



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estabilización del Zn por los coloides del suelo en
la zona minera de Xichú, Gto.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**LICENCIADA EN CIENCIAS DE LA
TIERRA**

P R E S E N T A:

MARTHA DANIELA BOBADILLA BALLESTEROS



**Director de tesis:
DRA. NORMA EUGENIA GARCÍA CALDERÓN
Querétaro, 2019**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno
Bobadilla
Ballesteros
Martha Daniela
442 116 31 90
Universidad Nacional Autónoma de México
Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación
Facultad de Ciencias
Licenciatura en Ciencias de la Tierra
413047607
2. Datos del tutor
Dra.
Norma Eugenia
García
Calderón
3. Datos del sinodal 1
M. en C.
Elizabeth
Fuentes
Romero
4. Datos del sinodal 2
Dra.
Ma del Carmen
Gutiérrez
Castorena
5. Datos del sinodal 3
Dra.
Marina
Vega
González
6. Datos del sinodal 4
Dra.
Beatriz Marcela
Millán
Malo
7. Datos del trabajo escrito
Estabilización del Zn por los coloides del suelo en la zona minera de Xichú, Gto.
48 pp
2019

En memoria de mis padres,

Eduardo y Martha.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Ciencias, a la Unidad Multidisciplinaria de Docencia e Investigación de la Facultad de Ciencias, Campus Juriquilla y a la Licenciatura en Ciencias de la Tierra por el apoyo, espacio y los recursos brindados en mi desarrollo académico y personal.

Al Laboratorio de Conservación y Degradación de los Recursos Edáficos por las instalaciones y recursos brindados para la realización de esta tesis.

A la Dra. Norma Eugenia García Calderón, directora de ésta tesis y a mis sinodales: M. en C. Elizabeth Fuentes Romero, Dra. Ma. Del Carmen Gutiérrez Castorena, Dra. Marina Vega González y la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo por el tiempo brindado a la revisión y corrección de este trabajo.

A la M. en C. María Carolina Muñoz Torres y al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias de la UNAM, por las instalaciones, recursos y tiempo brindados para el análisis de determinación de Zn en suelos.

A la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo y al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por el análisis y asesoría en la identificación de las arcillas.

A la Dra. Marina Vega González y al Laboratorio de Geoquímica de fluidos Corticales por el apoyo brindado para las fotografías de limos en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Al Dr. Noé Velázquez Rosas, a la Dra. Miriam Guadalupe Bojorge García y al Dr. Braulio Ayala García por las asesorías y orientación en los análisis estadísticos realizados en esta tesis.

AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL

Agradezco a mis padres, por el amor, los aprendizajes compartidos, por transmitirme la pasión que tenían a las ciencias y por enseñarme a persistir y luchar por lo que soñamos.

A mi hermano Emmanuel, por ser mi apoyo, ejemplo y compañero en ésta aventura. Te quiero mucho.

A mi familia Bobadilla y Ballesteros por su amor y apoyo en todo momento.

A mis tíos Lucy y Javier y a mi prima Susi por apoyarme desde el primer momento que decidí entrar a la UNAM y mudarme de ciudad. Sin su amor y apoyo no hubiera podido realizar este trabajo. Les quiero y admiro.

A mis tíos Elvia y Luis por su calidez, amor y hacerme sentir en casa desde el momento en que fui a presentar mi examen de admisión. Gracias por tanto.

A la Dra. Norma, por abrirme las puertas del laboratorio desde los primeros semestres y hacerme parte del grupo de trabajo. También gracias por impulsar mi desarrollo profesional y personal apoyándome en la presentación de trabajos en congresos nacionales e internacionales.

A Liz y Miriam por ser excelentes profesoras en la licenciatura y por la amistad que hemos hecho al transitar de los años.

A Xochitl, Eder, Fer, Erika, Charly, Juana, Carlos, Blanca, Sara, Paly, Bejamin, Arturo, Beto y más amigos que han hecho mi transitar universitario una de las mejores etapas de mi vida.

A Ale, Alex y Braulio por ser grandes amistades que he conseguido en mi transitar queretano. Por su tiempo apoyo y consejos en éstos últimos años.

A Atenea, Luna, Valeria y Carolina por los años de amistad y que a pesar de la distancia siguen forma parte de mi vida.

INDICE

CAPITULO I

1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes.....	2
1.2.1 Contaminación de suelos.....	2
1.2.2 Coloides inorgánicos.....	3
1.2.3 Coloides orgánicos.....	4
1.2.4 Proceso de sorción	5
1.2.5 Complejos arcilla-humus	6
1.2.6 El Zn en los suelos.....	6
1.2.7 Interacción entre materia orgánica y Zn.....	8
1.2.8 Antecedentes de la zona minera de Xichú, Guanajuato.....	9
1.3 Justificación.....	9
1.4 Objetivos.....	10
1.4.1 General.....	10
1.4.2 Particulares.....	10
1.5 Hipótesis.....	10

CAPITULO II

2 Sitio de estudio.....	11
2.1 Fisiografía.....	12
2.2 Geología.....	12
2.3 Edafología	13
2.4 Hidrología.....	14
2.5 Clima.....	14
2.6 Vegetación.....	15
2.7 Uso de suelo	16

CAPITULO III

3	Materiales y métodos.....	17
3.1	Trabajo de gabinete.....	17
3.2	Trabajo de campo y diseño de muestreo	18
3.3	Caracterización de las propiedades físicas y químicas del suelo.....	18
3.3.1	Color, pH y conductividad eléctrica.....	18
3.3.2	Análisis de tamaño de partícula por el método del hidrómetro.....	19
3.3.3	Carbono orgánico del suelo (COS).....	19
3.3.4	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases intercambiables.....	20
3.3.5	Mineralogía de arcillas.....	21
3.3.6	Mineralogía primaria.....	22
3.3.7	Fraccionamiento de Carbono Orgánico.....	22
3.3.8	Carbono Orgánico Disuelto (COD).....	22
3.3.9	Extracción de Ácidos Húmicos (C_{AH}) y Ácidos Fúlvicos (C_{AF}) del suelo.....	22
3.3.10	Determinación de Zn soluble, intercambiable y total.....	23
3.4	Análisis estadístico.....	24

CAPITULO IV

4	Resultados.....	25
4.1	Génesis y caracterización de los suelos.....	25
4.2	Caracterización de coloides del suelo.....	28
4.3	Fraccionamiento de los coloides orgánicos.....	33
4.4	Contenido de Zn en el suelo.....	34
4.5	Relación entre las fracciones soluble, intercambiable y total del Zn con las fracciones orgánicas y minerales del suelo.....	36

CAPITULO V

5	Discusión y conclusiones	38
5.1	Discusión.....	38
5.1.1	Propiedades, procesos, génesis y clasificación.....	39
5.1.2	Dinámica de los coloides orgánicos.....	40
5.1.3	Relación entre las fracciones del Zn con los coloides orgánicos.....	41
5.1.4	Relación entre las fracciones del Zn con la parte mineral del suelo.....	38
5.2	Conclusiones.....	42
5.3	Recomendaciones	43
6	Referencias.....	44
	ANEXO I.....	49

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Modelo de componentes de superficie de carga en una superficie mineral de carga negativa permanente.....	6
Figura 2.- Localización del sitio de estudio.....	11
Figura 3.- Climograma con la precipitación y temperatura media anual	15
Figura 4.- Diseño de muestreo en la toposecuencia sobre una ladera con exposición a residuos mineros en, Xichú, Guanajuato.....	17
Figura 5.- Perfiles de suelo mostrando los horizontes genéticos. a) Technosol; b) Cambisol; c) Regosol.....	25
Figura 6.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Regosol	29
Figura 7.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Cambisol	29

Figura 8.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Technosol	30
Figura 9.- Microfotografías de la fracción del limo fino a arenas finas del Regosol por MEB-EDS.....	32
Figura 10.- Microfotografías de la fracción limo medio a grueso del Cambisol por MEB-EDS.....	32
Figura 11.- Microfotografías de la fracción de limo medio del Technosol por MEB-EDS.....	32
Figura 12.- Distribución del carbono en las sustancias húmicas de los horizontes superficial y subsuperficial.....	34
Figura 13.- Concentración de Zn total en los distintos horizontes de cada grupo de suelo.....	36
Figura 14.- Concentración de Zn intercambiable en los distintos horizontes de cada grupo de suelo.....	37

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Minerales de la extracción del Zn.....	7
Tabla 2.- Coordenadas geográficas de los suelos tipo.....	12
Tabla 3.- Descripciones morfológicas de los suelos en campo.....	23
Tabla 4.- Propiedades físicas y químicas de la edafosecuencia.....	27
Tabla 5.- Abundancias de los minerales primarios y secundarios de tamaño arcilla.....	30

Tabla 6.- Análisis semicuantitativo del contenido de elementos por EDS.....	33
Tabla 7.- Contenido de carbono en cada una de las fracciones de los horizontes superficial y subsuperficial de los grupos de suelo.....	33
Tabla 8.- Distribución del contenido de las formas de Zn.....	35
Tabla 9.-Modelo Lineal Generalizado de Zn total	37
Tabla 10.- Modelo Lineal Generalizado de Zn Intercambiable.....	37
Tabla 11.- Modelo Lineal Generalizado de Zn soluble.....	37

RESUMEN

El suelo tiene la capacidad de amortiguar el impacto de la contaminación causada por los desechos de minería mediante los mecanismos de estabilización y precipitación de elementos traza como el Zn. El objetivo del trabajo fue determinar la participación de las fracciones orgánicas y minerales del suelo en la estabilización del Zn en una edafosecuencia con influencia de escorias de minería. El estudio se realizó en Xichú, Guanajuato sobre una ladera con influencia de residuos mineros donde se tomaron cinco muestras de suelos asociados al perfil tipo. Se determinó el contenido total, intercambiable y soluble de Zn, textura, mineralogía de arcillas, composición y morfología de arenas y limos. Además se caracterizaron las bases intercambiables, CIC y las fracciones de las sustancias húmicas. El contenido de la fracción arcilla fue de 6-20 %, conformada por una secuencia de Illita>Calcita>Clorita>Halloisita, con la mayor cristalinidad en el Cambisol. Las arenas y limos están compuestas por minerales de jarosita/goethita, pirita y de estructuras de yeso en forma de rosas del desierto con una proporción <47.6% de Zn.

El contenido COS fue $C_{Hum}>C_{AF}>C_{AH}>COD$ en el Regosol y Cambisol y $C_{AH}>C_{Hum}>C_{AF}>COD$ en el Technosol. El contenido de Zn total, intercambiable y soluble sigue la secuencia de abundancia Technosol>>Cambisol>Regosol, con concentraciones de 63.26–3110.30 mg·kg⁻¹ en totales, 0.24-98.94 mg·kg⁻¹ en intercambiables y de 0.23-4.63 mg·kg⁻¹ en el solubles. La estabilización del Zn depende mayoritariamente de los coloides orgánicos, en particular del C_{AF} y el C_{Hum} para la fracción de Zn total; del C_{Hum} para la fracción del Zn intercambiable y del COD para la fracción de Zn soluble. Por lo que la estabilización de Zn se debe a una retención fuerte en la fracción C_{Hum} e intermedia en la fracción de C_{AF} . También se encontró que la estabilización del Zn total está ligada al contenido de arenas, debido a la presencia de minerales secundarios como la pirita framboidal, goethita y yeso, asociados al origen geológico de Xichú y a los depósitos minerales de sulfuros metálicos.

CAPITULO I

1.1 Introducción

La edafosfera es considerada como la base de la Zona Crítica, donde el suelo es considerado como un cuerpo natural y tridimensional en donde la energía, agua, solutos, gases, sólidos y organismos se intercambian activamente (Bockheim, *et al.*, 2005; Wilding y Lin, 2006). Visto desde el punto funcional, el suelo cumple un papel fundamental en los ecosistemas como: la producción de biomasa, mantenimiento y mejora de la calidad de agua, regulación de ciclos biogeoquímicos, sustento para la biota, regulación del microclima y la transformación y almacén de contaminantes (Targulian y Arnold, 2008). Si alguna de estas funciones se altera dentro de los límites de un ecosistema natural o manejado, la calidad del suelo cambia debido a procesos de degradación que impactan en las propiedades del suelo y se reflejan en la alteración de los procesos (Karlen *et al.*, 2003). Esta calidad del suelo puede verse afectada por la contaminación causada por una introducción o incremento excesivo de elementos traza, que puede ser de origen natural y artificial, pero está mayormente relacionada con las actividades antropogénicas (FAO, 2015). Una de estas actividades es la minería, que debido a los métodos de extracción, fundición y manejo de desechos aumenta la concentración de dichos elementos.

En la zona minera de Xichú, Guanajuato se realizó la extracción y fundición de esfalerita (ZnS) a partir del siglo XVII, y debido a que los desechos fueron depositados en lugares inadecuados dentro de la cuenca y directamente en el suelo, la concentración del Zn aumentó (Salas-Megchún, 2014). Este incremento de Zn en el suelo puede tener afectaciones en la vegetación del sitio, si se encuentra en formas fácilmente disponibles para las plantas, causando clorosis principalmente en hojas nuevas y un crecimiento lento (Kabata-Pendias, 2011). Sin embargo, el suelo tiene la capacidad de regular y amortiguar las alteraciones antrópicas dependiendo de los procesos de génesis y sus propiedades, ya que

suelos más evolucionados acumulan y estabilizan mayor cantidad de metales traza (Lafuente *et al.*, 2008). Principalmente, los coloides orgánicos y minerales juegan un papel importante, debido a su gran área superficial y su superficie activa que permiten establecer al Zn ya sea por enlaces electrostáticos o covalentes (Bradl, 2004).

En el presente trabajo se realizó una evaluación de los contenidos de Zn en la fracción soluble, intercambiable y total, así como los contenidos de arcillas, y el contenido de carbono en las fracciones de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, para determinar la participación de las fracciones minerales y orgánicas en la estabilización del Zn.

1.2 Antecedentes

El suelo se compone por la fase líquida (~23 %), fase gaseosa (~25 %) y sólida que constituye en promedio ~52 % del total, con un 45 % de minerales primarios, secundarios, amorfos y sales, y un 7 % está representado por componentes orgánicos no humificados y humificados (Blum *et al.*, 2017). Los suelos tienen propiedades físicas, químicas y biológicas como la densidad aparente y real, textura, estructura, color, capacidad de intercambio catiónico y contenido de materia orgánica (Buol *et al.*, 1990); que junto con los procesos dinámicos y sus interacciones biológicas, químicas y físicas ayudan a evaluar su calidad (Karlen *et al.*, 2003). Ésta calidad del suelo se define como la capacidad de un suelo para funcionar dentro de los límites de un ecosistema y para interactuar positivamente con los ecosistemas circundantes (Lason y Pierce, 1991). Y puede verse afectada cuando alguna de sus propiedades y funciones se ve alterada, por ejemplo la regulación y almacén de elementos traza (FAO, 2015).

1.2.1 Contaminación de suelos

La contaminación es una de las razones por la cual la calidad del suelo se altera debido a la introducción o incremento anormal de sustancias de manera natural o

antropogénica que pueden tener o no un efecto dañino sobre los organismos. La fuente de los contaminantes puede ser directa como el depósito de lodos residuales y desechos de minería o difusa como la dispersión y deposición atmosférica (FAO, 2015). Estos contaminantes tienen fracciones químicas distintas dependiendo del tipo de contaminación y el tipo de suelo (Loureiro *et al.*, 2005). Un tipo de contaminación es la causada por los elementos traza, debido a actividades antrópicas como la minería, ya que sus procesos de extracción, como la fundición de los materiales de mena, generan desechos. Estos desechos son depositados de forma directa en el suelo, en lugares inadecuados (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014) provocando algunas alteraciones en las propiedades físico-químicas suelo que dan como resultado su degradación (Alloway, 2013; FAO, 2015). Estas propiedades físico-químicas están reguladas principalmente por los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, que debido a procesos de sorción, complejación y quelación, regulan la distribución de los elementos traza en el suelo (Bradl, 2004).

Los coloides son partículas menores a 2 μm que tienen alta superficie específica y un área muy activa e interactúan fuertemente con los cationes y aniones que se encuentran en los fluidos, pero su estructura individual es tan estable que no puede disolverse homogéneamente en el medio (Strawn *et al.*, 2015).

1.2.2 Coloides inorgánicos

Dentro de los coloides inorgánicos están las arcillas las cuales se pueden clasificar de acuerdo a su estructura cristalina en grupos 1:1, 2:1 o 2:1:1. Del primer grupo, las arcillas más representativas en los suelos son la caolinita y la halloisita, que se caracterizan por tener una baja capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 20-60 cmol (+) kg^{-1} lo que es atribuido a la disociación de protones de grupos OH de los bordes de las arcillas y con menor área superficial (Dixon y Schulze, 2002; Joussein *et al.*, 2005). En el segundo grupo, están las esmectitas que se caracterizan por tener propiedades de expansión-contracción con una CIC entre 47 y 162 cmol (+) kg^{-1} ; las illitas con una CIC entre 10 a 40 cmol (+) kg^{-1} y las cloritas que son arcillas primarias comunes de rocas

sedimentarias y su CIC varía de 20 a 40 cmol(+) kg⁻¹ (Dixon y Schulze, 2002; Strawn *et al.*, 2015). También, dentro de los coloides inorgánicos se encuentran materiales amorfos como alofano, imogolita, ferrihidritita y vidrios silicatados. Se caracterizan por tener cargas altamente dependientes del pH y una capacidad significativa de intercambiar aniones y cationes (Dixon y Schulze, 2002). Los óxidos/hidróxidos de aluminio, hierro y manganeso, son coloides inorgánicos comunes en suelos con alto intemperismo; se caracterizan por tener una gran área superficial que puede llegar hasta 100 m² g⁻¹ y pueden intercambiar aniones y cationes (Strawn *et al.*, 2015).

1.2.3 Coloides orgánicos

En los coloides orgánicos están los compuestos derivados de la humificación de la materia orgánica, los cuales forman sustancias húmicas (SH), que son una mezcla amorfa extremadamente compleja de moléculas sumamente heterogéneas, producidas durante la descomposición de materiales biológicos (Ghabbour y Davies, 2001) como ácidos alifáticos, ésteres, alcoholes, polisacáridos, polipéptidos y derivados de lignina (Simpson *et al.*, 2002). Se mantienen unidos por enlaces covalentes y puentes de H⁺, y de acuerdo a su solubilidad en medios ácidos o alcalinos se dividen en ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas (Theng, 2012). Las sustancias húmicas tienen múltiples grupos funcionales, siendo los fenoles y carboxilos los que tienen una mayor afinidad a formar complejos con iones metálicos (Peng *et al.*, 2018). Los AF se caracterizan por ser macromoléculas de bajo peso molecular (200-3000 Da), compuestas principalmente por cadenas alifáticas, con altas proporciones de oxígeno/carbono que los ácidos húmicos (Strawn *et al.*, 2015); contienen más grupos carboxilos que los AH (Theng, 2012). Los AH son macromoléculas de mayor peso molecular (>3000 Da), con un alto contenido de compuestos aromáticos derivados predominantemente de ligninas que se consideran como fuente potencial de la MO para formar ácidos húmicos de una variedad de ambientes (DiDonato *et al.*, 2016).

