



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“LIXIVIACIÓN DE LANTÁNIDOS DE UNA TOBA Y SUELO EN  
EXPERIMENTOS DE COLUMNA Y LOTE”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**LICENCIADO EN BIOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA**

**LILIANA CORONA MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2014**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“LIXIVIACIÓN DE LANTÁNIDOS DE UNA TOBA Y SUELO EN  
EXPERIMENTOS DE COLUMNA Y LOTE”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**LICENCIADO EN BIOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA**

**LILIANA CORONA MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU**

**SINODALES**

**Dr. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU**  
Director

**Dr. CARLOS REGALADO GONZÁLEZ**  
Asesor Interno

**Dra. MARICELA GONZÁLEZ LEAL**  
Sinodal

**Q. M. JOSÉ MERCED ESPARZA GARCÍA**  
Sinodal

Four horizontal lines with handwritten signatures above them, corresponding to the sinodales listed on the left.

## Agradecimientos profesionales:

Gracias a la Facultad de Química y a la UAQ por brindarme un espacio para poder desarrollar una carrera profesional y las herramientas necesarias para lograrlo. También al Centro de Geociencias de la UNAM por facilitarme las herramientas necesarias para la realización de este trabajo. Quiero agradecer al personal de ambos lugares que fueron determinantes para la culminación del mismo.

A mi comité de sinodales por sus oportunas observaciones y el tiempo dedicado en esta tesis. Al Dr. Carlos Regalado por ser mi asesor interno y estar ahí para resolver mis dudas. A la Dra. Maricela González y al Maestro José Merced Esparza por sus consejos y aportaciones. Al Dr. Juan Pablo Bernal por brindarme la oportunidad de desarrollarme en el ámbito de la geoquímica, su paciencia y consejos para mejorar no sólo este trabajo sino también en mi crecimiento profesional.

Agradezco a la M. en C. Carolina Muñoz Torres su ayuda para la utilización de materiales y los consejos que me brindó siempre. A la M. en C. Ofelia Pérez Arvizu por el análisis de elementos traza de las muestras de caliza y también por su apoyo y paciencia en el Laboratorio Ultralimpio. A la M. en C. Sara Solís Valdéz por haberme facilitado el equipo para la prueba de extracción en lote. Al Químico Rufino Lozano Santa Cruz por el análisis de elementos mayores a las muestras de caliza y al M. En C. Ernesto Hernández Mendiola por el análisis de ETR en suelos. A la Dra. Marina Vega por el análisis de difracción de caliza y suelo. Al Sr. Manuel del Taller de Molienda, a Fabián y al Dr. Carlos Ortega por su apoyo. Así como al Dr. Carrillo que amablemente proporcionó las columnas para este trabajo.

A la M. en C. María del Pilar Aliaga Campuzano por el enorme apoyo brindado, sus ideas y consejos para este trabajo, así como siempre tener la mejor actitud ante todo. A Otto Chavarría y Hugo Salgado Garrido por su apoyo en este trayecto.

# ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Suelo	3
1.2 Paisaje kárstico	4
1.2.1 Epikarst	5
1.3 Formación de estalagmitas	5
1.4 Elementos traza	7
1.5 Elementos de Tierras Raras (ETR)	9
1.6 ETR en suelos y su transporte	12
1.6.1 Mineralogía primaria	14
1.6.2 Mineralogía secundaria y precipitación	14
1.6.3 Adsorción	17
1.7 Ignimbrita Xaltipan	17
2. HIPÓTESIS	19
3. OBJETIVOS	20
3.1 General	20
3.2 Específicos	20
4. METODOLOGÍA	21
4.1 Materiales	21
4.1.1 Suelo, roca caliza e ignimbrita Xaltipan	21
4.1.2 Lixiviaciones en columnas	21
4.2 Métodos	23
4.2.1 Extracción en lote	23
4.2.2 Montaje de las columnas suelo-toba	23

4.2.3 Agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	24
4.2.4 Agua de lluvia sintética	24
4.2.5 Análisis de muestras de agua usando un Sistema Desolvatador-Nebulizador por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (DSN-ICP-MS)	25
4.3 Diseño experimental	25
4.3.1 Extracción en lote	25
4.3.2 Lixiviación a través de columnas suelo-toba	26
4.3.3 Análisis de muestras de extracción en lote y lixiviación a través de columnas suelo-toba	26
5. RESULTADOS	30
5.1 Consideraciones para la presentación de resultados	30
5.1.1 Normalización	30
5.1.2 Anomalía de Ce	30
5.1.3 Anomalía de Eu	30
5.1.4 Relaciones elementales (ETRL/ETRP)	31
5.2 Evaluación del método analítico	31
5.2.1 Evaluación del método en extracción en lote	31
5.2.2 Evaluación del método en lixiviación en columnas	32
5.3 Extracción en lote	34
5.3.1 ETR en extracción empleando agua de lluvia sintética	34
5.3.2 ETR en extracción empleando agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	36
5.3.3 Registro de pH en extracción en lote	37
5.4 Lixiviación de agua en columnas	38
5.4.1 Montaje de columnas	38
5.4.2 ETR obtenidos en columnas de lixiviación	39
5.4.2.1 ETR en columna 1 (C1-T7-S3)	39
5.4.2.2 ETR en columna 2 (C2-T3-S7)	40
5.4.2.3 ETR en columna 3 (C3-T7-S3)	41
5.4.2.4 ETR en columna 4 (C4-T3-S7)	42

5.4.3 Anomalía de Ce	43
5.4.4 Anomalía de Eu	44
5.4.5 Relación de ETR en columnas de lixiviación	45
5.4.5.1 Pr <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	45
5.4.6 Registro de pH en columnas de lixiviación	46
6. DISCUSIÓN	48
6.1 Extracción en lote y determinación de las fuentes de ETR	48
6.2 Resultados en columnas de lixiviación	50
6.2.1 Análisis de ETR en C1-T7-S3	50
6.2.2 Análisis de ETR en C2-T3-S7	53
6.2.3 Análisis de ETR en C3-T7-S3	56
6.2.4 Análisis de ETR en C4-T3-S7	58
6.2.5 Efecto del pH sobre Pr <sub>N</sub> y Lu <sub>N</sub>	60
6.3 Comparación con la zona de estudio en la cueva Las Kármidas, Puebla	61
7. CONCLUSIONES	64
8. REFERENCIAS	65
ANEXOS	69

