



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA
GEOLOGÍA AMBIENTAL: EDAFOLOGÍA

MATERIA ORGÁNICA Y SU INTERACCIÓN CON
SUPERFICIES MINERALES EN SUELOS DEL VALLE DEL MEZQUITAL.

TESIS

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

PRESENTA:

ARTURO SÁNCHEZ GONZÁLEZ

TUTOR

DRA. CHRISTINA SIEBE
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. de México, junio 2018.



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.

**Materia orgánica y su interacción con superficies minerales en
suelos del Valle del Mezquital.**

por

Arturo Sánchez-González

Tesis presentada para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en el

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Ciudad Universitaria, México D. F. Junio, 2018

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó con la participación y el apoyo de muchas personas a las cuales les quiero agradecer. Agradezco a la Dra. Christina Siebe por permitirme seguir en su grupo de trabajo y llevar a buen término mi doctorado. También agradezco a los involucrados en las diferentes fases de este trabajo; comienzo con agradecer a mis compañeros del Laboratorio de Edafología Ambiental (LEA). A las Dra. Blanca González Méndez, Dra. Maria Chapela Lara y al M. en C. Mario Cayetano Salazar por su ayuda en la realización del muestreo de suelos necesario para este trabajo. A la M. en C. Kumiko Shimada por su apoyo en la realización de los análisis de laboratorio de las muestras de suelo. Al M. en C. Manuel Hernández Quiroz por su apoyo para condensar las muestras de agua residual. A la Dra. Teresa Pi por su ayuda con la adquisición de los Difractogramas de Rayos-X de las muestras de arcilla. A la M. en C. Viridiana Maturano Rojas del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT). Por último, pero no menos importante, agradezco a la Dra. Ruth Selene Fuentes, de la Facultad de Ciencias, por su apoyo en la realización e interpretación de los análisis estadísticos.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Materia orgánica del suelo y su importancia.	1
1.2. Las arcillas minerales del suelo y su importancia.	2
1.3. La ciudad y la materia orgánica del suelo.	3
1.4. El uso del agua residual y el sistema Ciudad de México - Valle de Mezquital. . .	4
1.5. El Valle del Mezquital.	6
1.6. Historia de uso del suelo en el Valle del Mezquital.	8
2. Cambios en la calidad y cantidad del almacén de carbono en el suelo como resultado del riego con agua residual.	11
2.1. Introducción	11
2.2. Materiales and métodos.	13
2.2.1. Área de estudio.	13
2.2.2. Muestreo y análisis de laboratorio.	14
2.2.3. Análisis estadísticos.	16
2.3. Resultados y discusión.	18
2.3.1. Almacén de carbono orgánico del suelo.	18
2.3.2. Productividad aérea y subterránea.	20
2.3.3. Análisis multivariado de los espectros de FT-IR.	21
2.4. Conclusiones.	31
3. Efecto del riego con agua residual no tratada sobre las arcillas minerales del suelo.	33

3.1. Introducción	33
3.2. Materiales y métodos.	40
3.2.1. Área de estudio.	40
3.2.2. Muestreo.	41
3.2.3. Difracción de Rayos-X.	42
3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo.	42
3.3. Resultados.	43
3.3.1. Parámetros del suelo.	43
3.3.2. Difracción de rayos-X.	43
3.3.3. Espectroscopía de infrarrojo.	49
3.4. Discusión.	50
3.5. Conclusiones.	55
4. Adsorción de materia orgánica a suelos regados con agua residual por diferentes periodos de tiempo.	56
4.1. Introducción	56
4.2. Materiales y métodos.	63
4.2.1. Análisis estadísticos.	64
4.3. Resultados y discusión.	64
4.4. Conclusiones.	69
5. Reflexión final.	71
6. Conclusiones.	75

Índice de figuras

1-1. Localización del área de estudio y de los sitios específicos de muestro. Modificado de Chapela-Lara [2011]	7
1-2. Estructura general de los procedimientos seguidos en este trabajo.	10
2-1. Localización del área de estudio y de los sitios específicos de muestro. Modificado de Chapela-Lara [2011].	15
2-2. Cambios en el almacén de COS ($\text{Mg}\cdot\text{C ha}^{-1}$) en los primeros 30 cm del suelo bajo diferentes coberturas y usos de suelo. Las líneas verde y roja muestran el intervalo de almacén de COS de la vegetación natural, matorral y bosque de mezquite; la línea punteada indica la forma del modelo ajustado de Michaelis-Menten.	19
2-3. Relación entre la concentración del carbono orgánico en el suelo y la razón celulosa:lignina de las raíces provenientes de las diferentes coberturas. Para las parcelas de maíz y alfalfa se muestra el valor promedio y su desviación estándar ($n=3$).	21
2-4. Importancia de las cargas del componente principal 1 y 2 en forma de pseudoespectros.	23
2-5. Intensidad promedio ponderada y desviación estándar de las bandas asociadas al grado de condensación de lignina [Gezici <i>et al.</i> , 2012]. El cuadro coloreado muestra la influencia del riego con agua residual de acuerdo al análisis de cluster; los colores oscuros muestran la MOS con mayor influencia del riego, mientras que los colores claros muestran la MOS sin influencia del riego.	24

2-6. Coordenadas de PC de los espectros de MOS que muestran el periodo bajo riego con agua residual y la profundidad dentro del perfil de donde fueron tomadas las muestras (arriba). Resultados de la clasificación basada en modelos aplicada a los espectros de MOS. El código de las etiquetas muestra el tiempo bajo riego (primer número) y la profundidad del suelo (segundo número), abajo.	25
2-7. Espectros de FT-IR representativos de cada grupo del análisis de cluster. G1 representa muestras que han sido expuestas por más tiempo al riego con agua residual, mientras que G7 agrupa muestras que nunca han sido irrigadas.	27
2-8. Intensidad promedio ponderada y desviación estándar de las bandas seleccionadas de celulosa, lignina, proteínas, polisacáridos, alquil-fosfatos y fosfatos. El cuadro coloreado muestra la influencia del riego con agua residual de acuerdo al análisis de cluster; los colores oscuros muestran la MOS con mayor influencia del riego; mientras que los colores claros muestran la MOS sin influencia del riego.	28
2-9. Muestras de los perfiles de suelo clasificadas de acuerdo al análisis multivariado de los espectros FT-IR; las muestras provienen de sitios regados con agua residual por diferentes periodos de tiempo y a diferentes profundidades. El color oscuro representa los espectros con la mayor influencia del riego con agua residual; mientras que los colores claros corresponden a suelos de temporal y con poco tiempo bajo riego.	30
3-1. Efecto de la precipitación (en pulgadas) sobre la distribución de las arcillas minerales en la capa superficial del suelo a) rocas básicas b) rocas ígneas en California (Tomado de [Barshad, 1984]).	34
3-2. Ejemplos de interestratificados illita/esmectita; izquierda, defectos dentro del cristal de un mineral interestratificado de illita/esmectita (Tomado de [Velde y Meunier, 2008]), derecha interestratificado illita/esmectita periódicamente interestratificado (Tomado de [Dong, 2005]).	37
3-3. Proceso de illitización de las esmectitas por incorporación de potasio.	40

3-4. Difractogramas de la fracción arcilla de horizontes Ap de suelos de temporal (izquierda) y regado por 100 años con agua residual (derecha), sometidos a diferente tratamiento, línea negra muestra sin tratamiento, línea roja arcilla tratada con etilenglicol y línea azul tratada térmicamente.	47
3-5. Arriba: difractogramas de la fracción arcilla de horizontes Ap y Bss sometidos a diferente tiempo bajo riego, las etiquetas indican el tiempo bajo riego y la profundidad dentro del perfil. Abajo: resumen del área del pico característico para identificar arcillas y de la intensidad del pico.	48
3-6. Espectros FT-IR de la fracción arcilla de horizontes Ap y Bss sometidos a diferente tiempo bajo riego, las etiquetas indican el tiempo bajo riego y la profundidad dentro del perfil.	49
3-7. Relación de los indicadores de la capa octaédrica y tetraédrica con el tiempo bajo riego.	50
4-1. Isotermas de sorción entre la MOD del agua residual y el suelo regado con agua residual por 0, 8, 35, 51 y 100 años.	65
4-2. Izquierda: relación entre la cantidad de carbono desorbido de manera experimental y el valor del parámetro "b" de los diferentes modelos de sorción. Derecha: relación entre el parámetro "b" y la cantidad de carbono orgánico del suelo. . . .	67
4-3. Izquierda: Relación entre el Q_{max} ($\text{mgC g}_{\text{suelo}}^{-1}$) y el tiempo bajo riego. Derecha: relación entre Q_{max}/b y el tiempo bajo riego con agua residual.	69
5-1. Modelo conceptual de las modificaciones de la materia orgánica sólida y las arcillas minerales en los suelos del Valle del Mezquital regados con agua residual cruda.	73

Índice de tablas

2-1. Parámetros ajustados de la ecuación Michaelis-Menten. Q_{max} = almacén máximo de COS; Km= tiempo al cual el COS alcanza la mitad de Q_{max} , b= almacén de carbono inicial antes del comienzo de la rotación alfalfa-maíz.	19
2-2. Promedio de la biomasa aérea y subterránea (0 - 20 cm) colectada dentro de parcelas con diferente cobertura, y el análisis bromatológico de las raíces en estos sistemas. AR= agua residual	20
2-3. Porcentaje de la varianza explicada por cada uno de los Componentes Principales (PC).	22
2-4. Resultados de la clasificación basada en modelos aplicada a los espectros de MOS. El código de las etiquetas muestra el tiempo bajo riego (primer número) y la profundidad del suelo (segundo número).	26
3-1. Características generales de los suelos estudiados.	44
3-2. Espaciamiento (Å) de las arcillas separadas de los horizontes Ap y Bss de los suelos que conforman la cronosecuencia.	45
3-3. Resumen de los difractogramas de Rayos-X.	49
4-1. Características generales de los horizontes Ap de suelos estudiados.	64
4-2. Resumen de los resultados de los diferentes modelos utilizados para modelar la adsorción de MOD del agua residual.	65
4-3. Correlación entre el valor del parámetro "b", calculado por diferentes modelos, y el carbono desorbido en ausencia de MOD.	66

4-4. Valores tipo de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico tipos de algunos tipos de arcilla minerales presentes en los suelos.	68
4-5. Relación entre la capacidad máxima de adsorción y la capacidad de desorción de la materia orgánica en el suelo.	69

Materia orgánica y su interacción con superficies minerales en suelos del Valle del Mezquital.

por

Arturo Sánchez-González

Resumen

El Valle del Mezquital, en el estado de Hidalgo, recibe desde hace casi 100 años las aguas residuales de la zona metropolitana del Valle de México, con la cual se riegan aproximadamente 100,000 ha de suelos agrícolas. El riego con aguas residuales en esta región contribuye a incrementar la productividad agrícola ya que asegura la disponibilidad de agua durante todo el año y adiciona nutrimentos a los cultivos. Además, tiene zonas agrícolas con diferentes periodos bajo riego con agua residual y presenta el sitio idóneo para el monitorear los cambios que genera el riego con agua residual sin tratar y su interacción con diferentes componentes del suelo, como la materia orgánica (MOS) y las arcillas minerales. La MOS tiene diferentes funciones ambientales; es un almacén de nutrimentos y controla su disponibilidad en la solución del suelo, favorece la agregación del suelo, puede movilizar metales pesados o contaminantes orgánicos asociados a ella.

El propósito de este trabajo es contribuir al conocimiento de la formación de complejos órgano-minerales de la MOS sobre las arcillas minerales y la transformación de estos minerales arcillosos. Se pretende investigar ambos procesos en suelos agrícolas donde los minerales dominantes son las esmectitas y en donde hay un aporte importante de materia orgánica a través del agua de riego proveniente de la Ciudad de México. El presente trabajo tiene como objetivos generales documentar los cambios en la cantidad y composición de la materia orgánica sólida del suelo, conocer a detalle los diferentes minerales presentes en los Vertisoles del Valle del Mezquital y conocer la capacidad de adsorber materia orgánica disuelta sobre estos minerales.

El riego con agua residual proveniente de la Ciudad de Mexico produce los siguientes cambios en los Vertisoles del Valle del Mezquital; promueve la recuperación del almacén de carbono orgánico del suelo que se perdió después de realizar actividades agrícolas sin riego. Este incremento se debe a la incorporación de los residuos de raíces de alfalfa y maíz. El almacén se recupera después de 30-40 años bajo este sistema de manejo. Al aumentar el almacén de carbono en el suelo se incrementa la concentración de compuestos hidrofílicos, celulosa y proteínas, dentro de la materia orgánica del suelo. No sólo la MOS del suelo sufre cambios producto del riego con agua residual, también ocurren cambios en las arcillas minerales. Las arcillas minerales del suelo sufren un proceso de illitización; las esmectitas originarias del Valle del Mezquital se transforman en minerales interestratificados illita/esmectita. Los cambios en este compartimento del suelo son promovidos por el incremento de la actividad microbiana del suelo, el ingreso de K^+ y NH_4^+ , los ciclos de humedecimiento secado y la presencia de compuestos orgánicos ricos en grupos COOH que se desorben de la MOS.

El resultado conjunto de la modificación de la cantidad y calidad de la MOS y de la illitización de las esmectitas se pueden observar en la capacidad de sorción del suelo. La capacidad máxima de sorción de materia orgánica disuelta (MOD) sobre el suelo depende del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego. La cantidad de carbono que se desorbe

en ausencia de MOD también depende del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego. Los compuestos adsorbidos en el suelo están constituidos en su mayoría por compuestos hidrofóbicos que desplazan a los compuestos hidrofílicos que constituyen la MOS. La cantidad de MOD adsorbida en el suelo es el resultado conjunto de la concentración de MOD en el agua residual, de la concentración de cationes intercambiables Ca^{2+} y Na^+ y hidrofobicidad de los compuestos que constituyen la MOD.

Materia orgánica y su interacción con superficies minerales en suelos del Valle del Mezquital.

by

Arturo Sánchez-González

Abstract

The Valley of the Mezquital, in the state of Hidalgo, has received wastewater from the metropolitan area of the Valley of Mexico for almost 100 years, with which approximately 100,000 hectares of agricultural land are irrigated. Irrigation with wastewater in this region contributes to increasing agricultural productivity since it ensures the availability of water and adds nutrients to crops. In addition, it has agricultural areas with different periods under irrigation with wastewater and presents the ideal site for monitoring the changes that irrigation generates with untreated wastewater and its interaction with different soil components, such as organic matter (SOM) and mineral clays. The SOM has different environmental functions; is a store of nutrients and controls its availability in the soil solution, promotes the aggregation of soil, can mobilize heavy metals or organic pollutants associated with it.

The aim of this work is to contribute to the knowledge of the formation of organo-mineral complexes of SOM on mineral clays and the transformation of these minerals. It is intended to investigate both processes in agricultural soils where the dominant minerals are smectites and there is an important contribution of organic matter through irrigation water from Mexico City.

This work has as general objectives to document the changes in the quantity and composition of the solid organic matter of the soil, to know in detail the different minerals present in the Vertisols of the Mezquital Valley and to know the capacity to adsorb dissolved organic matter on these minerals.

Irrigation with wastewater from Mexico City produces the following changes in Vertisols in the Mezquital Valley; promotes the recovery of the soil organic carbon store that was lost after carrying out agricultural activities without irrigation. This increase is due to the incorporation of residues of alfalfa and corn roots. The soil organic carbon store is recovered after 30-40 years under this management system. By increasing the storage of carbon in the soil, the concentration of hydrophilic compounds, cellulose and proteins increases, within the organic matter of the soil. Not only the SOM suffers changes due to irrigation with wastewater, but also changes in the clay mineral. The clay minerals of the soil undergo a process of illitization; the smectites from the Mezquital Valley are transformed into interstratified illite /smectite minerals. The changes in this soil compartment are promoted by the increase of soil microbial activity, the addition of K^+ and NH_4^+ , the cycles of dry-wetting and the presence of organic compounds rich in COOH groups that are desorbed from the SOM.

The result of the modification of the quantity and quality of the SOM and the illitization of the smectites can be observed in the soil sorption capacity. The maximum sorption capacity of dissolved organic matter (DOM) on the soil depends on the initial content of soil organic carbon and the time under irrigation. The amount of carbon that is desorbed in the absence of DOM also depends on the initial soil organic carbon content and the time under irrigation. The

compounds adsorbed in the soil are composed mostly of hydrophobic compounds that displace the hydrophilic compounds that make up the SOM. The amount of DOM adsorbed in the soil is the combined result of the concentration of DOM in the wastewater, the concentration of interchangeable cations Ca^{2+} and Na^{+} and hydrophobicity of the compounds that make up the DOM.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materia orgánica del suelo y su importancia.

La Materia Orgánica del Suelo (MOS) es un constituyente importante del suelo; funciona como un almacén de nutrientes, controla la disponibilidad de nutrientes o contaminantes en la solución del suelo, favorece la agregación del suelo, puede movilizar o inmovilizar metales pesados y contaminantes orgánicos [Avena *et al.*, 1999; Santos *et al.*, 1999; Plaza *et al.*, 2005]. La interacción de la MOS con los minerales del suelo es determinante para la acumulación de la MOS. El interés en el estudio de la MOS se debe a sus diferentes funciones ambientales y a su relación, directa o indirecta, con los niveles de CO₂ atmosférico. El tamaño del almacén de carbono en el suelo depende del equilibrio entre sus componentes principales, las fuentes (residuos de plantas y animales), los transformadores (los microorganismos) y los productos, MOS y materia orgánica disuelta (MOD) [Manlay *et al.*, 2007].

Los procesos que regulan la dinámica de la MOS están siendo estudiados a gran detalle dentro del contexto del cambio climático global. Sollins *et al.* [2007] exponen que la complejidad a nivel molecular de los compuestos orgánicos, su interacciones con la fracción mineral y el arreglo físico que ellos adquieren determinan la accesibilidad de los microorganismos a la MOS; y así el suelo controla las emisiones a la atmósfera de CO₂ y otros gases con efecto invernadero. Las estrategias como el secuestro de carbono, la cuantificación de las fuentes y sumideros de C y N en suelos urbanos y agrícolas, fortalecerá sus funciones ecológicas [Lorenz y Lal, 2009], dado que mejorará la retención de nutrientes y de compuestos peligrosos o contaminantes, la

retención de agua y, por último, también mejorará los servicios ecológicos para las urbes al promover la fertilidad del suelo donde se apliquen los residuos [Lorenz y Lal, 2009].

1.2. Las arcillas minerales del suelo y su importancia.

En el suelo los minerales secundarios de tamaño arcilla ($\leq 2\mu\text{m}$) forman el componente inorgánico más reactivo, presentan un compartimento clave en el suelo y son responsables de la mayoría de sus funciones. Dentro del suelo existe una alta variabilidad de filosilicatos y sus asociaciones más comunes generalmente son materiales pobremente cristalizados pero con una alta reactividad. Estos minerales secundarios generalmente contienen poblaciones compuesta de diferentes especímenes o tipos de arcilla [Barré *et al.*, 2008]. Los tipos de arcillas minerales formadas dentro del suelo depende de los factores formadores del suelo, los cuales están determinados por el material parental, y las condiciones climáticas como el contenido de humedad, capacidad de aereación, temperatura y el balance hídrico anual. Pese a la gran variabilidad de ambientes edáficos, que generan un número equiparable de arcillas minerales; se producen minerales arcillosos con características similares cuando proviene de localidades cercanas [Churchman, 2010]. Para que se lleve a cabo la formación de estos minerales se requiere de periodos prolongado de tiempos, se estima que se requiere de más de miles de años para la formación y transformación de arcillas minerales en el suelo [Targulian y Krasilnikov, 2007]. Esta gran diversidad de superficies minerales en los suelos junto con su interacción con la materia orgánica son los responsables de estabilizar e incrementar el almacén de carbono dentro del suelo [Keil *et al.*, 1994; Kalbitz *et al.*, 2003]. La capacidad de almacenar carbono [Feng *et al.*, 2005]; y la capacidad de retener compuestos orgánicos está relacionada con la mineralogía de los suelos [Ransom *et al.*, 1998].

Se sabe que existen diversos factores que podrían modificar la estabilidad de los minerales arcillosos del suelo, como los relacionados con la pérdida o adición de potasio[Berger *et al.*, 1999; Drief *et al.*, 2002; Bauer *et al.*, 2006], incremento de la actividad microbiana [Kim *et al.*, 2004; Barré *et al.*, 2009; McGahan *et al.*, 2014], presencia de materia orgánica y su mineralización [Pironon *et al.*, 2003; Golubev *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007]. Con base en lo anterior, los suelos, y los minerales contenidos en él, pueden evolucionar en función de distintas actividades

antropogénicas, el ejemplo más notorio es la agricultura. En estas condiciones se crean ambientes artificiales donde la labor fundamental es abastecer de agua y nutrientes a sitios con estas limitantes. Un caso particular es la agricultura con agua residual cruda que lleva disueltas cantidades variables de K^+ , NH_4^+ [Siebe, 1998; Jiménez y Landa, 1998; Jiménez y Chávez, 2004] y carbono orgánico disuelto (COD) [Herre *et al.*, 2004] y que en conjunto promueven e incrementan la productividad primaria del agrosistema y la actividad microbiana del suelo [Friedel *et al.*, 2000]. De igual manera el efecto de la vegetación, en la mayoría de las veces, se considera como un elemento de desestabilización de los minerales arcillosos del suelo [Barré *et al.*, 2009; McGahan *et al.*, 2014]. Diversos trabajos han demostrado que cambios significativos en la mineralogía de las arcillas ocurren en periodos de tiempo tan cortos como decenas de años [Tice *et al.*, 1996; Barré y Velde, 2010; De-Cheng *et al.*, 2011; Cornu *et al.*, 2012]. ¿Si las actividades antropogénicas tienen tal impacto en los minerales del suelo, es válido seguir considerando a los minerales que constituyen el suelo estables en una escala de tiempo de siglos o milenios? Éstas pueden modificar sus cualidades estructurales por efecto de actividades antropogénicas y se propone que los minerales arcillosos del suelo pueden reaccionar tan rápido como los sistemas biológicos al sufrir cambios de vegetación o manejo [Barré *et al.*, 2007b].

1.3. La ciudad y la materia orgánica del suelo.

Las ciudades generan un impacto que se extiende a lugares alejados de ellas debido a que exportan la contaminación que producen. El área para absorber y/o mitigar los efectos de la contaminación generada en las ciudades se estima entre 400-1000 veces el tamaño de la ciudad [Decker *et al.*, 2000]. Un ejemplo de ello es que las áreas urbanas, las cuales ocupan el 2.4 % de la superficie global [Potere y Schneider, 2007], son responsables de más del 80 % de las emisiones de CO_2 a la atmósfera [Grübler, 1994].

Las modificaciones que generan las áreas urbanas sobre la ecología del paisaje, el clima regional y global y, en particular, sobre los ciclos biogeoquímicos son, en gran parte, desconocidas [Byrne, 2007]. Por lo tanto, cualquier generalización de efectos de los ambientes urbanos sobre los ciclos biogeoquímicos del carbono, nitrógeno y fósforo son altamente inciertos [Pickett *et al.*, 2001]. En la mayoría de las sociedades desarrolladas los municipios, ciudades y agro-industrias

producen una gran cantidad de desechos; estos contienen diferentes concentraciones de carbono orgánico que puede servir como fuente de energía al ser reutilizados [Clapp *et al.*, 2007]. El uso de estos residuos vegetales y animales para almacenar o incrementar la fertilidad del suelo ha sido bien conocido a lo largo de la historia. Un ejemplo de ellos es que el imperio romano contaba con un protocolo a seguir para el uso de los residuos orgánicos antes de ser depositados en el suelo [Clapp *et al.*, 2007], los desechos de las aceitunas se destinaban a los olivos, basado en la creencia de que las plantas preferían alimentarse de residuos orgánicos de la misma especie [Manlay *et al.*, 2007]. Estas creencias permanecieron hasta la Edad Media. En las ciudades pre-industriales, antes de los 1900, se incorporaban los materiales ricos en materia orgánica a los suelos en la periferia de las ciudades. En las ciudades modernas los materiales de desecho son transportados a rellenos fuera de los límites de la ciudad [Lehmann y Stahr, 2007] y en algunas se usan las aguas residuales, tratadas o no, para la producción agrícola. El creciente reciclaje y reuso de agua residual también refleja el incremento de la escasez de agua para cubrir las demandas de la sociedad. Las ciudades al crecer incrementan su consumo de agua, y con ello generan un mayor volumen de agua residual que requiere a su vez de una disposición segura. Tenemos en nuestro país un claro ejemplo de ello el sistema Ciudad de México-Valle del Mezquital. Por lo tanto es necesario entender las interacciones de los componentes del suelo y del agua residual que se vierte sobre ellos, para poder optimizar el sistema de reciclaje de nutrientes y minimizar los posibles riesgos derivados de los contaminantes presentes en ellas.

1.4. El uso del agua residual y el sistema Ciudad de México - Valle de Mezquital.

La generación de agua residual se está expandiendo globalmente como resultado de la urbanización y la creciente demanda de agua asociada a ésta [Scott y Raschid-Sally, 2012]. Paralelamente, su reuso en la agricultura también se está incrementando. El riego con agua contaminada o con agua residual es una realidad común, especialmente en los países de bajos ingresos, donde estos residuos son utilizados para el cultivo de vegetales [Institute, 2006]. En 1989 la Organización Mundial de la Salud estimó que se regaban 3 millones de hectáreas; para 2010 la superficie regada con agua residual es 6 veces mayor, abarcando hasta 20 millones de hectáreas [Drechsel

y Evans, 2010]. Esta última cifra representa el 10 % del total de la superficie mundial permanentemente irrigada y se calcula que al menos el 10 % de la población mundial consume alimentos producidos bajo riego con agua residual [Pettersson y Ashbolt, 2003]. El riego con agua residual no es exclusivo de las regiones con déficit hídrico, ya que ocurre tanto bajo condiciones climáticas secas como húmedas [Scott y Raschid-Sally, 2012]. En zonas templadas esta práctica se realiza para disponer a bajo costo de una fuente alternativa de agua sin afectar a los cuerpos de agua superficiales; mientras que en los países en desarrollo se usa en la agricultura peri-urbana como sumidero de las aguas residuales sin tratamiento [Scott y Raschid-Sally, 2012].

Si bien el riego con agua residual sin tratamiento puede ayudar a cumplir objetivos sociales y ambientales, también puede perjudicarlos. El agua residual es un recurso de creciente importancia global, particularmente en la agricultura urbana y peri-urbana. Con el manejo adecuado, el uso del agua residual ofrece varias ventajas: contribuye significativamente a mantener la seguridad alimentaria, a la recarga de los acuíferos, garantiza la disponibilidad del agua a lo largo del año e introduce nutrientes al suelo, principalmente nitrógeno y fósforo. Estos nutrientes normalmente se encuentran en este tipo de aguas en formas fácilmente disponibles para las plantas, por lo que se pueden reducir las necesidades de fertilización. Lo anterior mantiene e incluso incrementa la productividad de los suelos en zonas áridas y semiáridas. Sin el manejo adecuado, el uso del agua residual plantea serios riesgos a la salud humana por la diseminación de organismos patógenos y la introducción de contaminantes en las redes tróficas. Igualmente representa un peligro para la contaminación del suelo, del agua y del aire [Hamilton *et al.*, 2007].

En el mundo existen diferentes ejemplos del uso agrícola de las aguas residuales urbanas, alrededor de 40 ciudades en Asia, África y América Latina hacen uso de las aguas residuales para producción agrícola [Institute, 2006]. China y México son los países con la mayor superficie agrícola regada con aguas residuales [Raschid-Sally, 2010]. El uso agrónomicamente eficiente y ambientalmente seguro de cualquier residuo orgánico requiere de un adecuado control no sólo de la calidad del componente dominante del material orgánico (fracción parecida a los ácidos húmicos y fúlvicos), sino también de la cantidad y dinámica de los nutrientes y de otros componentes asociados, como las sales solubles, contaminantes orgánicos y metales pesados [Clapp *et al.*, 2007]. Por todo esto, Clapp *et al.* [2007] han promovido la tesis de que “no hay

tal cosa como un residuo orgánico” , especialmente si no contiene metales pesados, químicos tóxicos, o patógenos, y que su reuso es importante cerrar los ciclos biogeoquímicos en las regiones urbano-rurales promoviendo el reciclaje de los nutrientes que contienen.

1.5. El Valle del Mezquital.

En México el Valle del Mezquital, probablemente es el área más grande utilizando agua residual cruda, con 100,794 hectáreas [CONAGUA, 2010] . México concentra alrededor de la mitad de las 500,000 ha regadas con aguas residuales en Latinoamérica [Institute, 2006]. En México al igual que otros países en desarrollo el uso agrícola de las aguas residuales provenientes de las ciudades es una práctica común. Actualmente en México se riegan 350,000 ha [Peasey *et al.*, 2000] y ocho ciudades de la región centro-norte de México agrupan alrededor de la mitad de la superficie nacional regada con agua residual. El Valle del Mezquital con 100,794 ha [CONAGUA, 2010] es mayor concentración de hectáreas bajo riego con aguas negras. En esta zona se hace uso agrícola de agua residual de manera oficial desde de 1912 [de la Cruz-Campa, 1965]; con esto, probablemente, se coloca como el “sistema de riego con aguas residuales más grande del mundo” [Siemens *et al.*, 2008].

El Valle del Mezquital está conformado por el Distrito de Riego de Tula y Alfajayucan, DDR 03 y 100 respectivamente, al norte de la Ciudad de México (**Figura 1-1**). Los suelos del Valle del Mezquital, se desarrollaron sobre materiales de origen coluvio -aluvial, que corresponden a Leptosoles eútricos y réndzicos, Feozems háplicos y cálcicos y Vertisoles eútricos [Siebe, 1994; Friedel *et al.*, 2000]. Los suelos utilizados en este trabajo se localizan en el piedemonte y en el fondo del valle.