1.2.4 Procesos de sorción

En el suelo, la sorción es un proceso de atenuación natural donde las reacciones de adsorción y absorción, que involucran minerales, macromoléculas y elementos, son importantes en el control, transporte y biodisponibilidad de los elementos. La sorción es más efectiva para los elementos que están en bajas concentraciones y que no abruman los sitios potenciales de sorción (Bradl, 2004; Speight, 2018; Strawn et al., 2015). De forma particular, la adsorción es considerada el principal proceso que controla el movimiento de elementos y ocurre en superficies coloidales como las arcillas, óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al; así como en los coloides orgánicos debido a sus funcionales ácidos (Deverel *et al.*, 2011). La adsorción está influenciada por el área superficial, pH, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la fracción de óxidos metálicos, el contenido de sales y el potencial redox (Lafuente *et al.*, 2008).

Existen modelos como la doble (Stumm *et al.*, 1970) y triple capa difusa (Healy, 1973) que explican las interacciones de los coloides con los iones, debido a una gama de fuerzas que se manifiestan entre los iones que están en la solución del suelo y los que están cerca de la superficie coloidal, esto depende de su cercanía y de la cantidad en que se encuentren en la solución del suelo. Esto se encuentra regulado por complejos de esfera interna que se caracterizan por formar enlaces covalentes entre los grupos funcionales de los bordes de los aluminosilicatos, de los óxidos y las superficies de los coloides orgánicos con los cationes de los metales de transición, Al^{3+} , Be^{2+} , Pb^{2+} , lantánidos y actínidos. En tanto que los complejos de esfera externa se forman cuando los cationes y aniones son adsorbidos electrostáticamente en superficies de carga negativa principalmente de los coloides y mediante la formación de puentes con moléculas de agua. El proceso de atracción de los cationes y aniones dependen de la valencia, las propiedades de hidratación del ión, tipo y concentración de éstos en la solución del suelo (Figura 1; Strawn *et al.*, 2015).

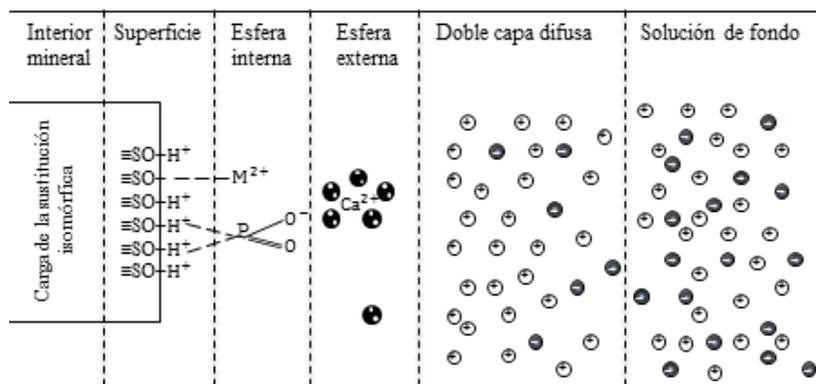


Figura 1.- Modelo de componentes de superficie de carga en una superficie mineral de carga negativa permanente (Strawn *et al.*, 2015).

1.2.5 Complejos arcilla-humus

Esta adsorción puede ser específica, cuando hay una unión fuerte e irreversible entre los iones con la materia orgánica (MOS) y los minerales de carga variable; y la no específica, que está dada por fenómenos electrostáticos (Bradl, 2004). Estos tipos de mecanismos se establecen en las interrelaciones con elementos traza (ET) que son aquellos que se encuentran en una concentración $<1000 \text{ mg kg}^{-1}$ en el suelo (Kabata-Pendias, 2011). Donde la especificidad de los coloides por estos elementos depende de su radio iónico y su electronegatividad (Deverel *et al.*, 2011). Los ET se consideran contaminantes cuando sobrepasan los límites naturales en el ambiente. (EPA, 1992; Kabata-Pendias, 2011) y depende de la dinámica entre su sorción y su desorción en la interfase líquido-sólido con los coloides del suelo (Covelo *et al.*, 2007a; Pérez-Novo *et al.*, 2008). Además, se toma en cuenta el pH, contenido de materia orgánica, contenido y tipo de arcillas y óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn (Covelo *et al.*, 2007a).

1.2.6 El Zn en los suelos

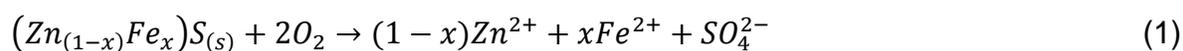
Todos los procesos de sorción como los fenómenos electrostáticos, los complejos arcilla-humus y los enlaces covalente influyen en la distribución del Zn en las distintas fases del suelo (Agbenin y Olojo, 2004; Azouzi *et al.*, 2015; Karathanasis, 1999). El Zn es el metal de transición con valores de

electronegatividad comparativamente altos con respecto a otros elementos dentro de su grupo y es considerado como un elemento traza, ya que el contenido promedio en la corteza terrestre de Zn es de $\sim 70 \text{ mg kg}^{-1}$. La concentración en la superficie tendrá variaciones dependiendo del tipo de roca, en sedimentos arcillosos es probable que se concentren hasta 120 mg kg^{-1} y en rocas sedimentarias calcáreas de $50\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2011). Forma enlaces con otros elementos especialmente con aniones de azufre y compuestos orgánicos en particular con los grupos carboxilo y fenólicos (Boguta y Sokołowska, 2016). Dentro de la minería la esfalerita (ZnS) es de importancia para la obtención del Zn. Dentro del proceso de extracción, su fundición genera residuos minerales (Tabla 1), cuya acumulación puede causar contaminación al rebasar las 400 ppm (EPA, 1992).

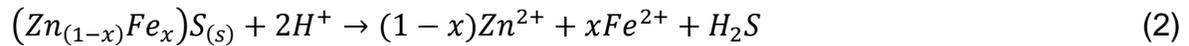
Tabla 1.- Minerales derivados de la extracción del Zn (Kabata-Pendias, 2011; Salas-Megchún, 2014).

Mineral	Formula química
Zincita	ZnO
Smithsonita	ZnCO ₃
Hidrocincita	Zn(CO ₃) ₂ (OH) ₆
Golslarita	ZnSO ₄ •7H ₂ O
Blanchita	ZnSO ₄ •6H ₂ O
Biyleita	ZnSO ₄ •4H ₂ O
Gunningita	ZnSO ₄ •H ₂ O

Desde un punto de vista geoquímico, el Zn dentro del suelo puede tener varias alteraciones debido a los procesos edafogenéticos de óxido-reducción que son notorios en ambientes donde hay una marcada estación de lluvias y periodos secos (Uzarowicz y Skiba, 2011). En éste ambiente el Zn se puede disociar en procesos de oxidación:



En casos de acidificación, la esfalerita en un medio reducido se disuelve y produce H_2S y los sulfuros secundarios correspondientes (Lindsay *et al.*, 2015):



Ambos procesos de disociación (Ecuación 1 y 2) liberan al Fe^{2+} y Zn^{2+} en formas iónicas, las cuales pueden transportarse en la fase líquida del suelo y movilizarse por los poros edáficos (Lindsay *et al.*, 2015).

Se ha documentado que el Zn está asociado con la textura del suelo; por ejemplo en suelos arcillosos, cuando domina la vermiculita, puede contribuir significativamente al contenido de éste elemento (Covelo *et al.*, 2007b), y la sorción y la CIC son dependientes del pH (Covelo *et al.*, 2004; Pérez-Novo *et al.*, 2008). Sin embargo, los procesos de sorción dependen de la naturaleza de los coloides orgánicos y minerales.

1.2.7 Interacción entre la materia orgánica y Zn

La materia orgánica (MOS) desarrolla una alta afinidad por metales traza y puede jugar un papel importante en su dinámica. Se ha observado que durante la transformación de la materia orgánica, el Zn se incorpora y se retiene progresivamente en asociaciones órgano-minerales (Boguta y Sokołowska, 2016); y debido a su mayor estabilidad contra la degradación de los microorganismos, los complejos MOS-arcilla tienen un efecto de estabilización de los metales y reducen su biodisponibilidad (Quenea *et al.*, 2009). Sin embargo, las fracciones que tienen una participación en la retención del Zn mayor son las SH como los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos. En ese caso los grupos funcionales, preferentemente los grupos carboxilos al desprotonarse (COO^-), forman enlaces covalentes con el Zn, y con los fenólicos forma complejos de esfera externa Hilmes y Barber, 1957; Bradl, 2004; Peng *et al.*, 2018).

En estudios anteriores, se muestra que para iones divalentes, los ácidos húmicos tienen la siguiente preferencia: $Cu > Pb > Ni > Co = Zn > Mn = Ca$ (Covelo *et al.*, 2008) y

que las interacciones entre AH-Zn estaban fuertemente influenciadas por la presencia de grupos funcionales COOH y OH, estructuras aromáticas que contienen nitrógeno, así como la formación de complejos de esfera externa (Boguta & Sokołowska, 2016). También, se sabe que los AF forman complejos metálicos más móviles que los AH debido a su mayor contenido de grupos funcionales ácidos, menor peso molecular y una solubilidad en un rango más amplio de pH de 2-12 (Gungor y let, 2010).

1.2.8 Antecedentes de la zona minera de Xichú, Guanajuato

La actividad minera en Xichú comenzó de forma somera en el siglo XVII y tuvo su auge en la década de los treinta del siglo pasado extrayendo principalmente Cu, Pb, Zn, Ag y Au, a partir de la fundición de los materiales de mena. Los desechos generados fueron depositados en el pie de monte de las laderas los cuales presentan altas concentraciones de As, Cd, Cu, Fe, Pb, y Zn en los suelos (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014; Loredó-Portales *et al.*, 2017; Salas-Megchún, 2014). Se han encontrado concentraciones hasta de 4449.23 mg kg⁻¹ de Zn (Salas-Megchún, 2014), asociadas a la oxidación de minerales primarios como pirita, calcopirita, arsenopirita y galena donde el Zn puede estar como elemento traza (Loredó-Portales *et al.*, 2017). Salas-Megchún (2014) determinó que en el sitio existen grandes cantidades de sulfuros en los jales y al producirse reacciones de óxido-reducción pueden ser liberados metales al ambiente a través de la generación de drenaje ácido. Sin embargo, la presencia de minerales primarios y secundarios como muscovita, anortita, ortoclasa, microclina, yeso y jarosita podrían neutralizar la acidez dentro de los jales (Duarte Zaragoza *et al.*, 2015) .

1.3 Justificación

La minería es una actividad económica primaria que tiene un impacto negativo en las funciones del ecosistema. En particular la explotación del Zn incrementa su concentración en el ambiente. La respuesta al incremento depende de la resistencia de los elementos del ecosistema. En particular, el suelo tiene la

capacidad de amortiguar las alteraciones antrópicas dependiendo de sus componentes orgánicos y minerales, de su génesis y de su localización en el paisaje. Debido a esto es importante estudiar la relación entre la génesis del suelo y las fracciones orgánicas y minerales en la estabilización del Zn.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Determinar la participación de las fracciones orgánicas y minerales del suelo en la estabilización del Zn en una edafosecuencia con influencia de escorias de minería.

1.4.2 Particulares

- Determinar la relación entre las fracciones soluble, intercambiable y total del Zn con la fracción arcillosa en los suelos de una edafosecuencia sobre una ladera.
- Determinar la relación entre las fracciones soluble, intercambiable y total del Zn con la fracción orgánica coloidal de los suelos en la edafosecuencia.
- Clasificar los suelos de la edafosecuencia conforme sus propiedades, procesos y su génesis.

1.5 Hipótesis

El efecto amortiguador del suelo ante eventos de contaminación se debe a sus componentes coloidales que regulan la dinámica de los elementos traza, en particular del Zn, así como del proceso de desarrollo del suelo. Debido a esto se postuló la hipótesis que los coloides del suelo, sustancias húmicas y las arcillas, se relacionan con la estabilización del Zn en el suelo, sobre todo en suelos con mayor evolución en ambientes calcáreos secos.

CAPÍTULO II

Sitio de estudio

El municipio de Xichú se encuentra al noroeste del estado de Guanajuato, colindando al norte con el estado de San Luis Potosí y al este y sur con el estado de Querétaro (Figura 2). Se ubica entre los paralelos $21^{\circ} 32'$ y $21^{\circ} 11'$ de latitud norte y los meridianos $99^{\circ} 46'$ y $100^{\circ} 10'$ de longitud oeste con una altitud entre 600 y 2 700 msnm (INEGI, 2009).

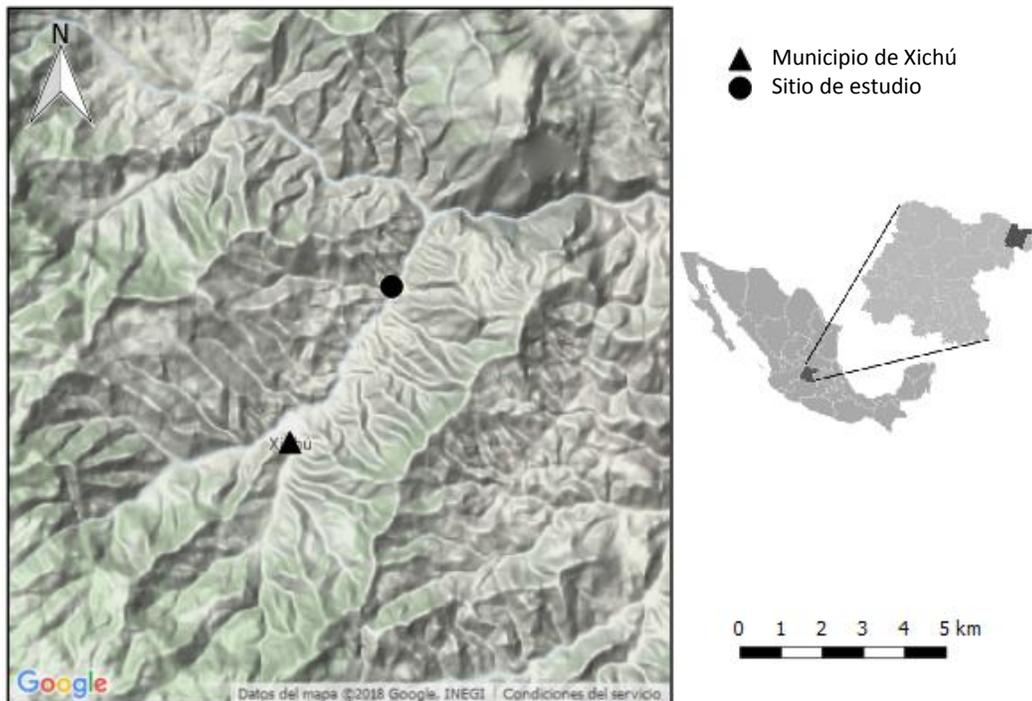


Figura 2.- Localización del sitio de estudio, municipio de Xichú, Guanajuato.

El sitio de estudio se ubica cerca de la mina “La Aurora”, localizado a ~4.5 km de la cabecera municipal de Xichú, Guanajuato. El sitio de muestreo se localiza en una ladera con dirección noroeste (Tabla 2) sobre una secuencia de lomeríos altos.

Tabla 2.- Coordenadas geográficas de los suelos tipo.

Parte de la ladera	Coordenadas
Alta	21°19'47.4"N; 100°2'1.6"O
Media	21°19'47.8"N; 100°2'0.3"O
Baja	21°19'47.39"N; 100°1'59.94"O

2.1 Fisiografía

El sitio está dentro de la provincia fisiográfica “Sierra Madre Oriental”, subprovincia de “La Sierra Gorda”, cuenta con un sistema de topofomas de Sierra alta escarpada (78.9%), Sierra alta de laderas convexas (12.5%) y Cañón típico (8.6%) (INEGI, 2009).

2.2 Geología

Xichú se encuentra dentro de las provincias geológicas “Faja Ignimbrítica Mexicana” en su límite con el “Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas”, en un ambiente de depósito dentro de la cuenca sedimentaria Mesozoica del centro de México en contacto con la plataforma Valles-San Luis Potosí. Las rocas dominantes son sedimentarias de origen marino de composición predominantemente calcárea y pélica (Ortega, 1991). Además se exhiben rocas de bajo grado de metamorfismo debido a la Orogenia Laramide a fines del Cretácico Inferior y principios del Terciario, donde se observan estructuras que conforman una serie de anticlinales y sinclinales de flancos amplios, con echados suaves (Salas-Megchún, 2014). La superposición de rocas sedimentarias que conforman la columna estratigráfica de la región de Xichú está representada por las siguientes formaciones de acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (2004) que a continuación se describen:

Formación Las Trancas: Es la secuencia de rocas más antiguas del Jurásico Superior y está constituida por lutita calcárea con intercalaciones de arenisca y estratos delgados de caliza arcillosa e intrusiones de calcita.

Formación El Doctor: El límite inferior de esta unidad no aflora el área ya que está cubierta concordantemente por la Formación Soyatal del Cretácico Superior. La

formación se restringe a calizas y en la parte norte afloran micritas con nódulos de pedernal negro.

Formación Soyatal: Está formada por calizas interestratificadas con lutitas, donde afloran pizarras calcáreas de 10 a 2 cm de espesor interestratificadas con calizas negras delgadas con clivaje bien desarrollado que sufrieron dinamometamorfismo durante el plegamiento.

El yacimiento mineral en La Aurora se presentó como mantos de reemplazamiento metasomático en la formación Soyatal, donde los minerales mena de importancia económica son: esfalerita, galena y calcopirita. Además de minerales como la pirita, cuarzo, calcita, hematita, limonita, magnetita, arcillas, calcantita y yeso de poca importancia económica.