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Minerales de carbonato que pueden unir ETR en su estructura. Cuadro modificado de Jordens y col. (2013).	15
2	Minerales de fosfatos que pueden unir ETR en su estructura. Cuadro modificado de Jordens y col. (2013).	16
3	Concentraciones de ETR en mg/L correspondientes a NASC (Taylor y McLennan, 1985).	28
4	Valores obtenidos de ETR en ng/kg durante la medición de muestras para la solución de referencia VIDAC18. (Santos y col., 2007)	32
5	Valores obtenidos durante la medición de muestras para las soluciones de referencia de ETR en ng/kg: VIDAC18 (Santos y col., 2007), PPREE 1:10 Y SCREE 1:10 (Verplanck y col., 2001).	33

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	El paisaje kárstico y su sistema de circulación de agua. Imagen modificada de Goldscheider y Drew (2007).	4
2	Ubicación del epikarst. Se observa el suelo en la parte superior, principal responsable de la intensa erosión del karst. Imagen modificada de Williams (2008).	5
3	Proceso de formación de estalagmitas. Se observa las zonas de importancia: disolución donde el $\text{CaCO}_3$ es lixiviado por el transporte de $\text{H}_2\text{CO}_3$ y de precipitación, cuando al desplazarse el equilibrio de la reacción, el $\text{CaCO}_3$ precipita para formar la estalagmita. Modificado de Fairchild y Hartland (2010).	7
4	Efecto Oddo-Harkins. Los elementos pares presentan mayor abundancia con respecto a los impares. Imagen modificada de Jordens y col. (2013).	11
5	Fenómeno de contracción lantánida en los ETR y anomalía Ce y Eu. Imagen modificada de Jordens y col. (2013).	12
6	Diagrama de especies carbonatadas con ETR: $\text{M}^{3+}$ , $\text{M}(\text{CO}_3)^+$ , $\text{M}(\text{CO}_3)^{2-}$ , $\text{M}(\text{HCO}_3)^{2+}$ , $\text{M} = \text{ETR}$ y $(\text{CO}_3^{2-}) = 4\text{mM}$ . Las líneas continuas representan complejos carbonatados con $\text{La}^{3+}$ y las punteadas con $\text{Lu}^{3+}$ . Imagen tomada de Aliaga, (2009).	13
7	Diagrama de clasificación de rocas de acuerdo a su composición. La ignimbrita Xaltipan se ubica en la composición riolítica. Imagen modificada de Dávila y col., en preparación.	18
8	Diagrama de ETR de la ignimbrita Xaltipan. Muestras colectadas en la región de Zapotitlán con iniciales KAR, 1A, 2 y 8. Muestras de ignimbrita LH8, LH7 y LH23 reportadas por Ferriz y Mahood, 1984. (Dávila y col., en preparación).	18



9	Muestras colectadas en las Kármidas. a) Colecta de suelo, b) Zona de colecta de ignimbrita Xaltipan, c) Colecta de roca caliza.	21
10	Sistema de columnas para ejercicios de lixiviación. Cada una cuenta con proporciones diferentes de suelo (naranja) e ignimbrita Xaltipan (toba) (rosa). En la parte superior fue colocada el agua saturada en CaCO <sub>3</sub> y el agua de lluvia sintética.	22
11	Comparación de valores de VIDAC18 reportados (Santos y col., 2007) y los obtenidos en el presente trabajo.	31
12	Comparación de valores de VIDAC18 (Santos y col., 2007), SCREE Y PPREEE (Verplanck y col., 2001) reportados y los obtenidos en el presente trabajo.	34
13	ETR en caliza, toba y suelo a 12 y 154 horas de agitación con agua de lluvia sintética	35
14	ETR de caliza, toba y suelo a 12 y 154 horas de agitación con agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	36
15	Registro de pH en muestras provenientes de agitación con agua de lluvia sintética. pH inicial 5.6	37
16	Registro de pH en muestras provenientes de agitación con agua saturada en CaCO <sub>3</sub> .	38
17	Montaje final para la lixiviación en columnas con agua de lluvia sintética y agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	39
18	ETR en columna 1 (C1-T7-S3) lixiviada con agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	40
19	ETR en columna 2 (C2-T3-S7) lixiviada con agua saturada en CaCO <sub>3</sub>	41
20	ETR en columna 3 (C3-T7-S3) lixiviada con agua de lluvia sintética	42
21	ETR en columna 4 (C4-T3-S7) lixiviada con agua de lluvia sintética	43

22	Anomalía de Ce presente en las 4 columnas de lixiviación.	44
23	Anomalía de Eu presente en las 4 columnas de lixiviación.	45
24	Relación $Pr_N/Lu_N$ en columnas de lixiviación.	46
25	Registro de pH en columnas de lixiviación.	47
26	Relación pH y concentración en extracción con agua de lluvia sintética. pH inicial 5.6	49
27	Relación pH y concentración en extracción con agua saturada en $CaCO_3$ pH inicial 8.14	50
28	Análisis de resultados en C1-T7-S3. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce ( $Ce^*$ ), c) Anomalía de Eu ( $Eu^*$ ), d) Relación $Pr_N/Lu_N$ , e) Concentración de $La_N$ (ng/kg) y f) Concentración de $Pr_N$ y $Lu_N$ (ng/kg)	52
29	Análisis de resultados en C2-T3-S7. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce ( $Ce^*$ ), c) Anomalía de Eu ( $Eu^*$ ), d) Relación $Pr_N/Lu_N$ , e) Concentración de $La_N$ (ng/kg) y f) Valores de $Pr_N$ y $Lu_N$ (ng/kg)	55
30	Análisis de resultados en C3-T7-S3. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce ( $Ce^*$ ), c) Anomalía de Eu ( $Eu^*$ ), d) Relación $Pr_N/Lu_N$ , e) Concentración de $La_N$ (ng/kg) y f) Valores de $Pr_N$ y $Lu_N$ (ng/kg)	57
31	Análisis de resultados en C4-T3.S7. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce ( $Ce^*$ ), c) Anomalía de Eu ( $Eu^*$ ), d) Relación $Pr_N/Lu_N$ , e) Concentración de $La_N$ (ng/kg) y f) Valores de $Pr_N$ y $Lu_N$ (ng/kg)	59
32	Relación $Pr_N/Lu_N$ contra los valores de pH. Se observa para cada columna el valor de la ordenada al origen (b) y el factor de correlación ( $R^2$ ) y su valor de probabilidad >F.	60
33	Porcentaje de complejos de ETR formados empleando las concentraciones mayores de carbonatos, fosfatos y silicio en la zona de estudio Las Kármidas (Aliaga, 2009).	61

