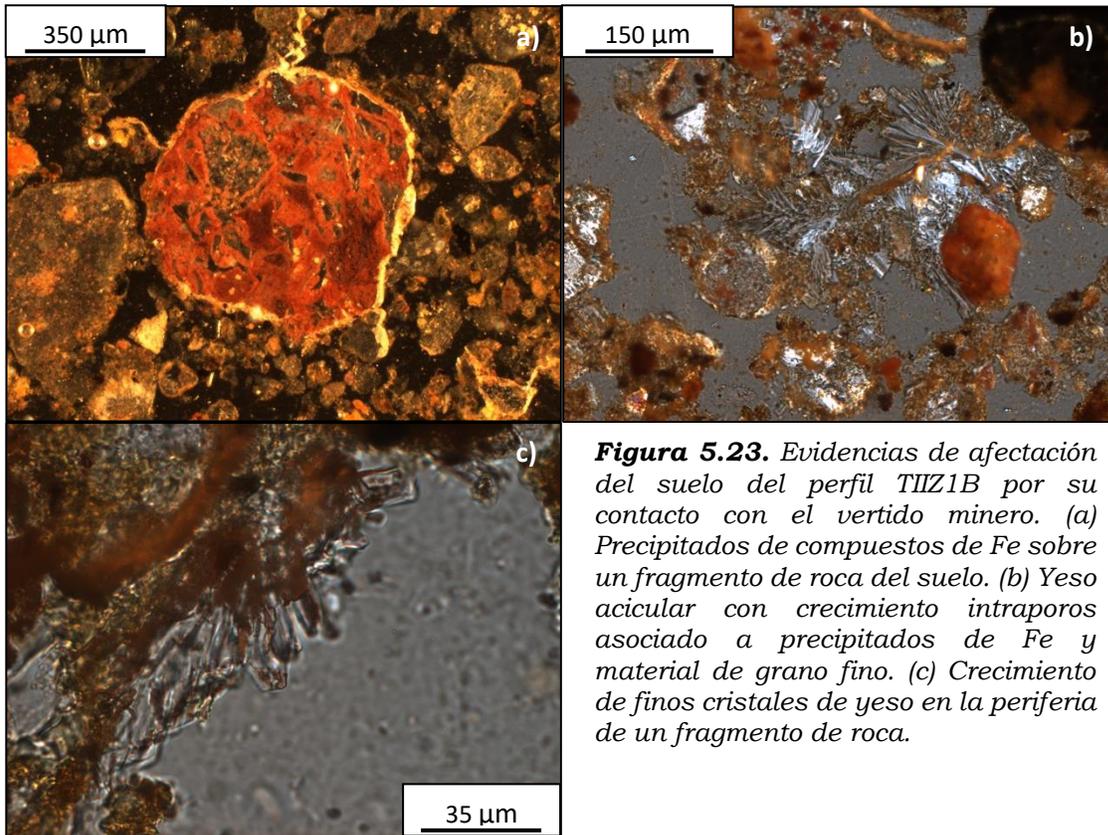


Figura 5.23. Evidencias de afectación del suelo del perfil TIIZ1B por su contacto con el vertido minero. (a) Precipitados de compuestos de Fe sobre un fragmento de roca del suelo. (b) Yeso acicular con crecimiento intraporos asociado a precipitados de Fe y material de grano fino. (c) Crecimiento de finos cristales de yeso en la periferia de un fragmento de roca.

5.4. Lodo minero

5.4.1. Composición mineral

Las fases minerales de mayor abundancia en el lodo minero son el cuarzo (SiO_2) y los filosilicatos. Hay presencia de plagioclasas de composición intermedia ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y anfíbol tipo actinolita. En la **Figura 5.24** se muestra el difractograma correspondiente a la muestra analizada.

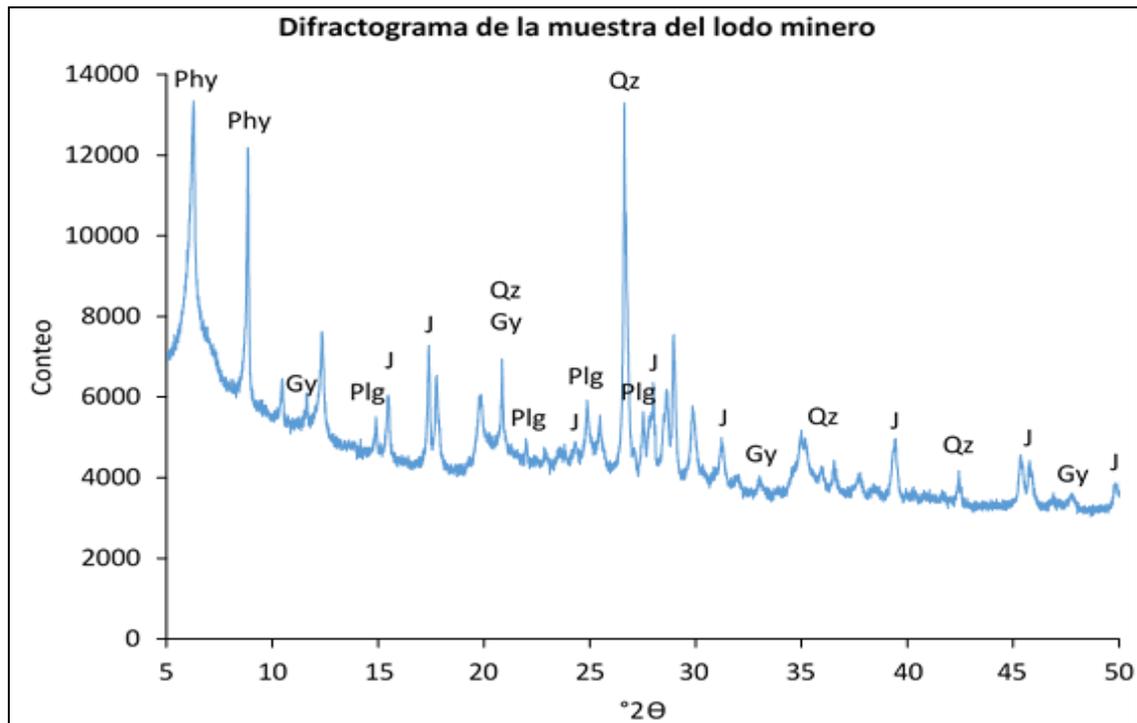


Figura 5.24. Difractograma que muestra la mineralogía principal del lodo minero: Qz (cuarzo), Phy (filosilicatos), Plg (plagioclasa), Gy (yeso) y J (k-jarosita).

5.5. Mineralogía de arcillas

5.5.1. Identificación

Con base en los picos característicos que presentan cada uno de los diferentes minerales del grupo de las arcillas sometidos a diferentes tratamientos (muestra orientada, muestra glicolada y muestra calentada), se identificaron los componentes arcillosos de los suelos, rocas y lodo minero analizados.

5.5.1.1. Perfil TIIZ2

5.5.1.1.1. Arcillas en muestras orientadas

Los difractogramas de las muestras analizadas (**Figuras 5.25, 5.26 y 5.27**) tienen patrones muy similares que indican que los horizontes de suelo analizados (BC, C, 2ABt, 8Bg, 9Bg, 9C1, 10Bg, 10C, 11Bg y 12Bg2) tienen en común arcillas esmectíticas, illíticas y caoliníticas.

De esta manera, se determinó la presencia de esmectita que en muestra orientada presentó un espacio interlamilar entre ~ 13 y ~ 15 Å, mismo que aumentó hasta ~ 17 Å en las muestras glicoladas y que colapso hasta ~ 10 Å en las muestras calentadas a temperaturas entre 450 y 550°C.

La illita se detectó por exhibir un pico cercano a 10 Å en muestra orientada, que se conservó en la muestra glicolada y aún después de ser calentada.

La caolinita se determinó por presentar un pico ~ 7 Å en muestra orientada, mismo que no cambió al glicolar las muestras pero que desapareció al calentarlas por arriba de los 450°C, debido al colapso de su estructura.

De manera particular, los horizontes BC, 10C y 12Bg2 contienen interestratificados esmectíticos con un porcentaje de componente illítico, evidenciado por un pico correspondiente a un espacio interlamilar de entre 14.2 y 14.5 Å así como un pico secundario a un 2θ entre 16 y 17 Å, mismo que es muy tenue para la muestra del horizonte BC.

Ahora bien, en las muestras calentadas por arriba de los 450°C de algunos horizontes se determinó la presencia de trazas de clorita (BC, C, 9C1, 10Bg, 10C, 11Bg y 12Bg2) al presentarse un pico cercano a 13 Å, así como trazas de

interestratificados (BC, C y 10Bg) que exhiben un pico entre 11 y 11.7 Å, que podrían ser mica/clorita.

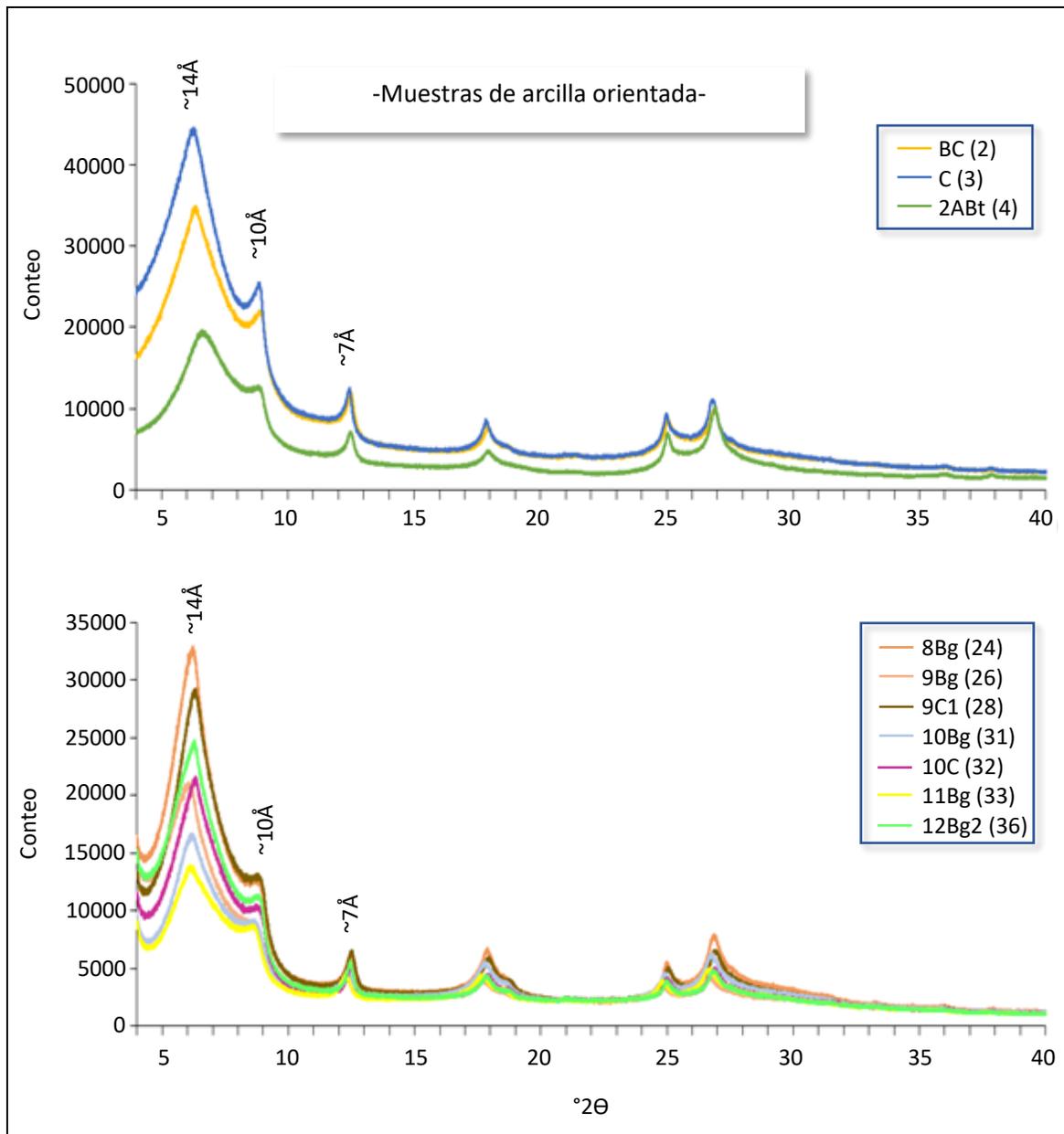


Figura 5.25. Difractogramas de muestras de arcilla orientada (perfil TIIZ2). Todas guardan similitud y presentan picos característicos de esmectita con espacio interlamilar entre ~13 y ~14 Å ($^{\circ}2\theta$ 5.97-7.77), illita con espacio interlamilar de ~10 Å ($^{\circ}2\theta$ 8.71-8.94) y caolinita con espacio interlamilar de ~7 Å ($^{\circ}2\theta$ 12.25-12.50).