La actividad minera en la zona ha causado la acumulación de alrededor de un millón de toneladas de material de desecho (jales), pero actualmente, la extracción se encuentra inactiva (Miranda Gasca, 1978). La composición de los jales se asocia a un importante contenido de metales traza: 37% de hierro (Fe), 62 g·kg⁻¹ de arsénico (As), 2.4 g·kg⁻¹ de cobre (Cu), 13 g·kg⁻¹ de zinc (Zn) y 17 g·kg⁻¹ de plomo (Pb). También se ha determinado la presencia de minerales primarios como pirita, arsenopirita, galena, esfalerita y calcopirita, y fases secundarias y terciarias como óxidos e hidróxidos de Fe, jarosita-K, yeso y óxidos y carbonatos de Cu y Zn (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014).

2.3 Edafología

Los los grupos de referencia de suelos (GRS) predominantes dentro del edafopaisaje son: Regosols (4.4%) que debido a su incipiente desarrollo a partir de materiales no consolidados carecen de horizontes diagnóstico; Leptosols (46.6%) que son suelos someros o con un alto contenido de gravilla (> 80%); Fluvisols (1%) que se desarrollan en depósitos aluviales y presentan estratificación con procesos de óxido-reducción en porciones más profundas del perfil; Umbrisols (7.1%) que son suelos de bajo desarrollo con un horizonte úmbrico, relativamente grueso, color oscuro con un contenido de carbono orgánico (COS)>0.6%, y baja

saturación de bases; Phaeozems (5.7%) que son suelos oscuros que se caracterizan por tener un horizonte superficial móllico con un contenido de COS >0.6% y saturación con bases mayor al 50%. Además de han reportado Vertisols (1.8%) que son suelos muy arcillosos, dominados por arcillas expandibles que forman grietas anchas y profundas cuando se secan con caras de presión muestran estriamientos o canales suaves; y Luvisols (33.1%) que son suelos con un alto contenido de arcilla en el horizonte subsuperficial por procesos de eluviación-iluviación formando un horizonte árgico (INEGI, 2009; IUSS Working Group WRB, 2015).

2.4 Hidrología

Xichú pertenece a la región hidrológica del Pánuco y a las cuencas Río Tamuín (98.5%) y Río Moctezuma (1.5%), con las subcuencas Río Santa María Bajo, Río Extoraz y Río Santa María Alto. Cuenta con las corrientes de agua perenne Santa María, Los Álamos y Mezquital (INEGI, 2009). El principal afluente en la región, el Río Santa María, está controlado por las descargas del manantial El Ojo de Agua que brota a unos 100 m antes del cruce del arroyo La Laja con el río Santa María (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017). El potencial hidrológico de la zona ha llevado a que se considere la principal reserva de agua del estado de Guanajuato. Es preciso señalar como, las condiciones de pendientes del lugar favorecen un rápido escurrimiento que puede impactar al depósito de jales La Aurora con el riesgo de remover cantidades significativas de sus materiales.

Ramos-Arroyo *et al.*, (2017) analizaron el contenido de As en muestras de agua y encontraron que el 16% de éstas sobrepasaron el límite permisible de acuerdo con la regulación mexicana ($0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y encontraron concentraciones de hasta $2,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.5 Clima

De acuerdo con la Normal Climatológica de 1981-2010 (CONAGUA, 2009), el tipo climático es $Bs_1 h(h')w(e)$ se considera como: seco semicálido, con precipitación invernal entre 5 y 10% con respecto a la anual y temperaturas medias mensuales

extremosas. Su temperatura media anual es de 21.1° con un rango que oscila entre 16.6-24.7° C, siendo enero el mes más frío y mayo el más cálido. La precipitación anual de 557.2 mm con un rango de 8.0 -103.9 mm (Figura 3), siendo marzo el mes más seco y septiembre el más lluvioso (García, 2004). También se presenta un total de 72.3 días con lluvias al año, 14.9 días de granizo y 29.4 días de tormentas eléctricas, siendo julio el mes en donde hay mayor recurrencia de estos fenómenos meteorológicos.

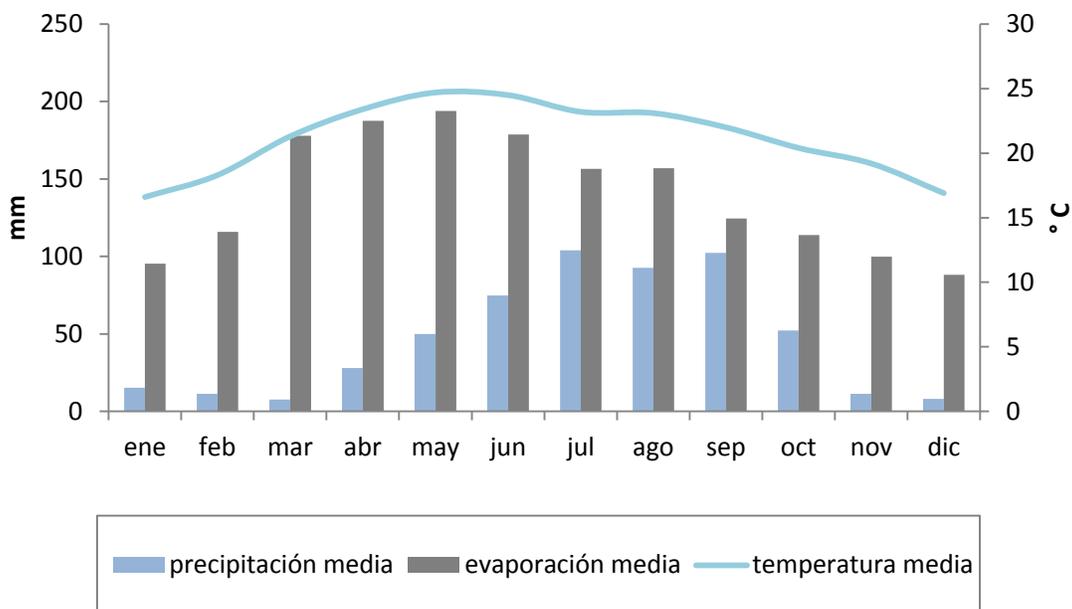


Figura 3.- Climograma con la precipitación y temperatura media anual de Xichú, Gto.

2.6 Vegetación

Xichú es un territorio que alberga matorrales xerófilos que se establecen en sus laderas, principalmente de tipo submontano, así como manchones de bosque tropical caducifolio (Carranza, 2005). El primero está conformado por arbustos sin espinas de 1 a 3 m de altura, donde las especies dominantes son: *Acacia berlandieri* (guajillo), *Bursera morelensis*, *B. fagaroides*, *Colubrina greggii* (vara prieta), *Cordia globosa*, *Gochnatia hypoleuca*, *Helietta parvifolia*, *Karwinskia mollis*

(capulincillo), *Morkillia mexicana*, *Neopringlea integrifolia* (tarabilla), *Sophora secundiflora* (frijolillo), entre otros (Rzedowski, 1997). También cuenta con un alto número de endemismos debido a la accidentada topografía de la región, algunas de las especies endémicas son: *Calibanus glassianus* L. Hern y Zamudio, *Chryssactinia luzmarie* Rzed. y Calderón, *Echeveria xichuensis* L. G. López y J. Reyes, *Hechtia pretiosa* Espejo y López-Ferrari y *Turbinicarpus alonsoi* Glass y S. Arias (Zamudio, 2011).

2.7 Uso de suelo

La tendencia del uso de suelo es mayoritariamente de bosques (42.01%), matorrales (27.82%) y selva (23.71%) y debido a su gran biodiversidad, relevancia ecosistémica y recursos biológicos, Xichú forma parte de la Reserva de la Biósfera de la “Sierra Gorda de Guanajuato” desde el año 2007. En menor proporción se encuentra la agricultura (5.07%) y pastizales (1.39%) (INEGI, 2009).

La actividad minera, comenzó en el siglo XVII con la explotación somera de Cu, Pb, Zn, Ag y Au en el distrito minero “La Aurora” el cual tuvo su auge a partir de la década de los treinta del siglo pasado, cuando se desarrolló la explotación a gran escala, continuando hasta 1957 cuando cesó la actividad (SGM, 2016).

CAPÍTULO III

Materiales y métodos

3.1 Trabajo de gabinete

El sitio de estudio se estableció considerando como criterios la influencia de residuos mineros (jales), la orientación de la ladera al noreste, diferentes unidades de relieve, y tipo de vegetación de matorral submontano. En donde se estableció una catena de suelo asociada al relieve (Figura 4).

Los criterios se establecieron usando las cartas F-14-C- 36(1973) y los shape F17-7 (INEGI, 2007) de las cartas Edafológicas, así como material del Servicio Geológico Mexicano para la localización de las minas (2009).

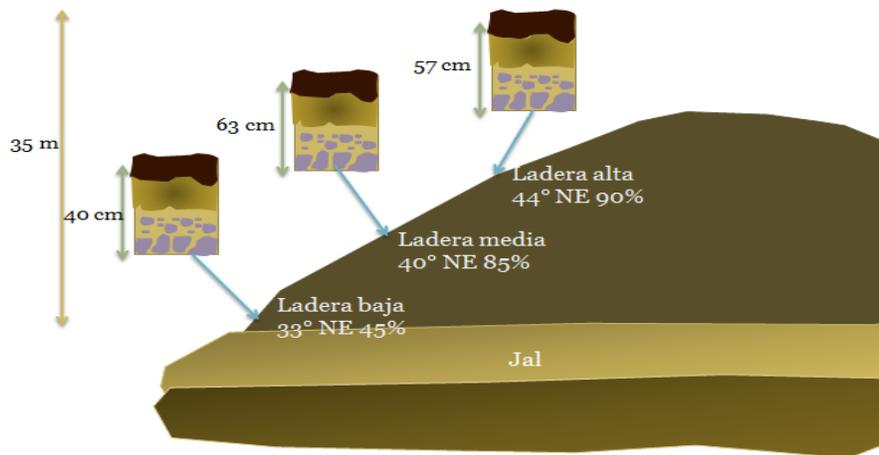


Figura 4.- Diseño de muestreo en la toposecuencia edáfica sobre una ladera con exposición a residuos de mienría en Xichú, Guanajuato.

3.2 Trabajo de campo y diseño de muestreo

El diseño de muestreo fue estratificado asociado con las unidades de relieve alta, media y baja considerando los suelos tipo mediante tres perfiles. La toma de muestras fue al azar y se colectaron cinco muestras del horizonte superficial y

subsuperficial por estrato y por barrenaciones cuatro por perfil orientadas al norte, sur, este y oeste con respecto al suelo tipo.

Su estudio morfológico se realizó en campo de acuerdo con el *Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo* (Siebe *et al.*, 2006). Posteriormente se tomó ~1 kg de muestra de suelo por horizonte, almacenándolas en bolsas de plástico identificadas con el nombre de la localidad, la fecha y la profundidad del horizonte muestreado.

3.3 Caracterización de las propiedades físicas y químicas del suelo.

Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas, posteriormente se cuartearon y una alícuota se molió en un mortero de madera y se tamizaron por malla #10. Otra alícuota 3 ± 0.01 g de la muestra se molió en mortero de ágata y se pasó por malla #60 y #270, para la cuantificación de carbono y metales traza.

La determinación de los parámetros físicos y químicos del suelo como textura, pH, conductividad eléctrica, carbono orgánico (CO), bases intercambiables, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y separación de arcillas para Difracción de rayos X se realizó de acuerdo al *ISRIC Technical Paper 9* (Reeuwijk, 2002).

3.3.1 Color, pH y Conductividad Eléctrica

Se determinó el color del suelo en seco usando las tablas Munsell (2000). Para el pH se pesaron 10 g de suelo en tubos falcón con capacidad de 50 ml, se le agregaron 25 ml de agua para obtener la relación 1:2.5 y se agitaron por 2 horas. Se hizo el mismo procedimiento para obtener el pH en solución KCl 1M. El pH de ambas soluciones se midió con un potenciómetro Thermo Orion 720A+ con electrodo Thermo Orion ROSS. La conductividad eléctrica (CE) se valoró en la misma solución de agua destilada 1:2.5 en un conductímetro Conductronic CL8.

3.3.2 Análisis de tamaño de partícula por el método del hidrómetro

Se pesaron 20 g de muestra en un vaso de precipitados de 500 ml, la materia orgánica (MOS) se oxidó con H_2O_2 al 30% y los carbonatos se eliminaron con HCl 1M. Las partículas se dispersaron en 20 ml de solución CALGON, se llevó a un volumen de 400 ml con agua destilada y se agitaron por 16 horas. La separación de arenas se hizo por malla #270 (abertura de 53 μm), las cuales se lavaron, secaron a 105° C y pesaron. Las fracciones menores de 53 μm se suspendieron en una probeta de 1L, se agitaron durante un minuto y se tomaron lecturas con un hidrómetro de Bouyoucos en lapsos de tiempo de 50 segundos, 5, 120 y 1440 minutos. También se colocó un blanco el cual sólo contenía agua y el agente dispersante. En las repeticiones de los perfiles tipo se determinó el contenido de las fracciones menores 53 μm por difracción láser en Analisette 22 Fritch (0.08 μ a 2000 μ). Para determinar la concentración de suelo en suspensión, C en $g \cdot L^{-1}$, se utilizó la siguiente fórmula:

$$C = R - R_{bl}$$

Donde R es la lectura del hidrómetro en $g \cdot L^{-1}$ y R_{bl} es la lectura del hidrómetro en el blanco.

Para determinar el porcentaje acumulado de cada fracción se utilizó:

$$P = \frac{C}{C_0} \times 100$$

Donde C_0 es la suma de C a los 50 segundos y el peso de la fracción arena.

3.3.3 Carbono orgánico del suelo (COS)

Se determinó en 0.1 g (± 0.01) por oxidación con 5 ml de dicromato de potasio 0.1667 M y 10 ml ácido sulfúrico concentrado, agitando cuidadosamente por 60 segundos y reposando durante 30 minutos. Posteriormente se le agregó 125 ml de agua destilada y 5 ml de ácido fosfórico concentrado. La valoración se hizo con sulfato ferroso 1 M usando ~1 ml de indicador de bario sulfonato de difenilamina 0.16% y se calculó su porcentaje de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% C = M \times \frac{V1 - V2}{S} \times 0.39 \times mcf$$

Donde M es la molaridad del sulfato ferroso; $V1$ el volumen de sulfato ferroso requerido para el blanco; $V2$ el volumen de sulfato ferroso requerido para la muestra; s el peso de la muestra y mcf es el factor de corrección de humedad.

Para obtener el factor de corrección de humedad (mcf) se pesaron 2 g de muestra de suelo húmedo y se colocó en la estufa a 105° C hasta obtener un peso constante. Posteriormente, se hizo la relación entre el peso en seco y el peso en húmedo.

3.3.4 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y bases intercambiables

Se pesaron 2.5 g (± 0.01) de muestra, se agregaron 25 ml de acetato de amonio (NH_4AC) 1 M a pH 7 a suelos con $\text{pH} < 7$ y NH_4AC 1 M a pH 8.2 a suelos con $\text{pH} > 7$, se agitaron por 4 horas y se centrifugaron a 5000 rpm. El sobrenadante decantado se aforó a 50 ml y se determinó el contenido de las bases intercambiables: Ca, Na, Mg y K; en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 3000, con una mezcla de aire-acetileno.

La CIC se determinó en la muestra de suelo residual de las bases intercambiables se lavó con 40 ml de etanol al 80%. Posteriormente se pasó a un tubo de destilación y se le agregó 100 ml de agua destilada con una probeta, y se agregó una pizca de NaCl y 10 ml de NaOH 1 M. También se utilizó un blanco en cual sólo contenía los reactivos utilizados para la destilación. La determinación se realizó por destilación de arrastre de vapor en un equipo BÜCHI KjelFlex K-360. El destilado fue recibido en ácido bórico 1% con solución indicadora de rojo de metilo y verde de bromocresol y el destilado se valoró con HCl 0.05 M hasta observar el vire de verde a rosa. La capacidad de intercambio catiónico se calculó con la fórmula:

$$CIC (cmol(+)\cdot kg^{-1}) = \frac{(a - b) \times M \times 50 \times mcf}{s}$$

Donde a es el volumen requerido de HCl para la muestra; b es el volumen requerido para el blanco; M es la molaridad del HCl; s es el peso de la muestra y mcf es el factor de corrección de humedad.

3.3.5 Mineralogía de arcillas

Se pesó 2.5 g de suelo fino de cada horizonte, se trataron con H₂O₂ al 30% para eliminar la materia orgánica, después con HCl 1 M para remover carbonatos y se sometieron a ultrasonido en un desmembrador Fisher Sonic modelo 150 con una potencia del 60% durante 10 minutos para dispersar las arcillas. La muestra se suspendió en 900 ml de agua destilada y se dejó sedimentar por 6 horas 10 minutos. Después se sifonaron los primeros 9 cm del vaso de precipitado Berzelius de 600 ml (Reeuwijk, 2002).

Para caracterizar las arcillas por rayos X, se utilizó el montaje de muestras orientadas; se colocó una gota de la preparación previamente descrita en un portamuestras de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente. Esta muestra se midió en un difractómetro y posteriormente, ésta misma muestra se calentó a 425°C y se midió. Después se llevó a 525° C y otra vez se volvió a medir. Otra muestra por separado se glicoló con una mezcla glicerol-etanol en un desecador por 24 horas y se midió inmediatamente (Poppe *et al.*, 2001; Reeuwijk, 2002).

El equipo que se utilizó fue un difractómetro marca Rigaku, modelo Ultima IV que posee un tubo de cobre cuya longitud de onda de rayos X corresponde a 1.54 Å. Las condiciones de operación fueron 40 kV de voltaje y 30 mA de corriente, un intervalo de barrido entre 3° y 42° con configuración radiación de cobre con 30 kV de voltaje y un ángulo de barrido entre 3° y 42° con configuración $\theta 2\theta$ en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM Campus Juriquilla y se identificaron de acuerdo a la USGSS (Poppe *et al.*, 2001). Se realizó la evaluación de abundancias de cada arcilla dependiendo de la definición de cada pico obtenido en la gráfica de difracción.

3.3.6 Mineralogía primaria

Las arenas y limos separados de la técnica de análisis de tamaño de partícula se caracterizaron a través de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Hitachi tabletop TM-1000 con analizador de rayos X (EDS) en el Laboratorio de Fluidos Corticales del Centro de Geociencias UNAM Campus Juriquilla. Se identificaron los posibles minerales presentes de acuerdo a las abundancias de los elementos y a la morfología de los minerales (Dixon & Schulze, 2002; Hayes et al., 2014).

3.4 Fraccionamiento de Carbono Orgánico

Se realizó el fraccionamiento de carbono orgánico del suelo (COS) en las muestras de los horizontes superficiales y subsuperficiales, asociados a cada suelo tipo de acuerdo a la Sociedad Internacional de las Sustancias Húmicas (IHSS) (Kuwatsuka *et al.*, 1992).