34	Porcentaje de complejos de ETR formados empleando las concentraciones menores de carbonatos, fosfatos y silicio en la zona de estudio Las Kármidas (Aliaga, 2009).	62
----	--	----

## RESUMEN

Los estudios de reconstrucción paleoclimática permiten comprender cómo podría comportarse el clima en el futuro usando diferentes testigos, tales como estalagmitas: formaciones de calcita secundaria en cuevas de terrenos kársticos. Estas crecen continuamente por miles de años y registran características climáticas al incorporar ciertos elementos químicos que son usados como indicadores paleoclimáticos. Los elementos de tierras raras (ETR) se perfilan como potenciales indicadores, pero se conoce poco sobre los procesos geoquímicos que regulan su abundancia en el epikarst. En este trabajo se estudia la disolución de estos elementos empleando los componentes principales del epikarst de la gruta Las Kármidas (caliza, toba y suelo). Por medio de una extracción en lote se identificó la principal fuente de lantánidos en este sistema, resultando ser la toba, seguida de suelo y caliza. Mediante columnas de lixiviación con diferentes proporciones de suelo y toba se estudió la movilidad de los elementos, empleando 2 tipos de agua, así como cambios de flujo, resultando las columnas con mayor contenido de toba y agua saturada en  $\text{CaCO}_3$  con un transporte posiblemente preferencial en ETR-Ligeras por complejos de carbonatos, mientras que las columnas con mayor contenido en suelo fueron sensibles a los cambios de flujo realizados, que se reflejan en las concentraciones de ETR-Pesadas, mientras que un transporte por medio de fosfatos fue posiblemente favorecido. Se observó una correlación entre el fraccionamiento ETRL/ETRP y el pH, sugiriendo que la especiación puede ser un factor que module el transporte y movilidad de ETR.

## 1. ANTECEDENTES

El cambio climático es un fenómeno que la humanidad y todo ser viviente afronta en la actualidad. Su conocimiento y comprensión es abordado desde diferentes puntos de vista con la finalidad de que todos sean beneficiados con la prevención de sucesos que afectan tanto social, política, económica y ambientalmente.

Uno de estos puntos de vista se encuentra en la paleoclimatología, la cual se encarga del estudio del clima y su variabilidad pasada para así comprender cómo podría comportarse el clima en el futuro y lo hace usando diferentes testigos del mismo, como pueden ser, núcleos de hielo, sedimentos lacustres y marinos y estalagmitas. Estas últimas son formaciones resultado de la precipitación de calcita secundaria en cuevas de terrenos kársticos. Han resultado ser muy atractivas por muchas razones, algunas de ellas son: se encuentran protegidas dentro de las cuevas de procesos de intemperismo, pueden crecer continuamente hasta por miles de años y al mismo tiempo registran las características climáticas que suceden en el exterior de la cueva (Fairchild y col., 2006).

Durante su crecimiento, las estalagmitas pueden incorporar ciertos elementos químicos dentro de la estructura cristalina del carbonato de calcio y, el comportamiento de estos elementos puede reflejar esas características climáticas en las que está siendo formada y así, crear un archivo fiable de registro que con el tiempo queda almacenado y le permite a los paleoclimatólogos descifrarlas. A estos elementos se les llama indicadores paleoclimáticos, por ejemplo el Oxígeno, ó elementos traza como Magnesio, Fósforo y Estroncio (Fairchild y Hartland, 2010).

Aún así, constantemente se buscan elementos químicos que reflejen mayor información al respecto y recientemente se ha propuesto el uso de los elementos de tierras raras (ETR) o lantánidos como posibles indicadores de condiciones paleohidrológicas, pero que a diferencia de elementos como el Mg, P ó Sr se

conoce poco sobre los procesos geoquímicos que regulan su abundancia en el epikarst y por lo tanto en las estalagmitas (Zhou y col., 2008).

Aunque los ETR ya han sido ampliamente usados en geoquímica en estudios de transporte de sedimentos, así como también su papel como trazadores hidrogeoquímicos (Rollinson, 1993), es necesario calibrar su respuesta en las estalagmitas. Esto se logra mediante el estudio de su comportamiento actual, de tal manera que su transporte, distribución y presencia sean relacionados con las condiciones climáticas observadas en la zona de estudio y así poder interpretar de manera adecuada la información obtenida en el estudio de las estalagmitas (Fairchild y Treble, 2009).

Por lo tanto los ETR son unos potenciales trazadores hidrogeoquímicos y debido a que han cobrado importancia, diversos estudios se han centrado en éstos (Fairchild y col., 2006). La comprensión del transporte de los elementos traza requiere el estudio y la caracterización de las diversas fuentes y medios de transporte posibles, los cuales pueden verse modulados por factores como la formación de complejos tanto del tipo orgánico como inorgánico, adsorción o incorporación a minerales, presencia de materia orgánica, entre otros y estos mecanismos pueden verse favorecidos por diferentes variables climáticas (Aide y Aide, 2012).

La presencia de los ETR en el suelo, así como el conocimiento de su origen y las condiciones en el medio que hacen que éstos sean liberados y en consecuencia transportados, es crucial para interpretar su papel como indicadores de factores ambientales y así comprender cómo es que éstos a través de su comportamiento reflejan las variables climáticas (Laveuf y Cornu, 2009; Fairchild y col., 2006).