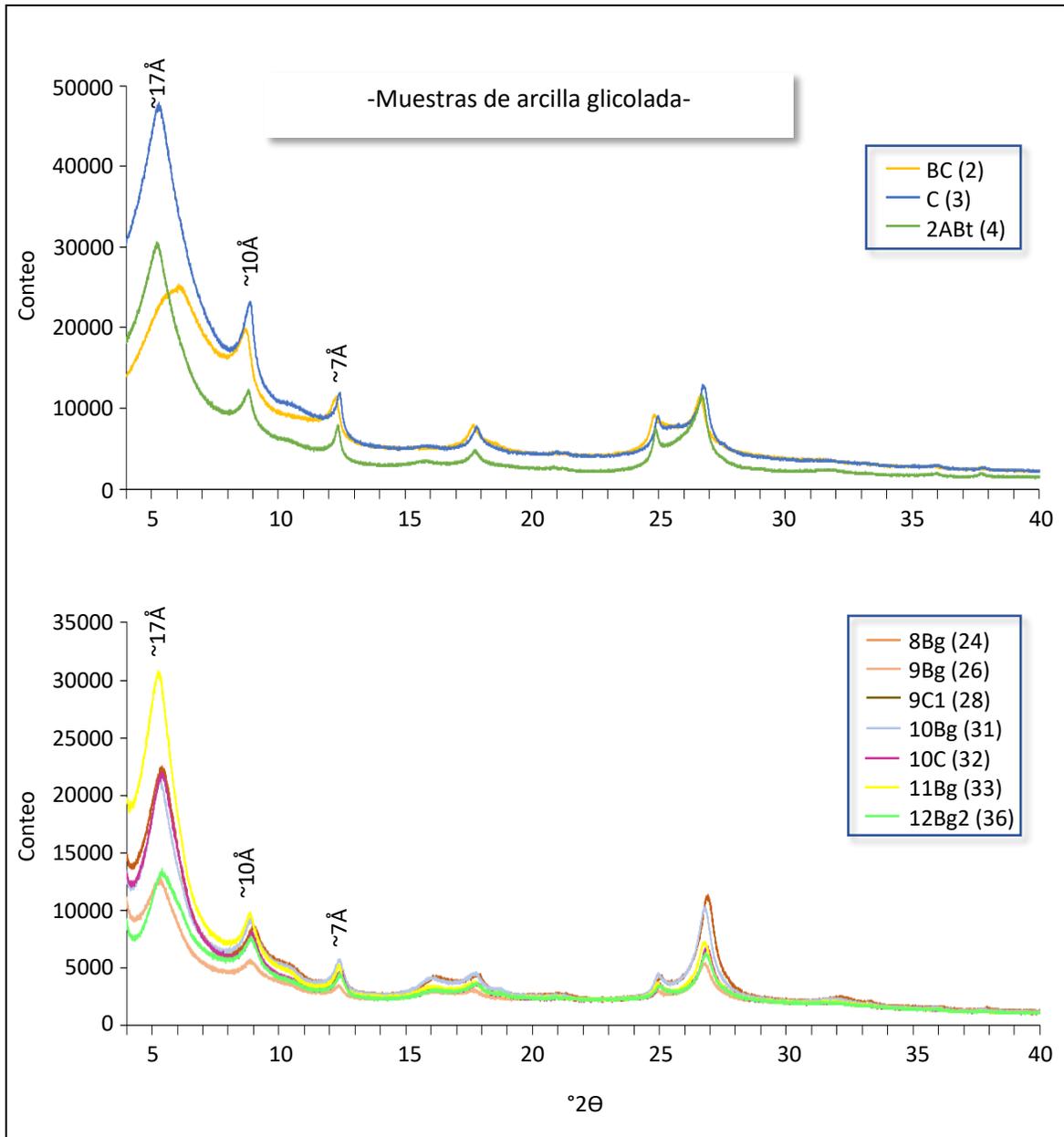


Figura 5.26. Difractogramas de muestras de arcilla glicolada (perfil TII2). A excepción de la muestra del horizonte BC (15.27 Å y $^{\circ}2\theta$ 5.79), la esmectita de todas las demás se expande hasta alcanzar un espacio interlaminar de ~17 Å ($^{\circ}2\theta$ 5.24-5.43). Se confirman las fases illíticas y caoliníticas que mantienen su espacio interlaminar de ~10 ($^{\circ}2\theta$ 8.72 -8.98) y 7 Å ($^{\circ}2\theta$ 12.25-12.44), respectivamente.

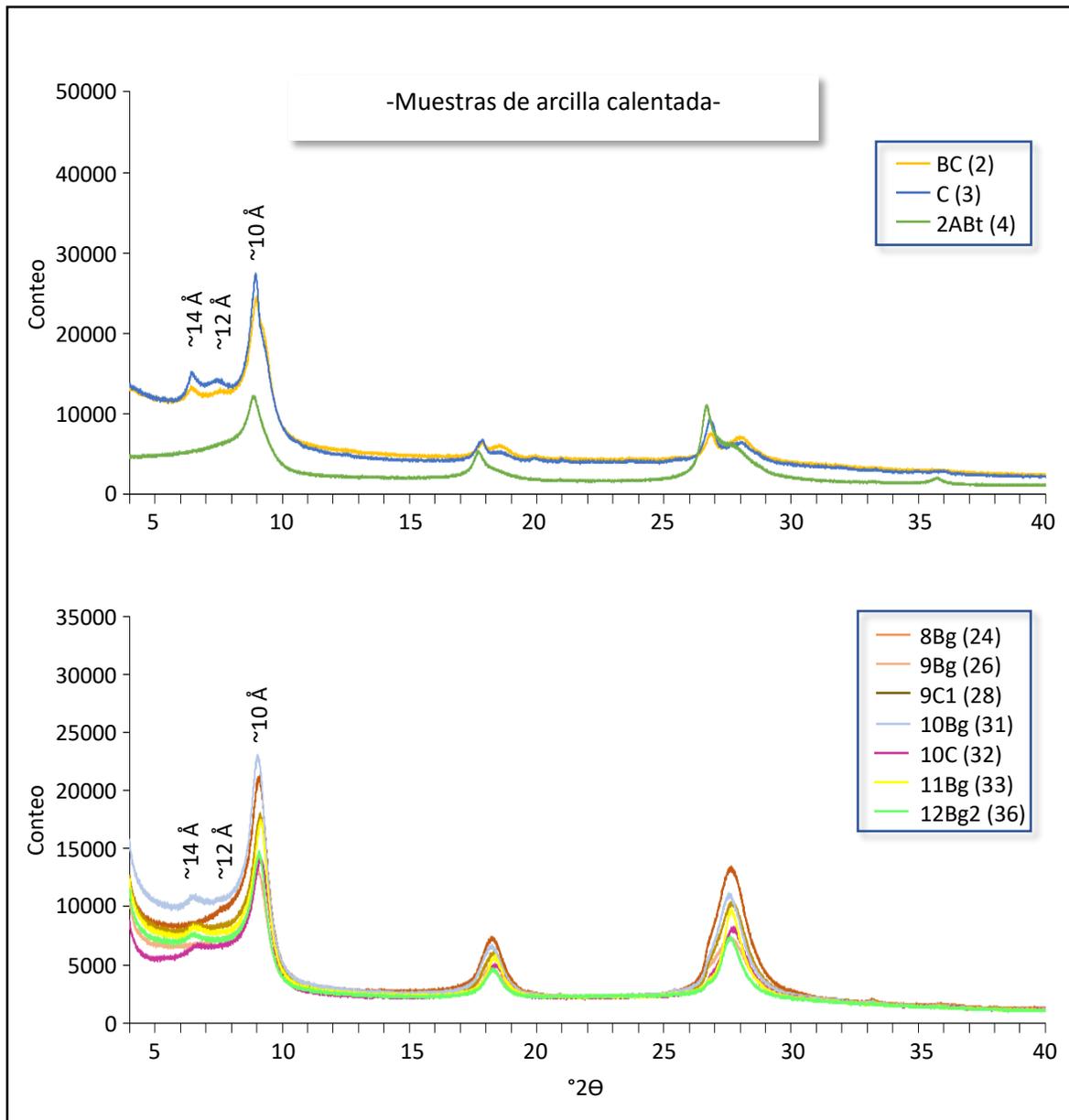


Figura 5.27. Difractogramas de muestras de arcilla calentada (perfil TIIZ2). Todas las muestras exhiben un pico principal que indica un espacio interlaminar de $\sim 10 \text{ \AA}$ ($^{\circ}2\theta$ 8.91-9.14), generado por el colapso de la estructura de la esmectita y por la preservación de la illita. Los horizontes BC, C, 9C1, 10Bg, 10C, 11Bg y 12Bg2 contienen trazas de clorita con espacio interlaminar entre ~ 13 y $\sim 14 \text{ \AA}$ ($^{\circ}2\theta$ 6.40-6.67); los horizontes BC, C y 10Bg tienen trazas de interestratificados que podrían ser cloríticos y que tienen un espacio interlaminar entre 11 y 11.7 \AA ($^{\circ}2\theta$ 7.55-7.98).

5.5.1.1.2. Identificación de esmectitas en muestra no orientada “Random”

El análisis de arcillas en muestras no orientadas es útil para detectar picos d (060) de las esmectitas que no se exhiben en muestras orientadas (figura 5.13), así fue posible discriminar entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas en tres diferentes horizontes de suelo (**Figuras 5.28b, 5.29 y 5.30**).

Los horizontes 2ABt, 8Bg y 12Bg2 exhiben picos d (060) de 1.496, 1.494 y 1.488 Å, respectivamente, que corresponden a las arcillas dioctaédricas montmorillonita y beidelita, cuya diferenciación es posible mediante un tratamiento adicional con Litio (Borchardt, 1989). Los horizontes 8Bg y 12Bg2 también muestran un pico d (060) de 1.536 y 1.529 Å, respectivamente, característico de la arcilla trioctaédrica hectorita.

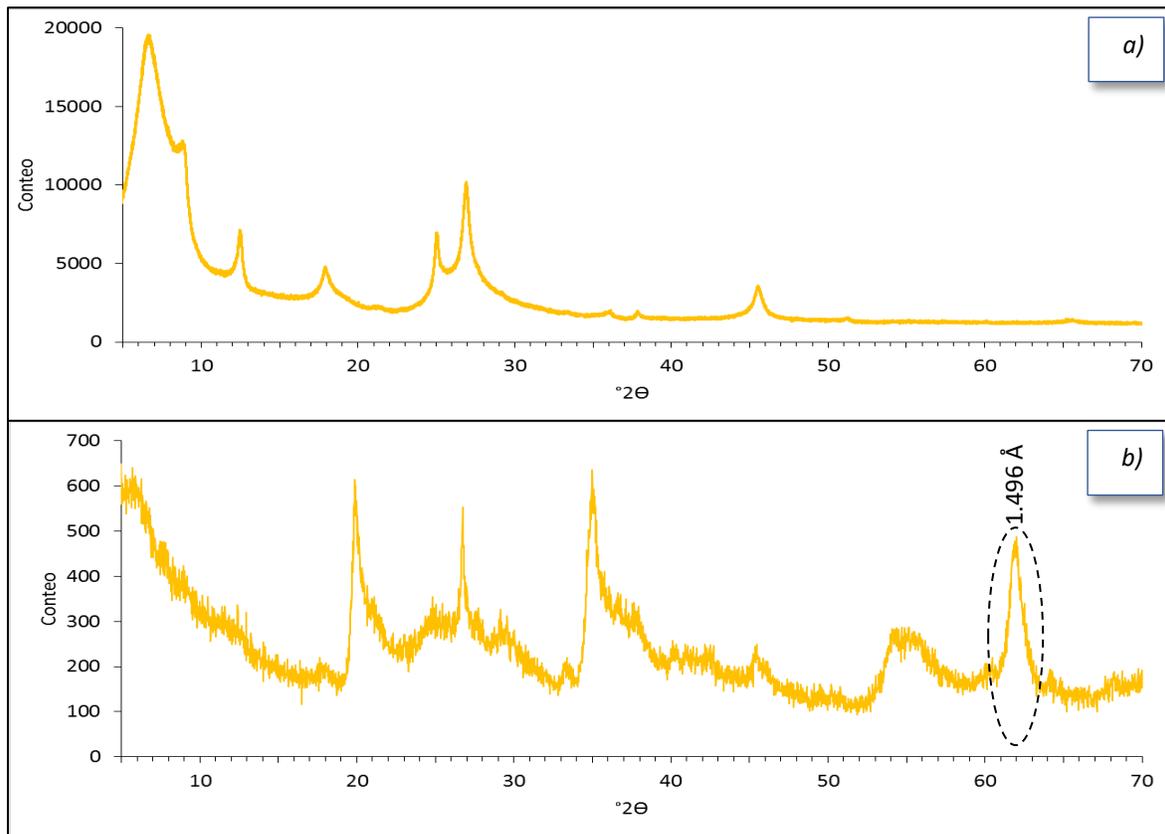


Figura 5.28. Difractogramas de arcillas del horizonte 2ABt (perfil TIIZ2). El pico d (060) no es detectado en el difractograma de muestra orientada (a) pero sí en el de la muestra no orientada (b), con un espacio interplanar de 1.496 Å, indicativo de las arcillas dioctaédricas montmorillonita u beidelita.

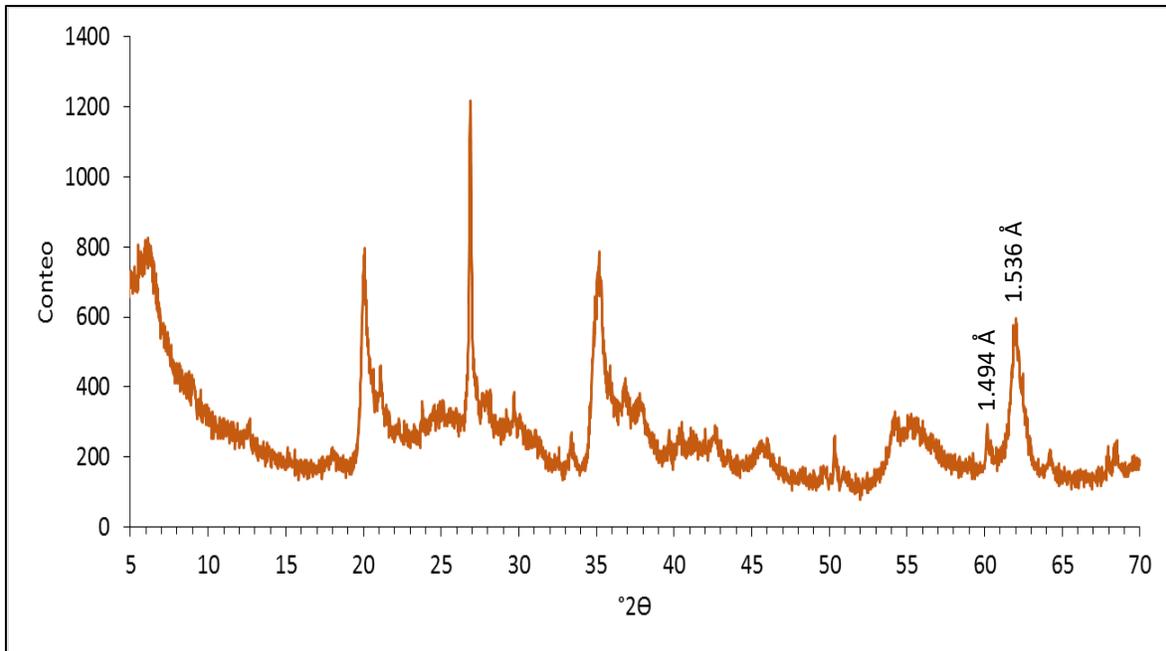


Figura 5.29. Difractograma de arcillas en muestra no orientada “Random” del horizonte 8Bg (perfil TIIZ2). Los picos d (060) a 1.494 Å y 1.536 Å indican presencia de arcillas dioctaédricas (montmorillonita o beidelita) y trioctaédricas (hectorita), respectivamente.