3.4.1 Carbono orgánico disuelto (COD)

Se pesaron 3 g (± 0.01) de muestra y se les agregó agua destilada fría hasta obtener una relación 1:10; se agitaron por 16 horas, se centrifugaron a 5,000 rpm y se decantaron sobre papel filtro no. 1, para obtener el extracto de COD (Thurman, 1985).

3.4.2 Extracción de Ácidos Húmicos (C_{AH}) y Ácidos Fúlvicos (C_{AF}) del suelo.

El fraccionamiento de los ácidos fúlvicos (C_{AF}), húmicos (C_{AH}) y huminas (C_{Hum}) se realizó de acuerdo con el método de la IHSS (Kuwatsuka *et al.*, 1992). A la muestra donde se obtuvo el COD, se le agregó ~10 ml de HCl 1 M hasta pH 1-2 y se hizo una relación 1:10 con HCl 0.1 M. La muestra se agitó por una hora y se centrifugó a 5000 rpm, a la solución sobrenadante se le valoró el C_{AF} en HCl. El residuo se neutralizó con ~10 ml NaOH 1 M, se llevó a una relación 1:10 con NaOH 0.1 M y se agitó durante 4 horas. Posteriormente se dejó reposar toda la noche, se centrifugó a 5000 rpm. En el sedimento queda el suelo con parte del CO insoluble en el medio extractante corresponde a la fracción de las huminas que se

almacenaron. El sobrenadante de las sustancias húmicas solubles en el medio alcalino se decantó y se acidificó con HCl 6 M hasta pH 1; luego se dejó reposar durante 16 horas y se centrifugó a 6,000 rpm para separar el precipitado con los C_{AH} y el sobrenadante con los C_{AF} . Los C_{AH} se resuspendieron con KOH 0.1 M y KCl 0.3 M y se centrifugaron a 12,000 rpm para separar arcillas en el sedimento.

El precipitado almacenado saturado con NaOH se lavó con agua destilada hasta obtener pH 7 y se secó para valorar el carbono de las Huminas por oxidación húmeda (Reeuwijk, 2002).

La cuantificación del carbono en cada una de las fracciones solubles en medio ácido y alcalino, se realizó en un analizador de carbono orgánico disuelto TOC-TORCH Teledine Tekmark modelo TOC-625 con detector infrarrojo.

3.5 Determinación de Zn soluble, intercambiable y total

Para el Zn soluble se pesaron 3g (± 0.01) de muestra, se le agregaron 30 ml de agua desionizada, se agitó por dos horas y se centrifugó a 5000 rpm (Ma & Rao, 1997). De la solución obtenida para COD, se tomó una alícuota para determinar el Zn soluble.

La extracción del Zn intercambiable se hizo con 10 ± 0.01 g de muestra que se eluyó con 20 ml de DTPA 0.005M + $CaCl_2$ 0.01 M + TEA 0.1 M ajustando el pH a 7.3. Se agitó por 2 horas y se filtró por gravedad en papel filtro Whatman no. 42 (Lindsay y Norvell, 1978).

El Zn total se obtuvo con el método 4H1a1 (USDA, 2014). La digestión total de 0.4 g de muestra se realizó con 3 ml de HCl y 9 ml de HNO_3 concentrados y se digirió en microondas marca CEM Marx Xpress con una rampa de 5.5 min a 1200 V con una potencia del 100% hasta alcanzar una temperatura de 175 °C la cual se mantuvo durante 4.5 min y se dejó enfriar durante 5 minutos y se incluyó un blanco. La solución obtenida de la digestión se filtró por papel filtro Whatman Ashless no.42 y se aforó a 50 ml con agua desionizada. Todas las muestras se

analizaron por duplicado y se utilizó un material estándar de referencia el *Montana Soil 2710^a*.

Las concentraciones de las tres formas del Zn se cuantificaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Analyst 3000, con una mezcla de aire-acetileno y con un límite de detección (LD) de 0.01 mg·L⁻¹ en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental en el Centro de Geociencias, UNAM.

Para obtener las concentraciones en mg·kg⁻¹ de las fracciones de Zn se utilizó la siguiente fórmula:

$$Zn (mg \cdot kg^{-1}) = (a - b) \times \frac{A}{1000} \times \frac{1000}{S} = (a - b) \times \frac{A}{S}$$

Donde *a* es la concentración de la muestra de Zn en mg·L⁻¹; *b* es la concentración de Zn del blanco; *A* es el aforo y *S* es el peso en g de la muestra.

3.6 Análisis estadístico

Para determinar la relación del contenido de Zn en las fracciones soluble, intercambiable y total, con los coloides del suelo, se realizó un análisis estadístico a partir de Modelos Lineales Generalizados (GML) en un software libre JIMP versión 10. Se escogió este tipo de modelo ya que proporcionan una generalización de los supuestos de distribución de la respuesta de la variable y parte de los supuestos de que las distribuciones no son normales y homogéneas (Lane P. W., 2002).

CAPÍTULO IV

Resultados

4.1 Génesis y caracterización de los suelos

El análisis de los resultados mostró que la secuencia de suelos en el sitio de estudio se encuentra representada por 3 grupos de suelos: Regosols en la parte alta, Cambisols en la parte media y Technosols en la parte baja (Figura 5) (Bobadilla-Ballesteros et al., 2016).

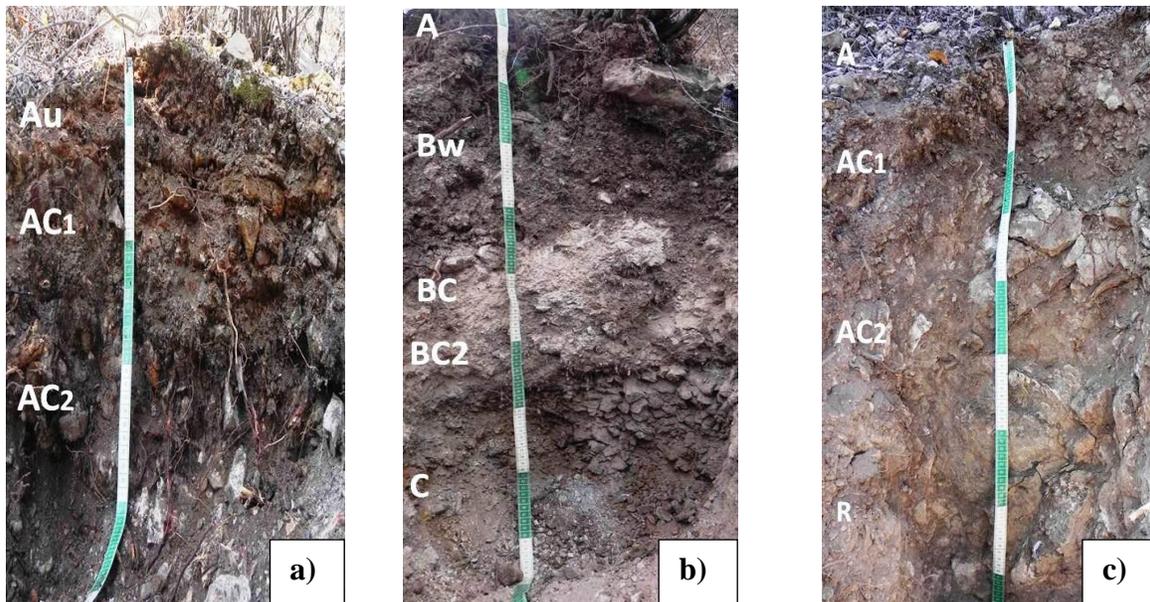


Figura 5.- Perfiles de suelo en Xichú, Guanajuato mostrando los horizontes genéticos. a) Technosol; b) Cambisol; c) Regosol.

En el Regosol se identificaron los horizontes genéticos A, AC₁ y AC₂ y se caracterizó por no tener un horizonte diagnóstico. Con una profundidad somera a moderada de 57 cm, con un límite abrupto entre el solum y el material parental de caliza; el pH en solución acuosa aumenta con la profundidad de moderadamente básico a ligeramente alcalino (7.9 a 8.3), el contenido de carbonatos (10-25 %) es alto en todo el perfil (Tabla 3). El contenido de CO disminuye con la profundidad (12.8 a 5.3 g kg⁻¹) con la mayor acumulación en los primeros 3 cm del horizonte superficial. La textura franca es dominante, con un contenido de arcillas del 8 al

20%, una estructura granular en el horizonte superficial y subangular en el horizonte AC₂. La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) es baja (9.96-11.98 cmol(+) kg⁻¹) y una saturación de bases mayor al 80%: Ca>K>Mg>Na. (Tabla 4).

Tabla 3.- Descripciones morfológicas de los suelos en campo.

Horizonte	Profundidad (cm)	Estructura	Carbonatos %	Color en campo
Ladera alta.- Calcaric Protic Endoleptic Regosol (Loamic, Ochric)				
A	0-3	Gm	10-25	7.5 YR 5/2
AC1	3-28/33	-	10-25	7.5 YR 6/2
AC2	28/33-55/57	BSAg	10-25	7.5 YR 6/2
R	>57			
Ladera media.- Calcaric Endoleptic Cambisol (Loamic, Ochric)				
A	0-10	BSAm	10-25	10 YR 5/3
Bw	10-40/44	BSAf	10-25	10 YR 4/2
BC	40/44-52/58	BSAm	10-25	10 YR 7/2
BC2	52/58-63	BSAf	10-25	10 YR 5/3
C	63-83			
Ladera baja.- Epileptic Spolic Technosol (Calcaric, Eutric, Hyperartefactic, Ochric, Sulfidic, Toxic)				
Au	0-2	Lg	0.5-2	10 YR 5/6
AC1	2-20	Lg	10-25	10 YR 4/6
AC2	20-40	BSAf	10-25	10 YR 4/6

G: granular; BSA: bloques subangulares; L: Laminar; g: grandes; m: medianos; f: finos.

En el Cambisol, la profundidad del suelo es moderada de 83 cm, con reacción alcalina (8.4 a 8.1), contenido de carbonatos alto (10-25%) y su estructura es de bloques subangulares, cuya estabilidad disminuye con la profundidad (Tabla 3). El contenido de CO varía de 8.2 a 2.3 g kg⁻¹ y entre los horizontes genéticos Bw y BC hay un cambio textural abrupto de franco a franco arenoso pues se disminuye el contenido de arcilla en el BC hasta 4%, lo cual es indicativo de un horizonte diagnóstico Cámbico (IUSS Working Group WRB, 2015). La CIC es mayor en el horizonte Bw (14.33 cmol(+)kg⁻¹) y la saturación de bases mayor al 80%: Ca>K>Mg>Na (Tabla 4).

Tabla 4.- Propiedades físicas y químicas de la edafosecuencia en Xichú, Guanajuato.

Hrz	Prof cm	Textura				pH 1:2.5		CE _{1:2.5} dS m ⁻¹	CO g kg ⁻¹	CIC cmol(+) kg ⁻¹	CIC _R cmol(+) kg ⁻¹	Bases Intercambiables cmol(+) kg ⁻¹			
		A	L	R	Clase	H ₂ O	KCl					Ca	Mg	K	Na
Ladera alta.- Calcaric Protic Endoleptic Regosol (Loamic, Ochric)															
A	0-3	53	37	8	F	7.9	7.5	0.3	12.8	11.98	0.96	20.30	0.42	0.43	0.06
AC1	3-28/33	35	46	20	F	8.2	7.6	0.3	5.3	11.45	2.29	18.81	0.07	0.13	0.09
AC2	28/33-55/57	51	30	13	F	8.3	7.6	0.3	5.3	9.96	1.30	18.19	0.05	0.10	0.10
R	>57														
Ladera media.- Calcaric Endoleptic Cambisol (Loamic, Ochric)															
A	0-10	39	46	15	FL	8.2	7.5	0.3	7.1	11.45	1.76	19.30	0.33	0.40	0.08
Bw	10-40/44	22	62	14	F	8.1	7.6	0.3	8.2	14.33	2.06	19.83	0.32	0.18	0.08
BC	40/44-52/58	55	34	10	FA	8.1	7.7	0.3	2.3	7.34	0.72	14.27	0.04	0.07	0.10
BC2	52/58-63	65	29	6	FA	8.4	7.8	0.2	4.7	7.76	0.43	13.24	0.02	0.09	0.10
C	63-83														
Ladera baja.- Epileptic Spolic Technosol (Calcaric, Eutric, Hyperartefactic, Ochric, Sulfidic, Toxic)															
Au	0-2	51	30	15	F	7.8	7.5	1.4	10.8	14.86	2.23	25.91	1.20	0.87	0.14
AC1	2-20	77	15	8	AF	6.2*	6.4	3.8	2.9	8.45	0.68	98.44	0.22	0.15	0.17
AC2	20-40	40	40	16	FA	7.3	7.3	3.9	8.2	17.03	2.73	71.62	0.17	0.24	0.10

Hrz: horizonte; A: arenas; L: limos; R: arcilla CE: Conductividad eléctrica; CO: Carbono orgánico; CIC: Capacidad de intercambio catiónico; CIC_R: Capacidad de intercambio catiónico en arcilla. * pH medido en proporción 1:1

En el Technosol, la profundidad del perfil es somera (40 cm), con un límite abrupto entre el solum y el material parental. El pH es ligeramente básico en Au y AC2 (7.8 y 7.3) y ligeramente ácido en una proporción 1:1 para el horizonte AC1 (6.2), donde la reacción al HCl desprendió un olor a “huevos podridos” característico de la emisión de H₂S. La estructura de los tres horizontes es laminar gruesa y fina; el horizonte subsuperficial presenta policromía indicativa de su origen por depósitos de material de desecho de minería denominado *artefacto* (Tabla 3; IUSS Working Group WRB, 2015). El contenido de CO varía de 2.9 a 10.8 g kg⁻¹ y el contenido de Zn total es mayor al límite permisible en suelos (400 ppm; EPA, 1996 en Mahecha-Pulido *et al.*, 2015) La CIC es mayor en el horizonte AC2 (17.03 cmol(+) kg⁻¹) con una saturación de bases mayor que los suelos anteriores donde el Ca es el catión dominante: Ca>Mg>K>Na (Tabla 4) .

4.2 Caracterización de coloides del suelo

De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X obtenidos en los distintos tratamientos para las muestras de los tres suelos, se identificó illita debido la presencia de un pico a la distancia interplanar de ~10 Å (ángulo 2θ de 8.10-8.60) en la muestra a temperatura ambiente y se mantiene cuando se glicola y se aumenta la temperatura a 425° C y 525° C. También se observó un pico con distancia interplanar de ~14.5 Å (ángulo 2θ de 6.08-6.10) que disminuye su intensidad y se desplaza ligeramente a ~14 Å cuando se glicola y al aumentar la temperatura a 425° C el pico vuelve a incrementar su definición y se mueve ligeramente a 13.88 Å; otro pico con distancia interplanar de ~7.15 Å (ángulo 2θ de 12.32-12.40) mantuvo su definición en el tratamiento glicolado y a temperatura de 425° C y posteriormente desaparece a los 525°C (Anexo I).

Para la identificación de halloisita se tomó como indicativo la señal de ~7 Å (ángulo 2θ de 12.32-12.40), no cambia cuando la muestra se glicola, y se colapsa cuando la temperatura aumenta a 525° C.

Los tres suelos tipo presentan los tres grupos de arcillas anteriormente descritas y también se encontró calcita en esta fracción (Figuras 6, 7 y 8). En el Cambisol hay

una mayor definición de los picos de los patrones de difracción de rayos X, y por lo tanto una mayor abundancia de estas arcillas (Figura 7), específicamente en el horizonte Bw y BC (Figura 9 y 10 del Anexo I)

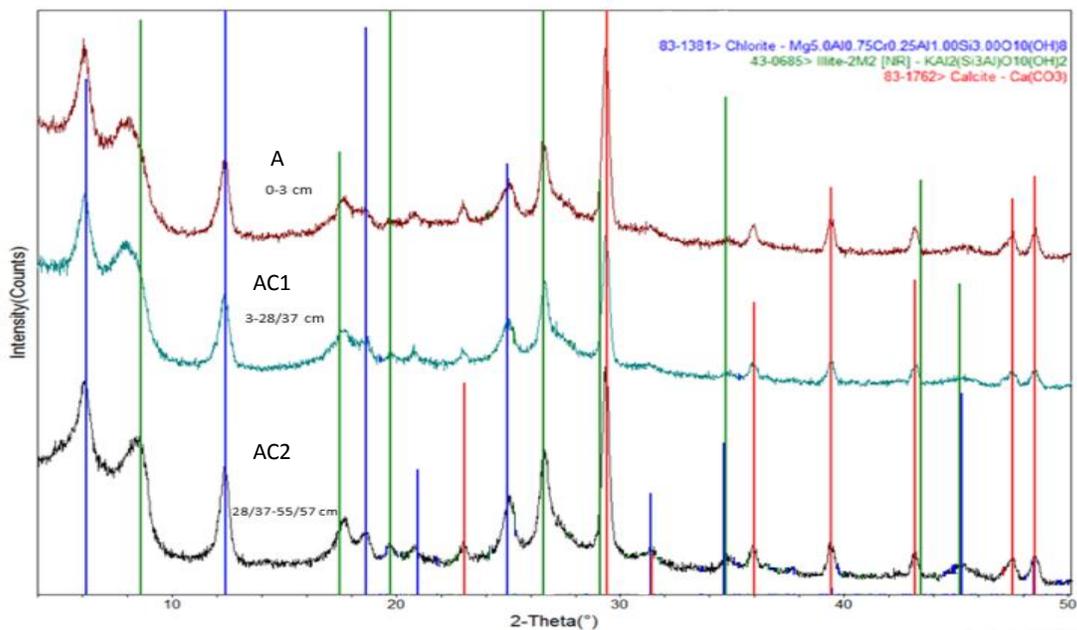


Figura 6.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Regosol.