En el presente trabajo se estudia la disolución de elementos lantánidos de una toba y su suelo, procedentes de Zapotitlán de Méndez, Puebla. Esta toba, ha sido geológicamente caracterizada como la "ignimbrita Xaltipan", cuyo origen está relacionado con erupciones muy explosivas y violentas llamadas de tipo Pliniano

ocurridas en la localidad de los Humeros (Ferriz y Mahood, 1984). En la población de Zapotitlán de Méndez se ubican diversas cavernas de erosión con decoración kárstica, las cuales se encuentran actualmente bajo estudio de caracterización geoquímica con el fin de comprender el comportamiento de los elementos lantánidos como posibles indicadores paleohidrológicos en estalagmitas (Aliaga, 2009). De esta manera, los resultados de esta tesis permitirán identificar las principales fuentes de lantánidos en este sistema, así como su movilidad bajo distintas condiciones fisicoquímicas, aportando datos fundamentales para la comprensión de los procesos geoquímicos que modulan la abundancia de lantánidos en aguas de percolación en esta localidad.

### 1.1 Suelo

El suelo puede definirse como la interfase entre la corteza terrestre y la atmósfera y que puede contener a la biósfera. El suelo es el resultado de la interacción de 5 factores principales: el clima, la actividad de los organismos, el relieve, del material parental o consolidado que comienza a formarlo y del tiempo en el que transcurre esta interacción (Sposito, 2008).

Durante su desarrollo un suelo forma distintas capas u horizontes y pueden observarse cuando el suelo es expuesto. Cuando los factores son favorables se dice que un suelo bien formado puede tener hasta 5 horizontes principales que a su vez pueden dividirse en subcapas. Sin embargo, no todos los horizontes tendrán el mismo espesor o longitud ya que dependerá de la ubicación del lugar (Ashman y Geeta, 2013).

El material parental es una pieza clave para el suelo ya que dependerán de éste las características futuras que tendrán con el paso del tiempo, los minerales que lo componen y la estructura que adoptará. Hay una gran variedad de materiales como lo hay de suelos, algunas podrán ser rocas parcialmente desgastadas, cenizas de volcanes, sedimentos o incluso rocas trituradas (Ashman y Geeta, 2013).

## 1.2 Paisaje kárstico

Es un término empleado para una forma de relieve específica. Dicha forma está integrada por rocas solubles, como la roca caliza, y una capa de suelo muy delgada que puede ser de origen eólico o debido a la alteración de material detrítico residual. Al igual que el suelo, es modificada por factores de intemperismo siendo el ataque de agua meteórica (agua de lluvia, granizo, nieve, etc.) el principal causante de la disolución y el transporte del material de la roca (carbonato de calcio) y que origina una estructura organizada que facilita la circulación del fluido formando aberturas de diferentes tipos como fisuras, drenajes subterráneos, zonas de escurrimiento, cuevas, entre otras (Figura 1)(Cabadas y col., 2010; Fairchild y Baker, 2012).

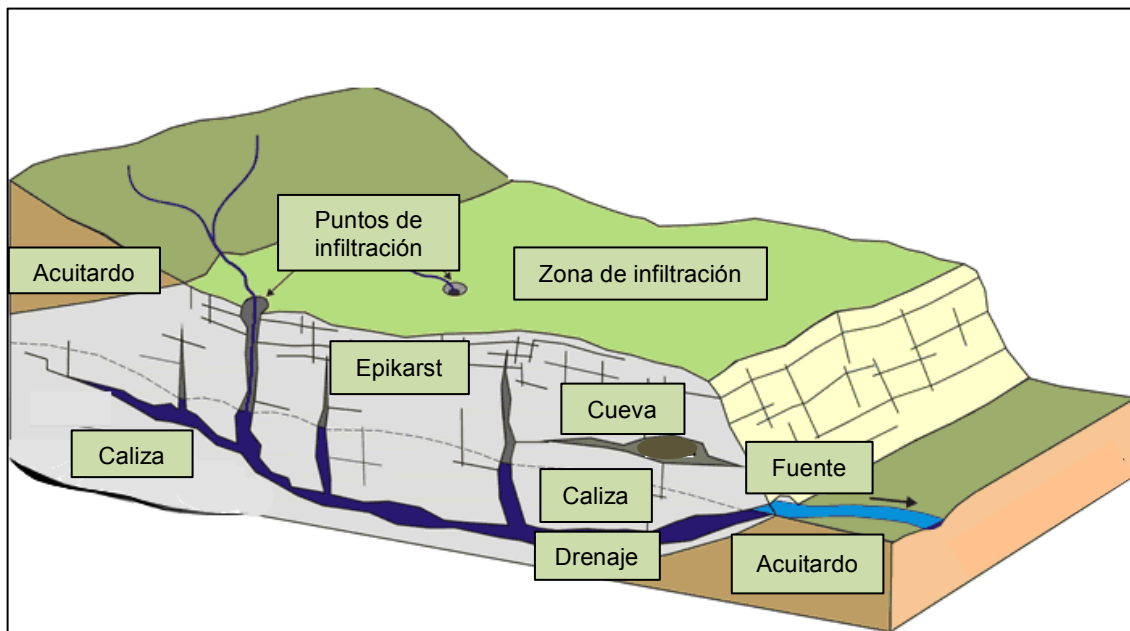


Figura 1. El paisaje kárstico y su sistema de circulación de agua Imagen modificada de Goldscheider y Drew (2007).



### 1.2.1 Epikarst

La parte más superficial del karst es conocida como el epikarst ó karst subcutáneo, se encuentra debajo del suelo donde, debido al desarrollo de este último, los materiales presentes han sufrido el efecto de los procesos imperantes en el área. Los procesos que dominan esta zona son la disolución fisicoquímica y la degradación de materia orgánica (Figura 2) (Cabadas, 2011).

En esta zona existen fisuras que aumentan con la profundidad, debido a la acción del agua sobre la roca. El agua no penetra de una manera totalmente vertical sino de manera lateral obedeciendo a la estructura de estas fisuras y, con ello originando la formación de cuevas en este paisaje kárstico, y al mismo tiempo alimentando la acumulación de agua de las corrientes subterráneas, aún en temporadas de secas (Palmer, 2012).