Esta zona ha motivado investigaciones de diversas disciplinas, entre ellas del ámbito epidemiológico, agrícola y ambiental. Las investigaciones buscan conocer el efecto del riego con agua residual no tratada sobre: la incidencia de enfermedades en su población humana [Cifuentes *et al.*, 1994], modificaciones en las propiedades químicas y físicas del suelo y su mapeo [Palacio-Prieto *et al.*, 1994; Palacio-Prieto y Siebe-Grabach, 1994], comportamiento de metales pesados [Siebe, 1994; Chapela-Lara, 2011], materia orgánica del suelo y actividad biológica [Siebe, 1994; Friedel *et al.*, 2000; Sánchez-González, 2008], interacciones materia orgánica-metales

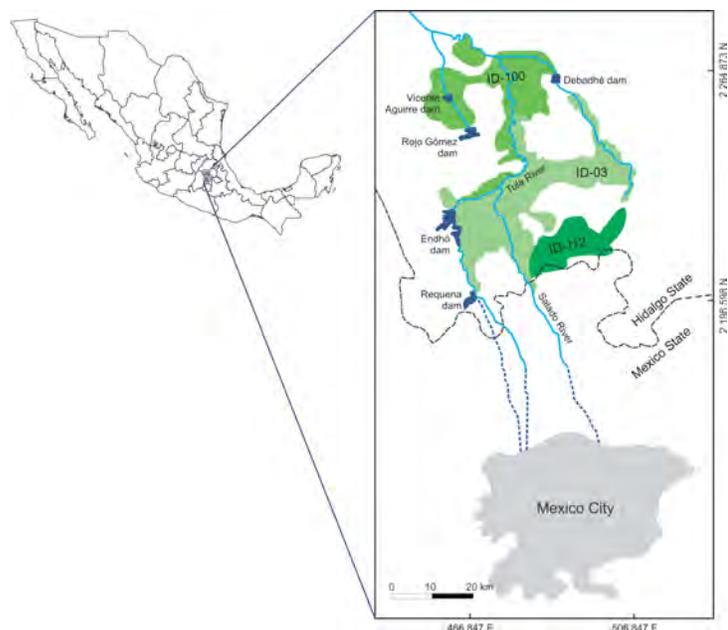


Figura 1-1: Localización del área de estudio y de los sitios específicos de muestro. Modificado de Chapela-Lara [2011]

pesados [Herre *et al.*, 2004; Sánchez-González, 2006, 2008], ciclo del nitrógeno [Friedel *et al.*, 2000; González-Méndez *et al.*, 2015], impacto en la calidad del acuífero [Gallegos *et al.*, 1999; Jiménez y Chávez, 2004], concentración y distribución de fármacos [Siemens *et al.*, 2008], entre otros.

Los resultados de las investigaciones realizadas en el Valle del Mezquital han mostrado un incremento en la concentración de los metales pesados totales en los primeros 30 cm del perfil y que estos están adsorbidos principalmente a la materia orgánica [Siebe, 1994]; también la materia orgánica total y disuelta incrementa su concentración proporcionalmente al número de años bajo riego con aguas residuales [Siebe, 1994; Herre *et al.*, 2004]. Además la concentración del carbono potencialmente mineralizable y la velocidad con la cual se mineraliza son diferentes en las dos unidades de suelo características del Valle: Leptosoles y Vertisoles [Siebe, 1994; Herre *et al.*, 2004]. La concentración de Cu y Cd extraíbles con agua se incrementa con el tiempo bajo riego con aguas residuales y tiene una correlación positiva con la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) [Herre *et al.*, 2004]. Herre *et al.* [2004] encontraron que la concentración de Cu lixiviado en columnas inalteradas de suelo es directamente proporcional

a la concentración de COD y los Vertisoles lixivian más Cu que los Leptosoles. Al realizar el cálculo de la especiación, dentro de la solución del suelo, la concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) [Herre *et al.*, 2004] y distribución (%) [Sánchez-González, 2006] de la especie Cu-COD aumenta con el tiempo bajo riego con aguas residuales. La disponibilidad y movilidad de diversos contaminantes, como metales pesados y compuestos orgánicos, dependen en gran parte de la concentración del contaminante y la calidad de la materia orgánica del suelo. Es por ello que se propone a la materia orgánica total y disuelta como una de las variables responsables de modificar el comportamiento de los metales pesados en el suelo y la concentración de carbono potencialmente mineralizable [Siebe, 1994; Herre *et al.*, 2004]. Hasta el momento se sabe que el riego con aguas residuales incrementa el contenido de grupos carboxílicos en la materia orgánica extraíble con agua [Sánchez-González, 2006], los incrementos en la concentración de los grupos carboxílicos son significativos en la materia orgánica disuelta de los Vertisoles [Sánchez-González, 2008]. En mi tesis de maestría Sánchez-González [2008] encontré que la composición de la MOD de Vertisoles y Leptosoles cambia por efecto del riego con agua residual. Observé un aumento en la distribución relativa de los núcleos de carbono aromáticos y base de oxígeno con el tiempo bajo riego; además, el ambiente químico de los COOH es muy diverso. Estos cambios fueron evidentes a partir de 40 años bajo riego. La MOD de los Leptosoles aparentemente no sufre cambios significativos por efecto del riego con aguas residuales, dado que muestran el mismo ambiente químico para los COOH y la misma distribución relativa de los núcleos de carbono. Retomando que el almacén de carbono en el suelo depende de las fuentes, los transformadores y los productos (MOS y MOD) [Manlay *et al.*, 2007], este trabajo busca adentrarse en el conocimiento de la MOS y la MOD del suelo en este agroecosistema.

1.6. Historia de uso del suelo en el Valle del Mezquital.

El Valle del Mezquital ha sufrido varios cambios de uso del suelo a través de su historia. Se asume que la vegetación natural de esta zona es de matorral xerófito y mezquital. Sin embargo, es difícil conocer la vegetación “natural” del Valle del Mezquital debido a que está muy alterada por el establecimiento de agricultura desde la época prehispánica [González-Quintero, 1968]. Cabe mencionar que la historia ecológica de México y la interpretación de su biota contemporánea

deberá requerir de una cuidadosa re-examinación de las suposiciones tradicionales, así como la búsqueda de un marco conceptual más apropiado [Butzer y Butzer, 1997].

En las laderas y piedemontes se establece matorral xerófilo, mientras que en el fondo del Valle se estableció mezquital. Mastache *et al.* [2002] documentaron la existencia de agricultura extensiva en sistemas de terrazas a 15 km al norte del Valle del Río Tula durante el periodo del Postclásico Tardío (1350-1520). El establecimiento y avance del mezquite en la zona es de dudoso origen; ya que Melville [1990] lo propone como un indicador de degradación. El establecimiento del mezquital está relacionado con el abandono de la agricultura en terrazas, el establecimiento de ganado doméstico y el pastoreo extensivo. Melville [1990] sugiere que el pastoreo extensivo fue la actividad responsable del rápido incremento del establecimiento de la vegetación desértica dominada por mezquite en el último cuarto del siglo XVI .

El siguiente cambio de uso del suelo sucede en el siglo XVI con la introducción de ovejas en las llamadas “estancias ”. Las “estancias ”, superficies cuadradas de 776 has, establecidas en el Valle del Mezquital en la época de la Colonia tenían entre 2,000 y 20,000 cabezas de ganado por cada una de ellas [Hunter, 2010]. Hunter [2010] estima que alrededor de 1610 la región del Valle del Mezquital albergó alrededor de 94,000 ovejas tomando en cuenta 42 estancias con 2,000 cabezas cada una.

Entre 1610 y 1902 hubo un cambio gradual en el uso del suelo de pastoreo extensivo a la agricultura de temporal y posteriormente, a finales del siglo XIX, a agricultura de riego con agua residual. De ahí que, en esta zona, en 1902 el número de ovejas disminuyera a 12,819 según el primer censo ganadero (cifras de las poblaciones aledañas). Este precipitoso descenso en el número de cabezas de ovejas entre 1610 y 1902 refleja la diversificación económica del México rural en el transcurso de casi 3 siglos [Hunter, 2010].

La historia del riego con agua residual en el Valle del Mezquital está relacionada a los esfuerzos por desecar el Valle de México. En 1886 se dió la apertura del canal del Río Tula para derivar agua hacia el Valle de Ixmiquilpan. Esta obra abastecería agua a una superficie de 4,754 has [de la Cruz-Campa, 1965]. Por otro lado el Tunel de Tequixquiac se concluyó el 22 de agosto de 1895 fecha en la cual corrió agua por primera vez a través de todo el tunel [de Gobierno del Distrito Federal, 1905] (Botelín Oficial, 1905). Estos registros podrían considerarse las fechas de inicio del riego con agua residual en esta zona. Para 1912 se hace oficial el uso agrícola del

agua residual de la Ciudad de México [de la Cruz-Campa, 1965]. El Valle del Mezquital que comenzó con 4,754 has en 1886 [de la Cruz-Campa, 1965] incrementó gradualmente su superficie hasta contar hoy en día con 100,795 has [CONAGUA, 2010].

Los procesos que modelaron el paisaje del Valle del Mezquital han variado a través de su historia. En el siglo XVI el uso del suelo pasó de agrícola de terrazas hacia el pastoreo extensivo, acompañado del colapso demográfico de las poblaciones indígenas y de los cambios ecológicos acompañados a la expansión del pastoreo extensivo [Melville, 1990]. En el siglo XIX hubo un cambio gradual hacia la agricultura de temporal, para finales del siglo XIX inicios del XX el proceso modelador del paisaje fue el avance gradual de la agricultura de riego con agua residual proveniente de la Ciudad de México.

Este trabajo busca adentrarse en el conocimiento de la materia orgánica del suelo y las arcillas minerales del suelo dentro de los agroecosistema regados con agua residual no tratada. Esto con el propósito de completar los estudio previos de la materia orgánica disuelta en los suelos del Valle del Mezquital que no han investigado los productos de la interacción materia orgánica disuelta presente en el agua residual no tratada y la materia orgánica sólida y las arcillas minerales del suelo. El objetivo de este trabajo es contribuir en el conocimiento de la interacción de la materia orgánica disuelta proveniente del agua residual de la Ciudad de México y las superficies minerales (esmectitas) presentes en Vertisoles del Valle del Mezquital. Lo anterior es determinante para el entendimiento de los procesos de filtración y amortiguamiento en estos agroecosistemas. La estrategia adoptada para resolver este objetivo general y la estructura del siguiente documento se muestra en el siguiente esquema (**Figura 1-2**) :

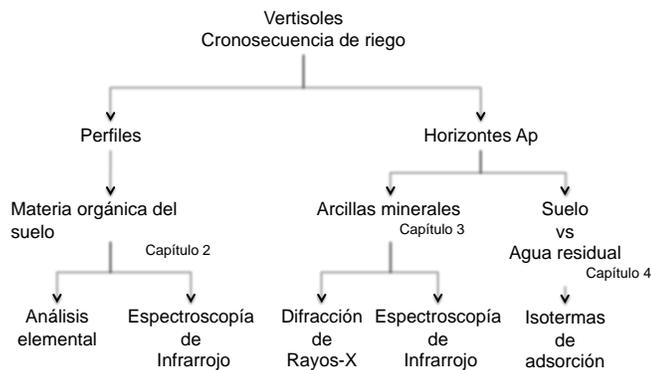


Figura 1-2: Estructura general de los procedimientos seguidos en este trabajo.

Capítulo 2

Cambios en la calidad y cantidad del almacén de carbono en el suelo como resultado del riego con agua residual.

2.1. Introducción

Cada ecosistema tiene una capacidad intrínseca de almacenar carbono orgánico en el suelo (COS) [King *et al.*, 1997; Schmidt *et al.*, 2011]. Esta capacidad depende de diferentes factores, algunos de los más ampliamente reconocidos son la estructura y composición de la comunidad vegetal, la precipitación, el régimen de temperatura, humedad del suelo y el contenido de nutrientes [Stockmann *et al.*, 2013]. Todos estos factores determinan la cantidad y la calidad de los detritos orgánicos y su tasa de recambio por la biota del suelo. Entendiendo calidad de materia orgánica del suelo como la cualidades estructurales de las moléculas orgánicas presentes en el suelo [Mendham *et al.*, 2002]. El contenido de arcillas y óxidos de hierro, así como las propiedades de agregación del suelo, estabilizan compuestos orgánicos y los protegen del ataque microbiológico [Schmidt *et al.*, 2011; Stockmann *et al.*, 2013]. En ecosistema naturales el almacén de COS se establece mediante un equilibrio dinámico, producto del balance entre

la producción primaria neta y la respiración heterotrófica de los detritos orgánicos [Stockmann *et al.*, 2013], ambos dependen de las condiciones ambientales predominantes.

Los almacenes de COS más grandes se reportan en tundras árticas y alpinas (250 Mg ha^{-1}) y matorrales sub polares (192 Mg ha^{-1}), mientras que los almacenes más pequeños se encuentran en los desiertos y matorral xerófilos (68 Mg ha^{-1}) [King *et al.*, 1997]. La conversión de casi todos los usos de suelo a agricultura y monocultivo produce una pérdida de COS [Guo y Gifford, 2002]. A nivel global, el cambio de uso de suelo a actividades agrícolas ha disminuido el almacén de COS en un 60-75 %, aproximadamente [Guo y Gifford, 2002; Lal, 2004]. Particularmente en sistemas agrícolas pobremente manejados, en los cuales no se incorpora ningún tipo de residuo orgánico para compensar la absorción de nutrientes a causa de los cultivos, el suelo ha perdido entre 20 y más de $80 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ C}$. En sistemas agrícolas, el laboreo frecuente y el uso de herramientas mecánicas para la preparación de la cama de siembra ha disminuido el almacén del almacén COS, debido al aumento en la oxigenación y la ruptura de los agregados del suelo; ambos favorecen la actividad microbiana del suelo [Lal, 2004].

En sistemas agrícolas tradicionales el almacén de COS se puede recuperar mediante la incorporación de enmiendas orgánicas como estiércol, residuos de cosecha o composta de residuos orgánicos de insumos de cocina. Hoy en día más del 50 % de la población mundial vive dentro de ciudades [United-Nations, 2014], lo que crea la necesidad de disponer de manera segura de los residuos orgánicos y lodos residuales. Así, el interés en el uso de residuos urbanos se ha incrementado en el último siglo. La composta, biosólidos, agua residual no tratada se utilizan cada vez más como enmiendas del suelo siendo una estrategia de gestión de residuos, por un lado; y por otro lado, restaurar el almacén de COS al aumentar la productividad del sistema [Qadir *et al.*, 2010; Raschid-Sally, 2010; Hanjra *et al.*, 2012]. La fracción orgánica de los residuos urbanos es rica en compuestos de bajo peso molecular los cuales son fácilmente metabolizados por los microorganismos del suelo de modo que la mayor parte de carbono es emitido como CO_2 a la atmósfera poco después de la depositación.

Los compuestos orgánicos presentes en el agua residual generalmente tienen una relación C:N pequeña, como los lodos residuales (4:1) y la composta hecha con residuos de cocina (10-13:1) o biosólidos (8-12:1) [Feigin *et al.*, 1991; Hernández-Martínez *et al.*, 2016], con una pequeña porción de carbono contenido en compuestos de peso molecular grande, los cuales son más

resistentes a la descomposición microbiana y pueden contribuir a mediano plazo a incrementar el almacén de material humificado del COS.

La proporción recalcitrante, lábil, sólida y disuelta del COS en un agroecosistema manejado depende en su mayoría de la naturaleza de los residuos orgánicos agregados al suelo. Si bien muchos estudios han investigado cómo la composta, biosólidos y biocarbón cambian el tamaño y calidad del almacén del COS [Martínez-Blanco *et al.*, 2013; Rivero *et al.*, 2004], muy pocos estudios existen sobre los efectos del riego con agua residual en el almacén del COS y especialmente sobre la calidad de la materia orgánica total del suelo (MOS) [Bernier *et al.*, 2013; Belaqziz *et al.*, 2016]. El presente trabajo muestra un estudio de una cronosecuencia de parcelas regadas por diferentes periodos de tiempo con agua residual sin tratamiento; realizamos un muestreo del suelo superficial y describimos perfiles de suelo de los cuales obtuvimos muestras a diferentes profundidades. El propósito fue analizar los cambios en el almacén de COS bajo vegetación natural y bajo una asociación de maíz-alfalfa regada con agua residual no tratada. La hipótesis del trabajo es que la calidad de la MOS cambia debido a las diferencias en la composición de los compuesto orgánicos que entran al suelo. Para probar esta hipótesis se cuantificó la biomasa aérea y presente en el suelo; además de caracterizar su composición mediante análisis bromatológico y de espectroscopía de infrarrojo. Por último se analizó el cambio en el almacén de COS a través del tiempo utilizando análisis de regresión, y los cambios en la calidad de la MOS se analizaron mediante análisis multivariado de los espectros de infrarrojo.

2.2. Materiales and métodos.

2.2.1. Área de estudio.

El Valle del Mezquital se localiza al sur-este del estado de Hidalgo y al noroeste de la cuenca de México (**Figura 2-1**), tiene una temperatura media anual de 17 °C y una precipitación media anual de alrededor de 600mm. Los suelos dominantes en este valle son Phaeozems asociados con Leptosoles y Versitales [Siebe, 1994]. La vegetación natural corresponde a matorral xerófilo con *Prosopis juliflora* (mezquite) y *Acacia sp.* como especies dominante [González-Quintero, 1968]. Varios cambios de uso del suelo han ocurrido en esta área en el último milenio: el área comenzó a ser poblada en el Clásico temprano (200-700 D. C.) y se convirtió en un centro político de la

zona centro de México desde el 950 hasta el 1250 D. C., cuando los Toltecas dominaban la región. Mastache *et al.* [2002] documentó la agricultura bajo el sistema de terrazas a 15 km al norte del río Tula en el Postclásico tardío (1350-1520 D. C.). La presencia y diseminación del mesquite en el valle se ha interpretado recientemente como un indicador de disturbio antes que un componente de la vegetación natural; particularmente después de la agricultura y pastoreo extensivo que los conquistadores españoles establecieron alrededor del año 1521 [Melville, 1990].

Durante el siglo XVI se introdujeron en la región rebaños de ovejas y se estima que éstas alcanzaron una población de 9400 ovejas [Hunter, 2010]. La agricultura de temporal se continuó expandiendo gradualmente en la región durante el siglo XVII y hasta el siglo XIX. En la época prehispánica el riego era limitado a los sitios cercanos al río Tula, pero alrededor del siglo XVII, después de la construcción del primer canal para drenar la cuenca de México y prevenir inundaciones, el riego con agua residual comenzó. Los primeros reportes del riego con agua residual en el área datan de 1886, cuando se regaban 4,754 has. [de Gobierno del Distrito Federal, 1905; de la Cruz-Campa, 1965]. Canales adicionales fueron inaugurados en 1900, 1930 y 1976, con ellos aumentó la escorrentía y también se incrementó la carga orgánica en el efluente descargado en la cuenca de Tula [DGCOH, 1979]. En 1912 esta fuente adicional de agua fue asignada oficialmente para el riego agrícola [de la Cruz-Campa, 1965], y el área de riego se incrementó gradualmente debido al crecimiento en el volumen de descarga y a la ampliación en la red de distribución. En 2010 más de 100, 000 ha eran regadas con agua en la zona conocida como el Valle del Mezquital [CONAGUA, 2010].

2.2.2. Muestreo y análisis de laboratorio.

Tomamos muestras de suelo en parcelas de Vertisoles que han sido regadas con agua residual no tratada por 0, 15, 35, 51, 85 y 100 años. Adicionalmente elegimos Vertisoles bajo agricultura de temporal, sembradas o asociación maíz-alfalfa, matorral xerófilo y un remanente de 50 m² de bosque de mezquite con árboles con al menos 80 años. Cada parcela fue dividida en cuatro subparcelas de las cuales colectamos muestras compuestas hechas con 16 submuestras distribuidas a lo largo de la parcela. Cada submuestra se tomó con una barrena de 30 cm de largo y un diámetro de 4 cm. También se describieron perfiles de suelo en cada parcela y se tomaron muestras de cada horizonte; y se tomaron muestras por cuadruplicato de 100 ml para

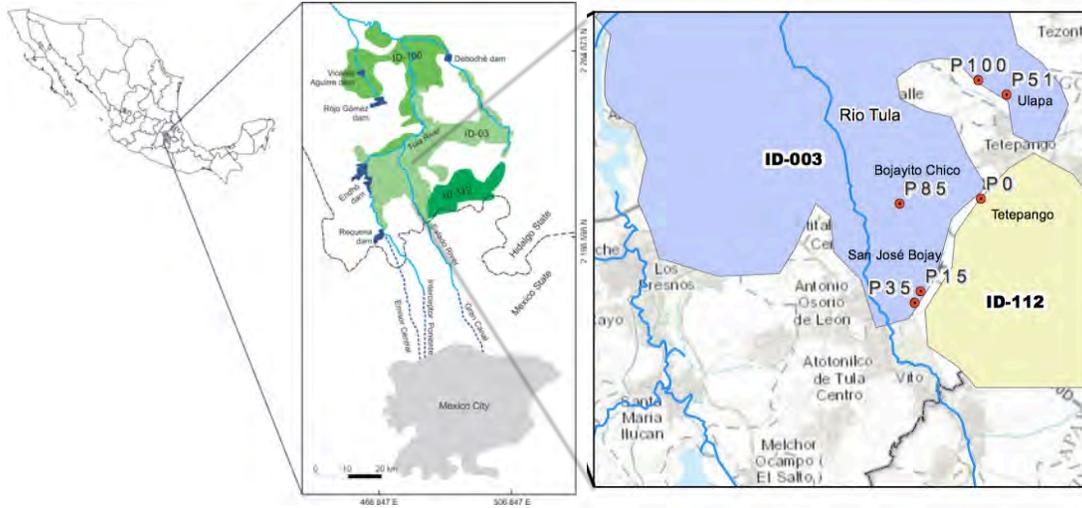


Figura 2-1: Localización del área de estudio y de los sitios específicos de muestro. Modificado de Chapela-Lara [2011].

determinar densidad aparente.

Las muestras de suelo se secaron y tamizaron a $\leq 2\text{mm}$, una alícuota de esta muestra fue molida en el mortero de agata ($\leq 0.05\text{ mm}$). El contenido total de carbono y nitrógeno se determinó con un analizador elemental CNHS auto analyzer Perkin Elmer 2400 Series II equipado con una detector de conductividad térmica y usando Helio como gas de acarreo, la temperatura de combustión fue 975°C la de reducción 640°C . La calibración se realizó con un estándar acetilínida (Costech C:71.09 % and N:10.36 %). Otra alícuota de las muestras se trató con HCl para eliminar carbonatos.

La cantidad de carbono almacenado en el suelo dentro de los primeros 30 cm se calculó con la siguiente ecuación:

$$COS(\text{MgC} \cdot \text{ha}^{-1}) = C(\text{gkg}^{-1}) \cdot Dap(\text{kgdm}^{-3}) \cdot 3(\text{dm}) \cdot 10\text{dm}^2 \cdot F \quad (2-1)$$

donde

Dap: densidad aparente, para este cálculo se consideró el promedio de la densidad aparente del suelo en la profundidad entre 0 y 30 cm.

F: Factor de conversión $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ to $\text{Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (10000/1000000)

Alícuotas de 15 mg de las muestras de los horizontes de suelo se mezclaron con 300 mg KBr y prensadas para elaborar una tableta necesaria para los análisis en un FT-IR espectrofotómetro (Varian 3100 FT-IR Excalibur Series) en un rango de 4000-400 cm^{-1} , con 100 scans y una resolución de cm^{-1} . Otra alícuota de estas muestras fue tratada con hipoclorito de sodio (6 % NaHClO at pH 8) [Siregar *et al.*, 2005] para eliminar la materia orgánica de la muestra; después la muestra tratada se lavó con agua destilada dentro de una membrana de diálisis y posteriormente se secó a 60 °C. La muestra tratada se homogeneizó y preparó para los análisis de FT-IR de la misma manera que la muestra de suelo sin tratar. El espectro de la muestra tratada se sustrajo al espectro de la muestra de suelo sin tratar para obtener solamente el espectro de la materia orgánica del suelo.

En cada punto se colectaron muestras de suelo, raíces (biomasa subterránea a 20 cm de profundidad) y residuos orgánicos depositados en un área de se 0.5 m x 0.5 m y 20 cm de profundidad. En estas muestras separamos cuidadosamente todas las raíces y residuos orgánicos de las muestras mediante un tren de tamizado (2, 0.84 and 0.5–0.25 mm).

La biomasa aérea de maíz fue determinada mediante el conteo de las plantas de maíz dentro de un área de 25 m^2 , esta operación se hizo por triplicado, después se eligieron al azar 10 plantas que se trasladaron al laboratorio para secarlas y pesarlas. En las parcelas de alfalfa tomamos cinco muestras aleatorias de 0.5 m^2 , de donde recolectamos las plantas presentes en esa área. Las muestras se secaron a 60 °C para ser pesadas. Una submuestra de este material se utilizó para la determinación de carbono y nitrógeno, así como para estudios bromatológicos (contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina) [AOA, 1990].

2.2.3. Análisis estadísticos.

La concentración promedio del carbono orgánico del suelo entre 0 y 30 cm de profundidad se graficó en función del tiempo bajo riego con agua residual. A estos datos se les ajustó una función de crecimiento según el modelo Michaelis-Menten, esto bajo el supuesto de que el riego incrementaría el carbono orgánico en el suelo hasta alcanzar un nuevo equilibrio entre las entradas de carbono (aumento de la productividad de biomasa) y las salidas (mineralización).

$$COS = \left[\frac{Q_{max}[tiempo]}{Km + [tiempo]} \right] + b \quad (2-2)$$

donde:

COS= almacén de carbono orgánico del suelo ($\text{Mg C}\cdot\text{ha}^{-1}$),

Q_{max} = máximo almacén de COS recuperado ($\text{Mg C}\cdot\text{ha}^{-1}$)

Km= tiempo al cual el COS se recupera a la mitad del Q_{max}

b= COS inicial antes de que la rotación alfalfa-maíz comenzara ($\text{Mg C}\cdot\text{ha}^{-1}$).

Evaluamos la bondad del ajuste mediante el coeficiente de determinación R^2 .

Con el fin de identificar las muestras con espectros de FT-IR similares se realizó una clasificación no supervisada de los espectros de infrarrojo, debido a que no conocíamos el probable número de grupos en los que se podría clasificar la MOS. Por lo tanto, tratamos los espectros como variables y buscamos similitudes en su comportamiento, considerando la matriz de correlación y escalando los datos. Esto nos permitió transformar los espectros de FT-IR para producir combinaciones lineales, *i.e.* Componentes Principales, que conservan la estructura de correlación de los datos (32 muestras con 3000 variables), además de resumir la información relevante de todas las longitudes de onda.

Consideramos los datos centrados y escalados para realizar la rutina de componentes principales. Las combinaciones lineales se obtuvieron de la siguiente manera:

$$\mathbf{T} = \mathbf{XP},$$

donde \mathbf{X} es la la matriz de datos $n \times p$ y la columna de la matriz \mathbf{P} son las cargas y los pesos de las variables originales de la combinación lineal resultante, a partir de aquí etiquetadas como \mathbf{PC} . Estas combinaciones lineales fueron utilizadas como las entradas para una rutina de cluster; consideramos para este análisis los primeros cinco componentes que explican el 98.9% de la varianza de los datos originales. Comparamos los datos obtenidos por dos métodos jerárquicos de clasificación: divisivo y aglomerativo, estos están basados en un algoritmo de distancia que produce dendrogramas, o árboles, utilizados para definir los grupos. Los árboles se construyen como resultado de ambas rutinas de clasificación. Existen otros métodos de clasificación como los basados en modelos que asumen que los datos observados pertenecen a uno de los g grupos, estos grupos están asociados y se describen por los componentes de una mezcla de modelos normales finitos [Banfield y Raftery, 1993; Bensmail *et al.*, 1997]. Exploramos diferentes modelos y los

comparamos mediante el uso de información bayesiana (BIC). La clasificación que reportamos es estable en las tres rutinas de clasificación, ya que generan el mismo número de grupos y estos grupos están conformados por los mismos integrantes. Todos los análisis se realizaron utilizando el software R en su versión 2.15.1 y con la librería Chemospec versión 1.51-2 [Hanson, 2012].

2.3. Resultados y discusión.

2.3.1. Almacén de carbono orgánico del suelo.

Se encontró que el almacén de COS en el bosque de mezquite es de $81.27 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$ y bajo matorral xerófilo es de $59.81 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$ (**Figura 2-2**). El almacén de COS medido bajo vegetación natural es similar al reportado por diferentes autores [Barnes y Archer, 1996; Herrera-Arreola *et al.*, 2007; Reyes-Reyes *et al.*, 2003] quienes reportan almacenes de 70.62, 72.27 y $79.2 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$, respectivamente, considerando una densidad aparente del suelo de 1.1 g cm^{-3} . El bosque de mezquite se encuentra en la parte más baja del valle, en este sitio el nivel promedio del nivel freático se encuentra a 1.50 m; mientras que el matorral se encuentra en la parte más alta del piedemonte alejado del manto freático 30 m. La capilaridad, en el sitio de bosque de mezquite, mejora la humedad del suelo aumentando la producción de biomasa en este sitio. El matorral xerófilo se encuentra en el lugar más seco del piedemonte y en el sitio más perturbado por pastoreo extensivo. Con base en esto podemos asumir que el bosque de mezquite representa el almacén de COS óptimo natural de la región.

El COS en parcelas de temporal se encontró dentro del rango de 46.55 y $36.73 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$, el cual representa entre el 30 y 50 % menos del COS presente bajo condiciones naturales. En los sistemas agrícolas como el de temporal las entradas de detritos orgánicos se restringe a las raíces del maíz y a algunos residuos de cosecha. El bajo contenido de COS en los sitios de temporal se puede explicar por la combinación de la baja reincorporación de biomasa después de la cosecha y por el incremento en la tasa de recambio de la materia orgánica del suelo. Esto último estimulado por las labores de labranza. El almacén de COS en los suelos regados con agua residual se incrementa con el número de años bajo riego hasta un nuevo estado de equilibrio alrededor de los $60 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$ después de 30-50 años. Este valor del almacén de COS es similar al encontrado en los sitios de matorral; pero todavía es 25 % más pequeño que el

encontrado en el bosque de mesquite (**Figura 2-2**).

El ajuste del modelo Michaelis-Menten (**eq 2-2**) indica que el almacén máximo de COS es de $62.37 \text{ MgC}\cdot\text{ha}^{-1}$ ($Q_{max} + b$) (**Tabla 2-1**). El tiempo necesario para recobrar la mitad del almacén del COS perdido por pasar de matorral xerófilo a agricultura de temporal es de 15 años (Km).

Tabla 2-1: Parámetros ajustados de la ecuación Michaelis-Menten. Q_{max} = almacén máximo de COS; Km = tiempo al cual el COS alcanza la mitad de Q_{max} , b = almacén de carbono inicial antes del comienzo de la rotación alfalfa-maíz.