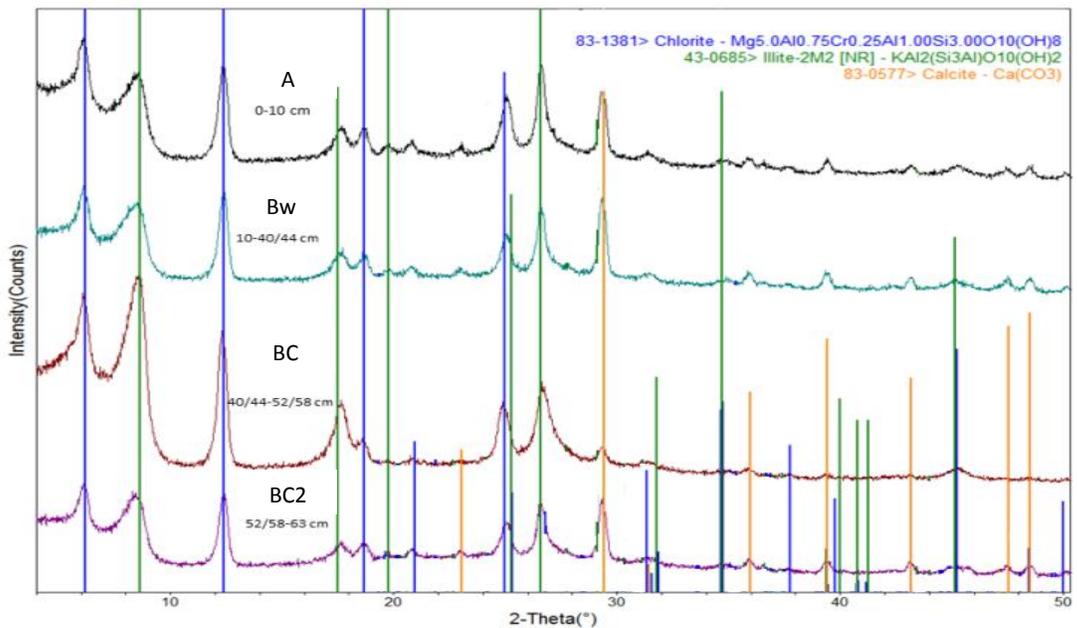


Figura 7.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Cambisol.

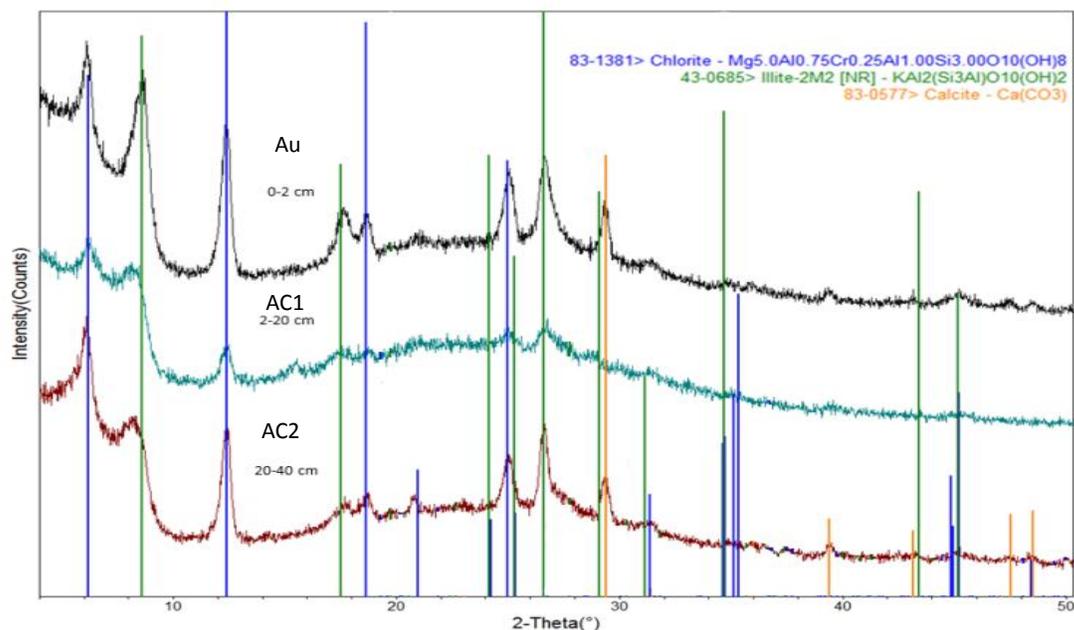


Figura 8.- Patrones de difracción de rayos-X a temperatura ambiente de la fracción arcillosa de los horizontes del Technosol.

Las arcillas dominantes en la fracción arcillosa son illita y clorita, las cuales muestran una mayor abundancia en el horizonte Bw en el Cambisol (Tabla 5).

Tabla 5.- Abundancias de minerales primarios y secundarios de tamaño arcilla.

Grupo de suelo	Profundidad (cm)	Horizonte	Clorita	Illita	Halloisita	Calcita
Regosol	0-3	Au	xxx	xxx	x	xxxx
	3-28/37	AC1	xxx	xxx	x	xxxx
	28/37-55/57	AC2	xxxx	xxxx	x	xxxx
Cambisol	0-10	A	xxx	xxx	x	xxxx
	10-40/44	Bw	xxxx	xxx	x	xxxx
	40/44-52/58	BC	xxx	xxxx	-	xx
	52/58-63	BC2	xx	xxx	-	xxxx
Technosol	0-2	A	xxx	xxx	x	xx
	2-20	AC1	x	x	x	-
	20-40	AC2	xx	xxx	x	xx

x: baja; xx: media; xxx: alta; xxxx: muy alta

Para poder entender la geoquímica de la toposecuencia y la secuencia de la génesis de los tres suelos identificados en el sitio, se realizó un análisis de imágenes por MEB-EDS, de las arenas y limos.

En el Regosol se identificaron minerales, tanto primarios como secundarios característicos del material parental presente en la zona. En el horizonte A se puede observar la morfología de la goethita de $\sim 2 \mu\text{m}$ (Figura 9), además de corroborarlo con el contenido de Fe (Tabla 6). En el horizonte AC1 y AC2 se observó la morfología de pirita framboidal $>20\mu\text{m}$ (Figura 9b, c).

En el Cambisol se encontró pirita framboidal en la fracción de limo fino los horizontes superficial y subsuperficial, con un contenido de Fe mayor al 46% (Figura 10a, b; Tabla 6). En el horizonte BC se detectó un 47.6% de Zn, y por el contenido de S de 39.6% se interpretó como una posible esfalerita (Dixon y Schulze, 2002). En el horizonte BC2 se encontró un cristal de pirita perfecta de $\sim 30 \mu\text{m}$ (Figura 10d).

En el Technosol se identificaron minerales derivados del Fe como goethita, jarosita y pirita framboidal (Figura 7), además de yeso, el cual es típico de ambientes ricos en sulfuros y calcio (Strawn *et al.*, 2015).

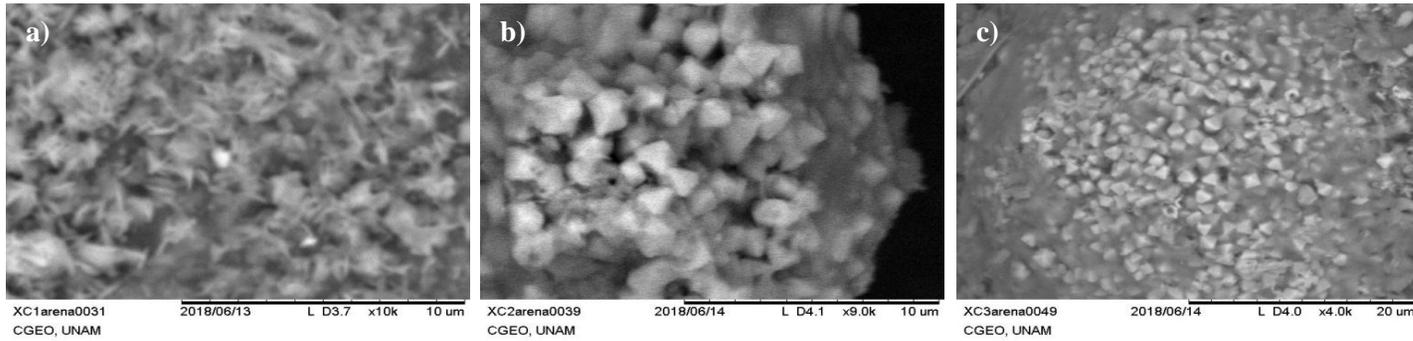


Figura 9.- Microfotografías de la fracción del limo fino a arenas finas del Regosol por MEB-EDS. a) Goethita en el horizonte A; b) Pirita framboidal en el horizonte de AC1; c) Pirita framboidal en el horizonte AC2

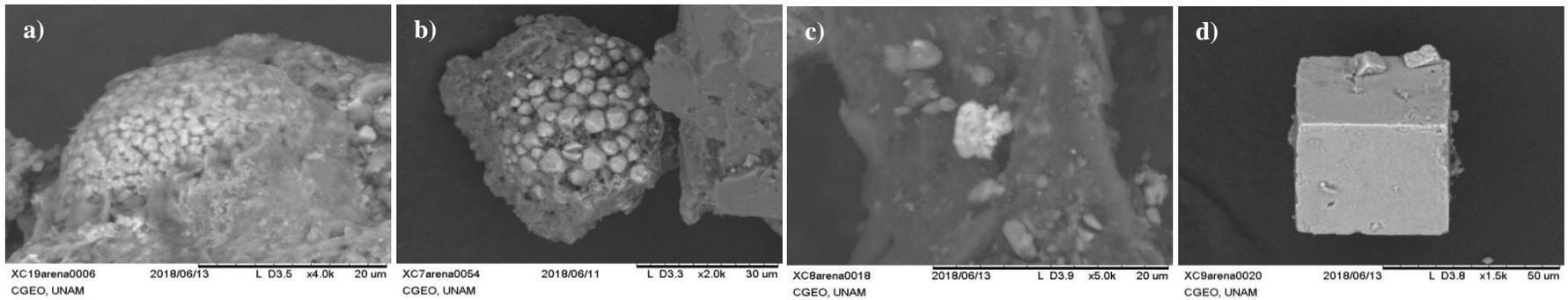


Figura 10.- Microfotografías de la fracción limo medio a grueso del Cambisol por MEB-EDS. a) Pirita framboidal en el horizonte A; b) Pirita framboidal en el horizonte de Bw; c) Esfalerita en el horizonte BC; d) Pirita cúbica en el horizonte BC2.

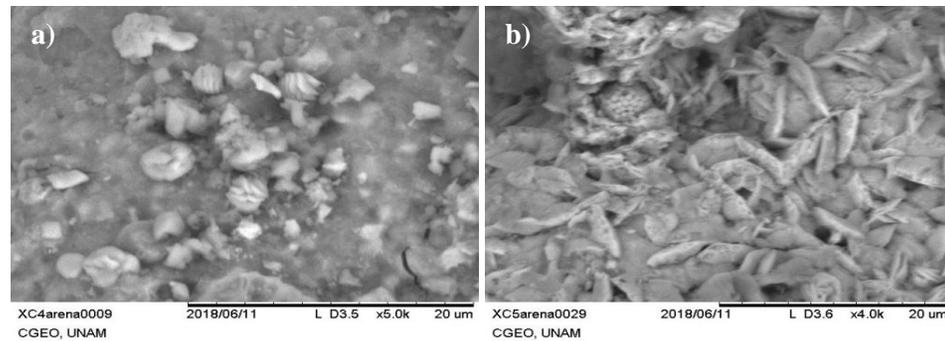


Figura 11.- Microfotografías de la fracción de limo medio del Technosol por MEB-EDS. a) yeso, goethita y jarosita en el horizonte Au; b) Yeso y pirita framboidal en el horizonte AC1.

El análisis semicuantitativo obtenido por EDS de las arenas y limos muestra una distribución de Fe>S>Al>Si>Ca>K>Mg>Zn>As>Ti (Tabla 6), la cual es típica de estos ambientes donde dominan los óxidos e hidróxidos de Fe, así como los minerales derivados de sulfuros (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014).

Tabla 6.- Análisis semicuantitativo del contenido de elementos obtenidos por EDS.

Suelo	Horizonte	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	As	Ti
		%									
Regosol	A	-	4.3	16.5	5.8	17.9	2.7	52.7	-	-	-
	AC1	0.9	2.5	5.5	-	-	2.7	88.4	-	-	-
	AC2	1.5	8.7	15.4	-	1.7	1.5	69.8	-	-	1.4
Cambisol	A	-	2.1	2.1	-	-	2.3	93.5	-	-	-
	Bw	2.4	39.5	4.5	-	-	7.1	46.6	-	-	-
	BC	-	1	4	39.6	0.8	2.3	4.8	47.6	-	-
	BC2	-	7	7.5	-	-	5.1	80.4	-	-	-
Technosol	Au	-	0.7	1.3	30.6	-	0.5	65.8	1.2	-	-
	AC1	-	3.8	5.7	10.4	1.5	1.3	65.4	-	1.9	-
	AC2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

%; Porcentaje en peso; - : no detectado

4.3 Fraccionamiento de los coloides orgánicos.

El análisis de las fracciones coloidales orgánicas mostró una mayor abundancia de carbono en las huminas en los tres suelos, con mayor proporción en el horizonte superficial y subsuperficial del Cambisol (Tabla 7).

Tabla 7.- Contenido de carbono en las fracciones de los horizontes superficial y subsuperficial de los grupos de suelo.

Suelo	Horizonte	COD	C _{AF}	C _{AH}	C _{Hum}	COT
Technosol	Au	0.10	3.16	4.15	5.63	12.94
	AC1	0.08	5.07	9.09	5.02	19.18
Cambisol	A	0.08	2.02	0.16	5.02	7.20
	Bw	0.08	7.80	0.52	6.69	15.01
Regosol	A	0.08	11.22	ND	6.43	17.65
	AC1	0.07	4.37	0.43	6.87	11.67

COD: carbono orgánico disuelto; C_{AF}: carbono orgánico en ácidos fúlvicos; C_{AH}: Carbono orgánico en ácidos húmicos; C_{Hum}: Carbono orgánico en huminas; COT: Carbono orgánico total de las sustancias húmicas; ND: no determinado.

La proporción de C_{AH} es relativamente mayor en el horizonte AC1 y Au del Technosol, y su contenido es minoritario en los horizontes A y Bw del Cambisol e inclusive ausente en el horizonte A del Regosol.

El C_{AF} se encuentra en ambos horizontes de los tres suelos. Con un mayor contenido en el horizonte A del Technosol, en el horizonte Bw del Cambisol y en el horizonte AC1 del Regosol. Mostrando una redistribución de los ácidos fúlvicos de los horizontes superficiales a los subsuperficiales. El COD fue el menos abundante en los tres suelos (Figura 12).

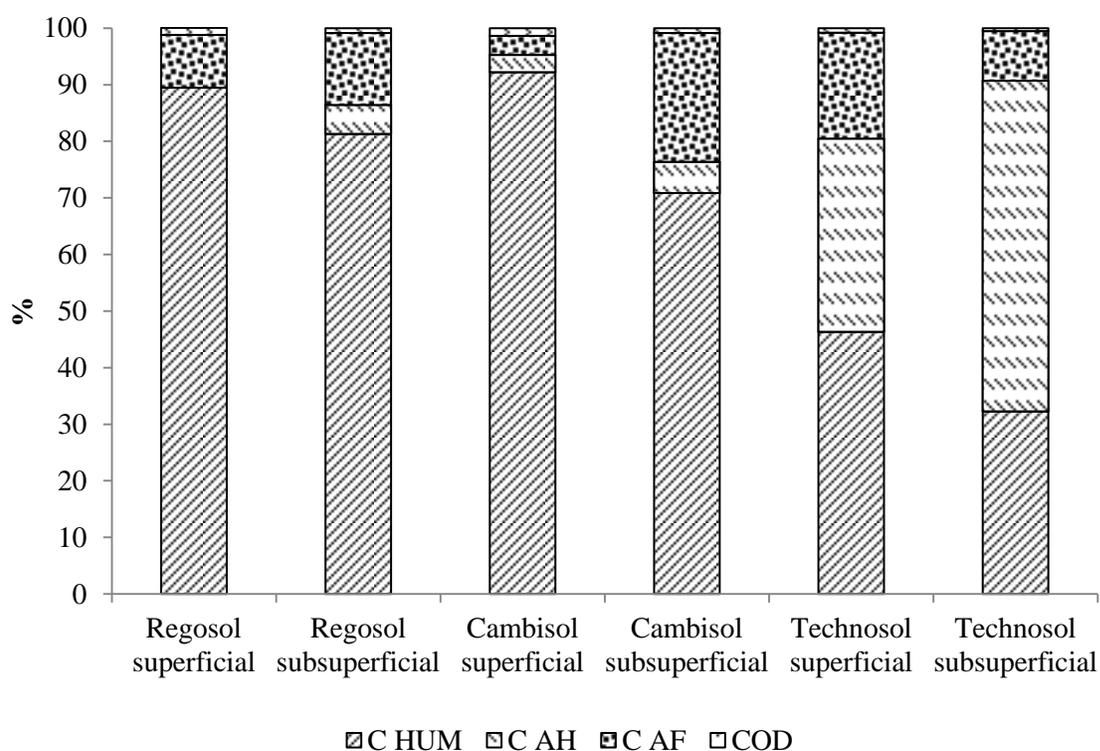


Figura 12.- Distribución del carbono en las sustancias húmicas de los horizontes superficial y subsuperficial de los suelos en Xichú, Gto. (C HUM: Carbono orgánico en huminas; C AH: Carbono orgánico en los ácidos húmicos; C AF: Carbono orgánico en los ácidos fúlvicos; COD: Carbono orgánico disuelto).

4.4 Contenido de Zn en el suelo

La determinación del Zn en el suelo evidenció que la mayor cantidad de Zn total se encuentra en el Technosol (Figura 13), con una distribución $AC1 > Au > AC2$; posteriormente el Cambisol donde las concentraciones totales disminuyen en una

orden de magnitud con una distribución BC>B2C>Bw>A; y por último el Regosol con una distribución A>AC2>AC1 (Tabla 8).

Tabla 8.- Distribución del contenido de las formas del Zn en los grupos de suelo.

Suelo	Horizonte	Prof. cm	Zn total ¹	Zn int	Zn sol
			mg·kg ⁻¹		
Regosol	A	0-3	154.07	2.46	0.22
	AC1	3-28/33	66.83	0.30	0.23
	AC2	28/33-55/57	63.26	0.24	-
Cambisol	A	0-10	162.73	3.06	0.23
	Bw	10-40/44	198.84	0.54	0.22
	BC	40/44-52/58	452.73	0.54	-
	BC2	52/58-63	442.94	1.04	-
Technosol	Au	0-2	3110.30	83.19	0.37
	AC1	2-20	3288.07	73.24	4.63
	AC2	20-40	1874.43	98.94	-

Para el Zn intercambiable se observó la misma distribución sobre la ladera, la mayor concentración se encontró en el Technosol AC2>Au>AC1; seguido por el Cambisol con una distribución gradativa de A>BC2>Bw=BC; y finalmente el Regosol con una distribución A>AC1>AC2 (Figura 14).