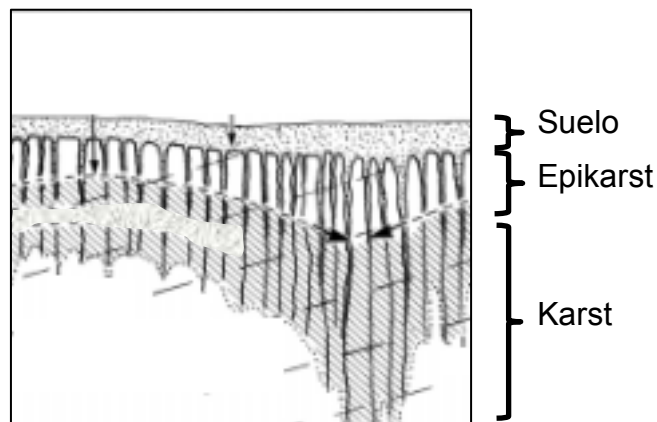


Figura 2. Ubicación del epikarst. Se observa el suelo en la parte superior, principal responsable de la intensa erosión del karst. Imagen modificada de Williams (2008).

### 1.3 Formación de estalagmitas

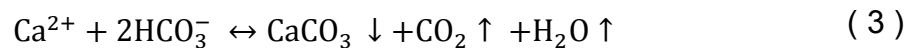
Los espeleotemas son formaciones de calcita secundaria en cuevas de paisajes kársticos, las más estudiadas son las estalagmitas, las cuales crecen debido a la

filtración de agua meteórica y posterior precipitación de  $\text{CaCO}_3$  del karst, ocurriendo a la par la desgasificación de  $\text{CO}_2$  (Fairchild y Hartland, 2010).

Su formación se debe a la zona del epikarst, desde la cual, el agua a través de las fisuras promueve la distribución y transporte del  $\text{CaCO}_3$  de la roca, que terminará formando las estalagmitas. En la figura 3 se observa que, en primera instancia debido a la presencia de agua de lluvia acidificada por estar en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  de la respiración de las plantas y de la materia orgánica del suelo, forma  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Ecuación 1, Krauskopf y Bird, 1995) que tiene la capacidad de disolver la roca caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) (Ecuación 2, Fairchild y Hartland, 2010).



Después, en la zona de precipitación, la solución que ha ido viajando se encuentra saturada de  $\text{CaCO}_3$  y, al entrar al ambiente de la cueva, donde la presión parcial del  $\text{CO}_2$  es menor, la desgasificación del mismo origina la precipitación del  $\text{CaCO}_3$ , al desplazarse el equilibrio de la reacción (Ecuación 3) (Fairchild y col., 2006).



Durante el crecimiento de las estalagmitas, los fluidos que percolan en el epikarst pueden variar tanto en cantidad como en composición dependiendo de las condiciones climáticas externas, es por ello que el estudio de los elementos traza presentes puede aportar valiosa información ya que al estar dentro de la cueva las estalagmitas son protegidas de condiciones que impiden su erosión, convirtiéndolas en archivos fiables de registro del clima antiguo (Fairchild y col., 2006).

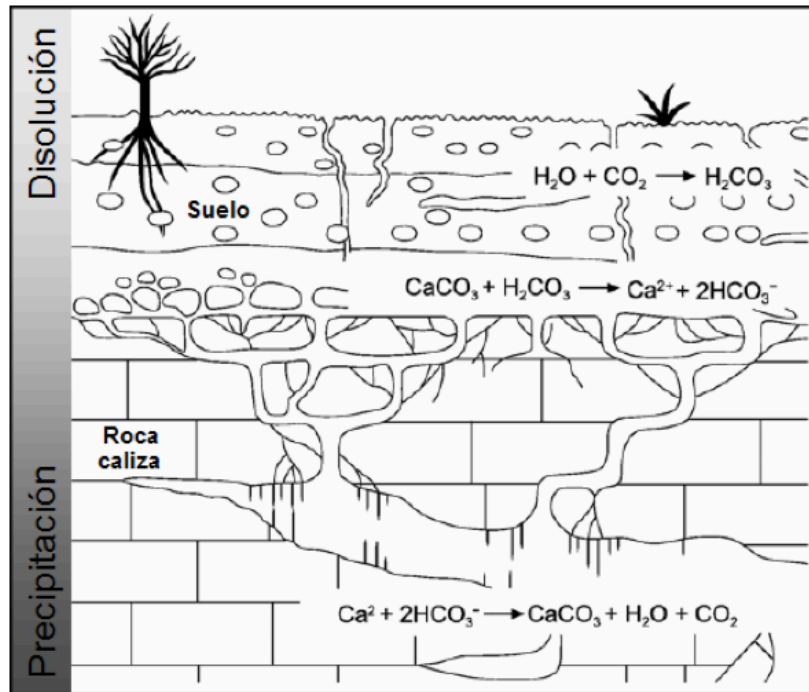


Figura 3. Proceso de formación de estalagmitas. Se observa las zonas de importancia: disolución donde el  $\text{CaCO}_3$  es lixiviado por el transporte de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  y de precipitación, cuando al desplazarse el equilibrio de la reacción, el  $\text{CaCO}_3$  precipita para formar la estalagmita. Modificado de Fairchild y Hartland (2010).

#### 1.4 Elementos traza

Durante el proceso de precipitación de calcita, ésta puede incorporar una serie de elementos traza que pueden estar incluidos en la estructura cristalográfica, haber sido adsorbidos, coprecipitados o incluidos, por lo que su estudio ha cobrado importancia debido a que pueden registrar las condiciones ambientales en las que ocurrió el proceso y con ello el paleoambiente queda registrado, siendo así, indicadores paleoclimáticos (Fairchild y Hartland, 2010).