	Estimado	error estándar	valor-t	Pr(> t)
Q_{max}	20.77	2.61	7.92	2.97e-12 ***
Km	15.52	7.09	2.19	0.0308 **
b	41.65	1.94	21.49	<2e-16 ***
<i>Código de significancia:</i> *p<0.1; **p<0.05; ***p<0.01				
R^2 :	0.964			

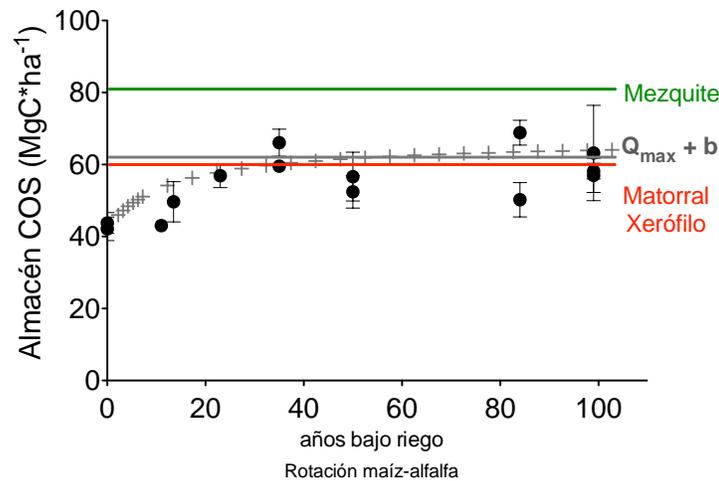


Figura 2-2: Cambios en el almacén de COS ($\text{Mg}\cdot\text{C ha}^{-1}$) en los primeros 30 cm del suelo bajo diferentes coberturas y usos de suelo. Las líneas verde y roja muestran el intervalo de almacén de COS de la vegetación natural, matorral y bosque de mezquite; la línea punteada indica la forma del modelo ajustado de Michaelis-Menten.

2.3.2. Productividad aérea y subterránea.

Se encontró la mayor productividad de biomasa aérea en el bosque de mezquite (109.78 Mg·ha⁻¹), y la menor en los sitios con matorral xerófilo y agricultura de temporal con 4.50 y 4.52 Mg·ha⁻¹ respectivamente (**Tabla 2-2**). En sistemas naturales la depositación de las hojas contribuye de manera importante en el COS [Barnes y Archer, 1996; Reyes-Reyes *et al.*, 2003; Herrera-Arreola *et al.*, 2007].

La biomasa de las raíces en los 20 cm de profundidad en las parcelas con alfalfa regada fue la mayor (promedio 5.84 Mg·ha⁻¹) seguida del bosque de mezquite (3.47 Mg·ha⁻¹). La menor biomasa de raíces la encontramos en los sitios de maíz de temporal (promedio 0.043 Mg·ha⁻¹) (**Tabla 2-2**). El análisis bromatológico de los detritos orgánicos y de las raíces colectadas muestran que el contenido de celulosa es mayor en las raíces de maíz de los sitios de temporal seguido del de las raíces de alfalfa, bosque de mesquite y matorral xerófilo. El contenido de celulosa medido en las raíces de maíz está dentro del rango reportado para diferente genotipos de maíz 37.3 – 43.8% [Machinet *et al.*, 2011]. El contenido de lignina es mayor en las raíces de alfalfa seguido de las de mezquite y maíz, mientras que el menor contenido de lignina se encontró en el matorral xerófilo (**Tabla 2-2**).

La biomasa de raíces colectadas en los 20 cm de profundidad indica que el sistema de riego con agua residual compensa las pérdidas con un incremento en la productividad, tanto en biomasa aérea y subterránea. El cultivo de alfalfa produce más raíces que el maíz, y las raíces de alfalfa tiene un mayor contenido de lignina lo cual contribuye a aumentar el COS.

Tabla 2-2: Promedio de la biomasa aérea y subterránea (0 - 20 cm) colectada dentro de parcelas con diferente cobertura, y el análisis bromatológico de las raíces en estos sistemas. AR= agua residual

Uso del suelo	biomasa aérea Mg·ha ⁻¹	biomasa subterránea Mg·ha ⁻¹	celulosa %	lignina %	hemicelulosa %
alfalfa regada con AR	34.5	5.34	26.72	19.00	9.44
alfalfa regada con AR	31.2	6.60	30.12	17.64	9.38
alfalfa regada con AR	38.9	5.60	32.50	15.30	11.32
maíz de temporal	9.33	0.051	36.20	13.26	24.51
maíz de temporal	5.08	0.057	39.73	16.64	18.83
maíz de temporal	4.52	0.022	40.76	13.52	11.34
matorral xerófilo	4.50	2.69	30.23	12.84	17.64
bosque de mezquite	109.78	3.47	24.36	17.03	17.93

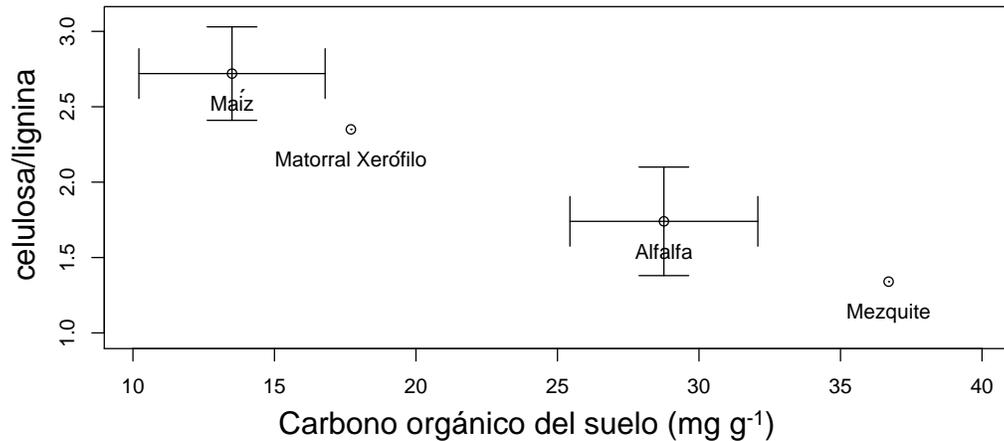


Figura 2-3: Relación entre la concentración del carbono orgánico en el suelo y la razón celulosa:lignina de las raíces provenientes de las diferentes coberturas. Para las parcelas de maíz y alfalfa se muestra el valor promedio y su desviación estándar ($n=3$).

Se observó una relación inversa entre el COS y la relación celulosa/lignina de la biomasa de raíces (**Figura 2-3** & **Tabla 2-2**). Las raíces lignificadas, como las del mezquite, contribuyen mucho más al almacén de COS que las raíces compuestas predominantemente por celulosa y hemicelulosa, como las raíces de maíz. El riego agrícola con agua residual no tratada, en la cual se produce una rotación de alfalfa maíz, contribuye a la recuperación del almacén de COS debido a las raíces lignificadas de la alfalfa. Resultados similares fueron reportados por Herrera-Arreola *et al.* [2007], quienes encontraron que en suelos con bosque de mezquite se presentan los mayores almacenes de COS. Estos autores hacen énfasis en que las hojas de mezquite tienen un contenido mayor de lignina (15.1% [Reyes-Reyes *et al.*, 2003]), lo cual contribuye aun más a aumentar el COS.

2.3.3. Análisis multivariado de los espectros de FT-IR.

El análisis de componentes principales realizado a los espectros de la materia orgánica del suelo muestra que el 92.2% de la varianza es explicada por los dos primeros componentes (**Tabla 2-3**). Las cargas del primer componente (PC1: 84.6%)(**Figura 2-4**) están determina-

das por las longitudes de onda características de compuestos frecuentemente encontrados en las raíces, mayoritariamente lignina (1708, 1653(vs-s), 1462(m) y 1380(m) cm^{-1})[Aranda *et al.*, 2011; Montiel-Rivera *et al.*, 2013], celulosa (1428(w), 1202(vs), 1160(s), 1029(s) cm^{-1})[Naumann *et al.*, 2010], polisacáridos (1080(s), 1030(s) y 980(m) cm^{-1}), y proteínas (1630(s-m), 1624(s-m), 1593(vs), 1543(m-s) y 1516(s) cm^{-1}). Adicionalmente los enlaces presentes en moléculas de detergentes fueron identificados dentro del PC1 (COO^- 1561(vs), CH_2 adyacente a COO^- 1346(w), CH_2 1278(m-s), 854(vs) cm^{-1}) [Poulenat *et al.*, 2003], así como las bandas características de los alquil-fosfatos (1105(w) [Tanaka *et al.*, 1998], 1054(vs) [Pawlikowska-Pawlega *et al.*, 2013], 1040(vs) [Gallagher *et al.*, 2008]).

Tabla 2-3: Porcentaje de la varianza explicada por cada uno de los Componentes Principales (PC).

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Desviación estándar	50.45	15.10	11.74	7.23	3.47
Porcentaje de varianza	0.846	0.075	0.045	0.017	0.004
Porcentaje acumulado de varianza	0.846	0.922	0.967	0.985	0.989

La información contenida en el segundo componente principal (PC2)(7.5%)(**Figura 2-4**) fue utilizado para evaluar las características estructurales de las biomoléculas identificadas con el primer componente principal. La absorbancia correspondiente a las sustituciones dentro de anillos aromáticos permiten estudiar propiedades estructurales de la lignina. El número de sustituciones en los anillos aromáticos de la lignina se pueden poner en evidencia con las bandas de absorción de energía en 680-720 cm^{-1} , para mono- sustituciones. Gezici *et al.* [2012] muestra que en el caso de las di-sustituciones orto y para se localizan en las regiones 725-775 cm^{-1} y 800-850 cm^{-1} , respectivamente. La región entre 680-720 cm^{-1} corresponde a mono-sustituciones dentro de los anillos aromáticos (con una carga negativa en el PC2), mientras que las di-sustituciones, orto y para, aparecen en el rango de 725-775 cm^{-1} y 800-850 cm^{-1} (con cargas positivas en el C2), respectivamente **Figura 2-5**).

La MOS de las muestras de la cronosecuencia de riego se distribuyen en dos regiones de la gráfica de PCA (**Figura 2-6 arriba**). La primera región está localizada en el dominio positivo del PC1 y concentra aquellas muestras que han sido regadas con agua residual por los periodos de tiempo más prolongados y aquellas que están más cerca de la superficie (horizontes Ap). La

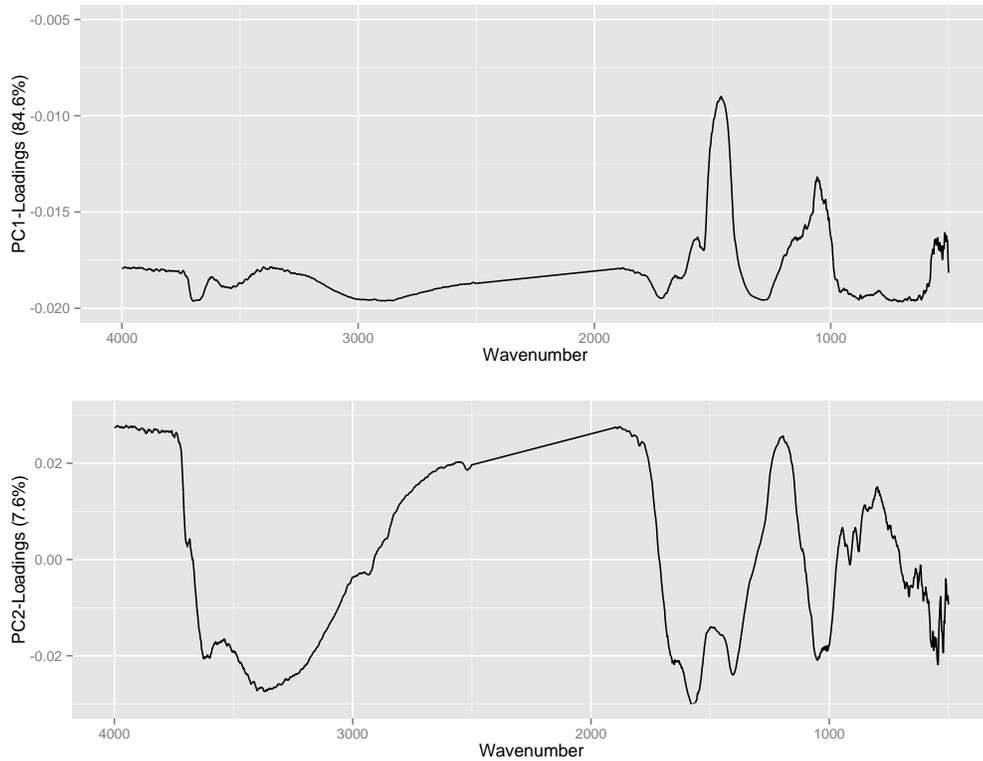


Figura 2-4: Importancia de las cargas del componente principal 1 y 2 en forma de pseudoespectros.

segunda región se encuentra en el dominio negativo del PC1; ésta contiene un número menor de muestras y la mayoría son de horizontes profundos (AC, BCss, C) y de sitios que han sido regados por periodos cortos de tiempo (menos de 15 años). Además, las coordenadas del PC1 del dominio positivo sigue un orden que muestra el periodo bajo riego con agua residual y la profundidad del horizonte; por ejemplo, parecen estar arregladas en función del tiempo de exposición al riego con agua residual en tiempo y profundidad dentro del perfil.

Análisis de cluster.

El análisis de cluster nos permitió generar grupos de MOS con mayor detalle. Los tres métodos de clasificación agruparon a los espectros de MOS en 7 grupos, con resultados muy similares, lo cual indica lo robusto del análisis. Los dendrogramas, o árboles, difieren en la clasificación de dos muestras (códigos 85-60 y 51-48), de un total de 32, las cuales han sido

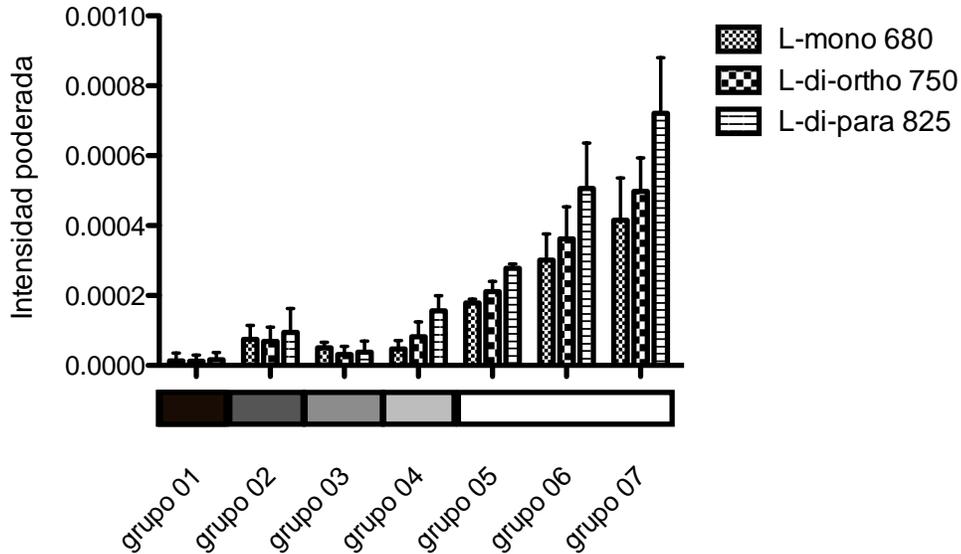


Figura 2-5: Intensidad promedio ponderada y desviación estándar de las bandas asociadas al grado de condensación de lignina [Gezici *et al.*, 2012]. El cuadro coloreado muestra la influencia del riego con agua residual de acuerdo al análisis de cluster; los colores oscuros muestran la MOS con mayor influencia del riego, mientras que los colores claros muestran la MOS sin influencia del riego.

regadas por 85 y 51 años, respectivamente. Estas muestras han sido expuestas poco al agua residual, debido a que las muestras se encuentran a una profundidad de 60 y 48 cm (**Figura 2-6 arriba**). En la siguiente discusión sólo nos referiremos a los resultados de la clasificación basada en modelos (**Figura 2-6 abajo**). El espectro de MOS característico de cada uno de los siete grupos se muestra en la **Figura 2-8** y **Tabla 2-4**.

El grupo identificado con el símbolo (+) está formado por muestras de los perfiles regados con agua residual por más de 35 años y también por casi todas las muestras del perfil regado por más de 100 años. El siguiente grupo (\square) está formado por las muestras que han sido regadas por 15 años y están a una profundidad de 15 y 40 cm. El tercer grupo (\blacksquare) contiene muestras de los horizontes superficiales de perfiles regados por 15 años y las muestras colectadas a 50 cm de profundidad de los perfiles regados por 35 y 85 años. El cuarto (\times), quinto, sexto y séptimo grupo ($\circ, \bullet, \triangle$) se conforman de muestras con los menores tiempo bajo riego y con la menor influencia del agua residual, la mayoría provienen del perfil bajo agricultura de temporal y de

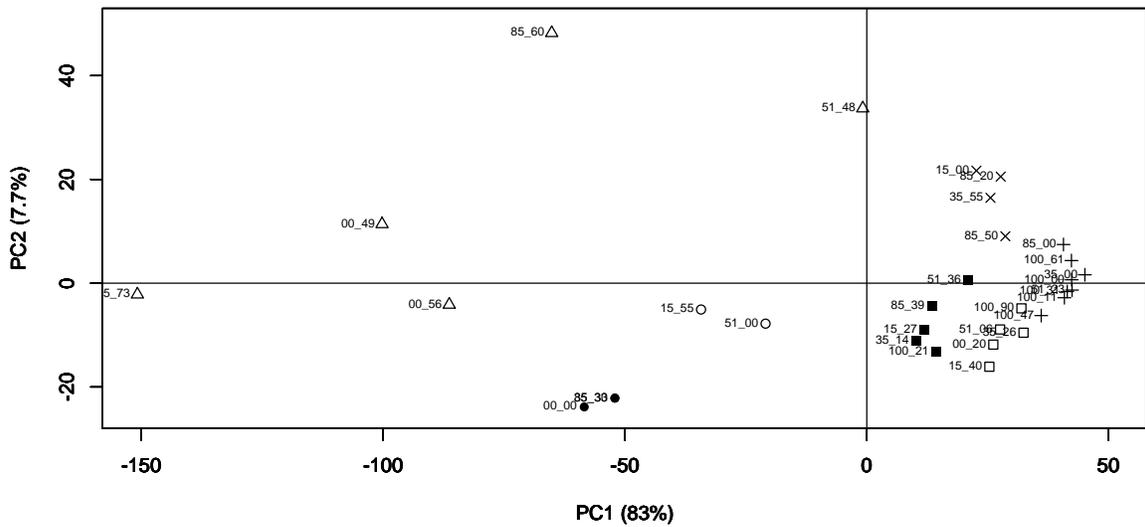
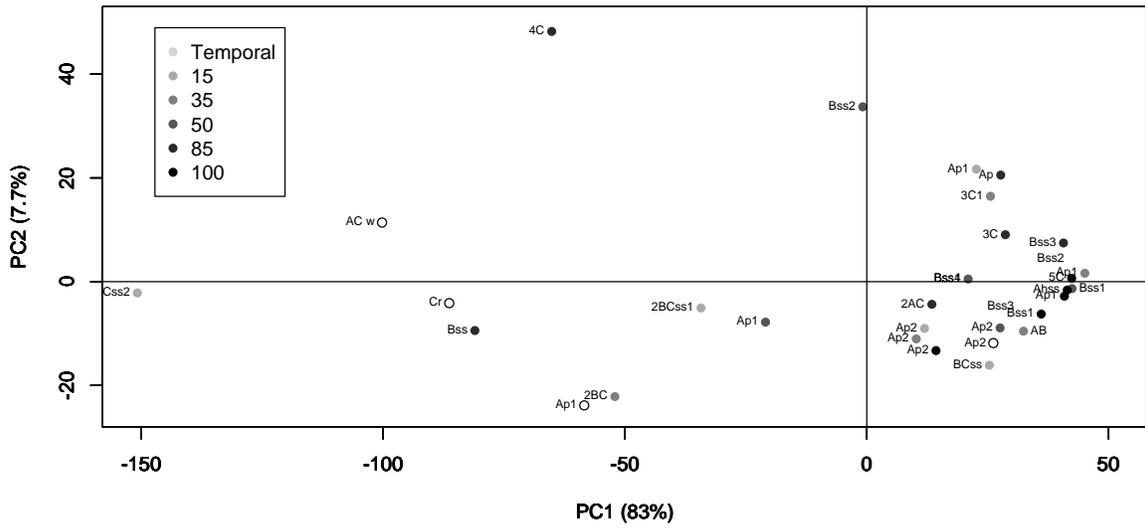


Figura 2-6: Coordenadas de PC de los espectros de MOS que muestran el periodo bajo riego con agua residual y la profundidad dentro del perfil de donde fueron tomadas las muestras (arriba). Resultados de la clasificación basada en modelos aplicada a los espectros de MOS. El código de las etiquetas muestra el tiempo bajo riego (primer número) y la profundidad del suelo (segundo número), abajo.

Tabla 2-4: Resultados de la clasificación basada en modelos aplicada a los espectros de MOS. El código de las etiquetas muestra el tiempo bajo riego (primer número) y la profundidad del suelo (segundo número).

Gupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII
85_0	51_36	50_06	15_0	15_55	85_33	00_49
35_0	85_39	35_26	85_20	51_0	00_0	00_56
100_0	15_27	00_20	35_55	51_58*	35_30	15_73*
100_31	35_14	15_40	85_50			85_60*
51_23	100_21					
100_11						
100_47						

las muestras colectadas a más de 45 cm de los perfiles regados por 15 y 51 años.

Los primeros cuatro grupos incluyen las muestras que contienen bandas de absorción de energía de compuestos como lignina, celulosa, polisacáridos y proteínas. Las bandas de absorción de energía con absorptividad fuerte y media se presentan en los espectros de la MOS de la cronosecuencia, mientras la presencia de bandas características de celulosa es variable en los cuatro grupos (+, □, ■, ×). En el grupo 1 y 2 (+, □) las muestras muestran señal en las bandas con absorptividad débil cuando la celulosa está presente, esto es 3335(w), 2899(w), 1428(w), 1202(vs), 1160(s), 1029(s), 897(s), 666(s), 610(s); mientras que las muestras de los grupos 3 y 4 sólo presentan las bandas de absorción de energía con absorptividad fuerte (■, ×). El resto de las observaciones indican que la celulosa está presente en todas las muestras del grupo 3 y 4; pero en menor proporción que en los grupos 1 y 2. La misma tendencia se observa para los polisacáridos y proteínas; estos dos grupos de moléculas son representativos de los tres primeros grupos (+, □, ■) (**Figura 2-8**). Los primeros cuatro grupos también presentan bandas de absorción de energía con absorptividad muy fuerte, fuerte y medio-fuerte (vs, s, m-s), de los surfactantes presentes en el agua residual. La presencia de surfactantes es evidenciada por las bandas de absorción de energía de los enlaces alquil-fostatos (P-O-C) (1105(w) [Tanaka *et al.*, 1998], 1054(vs) [Pawlikowska-Pawlega *et al.*, 2013], 1040(vs) [Gallagher *et al.*, 2008]). Estas bandas tienen una carga negativa dentro del PC2, mientras que las bandas características de fosfatos (1279, 1215 [Tanaka *et al.*, 1998; Gallagher *et al.*, 2008]) están en el dominio positivo del PC2. Por lo tanto la presencia del enlace P-O-C es característico de muestras más afectadas por el riego con agua residual (grupos 1 y 2), mientras que las muestras del grupo 4 (×) tienen

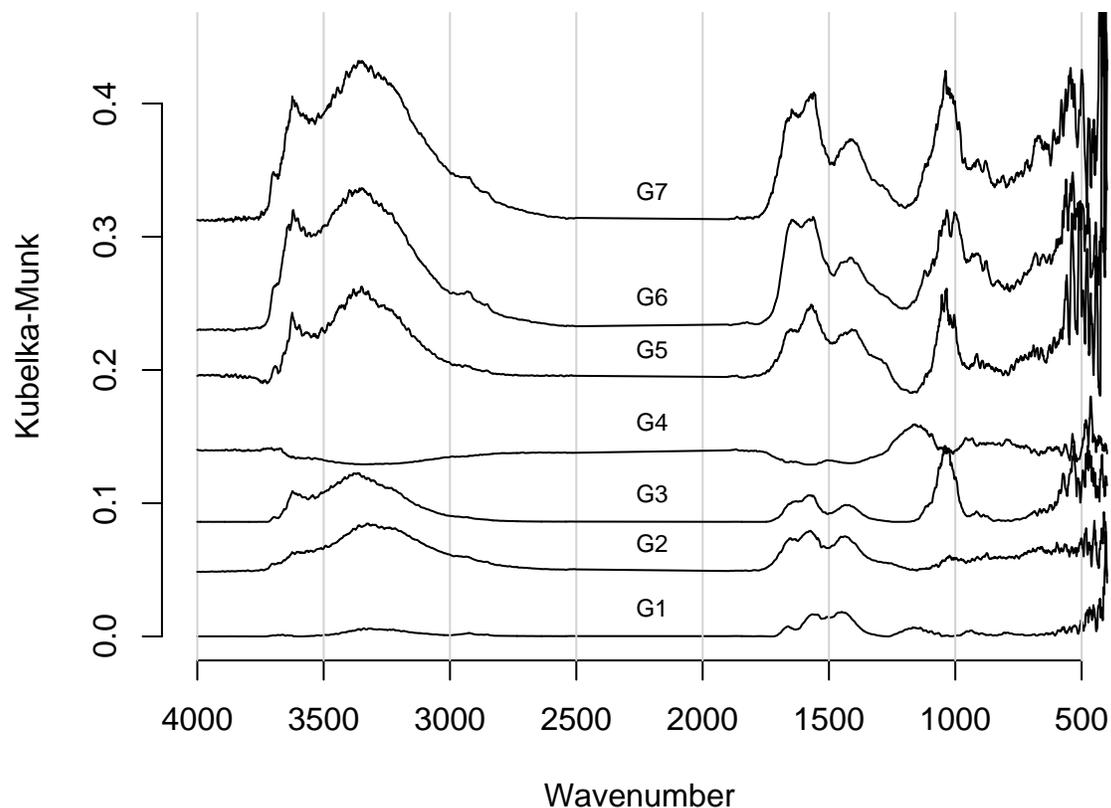


Figura 2-7: Espectros de FT-IR representativos de cada grupo del análisis de cluster. G1 representa muestras que han sido expuestas por más tiempo al riego con agua residual, mientras que G7 agrupa muestras que nunca han sido irrigadas.

la mayor intensidad de las bandas que indican el contenido de P inorgánico.

Los grupos del 1 al 4 tienen la mayor proporción de celulosa, proteínas y detergentes; estas moléculas tienen un comportamiento hidrofílico [Guggenberger *et al.*, 1994; Gigliotti *et al.*, 2002]. Largos periodos de exposición al riego con agua residual parece incrementar el carácter hidrofílico de la MOS, esto no coincide con lo reportado por Bernier *et al.* [2013], quienes no encuentran cambios en la hidrofobicidad de la MOS en campos regados con agua residual tratada por 12 años. Esta discrepancia podría deberse a la menor entrada de materia orgánica

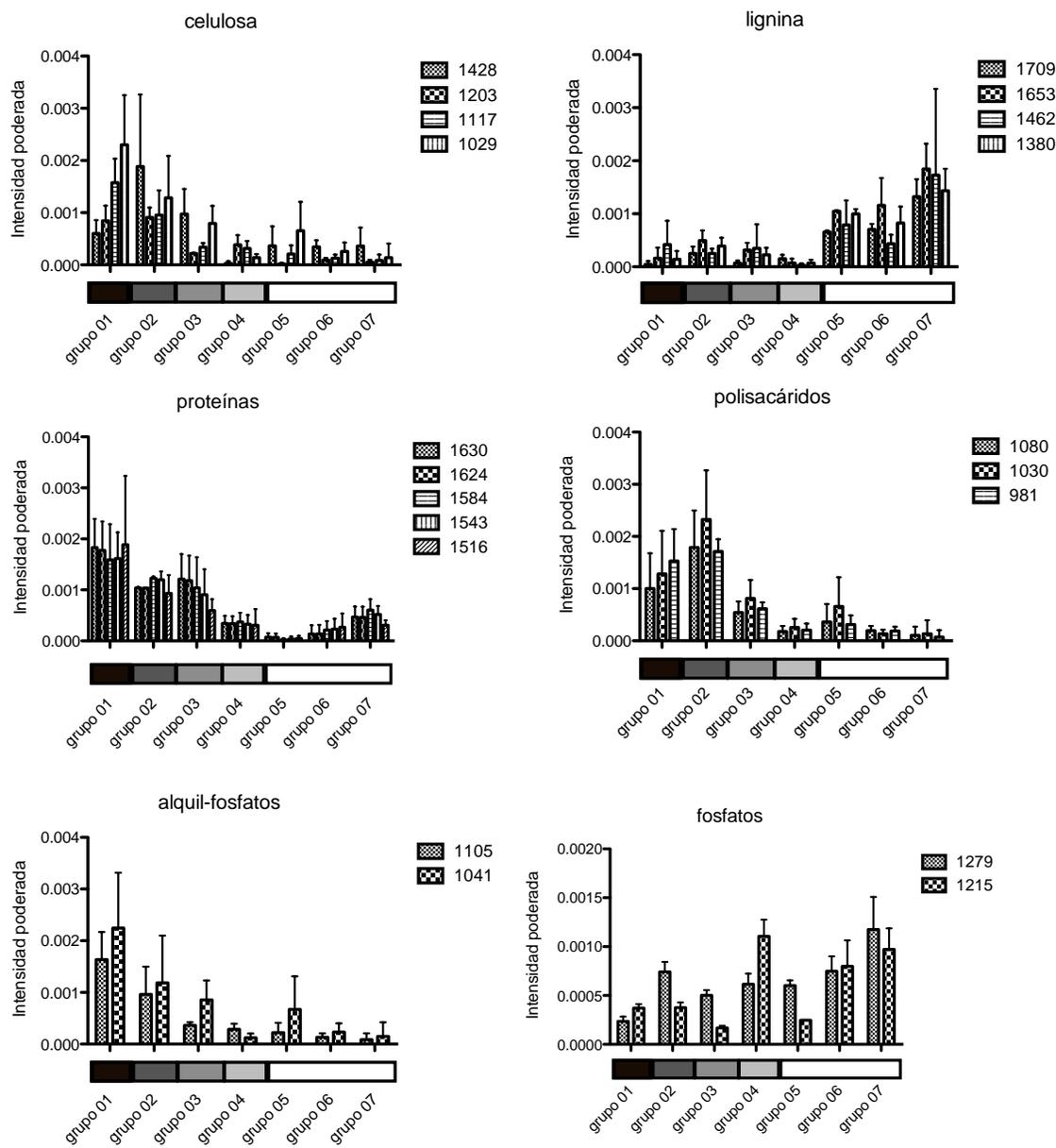


Figura 2-8: Intensidad promedio ponderada y desviación estándar de las bandas seleccionadas de celulosa, lignina, proteínas, polisacáridos, alquil-fosfatos y fosfatos. El cuadro coloreado muestra la influencia del riego con agua residual de acuerdo al análisis de cluster; los colores oscuros muestran la MOS con mayor influencia del riego; mientras que los colores claros muestran la MOS sin influencia del riego.

lábil y la corta duración del periodo de exposición al agua residual que no fueron suficientes para generar cambios en la calidad de la MOS. Un relativo incremento en los compuestos hidrofílicos aumentaría su interacción con las arcillas minerales del suelo, y fomentaría cambios en las propiedades de los complejos organominerales [Petridis *et al.*, 2014], esto podría afectar el comportamiento de sorción de diversos contaminantes. En efecto, Dalkmann *et al.* [2014] observaron que el incremento en la hidrofiliidad de la MOS afecta la sorción e histéresis de sulfametoxazol en los suelos del Valle del Mezquital. La fuerte hidrofiliidad de la MOS también explica la concentración de materia orgánica disuelta reportada por Herre *et al.* [2004] en la misma unidad de suelo; esta materia orgánica disuelta puede aumentar la movilidad de los metales pesados a través del perfil de suelo.