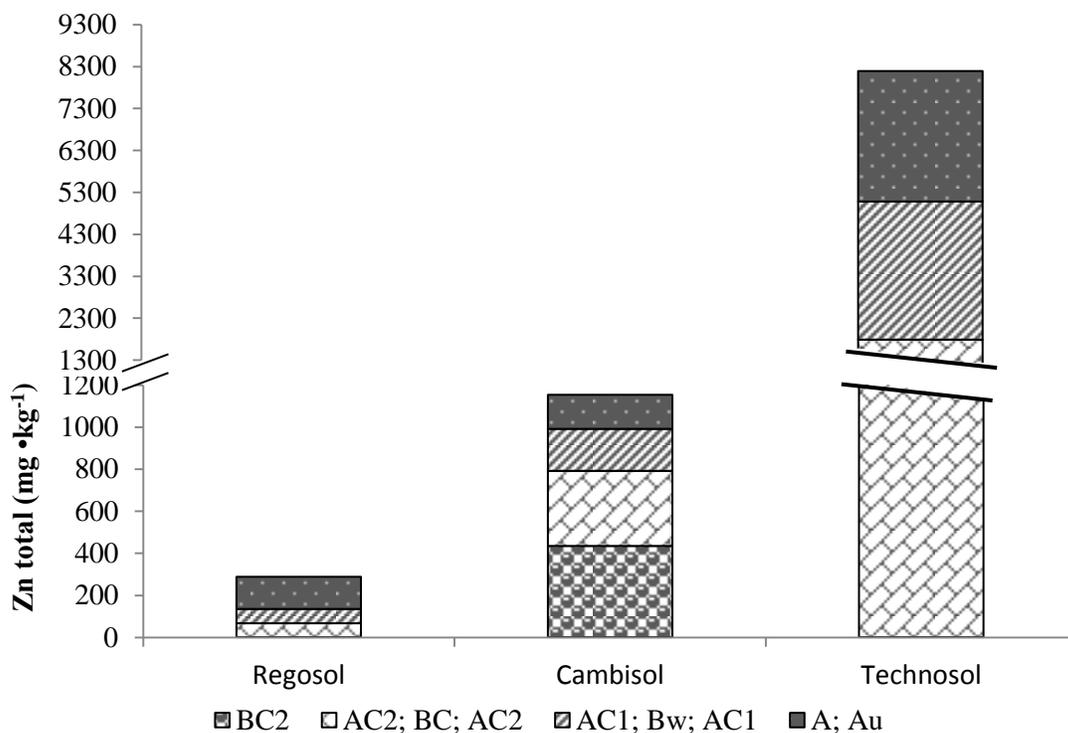


Figura 13.- Concentración de Zn total en los distintos horizontes de cada grupo de suelo.

La mayor concentración de Zn soluble se encuentra en el Technosol donde la distribución de la concentración es AC1>Au; seguido por el Regosol con una distribución AC1>A y por último el Cambisol con A>BwC (Tabla 8).

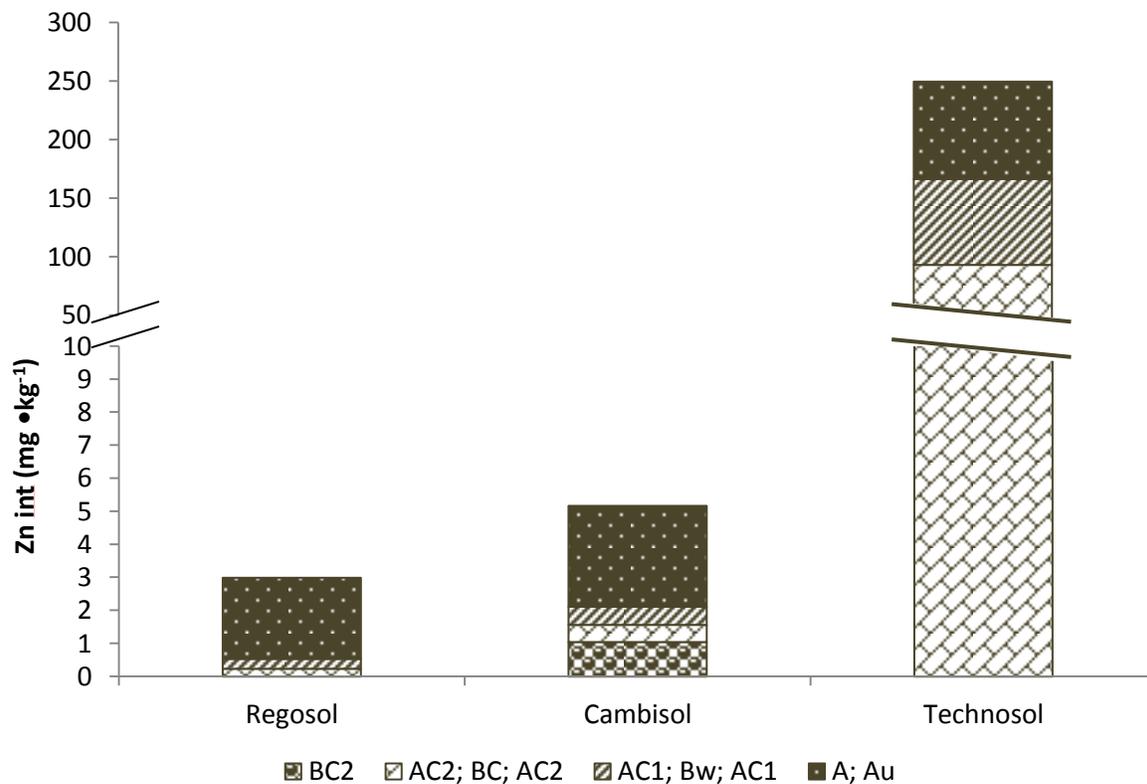


Figura 14.- Concentración de Zn intercambiable en los distintos horizontes de cada grupo de suelo.

4.5 Relación entre las fracciones soluble, intercambiable y total del Zn con las fracciones orgánicas y minerales del suelo

De acuerdo con el Modelo Lineal Generalizado (GLM), las fracciones solubles, intercambiables y totales del Zinc no dependen de la ubicación en la ladera ni del horizonte. En el caso del Zn total se encontró una mayor relación con el C_{HUM} y C_{AF} y una menor con COT y el contenido de arenas (Tabla 9). Para el contenido de Zn en la fracción intercambiable se encontró correlación con el contenido de

C_{HUM} (Tabla 10). En el caso del Zn en la fracción soluble se encontró una mayor correlación con el COD (Tabla 11).

Tabla 9.-Modelo Lineal Generalizado de Zn total (p<0.0001)

Fuente	Grados de libertad	χ^2 de la razón de verosimilitud	Valor p	Prob > χ^2
COT	1	5.4487548	0.01958	0.0196*
C_{AF}	1	16.069194	0.00006	<0.0001*
C_{HUM}	1	21.560477	0.00000	<0.0001*
Arenas	1	4.183114	0.04083	0.0408*

Tabla 10.- Modelo Lineal Generalizado de Zn Intercambiable con (p<0.0001)

Fuente	Grados de libertad	χ^2 de la razón de verosimilitud	Valor p	Prob > χ^2
Arcillas	1	0.9956507	0.31837	0.3184
CO	1	1.6206095	0.20301	0.2030
COD	1	2.8518779	0.09127	0.0913
C_{AF}	1	0.1321444	0.71622	0.7162
C_{HUM}	1	8.7300361	0.00313	0.0031*

Tabla 11.- Modelo Lineal Generalizado de Zn soluble (p<0.0236*).

Fuente	Grados de libertad	χ^2 de la razón de verosimilitud	Prob > χ^2
Arcillas	1	3.7127581	0.0540
CO	1	0.6746446	0.4114
COD	1	8.0483117	0.0046*

CAPÍTULO V

Discusión y conclusiones

5.1 Discusión

5.1.1 Propiedades, procesos, génesis y clasificación.

El proceso de formación del suelo en ambientes calcáreos y de clima seco semicálido (Bs_1 h(h')w(e)), se dirige a la formación de Cambisols (Martín-Consuegra *et al.*, 2015). Estas condiciones evolutivas son evidentes en la zona de Xichú donde se comprobó que el suelo con mayor desarrollo se establece en la ladera media, en donde el horizonte Bw presenta acumulación con una acumulación importante de cloritas (Tabla 5), como evidencia del intemperismo físico de rocas con bajo a moderado grado de metamorfismo (Dixon & Schulze, 2002) y heredadas del material parental predominantemente de calizas (A. Carrillo-Chávez *et al.*, 2003); en tanto que la baja presencia de halloisita (tabla 5) se debe a la baja incidencia de su formación en suelos derivados de material sedimentario, saturados de bases (Joussein *et al.*, 2005). Otro proceso importante es la acumulación de CO en los tres grupos de suelo, que a pesar de ser suelos con un bajo desarrollo, el contenido de CO es $> 0.2\%$; sin embargo el espesor de sus primeros horizontes no permite el desarrollo de un horizonte de diagnóstico húmico, por lo que reciben el calificador *Ochric* (IUSS Working Group WRB, 2015).

El suelo identificado en la parte baja es de origen antrópico, ya que al ser utilizado para la deposición de los residuos mineros, los primeros dos horizontes (Figura 4a) cuentan con materiales derivados de la fundición de la mena lo que le da al suelo un origen técnico y por lo tanto se clasifica como *Technosol* (IUSS Working Group WRB, 2015) con calificadores *Spolic* e *Hyperartefactic*. El calificador *Sulfidic*, se le asignó por tener un pH (1:1 en agua) >4 y al agregarle gotas de HCl 1 M, desprendió un olor a huevos podridos, característico de H_2S (Dixon & Schulze, 2002; IUSS Working Group WRB, 2015); además sus colores amarillos y pardos (Tabla 3) son indicativos de un intenso intemperismo de sulfatos de hierro

(Uzarowicz y Skiba, 2011), derivados de procesos de óxido-reducción en los dos primeros horizontes. Estos procesos son evidentes al identificar goethita, pirita framboidal y jarosita en las fracciones de limo medio. La presencia de pirita framboidal (Figura 9a y 10a) se debe a procesos microbianos, principalmente de archea y bacterias capaces de oxidar S o Fe (Lindsay *et al.*, 2015) a diferencia de las piritas de hábito cúbico (Figura 9d), que son derivadas del material parental (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003). La presencia de hidróxidos de hierro secundarios como la goethita y sulfatos secundarios como la jarosita y el yeso, se atribuye a procesos de óxido-reducción, favorecidos por la baja precipitación y alta evapotranspiración de Xichú (García *et al.*, 2008). Esta transformación de sulfuros de hierro es una alteración mineral considerada de las más importantes en los Technosols e influye en las propiedades químicas de los suelos (Uzarowicz y Skiba, 2011).

5.1.2 Dinámica de los coloides orgánicos

El contenido de CO en la edafosecuencia es considerable, esto se debe a que los procesos de humificación en los horizontes superficiales son favorables, por el tipo de material parental y la vegetación del sitio, que propician la formación de complejos Ca^{2+} -CO y/o la formación de carbonatos secundarios que pueden encapsular el CO (Aranda y Oyonarte, 2006; Di *et al.*, 2019). También ocurre la liberación del Fe^{2+} para formar complejos mediante enlaces de coordinación con las sustancias húmicas, incluso más estables a los de Ca^{2+} (Lopez-Sangil y Rovira, 2013), sin embargo se enfatiza el papel del Ca^{2+} en el recubrimiento de las moléculas orgánicas, previniendo la descomposición rápida de las sustancias húmicas.

La edafosecuencia del sitio estudiado presenta procesos de ladera muy evidentes, por esa razón el contenido de carbono en los AH es mayor en la parte baja donde la pendiente es menos abrupta (45%); favoreciendo la acumulación de la materia orgánica y el proceso de humificación en condiciones de saturación para formar sustancias húmicas aromáticas en mayor proporción (Krasilnikov *et al.*, 2007).

5.1.3 Relación entre las fracciones del Zn con los coloides orgánicos.

Al comparar las fracciones de Zn que podrían estar biodisponibles en el ambiente (soluble e intercambiable), se observa que sólo representan una cantidad menor al 5.77% de la concentración total del Zn (Tabla 8). Esta cantidad total del Zn se relaciona mayoritariamente con el COT ($\chi^2= 5.45$, $p= 0.0196$) y con el C_{AF} ($\chi^2= 16.07$, $p<0.0001$), probablemente se deba al $pH>7$ donde se presenta una mayor disociación de los grupos funcionales ácidos como los grupos carboxilos y fenólicos, responsables de la complejación (Boguta y Sokołowska, 2016). Peng *et al.*, (2018) reportaron que los sitios bidentados donde hay un sitio de unión carboxílico y otro fenólico hay una mayor adsorción de Zn en las sustancias húmicas cuando las concentraciones totales de este elemento son relativamente altas. Además, algunos estudios indican que los AF tienen una alta capacidad de formar uniones con los elementos traza en comparación de los AH, debido a que tienen un mayor número de grupos reactivos (Kulikowska *et al.*, 2015). Sin embargo, la fracción de CO que puede estabilizar mayoritariamente al Zn se encuentra en las huminas ($\chi^2= 21.56$, $p<0.0001$), ya que de acuerdo con Covelo *et al.*, (2007) puede funcionar como enlace del complejo órgano-mineral; y en suelos carbonatados, la formación de complejos Ca^{2+} -MO, el Zn es retenido por éstos complejos insolubles (Lafuente *et al.*, 2008)

Debido a que el Zn es un elemento esencial para el crecimiento de plantas y relativamente móvil en los suelos (Li and Shuman, 1996), se encontró que hay una relación del Zn en la solución del suelo con el COD ($\chi^2= 8.04$, $p=0.0046^*$; Tabla 11), esto podría deberse a que el COD compuesto principalmente por ácidos orgánicos de bajo peso molecular provenientes de exudados de las raíces puedan estar involucrados en la adquisición y/o la desintoxicación de metales (Jones, 1998). Debido a que el Zn ésta en una baja concentración ($<4.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en ésta fracción (Tabla 8) no representa un riesgo inmediato para el ambiente (García *et al.*, 2008b; Kabata-Pendias, 2011) .

5.1.4 Relación entre las fracciones del Zn con la parte mineral del suelo.

En la parte mineral del suelo, las fracciones más dominantes fueron las arenas y limos (Tabla 4), sin embargo las arenas fueron las que se relacionaron mejor con el contenido de Zn total ($\chi^2= 4.18$, $p=0.0408$). Esto se debe a los contenidos geogénicos del Zn en la zona (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003). Además, la formación de minerales secundarios como jarosita, goethita y piritita reportados por Carrillo-Chávez *et al.*, (2014) y que se pueden observar en las Figuras 5, 6 y 7 que pueden contener concentraciones traza de Zn (Lindsay *et al.*, 2015) o a la formación de complejos de superficie con la goethita (Juillot *et al.*, 2008).

A pesar de ser las arcillas coloides con un alta afinidad a los ET, no hubo una relación estadística con el Zn, posiblemente se deba al contenido escaso de arcillas (<20%) en la mayoría de los suelos, por lo que la presencia de minerales de óxido-hidróxido de hierro y MO fueron dominantes en la adsorción de Zn (Peng *et al.*, 2018). Además, el dominio de Ca^{2+} en las zonas de intercambio (Tabla 4) y la presencia de K^+ reducen la sorción de Zn en las arcillas, ya que se ha visto que en ambientes calcáreos modifican su especificidad (Jalali y Mohammad Zinli, 2012). Además la presencia de otros elementos traza con una mayor afinidad por las arcillas como el Cu, Pb, Cd y As en los suelos del sitio (Tapia-Sánchez, en elaboración) entran en competencia con el Zn, por lo que se puede considerar que el Zn tiene una retención intermedia en comparación los elementos traza mencionados (Lafuente *et al.*, 2008).

5.2 Conclusiones

Los suelos encontrados en la edafosecuencia se clasificaron como: *Calcaric Protic Endoleptic Regosol (Loamic, Ochric)* en la parte alta; *Calcaric Endoleptic Cambisol (Loamic, Ochric)* en la parte media y *Epileptic Spolic Technosol (Calcaric, Eutric, Hyperartefactic, Sulfidic, Toxic)* en la parte baja de la ladera. Siendo los Cambisoles los suelos más evolucionados, debido a su incipiente horizonte de acumulación de arcillas.

La estabilización del Zn depende mayoritariamente de los coloides orgánicos, en particular del C_{AF} y el C_{Hum} para la fracción de Zn total; del C_{Hum} para la fracción del Zn intercambiable y del COD para la fracción de Zn soluble. Por lo que la estabilización de Zn se debe a una retención fuerte en la fracción C_{Hum} e intermedia en la fracción de C_{AF} , asociado a los procesos de humificación favorables en el sitio y al tiempo y residencia del carbono en el suelo.

También se encontró que la estabilización del Zn total está ligada al contenido de arenas, debido a la presencia de minerales secundarios como la pirita framboidal, goethita y yeso, asociados al origen geológico de Xichú y a los depósitos minerales de sulfuros metálicos.

5.3 Recomendaciones

Debido a la complejidad de los procesos edáficos que suceden en el sitio, se recomienda que se realicen análisis de difracción de rayos X en muestras de suelo (no solo en la fracción arcillosa) para determinar los tipos de minerales existentes en cada horizonte para tener un mayor alcance en la interpretación de los procesos edáficos. Así como un análisis de fluorescencia de rayos X en la fracción arcilla para conocer las concentraciones de Zn en ésta fracción.

Otra recomendación sería identificar los grupos funcionales de los componentes orgánicos de cada fracción de las sustancias húmicas por espectrofotometría de infrarrojo, para determinar la presencia y abundancia de los grupos carboxilo y fenólicos. Y la determinación de Zn en cada una de las éstas fracciones.