Es importante saber que estos elementos pueden incorporarse selectivamente, de manera que es necesario emplear un coeficiente de partición ( $K_D$ ) que define la distribución en diferentes fases (sólido/líquido) y así indicar si un elemento posee afinidad para estar o no en alguna de esas fases (Ecuación 4, Rollinson, 1993). En

el estudio de las estalagmitas este coeficiente es usado de manera que, la fase sólida se refiere a la estructura cristalina del  $\text{CaCO}_3$  en la estalagmita y la líquida a la composición de la solución. Al hacerlo se establece una relación la cual indica su afinidad, así cuando la relación da como resultado un valor inferior a 1 se dice que el elemento es incompatible y tiene preferencia por la fase líquida, caso contrario en el que la relación sea mayor a 1 (Albarède, 2009).

$$K_D = \left( \frac{C_{\text{mineral}}}{C_{\text{solución}}} \right)_{\text{elemento}} \quad (4)$$

Uno de los elementos que ha sido ampliamente estudiado es el Magnesio, el cual, es un indicador de precipitación previa de  $\text{CaCO}_3$ , y su comportamiento puede indicar cambios estacionales (Huang y Fairchild, 2001; Roberts y col., 1998). También se sabe que puede ser sensible como indicador de lluvia dependiendo de su concentración en agua de filtración de estalagmitas (Huang y Fairchild, 2001).

Otro elemento de estudio es el Fósforo, éste proviene de los suelos y es un indicador de productividad, es sumamente relevante ya que puede formar complejos con los ETR como,  $\text{ETR}\text{H}_2\text{PO}_4^{2+}$ ,  $\text{ETR}\text{HPO}_4^+$ ,  $\text{ETR}(\text{HPO}_4)_2^-$ ,  $\text{ETR}\text{PO}_4^0$ , lo que indicaría su papel potencial en la modulación de transporte de los ETR (Johannesson y col., 1996).

Por otro lado, los estudios acerca del Estroncio han demostrado que su presencia está relacionada con la tasa de crecimiento de la estalagmita y de sus cristales de  $\text{CaCO}_3$ . También, sus datos isotópicos han podido mostrar cambios debido a material eólico y variaciones en la lixiviación de los suelos (Huang y Fairchild, 2001). Su variación isotópica también puede reflejar cuando el Sr proviene de fuentes como carbonatos o silicatos (Fairchild y Treble, 2009)

Otro elemento que ha sido estudiado es el Si, el cual puede funcionar como un indicador de la tasa de intemperismo, al ser relacionado con la disolución de los minerales del suelo, debido a la acción del agua meteórica (Hou y col. 2005).

No menos importantes son los elementos Al y Ca, el primero puede encontrarse a menudo en arcillas y de esta manera ser transportado, así al encontrar este elemento en los estudios puede ser relacionado con abundancia de material arcilloso (Wassenburg y col., 2012), el segundo elemento, propio de los carbonatos pertenecientes a las rocas que pueden dar origen a la estalagmita, interactúa con el agua meteórica, misma que origina su disolución, este proceso se puede ver afectado en mayor o menor medida por el tiempo de residencia del agua o de la misma geometría en la roca, las cuales van a determinar las características de la interacción agua/roca y finalmente a las variaciones en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  (Tooth y Fairchild, 2003).

### 1.5 Elementos de tierras raras (ETR)

Los ETR son otros importantes trazadores geoquímicos ya que son empleados para conocer la génesis de rocas ígneas (Henderson, 1989) y en las estalagmitas empleando catodoluminiscencia se encontró que su presencia se debe a épocas húmedas, es decir su movilidad asociada a intensa erosión (Fairchild y col., 2006) .

Los ETR se encuentran en el grupo de los metales de transición, conocidos como lantánidos, correspondientes a los elementos entre el número atómico 57 a 71 (Albarède, 2009).

Los ETR poseen un radio atómico similar y todos pueden adoptar el estado de oxidación 3+, a excepción de Ce y Eu que poseen más de un estado. Pueden ser agrupados de acuerdo a su masa en elementos de tierras raras ligeras (ETRL)(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) y elementos de tierras raras pesados (ETRP) (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) y contrario a su nombre, en promedio su concentración ronda las

200 ppm en la corteza terrestre, algunos teniendo abundancias comparables al cobre y plomo (Krauskopf y Bird, 1995).

La contracción lantánida es una característica que poseen, que hace que su comportamiento sea consistente de acuerdo a su radio iónico, esto se debe a que los electrones del orbital f no enmascaran de forma total la carga del núcleo, por lo tanto, al incrementar el número atómico hay una disminución de tamaño iónico (Albarède, 2009).

Además, al comenzar a estudiar la abundancia en los sistemas naturales de ETR se observó en los resultados, que existía un patrón de alternancia entre los elementos pares e impares (Figura 4), esto por la energía de enlace del elemento y por lo tanto de la estabilidad de su núcleo, puesto que los elementos con número de neutrones (N) y número de protones (Z) par son más estables que los que cuentan con N y Z impar, este comportamiento es conocido como el efecto Oddo-Harkins (Henderson, 1989).

Comúnmente en estudios geoquímicos, con el fin de eliminar la variabilidad del efecto Oddo-Harkins, la composición de ETR de cada muestra de estudio es normalizada a un material parental (meteoritos, sedimentos, rocas) lo que permite detectar diferencias geoquímicas sutiles que pueden ser el producto de su distribución (Henderson, 1989).