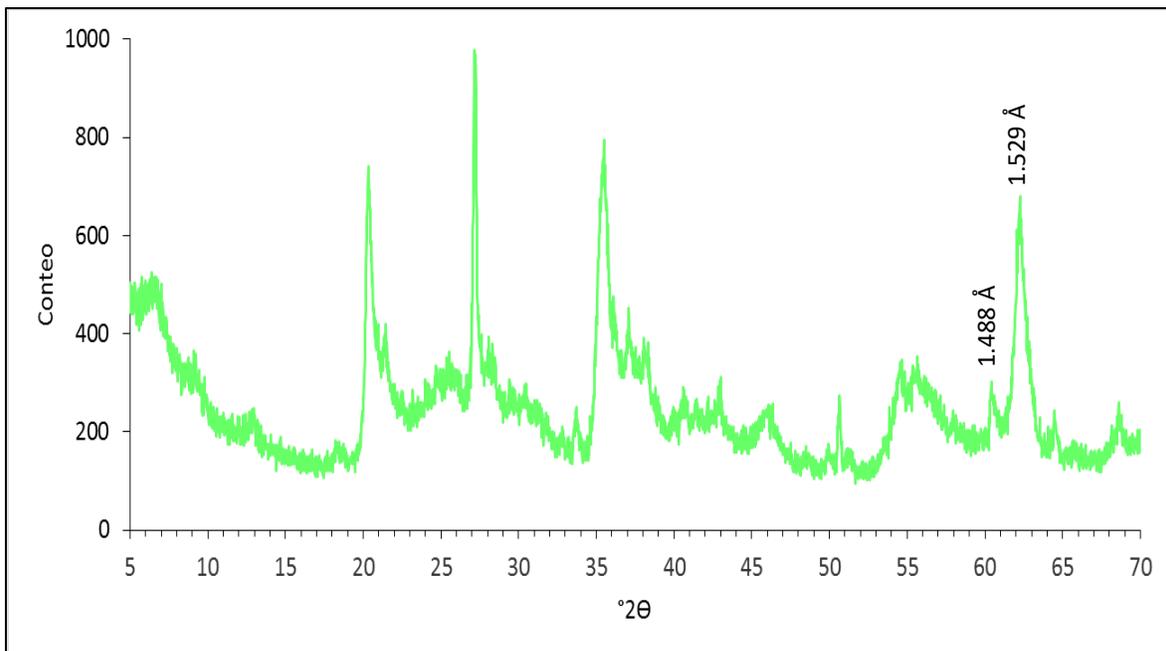


Figura 5.30. Difractograma de arcillas en muestra no orientada “Random” del horizonte 12Bg₂ (perfil TIIZ2). Los picos d (060) a 1.488 Å y 1.529 Å indican presencia de arcillas dioctaédricas (montmorillonita o beidelita) y trioctaédricas (hectorita), respectivamente.

5.5.1.2. Rocas con alteración hidrotermal

5.5.1.2.1. Arcillas en muestras orientadas

A partir de los difractogramas (**Figura 5.31**) se determinó que tanto en la muestra R1 como en la R2 hay predominancia de esmectita y trazas de vermiculita.

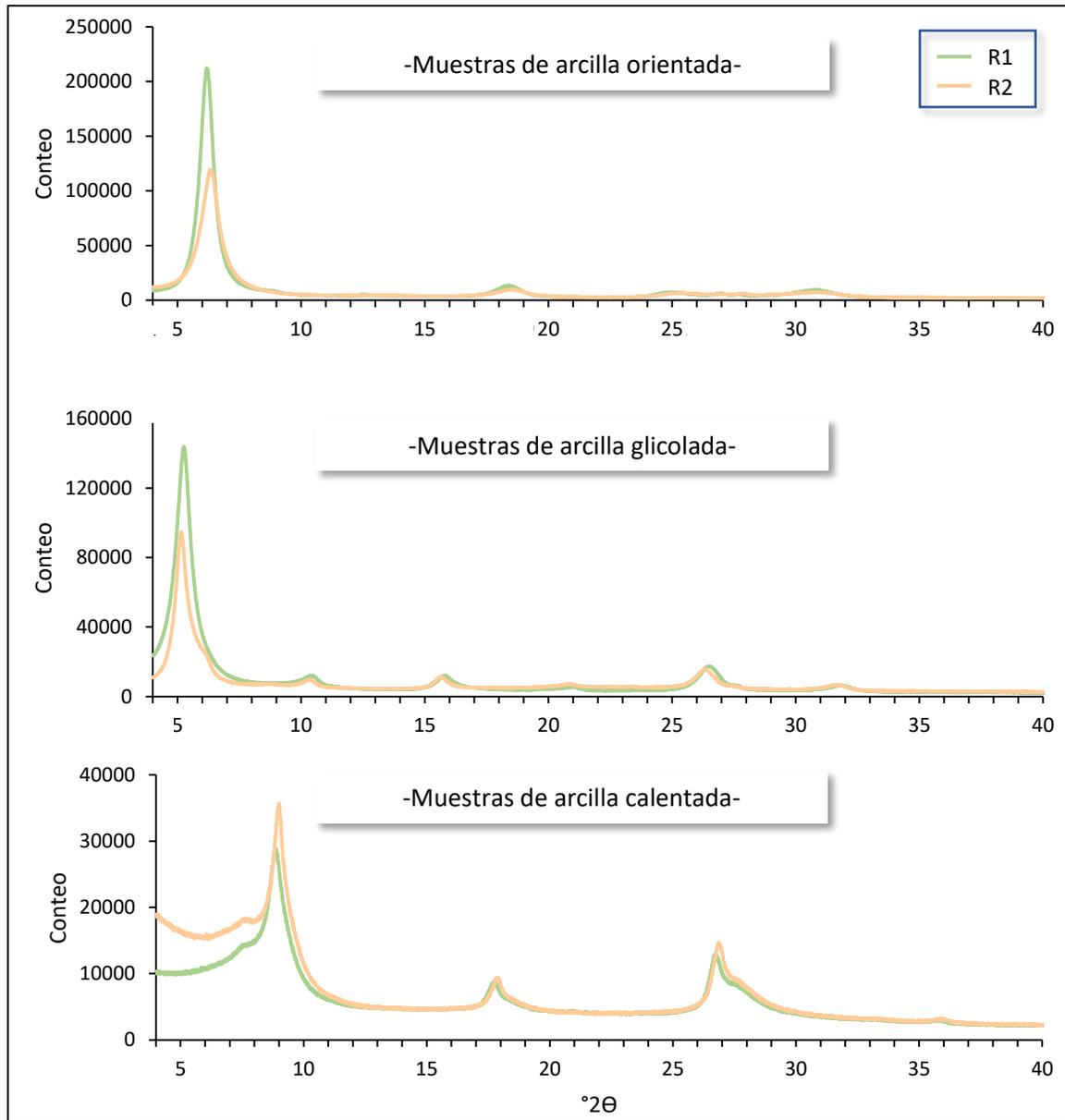


Figura 5.31. Difractogramas de arcilla de las muestras de roca con alteración hidrotermal R1 y R2. En muestra orientada el pico de ambas corresponde a un espacio interlamilar de ~14 Å que en muestra glicolada se expande a ~17 Å y colapsa a ~10 Å al calentarla (550 °C), dichos picos corresponden a la esmectita. R1, en muestra calentada, exhibe un pico adicional que indica un espacio interplanar de ~12 Å mientras que R2 exhibe un pico de ~14 Å en muestra glicolada que colapsa a ~12 Å en muestra calentada; estos corresponden a vermiculita.

En ambas muestras, la esmectita se identificó porque mostró un pico indicativo de un espacio interlaminar cercano a 14 Å en la muestra orientada. Después de glicolar las muestras, el pico se desplazó hacia la izquierda indicando una expansión del espacio interlaminar hasta ~17 Å. Posterior a su calentamiento a 550 °C, el pico se desplazó hacia la derecha indicando que el espacio interlaminar se redujo hasta ~10 Å, debido al colapso de la estructura cristalina del mineral.

La vermiculita de la muestra R2 presentó un pico con espacio interlaminar de ~14 Å en la muestra glicolada, el cual colapsó hasta llegar a ser de entre 11 y 12 Å después de haber sometido la muestra a una temperatura de 550 °C. En la muestra R1 se identificó porque presentó un pico indicativo de un espacio interlaminar de ~12 Å, solo después del calentamiento de la muestra.

5.5.1.2.2. Identificación de esmectitas en muestra no orientada “Random”

La muestra R1 y R2 exhiben un pico d (060) de 1.497 y 1.487 (**Figura 5.32**), respectivamente, por lo cual se corrobora la presencia de arcillas dioctaédricas que pueden ser montmorillonita y/o beidelita.

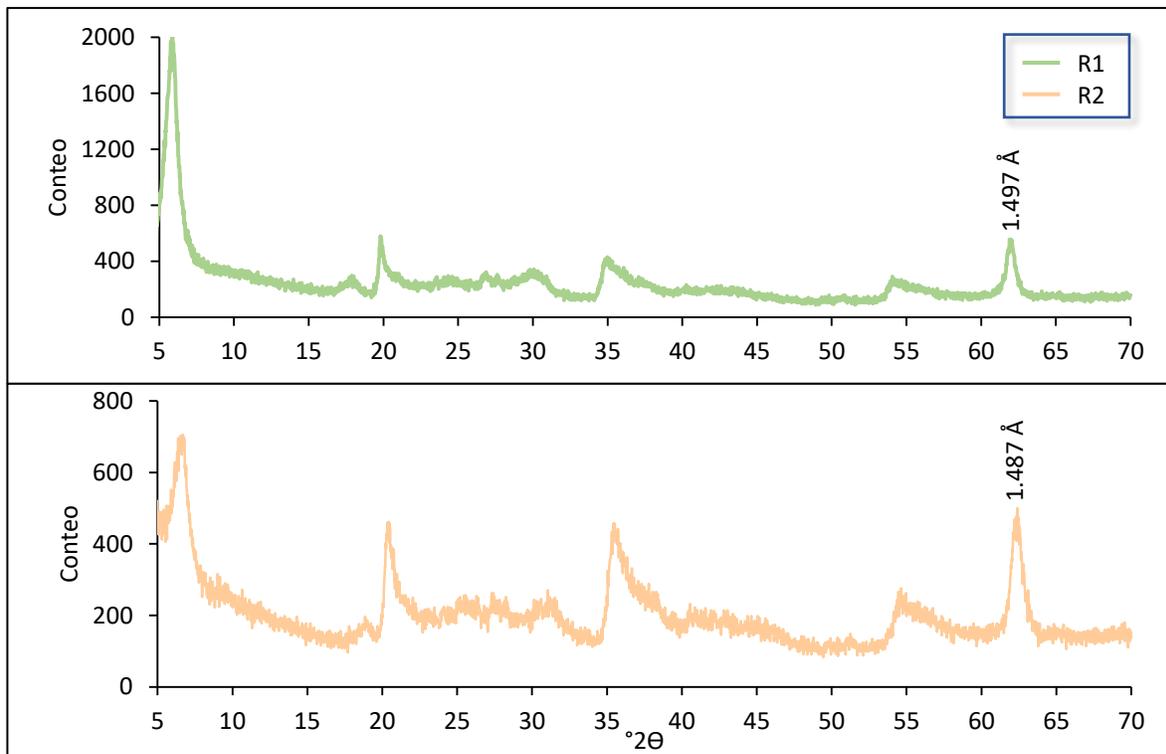


Figura 5.32. Difractogramas de arcillas en muestras no orientadas “Random” de las muestras R1 y R2. Los picos presentados a d (060) indican que las arcillas son dioctaédricas como montmorillonita y/o beidelita.

5.5.1.3. Perfil TIIZ1B

5.5.1.3.1. Arcillas en muestras orientadas

Los difractogramas de las muestras analizadas (**Figura 5.33**) son semejantes y sus picos evidencian que las arcillas presentes en los horizontes de suelo analizados (C, 2AC, 2C (profundidad horizontal 24-34 cm) y 2C-3C) son esmectita, illita y caolinita, además de componentes interestratificados.

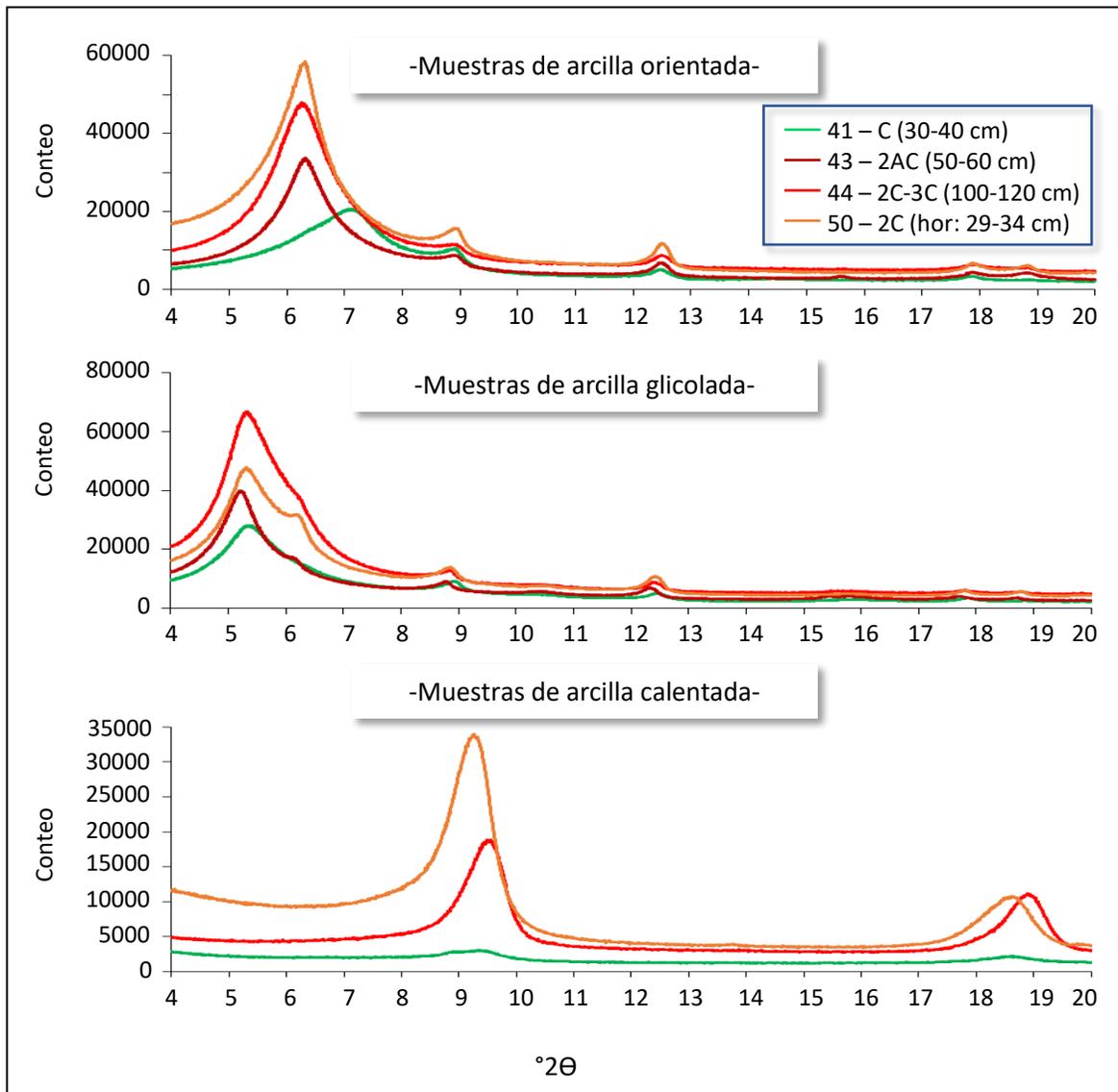


Figura 5.33. Difractogramas de las muestras de arcilla del perfil de suelo TIIZ1B. Picos de esmectita: orientada (o): ~ 14 Å; glicolada (g): ~ 17 Å; calentada (c): ~ 10 Å. Picos illita: (o, g, c): ~ 10 Å; Picos caolinita (o y g): ~ 7 Å; (c) colapso de estructura. Picos interestratificados: (g): 14.19 y 14.54 Å.