6 Referencias

- Agbenin, J. O., y Olojo, L. A. (2004). Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 119(1-2), 85-95.
- Alloway, B. J. (2013). *Heavy Metals in Soils*. (B. J. Alloway, Ed.) (tercera). London: Springer Dordrecht Heidelberg. doi:Alloway, B. J. (2013). Heavy Metals in Soils. Springer.
- Aranda, V., y Oyonarte, C. (2006). Characteristics of organic matter in soil surface horizons derived from calcareous and metamorphic rocks and different vegetation types from the Mediterranean high-mountains in SE Spain. *European Journal of Soil Biology*, 42(4), 247-258.
- Azouzi, R., Charef, A., y Hamzaoui, A. H. (2015). Assessment of effect of pH, temperature and organic matter on zinc mobility in a hydromorphic soil. *Environmental Earth Sciences*, 74(4), 2967-2980.
- Blum, W., Schad, P., y Nortcliff, S. (2017). *Essentials of Soil Science*. Stuttgart, Germany: Schweizerbart Science Publishers.
- Bockheim, J. G., Gennadiyev, A. N., Hammer, R. D., y Tandarich, J. P. (2005). Historical development of key concepts in pedology. *Geoderma*, 124(1-2), 23-36.
- Boguta, P., y Sokołowska, Z. (2016). Interactions of Zn(II) ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. *PLoS ONE*, 11(4), 1-12.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1-18.
- Bravo Martín-Consuegra, S., Amorós Ortíz-Villajos, J. A., Pérez-de-los-Reyes, C., García Navarro, F. J., Ruedas Luna, R., y Jiménez Ballesta, R. (2015). Natural Enrichment of Trace Elements in Surface Horizons of Calcareous Soils (La Mancha, Spain). *Journal of Chemistry*, 2015, 1-10.
- Carranza, E. (2005). Conocimiento actual de la flora y la diversidad vegetal del estado de Guanajuato, México en la Flora del bajío y de regiones adyacentes. *Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes*, 1-17.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solorzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., ... Cienfuegos, E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23(3-4), 277-297.
- Carrillo-Chávez, A., Salas-Megchún, E., Levresse, G., Muñoz-Torres, C., Pérez-Arvizu, O., y Gerke, T. (2014). Geochemistry and mineralogy of mine-waste material from a «skarn-type» deposit in central Mexico: Modeling geochemical controls of metals in the surface environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 144(PA), 28-36.
- Covelo, E. F., Álvarez, N., Andrade Couce, M. L., Vega, F. A., y Marcet, P. (2004). Zn adsorption by different fractions of Galician soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 343-349.

- Covelo, E. F., Vega, F. A., y Andrade, M. L. (2007a). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), 308-15.
- Covelo, E. F., Vega, F. A., y Andrade, M. L. (2007b). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils I. Selectivity sequences. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 852-61.
- Covelo, E. F., Vega, F. A., y Andrade, M. L. (2008). Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of hazardous materials*, 159(2-3), 342-7.
- Deverel, S. J., Goldberg, S., y Fujii, R. (2011). Chemistry of Trace Elements in Soils and Groundwater. *Agricultural Salinity Assessment and Management*, (71), 89-137.
- Di, X., Xiao, B., Dong, H., y Wang, S. (2019). Implication of different humic acid fractions in soils under karst rocky desertification. *Catena*, 174(November 2018), 308-315.
- DiDonato, N., Chen, H., Waggoner, D., y Hatcher, P. G. (2016). Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178, 210-222.
- Dixon, J. B., y Schulze, D. G. (2002). *Soil mineralogy with environmental applications*. (D. G. Dixon, J. B.; Schulze, Ed.). Madison: Soil Science Society of America Inc.
- Duarte Zaragoza, V. M., Gutiérrez Castorena, E. V., Gutiérrez Castorena, M. del C., Carrillo González, R., Ortiz Solorio, C. A., y Trinidad Santos, A. (2015). Heavy metals contamination in soils around tailing heaps with various degrees of weathering in Zimapán, Mexico. *International Journal of Environmental Studies*, 72(1), 24-40.
- EPA. (1992). *Technical support document for land application of sewage sludge*. Washington DC.
- FAO. (2015). *INTERGOVERNMENTAL TECHNICAL PANEL ON SOILS INTERGOVERNMENTAL TECHNICAL PANEL ON SOILS Status of the World's Soil Resources*. Recuperado a partir de <http://www.fao.org/3/a-i5199e.pdf>
- García, E. (2004). Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen (5ta. ed. corr. y aum.) México: Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México.
- García, G., Peñas, J. M., y Manteca, J. I. (2008). Zn mobility and geochemistry in surface sulfide mining soils from SE Spain. *Environmental Research*, 106(3), 333-339.
- Ghabbour, E. A., y Davies, G. (2001). *Humic Substances Structures, Models and Functions*. (E. A. Ghabbour & G. Davies, Eds.). Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Gungor, E. B. O., y Iet, M. (2010). Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma*, 159(1-2), 131-138.
- Hayes, S. M., Root, R. A., Perdrial, N., Maier, R. M., y Chorover, J. (2014). Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 240-257.

- Healy, W. (1973). Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide / Water interface. *Interface*.
- IUSS Working Group WRB. (2015). *World reference base for soil resources 2014, updated 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106*.
- Jalali, M., y Mohammad Zinli, A. A. H. M. A. D. I. (2012). Effects of Common Ions on Zn Sorption in Some Calcareous Soils of Western Iran. *Pedosphere*, 22(2), 190-200.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., y Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, 40(4), 383-426.
- Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., ... Guyot, F. (2008). Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19), 4886-4900.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants. Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*.
- Karathanasis, A. D. (1999). Subsurface Migration of Copper and Zinc Mediated by Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 63(4), 830.
- Karlen, D. L., Ditzler, C. A., y Andrews, S. S. (2003). Soil quality: Why and how? *Geoderma*, 114(3-4), 145-156.
- Krasilnikov, P., García-Calderón, N. E., y Fuentes-Romero, E. (2007). Pedogenesis and slope processes in subtropical mountain areas, Sierra Sur de Oaxaca, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(3), 469-486.
- Kulikowska, D., Gusiatin, Z. M., Bułkowska, K., y Klik, B. (2015). Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 882-891.
- Kuwatsuka, S., Watanabe, A., Itoh, K., y Arai, S. (1992). Comparison of Two Methods of Preparation of Humic and Fulvic Acids, IHSS Method and NAGOYA Method. *Soil Science and Plant Nutrition*, 38(1), 23-30.
- Lafuente, A. L., González, C., Quintana, J. R., Vázquez, A., y Romero, A. (2008). Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. *Geoderma*, 145(3-4), 238-244.
- Lane P. W. (2002). Generalized linear models in soil science. *European Journal of Soil Science*, 53(June), 241-251.
- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., y Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157-177.
- Lindsay, W. L., y Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42(3), 421.

- Lopez-Sangil, L., y Rovira, P. (2013). Sequential chemical extractions of the mineral-associated soil organic matter: An integrated approach for the fractionation of organo-mineral complexes. *Soil Biology and Biochemistry*, 62, 57-67.
- Loredo-Portales, R., Castillo-Michel, H., Aquilanti, G., De La Rosa-Álvarez, M. G., Rocha-Amador, D. O., Vogel-Mikus, K., ... Cruz-Jiménez, G. (2017). Synchrotron based study of As mobility and speciation in tailings from a mining site in Mexico. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 1140-1149.
- Loureiro, S., Soares, A. M. V. M., y Nogueira, A. J. a. (2005). Terrestrial avoidance behaviour tests as screening tool to assess soil contamination. *Environmental Pollution*, 138, 121-131.
- Ma, L. Q., y Rao, G. N. (1997). Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils. *Journal of Environment Quality*, 26(1), 259.
- Miranda Gasca, M. A. (1978). Estudio Geológico-Geoquímico Regional del área de Xichú, Estado de Guanajuato. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 39(2), 101-106.
- Peng, L., Shi, Z., Wang, P., Li, W., Lin, Z., Dang, Z., y Sparks, D. L. (2018). A novel multi-reaction model for kinetics of Zn release from soils: Roles of soil binding sites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 514, 146-155.
- Pérez-Novo, C., Pateiro-Moure, M., Osorio, F., Nóvoa-Muñoz, J. C., López-Periago, E., y Arias-Estévez, M. (2008). Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322(1), 33-40.
- Poppe, L. J., Paskevich, V. F., Hathaway, J. C., y Blackwood, D. S. (2001). A laboratory manual for X-ray powder diffraction. *US Geological Survey Open-File Report*, 1.041, 1-88.
- Quenea, K., Lamy, I., Winterton, P., Bermond, A., y Dumat, C. (2009). Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. *Geoderma*, 149(3-4), 217-223.
- Ramos-Arroyo, Y., Guerrero-Aguilar, A., Cano-Rodríguez, I., Gutiérrez-Valtierra, M., y Miranda Avilés, R. (2017). Arsenic Liberation from Mine Wastes Derived of Skarn Deposits at Sierra Madre Oriental, México. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 833-836.
- Reeuwijk, L. P. (ISRIC). (2002). *Procedures for soil analyses* (6ta ed. corr. y. aum) Países bajos.
- Rzedowski, P. J. (1997). Flora del bajío y de regiones adyacentes. *Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes*, 1-64.
- Salas-Megchún, E. (2014). *Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato*. Tesis de maestría no publicada, Universidad Nacional Autónoma de México.

- Simpson, A. J., Kingery, W. L., Hayes, M. H., Spraul, M., Humpfer, E., Dvortsak, P., ... Hofmann, M. (2002). Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften*, 89(2), 84-88.
- Speight, J. G. (2018). *Sorption, Dilution, and Dissolution. Reaction Mechanisms in Environmental Engineering*.
- Strawn, D. G., Bohn, H. L., y O'Connor, G. A. (2015). *Soil Chemistry*. Wiley.
- Stumm, W., Huang, C. P. P., y Jenkins, S. R. R. (1970). Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta*, 42(2), 223-245.
- Targulian, V. O., y Arnold, R. W. (2008). *Encyclopedia of Ecology. Encyclopedia of Ecology*. Elsevier.
- Theng, B. K. G. (2012). *Humic substances. Developments in Clay Science* (Vol. 4).
- Uzarowicz, L., y Skiba, S. (2011). Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis. *Geoderma*, 163(1-2), 95-108.
- Wilding, L. P., y Lin, H. (2006). Advancing the frontiers of soil science towards a geoscience. *Geoderma*, 131(3-4), 257-274.
- Zamudio, S. y G. R. (2011). La diversidad vegetal del estado de Guanajuato. *Flora del Bajío y de Regiones Adyacentes.*, Fascículo, 1-101.

ANEXO I

Patrones de difracción por horizonte

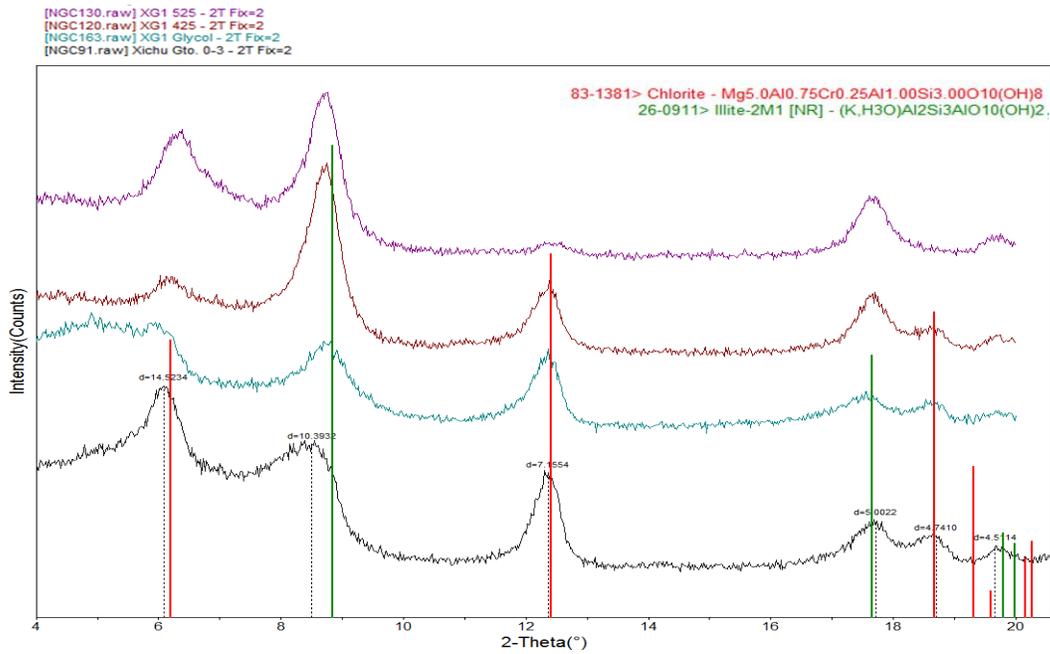


Figura 1.- Patrones de difracción del horizonte A del Regosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en azul con tratamiento etanol glicol, en vino a 425° C y en morado a 525° C.

Tabla 1.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte A del Regosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.080	14.5234	Disminuye la intensidad, se desplaza y se desvanece	Se incrementa intensidad y ligeramente se mueve a 14	Se incrementa intensidad y ligeramente se mueve a 13.88
8.501	10.3932	Disminuye la intensidad y se define 10.126	Se incrementa la intensidad 10.12	Se mantiene 10.12
12.360	7.1554	Se mantiene 7.14	Se mantiene 7.14	Se pierde
17.716	5.0022	Disminuye intensidad	Aumenta intensidad y definición	Se mantiene
18.701	4.7410	Se mantiene	Se mantiene	Se pierde

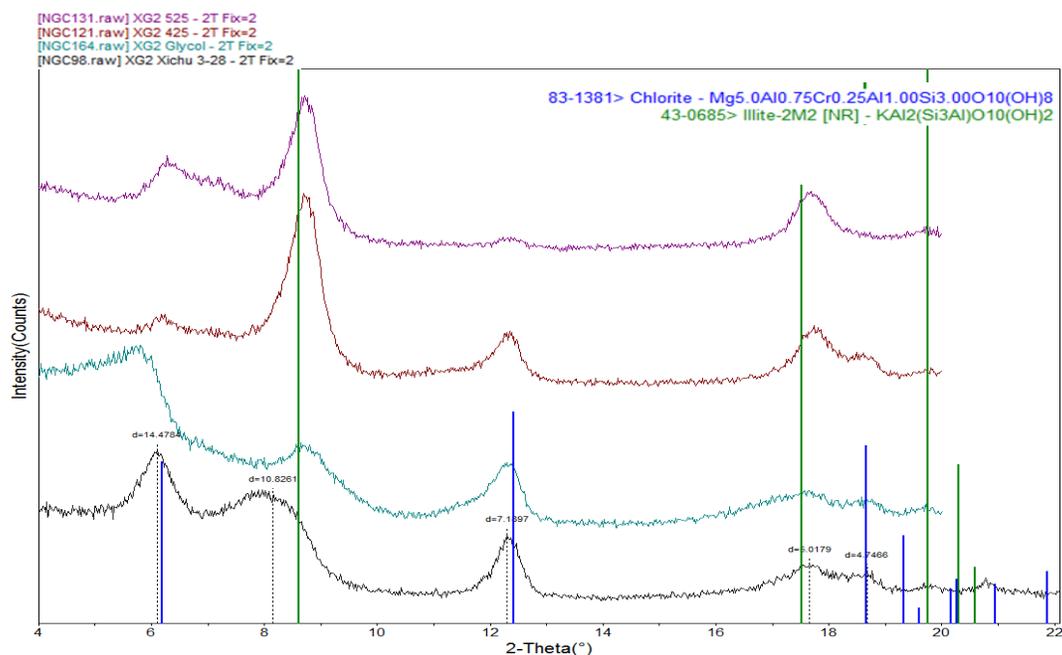


Figura 2.- Patrones de difracción del horizonte AC1 del Regosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en azul con tratamiento etanol glicol, en vino a 425° C y en morado a 525° C.

Tabla 2.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte AC1 del Regosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.08	14.47	Se mueve a la izquierda	Regresa a 14 y disminuye la intensidad	Aumenta un poco la intensidad
8.16	10.82	Se define el pico	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
12.35	7.18	Se mantiene	Se mantiene	Disminuye su intensidad y no logra definirse
17.55	5.01	No está bien definido	Se define el pico	Se mantiene
18.66	4.74	Se mantiene	Se mantiene	Se pierde

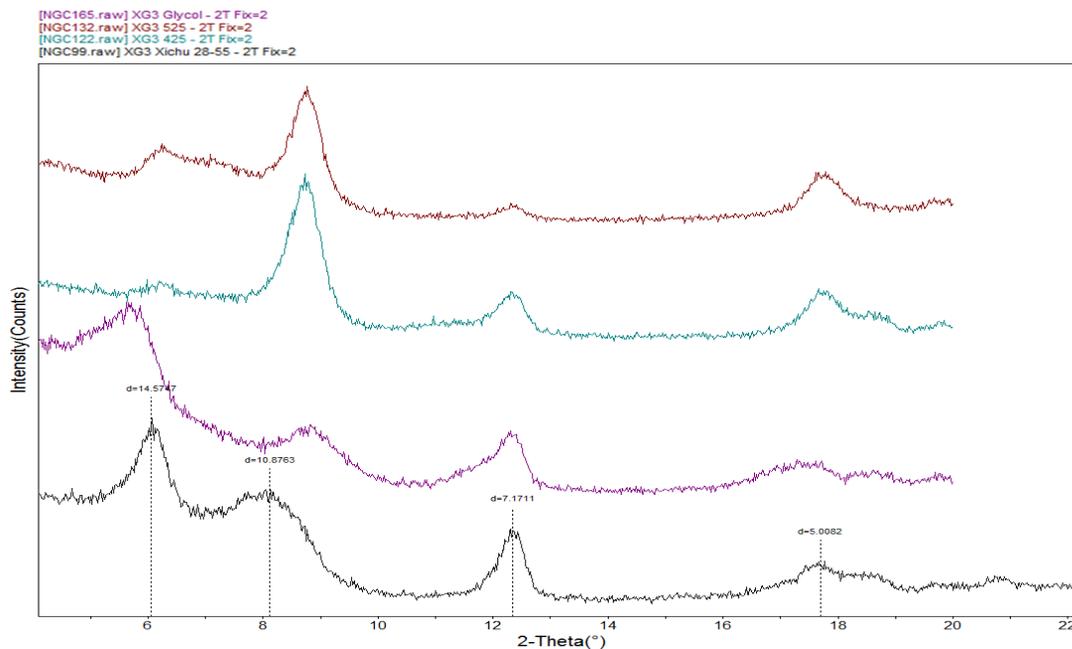


Figura 3.- Patrones de difracción del horizonte AC2 del Regosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 3.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte AC2 del Regosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.08	14.57	Se mueve a la izquierda	Regresa a 14 y disminuye la intensidad	Aumenta la intensidad
8.10	10.87	Disminuye la distancia	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
12.32	7.17	Se mantiene	Se mantiene	Disminuye su intensidad
17.67	5.00	No está bien definido	Se define el pico	Se mantiene