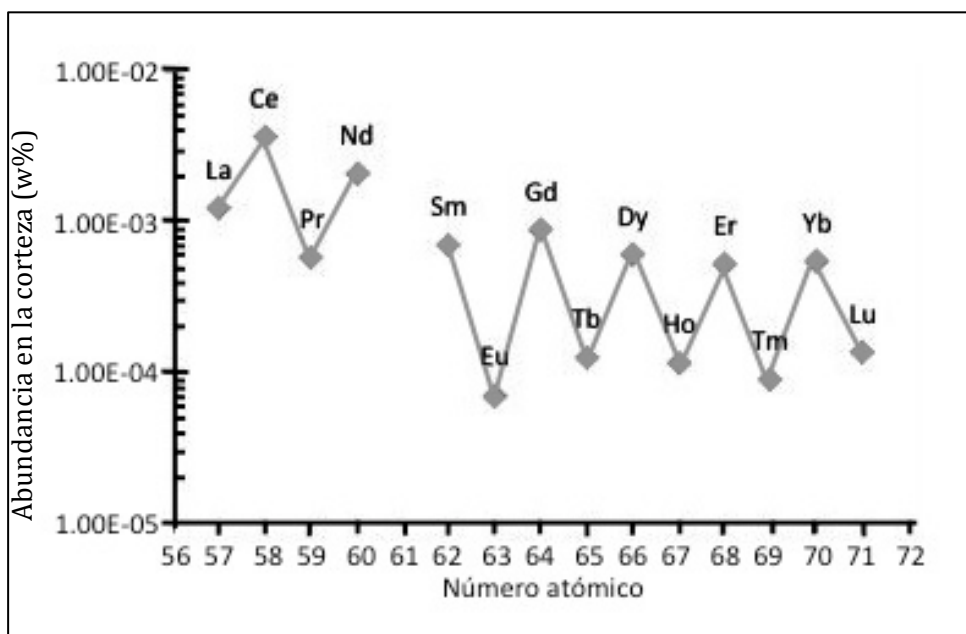


Figura 4. Efecto Oddo-Harkins. Los elementos pares presentan mayor abundancia con respecto a los impares. Imagen modificada de Jordens y col. (2013).

Los elementos Ce y Eu poseen más de un estado de oxidación ya que, además de poder contar con el estado 3+, también pueden presentar un estado 4+ y 2+ respectivamente (Figura 5), dicho comportamiento anómalo se refleja en el diagrama normalizado. Dichas anomalías pueden cuantificarse conociendo la relación entre el valor que se obtuvo del elemento en la muestra de estudio y un valor esperado que se calcula interpolando con los valores ya normalizados de los elementos próximos, por ejemplo en el caso de Eu la interpolación se haría con Sm y Gd. Así, la relación indica la medida de la anomalía, si se obtiene un valor mayor a 1 es positiva y menor a 1 será negativa (Rollinson, 1993).

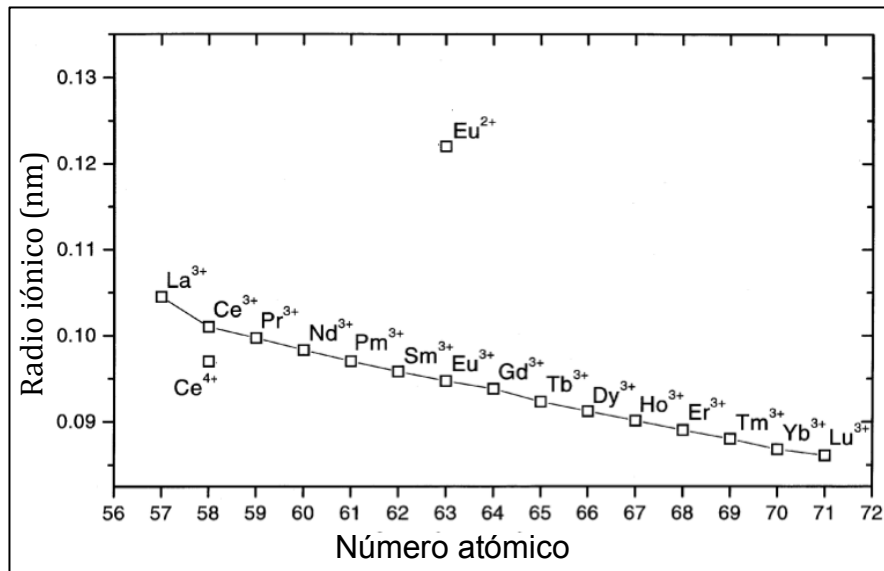


Figura 5. Fenómeno de contracción lantánida en los ETR y anomalía Ce y Eu. Imagen modificada de Jordens y col. (2013).

Sin embargo, estas anomalías no siempre pueden presentarse sino que dependerá del ambiente en donde estén los elementos que muestren este comportamiento. En el caso de Eu que puede presentar 2+ y 3+, el primer estado de oxidación se dará si está en un ambiente reducido y con ello obtendrá una carga y radio iónico similar al  $\text{Ca}^{2+}$  lo que haría que este elemento pudiese sustituirlo. Para el caso de la anomalía de Ce, éste puede adoptar estados 3+ y 4+, siendo en condiciones oxidantes cuando muestra este último estado y originando  $\text{CeO}_2$  que puede ser encontrado al estudiar suelos (Henderson, 1989).

### 1.6 ETR en suelos y su transporte

El conocimiento de la distribución de los ETR presentes en el suelo es crucial porque de esta manera se puede comprender su distribución desde que éstos son libres a partir de su fuente, la forma en la que realizan su transporte y cómo es que pueden quedar inmovilizados nuevamente y en qué condiciones (Laveuf y Cornu, 2009).



Al estudiar el suelo es importante considerar las condiciones fisicoquímicas del agua con la que interactúa ya que pueden formarse complejos que los transporten a través de sus horizontes, originando una distribución que pueda ayudar a comprenderlos (Aubert y col., 2001).

En el suelo los ETR, pueden formar complejos con los iones carbonato (Figura 6), esta complejación aumenta con el incremento del pH (como máximo pH 10) por lo que los ETR pueden ser transportados en complejos como bicarbonatos  $(\text{ETR}\text{HCO}_3)^{2+}$  carbonatos  $(\text{ETR}\text{CO}_3)^{+1}$ , policarbonatos  $-\text{ETR}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  y  $(\text{ETR}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$  ó especies  $\text{ETR}^{3+}$ . Se sabe que la estabilidad de los complejos es mayor cuando los ETRP están presentes, así la solución del suelo podrá llevar preferentemente a los ETRP liberados durante la disolución de los carbonatos (Laveuf y Cornu, 2009).