Las muestras de horizontes profundos y de campos que han sido regados por poco tiempo (\circ , Δ) tienen valores positivos del PC2, y el PC2 presenta cargas positivas en el rango 704–909 cm^{-1} , el cual corresponde a di-sustituciones orto y para. Es decir, horizontes profundos y con menor exposición al riego con agua residual tienen moléculas de lignina con más sustituciones, las cuales indican a una tasa de recambio más intensa [Vidal *et al.*, 2016]. Por otro lado, las muestras de suelos regados por más tiempo y en particular las de los horizontes Ap tienen cargas negativas en el PC2 y están localizadas en la región que corresponde a las mono-sustituciones de anillos aromáticos (+, \square , \blacksquare), lo que indica que pese al incremento de la actividad microbiana debido al riego con agua [Friedel *et al.*, 2000], las moléculas de lignina son las menos metabolizadas por los microorganismos del suelo. Esta aparente contradicción puede deberse al hecho de que en estos suelos hay suficientes compuestos lábiles para alimentar a la comunidad microbiana, por esa razón no hay necesidad de metabolizar lignina.

La **Figura 2-9** muestra las muestras analizadas de los diferentes perfiles y horizontes etiquetadas de acuerdo al resultado de análisis de cluster. El color negro fue asignado a las muestras del grupo 1 y blanco para las muestras de los grupos 5, 6 y 7; se utilizó una escala de grises para las muestras del grupo 2 al 4. El grupo 1 incluye muestras de perfiles que han sido regados por más 50 años, sin importar la profundidad. Las muestras localizadas en los grupos 5, 6 y 7 pertenecen al suelo de temporal, pero también las muestras de más 40 cm de profundidad del perfil regado por más de 51 años. El perfil que ha sido regado por 51 años muestra un comportamiento inverso; en este sitio las muestras en la superficie se encuentran clasificadas

dentro del grupo 3 y 5; mientras que las muestras enterradas se encuentran clasificadas en el grupo 1 y 2. Este sitio de muestreo se encuentra localizado dentro de una pequeña pendiente, y fue nivelado alrededor de 25 años antes del desarrollo de este estudio; esto podría significar que la parte superior del suelo fue desplazada hacia partes más profundas del perfil. Parece que los horizontes que originalmente estaban en la superficie del suelo ahora están enterrados a una profundidad media, y han sido cubiertos por el subsuelo de las partes altas de la parcela. Eventualmente, un proceso similar pudo haber ocurrido en el perfil regado por 85 años; pero en este caso no contamos con información sobre prácticas de nivelación realizadas en esta parcela.

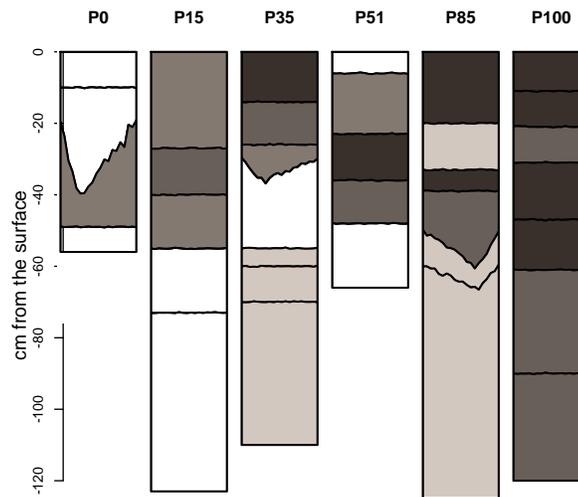


Figura 2-9: Muestras de los perfiles de suelo clasificadas de acuerdo al análisis multivariado de los espectros FT-IR; las muestras provienen de sitios regados con agua residual por diferentes periodos de tiempo y a diferentes profundidades. El color oscuro representa los espectros con la mayor influencia del riego con agua residual; mientras que los colores claros corresponden a suelos de temporal y con poco tiempo bajo riego.

Nuestro análisis de cluster fue exitoso al agrupar las muestras de MOS de acuerdo al grado de exposición al riego con agua residual. Cada grupo fue identificado en términos de sus componentes distintivos de la MOS. Los suelos de temporal tienen el almacén de COS más pequeño y está constituido de compuestos altamente oxidados; mientras que los suelos regados con agua residual por largos periodos de tiempo han recobrado el almacén de COS a niveles similares a los encontrados en el matorral y se caracterizan por tener lignina menos oxidada y por la presencia de moléculas hidrofílicas. Los residuos de cosecha del maíz de temporal abastece detritos

orgánicos ricos en celulosa al suelo, la mayoría de estos detritos es procesado por los microorganismos del suelo. En general el riego con agua residual incrementa la productividad del sistema: proporciona agua y nutrientes incrementando no sólo el rendimiento, también la biomasa de raíces, especialmente de las raíces ricas en lignina, también agrega grandes cantidades de materia orgánica lábil la cual aumenta la biomasa microbiana y su actividad. No obstante, debido a que los microorganismos no están limitados en carbono y nitrógeno en los sitios regados con agua residual [Hernández-Martínez *et al.*, 2016], ellos no tienen la necesidad de metabolizar moléculas complejas de lignina, como lo indica la presencia de la lignina mono-sustituido que se encontró en estos suelos.

2.4. Conclusiones.

El cambio de uso del suelo de vegetación natural a maíz de temporal promueve la pérdida del almacén de carbono orgánico del suelo (en los primeros 30 cm) en un 30–50 % respecto al bosque de mezquite y al matorral, respectivamente. Mientras que los árboles de mezquite y el matorral incorporan regularmente detritos de hojas, ramas y troncos al suelo, en los campos agrícolas la incorporación de biomasa se ve limitada a sólo las raíces de los cultivos. Adicionalmente, la labranza continua de las parcelas aumenta la mineralización de la materia orgánica del suelo. Observamos un incremento en el contenido de carbono a lo largo de una cronosecuencia de suelos regados con agua residual. Este incremento puede ser atribuido a la gran cantidad de residuos de raíces ricas en celulosa (maíz) y lignina (alfalfa) que resisten a la degradación microbiana.

El riego con agua residual restablece el almacén de carbono orgánico del suelo, después de 30 a 40 años, a niveles similares a los encontrados en el matorral. Además el riego con agua residual también cambia la calidad del almacén de carbono orgánico del suelo; incrementa la presencia de compuestos hidrofílicos como la celulosa, proteínas y alquil-fostafos de los detergentes contenidos en el agua residual y llevan a un cambio en la estructura de las ligninas. Es decir, observamos una mayor presencia de lignina mono sustituida en suelo regados con agua residual por mayores periodos de tiempo, mientras que la lignina de los suelos recientemente incorporados al riego y los horizontes profundos tiene estructuras aromáticas (lignina) con orto- y para-disustituciones. Esto es un indicador de una oxidación más intensa por parte de los microorganismos. En los

suelos regados con agua residual los microorganismos no necesitan degradar compuestos como la lignina debido a que tienen disponibles compuestos más lábiles disueltos en el agua residual.

Capítulo 3

Efecto del riego con agua residual no tratada sobre las arcillas minerales del suelo.

3.1. Introducción

La fracción arcilla del suelo es el componente inorgánico más reactivo del suelo y su cantidad y tipo determinan las funciones ecológicas y edáficas importantes, particularmente la capacidad filtro, buffer, adsorción e inmovilización de nutrientes y contaminantes. La cristalinidad y estructura de los minerales arcillosos varían ampliamente dentro de los ambientes edáficos. Esta variabilidad es la responsable de su reactividad la cual podemos medir mediante su superficie específica, densidad de carga superficial, capacidad de intercambio catiónico, etc [Barré *et al.*, 2008]. Recordemos que el tipo de arcillas minerales formadas dentro del suelo depende de los factores formadores del suelo, los cuales están determinados por el material parental, y las condiciones climáticas como el contenido de humedad, capacidad de aereación, temperatura y el balance hídrico anual. El patrón de formación de arcilla asociado al clima sigue el siguiente secuencia, en climas secos se forma esmectitas, gibsita en climas húmedos y kaolinita en climas intermedios **Figura 3-1** [Eberl, 1984].

En los Vertisoles, suelos desarrollados en lugares caracterizados por un periodo seco entre 4

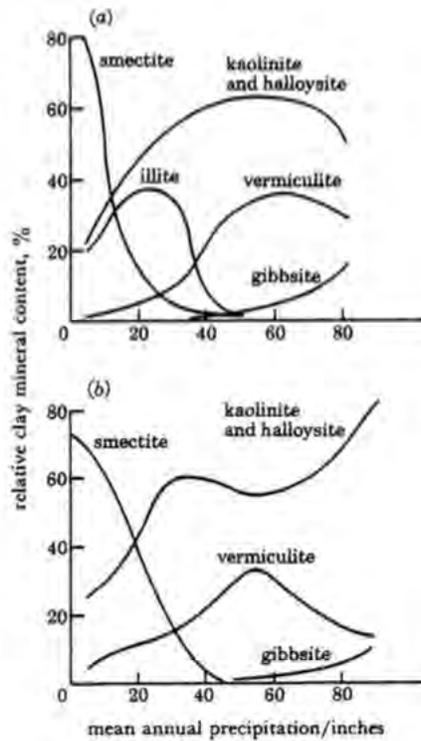


Figura 3-1: Efecto de la precipitación (en pulgadas) sobre la distribución de las arcillas minerales en la capa superficial del suelo a) rocas básicas b) rocas ígneas en California (Tomado de [Barshad, 1984]).

a 8 meses, con un drenaje muy limitado a causa de la baja precipitación y por lo tanto una baja lixiviación de cationes solubles como Ca^{2+} y Mg^{2+} los cuales se concentran en los poros de la solución del suelo por evaporación del agua. Esta alta concentración de iones y valores de pH cercanos a la neutralidad son favorables para la cristalización de esmectitas. Topográficamente los Vertisoles cubren la superficie de las rocas ricas en Ca^{2+} y Mg^{2+} o se desarrollan en la posición baja del relieve donde la pendiente permite la acumulación de los iones lixiviados de las partes altas. En la mayoría de los casos las arcillas presentes en los Vertisoles proviene de una mezcla de filosilicatos heredados del material parental (micas e interestratificados illita/esmetita) y por arcillas formadas por precipitación directa o por transformación. Las esmectitas en Vertisoles sometidos a ciclos de humedecimiento-secado impuestos por la distribución de la precipitación tienen alteraciones en su cristalinidad de manera natural [Meunier, 2004]. Las esmectitas pueden adsorber K^+ de manera irreversible presente en la solución del suelo.

Barré *et al.* [2007a] mencionan que los minerales de estructura 2:1 más comunes en el suelo son: illita con alto contenido de potasio, interestratificados illita/ esmectita con contenido variable de potasio, esmectita con bajo contenido de potasio, hidrox-interestratificados con muy bajo contenido de potasio. Los interestratificados de illita/esmectita varían en tanto en composición, la proporción de Illita y esmectita de la mezcla, y el arreglo de las capas dentro de la secuencia de apilamiento [Bethke *et al.*, 1986]. Estos minerales están ampliamente distribuidos en suelos de clima templado y no son exclusivos de suelo con características vérticas. Hartley *et al.* [2014] identifican la presencia de minerales tipo mica-esmectita regularmente (periódicamente) interestratificados y minerales hidroxy-interlaminados (10%) en menor proporción en Vertisoles y suelos con propiedades vérticas. También podemos encontrar interestratificados como una mezcla de illita [Churchman, 2010], kaolinita [Andrade *et al.*, 2014; Sandler *et al.*, 2015], y halloisita [Delvaux *et al.*, 1990]. Barré *et al.* [2009] muestran que la cantidad de minerales interestratificados de illita/esmectita es mayor en horizontes con mayor contenido de materia orgánica, la capa superficial con la mayor actividad de las raíces.

La tasa característica de formación de arcillas en el suelo está dentro del rango de 2.5–5.2 g m⁻² por año; por ejemplo, se necesitan más de 200 años para formar 1 kg de arcilla dentro de un volumen de m³ de suelo [Jahn *et al.*, 1987]. Las arcillas minerales formadas en la superficie terrestre por intemperismo de los minerales pre existentes que han cristalizado. Estos minerales sufren tres estadios de intemperismo; 1, disolución de los minerales primarios que se encuentran fuera de su campo de estabilidad; 2, transferencia de los elementos químicos liberados de la zona de disolución a la zona de precipitación; 3, precipitación de minerales secundarios, como arcilla hidróxidos de Fe-Mn [Meunier, 2004]. Cada estadio es controlado por las condiciones fisico-químicas locales y la tasa de intemperismo es determinado por el estadio más lento.

Los mecanismos por los cuales se forman las arcillas son herencia, neoformación y transformación [Eberl, 1984]. Las arcillas presentes en el suelo por herencia simplemente significa que los minerales arcillosos encontrados en el material parental y esas arcillas son lo suficientemente estables en su nuevo ambiente. Cuando las arcillas reemplazan a los minerales primarios cuya estructura cristalina no es un filosilicato es llamada neoformación; cuando reemplaza un filosilicato transformación y neoformación [Meunier, 2004].

El proceso de formación de arcillas mediante el proceso de transformación de una mica a

esmectita es resumido por Meunier [2004] de la siguiente forma:

- reemplazo de K^+ por Na^+ .
- pérdida de los $(OH)^-$ liberados después de la pérdida de los iones K^+ ; la carga de la capa 2:1 decrece, lo cual implica la pérdida de los iones de K^+ adicionales.
- oxidación de iones ferrosos:
$$Fe^{2+} + 4(OH)^-O_{2estructurales} \rightarrow 4Fe^{3+} + 4O^{2-estructurales} + 2H_2O.$$
- pérdida de los cationes divalentes en posición octaédrica, por ejemplo el potasio reemplaza al Mg^{2+} .
- la extracción progresiva de K^+ de la inter-capa transforma la mica en esmectita.

Esta extracción progresiva de iones de K^+ de la inter-capa produce un decremento en la densidad de carga y ocasiona la apertura de la zona interlaminar, lo cual hace posible la adsorción de moléculas polares (agua o ácidos orgánicos). El primer estadio de la reacción forma un mineral interestratificado regularmente ordenado en el cual cada segunda capa fija con menor fuerza el potasio interlaminar que sus vecinos. Los filosilicatos heredados de granito intemperizado son progresivamente transformados en minerales expandibles como la esmectita. Mientras que un ejemplo de la formación de esmectitas mediante neoformación a partir de vidrio es:

- $[Si_{3.66}Al_{0.34}]O_2(Al_2)(OH)_2K_{0.34} \rightarrow$ esmectita 100 % expandible.
- $[Si_{3.66}Al_{0.34}]O_2(Al_2)(OH)_2Na_{0.34} \rightarrow$ esmectita 100 % expandible.

La reacción de vidrio a esmectita no es estequiométrica. Esta reacción libera grandes cantidades de silica las cuales pueden producir cuarzo u ópalo secundario. Mientras que la transformación de esmectita a illita la resume:

- montmorillonita + $K^+ \rightarrow$ illita + interestratificados illita/esmectita

Dos hechos aparecen claramente, (1) la reacción depende de la concentración del potasio disuelto y (2) es una reacción heterogénea que produce varias fases minerales diferentes, cuarzo

y filosilicatos ferro–magnesianos. La reacción esmectita → illita tiene diferentes estadios en el proceso de transformación: esmectita de baja carga → esmectita alta carga → vermiculita → illita.

El potasio de diferentes fases ha sido transferido de las fases expandibles: esmectita + micas → illita + interestratificados. La energía necesaria para esta reacción es suministrada por los ciclos de humedecimiento y secado. El progreso de esta reacción no es lineal respecto al tiempo. Se puede mantener las propiedades expansivas del mineral aún cuando algunas de las capas pueden colapsar a 10 Å, y así promover la transformación a interestratificados illita/esmectita [Meunier, 2004]. La reacción de esmectitas a interestratificados es considerado un proceso de transformación [Eberl, 1984]. También la producción de compuestos orgánicos, como la biomasa microbiana y los exudados de las raíces, pueden modificar el pH del suelo y a su vez el desarrollo de los minerales arcillosos del suelo [Barré *et al.*, 2009; Velde y Barré, 2010; Churchman, 2010]. Un interestratificado de illita/esmectita puede ser conceptualizado como un solo cristal o como una colección de partículas fundamentales. La capa con alta carga está intercalada con iones de K^+ y las capas con baja carga están intercaladas con Ca^{2+} y moléculas de agua [Dixon y Schulze, 2002] **Figura 3-2.**

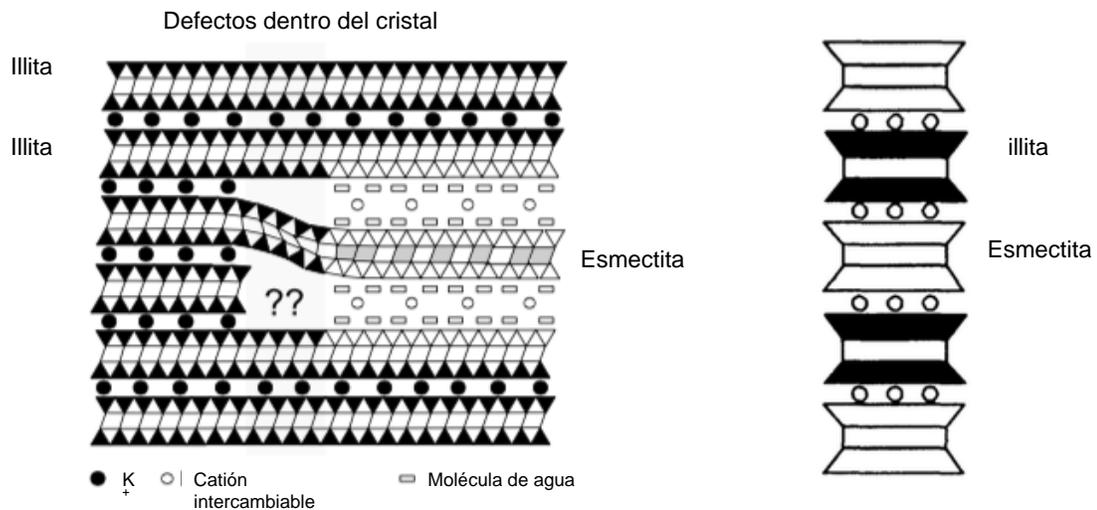


Figura 3-2: Ejemplos de interestratificados illita/esmectita; izquierda, defectos dentro del cristal de un mineral interestratificado de illita/esmectita (Tomado de [Velde y Meunier, 2008]), derecha interestratificado illita/esmectita periódicamente interestratificado (Tomado de [Dong, 2005]).

La cantidad y tipo de arcillas minerales presentes en el suelo son propiedades relativamente estables y generalmente se consideran que no cambian debido a las actividades antropogénicas dentro de décadas o incluso siglos. Sin embargo, muchos cambios del suelo inducidos por las actividades humanas han probado cambiar la composición y cristalinidad de las arcillas minerales y acelerar los procesos de intemperismo [Joeckel y Ang-Clement, 2005]. Entre ellos la fertilización intensiva con potasio y amonio han mostrado conducir o favorecer al proceso de illitización de las esmectitas dentro del suelo [Berger *et al.*, 1999; Drief *et al.*, 2002]. También se ha observado que un incremento de la actividad biológica debido a la actividad de las raíces de *Lolium multiflorum* Lam. y las bacterias reductoras de hierro pueden acelerar la tasa de intemperismo [Hinsinger *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2007]. La vegetación, en la mayoría de las veces, se considera como un elemento de desestabilización de los minerales arcillosos del suelo [Barré *et al.*, 2009; McGahan *et al.*, 2014]. Diversos autores han demostrado que cambios significativos en la mineralogía de las arcillas ocurren en periodos de tiempo tan cortos como decenas de años [Tice *et al.*, 1996; Barré y Velde, 2010; De-Cheng *et al.*, 2011; Cornu *et al.*, 2012]. Estos cambios suceden después de 15 años de cultivo de alfalfa [De-Cheng *et al.*, 2011], 41 años bajo en bosque de pino-encino [Tice *et al.*, 1996] y 150 años bajo *Sequoi gigantea* [Barré y Velde, 2010]. Bajo condiciones de laboratorio se ha documentado el intemperismo de minerales tipo mica y su transformación a interstratificados en escala de días [Hinsinger *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2004]. Las enmiendas orgánicas que contienen ácidos orgánicos de bajo peso molecular o fuentes de carbono rápidamente mineralizable pueden favorecer la disolución de las arcillas minerales mediante la producción de H^+ [Small, 1994; Zhang *et al.*, 2007; Golubev *et al.*, 2006].

Cuando el agua residual no tratada es usada para riego, grandes cantidades de amonio y sodio así como constantes adiciones de potasio y magnesio [Siebe, 1994; Hernández-Martínez *et al.*, 2016], ácidos orgánicos [Herre *et al.*, 2004], compuestos de carbono fácilmente mineralizables [Jiménez y Landa, 1998; Jiménez y Chávez, 2004] son introducidos al suelo, los cuales pueden incrementar la actividad biológica y la productividad primaria [Friedel *et al.*, 2000; Sánchez-González *et al.*, 2017]. En general el efecto catalítico de la actividad biológica sobre la hidrólisis de minerales primarios y secundarios es ampliamente reconocido [Hinsinger *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2004]. Kim *et al.* [2004] y Zhang *et al.* [2007] encontraron que al mejorar la

actividad biológica aumenta la tasa de formación de arcillas y produce una liberación de K^+ y un decremento de Si^{4+} cuando la materia orgánica está presente. Particularmente la presencia de aminoácidos como la cisteína, y en general compuestos que contienen grupos carboxílicos, pueden aumentar la formación- transformación de las arcillas minerales debido a su capacidad de disolución [Zhang *et al.*, 2007] y a su habilidad de regular el pH para producir condiciones óptimas para la illitización [Small, 1994]. También se ha documentado que los ciclos de humedecimiento-secado influyen en la cristalinidad de las arcillas minerales [Singer, 1988; Andreoli *et al.*, 1989; Joeckel y Ang-Clement, 2005], al igual que los cambios en el régimen de humedad del suelo, como pasar de un régimen árido o ústico a un régimen údico [Jahn *et al.*, 1987; Joeckel y Ang-Clement, 2005].

Experimentos de laboratorio han evidenciado la transformación de esmectitas a illitas dentro del suelo, es decir el proceso de illitización, en periodos de tiempo muy cortos, incluso días. Drief *et al.* [2002]; Bauer *et al.* [2006] muestran que las esmectitas expuestas a una solución alcalina y con una concentración de K^+ ($>0.5M$) sufren el proceso de illitización (**Figura 3-3**). A esta concentración de K^+ el pico característico de la esmectita comienza a hacerse más ancho y aparece un pico que corresponde a un espaciado de $\approx 10 \text{ \AA}$. En condiciones de campo se han encontrado que estos cambios suceden después de 15 años de cultivo de alfalfa [De-Cheng *et al.*, 2011], 41 años bajo en bosque de pino-encino [Tice *et al.*, 1996] y 150 años bajo *Sequoia gigantea* [Barré y Velde, 2010]. Sin embargo, estos procesos y la velocidad a la cual ocurren aún no son bien entendidos [Cornu *et al.*, 2012], y su extrapolación a condiciones de campo es problemática.

En este trabajo estudiamos la evolución de la composición de las arcillas minerales del suelo dentro de un distrito de riego que utiliza agua residual urbana no tratada para el riego de cultivos forrajeros (alfalfa y maíz en rotación) a lo largo de más de un siglo. En esta área de estudio localizamos parcelas que han sido regadas por diferentes periodos de tiempo, pero que comparten los mismos factores formadores del suelo. Los suelos utilizados dentro de este estudio fueron clasificados como Vertisol pellico [Siebe, 1994].

De tal forma que nuestra hipótesis es que los cambios en la estructura y cristalinidad de las arcillas minerales del suelo puede ocurrir en décadas; es decir, suponemos que las adiciones continuas de amonio y potasio, los cambios en el régimen de humedad y la frecuencia de los ciclos de humedecimiento secado pueden modificar la cristalinidad de las arcillas minerales.

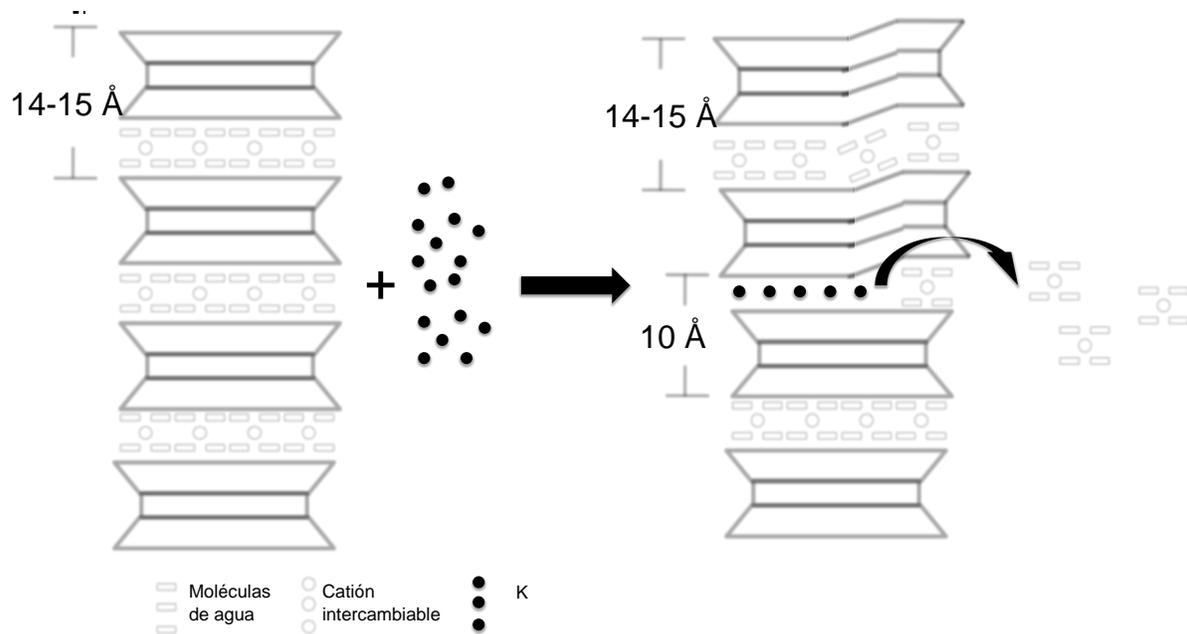


Figura 3-3: Proceso de illitización de las esmectitas por incorporación de potasio.

Colectamos muestras de los horizontes Ap y Bss de parcelas regadas con agua residual no tratada por 0, 50, 85 y 100 años y también colectamos muestras de parcelas que nunca habían sido regadas. La fracción arcilla del suelo fue separada y analizada por difracción de rayos-X (DRx) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).

3.2. Materiales y métodos.

3.2.1. Área de estudio.

El Distrito de Riego se encuentra dentro del Valle del Mezquital, en la parte sur del estado de Hidalgo y aproximadamente a 80 km al norte del área metropolitana de la Ciudad de México. Este valle está formado por un piedemonte extendido y una antigua planicie lacustre. El fondo de la planicie lacustre se encuentra a 2100 msnm y el piedemonte está construido a partir de capas alternadas de material volcanoclástico como flujos de lava y depósitos tipo lajar del Terciario, conocidos como Formación Tarango, cubiertos por depósitos recientes de aluvión y coluvión [Lesser-Carrillo *et al.*, 2011]. Las montañas que se extienden de oriente a poniente son de origen volcánico (principalmente andesitas y riolitas). El clima es semi-árido templado en

el norte con 400 mm de precipitación media anual, y mas húmedo al sur con más de 700 mm de precipitación media anual. El régimen de temperatura del suelo es isotérmico (temperatura media anual de 18 °C). El régimen de humedad natural del suelo es ústico, en el sur, y tiende al arídico hacia el norte; sin embargo, el riego lo ha cambiado a údico. La lámina de riego promedio anual es de 2000 mm y se aplica en promedio 10 riegos al año a cada parcela. La cobertura del suelo en el piedemonte y el fondo del valle está compuesto de Leptosoles, Feozems y Vertisoles en la clasificación de IUSS 2006 [Siebe, 1994], los cuales corresponden a Calciustolls y a Pellusterts en el sistema de clasificación US Soil Taxonomy.

La vegetación natural es matorral xerófilo; sin embargo, el valle ha sido manejado como pastizal y agricultura de temporal por más de 500 años [de la Cruz-Campa, 1965; Mastache *et al.*, 2002; Hunter, 2010]. El riego con agua residual no tratada comenzó a finales del siglo XIX en algunas partes del valle, como consecuencia del drenaje artificial de la cuenca de México, naturalmente cerrada, con el fin de prevenir inundaciones en la Ciudad de México. Desde entonces, la superficie de riego se ha ido expandiendo conforme al incremento de la descarga de agua residual proveniente del area metropolitana de la Ciudad de México. Esto nos permitió buscar parcelas que han sido regadas por diferentes periodos de tiempo.

El actual uso del suelo es un sistema de rotación alfalfa-maíz en el cual la alfalfa se cultiva de 3 a 4 años y es cosechada aproximadamente cada 35 o 45 días. El sistema se rota con el cultivo de maíz por 2 años, sembrado en marzo y cosechado en agosto, seguido de un segundo cultivo, generalmente pasto o avena forrajera. También nabo o vegetales como calabaza y chile se cultivan eventualmente.