La esmectita en muestra orientada tuvo un espacio interlaminar de $\sim 14 \text{ \AA}$ que aumentó hasta $\sim 17 \text{ \AA}$ en las muestras glicoladas y colapsó hasta $\sim 10 \text{ \AA}$ en las muestras calentadas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Cabe hacer notar que en la muestra orientada 41 (horizonte C; profundidad vertical de 30 a 40 cm), el pico de la esmectita es muy sutil, en cambio, muestra un pico predominante con espaciamiento de 12.5 \AA .

La illita se identificó porque en muestra orientada presentó picos que indican espaciamiento interlaminar de $\sim 10 \text{ \AA}$, el cual se mantuvo sin cambios mayores después de glicolar las muestras y permaneció aún después de haberlas calentado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

La caolinita presentó su pico característico indicando un espaciamiento de $\sim 7 \text{ \AA}$, que no cambió con la glicolación pero desapareció después de calentar las muestras a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ debido al colapso de su estructura mineral.

En cuanto a los interestratificados, éstos fueron evidentes en las muestras glicoladas al impedir la total expansión de las esmectitas y mostrar espaciamientos entre 14 y 14.5 \AA .

5.5.1.4. Lodo minero

5.5.1.4.1. Arcillas en muestras orientadas

De acuerdo a los difractogramas (**Figura 5.34**), la fracción granulométrica de las arcillas se integra de esmectitas, illitas y caolinitas además de trazas de jarosita (muestra orientada y muestra glicolada: 5.68 Å, y 5.07 Å).

La esmectita presentó picos con espaciamiento de ~12 y ~14 Å en muestra orientada que se expandieron hasta ~17 Å en muestra glicolada (corroborando la ausencia de interestratificados). El pico colapsó hasta ~10 Å después de calentar la muestra a 550 °C.

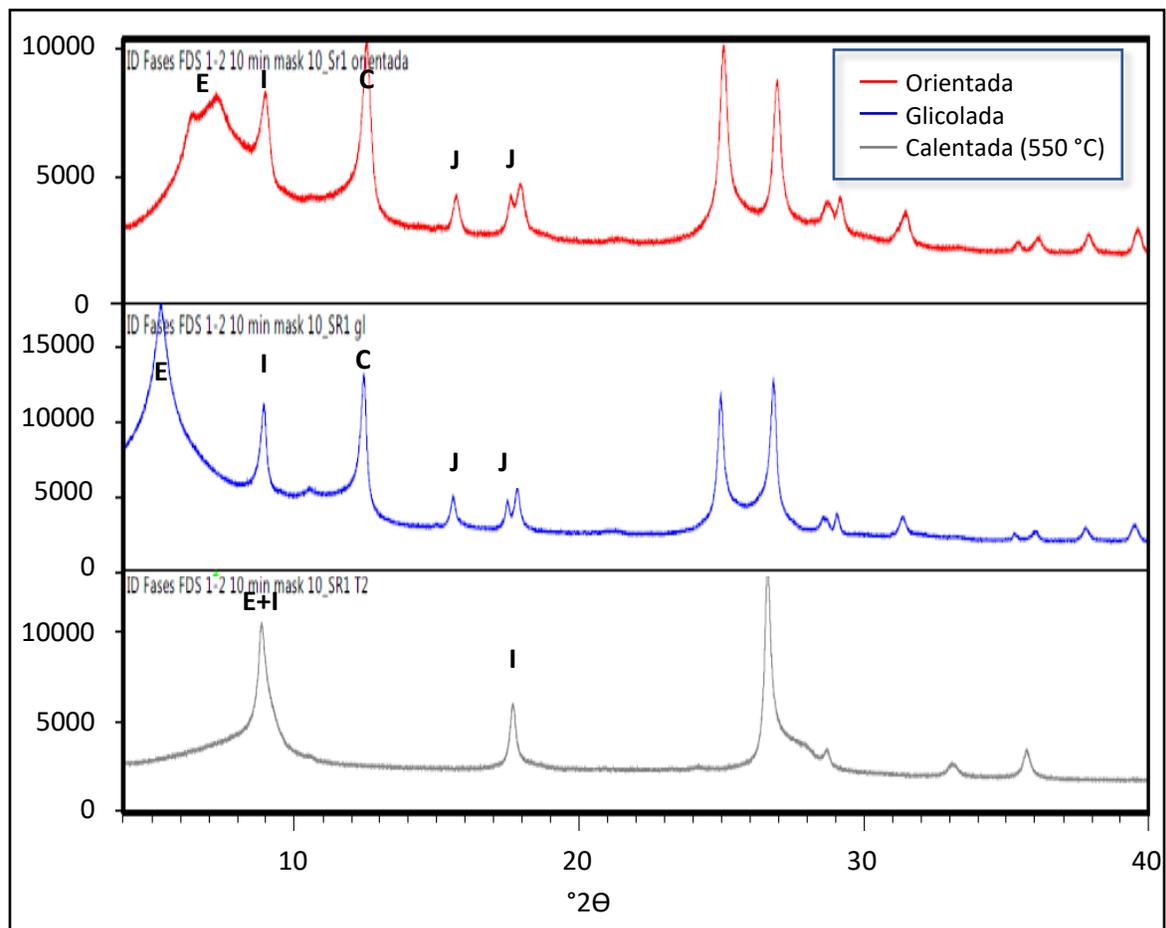


Fig. 5.34. Difractogramas de arcillas de la muestra del lodo minero. Tanto las muestras de arcillas orientadas, glicoladas y calentadas indican presencia de esmectita (E), illita (I) y caolinita (C) así como trazas de jarosita (J).

La illita se detectó por conservar su espaciamento después de los tratamientos realizados a las muestras, presentando un espaciamento de $\sim 10 \text{ \AA}$ en muestra orientada que se preservó en la muestra glicolada y en la muestra calentada.

La caolinita mostró su pico característico de $\sim 7 \text{ \AA}$ tanto en la muestra orientada como en la glicolada y colapsó al calentarla a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.5.2. Cálculo semi-cuantitativo y FWHM

En este apartado se hace mención de los datos obtenidos a partir del cálculo semi-cuantitativo y de los valores FWHM obtenidos del análisis realizado en los difractogramas de muestras glicoladas para las fracciones esmectíticas (y sus interestratificados), illíticas y caoliniticas, por ser comunes y abundantes. Es importante resaltar que las esmectitas son las arcillas predominantes en el 93 % de las muestras analizadas.

El condensado de los resultados se presenta en la **Tabla 5.6** y los mismos se detallan a continuación:

5.5.2.1. Perfil TIIZ2

El cálculo semi-cuantitativo indica claramente que la esmectita es la arcilla predominante en todos los horizontes, a excepción del horizonte 12Bg2, seguida de la illita y de la caolinita. Los interestratificados predominan en el horizonte 12Bg2 y están presentes en mínima proporción en los horizontes BC y 10C.

El valor de FWHM de la esmectita varía entre 0.91 y 2.98, su valor aumenta en los horizontes B con respecto a su horizonte C (BC/C y 10Bg/10C) y tiende a incrementar con la profundidad. El valor de FWHM de los interestratificados esmectíticos con componente illítico está entre 0.79 (BC) y 1.57 (12Bg2). El valor de FWHM de la illita va de 0.25 a 1.07 y el valor de FWHM de la caolinita se sitúa entre 0.23 y 0.49.

5.5.2.2. Rocas con alteración hidrotermal

Tanto en la muestra R1 como en la muestra R2, la esmectita es predominante aunque en la muestra R2 se determinó trazas de vermiculita. El valor de FWHM de la esmectita para R1 es de 0.74 y para R2 de 0.57.

5.5.2.3. TIZ1B

En este perfil, predomina la esmectita por sobre la illita y la caolinita. Los interestratificados están presentes en todas las muestras, sobre todo en la tomada del horizonte 2C, entre los 29 y 34 cm de profundidad en el eje horizontal. Cabe señalar que en la muestra más exterior (0 a 6 cm en el eje horizontal) tomada en este mismo horizonte, se tiene la menor proporción de interestratificados.

El valor de FWHM para las arcillas del grupo de la esmectita varía entre 0.93 a 1.46; en los interestratificados varía entre 0.32 y 1.58; en la illita está entre 0.24 y 0.47; y para la caolinita varía entre 0.34 a 0.37.

5.5.2.4. Lodo minero

En el lodo minero también predomina la esmectita por sobre la illita y la caolinita. El valor de FWHM de la esmectita es de 2.16, el de la illita es de 0.28 y el de la caolinita de 0.23.

Tabla 5.6. FWHM y cálculo semi-cuantitativo de las arcillas comunes y predominantes en las diferentes muestras glicoladas analizadas.

Designación	Esmectita				Interestratificados				Illita				Caolinita				
	°2θ	EI (Å)	FWHM	AR	°2θ	EI (Å)	FWHM	AR	°2θ	EI (Å)	FWHM	AR	°2θ	EI (Å)	FWHM	AR	
Perfil TIIZ2	BC	5.78	15.27	2.98	+++	6.16	14.34	0.79	(+)	8.73	10.13	0.37	(+)	12.25	7.22	0.37	(+)
	C	5.24	16.84	2.33	+++		-			8.84	9.99	0.59	+	12.40	7.13	0.23	(+)
	2ABt	5.29	16.7	2.02	+++		-			8.83	10	0.26	(+)	12.34	7.17	0.23	(+)
	8Bg	5.44	16.25	1.33	+++		-			8.98	9.84	0.76	+	12.45	7.10	0.43	(+)
	9Bg	5.37	16.46	1.49	+++		-			8.89	9.93	0.97	+	12.31	7.18	0.45	(+)
	10Bg	5.41	16.31	1.64	+++		-			8.88	9.95	0.84	+	12.36	7.16	0.45	(+)
	10C	5.40	16.34	1.31	+++	6.19	14.26	0.81	(+)	8.94	9.88	0.76	+	12.41	7.12	0.45	(+)
	11B	5.29	16.71	1.44	+++		-			8.86	9.97	0.70	+	12.33	7.17	0.49	(+)
12Bg2	5.34	16.52	0.91	+	6.08	14.53	1.57	++	8.88	9.95	1.08	+	12.38	7.15	0.49	(+)	
TIIZ1B	C	5.34	16.53	1.27	+++	6.07	14.54	1.58	+	8.93	9.90	0.25	(+)	12.46	7.10	0.34	(+)
	2C	5.21	16.94	1.36	+++	6.13	14.40	0.32	(+)	8.75	10.09	0.33	(+)	12.31	7.18	0.35	(+)
	2C (29-34 cm)	5.31	16.62	0.93	+++	6.09	14.51	1.19	++	8.87	9.97	0.24	(+)	12.39	7.14	0.37	(+)
	2C-3C	5.45	16.19	1.46	+++	6.28	14.05	0.86	+	8.79	10.06	0.47	(+)	12.38	7.14	0.36	(+)
R1*	5.25	16.83	0.74	+++		-				-				-			
R2*	5.12	17.24	0.57	+++		-				-				-			
		6.15	14.35	0.38	(+)												
Lodo minero	5.36	16.48	2.16	+++		-			8.91	9.91	0.28	(+)	12.43	7.11	0.23	(+)	

EI= Espacio interlamilar; FWHM= Full Width at Half-Maximum height; AR= Abundancia Relativa; **Propiedades de vermiculita en cursiva y negrita**; *Muestras de rocas con alteración hidrotermal.
 +++: >50%; ++: 30-50 %; + >10-30 %; (+): <10 %.

6. DISCUSIÓN

6.1. Origen del material parental y génesis de paleosuelos en el marco de la evolución geomorfológica

La ubicación de los perfiles estudiados así como sus características morfológicas a mesoescala y microescala, sugieren que los sedimentos a partir de los que se formaron los suelos son de origen fluvial y se derivaron de la fragmentación de las rocas de la región, mineralizadas entre 61.3 ± 1.4 Ma (Del Río *et al.*, 2015) y 59.2 ± 0.3 Ma (Barra *et al.*, 2005) atrás.

Estos sedimentos fluviales comparten una mineralogía similar (predominantemente cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y micas) y, debido a la mineralización ya mencionada, que responde a un yacimiento de tipo pórfido cuprífero, no es extraño tener concentraciones altas de sulfuros de cobre y molibdeno así como de otros metales pesados a lo largo del perfil TIIZ2 (Fe= 2.68 y 4.53 %; Cu= 51.54-136.70 mg/kg; Mn= 783.13-1571.46 mg/kg; Zn= 103.52-304.88 mg/kg; As= 20.90-59.54 mg/kg; Pb= 50.35-101.32 mg/kg; Cr= 100.88-129.16 mg/kg).

El perfil TIIZ2 es una secuencia edafosedimentaria integrada por diferentes niveles de suelos desarrollados sobre sedimentos fluviales (horizontes C) que registran una variación en la granulometría, que podría ser debida a los cambios de la energía fluvial de la corriente que los transportó o a una modificación del curso de las corrientes fluviales de la zona.

Los sedimentos de la parte baja del perfil (11C y 10C) corresponden a depósitos predominantemente limo-arenosos bien laminados. Los sedimentos del horizonte 9C2 incluyen fragmentos de tamaño grava y depósitos que llegan a ser masivos y que contienen fragmentos de pápulas subredondeadas y bien conservadas, lo cual indica que sucedió la destrucción y redepositación de un antiguo luvisol. En la parte inferior del horizonte 8C, se registra una tendencia en el incremento de la energía fluvial en la gradación inversa de los sedimentos, los cuales se vuelven arenosos y laminares en la parte superior.

Un paquete de sedimentos de 128 cm de espesor (7C5-7C2) indica una actividad más continua de la corriente fluvial que no permitió el desarrollo de suelos y que

terminó depositando material limo-arcilloso. Finalmente, a partir del paleosuelo 5 y hasta el suelo moderno, los horizontes C indican depósitos con abundantes fragmentos de tamaño igual o mayor a guijarros (2-64 mm).