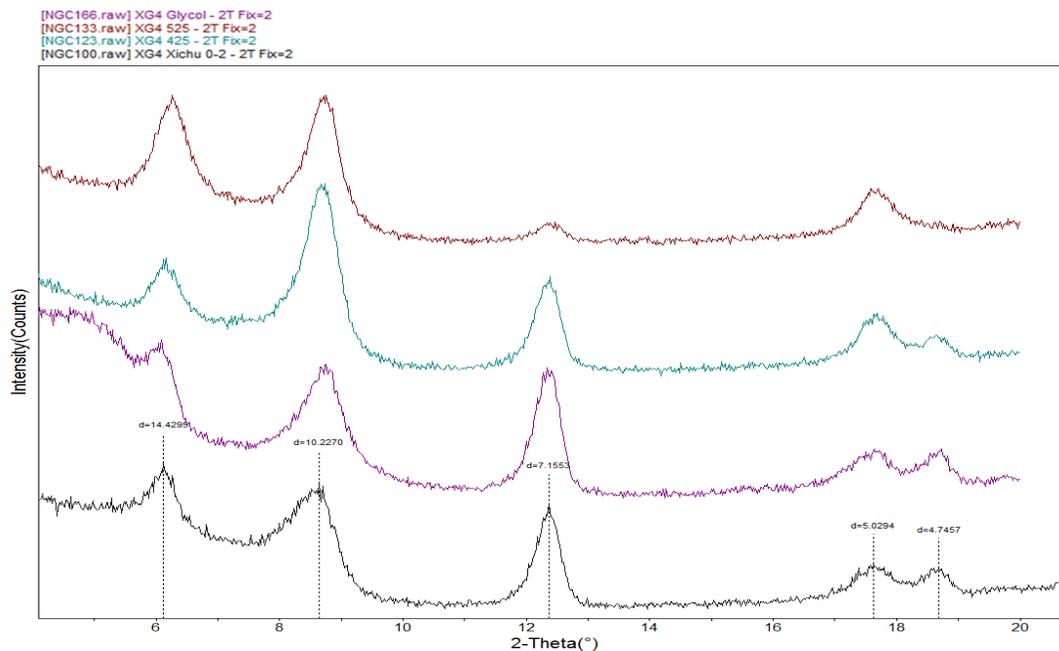


Figura 4.- Patrones de difracción del horizonte Au del Technosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 5.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte Au del Technosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.08	14.42	Se mantiene el pico	Se define	Se define y alarga el pico
8.60	10.22	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
12.32	7.15	Se mantiene	Se mantiene	Disminuye su intensidad
17.67	5.02	No está bien definido	Se define el pico	Se mantiene
18.80	4.74	Se define	Se mantiene	Desaparece

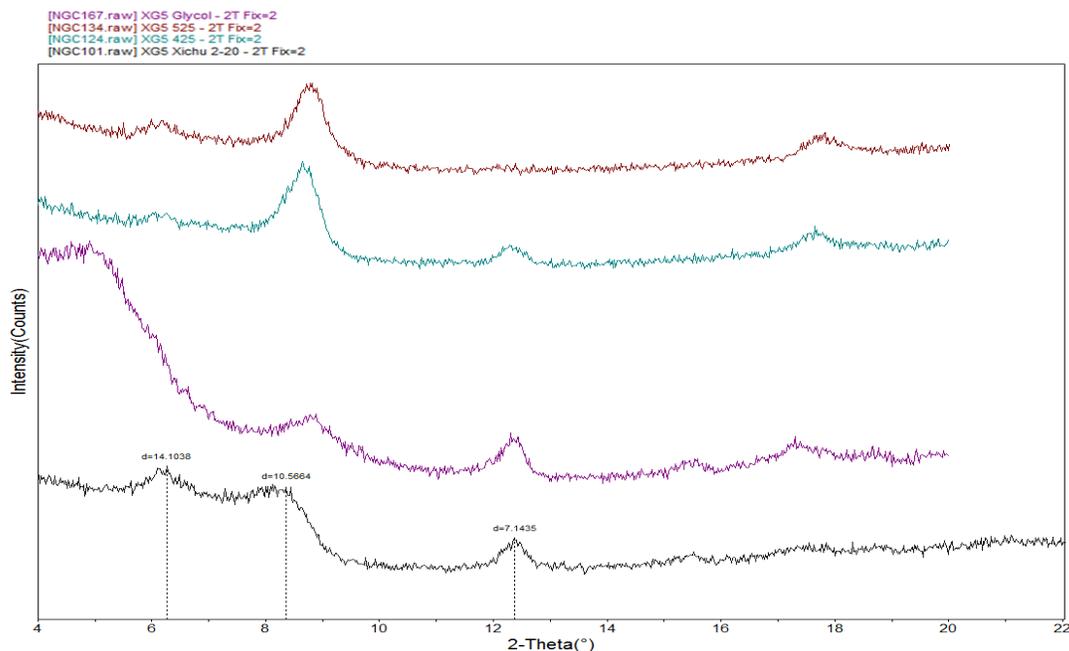


Figura 6.- Patrones de difracción del horizonte AC1 del Technosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en vino a 525° C.

Tabla 6.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte AC1 del Technosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.10	14.10	Se mueve a la izquierda	Disminuye su definición	Disminuye su definición
8.35	10.56	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
12.40	7.14	Se define	Disminuye su intensidad	Colapsa

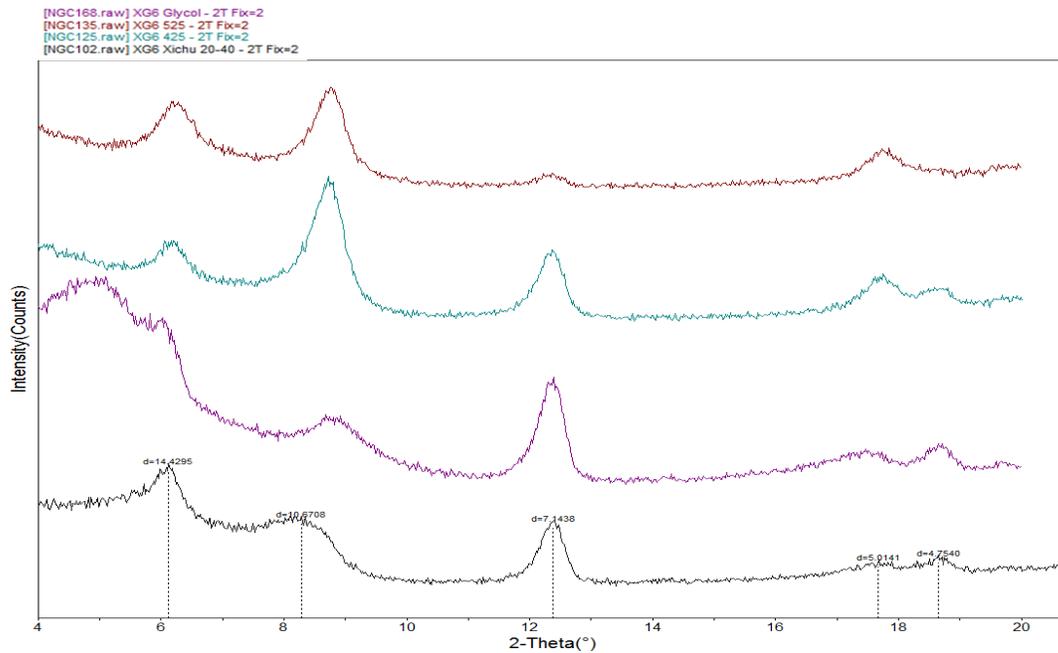


Figura 7.- Patrones de difracción del horizonte AC2 del Technosol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 7.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte AC2 del Technosol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.10	14.10	Se mueve a la izquierda	Disminuye su definición	Aumenta su definición
8.35	10.67	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
12.40	7.14	Se define	Disminuye su intensidad	Colapsa
17.72	5.01	Se mantiene	Se define	Se define
18.70	4.75	Aumenta su intensidad	Pierde definición	Colapsa

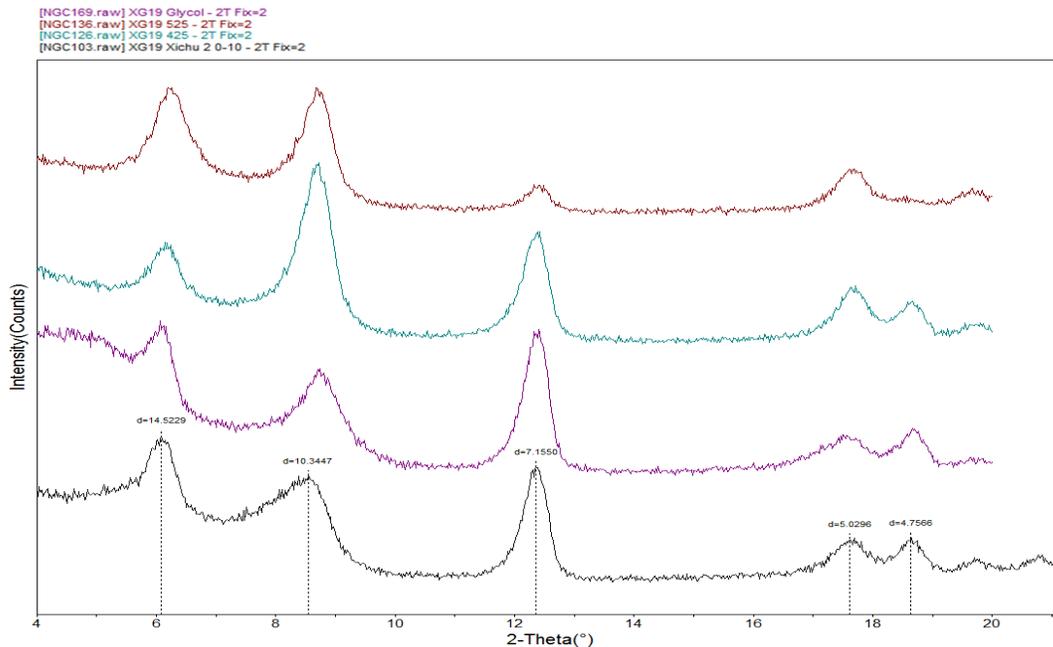


Figura 8.- Patrones de difracción del horizonte A del Cambisol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 8.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte A del Cambisol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.08	14.52	Se mantiene	Disminuye su definición	Aumenta su definición
8.35	10.34	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define
12.40	7.15	Se define	Disminuye su intensidad	Disminuye su intensidad
17.72	5.02	Se mantiene	Se define	Se define
18.70	4.75	Aumenta su intensidad	Se mantiene	Colapsa

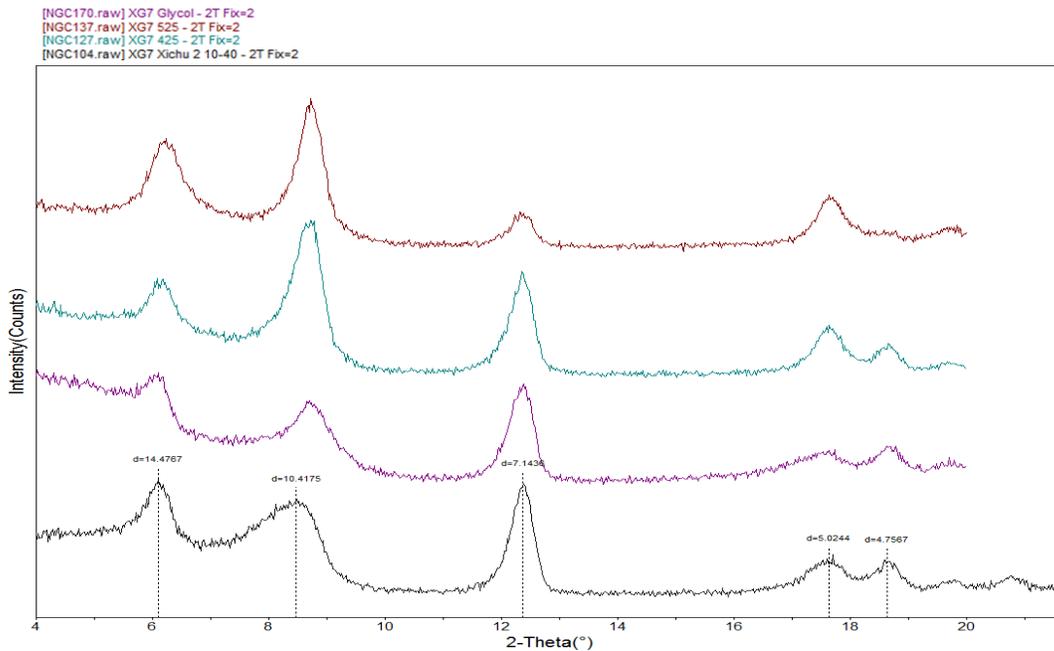


Figura 9.- Patrones de difracción del horizonte Bw del Cambisol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en vino a 525° C.

Tabla 9.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte Bw del Cambisol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.08	14.47	Se mantiene	Disminuye su definición	Se define y alarga el pico
8.50	10.41	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define
12.40	7.14	Se mantiene	Se mantiene	Disminuye su intensidad
17.68	5.02	Se mantiene	Se define	Se define
18.70	4.75	Se mantiene	Se mantiene	Colapsa

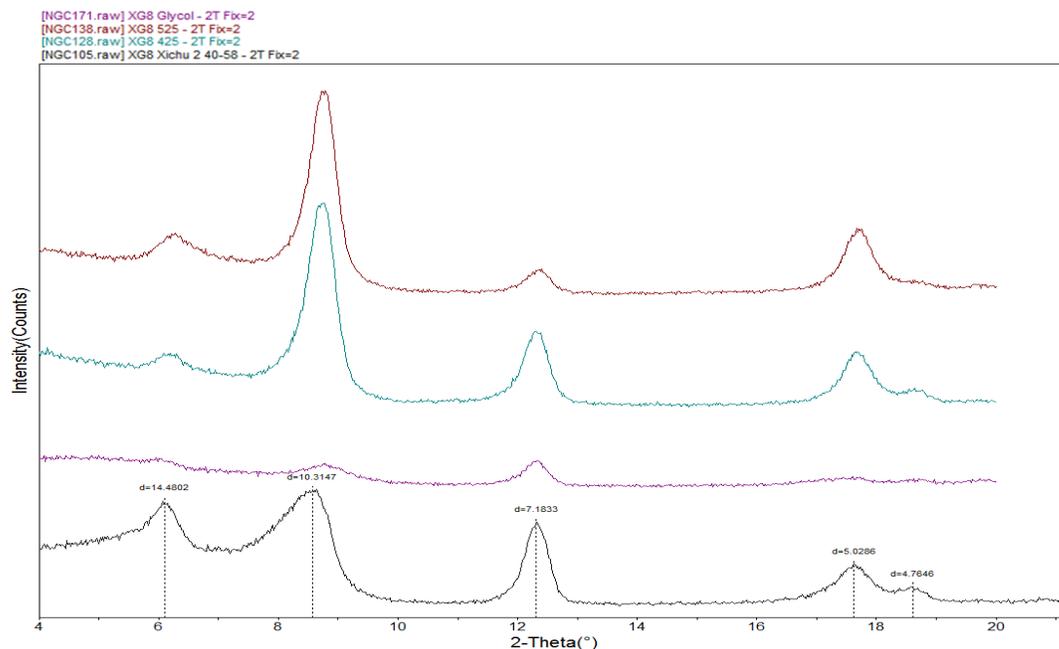


Figura 10.- Patrones de difracción del horizonte BC del Cambisol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 10.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte BC del Cambisol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.06	14.48	Se mantiene	Disminuye su definición	Se define y alarga el pico
8.65	10.31	Se mantiene	Se define y alarga el pico	Se define
12.40	7.18	Disminuye su intensidad	Se define el pico	Disminuye su intensidad
17.68	5.02	Colapsa	Se define y alarga el pico	Se define y alarga el pico
18.70	4.76	Colapsa	Se define poco	Se mantiene

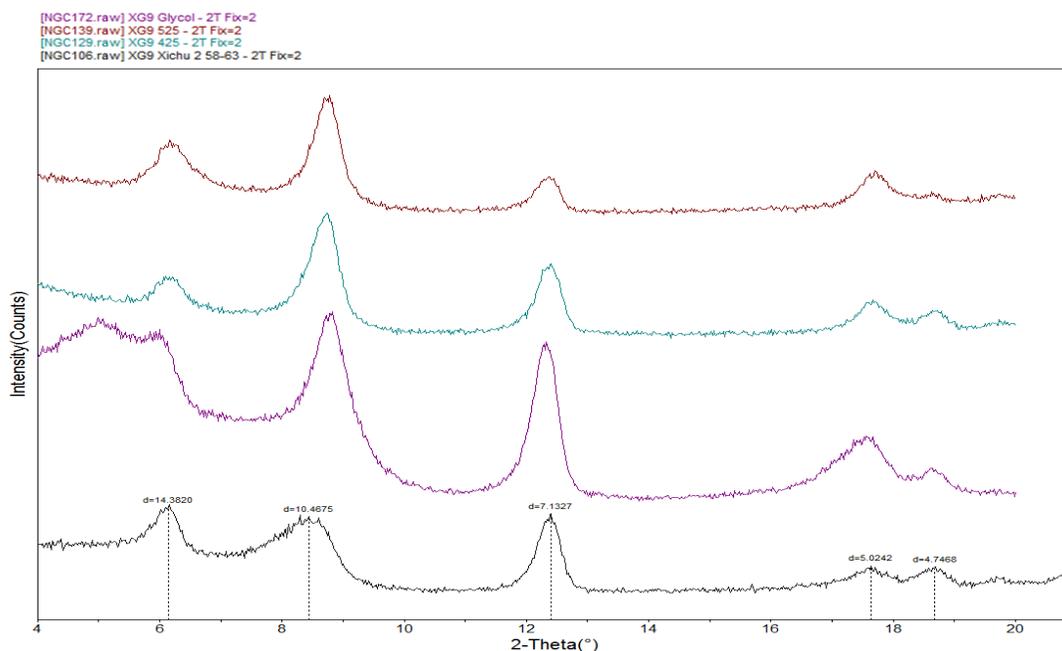


Figura 11.- Patrones de difracción del horizonte BC2 del Cambisol. En color negro secada a temperatura ambiente, en morado con tratamiento etanol glicol, en azul a 425° C y en rojo a 525° C.

Tabla 11.- Descripción de los patrones de difracción del horizonte BC2 del Cambisol.

Ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar (Å)	Glicolada	425° C	525° C
6.10	14.38	Se mantiene	Disminuye su definición	Se define
8.45	10.46	Se define y alarga el pico	Se mantiene	Se mantiene
12.40	7.13	Se define y alarga el pico	Disminuye su intensidad	Disminuye su intensidad
17.74	5.02	Se define	Se mantiene	Se mantiene
18.70	4.74	Se mantiene	Se mantiene	Colapsa