3.2.2. Muestreo.

Para este estudio se seleccionaron Vertisoles que fueron regados con agua residual por 0, 50, 85 y 100 años. En cada parcela se realizó un perfil y un muestreo por horizontes genéticos. En este trabajo sólo consideramos los horizontes superficiales Ap (0-30 cm) y los horizonte Bss que generalmente se encuentran entre 30-50 cm de profundidad. Las muestras fueron secadas al aire y tamizadas a < 2mm.

Una alícuota de la muestra se utilizó para la caracterización de rutina del suelo, la cual incluyó las siguientes determinaciones: pH en agua (relación 1:2.5 suelo:agua), cationes inter-

cambiables extraídos con acetato de NH_4 (1 M, $\text{pH}=7$) [van Reeuwijk, 1992; Schlichting *et al.*, 1995] y la determinación de Ca y Mg por espectroscopía de absorción atómica y K y Na por flamometría. Otra alícuota de la muestra fue molida < 0.02 mm y se le realizó la cuantificación del carbono total en un auto analizador CNHS Perkin Elmer 2400 Series II equipado con un detector de conductividad térmica usando Helio como gas acarreador, con una temperatura de combustión de 975°C y una temperatura de reducción de 640°C . La calibración se realizó con un estándar certificado de acetalinida (Costech C:71.09 % y N:10.36 %). Una tercer alícuota fue utilizada para separar la fracción arcilla (< 0.002 mm) mediante un procedimiento basado en la Ley de Stokes. Previamente la muestra fue tratada con hipoclorito de sodio (6 % NaHClO a pH 8) [Siregar *et al.*, 2005], para eliminar la materia orgánica de la muestra y alterar lo menos posible los minerales arcillosos, y después dispersada con hexametáfosfato de sodio (0.4 N, $\text{pH}=1$).

3.2.3. Difracción de Rayos-X.

Después de flocular con $\text{MgCl}_2(1\text{M})$ y separar la arcilla una suspensión concentrada de arcilla se dispersó mediante ultrasonido y se colocó en tres porta muestras de vidrio para favorecer la evaporación del agua. Dos de los especímenes orientados fueron sometidos a diversos tratamientos; uno se calentó a $450\text{--}550^\circ\text{C}$ durante 2 horas, a un segundo porta muestra se le colocó etilén-glicol. La adquisición de los difractogramas se realizó por pasos dentro de un intervalo angular de 4° a 20° , 2θ a una velocidad de 2°min^{-1} en un difractor Shimadzu XRD-6000 con una lámpara de Cu, de foco fino, con un filtro y monocromador de Ni. Las condiciones de medición fueron 40 Kx, 30 mA con una ventana de divergencia y de dispersión de 1° , y con un slit de 0.3 mm.

3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de IR de las muestras se adquirieron mediante un equipo Varian 3100 FT-IR Excalibur Serie usando 15 mg de la muestra de arcillas y mezclándola con 200 mg de KBr, en un rango de $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$, con 100 scans y una resolución de 2 cm^{-1} . La presencia de interestratificados illita-esmectita se determinó mediante la intensidad de las bandas de absorción de energía características de esmectitas (3640 , 1030 y 825 cm^{-1}) e illitas (3625 , 1100 , 1025 ,

796 y 777 cm^{-1}) [Xu *et al.*, 2014], respectivamente. Se desarrollaron los siguientes indicadores para monitorear los cambios estructurales en las capas de los minerales $1100 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{Si-O-Si}}$ [Xu *et al.*, 2014], $\sim 1026 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{Si-O-Al}}$ [Xu *et al.*, 2014] (3-2), $796 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{Al-O}_{\text{octaedro-illita}}}$ [Xu *et al.*, 2014], $825 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{Al-O}_{\text{octaedro-esmectita}}}$ [Xu *et al.*, 2014] (3-1).

$$Ind1_{\text{capaoctaédrica}} = \left[\frac{\nu_{825\text{cm}^{-1}}}{\nu_{796\text{cm}^{-1}}} \right] = \left[\frac{\nu_{\text{Al-O}_{\text{octaedro-esmectita}}}}{\nu_{\text{Al-O}_{\text{octaedro-illita}}}} \right] \quad (3-1)$$

$$Ind2_{\text{capatetraédrica}} = \left[\frac{\nu_{1100\text{cm}^{-1}}}{\nu_{\sim 1026\text{cm}^{-1}}} \right] = \left[\frac{\nu_{\text{Si-O-Si}}}{\nu_{\text{Si-O-Al}}} \right] \quad (3-2)$$

3.3. Resultados.

3.3.1. Parámetros del suelo.

El ambiente de donde provienen las muestras se resume en el cuadro (**Tabla 3-1**). A lo largo de la cronosecuencia podemos observa un incremento en la cantidad de carbono orgánico del suelo asociado al tiempo bajo riego con agua residual. Además en los horizontes superficiales (0-30 cm) el contenido de carbono orgánico aumenta de 1.18 a 2.65 a lo largo de la cronosecuencia. Sánchez-González *et al.* [2017] (**Capítulo 2**) encontraron que el aumento en la concentración de carbono en estos sitios corresponde al aumento de compuestos como lignina, celulosa, amino ácidos y detergentes. Algunos de estos compuestos tienen un carácter hidrofílico y pueden estimular la actividad de los microorganismos una vez que la materia orgánica lábil del agua residual ha sido agotada. En cuanto al pH del suelo podemos observar que en la mayoría de los horizontes tenemos condiciones de neutralidad a ligeramente alcalinas (pH 7.1– 8.5).

3.3.2. Difracción de rayos-X.

Las arcillas separadas de cada horizonte con los espaciamientos en la muestra orientada, glicolada y calentada se muestran en la **Tabla 3-2**. Los difractogramas de las muestras presentan un pico con intensidad variable entre 5 y 8° (2θ) correspondientes a 17 y 11 Å, respectivamente (**Figure 3-4** y **Figure 3-5**). Las muestras del sitio de temporal, que no ha sido regado con agua residual, presenta un pico mejor resuelto a 5.2° (2θ), 17 Å, con una intensidad y área mayores. En las muestras de las parcelas regadas el pico presenta un desplazamiento hacia valores mayores

Tabla 3-1: Características generales de los suelos estudiados.

Tiempo	Horizonte	arena	limo	arcilla	C org	N total	pH agua 1:2.5	C.E. 1:2.5
años		%						microS/cm
0	Ap1	16.5	27.5	56.1	1.18	0.25	7.1	561.0
0	Bss	20.3	28.2	51.5	0.55	0.40	6.9	125.0
0	Ap	25.5	28.5	46.0	1.60	0.26	6.9	43.7
0	AB t	19.7	27.7	52.6	1.40	0.16	7.1	6.8
8	Ap	7.0	34.5	58.6	1.80	0.16	8.2	684.0
8	Bss1	6.2	30.7	63.1	1.47	0.13	8.1	1092.0
15	Ap1	14.9	37.2	47.9	1.76	0.17	7.9	666.0
15	Ap2	12.3	36.4	51.3	1.22	0.11	8.2	575.0
35	Ap1	20.6	30.3	49.1	2.37	0.23	7.2	863.5
35	Ap2	19.4	31.8	48.8	1.65	0.15	7.8	678.0
51	Ap1	15.7	45.4	38.9	1.82	0.17	7.9	772.0
51	Bss1	5.5	49.1	45.4	1.21	0.10	8.5	622.0
85	Ap	31.3	29.1	39.6	2.01	0.20	7.1	460.0
85	Bss	27.0	35.8	37.2	1.12	0.12	7.6	430.0
100	Ap1	10.3	33.4	56.2	2.65	0.26	7.8	927.0
100	Bss	12.3	36.4	51.3	2.16	0.19	8.0	622.0
Tiempo	Horizonte	P extraíble Olsen	Superficie específica	Ca	Mg	K	Na	CIC
años		mg/kg	m ² /g	cmol/kg				
0	Ap1	80.3	107.4	32.69	11.94	14.89	0.24	59.75
0	Bss	93.0	122.2	31.56	11.69	8.15	0.35	51.75
0	Ap	43.7		37.36	7.27	3.08	0.14	47.85
0	AB t	6.8		39.11	7.33	1.41	0.25	48.10
8	Ap	142.7		30.13	10.62	3.32	4.79	48.86
8	Bss1	19.3		28.38	9.72	1.58	5.88	45.55
15	Ap1	58.4	26.4	29.19	9.14	2.19	4.27	44.79
15	Ap2	14.1	40.2	29.63	8.87	1.35	4.27	44.11
35	Ap1	68.5	30.1	28.32	11.85	2.54	3.71	46.41
35	Ap2	43.9	40.3	29.82	10.19	1.82	4.19	46.01
51	Ap1	88.4	69.7	30.44	9.94	3.45	2.07	45.89
51	Bss1	54.6	122.2	22.89	8.85	3.07	5.32	40.13
85	Ap	77.5	180.4	18.96	9.67	2.47	2.02	33.12
85	Bss	64.9	152.6	20.09	8.93	2.28	1.00	32.30
100	Ap1	41.0	106.6	35.37	13.36	4.02	3.62	56.36
100	Bss	38.7	85.3	30.19	11.77	0.89	8.41	51.26

de 2θ , se desplaza de 5.8 hacia valores mayores de 7.4 (**Tabla 3-3**); lo que corresponde a una reducción en el espaciamento d de 15 a 11.9 Å. A medida que el periodo bajo riego aumenta la resolución y altura del pico disminuye. La posición del pico en las muestras que provienen

de los horizontes Bss es generalmente mayor en unidades 2θ que los valores para las muestras de los horizontes Ap. En las muestras tratadas con etilenglicol encontramos que el pico de difracción se desplaza a $5.5 - 6^\circ$ (2θ), lo cual nos indica la presencia de interestratificados de illita-esmectita o K-esmectita [Kimura *et al.*, 1994], y después del tratamiento térmico el pico se desplaza alrededor de 9° (2θ). Lo anterior indica que la estructura colapsa y forma una mica.

Tabla 3-2: Espaciamiento (\AA) de las arcillas separadas de los horizontes Ap y Bss de los suelos que conforman la cronosecuencia.

Tiempo años	Horizonte	Espaciamiento			Fases identificadas
		sin tratamiento \AA	glicolada \AA	Tratamiento térmico 550 °C \AA	
0	Ap1	≈ 14.7	≈ 17.7	≈ 10	Esmectita
0	Bss	≈ 12.6	≈ 15	≈ 10	Interestratificado de I/E
0	Ap	≈ 15	≈ 17	≈ 10	Esmectita
0	ABt	≈ 2.6	≈ 16	≈ 10	Interestratificado de I/E
8	Ap	$\approx 14-15$	≈ 16	≈ 10	Interestratificado de I/E
8	Ap2	$\approx 14-15$	≈ 6	≈ 10	Interestratificado de I/E
12	Ap1	$\approx 14-15$	≈ 16	≈ 10	Interestratificado de I/E
12	Ap2	$\approx 12-14$	$\approx 16-17$	≈ 10	Interestratificado de I/E
35	Ap1	$\approx 12-13$	≈ 16	≈ 10	Interestratificado de I/E
35	Ap2	$\approx 12-13$	$\approx 15-16$	≈ 10	Interestratificado de I/E
51	Ap1	$\approx 12-15$	$\approx 15-16$	≈ 10	Interestratificado de I/E
51	Bss1	$\approx 12-15$	≈ 16	≈ 10	Interestratificado de I/E
85	Ap	$\approx 3-14$	$\approx 16-17$	≈ 10	Interestratificado de I/E
82	Bss	$\approx 13-14$	$\approx 16-17$	≈ 10	Interestratificado de I/E
100	Ap1	$\approx 14-15$	$\approx 16-17$	≈ 10	Interestratificado de I/E
100	Bss2	$\approx 12-13$	16	≈ 10	Interestratificado de I/E

El desplazamiento del pico diagnóstico hacia valores cercanos a 10° (2θ) clasifica a estos minerales como interestratificados illita/esmectita; también podemos encontrar el término minerales tipo-illita (illite-like minerals) [Barré *et al.*, 2007a]. Estos materiales están ampliamente presentes en suelos de climas templados y no son exclusivos de suelos con características vérticas [Hartley *et al.*, 2014]. También han sido identificados en horizontes con altos contenidos de materia orgánica y con una gran actividad de raíces [Barré *et al.*, 2009]. Este grupo de minerales presenta una gran dificultad para ser clasificados adecuadamente, ya que es difícil hacer una correcta identificación de un interestratificado a partir únicamente de los patrones de difracción

de Rayos-X. La concentración de estos minerales interestratificados illita/esmectita es mayor en la parte superficial del perfil, en un ambiente rico en materia orgánica, ya sea por aportes orgánicos de vegetación natural o abono orgánico.

Bajo condiciones edáficas la formación de interestratificados I/S se puede ver catalizada por la actividad microbiológica y de las raíces [Hinsinger *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2007]. Barré *et al.* [2009] muestran que la cantidad de minerales interestratificados illita/esmectita es mayor en horizontes con mayor contenido de materia orgánica, la capa superficial con la mayor actividad de las raíces. El impacto de la actividad de las raíces sobre la estabilidad de los minerales arcillosos puede variar en función del grupo de planta; por ejemplo, monocotiledóneas vs dicotiledóneas [McGahan *et al.*, 2014]. Hinsinger *et al.* [1992] documentaron que las raíces de *Lolium multiflorum* Lam. pueden inducir la transformación de los silicatos y producir la disolución de una mica trioctaédrica en un periodo de 4 días. También Kim *et al.* [2004] presentan evidencia de la neoformación de illita como resultado de la disolución microbiológica (*Shewanella oneidensis* MR-1) de una esmectita a través de la reducción del Fe^{3+} estructural después de 14 días. Ellos encontraron que bajo condiciones anaerobias en un medio abundante en K^+ la esmectita (1.3-nm) se transformó en una illita 1.0-nm como resultado de la actividad microbiana.

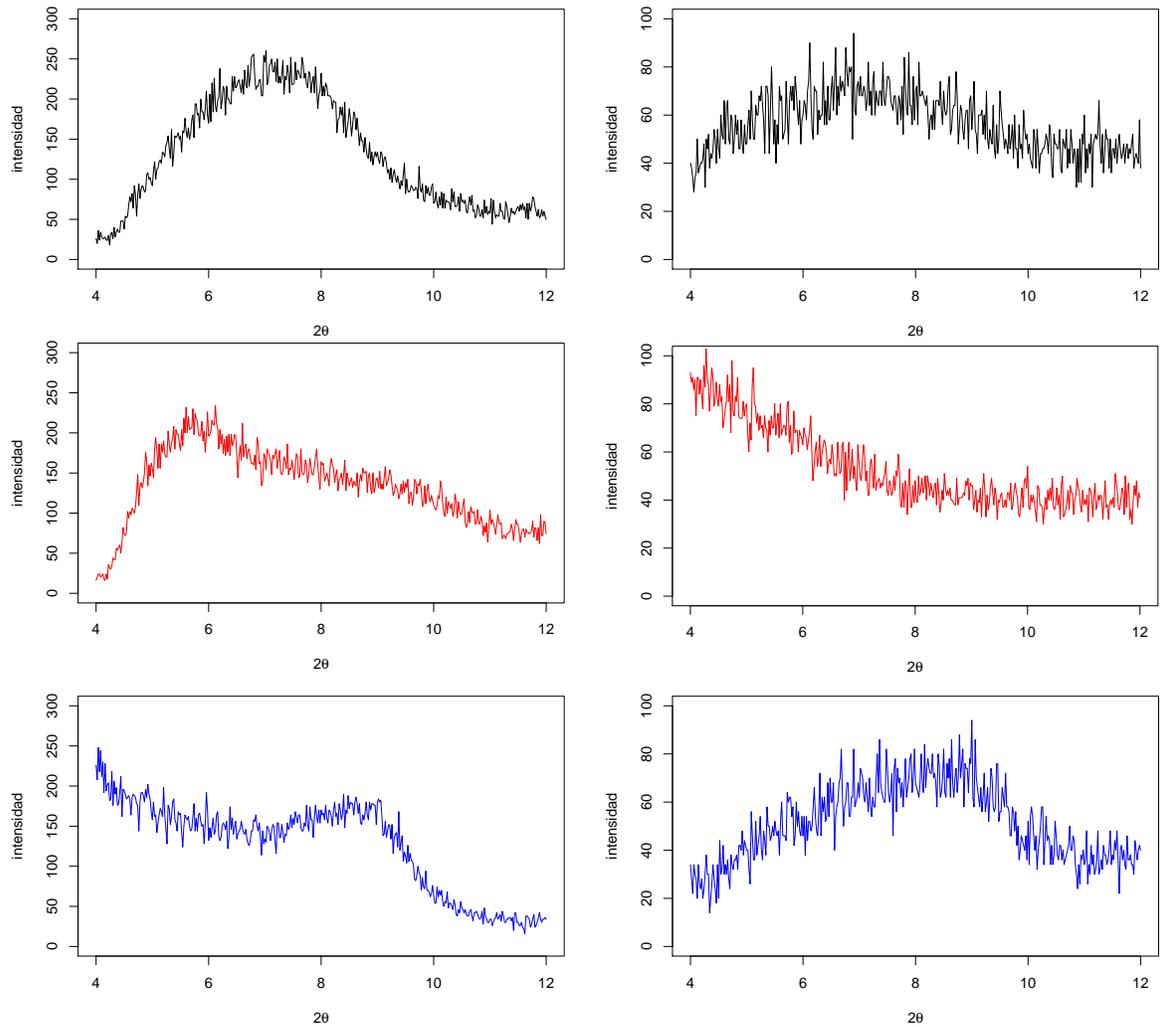


Figura 3-4: Difractogramas de la fracción arcilla de horizontes Ap de suelos de temporal (izquierda) y regado por 100 años con agua residual (derecha), sometidos a diferente tratamiento, línea negra muestra sin tratamiento, línea roja arcilla tratada con etilenglicol y línea azul tratada térmicamente.

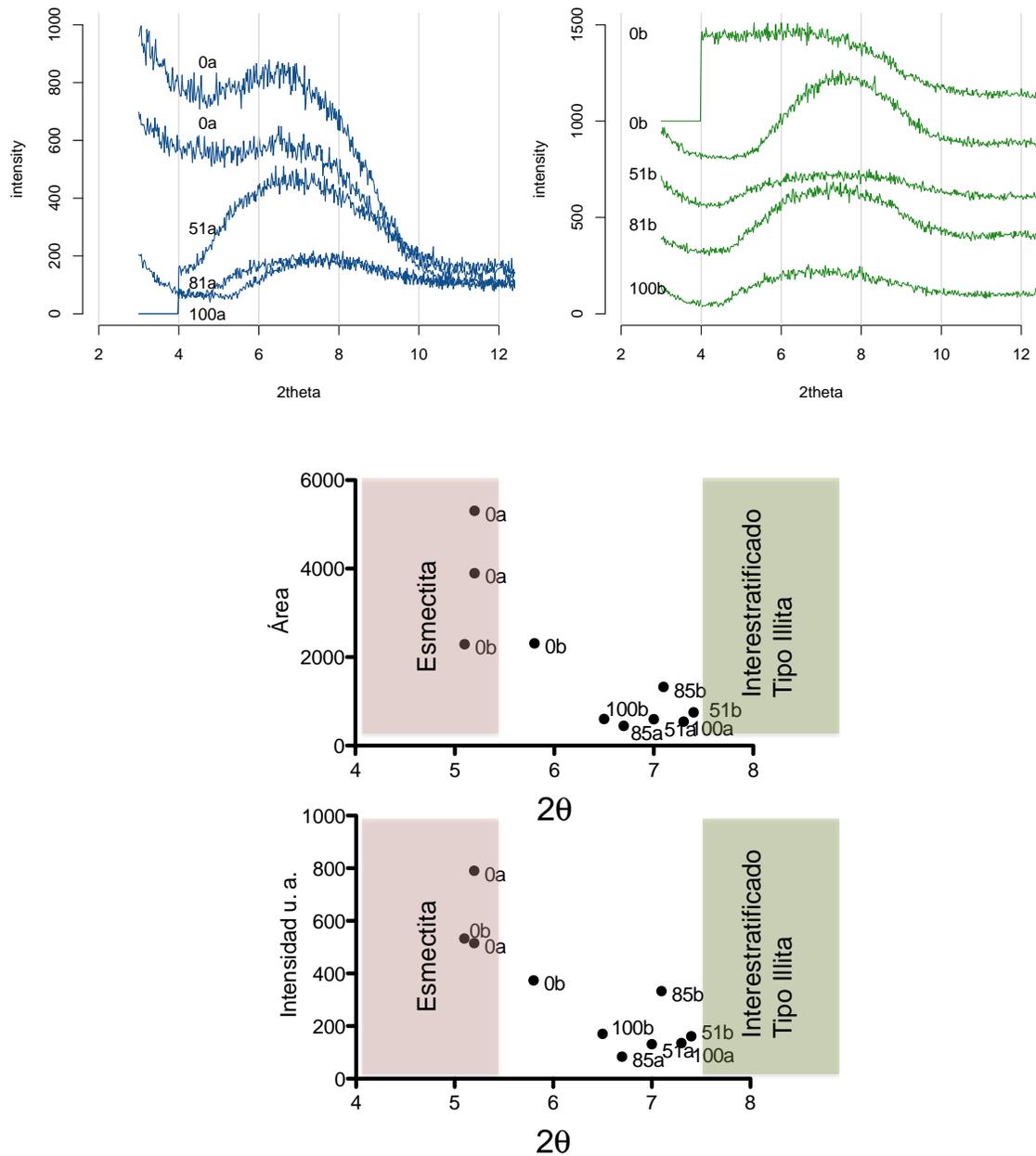


Figura 3-5: Arriba: difractogramas de la fracción arcilla de horizontes Ap y Bss sometidos a diferente tiempo bajo riego, las etiquetas indican el tiempo bajo riego y la profundidad dentro del perfil. Abajo: resumen del área del pico característico para identificar arcillas y de la intensidad del pico.

Tabla 3-3: Resumen de los difractogramas de Rayos-X.

Tiempo años	horizonte	2θ	d Å	área	intensidad	IC
0	Ap ₁	5.20	17.00	5307	790	6.30
0	Ap ₂	5.10	17.00	2293	533	5.10
51	Ap ₁	7.00	12.60	596	131	4.10
51	Bss ₁	7.40	11.90	753	161	4.40
85	Ap	6.70	13.20	449	84	5.00
85	Bss	7.10	12.40	1329	333	3.70
100	Ap ₁	7.30	12.10	543	135	3.80
100	Bss ₁	6.50	13.60	600	170	3.90

3.3.3. Espectroscopía de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo de las arcillas minerales muestran un pico de absorción al rededor de 3624 cm^{-1} , correspondiente al grupo hidroxilo unido con el catión Al^{3+} de la capa octahédrica. También pudieron ser identificados picos característicos como el enlace Si-O 1100 cm^{-1} , Al-O 1026 cm^{-1} , uniones AlAlOH (915 cm^{-1}) y uniones AlFeOH (875 cm^{-1}). Del mismo modo se pudieron observar las bandas de torción y estiramiento de agua interlamilar $\nu_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_{\text{Si-O}} \sim 1000\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3-6).

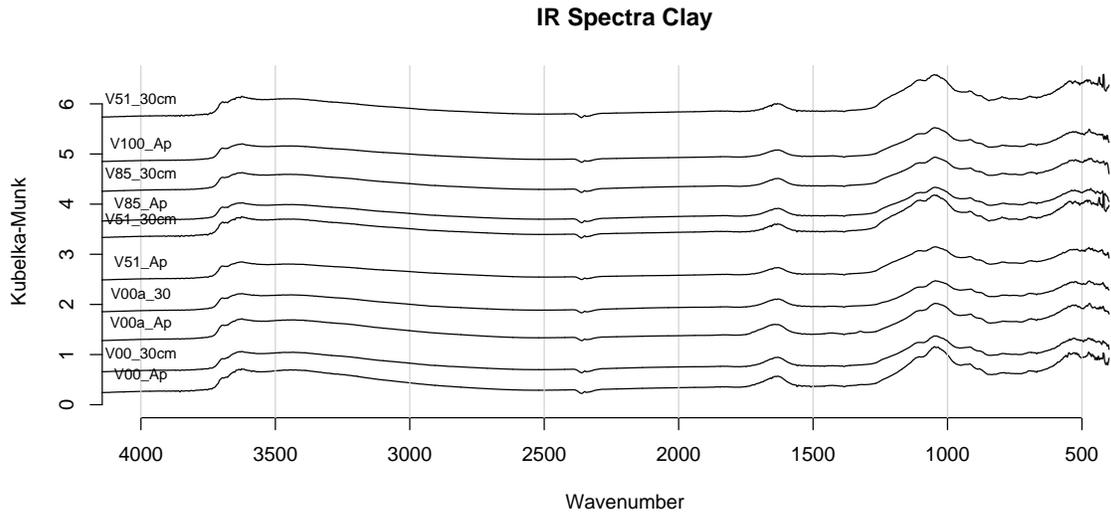


Figura 3-6: Espectros FT-IR de la fracción arcilla de horizontes Ap y Bss sometidos a diferente tiempo bajo riego, las etiquetas indican el tiempo bajo riego y la profundidad dentro del perfil.

La relación entre el indicador de la capa tetraédrica 2 muestra una tendencia a aumentar con el tiempo bajo riego. Lo anterior indicaría un aumento en los enlaces Si–O–Si, respecto a los enlaces Si–O–Al. El indicador 1 muestra una ligera tendencias a disminuir, lo que indicaría un ligero aumento en los enlaces Al–O de illita (**Figure 3-7**).

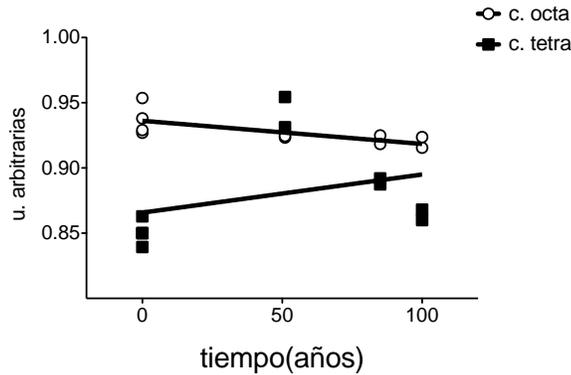


Figura 3-7: Relación de los indicadores de la capa octaédrica y tetraédrica con el tiempo bajo riego.

El primer indicador estructural (**eq 3-1**) está relacionado positivamente con el espacio interlaminar de los difractogramas de rayos-X, lo que sugiere la sustitución del Si por Al dentro de la capa tetraédrica (**Figura 3-7**, **Tabla 3-3**). Sin embargo, no es claro el efecto de dicha sustitución sobre el área del pico diagnóstico.

El segundo indicador (**eq 3-2**) está correlacionado negativamente con el espacio interlaminar; por ejemplo valores pequeños del indicador están relacionados con valores grandes del espacio interlaminar lo que indica un incremento en las uniones Si-O-Al que a su vez está relacionado con la formación de minerales interestratificados illita/esmectita. Por último, este indicador está relacionado positivamente con el índice de cristalinidad.

3.4. Discusión.

La fracción arcilla de los suelos regados con agua residual por largos periodos de tiempo sufre el proceso de illitización y parece estar relacionado con los aportes de K^+ y NH_4^+ presentes en el agua de riego. La arcilla dominante de los suelos estudiados es esmectita debido a

que el material parental son andesitas basálticas y una sucesión de tobas riolíticas y dasíticas [Aguirre-Díaz y López-Martínez, 2009]. La composición química de las andesitas basálticas oscila entre 1.09-1.66 % K_2O , 3.37- 4.65 % Na_2O y 2.54-8.44 % CaO ; mientras que para las tobas riolíticas de la región es de 5.48-7.45 % K_2O , 2.19-3.1 % Na_2O y 0.46-3.10 % CaO [Aguirre-Díaz y López-Martínez, 2009]. Estos materiales parentales están conformados en su mayoría por plagioclasa (50-95 %), ortopiroxenos (10-30 %) y vidrio (3-20 %) [Verma, 2001]. En ambos casos no se reporta la presencia de feldespatos potásicos ni micas [Verma, 2001]. Lo anterior descarta la posibilidad de que las esmectitas presentes en estos suelos se hayan desarrollado por el mecanismo de herencia. Con base en lo anterior podemos proponer que el proceso de transformación de las arcillas minerales del suelo hacia un interestratificado I/S por la degradación de illitas o micas no sucede debido a la falta de estos precursores en el material parental. Las andesitas basálticas y las tobas riolíticas y dasíticas en conjunto con una precipitación en este sitio de entre 400-700 mm de precipitación producen esmectitas según la secuencia propuesta por Eberl [1984] y Barshad [1984] (**Figura 3-1**). Las arcillas de estos suelos se forman por el mecanismo de neoformación debido a que el material parental no posee illita la cual sería heredada a los suelos formados en esta localidad. Con base en lo anterior proponemos que la presencia de los interestratificados encontrados en los horizontes Ap de suelos regados con agua residual sin tratamiento se debe a la illitización debido a los aportes de K^+ .

El aporte anual de este catión es de entre 483 - 781 $kg K^+ ha^{-1}$ y adicionalmente el aporte de NH_4^+ es de 322 - 436 $kg N-NH_4^+ ha^{-1}$, dependiendo del cultivo [Siebe, 1998; Hernández-Martínez *et al.*, 2016]. Otro factor que favorece el proceso de illitización es el aumento de la actividad microbiana, Friedel *et al.* [2000] determinó que la actividad de la dehidrogenasa es el doble en suelos que llevan más de 80 años regados con agua residual en comparación con los suelos de temporal. También cambios frecuentes en el contenido de humedad del suelo debido a los ciclos de humedecimiento-secado, presencia de materia orgánica lábil, presencia de ligantes orgánicos y incremento del pH promueven el proceso de illitización [Meunier, 2004] .

En este trabajo se encontró que el desplazamiento del centro del pico diagnóstico de difracción de las arcillas hacia los valores cercanos a 10° (2θ) conforme aumenta el tiempo bajo riego, lo cual indica que los minerales 2:1 están siendo transformados por illitización, es decir, la formación minerales clasificados como interestratificados illita/esmectita. Los mecanismos por

los cuales se pueden formar estos minerales son diversos, como se mencionó anteriormente, y ocurren todos en los suelos del Mezquital: entre 10-12 ciclos de humedecimiento–secado al año [Hernández-Martínez *et al.*, 2016], incremento en la disponibilidad de potasio 483 - 781 kg K⁺ ha⁻¹, presencia de ácidos orgánicos, incremento de la actividad biológica debido al aumento de la biomasa subterránea (5.34-6.60 Mg·ha⁻¹ para alfalfa y 0.022-0.057 Mg·ha⁻¹)(**Tabla 2-2**) y la biomasa microbiana se triplica en suelos regados con agua residual en comparación con los suelos de temporal, 742 y 211 μg g⁻¹ respectivamente[Friedel *et al.*, 2000].