Ahora bien, el desarrollo de suelos entre los paquetes sedimentarios ya mencionados indica periodos de estabilidad con duración suficiente para permitir que el balance morfogénesis-pedogénesis favoreciera esta última hasta que un nuevo depósito fluvial interrumpiera el desarrollo y conservación del suelo al erosionarlo y decapitar su horizonte A, del cual carecen todos los paleosuelos a excepción del 2ABt.

En cuanto a la pedogénesis, las evidencias micromorfológicas y los parámetros magnéticos permiten evaluar su grado de desarrollo. Mientras que el análisis micromorfológico permitió identificar que muchos horizontes B aún conservan rasgos sedimentarios como microlaminación (2ABt, 4B1, 9BC, 10Bg, 11Bg y 12Bg2), los parámetros magnéticos indican que la Xfl no muestra un incremento en los horizontes B además de que tiene valores ligeramente más altos en los horizontes C, lo que puede responder a la presencia de ferromagnesianos vistos bajo microscopio, y que la Xfd muestra una concentración más alta de partículas magnéticas finas y ultra finas (típicamente formadas por la acción de actividad biogénica) en los horizontes B, lo que permite identificar una pedogénesis incipiente.

En cuanto a los procesos pedogénicos, en los paleosuelos 6 al 12 (6BC-12Bg3) dominan características gleycas que indican periodos de duración suficiente en que el suelo estuvo saturado con agua y bajo condiciones reductoras para permitir la reducción y movilización del Mn y del Fe, que se oxidaron durante periodos de aireación formando nódulos, manchas y cutanes. La gleyzación predomina en aquellos horizontes más arcillosos, en que la fracción arcilla puede llegar a rebasar el 50 %.

La orientación de arcillas observada desde el horizonte 4B2 y hasta el 12Bg1 pudo haberse originado por procesos de expansión-contracción relacionados a variaciones de humedad en el suelo, lo que implica que su saturación con agua no fue permanente.

Otro rasgo pedogénico importante es la iluviación de arcillas, que predomina en la parte superior del perfil (2ABt, 4B1 y 5B), en donde la textura se torna más gruesa (aumenta % de arena y limo) y se reducen los rasgos reductomórficos. Esta característica pedogénica indica que el desarrollo del suelo se dio bajo un régimen climático estacional, en cuyos periodos de humedad intensa ocurrió el lavado (eluviación) de arcilla de horizontes superiores que se acumuló (iluviación) entre los granos minerales y formó revestimientos (cutanes) en los poros de horizontes inferiores y secos. Cabe señalar que el horizonte 2ABt es en el que los cutanes son más abundantes y de mayor espesor mientras que en los horizontes 4B1 y 5B, los cutanes son muy delgados y por su cantidad no les confieren una clasificación de árgico. El hecho de tener horizontes con dichas características, indica que la estabilidad del paisaje tuvo la duración suficiente para permitir este proceso pedogenético que requiere un tiempo de formación de entre ~1000 y 10,000 años (Targulian y Krasilnikov, 2007).

Un proceso pedogénico adicional es la formación de carbonatos, que se presentan en la parte inferior del perfil (en los horizontes 11B y hasta el 12Bg2, que están desde 12 hasta 180 cm por debajo del nivel actual del río) como carbonatos vermiculares y micríticos. Su origen se asocia a procesos más recientes y podría deberse a la alteración de minerales primarios (plagioclasas) y/o a su precipitación, en los periodos de secas, a partir del agua del arroyo Tinajas, la cual es bicarbonatada cálcica (Vega-Granillo *et al.*, 2011).

La iluviación de arcillas en los suelos superiores del perfil es contrastante con los rasgos gleycos de los suelos inferiores ya que denota un incremento en el drenaje, favorecido por la acumulación de sedimentos de mayor tamaño (>5 cm) que parecen indicar un aumento en la energía de la corriente fluvial que podría estar relacionado con un levantamiento tectónico que posicionó al perfil estudiado a una altura mayor con respecto a la corriente del arroyo Tinajas. Sin embargo, se sabe que esta región es tectónicamente estable desde que el evento de Sierras y Valles paralelos, que de acuerdo a Stewart y Roldán-Quintana, 1994 (citado en González-León, 2010), tuvo lugar entre ~27 y 10 Ma, generó bloques hundidos en los que se empezaron a formar las principales corrientes fluviales de la zona (González-León, 2010), por lo que es factible que las diferencias en la granulometría y en las características de los diferentes depósitos sedimentarios de la edafosecuencia

(formados en un periodo geológicamente estable), respondan más bien a un registro de un cambio en el cauce del río a lo largo del tiempo, dejando en la parte inferior sedimentos más finos (limo y arcilla), correspondientes a facies de llanura de inundación y de acreción lateral, y en la parte superior sedimentos más gruesos, de facies de canal.

El incremento en la energía de la corriente y/o la modificación de su curso favoreció la erosión de suelos preexistentes y bien desarrollados, a los cuales pueden corresponder los fragmentos de cutanes subangulosos y bien preservados encontrados en los horizontes 9BC, 7C4 y 4C.

Como ya se ha mencionado, los suelos descritos poseen una incipiente pedogénesis, sin embargo, ésta es contrastante con su considerable contenido de arcilla (entre 18.13 y 71.73) por lo que en el capítulo siguiente se discute el origen de estos minerales, considerando información obtenida de los dos perfiles de suelo estudiados (TIIZ2 y TIIZ1B).

6.2. Origen de las arcillas en los suelos

La zona de estudio está dominada por paquetes de rocas ígneas de composición intermedia-ácida con intercalaciones de volcaniclásticos con alteración hidrotermal como propilitización, argilización y oxidación.

La asociación mineral de la alteración propilitica incluye a la illita y a la esmectita y en la alteración argílica están presentes arcillas como caolinita, illita y esmectita (Arribas, 1995), así como interestratificados de illita-montmorillonita (Mykietiuik *et al.*, 2005), por lo tanto, no es incongruente pensar que los minerales arcillosos de los suelos de la zona ya constituían la mineralogía de las rocas antes de que sus fragmentos fueran transportados por las corrientes fluviales y depositados aguas abajo, dejándolos propensos a ser atacados por los procesos pedogenéticos.

Por otro lado, algunos horizontes de la secuencia edafosedimentaria (9BC) contienen fragmentos de cutanes subangulosos y bien preservados, que proceden de antiguos suelos (luvisoles) más desarrollados que los fluvisoles aquí estudiados y que aportaron al material parental minerales arcillosos.

6.2.1. Illitas

Las illitas no están presentes dentro de la mineralogía de las arcillas de las rocas con alteración hidrotermal analizadas, por lo que su “cristalinidad” se consideró útil para determinar su origen. La “cristalinidad” se determinó a partir del análisis del difractograma y está definida por la anchura a la mitad de la altura de la reflexión 001 de la illita (FWHM Full Width at Half-Maximum height), considerando que a menor valor de FWHM mayor “cristalinidad” y viceversa.

Los valores de FWHM de la reflexión 001 de las illitas en los horizontes C del perfil TIIZ1B están entre 0.24 y 0.47 y en el perfil TIIZ2 son de 0.59 y 0.76. Ya que en estos horizontes existe la menor pedogénesis, los valores de FWHM mencionados pueden considerarse los correspondientes a las illitas presentes en el material parental, mientras que el aumento del valor de FWHM (>0.76) en los horizontes 9Bg, 10Bg y 12Bg2 del perfil TIIZ2 indican una disminución en la “cristalinidad” de las illitas, que puede deberse a la afectación de su estructura por intemperismo.

Dicho intemperismo podría estar dando lugar a la transformación de minerales como las micas o el feldespato potásico para formar illita o a la reducción de la “cristalinidad” de este mineral por salida del K⁺ del espacio interlamina por la influencia del agua a que estos suelos estuvieron sometidos y que les aportó características gléyicas.

6.2.2. Caolinitas

En el caso de la caolinita, no se calculó el “índice de Hinckley” (Hinckley, 1963 en Plancon *et al.*, 1988), que aporta información sobre el grado de su “cristalinidad”, sin embargo, el cálculo semi-cuantitativo indica que la mayoría de los horizontes de suelo analizados tienen bajas proporciones de esta arcilla, además de que los horizontes BC no presentan enriquecimiento sustancial de caolinita con respecto a su horizonte C (horizontes BC/C y 10 Bg/10C), por lo que es altamente probable que su presencia en el suelo se deba al aporte del material parental.

6.2.3. Esmectitas

Las arcillas del tipo esmectita están presentes tanto en los suelos como en las rocas estudiadas así que la distinción entre dioctaédricas y trioctaédricas fue una

herramienta para comprobar si, efectivamente, la presencia de estos minerales en los suelos es debida a su herencia a partir de las rocas.

En cuanto a los filosilicatos trioctaédricos, la distancia interplanar d_{060} (1.536) de los del horizonte 8Bg indica la presencia de hectorita (rica en Li) o serpentina (Moore & Reynolds, 1997). La serpentina es un mineral que resulta de la alteración de minerales ricos en magnesio (olivino, piroxeno y anfíboles) (Klein y Hurlbut, 2003), abundantes en rocas ígneas básicas, si bien en la zona de estudio hay rocas ígneas, su composición es más bien intermedia-ácida, además en la mineralogía total y de arcillas de las muestras analizadas no se detectó serpentina, por lo que es más probable que el mineral detectado sea hectorita, la cual fue identificada de manera certera en el horizonte 12Bg2 (d_{060} 1.529).

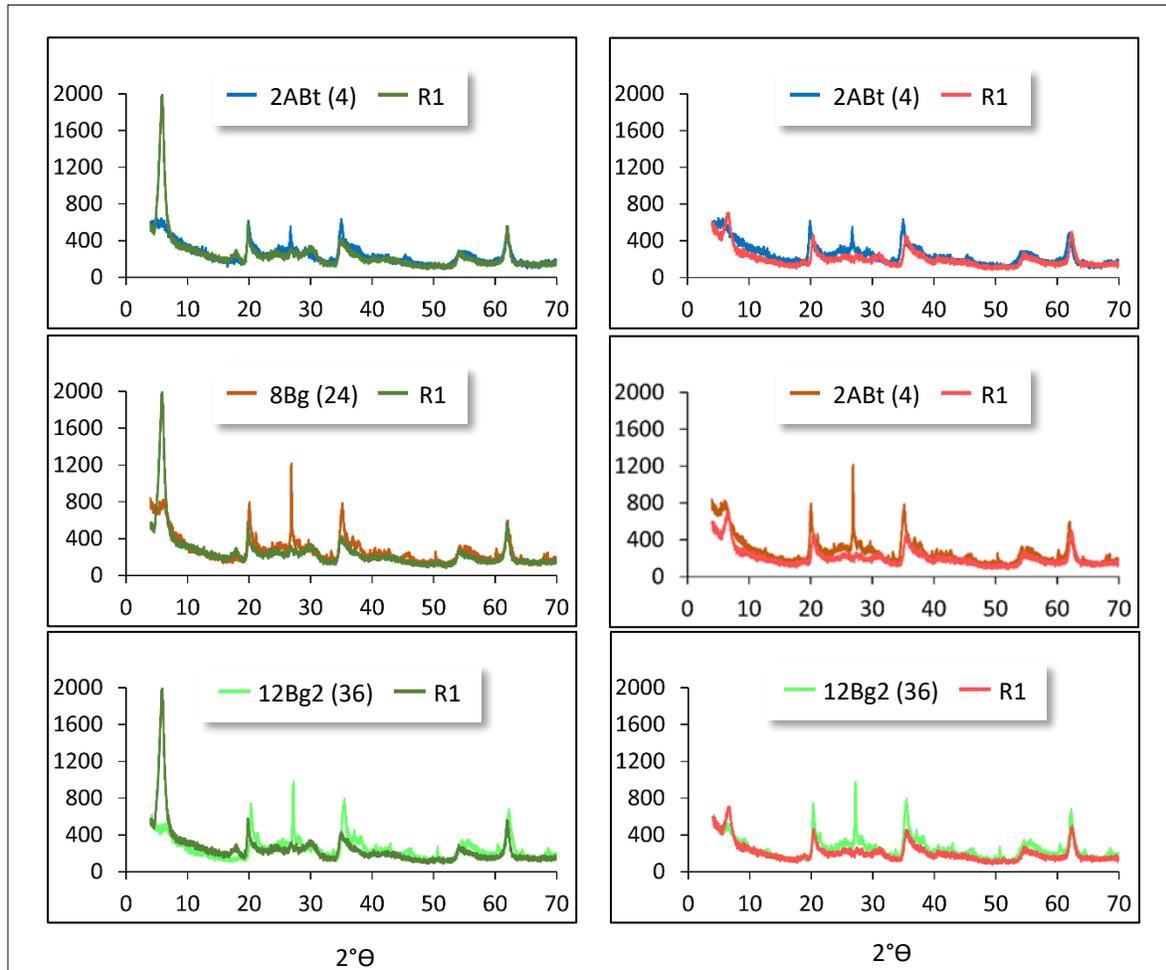


Figura 6.1. Comparación entre las reflexiones d_{060} mostradas por las esmectitas de los horizontes de suelo vs las esmectitas de las rocas.

En cuanto a las arcillas dioctaédricas, las de los horizontes 2ABt y 8Bg (d_{060} de 1.496 y 1.494, respectivamente) corresponden a montmorillonita (rica en Mg) y/o beidelita (rica en Al) pues su reflexión d_{060} se sitúa entre 1.492 y 1.504 (Moore & Reynolds, 1997), su diferenciación sería posible solo después de un tratamiento de saturación con Li (Borchardt, 1989). En el horizonte 12Bg2, la reflexión d_{060} (1.488) podría corresponder a la caolinita (d_{060} 1.49, de acuerdo a Moore & Reynolds, 1997) aunque se podría atribuir también a la esmectita, que por estar presente en mayor porcentaje que la caolinita tiene más probabilidades de ser detectada.

Ahora bien, las esmectitas de las muestras de las rocas con alteración hidrotermal analizadas son también dioctaédricas (d_{060} 1.497 y 1.487) del tipo montmorillonita y/o beidelita, por lo que pueden ser tan solo una de las fuentes de herencia de estos minerales a los suelos analizados.