En experimentos de laboratorio donde esmectitas fueron tratadas con solución alcalina y una concentración de K⁺ (>0.5 M) durante 30 días hacen evidentes el proceso de illitización debido a que el pico diagnóstico característico cambia de posición de 1.4 nm a 1.0 nm haciendo notoria la transformación de las esmectitas hacia un mineral interestratificado illita/esmectita [Drief *et al.*, 2002]. En dichos experimentos los difractogramas presentan una disminución de la intensidad del pico de difracción y el ensanchamiento del mismo en los difractogramas de XRD. El agua residual utilizada para el riego tiene una concentración de K⁺ de entre 19.0–37 mg L⁻¹ (0.48- 0.94 mM), de NH₄⁺ entre 32–41 mg NH₄⁺L⁻¹ (1.7- 2.3 mM NH₄⁺), y un valor de pH de entre 7.6–8.1 de acuerdo con muestreos realizados en el Valle del Mezquital entre 2011-2015 [Hernández-Martínez *et al.*, 2016].

El potasio satisface las cargas negativas residuales del material esmectítico siendo adsorbido de manera irreversible [Singer, 1988]; este proceso es evidente en los suelo regados con agua residual debido a que disminuye el potasio intercambiable al aumentar el tiempo bajo riego (**Cuadro 3-1**). En nuestro caso el K⁺ puede provenir del agua residual que contiene una concentración de K⁺ 19.0–37 mg L⁻¹. El proceso de illitización se hace evidente con la disminución de la capacidad de intercambio catiónico y un espaciado de 10Å. La illitización producida por ciclos de humedecimiento secado y por exceso de K⁺ es muy lenta [Singer, 1988]. Sin embargo, Andreoli *et al.* [1989] muestran que con 40 ciclos de humedecimiento–secado, a 60°C, se produce una reorganización estructural del mineral esmectítico y cambia su espaciado interlamina a una distancia de 10Å. Por otro lado, Sucha y Siranova [1991] encontraron que después de 100 ciclos de humedecimiento secado a 60°C se adsorben K⁺ y NH₄⁺ produciendo laminas de illita; sin embargo las muestras sometidas sólo a la adsorción de NH₄⁺ producen menos capas de illitas que al interactuar con K⁺ [Sucha y Siranova, 1991]. Además, Andreoli

et al. [1989] determinó que la fijación irreversible de K^+ se promueve por la expansión, total o parcial, de las arcillas producida por las diferencias en su contenido de humedad. Se ha reportado que cambios frecuentes en el contenido de humedad del suelo incrementan la illitización de esmectitas [Andreoli *et al.*, 1989; Sucha y Siranova, 1991; Honty *et al.*, 2003]. Estos ciclos de humedecimiento–secado junto con la adsorción irreversible de K^+ y NH_4^+ promueven el proceso de illitización. Sucha y Siranova [1991] exponen que el principal factor que controla la cantidad de K^+ y NH_4^+ fijado irreversiblemente es la magnitud de la carga superficial del mineral. Por último, la fijación irreversible de estos iones se puede ver acentuada por la presencia de otros iones como el Na^+ . Honty *et al.* [2003] muestran que a concentraciones de 0.05 M y 0.1 M NaCl sucede un colapso rápido de las capas de esmectita lo que promueve una mayor producción de illitas; y a concentraciones de 2 M y 5 M de NaCl se evita el colapso de las capas de esmectitas. El agua residual tiene una concentración de 198-206 mg L⁻¹ Na^+ [Jiménez y Chávez, 2004] equivalente a 8.6–9.0 mM Na^+ . También Honty *et al.* [2003] exponen que los primeros 5 a 20 ciclos son los más importantes para que se lleve a cabo la adsorción irreversible de K^+ .

Cambios similares en la reducción del espaciamento interlaminar de 1.4 a 1.0 nm pueden ser producidos por la actividad de las raíces de las plantas (*Lolium multiflorum* Lam.) [Hinsinger *et al.*, 1992], o la actividad de los microorganismos (*Shewanella oneidensis* MR-1.) [Kim *et al.*, 2004]. Kim *et al.* [2004] presentan evidencia de la neoformación de illita como resultado de la disolución microbiana de esmectita a través de la reducción del Fe^{3+} estructural debido a la actividad de *Shewanella oneidensis* MR-1. Durante 14 días bajo condiciones anaeróbicas y en un medio rico en K^+ la esmectita con un espaciamento inicial de 1.3-nm se modificó a 1.0-nm, espaciamento característico de illitas, como resultado de la actividad microbiana. Huggett y Cuadros [2005] también sugieren que el mecanismo que dirige el proceso de illitización vía los microorganismo es la reducción del Fe. No obstante, en los suelos del Valle del Mezquital González-Méndez *et al.* [2017] midieron el potencial redox del suelo durante el varios eventos de riego y determinaron que se encuentra entre 790-400 mV. Estos valores de potencial redox son superiores a los requeridos para la reducción del Fe en el suelo (300-100 mV) [Bohn *et al.*, 1993].

Compuestos orgánicos que promuevan la actividad microbiana (como el caso de la cisteína, un amino-ácido) pueden promover la formación de I/S [Zhang *et al.*, 2007]. Golubev *et al.* [2006]

y Zhang *et al.* [2007] hacen énfasis en la naturaleza del compuesto orgánico como catalizador de la illitización de esmectitas; la presencia de grupos que se puedan disociar como los $-\text{COOH}$ promueven este proceso de illitización. Golubev *et al.* [2006] encontraron que a altas concentraciones (0.001—0.01M) de ligantes orgánicos (EDTA, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, citrato y oxalato) podrían afectar la disolución de arcillas minerales del grupo de las esmectitas a una temperatura de 25°C. La efectividad del ligante en la disolución de las esmectitas depende de la naturaleza de su grupo funcional, de su estructura molecular y la estabilidad termodinámica de los complejos organominerales que formen [Golubev *et al.*, 2006]. Se sabe que los ligantes particularmente eficientes son aquellos que contienen dos o más grupos funcionales base de oxígeno con los cuales formar quelatos mononucleares superficiales bi o multi-dentados.

Hemos medido una concentración de carbono orgánico disuelto (COD) de 30.5 – 60.5 mgC L⁻¹ en el agua residual utilizada para riego [Herre *et al.*, 2004; Sánchez-González, 2006, 2008] con un contenido promedio de grupos carboxílicos de 6.2 $\mu\text{mol mg}^{-1}\text{C}$ [Sánchez-González, 2006]. En mi tesis de maestría [Sánchez-González, 2008] encontré que en los Vertisoles del Valle del Mezquital la concentración de grupos carboxílicos oscila entre los 2.6 y 8.4 $\mu\text{mol mg}^{-1}\text{C}$, para suelos que no han sido regados con agua residual y los que llevan mas 100 años, respectivamente. Además la concentración de estos grupos funcionales aumenta a razón de 0.052 $\mu\text{mol mg}^{-1}\text{C}$ año⁻¹ y el origen de estos COOH podrían ser los carboxilatos presentes en moléculas como oxalato, malato, citrato, algunos aminoácidos (alanina, glicina), algunos azúcares (D-galactato). Esto es importante debido a que la presencia de ligantes orgánicos, la concentración de 0.01M K⁺ y pH±7 promueven la illitización [Small, 1994].

Small [1994] propone que la presencia de K-oxalato y K-acetato dentro de condiciones neutras o ligeramente alcalinas produce una illitización significativa de las esmectitas. Esto se debe a que se promueve un ambiente químico que estabiliza la relación de aK^+/aH^+ en condiciones dentro del campo de estabilidad de la muscovita favoreciendo la formación de illita. Para mejorar la illitización las especies orgánicas deben de estar disociadas y no en su forma ácida. Estos experimentos enfatizan la importancia de la composición del fluido, en particular del pH para la illitización y la habilidad de los compuestos orgánicos con carboxilatos, en presencia de K⁺, para promover illitización. Es muy probable que la illitización de esmectitas en ambientes ricos en compuestos orgánicos es controlado por los carboxilatos presentes en la mezcla.

3.5. Conclusiones.

Los horizontes superficiales Ap tienen una concentración mayor de minerales interstratificados illita/esmectita que los horizontes subsuperficiales (horizonte Bss), lo cual podemos atribuir a la diferencia en la concentración de materia orgánica entre ambos horizontes. En suelos que no han sido regados con agua residual la fracción arcillosa está constituida mayoritariamente de esmectita, lo cual muestra que la transformación de las arcillas de los suelos ocurre después de haber sido regados con agua residual por periodos prolongados de tiempo.

La disminución del espacio interlaminar en los ejemplares de arcillas estudiados se puede explicar por el aumento de los enlaces AlO tipo illita (aumento de la sustitución isomórfica del aluminio en la capa tetraédrica y los octaedros AlO tipo illita) y los diferentes contenidos de agua en la intercapa de los minerales. Estos cambios son el resultado de la interacción **conjunta** de los ciclos de humedecimiento-secado, introducción de K^+ y NH_4^+ vía el agua residual, aumento de la materia orgánica del suelo acompañado de un incremento en la actividad biológica y en la MOD.

Capítulo 4

Adsorción de materia orgánica a suelos regados con agua residual por diferentes periodos de tiempo.

4.1. Introducción

La estabilización de materia orgánica por interacción con diferentes matrices minerales puede ser el factor con mayor influencia su preservación en la superficie terrestre [Keil *et al.*, 1994]. Este proceso estabiliza el carbono orgánico del suelo en el ciclo global del carbono [Wattel-Koekkoek y Buurman, 2004] preservando biopolímeros lábiles [Collins *et al.*, 1995]. Kalbitz *et al.* [2003] sugieren que los procesos de sorción son los principales factores responsables de la retención de la materia orgánica disuelta (MOD) en los suelos minerales y esto genera e incrementa la materia orgánica sólida del suelo a lo largo del perfil. Además la adsorción de MO tiene una gran influencia en el transporte y movilidad de nutrientes [Xing, 2001] y en el destino (absorción química y biológica, movilidad y degradación) de contaminantes orgánicos hidrofóbicos en el ambiente edáfico [Chen *et al.*, 2005].

La capacidad de sorción del suelo depende de la mineralogía de éste [Ransom *et al.*, 1998], las características intrínsecas de la MOD como el peso molecular, acidez, aromaticidad [Chorover y Amistadi, 2001], su composición, conformación física, la naturaleza de la fuente [Chen *et al.*,

2005] y la existencia o ausencia de complejos órgano-minerales previos [Kleber *et al.*, 2007], debido a que la concentración y distribución de grupos funcionales, el tamaño de la molécula y su forma determinan la disponibilidad de los sitios activos a interactuar con las superficies.

En general se sugiere que los compuestos de alto peso molecular y de la fracción hidrofóbica son adsorbidos preferencialmente en la superficies de las arcillas minerales [Specht *et al.*, 2000]. Por este mecanismo se explica que los compuestos aromáticos complejos, posiblemente derivados de las lignina, que presentan una alta estabilidad y una degradación muy lenta, se adsorban preferencialmente en las superficies minerales de suelos forestales [Namjesnik-Dejanovic *et al.*, 2000; U. Balcke *et al.*, 2002; Kalbitz *et al.*, 2005]. Los compuestos hidrofóbicos y aromáticos se adsorben selectivamente y con mayor fuerza en el suelo mineral [Kaiser *et al.*, 1996; Kleber *et al.*, 2007]. Los solutos orgánicos hidrofóbicos son adsorbidos preferencialmente por el suelo que los solutos hidrofílicos, las interacciones hidrofóbicas conducidas por un cambio favorable en la entropía representan el mecanismo primario por el cual estos solutos se adsorben [Jardine *et al.*, 1989].

La estabilización y estabilidad de la materia orgánica adsorbida depende de la composición de la MOD y las propiedades del suelo. La adsorción de la MOD sobre los hidróxidos de hierro está relacionada con el contenido de grupos carboxílicos [Gu *et al.*, 1995]; mientras que la adsorción de MOD sobre caolinita y montmorillonita está relacionada con el alto contenido de grupos carboxílicos y con compuestos con tamaño molecular bajo [Specht *et al.*, 2000]. Ristori *et al.* [1992] y Wang y Xing [2005] encontraron que los compuestos alifáticos se absorben sobre montmorillonita y caolinita, mientras que los compuestos aromáticos y con grupos carbonilos se mantienen en la solución del suelo.

Es necesario entender el mecanismo que subyace en la estabilización de la MOS, para así poder predecir el curso de los flujos de MOD del suelo y CO₂ a la atmósfera; bajo un clima cambiante y una creciente demandan constante de productos agrícolas y forestales [Sollins *et al.*, 2007]. Los procesos de sorción son los principales responsables de la retención de materia orgánica disuelta en los suelos minerales y esto genera e incrementa la materia orgánica sólida del suelo a lo largo del perfil debido a que puede ser el factor más influyente que controla la preservación de la materia orgánica en la superficie terrestre [Keil *et al.*, 1994; Kalbitz *et al.*, 2003]. El entendimiento de la estabilización de la MOS requiere de conocer los procesos que operan

dentro de la interface órgano-mineral. Debido a que podría no ser apropiado extrapolar las características de adsorción de la materia orgánica y/o arcillas minerales aislada a las asociaciones materia orgánica-mineral.

Schmidt *et al.* [1990] encontró que se puede formar una estructura de múltiples capas que permite la adsorción hidrofóbica sobre una capa estable interna o cercana a la superficie; al igual que la adsorción en una capa más dinámica más alejada de la superficie mineral. Permitiendo así la coexistencia dos tipo de adsorción dentro de la misma superficie, el complejo órgano-mineral. Este arreglo provee a las moléculas de la MOS y la MOD adsorbida de un arreglo zonal con diferentes con diferentes características de intercambio. Las moléculas más cercanas a la superficie mineral serán más estables, mientras que las moléculas más alejadas de la superficie tendrán un intercambio más rápido con la solución del suelo. Esto puede indica que existen al menos dos almacenes de carbono en la fracción órgano-mineral; un almacén de carbono estable; y uno de reciclaje más rápido [Swanston *et al.*, 2005]. El almacén de rápido reciclaje puede ser el responsables de la alta degradación de la MOS previamente adsorbida dentro de las superficies minerales [Guggenberger y Kaiser, 2003].

La adsorción de la MOD sobre los minerales es el producto de diferentes interacciones directas e indirectas entre la MOD y las superficies minerales. Estas interacciones dependen de las características de las superficies minerales y la MOD; en el caso de las superficies minerales la formación de los complejos órgano-minerales está relacionada con la disponibilidad de los sitios de adsorción en los minerales; particularmente la concentración y distribución de los grupos hidroxilos [Murphy *et al.*, 1990]. En lo que respecta al componente orgánico de estas interacciones, la estabilidad de la MO adsorbida en las superficies minerales depende de la estabilidad intrínseca de los compuestos orgánicos adsorbidos [Kaiser y Guggenberger, 2000], la propiedades ácido base de MOD [Avena *et al.*, 1999] y de las uniones químicas fuertes con la fase mineral y/o inaccesibilidad de la materia orgánica a los microorganismos [Kalbitz *et al.*, 2005].

La formación de materia orgánica estable en el suelo se lleva a cabo por tres rutas: enriquecimiento selectivo, estabilización química y estabilización física [Sollins *et al.*, 1996]. Los mecanismos por los cuales la MOD es estabilizada sobre la superficies minerales del suelo: son intercambio de ligandos, puentes de agua y cationes, intercambio de aniones, interacciones de

van der Waals, interacciones hidrofóbicas, interacciones de enlaces $\pi - \pi$. Este fenómeno es el resultado de diversos mecanismos, porque cada molécula orgánica puede ser adsorbida por uno o varios de los mecanismos antes mencionados [Kaiser *et al.*, 1997]. Además, dado que existe una gran diversidad de superficies minerales los suelos con diferentes tipos de arcillas pueden ser diferenciados por sus almacenes de carbono [Feng *et al.*, 2005]; y la capacidad de retención de compuestos orgánicos está relacionada con la mineralogía de los suelos [Ransom *et al.*, 1998].

Existen diversos trabajos que han puesto en evidencia la capacidad de adsorción MOD sobre de los minerales del suelo; ésta depende de las características intrínsecas de las moléculas orgánicas, su composición, conformación física, la naturaleza de la fuente [Chen *et al.*, 2005], el peso molecular, acidez y aromaticidad [Chorover y Amistadi, 2001]. Las características antes mencionadas modifican la magnitud de la adsorción y modifican los coeficientes de sorción entre las moléculas orgánicas y la superficie mineral adsorbente. Cabe mencionar que el fenómeno de sorción puede ser el resultado de la acción de diversos mecanismos y es por eso que cada molécula orgánica puede ser adsorbida por muchas uniones o interacciones [Kaiser *et al.*, 1997]. Adicionalmente los mecanismos de sorción responden de manera diferente a los cambios ambientales; por lo tanto, es necesario conocer su comportamiento dentro de los límites de los sistemas manejados como lo es la agricultura con agua residuales no tratadas.

Los compuestos orgánicos en el suelo constituyen una mezcla compleja de compuestos bioquímicos que exhiben diferentes formas y estados de oxidación [Baldock y Skjemstad, 2000]. La concentración, distribución de grupos funcionales, el tamaño de la molécula y su forma determinan la disponibilidad de los sitios activos a interactuar con las superficies. La mayoría de los grupos amino, carboxílicos y fenólicos participan en la reacción de complejación entre las superficies minerales y la MOD [Schmidt *et al.*, 1990; Kaiser *et al.*, 1997]. Los procesos de sorción son los principales responsables de la retención de materia orgánica disuelta en los suelos minerales y esto genera e incrementa la materia orgánica sólida del suelo a lo largo del perfil debido a que puede ser el factor más influyente que controla la preservación de la materia orgánica en la superficie terrestre [Keil *et al.*, 1994; Kalbitz *et al.*, 2003] .

Schmidt *et al.* [1990] encontró que se puede formar una estructura de múltiples capas a base de proteínas que permite la adsorción hidrofóbica sobre una capa estable interna o cercana a la superficie; al igual que la adsorción en una capa más dinámica más alejada de la superficie

mineral. El tamaño de la molécula es una característica importante a monitorear dentro del proceso de sorción de la materia orgánica sobre las arcillas minerales. En la condición cercana al equilibrio, en una superficie no porosa, las moléculas grandes de MOD se adsorben preferencialmente sobre las pequeñas [Vermeer y Koopal, 1998]. Moléculas grandes pueden torcerse ellas mismas y formar complejos estables con las superficies adsorbentes [Gurevitch y Srebnik, 2008]. Los sistemas- π aromáticos dentro de compuestos orgánicos (como los presentes en la MOS) tienen la capacidad de adsorberse en minerales y el suelo a través fuerzas de sorción específicas que son diferentes a las interacciones hidrofóbicas [Keiluweit y Kleber, 2009]. La adsorción de MOD por este mecanismo se puede llevar a cabo de manera directa entre los anillo aromáticos y las superficies minerales; además, también se pueden llevar a cabo las interacciones entre estructuras con anillos aromáticos presentes en el ambiente, como la MOS, que funcionan como sorbentes orgánicos [Keiluweit y Kleber, 2009]. Moléculas orgánicas que contengan electrones- π pueden formar uniones $\pi - \pi$, como moléculas orgánicas con dobles ligaduras C=C o anillos bencénicos, con compuestos previamente adsorbido en las superficies [Chen *et al.*, 2008]. Al incrementar el número de anillos asociados el compuesto se vuelve un donador- π más fuerte [Keiluweit y Kleber, 2009]; mientras que los sistemas N-heteroaromáticos pueden funcionar como aceptores- π y donadores- π [Chen *et al.*, 2008]. La lignina, taninos, MOD y las sustancias húmicas son considerados aceptores- π [Senesi *et al.*, 1995; Wershaw, 1999]. Los compuestos con sistemas donadores-aceptores de electrones- π le confieren un potencial de ser adsorbido, equiparable al que tienen moléculas polares, o que contienen grupos funcionales ionizables y la fuerza de la unión parece ser más grande que la unión por interacciones de van der Waals, y es comparable a la formación de complejos de esfera interna y de esfera externa [Keiluweit y Kleber, 2009]. Zhu *et al.* [2004] explican que las interacciones $\pi - \pi$ no están restringidas a valores bajos de pH debido a que muchos grupos carboxílicos y grupos N-heteroaromáticos permanecen protonados a pH entre 4 y 6, anillos aromáticos están presentes en la MOS los cuales poseen propiedades removedoras de electrones que no son dependientes de pH, como los grupos aldehídos, cetonas, ésteres y amida; una parte de las quinonas es ampliamente representada en la MOS y sus propiedades de aceptor- π fuerte no son dependiente del pH.

Las interacciones electrostáticas entre la materia orgánica del suelo y las arcillas minerales se lleva a cabo mediante interacciones específicas y Coulombicas que pueden depender de

parámetros de la solución del suelo como el pH, la fuerza iónica y la valencia del catión de fondo [Vermeer y Koopal, 1998]. Todo lo anterior puede afectar la conformación de los compuestos de la materia orgánica disuelta y modificar su capacidad de ser adsorbida. Los compuestos orgánicos ionizables son los más sensibles a las variaciones en el pH, ya que pueden originar cambios en su especiación química y, en consecuencia, alterar las características de adsorción [Feng *et al.*, 2005]. La adsorción de MO sobre las superficies minerales aumenta al aumentar la fuerza iónica de la solución y decrece con los incrementos en el pH [Feng *et al.*, 2005]. Incrementos en el pH generalmente conduce a un incremento en la ionización, solubilidad e hidrofiliidad; esto reduce la capacidad de la materia orgánica de ser adsorbida [Wang *et al.*, 2007]. Vermeer y Koopal [1998] exponen que a pH bajos, donde el polímero es débilmente negativo o incluso neutro y la superficie es fuertemente positiva, las moléculas adsorbidas del polielectrolito son empujadas relativamente lejos de la solución. A valores de pH donde el polímero es altamente negativo y la superficie está casi sin carga, los valores de la adsorción son relativamente bajos, y una conformación plana con una fracción relativamente alta de segmentos en contactos con la superficie determina la adsorción. Con un incremento del pH la carga positiva de la superficie puede volverse sobre compensada por las cargas negativas del polielectrolito adsorbido y surge una barrera electrostática que minimiza más la adsorción.

La presencia de iones polivalentes puede unir los grupos funcionales de la DOM con las superficies reactivas, comprimir la doble capa, neutralizar la carga negativa de la DOM y así reducir la repulsión entre las moléculas de la MOD y entre la superficie adsorbente [Lu y Su, 2007; Wang *et al.*, 2007]. La presencia de Ca^{2+} y Al^{3+} , pueden aumentar significativamente la adsorción mediante puentes a través de estos cationes [Feng *et al.*, 2005], uniendo dos superficies cargadas negativamente [Theng, 1976; Baham y Sposito, 1994]. Este proceso es particularmente importante en suelos con pH neutro o ligeramente alcalino o muy ácido, donde la concentración de Ca^{2+} , Al^{3+} y $\text{Fe}^{3+/2+}$ son altas [Theng, 1976], además en estas condiciones de pH y alta concentración de cationes la precipitación de la MOD se puede llevar a cabo [Guggenberger y Kaiser, 2003].

La sorción de MOD a las superficies minerales y al suelo no es infinita, por lo que es importante conocer o aproximar la máxima sorción de MOD a altas cantidades de MOD agregada. El entendimiento de la estabilización de la MOD del suelo requiere de un conocimiento de los

procesos que operan dentro de la interface órgano-mineral. Kaiser *et al.* [1997] muestran la gran importancia, pero también la gran complejidad de este fenómeno de adsorción, debido a que el proceso de sorción es altamente dependiente de cada ambiente edáfico en particular y podría variar a través del paisaje como consecuencia de cambios en los factores formadores del suelo [Scott y Rothstein, 2014]. Las siguientes preguntas siguen sin resolver: ¿Qué tan fuerte puede unirse la MO del suelo a la superficie mineral? ¿Cuál es la cantidad máxima de sorción del suelo de los compuestos de la MOD presente en el agua residual? ¿Los complejos órgano-minerales pueden, eventualmente, ser una fuente de compuestos orgánicos para la solución del suelo?

Las preguntas antes expuestas podrían, en parte, resolverse con la modelación de la afinidad de la MOD hacia los complejos órgano-minerales. Para dicha tarea existen diferentes propuestas en los modelos de adsorción. En la modelación de la afinidad de la MOD hacia las superficies minerales del suelo se debe de tomar en cuenta que el suelo contiene una cantidad de MO previamente adsorbida a él. El modelo más común, basado en una partición simple, es el llamado isoterma de masa inicial (IMI) (**eq 4-1**) [Nodvin *et al.*, 1986]. Este modelo está basado en una isoterma de adsorción lineal y toma en cuenta las sustancias presentes inicialmente dentro del suelo.

$$REM = mX_i - b \quad (4-1)$$

La ecuación de Lagmuir (**eq 4-2**) es otro modelo utilizado para la descripción de la sorción de MOD sobre las superficies minerales. Ese modelo relaciona la capacidad máxima de adsorción Q_{max} (mg kg^{-1}) y un parámetro relacionado con la energía de adsorción K [Langmuir, 1918]. La ventaja de este modelo es que proporciona un estimador de la capacidad máxima de adsorción y un coeficiente que representa la energía de unión de la superficie y el analito estudiado.

$$Q_i = Q_{max} \left[\frac{K[C_i]}{K + [C_i]} \right] - b \quad (4-2)$$

La ecuación de Freundlich (**eq 4-3**) es otro modelo utilizado para describir la sorción del MOD; donde K es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y n es el parámetro Freundlich relacionado con la intensidad de la adsorción. La desventaja de estos modelos es que originalmente no contemplan la presencia de la materia orgánica adsorbida previamente, es por

eso que se propuso agregar el término b a las ecuaciones originales de Langmuir y Freundlich (eq 4-2) (eq 4-3) [Lilienfein *et al.*, 2004]. Nótese la adición del término b el cual describe la cantidad de MO previamente adsorbida en el suelo o la cantidad máxima de MO que puede liberar el suelo en ausencia de MOD en la solución del suelo o el agua residual.

$$Q_i = K[C_i]^n - b \quad (4-3)$$

Los horizontes Ap de los suelos regados con agua residual en el Valle del Mezquital ofrecen la oportunidad de estudiar la capacidad de sorción y afinidad entre diferentes complejos órgano-minerales y la MOD del agua residual proveniente de la Ciudad de México. Estos complejos tienen características particulares debido a la exposición al riego con agua residual. Tienen una cantidad creciente de COS, un gradiente en el contenido de compuestos hidrofóbicos e hidrofílicos (**Capítulo 2**) y presentan una transformación de las arcillas minerales del suelo debido al proceso de illitización (**Capítulo 3**). El objetivo del presente trabajo es conocer la capacidad máxima de sorción de los complejos organominerales, presentes en el horizonte superficial de los suelos del Valle del Mezquital regados por diferentes periodos de tiempo, hacia la MOD presente el agua residual proveniente de la Ciudad de México; al igual que la afinidad de esta MOD hacia estos complejos órgano minerales.

4.2. Materiales y métodos.

En este estudio se seleccionó el horizonte Ap de Vertisoles que fueron regados con agua residual por 0, 8, 35, 50 y 100 años. Las muestras fueron secadas al aire y tamizadas a $< 2\text{mm}$. Para determinar las isothermas de adsorción se utilizó 8 g de suelo secado al aire y tamizado, se le adicionó 40 ml de agua residual que contenía materia orgánica disuelta, en un rango de 0 a 150 mgC L^{-1} . La mezcla se agitó por 24 horas y la solución se separó al centrifugar dicha mezcla por una hora a 15,000 rpm a 20°C . Por último la solución se filtró con un filtro de nitrocelulosa con un diámetro de poro de $0.45 \mu\text{m}$.

La determinación de carbono orgánico disuelto se realizó mediante una oxidación húmeda con dicromato de potasio $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.4 M. La cuantificación se realizó colorimétricamente con un espectrofotómetro Genesy 20, utilizando la absorbancia a 578 nm de una curva de calibración

generada a partir de oxalato de sodio.

4.2.1. Análisis estadísticos.

La modelación de la afinidad de la MOD por el suelo se realizó utilizando diferentes modelos de sorción y para calcular con ellos la capacidad máxima de adsorción. Los modelos usados fueron la Isoterma de Masa Inicial (IMI)(**eq 4-1**) [Nodvin *et al.*, 1986], la ecuación de Langmuir modificada (**eq 4-2**) [Lilienfein *et al.*, 2004], y la ecuación de Freundlich también modificada (**eq 4-3**), la modificación realizada a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich fue la adición del término "b" que depende del almacén de carbono en el suelo.

4.3. Resultados y discusión.

Las características generales de los horizontes utilizados en este trabajo se encuentran en **Tabla 4-1** que es un resumen de la **Tabla 3-1** del **Capítulo 3**. Las isotermas, en general presentan un comportamiento exponencial que llega a una asíntota, la cual corresponde a la capacidad máxima de sorción de MOD sobre el suelo (**Figura 4-1**). El resumen de los resultados de la modelación con las diferentes ecuaciones se presenta en la **Tabla 4-2**. La cantidad de carbono que se desorbe del suelo en ausencia de MOD está expresada por el termino "b", el cual aumenta con el número de años bajo riego (**Figura 4-2**). Esta tendencia es evidente con los resultados de los tres modelos. El comportamiento lineal entre el carbono desorbido y el COS (**Figura 4-2 derecha**) es congruente con Zhang *et al.* [2014] quienes encontraron esta misma relación.

Tabla 4-1: Características generales de los horizontes Ap de suelos estudiados.

Tiempo años	C org %	pH agua 1:2.5	Ca	Na cmol/kg	K	CIC
0	1.18	7.1	32.69	0.24	14.89	59.75
8	1.80	8.2	30.13	4.79	3.31	48.86
15	1.76	7.9	29.19	4.27	2.19	44.79
35	2.37	7.2	28.32	3.71	2.54	46.41
51	1.82	7.9	30.44	2.07	3.35	45.89
100	2.65	7.8	35.37	3.62	4.02	56.36

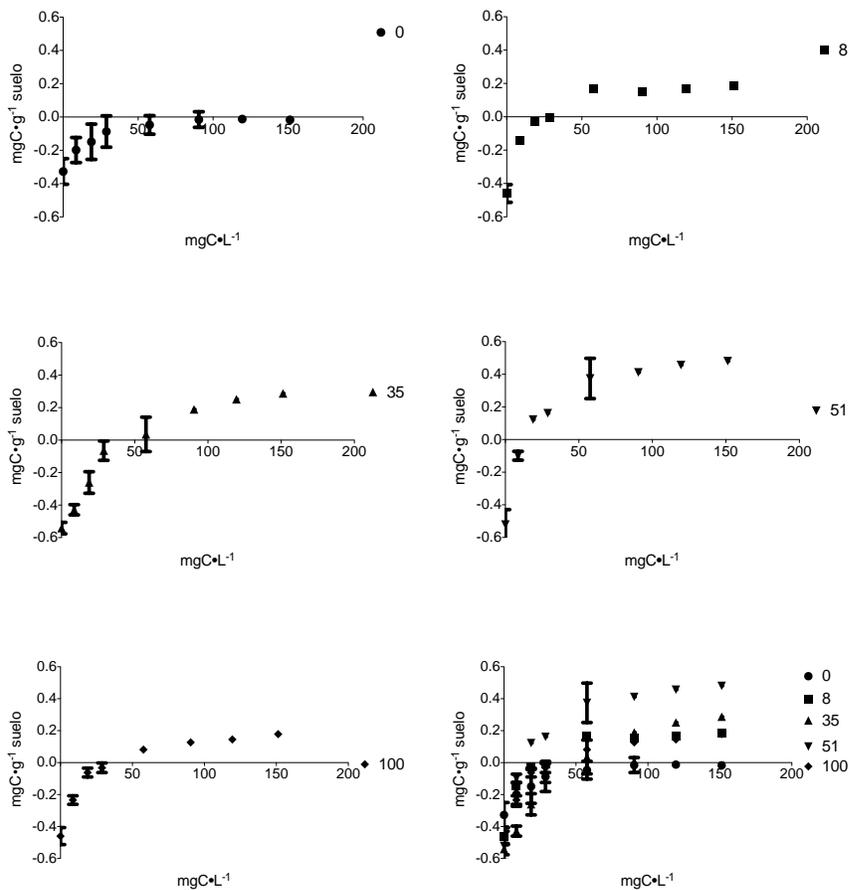


Figura 4-1: Isotermas de sorción entre la MOD del agua residual y el suelo regado con agua residual por 0, 8, 35, 51 y 100 años.

Tabla 4-2: Resumen de los resultados de los diferentes modelos utilizados para modelar la adsorción de MOD del agua residual.

tiempo	IMI		Freundlich		Langmuir			
	b	m	b	Kf	n	b	K	Qmax
0	0.301	0.0078	0.330	0.088	0.268	0.327	0.063	0.354
8	0.370	0.0149	0.463	0.220	0.225	0.456	0.0856	0.694
35	0.556	0.0165	0.568	0.086	0.470	0.563	0.021	1.120
51	0.427	0.023	0.526	0.300	0.249	0.517	0.069	1.089
100	0.406	0.0148	0.466	0.161	0.283	0.461	0.060	0.699

Scott y Rothstein [2014] encuentran que el carbono desorbido está constituido por compuestos hidrofílicos; exponen la teoría de que la dinámica del proceso de intercambio de la sorción de

la MOD se debe a que los compuestos hidrofóbicos reemplazan a los compuestos previamente adsorbidos; como los compuestos hidrofílicos ricos en nitrógeno. Estos compuestos hidrofílicos permanecen en la solución del suelo debido a que son compuestos de bajo peso molecular, tienen una configuración alifática, un alto contenido de grupos carboxílicos y tienden a ser compuestos ricos en nitrógeno. Avneri-Katz *et al.* [2017] encontraron que el 70 % del carbono adsorbido en el suelo corresponde a compuestos hidrofóbicos. Además exponen que sucede un fraccionamiento dependiente de la concentración en el proceso de sorción de MOD. Ellos proponen que se mejora la adsorción de compuestos altamente oxidados a bajas concentraciones de MOD y la adsorción selectiva de componentes menos oxidados opera a concentraciones más altas de MOD. Lo anterior sugiere que el fraccionamiento en la adsorción de MOD depende de la concentración en la solución. Esta explicación puede ser la responsable del incremento en la desorción de MOS de los sitios que llevan mucho tiempo bajo riego. En el **Capítulo 2** se mostró el incremento de los compuestos hidrofílicos que constituyen la MOS al aumentar la concentración de compuestos como la celulosa, péptidos y proteínas. Además, Sánchez-González [2006, 2008] documentó que los compuestos de la MOD de estos suelos aumentan su contenido de grupos COOH al aumentar el tiempo bajo riego con agua residual; siendo estos compuestos susceptibles a incorporarse a la solución del suelo. En cuanto la carga orgánica de la MOD del agua residual, en los mismos trabajos [Sánchez-González, 2006, 2008], documenta que la MOD del agua residual tiene un bajo contenido de grupos COOH, presenta un ~50% de núcleos aromáticos y un ~20% de núcleos asociados a carbohidratos. Los compuestos orgánicos de la MOD del agua residual constituidos de núcleos aromáticos desplazan a los compuestos hidrofílicos de la MOS.

Tabla 4-3: Correlación entre el valor del parámetro "b", calculado por diferentes modelos, y el carbono desorbido en ausencia de MOD.

	b_experimental	IMI	Freundlich	Langmuir
b_experimental	1.00	0.29	1.00	0.99
IMI	0.29	1.00	0.38	0.39
Freundlich	1.00	0.38	1.00	1.00
Langmuir	0.99	0.39	1.00	1.00

La afinidad de la MOD del agua residual con el suelo regado con agua residual no presenta una tendencia clara con el número de años bajo riego. El parámetro m del modelo IMI, Kf del modelo Freundlich y K del modelo Langmuir, aumento en los primeros años bajo riego para

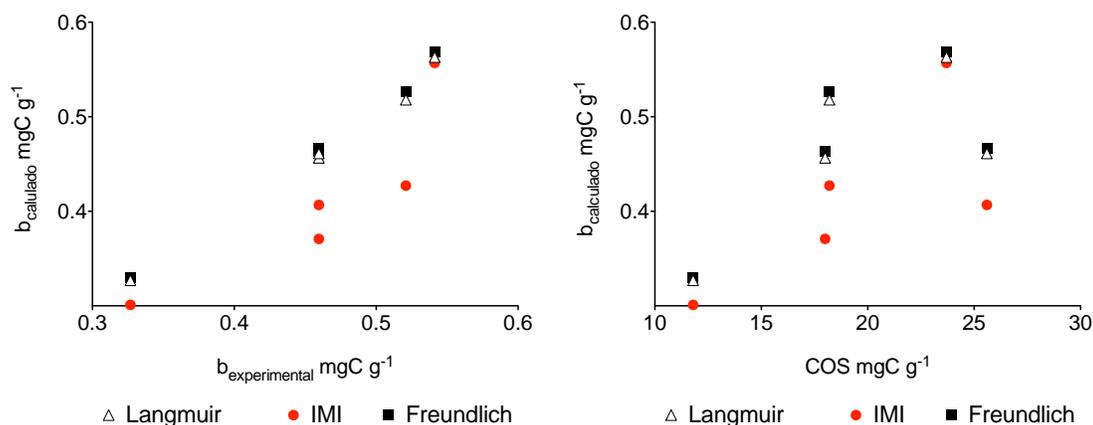


Figura 4-2: Izquierda: relación entre la cantidad de carbono desorbido de manera experimental y el valor del parámetro "b" de los diferentes modelos de sorción. Derecha: relación entre el parámetro "b" y la cantidad de carbono orgánico del suelo.

disminuir después de los 50 años bajo riego. La disminución en la afinidad de la MOD del agua residual al suelo podría explicarse por la transformación de los minerales de esmectitas a interestratificados I/S. En el capítulo anterior se documentó la transformación de las esmectitas presentes en los Vertisoles del Valle del Mezquital a minerales interestratificados I/S. Esta modificación conlleva algunos cambios en las características intrínsecas de estos minerales, por ejemplo en su superficie específica y su capacidad de intercambio catiónico (**Tabla 4-4**). En el caso de la superficie específica, la transformación hacia un mineral interestratificado I/S, disminuye el valor de la superficie específica del mineral; el valor teórico calculado de $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ se reduce al aumentar el número de capas no expandibles debido al aumento del K^+ y NH_4^+ adsorbido irreversiblemente [Meunier, 2004]. La disminución del K^+ intercambiable, al aumentar el tiempo bajo riego con agua residual (**Tabla 4-1**), refuerza la hipótesis de que estos minerales disminuyen su superficie específica. La consecuencia directa a este hecho es que los minerales ofrecen menos superficie reactiva a la cual se puedan adherir los compuestos orgánicos presentes en la MOD del agua residual. Del mismo modo, al disminuir el K^+ intercambiable disminuye la carga superficial del mineral; disminuyendo aun más los sitios de intercambios a disponibles para la adsorción de MOD.

Por otro lado, la capacidad máxima de adsorción de MOD, presenta una tendencia de au-

Tabla 4-4: Valores tipo de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico tipos de algunos tipos de arcilla minerales presentes en los suelos.

Arcilla	superficie específica m^2g^{-1}	CIC $\text{cmol}_{(+)}\text{kg}^{-1}$	Referencia
caolinita	13.1-21.7	2.0-3.3	Velde y Meunier [2008]
	20.0-30.0	5.0-15.0	Churchman [2010]
	5.0-20.0	3.0-15.0	Dixon y Schulze [2002]
illita		25.0-40.0	Churchman [2010]
	100-200	10.0-40.0	Dixon y Schulze [2002]
interestratificado I/S	150	15-40	Dixon y Schulze [2002]
esmectita	22.7-65.2	84.4-120.0	Velde y Meunier [2008]
		80.0-120.0	Churchman [2010]
	600.0-800.0	80.0-150.0	Dixon y Schulze [2002]

mento lineal hasta los 50 años bajo riego con agua residual. Después de este punto la capacidad máxima de adsorción disminuye (**Figura 4-3**); mientras que la relación Q_{max}/b presenta un aumento exponencial hasta los 50 años. El suelo regado por más de 100 años no sigue esta tendencia de aumento. El cambio en el comportamiento de sorción de la MOD del agua residual sobre el suelo puede deberse al aumento del sodio en los cationes intercambiables, mientras que el calcio presenta la misma concentración. Setia *et al.* [2013] sugieren que el efecto de la composición iónica de la solución sobre la sorción de MOD depende de la dinámica de intercambio del calcio. En presencia de cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} se incrementan la adsorción de MOD, en comparación con el adsorción de la MOD en presencia de Na^+ [Feng *et al.*, 2005]. Debido a que la presencia de Ca^{2+} favorece la sorción de MOD; en muestras que tienen altas concentraciones de Na^+ disminuye la sorción de la MOD sobre las partículas del suelo y promueve la lixiviación de la MOD previamente sorbida. El efecto del Ca^{2+} es tal que Majzik y Tombác [2007] encontraron que la adsorción de la MOD sobre montmorillonitas depende de la relación del $\text{Ca}^{2+}/\text{CIC}$ (Capacidad de Intercambio Catiónico); a medida que este valor se aproxima a 1 la adsorción aumenta y la forma de la isoterma se modifica. Sin embargo, en los horizontes Ap no podemos ver este efecto debido a que la concentración de calcio intercambiable permanece constante; pero si vemos un aumento en la concentración de sodio intercambiable al aumentar el número de años bajo riego (**Tabla 4-1**) lo cual podría disminuir su capacidad máxima de

adsorción de MOD.

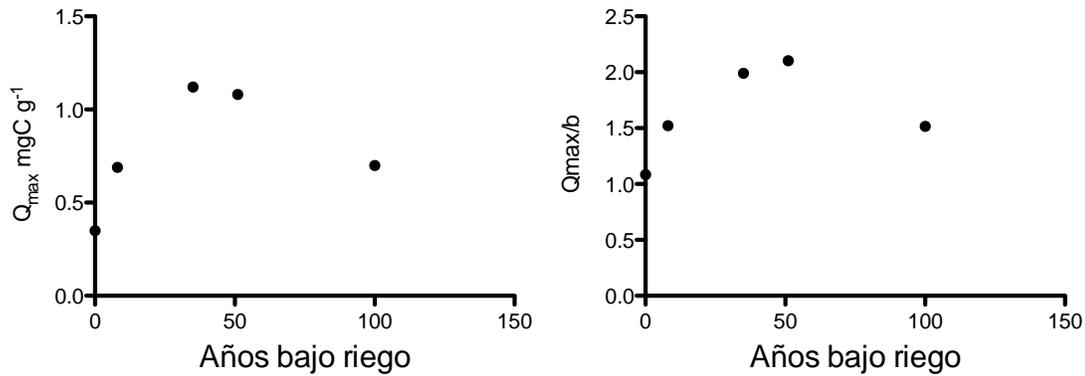


Figura 4-3: Izquierda: Relación entre el Q_{max} ($\text{mgC g}_{\text{suelo}}^{-1}$) y el tiempo bajo riego. Derecha: relación entre Q_{max}/b y el tiempo bajo riego con agua residual.

Tabla 4-5: Relación entre la capacidad máxima de adsorción y la capacidad de desorción de la materia orgánica en el suelo.

tiempo	Qmax/b
0	1.084680994
8	1.520930334
35	1.989658939
51	2.103559714
100	1.515749312

4.4. Conclusiones.

Las isotermas presentan una capacidad máxima de sorción de MOD sobre el suelo dependiente del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego. El mismo comportamiento presenta la cantidad de carbono que se desorbe del suelo en ausencia de MOD. Los compuestos adsorbidos sobre el suelo están constituidos en su mayoría por compuestos hidrofóbicos que desplazan a los compuestos hidrofílicos que constituyen la MOS. La afinidad de MOD del agua residual no presenta un comportamiento claro en esta cronosecuencia; probablemente debido al cambio en la composición del complejo de intercambio iónico, la abundancia

del Na^+ en el complejo de intercambio. Además de los cambios en el complejo de intercambio, se documentaron transformaciones de los minerales arcillosos; por ejemplo, la reducción del espacio interlamilar que podría disminuir la superficie mineral susceptible de formar complejos órgano-minerales. Al usar diferentes modelos para describir el proceso de sorción de la MOD del agua residual sobre el suelo regado se encontró que las modificaciones a los modelos de Langmuir y Freundlich son los más útiles para describir el proceso. El modelo IMI es incapaz para describir el proceso de sorción de MOD en el suelo. La cantidad de MOD adsorbida en el suelo es el resultado conjunto de la concentración de MOD en el agua residual, de la concentración de cationes intercambiables Ca^{2+} y Na^+ y en particular la hidrofobicidad, de los compuestos que constituyen la MOD.

Capítulo 5

Reflexión final.

Los cambios de uso de suelo siempre van acompañados de cambios en los sistemas naturales. El Valle del Mezquital es un claro ejemplo y la **Figura 5-1** se propone como modelo que resume los cambios ocurridos en esta zona. Nuestra área de estudio pasó de agricultura en terrazas a baja escala, a sobre explotación ganadera, agricultura de temporal y agricultura de riego con agua residual. Esta zona sufrió una disminución en su almacén de carbono en el suelo, antes de la introducción del riego con agua residual, debido al establecimiento del monocultivo, maíz. Lo cual modifica la dinámica de los aportes orgánicos al terreno; mientras que los árboles de mezquite y el matorral incorporan regularmente detritos de hojas, ramas y troncos al suelo, en los campos agrícolas la incorporación de biomasa se ve limitados a sólo las raíces de los cultivos. Adicionalmente, la labranza continua de las parcelas aumentan la mineralización de la materia orgánica del suelo.

Afortunadamente, se sabe que el uso de otras especies en sistemas de rotación de cultivos, acompañado de el riego con agua residual, incrementan el contenido de carbono en el suelo, como se puede observar en este trabajo. Observamos un incremento en el contenido de carbono a lo largo de una cronosecuencia de suelos regados con agua residual (**Figura 5-1 a**). Este incremento puede ser atribuido a la gran cantidad de residuos de raíces ricos en celulosa (maíz) y lignina (alfalfa) que resisten a la degradación microbiana. Sin embargo; esta recuperación en el contenido de carbono del suelo modifica las características originales del suelo. El incremento del contenido de carbono en el suelo se debe a la acumulación de compuestos hidrofílicos más lábiles como celulosa, proteínas y otros de lenta mineralización como la lignina.

Las modificaciones en el almacén de carbono de los horizontes superficiales (Ap), pasar de un comportamiento hidrofóbico a un hidrofílico, están acompañadas de cambios en la fase mineral del suelo, principalmente en la fracción arcilla.

El uso del agua residual no tratada para riego modifica el complejo de intercambio catiónico del suelo. En estos los suelos estudiados podemos observar una disminución del K^+ intercambiable prácticamente desde el inicio del riego con agua residual (**Figura 5-1 b**). El establecimiento de estas condiciones puede favorecer la transformación de la fracción arcillosa del suelo. De manera natural los suelos que no han sido regados con agua residual podemos encontrar mayoritariamente de esmectita. Sin embargo, se sabe que los ciclos de humedecimiento secado, introducción de K^+ y NH_4^+ via el agua residual, aumento de la materia orgánica del suelo acompañado de un incremento en la actividad biológica, pueden transformar las esmectitas a minerales interstratificados illita/esmectita. Este proceso de illitización se debe a la disminución del espacio interlaminar en los ejemplares de arcillas estudiados presentes en los horizontes Ap (**Figura 5-1 c**). Uno de los puntos a esclarecer sería el papel del K^+ y el NH_4^+ en este proceso. Una alternativa para entender el papel de estos cationes en el proceso de illitización es el uso microscopía electrónica de barrido acompañada de microanálisis para conocer la composición de las arcillas minerales. Adicionalmente de contar con la determinación directa de la capacidad de intercambio catiónico por efecto de la adsorción irreversible del K^+ y el NH_4^+ .

Las transformaciones de la fase sólida de estos suelos conllevan a un cambio en la funcionalidad del suelo debido a la modificación de los complejos órgano-minerales del suelo. Es por ello que se buscó evaluar su capacidad de adsorción de MOD sobre estos suelos mediante isotermas de adsorción (**Figura 5-1 d**). Se observó que la capacidad máxima de sorción de MOD (Q_{max}) sobre el suelo y la cantidad de carbono desorbida en ausencia de MOD dependiente del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego. Además la cantidad de MOD adsorbida en el suelo es el resultado conjunto de la concentración de MOD en el agua residual, de la concentración de cationes intercambiables Ca^{2+} y Na^+ y las cualidades, hidrofobicidad, de los compuestos que constituyen la MOD. En este proceso desconocemos la composición de los compuestos orgánicos que permanecen en solución durante el proceso de sorción-desorción de la MOD sobre los complejos órgano-minerales del suelo. Los compuestos adsorbido sobre el

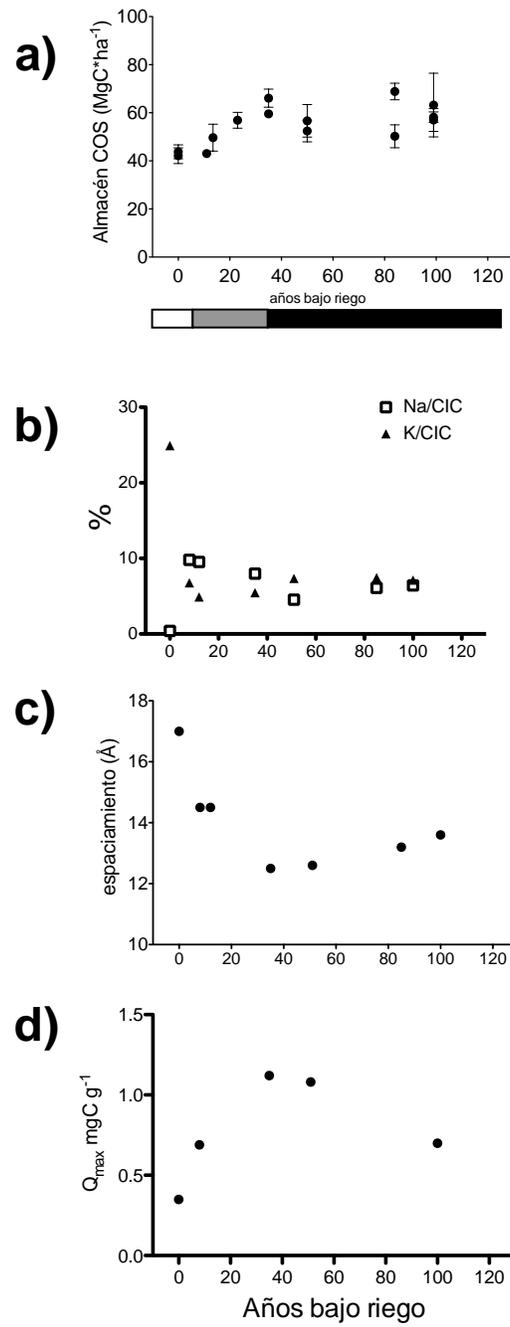


Figura 5-1: Modelo conceptual de las modificaciones de la materia orgánica sólida y las arcillas minerales en los suelos del Valle del Mezquital regados con agua residual cruda.

suelo están constituido en su mayoría por compuestos hidrofóbicos que desplazan a los compuestos hidrofílicos que constituyen la MOS. Para monitorear este proceso podrían ser útiles indicadores espectroscópicos como el $SUVA_{254}$, que arroja información sobre la presencia de compuestos aromáticos dentro de una solución.

El contexto ambiental del Valle del Mezquital puede estar ante un nuevo cambio en la dinámica del suelo. Recordemos que pronto entrará en funcionamiento la planta de Atotonilco; planteándonos la siguiente pregunta, ¿cuál será el efecto del cambio de calidad del agua de riego en los suelos del Valle del Mezquital? Ante esta posibilidad se plantean diferentes escenarios en función de la calidad del agua que se produzca en la planta de tratamiento. Estos escenarios dependerán de la carga iónica y orgánica del agua residual tratada. Además; ¿cuál sería el papel del Na^+ en la adsorción de compuestos orgánicos en los complejos órgano-minerales del suelo? ¿Cuál será el destino de los contaminantes adsorbidos en el suelo al utilizar agua tratada para el riego en el Valle del Mezquital?

Actualmente la historia de cambios de uso de suelo en el Valle del Mezquital se espera que ofrezca un nuevo capítulo con la planta de tratamiento de agua residual y el cambio en la calidad del agua de riego.

Capítulo 6

Conclusiones.

El objetivo general de este trabajo fue documentar los cambios en la cantidad y composición de la materia orgánica sólida del suelo, conocer a detalle los diferentes minerales arcillosos presentes en los Vertisoles del Valle del Mezquital, documentar su transformación hacia minerales interestratificados illita/esmectita y conocer la capacidad de adsorber materia orgánica disuelta, presente en el agua residual, sobre estos minerales arcillosos. Estas son las conclusiones a las que se llegó después de la realización de este documento:

- El cambio de uso del suelo de vegetación natural a maíz de temporal promueve a la pérdida del almacén de carbono orgánico del suelo en un 30–50 % respecto a el bosque de mezquite y al matorral, respectivamente.
- Al introducir el riego con agua residual no tratada y la rotación de cultivos alfalfa-maíz observamos un incremento en el contenido de carbono a lo largo de una cronosecuencia, el cual restablece después de 30 a 40 años, a niveles similares a los encontrados en el matorral.
- El incremento en el almacén de carbono puede ser atribuido a la gran cantidad de residuos de raíces ricos en celulosa (maíz) y lignina (alfalfa) que resisten a la degradación microbiana.
- Además el riego con agua residual también cambia la calidad del almacén de carbono orgánico del suelo; incrementa la presencia de compuestos hidrofílicos como la celulosa,

proteínas y alquil-fostafos de los detergentes contenidos en el agua residual y llevan a un cambio en la estructura de las ligninas.

- Observamos una mayor presencia de lignina mono sustituida en suelo regados con agua residual por los mayores periodos de tiempo, mientras que la lignina de los suelos recientemente incorporados al riego y los horizontes profundos tienen estructuras aromáticas (lignina) con orto- y para-disustituciones. En los suelos regados con agua residual los microorganismos no necesitan degradar compuestos como la lignina debido a que tienen disponibles compuestos más lábiles disueltos en el agua residual.
- En suelos que no han sido regados con agua residual la fracción arcillosa está constituida mayoritariamente de esmectita, mientras que en suelos regados se observa la transformación de las arcillas de los suelos después de haber sido regado con aguas residual por periodos prolongados de tiempo.
- El suelo superficial (horizonte Ap) tiene una concentración mayor de minerales interestratificados illita/esmectita que en los horizontes sub superficiales (horizonte Bss), lo cual podemos atribuir a la diferencia en la concentración de materia orgánica entre ambos horizontes.
- Estos cambios en el espacio interlaminar de las arcillas son el resultado de la interacción **conjunta** de los ciclos de humedecimiento secado, introducción de K^+ y NH_4^+ via el agua residual, aumento de la materia orgánica del suelo que promueven un incremento en la actividad biológica.
- Las isothermas muestran que la capacidad máxima de sorción de MOD en los horizontes superficiales (Ap) es dependiente del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego.
- La cantidad de carbono que se desorbe del suelo de los horizontes superficiales (Ap), en ausencia de materia orgánica disuelta del agua residual, también depende del contenido inicial del carbono en el suelo y del tiempo bajo riego.
- La afinidad de materia orgánica disuelta presente en el agua residual no presenta un comportamiento claro en esta cronosecuencia; se especula que se puede deber al cambio

en la composición del complejo de intercambio iónico y la abundancia del Na^+ en el complejo de intercambio.

- La cantidad de materia orgánica disuelta adsorbida en el suelo es el resultado conjunto de la concentración de materia orgánica disuelta en el agua residual, de la concentración de cationes intercambiables Ca^{2+} y Na^+ y las cualidades, hidrofobicidad, de los compuestos que constituyen la carga orgánica del agua residual.

Bibliografía

- Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 15a Edición. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, (1990)
- AGUIRRE-DÍAZ, G.J. Y LÓPEZ-MARTÍNEZ, M. Geologic evolution of the Donguinyó-Huichapan caldera complex, central Mexican Volcanic Belt, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **179**:133–148 (2009)
- ANDRADE, G.R.P., DE AZEVEDO, A.C., CUADROS, J., SOUZA, V.S.J., FURQUIM, S.A.C., KIYOHARA, P.K., Y VIDAL-TORRADO, P. Transformation of Kaolinite into Smectite and Iron-Illite in Brazilian Mangrove Soils. *Soil Science Society of America Journal* **78**:655–672 (2014)
- ANDREOLI, C.Y., ROBERT, M., Y PONS, C.H. First Steps of Smectite-Illite Transformation with Humectation and Desiccation Cycles. *Applied Clay Science* **4**:423–435 (1989)
- ARANDA, V., ATORA-CAÑADA, M.J., DOMINGUEZ-VIDAL, A., MARTÍN-GARCÍA, J.M., CALERO, J., VERDEJO, T., Y GONZÁLEZ-VILA, F.J. Effect of soil type and management (organic vs conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain). *Geoderma* **164**:54–63 (2011)
- AVENA, M.J., KOOPAL, L.K., Y VAN RIEMSDIJK, W.H. Proton binding to humic acids: electrostatic and intrinsic interaction. *Journal of colloid and interface science* **217**:37–48 (1999)
- AVNERI-KATZ, S., YOUNG, R.B., MCKENNA, A.M., CHEN, H., CORILO, Y.E., POLUBESOVA, T., BORCH, T., Y CHEFETZ, B. Adsorptive fractionation of dissolved organic matter

- (DOM) by mineral soil: Macroscale approach and molecular insight. *Organic Geochemistry* **103**:113–124 (2017)
- BAHAM, J. Y SPOSITO, G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *Journal of Environmental Quality* **23**:147–153 (1994)
- BALDOCK, J. Y SKJEMSTAD, J. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* **31**:697–710 (2000)
- BANFIELD, D.B. Y RAFTERY, A.E. Model-Based Gaussian and Non-Gaussian Clustering. *Biometrics* **49**(3):803–821 (1993)
- BARNES, P.W. Y ARCHER, S. Influence of an overstorey tree (*Prosopis glandulosa*) on associated shrubs in a savanna parkland: implications for patch dynamics. *Oecologia* **105**:493–500 (1996)
- BARRÉ, P. Y VELDE, B. Clays developed under *Sequoia gigantea* and prairie soils: 150 years of soil-plant interaction in the parks of french châteaux. *Clays and Clay Minerals* **58**(6):803–812 (2010)
- BARRÉ, P., VELDE, B., Y ABBADIE, L. Dynamic role of “illite-like” clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses. *Biogeochemistry* **82**:77–88 (2007a)
- BARRÉ, P., VELDE, B., CATEL, N., Y ABBADIE, L. Soil-plant potassium transfer: impact of plant activity on clay minerals as seen from X-ray diffraction. *Plant and Soil* **292**:137–146 (2007b)
- BARRÉ, P., VELDE, B., FONTAINE, C., CATEL, N., Y ABBADIE, L. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments on three temperate grassland soil clay assemblages. *Geoderma* **146**:216–223 (2008)
- BARRÉ, P., BERGER, G., Y VELDE, B. How element translocation by plants may stabilize illitic clays in the surface of temperate soils. *Geoderma* **151**:22–30 (2009)

- BARSHAD, I. The effect of variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rock. En D.D. Eberl (editor), *Clay mineral formation and transformation in rocks and soils.*, tomo A 311, págs. 241–257. Phil. Trans. R. Soc. Lond. (1984)
- BAUER, A., LANSON, B., FERRAGE, E., EMMERICH, K., TAUBALD, H., SCHILD, D., Y VELDE, B. The fate of smectite in KOH solutions. *American Mineralogist* **91**:1313–1322 (2006)
- BELAQZIZ, M., EL-ABBASSI, A., LAKHAL, E.K., AGRAFIOTI, E., Y GALANAKIS, C.M. Agromonic application of olive mill wastewater: Effects on maize production and soil properties. *Journal of Environmental Management* **171**:158–165 (2016)
- BENSMAIL, H., CELEUX, G., RAFTERY, A.E., Y ROBERT, C.P. Inference in model-based cluster analysis. *Statistics and Computing* **7**(1):1–10 (1997)
- BERGER, G., VELDE, B., Y AIGOUY, T. Potassium sources and illitization in Texas Gulf coast shale diagenesis. *Journal of Sedimentary Research* **69**(1):151–157 (1999)
- BERNIER, M.H., LEVY, G.L., FINE, P., Y BORISOVER, M. Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples. *Geoderma* **209-210**:233–240 (2013)
- BETHKE, C.M., VERGO, N., Y ALTANER, S.P. Pathways of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals* **34**(2):125–135 (1986)
- BOHN, H.L., MCNEAL, B.L., Y OCONNOR, G.A. *Química del suelo*. 1^a edición. John Wiley & Sons. (1993)
- BUTZER, K.W. Y BUTZER, E.K. The "natural" vegetation of the mexican bajío: archival documentation of the 16th-century savanna environment. *Quaternary International* **43/44**:161–172 (1997)
- BYRNE, L.B. Habitat structure: A fundamental concept and framework for urban soil ecology. *Urban Ecosystems* **10**:255–274 (2007)