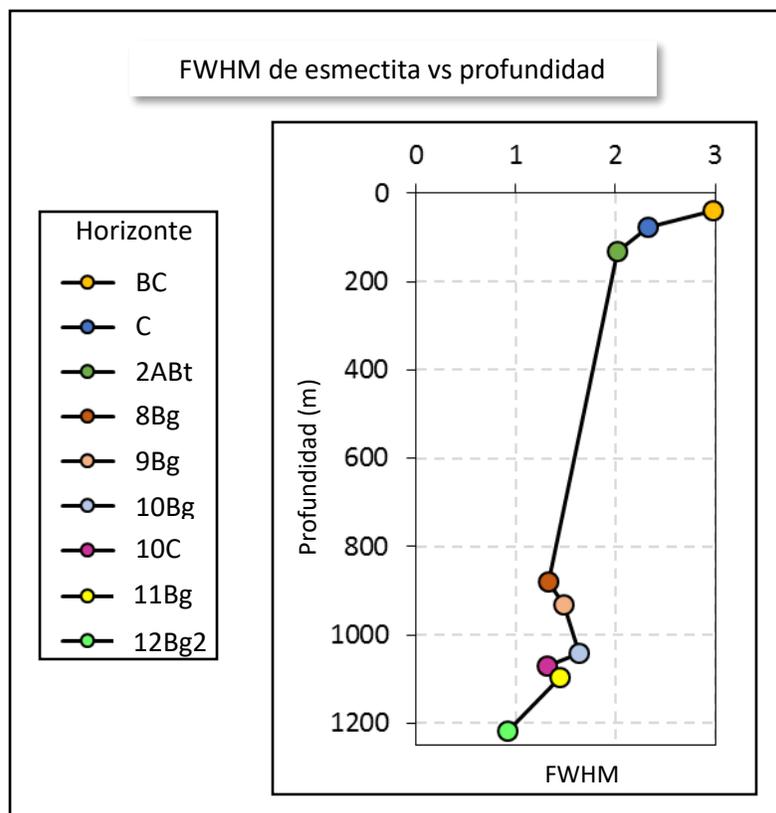


Figura 6.2. Valor de FWHM de las esmectita con respecto a la profundidad del horizonte de suelo analizado del perfil TII22.

Si bien, parte de las esmectitas dioctaédricas en los suelos son provenientes de las rocas analizadas, la “cristalinidad” (**Tabla 5.6, Figura 6.1**) disminuye en las esmectitas de los suelos comparada con la de aquellas presentes en las rocas, lo cual podría atribuirse a su afectación por pedogénesis o a una mezcla de esmectitas con diferente grado de “cristalinidad” provenientes de diferentes fuentes de aporte.

Al realizar una comparación de la “cristalinidad” de las arcillas del perfil TIIZ2, se detecta una tendencia general a su incremento con respecto a la profundidad del horizonte estudiado (**Figura 6.2**), lo que sugiere un aumento del arreglo cristalino derivado de la compactación.

6.2.4. Interestratificados

Los interestratificados pueden haber sido heredados partir de los sedimentos fluviales de la variada mezcla de litologías de la zona como a la transformación de filosilicatos, tal podría ser el caso de los interestratificados de los horizontes BC y 12Bg2 del perfil TIIZ2. En el caso del horizonte 12Bg2, los interestratificados podrían deberse a la salida del K⁺ interlaminar de las illitas por efecto del lavado del agua del arroyo Tinajas, dejando vacantes para el ingreso de cationes hidratados como el Ca (aumenta de <1 % a 2.79 % en esta parte baja del perfil) o el Na (el agua de la subcuenca del río Bacanuchi es bicarbonatada sódica), esta transformación de las arcillas explicaría el desorden cristalino de los interestratificados (1.57).

6.3. Comparación entre las arcillas de los suelos, rocas y lodo minero

Una vez caracterizadas las arcillas y dilucidado su origen, se persigue el objetivo de identificar la existencia de cambios en las arcillas del perfil TIIZ1B, presumiblemente afectado con la solución ferro-cuprífera vertida en el 2014, al compararlas con las del perfil de referencia (TIIZ2), las de las rocas (material parental) y aquellas del lodo minero (fase sólida del vertido). Para esto es necesario comprobar la real afectación del perfil TIIZ1B por la presencia de contaminación residual.

6.3.1. Determinación de afectación del perfil TIIZ1B por el vertido minero del 2014

Como se sabe, el área de estudio es una zona mineralizada cuya explotación se ha realizado durante más de una centuria, lo que ha expuesto a su entorno a un

impacto ambiental. De acuerdo a Moreno (1990), la parte norte de la cuenca del río Sonora ha recibido varias descargas de desechos ácidos provenientes de las minas aledañas, sobre todo de la Compañía Minera de Cananea (CMC, hoy Buenavista del Cobre), responsable de 9 vertimientos de las aguas residuales procedentes de las presas de jales azolvadas y rebalsadas. Estos vertimientos tuvieron lugar entre 1978 y 1985 y afectaron tierras tanto de cultivo como ganaderas ubicadas en los márgenes del río, esto propició que la delegación estatal de la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) clausurará, en noviembre de 1986, de forma temporal, el área de la concentradora de la CMC, misma que trabajó en la expansión de sus represas de jales.

Con lo anterior, se establece que el derrame de la solución ácida ferro-cuprífera proveniente del represo de jales Tinajas 1 de la mina Buenavista del Cobre, suscitado en agosto de 2014, no es el primero en la zona pero debido a su reciente suceso es posible determinar la contaminación residual derivada del mismo.

Para determinar la contaminación residual en el perfil TIIZ1B se usaron parámetros indirectos como el color, el pH y la CE, haciendo una comparación entre los valores del mismo perfil y contra los del perfil TIIZ2.

En el análisis de campo, se detectó que tanto el perfil TIIZ2 como el TIIZ1B son de color pardo. Si bien, el primero presenta tonalidades rojizas, en el segundo se observó un manchón amarillo-naranja entre los 70 y 120 cm de la pared vertical del perfil y hasta los 24 cm de profundidad horizontal. Esta coloración amarillo-naranja se asoció con contaminación residual dejada tras las actividades de recolección de 7,398 m³ de suelos y sedimentos afectados con el vertido minero del 2014, realizadas por parte de la empresa minera, pues era muy similar al que presentaba el material recolectado y que fue denominado “visiblemente afectado” y, además, se encontraba solamente en una porción del perfil TIIZ1B.

Una comparación entre los resultados físico-químicos y mineralógicos indica que las variaciones en algunas propiedades del suelo se correlacionan con los cambios de color mientras que otras muestran un comportamiento opuesto.

Los resultados de colorimetría indican que el perfil TIIZ2 tiene valores más altos tanto en luminosidad como en las tonalidades roja y amarilla que el perfil TIIZ1B.

Dichos valores pueden estar asociados con el alto contenido de Fe y Mn de origen natural y no serán utilizados para compararlos con los resultados del perfil TIIZ1B. Por otro lado, los valores de pH (7.26 a 8.98) y de CE ($\leq 180 \mu\text{S}/\text{cm}$) del perfil TIIZ2 se consideran como los naturales del suelo y, por lo tanto, los de referencia.

En la parte superior del perfil TIIZ1B, entre los 30 y 80 cm, el color tiene los valores más bajos tanto en luminosidad como en las tonalidades roja y amarilla, pH alcalino y CE que no rebasa los $60 \mu\text{S}/\text{cm}$. A partir de los 80 cm de la pared vertical del perfil, los valores de los parámetros del color aumentan, el pH disminuye hasta alcanzar valores de 3.44 y la CE incrementa hasta $1131 \mu\text{S}/\text{cm}$, estos cambios denotan la afectación del suelo con la solución ferro-cuprífera. En el eje horizontal, mientras mayor es la profundidad, los valores de luminosidad y de las tonalidades roja y amarilla disminuyen, el pH aumenta y la CE tiende a disminuir después de un notable incremento, lo anterior denota disminución más no ausencia de la contaminación del suelo.

Ahora bien, el comportamiento de los valores del pH del suelo del perfil TIIZ1B es inverso a los valores de la tonalidad amarilla (b^*) del mismo, lo que puede estar relacionado con la afectación del suelo por la solución ácida ferro-cuprífera derramada que propició la disminución de su pH y la precipitación de compuestos amorfos de hierro, proporcionándole tonalidades amarillo-naranjas.

También existe una alta correlación de la CE con el parámetro L^* del color, lo cual estaría relacionado con la precipitación de sulfatos que con su color blanco aumentan la luminosidad. Mediante DRX se detectó la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) entre los 90 y 100 cm de profundidad en el eje vertical mientras que en la parte superior del perfil y entre los 29 y 34 cm de profundidad en el eje horizontal no está presente, así como tampoco dentro de la mineralogía del perfil TIIZ2.

Lo anterior concuerda con lo reportado por Ramos (2017), en su estudio de la evaluación de la contaminación residual en suelos y sedimentos de la cuenca del río Sonora, a partir del cual encontró una fuerte correlación entre los valores altos y anómalos de la CE (entre 247 y $1257 \mu\text{S}/\text{cm}$) y la concentración de SO_4^{2-} y Ca^{2+} solubles de las muestras afectadas por el vertido minero, lo que asoció con la precipitación de yeso en los suelos y sedimentos afectados debido a que los sulfatos

(>6000 mg/L) presentes en la solución ácida ferro-cuprífera reaccionaron con el Ca^{2+} liberado por las reacciones de intemperismo aceleradas de minerales como las plagioclasas y con la cal adicionada como parte de las actividades de mitigación del impacto.

Adicionalmente, mediante el análisis de micromorfología realizado para el presente trabajo, se identificó que la precipitación de cristales aciculares de yeso intraporos y alrededor de granos minerales forma cristales que son más pequeños conforme aumenta la profundidad.

Una vez habiendo identificado contaminación residual en el perfil, se hace necesario discutir sobre los metales pesados en que se enriquecieron estos suelos y los procesos de retención de los mismos.

6.3.1.1. Mecanismos de retención de los contaminantes

La contaminación residual determinada en el perfil TIIZ1B permite inferir que el tiempo de interacción (aunque desconocido) entre el suelo y el agua de la corriente del arroyo Tinajas, cargada con la solución ácida ferro-cuprífera, fue suficiente para permitir su infiltración en el suelo, favorecida por tener una textura franco-arenosa (CA), que teóricamente tiene una conductividad hidráulica máxima de 100 cm/día (Siebe *et al.*, 2006).

Si bien, la corriente del arroyo Tinajas cargada con el vertido minero siguió su curso aguas abajo, la solución infiltrada en la matriz del suelo afectó no solamente la pared vertical del mismo sino que pudo migrar hacia el interior, hasta 34 cm de profundidad (que pudo haber sido mayor previo a las actividades de recolección de material “visiblemente impactado”) en el eje horizontal, lo que propició la modificación de las propiedades físico-químicas y mineralógicas del suelo.

Una vez que el vertido minero diluido en las aguas del arroyo Tinajas entró en contacto con el suelo, la capacidad filtro de éste pudo haber retenido en el espacio poroso partículas presentes en la solución ácida ferro-cuprífera, como los minerales determinados por medio de la DRX en la fracción arcilla de la muestra denominada “lodo minero” (como esmectita, illita, caolinita y jarosita), lo que podría estar relacionado con la presencia de coquimbita entre los 90 y 100 cm de profundidad en el eje vertical del perfil TIIZ1B.

De los elementos químicos presentes en la solución ácida ferro-cuprífera (Fe, Al, Cu, Mn, Zn, As, Ni, Cd, Pb y Cr), se determinó enriquecimiento en As, Cu y Fe en la porción del perfil TIIZ1B con contaminación residual, debido a que la concentración de estos elementos rebasó considerablemente su respectiva concentración media en el perfil TIIZ2 y en los valores de línea base obtenidos de sedimentos de corrientes tributarias del arroyo Tinajas (SGM, 1999 y 2006).

Se considera que en la retención de dichos elementos, procesos como la precipitación y la adsorción tienen un papel importante. En cuanto a la precipitación, ésta pudo haberse dado por el cambio de pH entre las aguas del arroyo Tinajas acidificadas con el vertido minero (entre el 9 y el 14 de agosto el agua superficial de la parte alta de la Cuenca del Río Sonora presentó un valor de pH mínimo de 5.9 (Laboratorios ABC 2014 en Ramos, 2017)), y el suelo (pH básico >8). Este mecanismo favoreció, no solo la formación de los recubrimientos de compuestos de hierro observados alrededor de las partículas minerales del suelo, sino también la formación de los cristales aciculares de yeso, ambos observados por medio del análisis micromorfológico (**Figura 5.23**).

Por la naturaleza del evento y su duración, la precipitación del As, Cu y Fe sobre la fracción mineral del suelo fue un proceso relativamente rápido, que dio lugar a la formación de compuestos amorfos que no pudieron ser determinados mediante la DRX. Pese a ello, es evidente una correlación entre la variación en la concentración del Fe con la del As, lo que permite suponer que la posible formación de hidróxidos de Fe favoreció la coprecipitación del As (Romero *et al.*, 2007).

En cuanto al proceso de adsorción, se ha de considerar el PCC determinado en la fracción total de las muestras del perfil TIIZ1B, recordando que el PCC del suelo depende predominantemente de los coloides presentes en el mismo, dentro de los cuales están las arcillas, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn así como la materia orgánica, esta última considerada como poco presente en las muestras analizadas dada la textura franco-arenosa del suelo y su incipiente estructura, que permiten una buena aireación del mismo en época de secas que favorece la oxidación de la materia orgánica.

Los PCC determinados en la muestra tomada entre los 30 y 40 cm de profundidad en el eje vertical fueron a pH de 2.3 y de 6.1, por lo que podrían estar influenciados

por esmectita (PCC 2.3), al ser el mineral arcilloso predominante, como por óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, tales como goethita (α -Fe(OH)₃; PCC 5.9-6.7), hematita (α -Fe₂O₃; PCC: 4.2-6.9) y pirolusita (β -MnO₂; PCC 4.6-7.3), aunque éstos no fueron identificados por medio de la DRX. El PCC determinado entre los 80 y 90 cm del eje vertical fue a pH de 3.7, por lo que se atribuye a la caolinita (PCC \leq 2-4.6). Finalmente, el PCC determinado entre los 29 y 34 cm de profundidad horizontal del perfil fue a pH \leq 2, por lo que puede corresponder tanto a la caolinita como a la esmectita (PCC \leq 2-3).

Ahora bien, considerando la presencia de los minerales arcillosos en el perfil TIIZ1B así como la carga eléctrica de los mismos, es posible suponer que también se propició la retención del As y del Cu en la superficie de las arcillas por la diferencia de cargas electrostáticas. Tomando en cuenta que entre los 80 y 90 cm del eje vertical del perfil TIIZ1B el PCC (pH 3.7) es mayor al pH de la muestra en ese mismo punto, las arcillas caoliníticas estarían adquiriendo cargas positivas con capacidad de retención de cargas negativas como las de los compuestos generadas por el As y rechazarían las cargas positivas del Cu, permitiendo su ingreso hacia la profundidad horizontal del perfil.

En cuanto al PCC (<2) determinado entre los 29 y 34 cm de profundidad en el eje horizontal del perfil, éste es menor que el pH del suelo en ese mismo punto por lo que estaría contribuyendo a un ligero incremento en la carga neta, predominantemente negativa, de las esmectitas, con lo cual, por una igualdad de signo de las cargas electrostáticas, la capacidad de retención del As disminuyó pero incrementó la capacidad de retención del Cu.

Aunque la empresa minera llevó a cabo el retiro y disposición de 6,093 m³ de suelos y sedimentos perceptiblemente afectados (Gutiérrez y Romero, 2015) de acuerdo con Ramos (2017), la presencia de elementos pesados asociados al vertido de la solución ácida ferro-cuprífera en los suelos y sedimentos está en formas estables (ya sea retenidos en minerales pre-existentes o dentro de formas minerales de neoformación) mientras las condiciones de pH y/o redox no sean alteradas por un derrame similar.

6.3.2. Comparación entre las arcillas presentes en los suelos, las rocas y el lodo minero

La presencia de esmectita en todas las matrices analizadas permite hacer una comparación considerando su grado de “pureza” (ausencia de interestratificados) (**Figura 6.3**) y “cristalinidad” (**Figura 6.4**). En este sentido, la esmectita de las rocas y del lodo minero funge como parámetro de comparación, pues las primeras están en un medio considerado natural y sin pedogénesis, mientras que el segundo se encontraba en un medio altamente modificado por procesos de recuperación mineral.

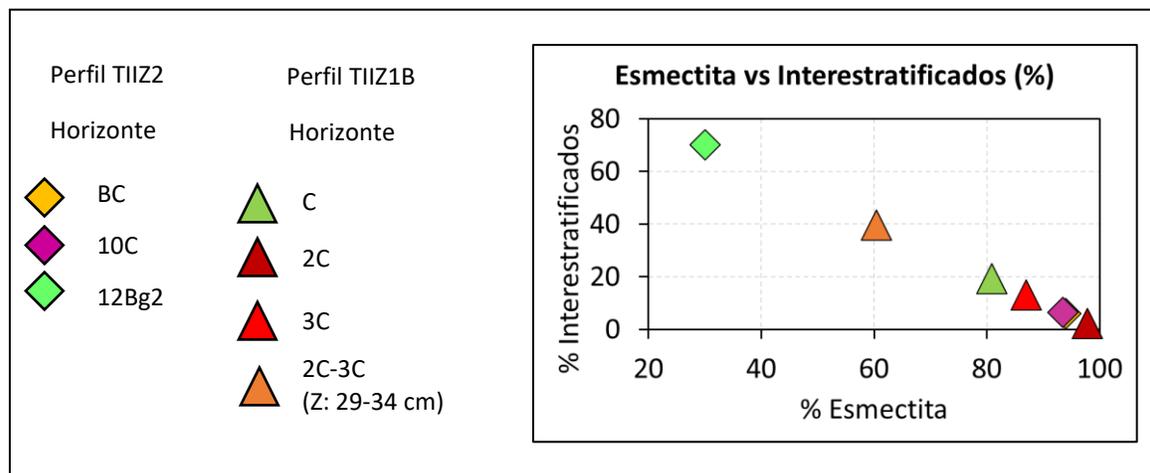


Figura 6.3. Gráfica comparativa del porcentaje de esmectita vs el porcentaje de interestratificados en horizontes de suelo de los perfiles TIIZ2 y TIIZ1B.

En las rocas con alteración hidrotermal predominan las esmectitas, sus valores FWHM (R1: 0.74; R2: 0.57) indican que son las de mayor “cristalinidad” y no tienen interestratificados. Por otro lado, aunque en el lodo minero tampoco hay interestratificados, la “cristalinidad” de la esmectita es baja (FWHM= 2.16).

La baja “cristalinidad” en las esmectitas del lodo minero podría responder a una alteración de su estructura por la remoción de los cationes intercambiables y la corrosión de la capa octaédrica (Steudel *et al.*, 2009), provocada por las condiciones de pH ácido (<3) bajo las que se encontraban permanentemente, considerando que fueron recolectadas del fondo del Represo Tinajas 1, receptor de la solución enriquecida con el Cu recuperado mediante la lixiviación de terreros por la adición

de ácido sulfúrico (H₂SO₄), proceso que puede tomar de 45 a 60 días (Codelco Educa, s.f.).

Considerando los valores de referencia de FWHM, la “cristalinidad” de las esmectitas de la mayoría de los horizontes de suelo (**Figura 6.4**) es intermedia, lo cual puede ser atribuido a efectos de la pedogénesis. Por otro lado, las esmectitas de la mayoría de las muestras de suelo carecen de interestratificados pero, considerando a los horizontes que los presentan, el 2C (43) y el 3C (44) (con mayor contaminación residual) del perfil TIIZ1B, son de los que presentan el menor porcentaje de interestratificados ($\leq 13\%$) (**Figura 6.3**) con la mayor “cristalinidad” (FWHM entre 0.86 y 0.32) (**Figura 6.4**).

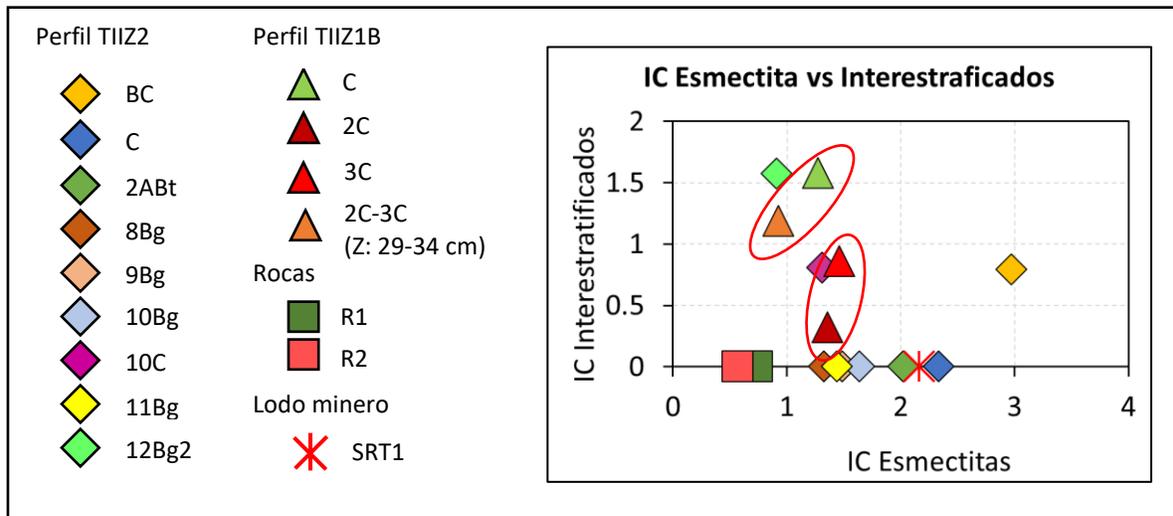


Figura 6.4. Gráfica comparativa del índice de cristalinidad (IC) de esmectitas e interestratificados presentes en las muestras de suelo, rocas y lodo minero analizados (nótese la ausencia de interestratificados en varias de las muestras).

Con un mayor enfoque en las esmectitas de algunas muestras del perfil TIIZ1B, y teniendo en cuenta que en este suelo hay evidencias de contaminación residual, se podría considerar que la disminución de la “cristalinidad” de las esmectitas de aquellas muestras de suelo con mayor contaminación residual, en comparación con la de menor contaminación residual (horizonte 2C-3C Z: 29-34 cm), podría relacionarse con la afectación de la estructura de los interestratificados por el contacto con la solución ferro-cuprífera vertida en el arroyo Tinajas.

La disminución del pH de las aguas, hasta llegar a ser ácido, pudo haber impulsado la expulsión de los cationes de K⁺ interlaminares, dejando espacios vacantes que pudieron ocuparse con cationes hidratados presentes en dicho vertido minero,

generando una disminución en el porcentaje de interestratificados y favoreciendo su transformación a esmectitas de baja “cristalinidad”. Por otro lado, esta acidez también pudo haber removido los cationes intercambiables del espacio interlamina de las esmectitas (Steudel *et al.*, 2009), modificando su estructura lamina y provocando una disminución en su “cristalinidad”.

Los procesos de transformación o modificación de la estructura mineral de las arcillas bajo medios ácidos han sido estudiados tanto en pruebas de laboratorio (Frempong & Yanful, 2006; Steudel *et al.*, 2009; Agbenyeku *et al.*, 2016) como en ambientes naturales (Egli *et al.*, 2001). Como ejemplo se menciona una prueba experimental en la que sometieron muestras de esmectitas puras a condiciones de fuerte acidez ($\text{pH} < 2$) por la adición de ácido sulfhídrico 5M a 80 °C, logrando una disolución estructural hasta después de 20 horas (Steudel *et al.*, 2009). Otro análisis experimental realizado en columnas de suelos arcillosos, irrigados con Drenaje Ácido de Mina con pH ácido (2.6) y altas concentraciones de sulfato (5200 mg/L) y Fe (654 mg/L), sugiere que los interestratificados de illita/vermiculita sufrieron disolución, generando illita y vermiculita como fases separadas dentro del suelo y que la estructura de las esmectitas sufrió modificaciones, reduciendo su CIC (Frempong & Yanful, 2006).

La transformación de las arcillas en ambientes naturales, como es de esperarse, toma más tiempo para efectuarse. Por ejemplo, un estudio en una cronosecuencia de suelos ácidos ($\text{pH} \sim 3.5-4.7$) en los Alpes Suizos, indica que la transformación de esmectita hidrox-interestratificada a esmectita, fue determinada a partir de su identificación en dos horizontes con una diferencia de edad de ~8000 años (Egli *et al.*, 2001), pese a la fuerte acidez del medio.

De lo anterior, se deduce que la transformación de los minerales arcillosos en el suelo, requiere de tiempo y/o de condiciones sumamente agresivas. Si bien, es cierto que el perfil de suelo TIIZ1B estuvo expuesto a condiciones sumamente diferentes a las naturales en el momento en que la solución ácida ferro-cuprífera, diluida en las aguas del arroyo Tinajas, se infiltró a través de su matriz porosa, cabe también la posibilidad de que el contraste entre el porcentaje de esmectitas y de su grado de “cristalinidad” entre aquellas muestras de suelo con mayor contaminación residual, en comparación con la muestra de menor afectación

(horizonte 2C-3C Z: 29-34 cm), sea debido al intemperismo natural que afecta al suelo.

Este intemperismo incluye la exposición de la pared vertical del suelo al flujo del agua del arroyo Tinajas en época de lluvias, que puede estar lavando el K^+ interlaminar de los interestratificados, permitiendo que ese espacio sea ocupado por cationes hidratados, dando lugar a la formación de esmectita con baja “cristalinidad”, como en la muestra superficial del horizonte C (30-40 cm de la pared vertical), que no fue afectado por el vertido minero. Si bien, el intemperismo natural del suelo es lento, cabe señalar que es un proceso continuo y que la expansión-contracción de las arcillas expandibles, promovida por la alternancia de épocas de lluvia con periodos secos, también resulta en la alteración de su estructura cristalina.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

- El material parental de los suelos estudiados consta de sedimentos provenientes de las rocas alteradas hidrotermalmente de la región, transportados y depositados a lo largo del tiempo por las corrientes fluviales.
- El perfil TIIZ2 revela que la pedogénesis en la parte inferior de esta secuencia es menor que en la parte superior al dominar procesos reductomórficos favorecidos por la granulometría fina del material parental y por el desarrollo de suelo bajo condiciones de saturación con agua con duración suficiente, mientras que en la parte superior, la granulometría más gruesa aumentó la porosidad, la aireación y el drenaje permitiendo la iluviación de arcillas. Los carbonatos se presentan solo en la parte inferior del perfil, donde el suelo tiene influencia del agua de la corriente del arroyo Tinajas, y se atribuyen a su precipitación a partir de la alteración de las plagioclasas o del agua del arroyo al ser bicarbonatada cálcica.
- Los fragmentos de cutanes encontrados en algunos paleosuelos revelan la destrucción de un antiguo luvisol cercano a su depósito, que pudo haber sido erosionado como resultado de un cambio geomorfológico debido a levantamiento tectónico que posicionó a los suelos a nivel más alto con respecto a la corriente del río o a un cambio en el curso de las corrientes fluviales.
- La caracterización mineralógica de las arcillas reveló que tanto en los suelos, rocas con alteración hidrotermal y lodo minero predominan las esmectitas. Los suelos y el lodo minero también contienen illita y caolinita, además de que los primeros tienen interestratificados (perfil TIIZ1B: horizontes C, 2C y 3C; perfil TIIZ2: BC, 10C y 12Bg2).
- En cuanto al origen de las arcillas minerales, una fuente de aporte de las esmectitas dioctaédricas a los suelos son las rocas volcánicas con alteración hidrotermal R1 y R2 y la disminución en el grado de “cristalinidad” de las esmectitas de los suelos se asocia con la pedogénesis o con que proceden de diferentes fuentes. La “cristalinidad” de las illitas de los horizontes C indica que gran parte de ellas proviene del aporte del material parental y la

disminución en su “cristalinidad” en los horizontes B se asocia con efectos de la pedogénesis, pudiendo afectar la estructura de las illitas por pérdida de K^+ interlaminar o promoviendo la transformación de filosilicatos a illitas. La abundancia relativa de la caolinita es baja en todos los horizontes de suelo y no incrementa significativamente en los horizontes B o BC con respecto a su horizonte C (BC/C y 10Bg/10C), por lo que, al menos en las muestras de los horizontes analizados, no se detecta neoformación y se considera que fueron heredadas del material parental. La presencia de minerales interestratificados en todos los horizontes C del perfil TIIZ1B sugiere que han sido aportados al suelo por el material parental, sin embargo, los valores de FWHM de estos minerales, tanto en el perfil TIIZ2 como en el TIIZ1B, reflejan una baja “cristalinidad” que puede ser el resultado de su transformación por efecto de la pedogénesis.

- Se corroboró la contaminación residual en el perfil TIIZ1B haciendo uso de parámetros indirectos, como el color, pH y CE. Así, se determinó que el incremento en los vectores del color hacia tonalidades rojas (a^*) y amarillas (b^*) se relaciona con una disminución en el pH y un aumento en la concentración de Fe y el aumento en la luminosidad (L^*) está correlacionada con altos valores de CE y con la precipitación de yeso.
- Se determinó que las concentraciones de As, Cu y Fe, entre los 80 y 120 cm de la pared vertical y hasta una profundidad de 34 cm en el eje horizontal (entre los 90 y 10 cm del eje vertical), del perfil TIIZ1B, están por arriba de la media de su concentración en el perfil TIIZ2 y en los valores de línea base del SGM (1999 y 2006). El Fe y el As tienen un comportamiento similar, concentrándose donde el pH es más ácido y cuando el punto de carga cero es positivo, mientras que el comportamiento del Cu es inverso. La retención de los contaminantes se efectuó por medio de su filtración y/o precipitación (yeso y coquimbita), principalmente. Considerando que el PCC determinado en los coloides del suelo es cercano al de los minerales arcillosos, es probable que éstos hayan retenido compuestos de As y Cu en su superficie debido a la diferencia en sus cargas electrostáticas, sin embargo, esta inferencia requiere de análisis adicionales para responder por completo el cuarto objetivo del presente trabajo.