- CHAPELA-LARA, M. *Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con agua residual*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología (2011)
- CHEN, Q., SHEN, C., SUN, Y., PENG, S., YI, W., LI, Z., Y JIANG, M. Spatial and temporal distribution of carbon isotopes in soil organic matter at the Dinghushan Biosphere Reserve, South China. *Plant and Soil* **273**:115–128 (2005)
- CHEN, W., DUAN, L., WANG, L., Y ZHU, D. Adsorption of Hydroxyl- and Amino-Substituted Aromatics to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* **42**:6862–6868 (2008)
- CHOROVER, J. Y AMISTADI, M. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**:95–109 (2001)
- CHURCHMAN, G.J. Is the geological concept of clay minerals appropriate for soil science? A literature-based and philosophical analysis. *Physics and Chemistry of the Earth* **35**:927–940 (2010)
- CIFUENTES, E., BLUMENTHAL, U., RUIZ-PALACIOS, G., BENNET, S., Y PEASY, A. Escenario epidemiológico del uso agrícola del agua residual: el Valle del Mezquital, México. *Salud Pública, México* **36**:3–9 (1994)
- CLAPP, C.E., HAYES, M.H., Y CIAVATTA, C. Organic wastes in soils: Biogeochemical and environmental aspects. *Soil Biology and Biochemistry* **39**:1239 – 1243 (2007)
- COLLINS, M.J., BISHOP, A.N., Y FARRIMOND, P. Sorption by mineral surfaces: Rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**:2387 – 2391 (1995)
- CONAGUA. Atlas digital del agua en México 2010 (2010)
- CORNU, S., MONTAGNE, D., HUBERT, F., BARRÉ, P., Y CANER, L. Evidence of short-term clay evolution in soils under human impact. *Comptes Rendus Geoscience* **344**:747–757 (2012)
- DALKMANN, P., WILLASCHEK, E., SCHIEDUNG, H., BORNEMANN, L., SIEBE, C., Y SIEMENS, J. Long-term Wastewater Irrigation Reduces Sulfamethoxazole Sorption, but Not Ciprofloxacin Binding, in Mexican Soils. *Journal of Environmental Quality* **43**:964–970 (2014)

- DE-CHENG, L., VELDE, B., FENG-MIN, L., GAN-LIN, Z., MING-SONG, Z., Y LAI-MING, H. Impact of Long-Term Alfalfa Cropping on Soil Potassium Content and Clay Minerals in a Semi-Arid Loess Soil in China. *Pedosphere* **21**:522–531 (2011)
- DE GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL, C.S. La obra del desagüe. *Boletín Oficial* **V**(34):529–532 (1905)
- DE LA CRUZ-CAMPA, S. *Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03, Tula, Hgo.* Proyecto Fin de Carrera, Escuela Nacional de Agricultura, Chapingo, México (1965)
- DECKER, E.H., ELLIOT, S., SMITH, F.A., BLAKE, D.R., Y ROWLAND, F.S. Energy and material flow through the urban ecosystem. *Annual Review of Energy and the Environment* **25**:685–740 (2000)
- DELVAUX, B., HERBILLON, A.J., VIELVOYE, L., Y MESTDAGH, M.M. Surface properties and clays mineralogy of Hydrated Halloysitic soil clays. II: evidence for the presence of Halloysite/Smectite (H/Sm) mixed-layer clays. *Clay Minerals* **25**:141–160 (1990)
- DGCOH, D. Programa hidráulico del Distrito Federal. *Departamento del Distrito Federal, Dirección General de Obras Hidráulicas* (1979)
- DIXON, J.B. Y SCHULZE, D.G. *Soil mineralogy with environmental application*. SSSA Book Serie:7. Soil Science Society of America (2002)
- DONG, H. Interstratified Illite-Smectite: A review of contributions of TEM data to crystal chemical relations and reaction mechanisms. *Clay Science* **12 supplement**:6–12 (2005)
- DRECHSEL, P. Y EVANS, A.E.V. Wastewater use in irrigated agriculture. *Irrigation and Drainage Systems* **24**:1–3 (2010)
- DRIEF, A., MARTINEZ-RUIZ, F., NIETO, F., Y VELILLA SANCHEZ, N. Transmission electron microscopy evidence for experimental illitization of smectite in K-enriched seawater solution at 50°C and basic pH. *Clays and Clay Minerals* **50**(6):746–756 (2002)
- EBERL, D.D. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **311**:241–257 (1984)

- FEIGIN, A., RAVINA, I., Y SHALHEVET, J. *Irrigation with Treated Sewage Effluent, Advanced Series in Agricultural Sciences*, tomo 17. Springer (1991)
- FENG, X., SIMPSON, A.J., Y SIMPSON, M.J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. *Organic Geochemistry* **11**:1553 – 1566 (2005)
- FRIEDEL, J.K., LANGER, T., SIEBE, C., Y STAHR, K. Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biol Fertil Soils* **31**:414–421 (2000)
- GALLAGHER, N.B., GASSMN, P.L., Y BLAKE, T.A. Strategies for detecting organic liquids on soil using mid-infrared reflection spectroscopy. *Environmental Science and Technology* **42**(15):5700–5705 (2008)
- GALLEGOS, E., WARREN, A., ROBLES, E., CAMPOY, E., CALDERON, A., SAINZ, M., BONILLA, P., Y ESCOLERO, O. The effects of wastewater irrigation on groundwater quality in Mexico. *Water Science and Technology* **40**:45–52 (1999)
- GEZICI, O., DEMIR, I., DEMIRCAN, A., ÜNLÜ, N., Y KARAARSLAN, M. Subtractive-FTIR spectroscopy to characterize organic matter in lignite samples from different depths. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **96**:63–69 (2012)
- GIGLIOTTI, G., KAISER, K., GUGGENBERGER, G., Y HAUMAIER, L. Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources. *Biology and Fertility of Soils* **36**:321–329 (2002)
- GOLUBEV, S.V., BAUER, A., Y POKROVSKY, O.S. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**:4436–4451 (2006)
- GONZÁLEZ-MÉNDEZ, B., WEBSTER, R., FIEDLER, S., LOZA-REYES, E., HERNÁNDEZ, J., RUÍZ-SUÁREZ, L., Y SIEBE, C. Short-term emissions of $\{CO_2\}$ and $\{N_2O\}$ in response to periodic flood irrigation with waste water in the Mezquital Valley of Mexico. *Atmospheric Environment* **101**:116–124 (2015)

- GONZÁLEZ-MÉNDEZ, B., WEBSTER, R., FIEDLER, S., Y SIEBE, C. Changes in soil redox potential in response to flood irrigation with waste water in central Mexico. *European Journal of Soil Science* (2017)
- GONZÁLEZ-QUINTERO, L. Tipos de vegetación del Valle del Mezquital. Informe técnico, INAH (1968)
- GRÜBLER, A. *Changes in Land Use and Land Cover: A Global Perspective, Technology and global change: Land-use, past and present*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1994)
- GU, B., SCHMITT, J., CHEN, Z., LIANG, L., Y MCCARTHY, J.F. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59** (1995)
- GUGGENBERGER, G. Y KAISER, K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma* **113**:293–310 (2003)
- GUGGENBERGER, G., ZECH, W., Y SCHULTEN, H.R. Formation and mobilization pathways of dissolved organic matter: evidence from chemical structural studies of organic matter fractions in acid forest floor solutions. *Organic Geochemistry* **21**:51–66 (1994)
- GUO, L.B. Y GIFFORD, R.M. Soil carbon stocks and land use change: a meta analysis. *Global change biology* **8**:345–360 (2002)
- GUREVITCH, I. Y SREBNIK, S. Conformational behavior of polymers adsorbed on nanotubes. *Journal of Chemical Physics* **128**:144901 (2008)
- HAMILTON, A., STAGNITTI, F., XIONG, X., L. KREIDL, S., BENKE, K., Y MAHER, P. Wastewater Irrigation: The State of Play. *Vadose Zone* págs. 823–840 (2007)
- HANJRA, M.A., BLACKWELL, J., CARR, G., ZHANG, F., Y JACKSON, T.M. Wastewater irrigation and environmental health: Implications for water governance and public policy. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **215**:255–269 (2012)
- HANSON, B.A. ChemoSpec: An R package for chemometric analysis of spectroscopic data and chromatograms (Package Version 1.51-0). Informe técnico, DePauw University (2012)

- HARTLEY, P.E., PRESLEY, D.R., RANSOM, M.D., HETTIARACHCHI, G.M., Y WEST, L.T. Vertisols and Vertic Properties of Soils of the Cherokee Prairies of Kansas. *Soil Science Society of America Journal* **78**:556–566 (2014)
- HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, J.L., PRADO, B., CAYETANO-SALAZAR, M., BISCHOFF, W.A., Y SIEBE, C. Ammonium-nitrate dynamics in the critical zone during single irrigation events with untreated sewage effluents. *Journal of Soils and Sediments* págs. 1–14 (2016)
- HERRE, A., SIEBE, C., Y KAUPENJOHAN, M. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico. *Water Science and Technology* **50**(2):277–284 (2004)
- HERRERA-ARREOLA, G., HERRERA, Y., REYES-REYES, B.G., Y DENDOOVEN, L. Mesquite (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC), huisache (*Acacia farnesiana* (L.) Willd) and catclaw (*Mimosa biuncifera* Benth) and their effect on dynamics of carbon and nitrogen in soils of the semi-arid highlands of Durango Mexico. *Journal of Arid Environments* **69**:583–598 (2007)
- HINSINGER, P., JAILLARD, B., Y DUFEY, J.E. Rapid Weathering of a Trioctahedral Mica by the Roots of Ryegrass. *Soil Science Society of America Journal* **56**:977–982 (1992)
- HONTY, M., SUCHA, V., Y PUSKELOVA, L. Potassium fixation in smectite by wetting and drying in NaCl solution. *Geologica Carpathica* **54**:261–264 (2003)
- HUGGETT, J.M. Y CUADROS, J. Low-temperature illitization of smectite in the late eocene and early oligocene of the Isle of Wight (Hampshire basin), U.K. *American Mineralogist* **90**:1192–1202 (2005)
- HUNTER, R. Methodologies for reconstructing a pastoral landscape. *Historical methods* **43**(1):1–13 (2010)
- INSTITUTE, I.W.M. Recycling realities: managing health risk to make wastewater an asset. *International Waste Management Institute (IWMI), Water Policy Briefing* **17**:1–6 (2006)
- JAHN, R., ZAREI, M., Y STAHR, K. Formation of clay minerals in soils developed from basic volcanic rocks under semiarid climatic conditions in Lanzarote, Spain. *Catena* **14**:359–368 (1987)

- JARDINE, P.M., MCCARTHY, J.F., Y WEBER, N.L. Mechanisms of Dissolved Organic Carbon Adsorption on Soil. *Soil Science Society of America Journal* **53**:1378–1385 (1989)
- JIMÉNEZ, C.B. Y CHÁVEZ, A. Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: “El Mezquital Valley” case. *Water Science and Technology* **50**:269–276 (2004)
- JIMÉNEZ, C.B. Y LANDA, V.H. Physico-chemical and bacteriological characterization of wastewater from Mexico City. *Water Science and Technology* **37**:1–8 (1998)
- JOECKEL, R.M. Y ANG-CLEMENT, B.J. Soils, surficial geology, and geomicrobiology of saline-sodic wetlands, North Platte River Valley, Nebraska, USA. *Catena* **61**:63–101 (2005)
- KAISER, K., GUGGENBERGER, G., HAUMAIER, L., Y ZECH, W. Dissolved organic matter sorption on sub soils and minerals studied by ¹³C-NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science* **48**:301–310 (1997)
- KAISER, K. Y GUGGENBERGER, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry* **31**:711–725 (2000)
- KAISER, K., GUGGENBERGER, G., Y ZECH, W. Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils. *Geoderma* **74**:281–303 (1996)
- KALBITZ, K., SCHMERWITZ, J., SCHWESIG, D., Y MATZNER, E. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma* **113**:273–291 (2003)
- KALBITZ, K., SCHWESIG, D., RETHEMEYER, J., Y MATZNER, E. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil. *Soil Biology & Biochemistry* **37**:1319 – 1331 (2005)
- KEIL, R.G., TSAMAKIS, E., FUH, C.B., GIDDINGS, J.C., Y HEDGES, J.I. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITF-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**:879 – 893 (1994)
- KEILUWEIT, M. Y KLEBER, M. Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems. *Environmental Science & Technology* **43**:3421–3429 (2009)

- KIM, J., DONG, H., SEABAUGH, J., NEWELL, S.W., Y EBERL, D.D. Role of Microbes in the Smectite-to-Illite Reaction. *Science* **303**:830–832 (2004)
- KIMURA, T., KAWASHIMA, H., Y SAITO, I. Smectite and illite/smectite mixed-layer clay minerals in the Ashibetsu coals. *International Journal of Coal Geology* **26**:215 – 231 (1994)
- KING, A.W., POST, W.M., Y WULLSCHLEGER, S.D. The potential response of terrestrial carbon storage to changes in climate and atmospheric CO₂. *Climatic Change* **35**:199–277 (1997)
- KLEBER, M., SOLLINS, P., Y SUTTON, R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry* **85**:9–24 (2007)
- LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma* **123**:1–22 (2004)
- LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society* **40**:1361–1403 (1918)
- LEHMANN, A. Y STAHR, K. Nature and significance of anthropogenic urban soils. *Journal of Soils and Sediments* **7**:247–260 (2007)
- LESSER-CARRILLO, L.E., LESSER-ILLADES, J.M., ARELLANO-ISLAS, S., Y GONZÁLEZ-POSADAS, D. Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del Valle Mezquital, México Central. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **28**(3):323–336 (2011)
- LILIENFEIN, J., QUALLS, R.G., USELMAN, S.M., Y BRIDGHAM, S.D. Adsorption of Dissolved Organic Carbon and Nitrogen in Soils of a Weathering Chronosequence. *Soil Science Society of America Journal* **68**:292–305 (2004)
- LORENZ, K. Y LAL, R. Biogeochemical C and N cycles in urban soils. *Environment International* **35**:1–8 (2009)
- LU, C. Y SU, F. Adsorption of Natural Organic Matter by Carbon Nanotubes. *Separation and Purification Technology* **58**:113–121 (2007)

- MACHINET, G.E., BERTRAND, I., BARRIERE, Y., CHABBERT, B., Y RECOUS, S. Impact of plant cell wall network on biodegradation in soil: Role of lignin composition and phenolic acids in roots from 16 maize genotypes. *Soil Biology & Biochemistry* **43**:1544–1552 (2011)
- MAJZIK, A. Y TOMBÁ CZ, E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. *Organic Geochemistry* **38**:1319 – 1329 (2007)
- MANLAY, R.J., FELLER, C., Y SWIFT, M. Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **119**:217 – 233 (2007)
- MARTÍNEZ-BLANCO, J., LAZCANO, C., CHRISTENSEN, T.H., MUÑOZ, P., RIERADAVALL, J., MOLLER, J., ANTÓN, A., Y BOLDRIN, A. Compost benefits for agriculture evaluated by life cycle assessment. A review. *Agrom. Sustain. Dev.* DOI **10.1007/s13593-013-0148-7** (2013)
- MASTACHE, A.G., COBEAN, R.H., Y HEALAN, D.M. *Ancient Tollan: Tula and the Toltec heartland*. University Press Colarado (2002)
- MCGAHAN, D.G., SOUTHARD, R.J., Y ZASOSKI, R.J. Rhizosphere effects on soil solution composition and mineral stability. *Geoderma* **226-227**:340–347 (2014)
- MELVILLE, E.G.K. Environmental and social change in the Valle del Mezquital, Mexico, 1521-1600. *Comparative studies in society and history* **32**(1):24–53 (1990)
- MENDHAM, D., MATHERS, N., O’CONNELL, A., GROVE, T., Y SAFFIGNA, P. Impact of land-use on soil organic matter quality in south-western Australia—characterization with ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry* **34**:1669 – 1673 (2002)
- MEUNIER, A. *Clays*. Springer-Verlag (2004)
- MONTIEL-RIVERA, F., PHOUNG, M., YE, M., HALASZ, A., Y HAWARI, J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products* **41**:356–364 (2013)

- MURPHY, E.M., ZACHARA, J.M., Y SMITH, S.C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environmental Science & Technology* **24**:1507–1516 (1990)
- NAMJESNIK-DEJANOVIC, K., MAURICE, P., R. AIKEN, G., CABANISS, S., CHIN, Y., Y J. PULLIN, M. Adsorption and fractionation of a muck fulvic acid on kaolinite and goethite at pH 3.7, 6, and 8. *Soil Science* **165**:545–559 (2000)
- NAUMANN, A., HEINE, G., Y RAUBER, R. Efficient discrimination of oat and pea roots by cluster analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectra. *Field Crops Research* **119**:78–84 (2010)
- NODVIN, S.C., DRISCOLL, C.T., Y LIKENS, G.E. Simple partitioning of anions and dissolved organic carbon in forest soil. *Soil Science* **142**:27–35 (1986)
- PALACIO-PRIETO, J.L. Y SIEBE-GRABACH, C. Variabilidad y distribución espaciales de algunos parámetros físicos y químicos del suelo en el Distrito de Riego 03, Estado de Hidalgo, México; Parte 2, Cartografía. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **11**:68–78 (1994)
- PALACIO-PRIETO, J.L., SIEBE-GRABACH, C., Y CORTÉS-ANAYA, A. Variabilidad y distribución espaciales de algunos parámetros físicos y químicos del suelo en el Distrito de Riego 03, Estado de Hidalgo, México; Parte 1, Semivariogramas. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **11**:62–67 (1994)
- PAWLIKOWSKA-PAWLEGA, B., MISIAK, L.E., PADUCH, R., GAWRON, A., Y GRUSZECKI, W.I. FTIR, ¹H NMR and EPR spectroscopy studies on the interaction of flavone apigenin with dipalmitoylphosphatidylcholine liposomes. *Biochimica et Biophysica Acta* **1828**:518–527 (2013)
- PEASEY, A., BLUMENTHAL, U., MARA, D., Y RUIZ-PALACOIS, G. *A review of policy and standards for wastewater reuse in agriculture: A Latin American perspective*. Loughborough, UK (2000)
- PETRIDIS, L., AMBAYE, H., JAGADAMMA, S., KILBEY, S.M., LOKITZ, B.S., LAUTER, V., Y MAYES, M.A. Spatial Arrangement of Organic Compounds on a Model Mineral Surface:

- Implications for Soil Organic Matter Stabilization. *Environmental Science & Technology* **48**:79–84 (2014)
- PETTERSON, S.R. Y ASHBOLT, N.J. Microbial Risk Assessment. Background Paper for WHO Guidelines for the Safe Use of Wastewater and Excreta in Agriculture. *World Health Organization*, (2003)
- PICKETT, S.T.A., CADENASSO, M.L., GROVE, J.M., NILON, C.H., POUYAT, R.V., ZIPPERER, W.C., Y COSTANZA, R. Urban Ecological Systems: Linking Terrestrial Ecological, Physical, and Socioeconomic Components of Metropolitan Areas. *Annual Review of Ecology and Systematics* **32**:127–157 (2001)
- PIRONON, J., PELLETIER, M., DE DONATO, P., Y MOSSER-RUCK, R. Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH_4^+ cations. *Clay Minerals* **38**:201–211 (2003)
- PLAZA, C., SENESI, N., POLO, A., Y BRUNETTI, G. Acid–Base Properties of Humic and Fulvic Acids Formed during Composting. *Environmental Science & Technology* **39**:7141–7146 (2005)
- POTERE, D. Y SCHNEIDER, A. A critical look at representations of urban areas in global maps. *GeoJournal* **69**:55–80 (2007)
- POULENAT, G., SENTENAC, S., Y MOULOUNGUI, Z. Fourier-transform infrared spectra of fatty acid salts-kinetics of high-oleic sunflower oil saponification. *Journal of Surfactants and Detergents* **6**(4):305–310 (2003)
- QADIR, M., WICHELMAS, D., RASCHID-SALLY, L., MCCORNICK, P.G., DRECHSEL, P., BAHRI, A., Y MINHAS, P.S. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management* **97**:561–568 (2010)
- RANSOM, B., KIM, D., KASTNER, M., Y WAINWRIGHT, S. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**:1329 – 1345 (1998)

- RASCHID-SALLY, L. The role and place of global surveys for assessing wastewater irrigation. *Irrigation and Drainage Systems* **24**:5–21 (2010)
- REYES-REYES, B.G., ZAMORA-VILAFRANCO, E., REYES-REYES, M.L., FRIAS-HERNANDEZ, J.T., OLALDE-PORTUGAL, V., Y DENDOOVEN, L. Decomposition of leaves of huisache (*Acacia tortuosa*) and mesquite (*Prosopis* spp) in soil of the central highlands of Mexico. *Plant and Soil* **256**:359–370 (2003)
- RISTORI, G.G., SPARVOLI, E., DE NOBILI, M., Y DACQUI, L.P. Characterization of organic matter in particle-size fractions of Vertisols. *Geoderma* **54**:295–305 (1992)
- RIVERO, C., CHIRENJE, T., MA, L.Q., Y MARTINEZ, G. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma* **123**:355–361 (2004)
- SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A. *Efectos del riego con aguas residuales sobre la calidad de la materia orgánica extractable con agua (MOEA) y las especies de melates pesados en suelos del Valle del Mezquital*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Autónoma Chapingo; Departamento de Suelos. (2006)
- SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A. *Cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta en suelos regados con agua residual*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad Nacional Autónoma de México; Instituto de Geología (2008)
- SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, A., CHAPELA-LARA, M., GERMÁN-VENEGAS, E., FUENTES-GARCÍA, R., DEL RÍO-PORTILLA, F., Y SIEBE, C. Changes in quality and quantity of soil organic matter stocks resulting from wastewater irrigation in formerly forested land. *Geoderma* **306**:99–107 (2017)
- SANDLER, A., MEUNER, A., Y VELDE, B. Mineralogical and chemical variability of mountain red/brown Mediterranean solis. *Geoderma* **239-240**:156–167 (2015)
- SANTOS, E.B., ESTEVES, V.I., RODRIGUES, J.P., Y DUARTE, A.C. Humic substances' proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data. *Analytica Chimica Acta* **392**:333 – 341 (1999)

- SCHLICHTING, E., BLUME, H.P., Y STAHR, K. *Bodenkundliches Praktikum*. 2^a edición. Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin Wien (1995)
- SCHMIDT, C., ZIMMERMANN, R., Y GAUB, H. Multilayer adsorption of lysozyme on a hydrophobic substrate. *Biophysical Journal* **57**:577–588 (1990)
- SCHMIDT, M.W., TORN, M.S., ABIVEN, S., DITTMAR, T., GUGGENBERGER, G., JANSSENS, I.A., KLEBER, M., KÖGEL-KNABNER, I., LEHMANN, J., MANNING, D.A.C., NANNIPIERI, P., RASSE, D.P., WEINER, S., Y TRUMBORE, S.E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* **478**:49–56 (2011)
- SCOTT, C.A. Y RASCHID-SALLY, L. The global commodification of wastewater. *Water International* **37**(2):147–55 (2012)
- SCOTT, E.E. Y ROTHSTEIN, D.E. The dynamic exchange of dissolved organic matter percolating through six diverse soils. *Soil Biology and Biochemistry* **69**:83–92 (2014)
- SENESI, N., D’ORAZIO, V., Y MIANO, T. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma* **66**:273–383 (1995)
- SETIA, R., RENGASAMY, P., Y MARSCHNER, P. Effect of exchangeable cation concentration on sorption and desorption of dissolved organic carbon in saline soils. *Science of the Total Environment* **465**:226–232 (2013)
- SIEBE, C. *Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit städtischen Abwässern bewässerten Böden in Zentralmexiko*. Tesis Doctoral, Universität Hohenheim, Hohenheimer Bodenkundliche Hefte. Nr. 17, Stuttgart (1994)
- SIEBE, C. Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil Use and Management* **14**:119–122 (1998)
- SIEMENS, J., HUSCHEK, G., SIEBE, C., Y KAUPENJOHAN, M. Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world’s largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley. *Water Research* **42**:2124–2134 (2008)
- SINGER, A. Illite in aridic soils, desert dust and desert loess. *Sedimentary Geology* **59**:251–259 (1988)

- SIREGAR, A., KLEBER, M., MIKUTTA, R., Y JAHN, R. Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science* **56**:481–490 (2005)
- SMALL, J.S. Fluid composition, mineralogy and morphological changes associated with the smectite-to-illite reaction: an experimental investigation of the effect of organic acids anions. *Clay Minerals* **29**:539–554 (1994)
- SOLLINS, P., HOMANN, P., Y CALDWELL, B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* **74**:65 – 105 (1996)
- SOLLINS, P., SWANSTON, C., Y KRAMER, M. Stabilization and destabilization of soil organic matter- a new focus. *Biogeochemistry* **85**:1–7 (2007)
- SPECHT, C., KUMKE, M., Y FRIMMEL, F. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Research* **16**(4063-4069) (2000)
- STOCKMANN, U., ADAMS, M.A., CRAWFORD, J.W., FIELD, D.J., HENAKAARCHCHI, N., JENKINS, M., MINASNY, B., MCBRATNEY, A.B., DE REMY DE COURCELLES, V., SINGH, K., WHEELER, I., ABBOTT, L., ANGERS, D.A., BALDOCK, J., BIRD, M., BROOKES, P.C., CHENU, C., JASTROW, J.D., LAL, R., LEHMANN, J., O'DONNELL, A.G., PARTON, W.J., WHITEHEAD, D., Y ZIMMARMANN, M. The knows, known unknowns and unknowns of carbon sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **164**:80–99 (2013)
- SUCHA Y SIRANOVA. Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. *Clays and Clay Minerals* **39**:556–559 (1991)
- SWANSTON, C.W., TORN, M.S., HANSON, P.J., SOUTHON, J.R., GARTEN, C.T., HANLON, E.M., Y GANIO, L. Initial characterization of processes of soil carbon stabilization using forest stand-level radiocarbon enrichment. *Geoderma* **128**:52–62 (2005)
- TANAKA, W., WATANABE, T., CHIKAZAWA, M., KANDORI, K., Y ISHIKAWA, T. Formation and structure of calcium alkyl phosphates. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **139**:341–349 (1998)

- TARGULIAN, V. Y KRASILNIKOV, P. Rates and Time Scales of Pedogenic Processes in Natural and Man-Affected Soil Systems. *Catena* **71**:373 – 381 (2007)
- THENG, B.K.G. Interactions between montmorillonite and fulvic acid. *Geoderma* **15**:243 – 251 (1976)
- TICE, K.R., GRAHAM, R.C., Y WOOD, H.B. Transformations of 2: 1 phyllosilicates in 4 1-year-old soils under oak and pine. *Geoderma* **70**:49–62 (1996)
- U. BALCKE, G., KULIKOVA, N., HESSE, S., KOPINKE, F., PERMINOVA, I., Y H. FRIMMEL, F. Adsorption of Humic Substances onto Kaolin Clay Related to Their Structural Features. *Soil Science Society of America Journal* **66**:1805–1812 (2002)
- UNITED-NATIONS. World Urbanization Prospect: The 2014 Revision, Highlights. Informe técnico, United Nations (2014)
- VAN REEUWIJK, L.P. Procedures for Soil Analysis. Technical Paper 9, International Soil Reference and Information Center (ISRIC), Wageningen (1992)
- VELDE, B. Y BARRÉ, P. *Soils, Plants and Clay Minerals*. Springer-Verlag (2010)
- VELDE, B. Y MEUNIER, A. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*. Springer (2008)
- VERMA, S.P. Geochemical and Sr–Nd–Pb isotopic evidence for a combined assimilation and fractional crystallisation process for volcanic rocks from the Huichapan caldera, Hidalgo, Mexico. *Lithos* **56**:141–164 (2001)
- VERMEER, A.W.P. Y KOOPAL, L.K. Adsorption of Humic Acids to Mineral Particles. 2. Polydispersity Effects with Polyelectrolyte Adsorption. *Langmuir* **14**:4210–4216 (1998)
- VIDAL, A., QUENEA, K., ALEXIS, M., Y DERENNE, S. Molecular fate of root and shoot litter on incorporation and decomposition in earthworm casts. *Organic Geochemistry* **101**:1–10 (2016)
- WANG, K. Y XING, B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *Journal of Environmental Quality* **34**:342–349 (2005)

- WANG, S., LIU, X., GONG, W., NIE, W., GAO, B., Y YUE, Q. Adsorption of fulvic acids from aqueous solutions by carbon nanotubes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **82**:698–704 (2007)
- WATTEL-KOEKKOEK, E. Y BUURMAN, P. Mean Residence Time of Kaolinite and Smectite-Bound Organic Matter in Mozambiquan Soils. *Soil Science Society of America Journal* **68**:154–161 (2004)
- WERSHAW, R.L. Molecular aggregation of humic substances. *Soil Science* **164**:803–813 (1999)
- XING, B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution* **111**:303–309 (2001)
- XU, B., DING, S., Y CHENG, H. The Translation Mechanism of Smectite to Illite: An Infrared Spectroscopic Study of Ordered Mixed-Layer Illite/Smectite. *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication* **47**:543–548 (2014)
- ZHANG, G., KIM, J., DONG, H., Y SOMMER, A.J. Microbial effects in promoting the smectite to illite reaction: Role of organic matter intercalated in the interlayer. *American Mineralogist* **92**:1401–1410 (2007)
- ZHANG, Q., HOU, C., LIANG, Y., Y FENG, Y. Dissolved organic matter release and retention in ultisols in relation to land use patterns. *Chemosphere* **107**:432–438 (2014)
- ZHU, D., HYUN, S., PIGNATELLO, J.J., Y LEE, L.S. Evidence for π - π Electron Donor-Acceptor Interactions between π -Donor Aromatic Compounds and π -Acceptor Sites in Soil Organic Matter through pH Effects on Sorption. *Environmental Science & Technology* **38**:4361–4368 (2004)