- Al comparar las esmectitas y los interestratificados de las muestras de suelo del perfil TIIZ1B con nulo o diferente grado de impacto por el vertido minero, aquéllas con mayor contaminación residual tienen mayor contenido de esmectita con menor “cristalinidad” así como un menor porcentaje de interestratificados con mayor “cristalinidad”. Este cambio estructural puede estar relacionado con la afectación del suelo con la solución ácida ferro-cuprífera, que promovió la corrosión de los interestratificados y la liberación de K^+ interlaminar, sin embargo, también puede ser el resultado del intemperismo natural que afecta al suelo, por estar bajo la influencia del arroyo Tinajas en época de lluvias.

7.2. Recomendaciones

- La determinación del origen de las esmectitas en los suelos, puede profundizarse en la caracterización de las mismas, realizando la determinación de su fórmula estructural que aportaría información sobre el grado de sustitución isomórfica generada por efectos de la pedogénesis.
- Para ahondar en la razón del incremento de la concentración de As, Cu y Fe en el perfil TIIZ1B, es útil realizar pruebas de extracción secuencial tanto en muestras del perfil TIIZ2 como en muestras del perfil TIIZ1B. Un incremento en la concentración de estos elementos en las fracciones soluble y fácilmente reducible, del suelo del perfil TIIZ1B, se espera como consecuencia de la interacción del suelo con el vertido minero.
- Para corroborar que la retención del As y del Cu en las arcillas del perfil TIIZ1B y la modificación de la estructura de las esmectitas y de los interestratificados resultaron de su afectación por el contacto con el vertido minero, pueden montarse columnas experimentales con muestras de suelo obtenidas de un punto cercano al perfil TIIZ1B y determinar la mineralogía de las arcillas, abundancia relativa y “cristalinidad” así como evaluar la concentración de los metales pesados en la fracción arcilla, antes y después de la irrigación de las columnas con una solución similar a la solución ácida ferro-cuprífera, procurando que sus características sean similares a las que tenía en el punto de contacto con el suelo en cuestión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agbenyeku, E. E., Muzenda, E. & Msibi, M. I. (2016). Chemical alterations in three clayey soils from percolation and interaction with acid mine drainage (AMD). *South African Journal of Chemical Engineering*, 21, 28-36.
- Allen, B. L. & Hajek, B. F. (1989). Minerals occurrence in soil environments. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (199-278). USA: Soil Science Society of America.
- Arribas, A. Jr. (1995). Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. En J.F.H. Thompson (ed.), *Magmas, fluids and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 23, pp. 419-454.
- Barceinas, H. (2015). Uso de propiedades magnéticas en suelos como indicadores paleo-ambientales y de actividades humanas antiguas (Tesis de maestría). Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Barnhisel, R. I. & Bertsch, P. M. (1989). Chlorites & hydroxy-interlayered clays. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (729-788). USA: Soil Science Society of America.
- Barra, F., Ruiz, J., Valencia, V. A., Ochoa-Landín, L., Chesley, J. & Zurcher, L. (2005). Laramide porphyry Cu-Mo mineralization in northern Mexico: age constraints from Re-Os geochronology in molybdenite. *Econ. Geol.*, 100, 1605-1616. doi: 10.2113/gsecongeo.100.8.1605
- Barton, CD. & Karathanasis, A. D. (2002). Clay minerals. In R. Lal. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (187-192). New York, USA: Marcel Dekker.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José, Costa Rica: INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACIÓN PARA LA AGRICULTURA.
- Borchardt, G. (1989). Smectites. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (675-727). USA: Soil Science Society of America.

- Carretero, M. y Pozo, M. (2008). *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. Madrid, España: Paraninfo. p. 406.
- Codelco Educa. (s.f.). Producción del cobre. Octubre, 2017, de Codelco Educa Sitio Web: <https://www.codelcoeduca.cl/index.asp>
- Cruz-y-Cruz, T., Sedov, S., Sánchez, G., Pi-Puig, T., Pustovoytov, K., Barceinas-Cruz, H., Ortega-Guerrero, B. & Solleiro-Rebolledo, E. (2014). Late Pleistocene - Holocene palaeosols in the north of Sonora, Mexico: chronostratigraphy, pedogenesis and implications for environmental history. *Eur J Soil Sci.*, 65, 455–469. doi:10.1111/ejss.12132
- Del Río R., Ochoa L., Valencia M., Calmus T., Meza D., Salgado S., Kirk J., Ruiz J. & Mendivil H. (2015). New U-Pb and Re-Os geochronology of Laramide porphyry copper mineralization along the Cananea lineament, northeastern Sonora, Mexico: Contribution to the understanding of the Cananea copper district. *Ore Geol. Rev.*, 81 (3), 1125-1136. doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.11.029
- Dixon, J. B. (1989). Kaolin and serpentine group minerals. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (468-519). USA: Soil Science Society of America.
- Domènech, X., y Peral, J. (2006). *Química ambiental de sistemas terrestres*. Barcelona, España: REVERTÉ S.A.
- Egli, M., Mirabella, A. & Fitze, P. (2001). Clay mineral formation in soils of two different chronosequences in the Swiss Alps. *Geoderma*, 104, 145-175.
- Evans, M. E. & Heller, F. (2003). *Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics*. San Diego, USA: Academic Press.
- Fanning, D. S., Keramidas, V. Z. & El-Desoky, M. A. (1989). Micas. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (551-634). USA: Soil Science Society of America.
- FAO-UNESCO. (2009). *Guía para la descripción de suelos*. Roma, Italia: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. p. 26.

- FAO-UNESCO. (2016). *Base referencial mundial del recurso suelo 2014*. Roma, Italia: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- Frempong, E. M. & Yanful, E. K. (2006). Chemical and mineralogical transformations in three tropical soils due to permeation with acid mine drainage. *Bull. Eng. Geol. Env.*, 65, 253-271.
- Geboy, N. J., & Engle, M. A. (2011). *Quality assurance and quality control of geochemical data—A primer for the research scientist*. U.S. Geological Survey Open-File Report, 2011-1187.
- Gjems, O. (1962). A swelling dioctahedral clay mineral of a vermiculite-smectite type in the weathering horizons of podzols. Institute of Soil Science, Agricultural College of Norway. Vollebakk: 183-193.
- González-León, C. (2010). Evolución geológica y disposición del paisaje actual. En F, Molina y T. Van. (Eds), *Diversidad Biológica de Sonora* (pp. 27-28). México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Grupo México (2017). Historia. Junio, 2017, del Portal Oficial de Grupo México Sitio Web: <http://www.gmexico.com/site/nosotros/historia.html>
- Gutiérrez, M. y Romero, F. (2015). Valoración del daño ambiental en la cuenca del Río Sonora, asociado al derrame del 06 de agosto de 2014 de Buena Vista del Cobre. En R. Monreal, L. Valenzuela y F. Cendejas. (Eds.), *Memorias de la XXXI Convención Internacional de Minería de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C.* (pp. 604-614). Acapulco, México.
- Inafed. (s.f.). Cananea. Febrero 2017, de inafed Sitio web: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM26sonora/municipios/26019a.html>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos*. México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2013). Carta edafológica de la Heroica Ciudad de Cananea (escala 1: 250 000) H12-5. Sonora.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2015). *Anuario estadístico y geográfico de Sonora*. México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- International Centre for Diffraction Data. (1997-2017). Quantitative analyses. Reference intensity ratio. Diciembre, 2017, de International Centre for Diffraction Data Sitio web: <http://www.icdd.com/knowledge/tutorials/pdf/Quantitative%20Analysis%20RIR.pdf>
- Klein, C., y Hurlbut, C. (1997). *Manual de Mineralogía*. Barcelona, España: REVERTÉ S.A.
- Leyva, J. (2007). *Reuso del agua. Un análisis de factibilidad en localidades del Río Sonora* (Tesina de especialidad). El Colegio de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- Meléndez C. y Camacho, A. (2009). Espectrometría de fluorescencia de rayos x. *Aventuras del Pensamiento (UACH)*, 49 (enero-marzo 2009), 1-4.
- Meunier, A., Velde, B. & Zalba, P. (2004). Illite K-Ar dating and crystal growth processes in diagenetic environments: a critical review. *Terra Nova*, 16, 296-304. doi: 10.1111/j.1365-3121.2004.00563.x.
- Moore, D. & Reynolds, R. (1997). *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford, New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS.
- Moreno, J. L. (1990). El deterioro del medio ambiente. *Revista de El Colegio de Sonora*, II (2), 311-355.
- Musso, T. B., Pettinari, G., Parolo, M. E. y Mesquín, L. (2017). Arcillas esmectíticas de la región norpatagónica Argentina como barreras hidráulicas de rellenos sanitarios y agentes de retención de metales pesados. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 33 (I), 141-152. doi: <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2017.33.01.13>
- Mykietiuik, K., Fernández, R. y Azevedo, F. (2005). Alteraciones hidrotermales superpuestas: Producto de fluidos de pH neutro y ácido en el cerro Guanaco,

- macizo del Deseado, Santa Cruz. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60 (1), 23-31.
- Navarro, G. y Navarro, S. (2013). *Química agrícola: química del suelo y de los nutrientes esenciales para las plantas*. 3ª. Ed. España: Ediciones Mundi-Prensa.
- Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y. (2003). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. USA: Springer.
- Peláez, G. (2010). *1906: La huelga de Cananea*. Junio, 2017, de Fondo de Cultura Económica Sitio Web: http://www.fondodeculturaeconomica.com/editorial/prensa/Detalle.aspx?seccion=Detalle&id_desplegado=36092
- Plancon, A., Giese, R. F. & Snyder, R. (1988). The Hinckley Index for kaolinites. *Clay Minerals*, 23, 249-260.
- Pollution Control Agency. (2017). *Soil sample collection and analysis procedures*. Minnesota Pollution Control Agency Open-file report, c-prp04.
- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C. & Blackwood, D. S. (s.f). *A laboratory manual for X-Ray Powder Diffraction*. USA: USGS. Recuperado de <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/index.htm>
- Portal Oficial del Municipio de Cananea. (2017). Cananea 2015-2018. Historia. Junio, 2017, del Portal Oficial del Municipio de Cananea Sitio web: <http://www.cananea.gob.mx>
- Ramos, D. (2017). Evaluación de la contaminación residual y del riesgo ambiental en suelos y sedimentos afectados en la cuenca del Río Sonora (Tesis de maestría). Instituto de Geología. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México.
- Righi, D., & Meunier, A. (1995). Origin of clays by rock weathering and soil formation. In B. Velde. (Ed.), *Origin and mineralogy of clays* (43-161). Berlín, Alemania: Springer.

- Rivera, Y. (Octubre, 2016). Efecto de la interacción entre carbonatos pedogénicos y un lixiviado ácido de mina. Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, México.
- Rodríguez, N. E., Segura, M. A., Orozco, J. A., Fortis, M., Preciado, P., Olague, J. y Yescas, P. (2017). Arsénico edáfico y su distribución en el distrito de riego 017: uso de métodos de interpolación. *Terra Latinoamericana*, 35, 19-28.
- Romero, F.M., Armienta, M.A. & González, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*, 22 (1), 109-127. doi: doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.07.017
- Rossignol, J. P. y Geissert, D. (1987). *La morfoedafología en la ordenación de los paisajes rurales: Conceptos y primeras aplicaciones en México*. Xalapa, Veracruz, México: INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES SOBRE RECURSOS BIÓTICOS.
- Schulze, D. G. (1989). An introduction to soil mineralogy. In J. B. Dixon & S. B. Weed. (Eds.), *Minerals in soil environments* (1-34). USA: Soil Science Society of America.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM). (1999 y 2006). Geoquímica de sedimentos de arroyo de las cartas (escala 1:50 000) H12B54, H12B53, H12B52, H12B64, H12B63, H12B62, H12B74, H12B73, H12B72, H12B83, H12B82, H12D14, H12D13, H12D12, H12D23, H12D22, H12D32.
- Servicio Meteorológico Nacional (SMN) (s.f.). Normales climatológicas. Febrero, 2017, de Servicio Meteorológico Nacional Sitio web: <http://smn.cna.gob.mx/tools/RESOURCES/Normales5110/NORMAL26126.TXT>
- Siebe, C., Jahn, R. y Sthar, K. (2006). *Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo*. 2ª. Ed. México: UNAM.
- Singer, D. A., Berger, V. I. & Moring, B. C. (2005). *Porphyry copper deposits of the world: data-base, map, and grade and tonnage models*. U.S. Geological Survey Open-File Report, 2005-1060.

- Soil Science Society of America. (2017). *Micromorphology*. Abril, 2017, de Soil Science Society of America Sitio web: <https://www.soils.org/membership/divisions/soilmineralogy/micromorphology>
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry* (2a. ed.). USA: Elsevier Science. p. 290.
- Steudel, A., Batenburg, L. F., Fischer, H. R., Weidler, P. G. & Emmerich, K. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 44, 105-115.
- Targulian, V. & Bronnikova, M. (2002). Sequence of illuviation cutans' formation in albeluvisols. 17th WCSS, Thailand.
- Targulian, V.O. & Krasilnikov, P. V. (2007). Soil system and pedogenic processes: Self-organization, time scales, and environmental significance. *Catena*, 71 (31), 373-381.
- Thorez, J. (1989). Between the cristal and the solutions. A graphical overview of the passage to, from and of the clay minerals in the lithosphere during weathering. In A. Barto-Kyriakidis. (Ed.), *Weathering, its Products and Deposits* (49-120). Athens, Greece: Teophrastus Publishing & Proprietary.
- U. S. Geological Survey (USGS). (s.f.). *Clay mineral identification flow diagram*. U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.
- Valencia M., Ochoa L., Noguez B., Ruiz J. y Pérez E. (2006). Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. *Bol. Soc. Geól. Mex.*, LVIII (1), 1-26.
- Vega-Granillo, E. L., Cirett-Galán, S., De la Parra-Velasco, M. L. y Zavala-Juárez, M. (2011). Hidrogeología de Sonora, México. En T. Calmus. (Ed.), *Panorama de la geología de Sonora, México* (pp. 267-298). Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, México.
- Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals. In B. Velde. (Ed.), *Origin and mineralogy of clays* (8-41). Berlín, Alemania: Springer.

Wilson, M. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34, 7-25. doi: 10.1180/000985599545957