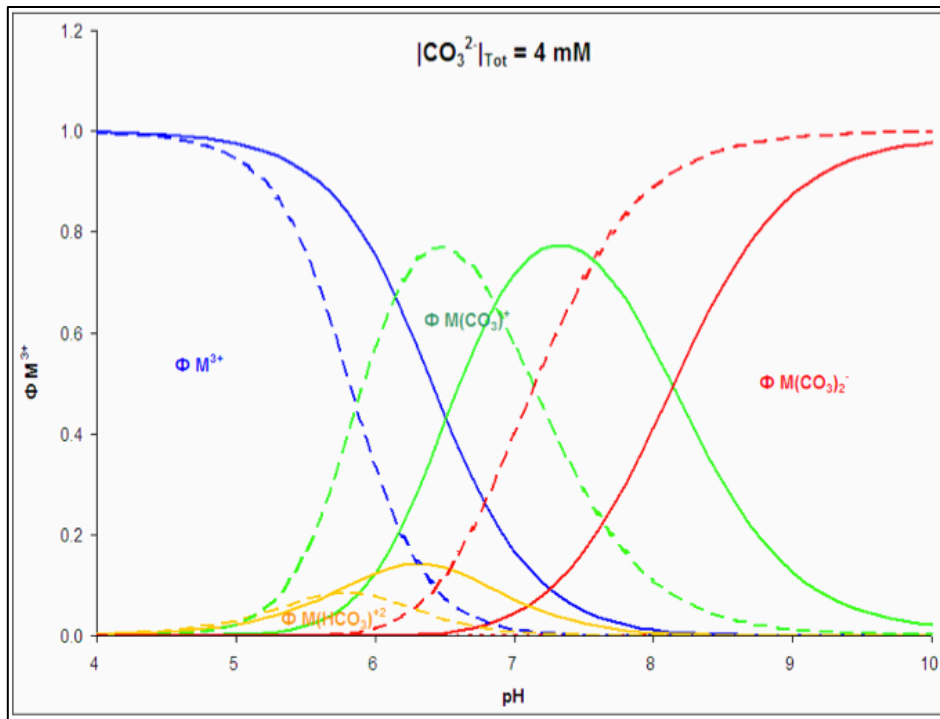


Figura 6. Diagrama de especies carbonatadas con ETR:  $M^{3+}$ ,  $M(\text{CO}_3)^+$ ,  $M(\text{CO}_3)_2^-$ ,  $M(\text{HCO}_3)^{2+}$ ,  $M = \text{ETR}$  y  $(\text{CO}_3^{2-}) = 4 \text{ mM}$ . Las líneas continuas representan complejos carbonatados con  $\text{La}^{3+}$  y las punteadas con  $\text{Lu}^{3+}$ . Imagen tomada de Aliaga, (2009).

Otros complejos son los derivados del Fósforo como,  $\text{ETR}\text{H}_2\text{PO}_4^{2+}$ ,  $\text{ETR}\text{HPO}_4^+$ ,  $\text{ETR}(\text{HPO}_4)_2^-$ ,  $\text{ETRPO}_4^0$ , éstos han sido estudiados en un valor de pH de 7 a 9. Este elemento es utilizado como indicador de productividad en los suelos (Johannesson y col., 1996).

El pH es un factor crucial para este transporte, ya que la estabilidad de los complejos con ETR se puede ver favorecida por ciertos valores, así mientras la solución del suelo está migrando, los complejos formados pueden llegar a precipitar cuando encuentren condiciones adecuadas (Laveuf y Cornu, 2009).

### 1.6.1 Mineralogía primaria

Generalmente la composición del material parental va a controlar la abundancia de los minerales primarios y con ello el contenido de ETR. En el caso de estos minerales, que son aquéllos que no han sido alterados desde la formación de la roca, pueden existir diferencias importantes en cuanto a la presencia o falta de los ETR (Aide y Aide, 2012).

Los minerales apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ) y zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ ) son los que frecuentemente poseen a los ETR en los suelos, por lo que son los que más van a influir en la presencia de éstos. Se sabe que de manera general los minerales de fosfato como apatita( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ) y monacita( $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y}) \text{PO}_4$ ) y su posterior disolución los hace fuentes importantes de los ETRP en suelos además del Zr, siendo este último crucial en las capas más profundas del perfil del suelo, pues puede presentarse en una alta concentración indicando su papel como un probable mineral que une ETRP (Aubert y col., 2001).

### 1.6.2 Mineralogía secundaria y precipitación.

En cuanto a los minerales del tipo secundario, es decir que resultan después de la formación de una roca y generalmente de la alteración de un mineral primario

(Kearey, 1996), se sabe que los ETR en algunos casos se pueden encontrar sustituyendo algún otro elemento en la red que forma al cristal mineral (Aide y Aide, 2012). Las causas por las cuales se da este fenómeno se refieren principalmente a la disponibilidad de elementos que tengan un radio iónico adecuado para poder estar en el mineral y que las condiciones tales como carga, la fuerza de los enlaces y el radio iónico sean óptimas dadas las condiciones estructurales (Henderson, 1989).

Algunos de los minerales que pueden unir ETR en su estructura son muy conocidos debido a su interés en la explotación. En los Cuadros 1 y 2 se muestran algunos minerales de importancia, en este caso, provenientes de carbonatos y de fosfatos que pueden incorporar ETR (Jordens y col., 2013).

Cuadro 1. Minerales de carbonato que pueden unir ETR en su estructura. Cuadro modificado de Jordens y col. (2013).

Nombre del mineral	Fórmula Química
Ancilita (Ce)	$\text{Sr (Ce,La)(CO}_3)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Ancilita (La)	$\text{Sr (La,Ce)(CO}_3)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$
Bastnasita (Ce)	$(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)\text{F}$
Bastnasita (La)	$(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$
Bastnasita (Y)	$\text{Y}(\text{CO}_3)\text{F}$
Calcio-ancilita (Ce)	$(\text{Ca, Sr})\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
Calcio-ancilita (Nd)	$\text{Ca}(\text{Nd,Ce,Gd,Y})_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
Doverita	$\text{YCaF}(\text{CO}_3)_2$
Parisita (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Parisita (Nd)	$\text{Ca}(\text{Nd,Ce})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Sinquisita (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Sinquisita (Nd)	$\text{Ca}(\text{Nd, La})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Sinquisita (Y)	$\text{Ca}(\text{Y,Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}$

Cuadro 2. Minerales de fosfatos que pueden unir ETR en su estructura. Cuadro modificado de Jordens y col. (2013).

Nombre del mineral	Fórmula Química
Britolita (Ce)	$(\text{Ce,Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Britolita (Y)	$(\text{Y,Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Brookita	$(\text{Ca,Th,Ce})(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chevkinita (Ce)	$(\text{Ca,Ce,Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$
Churchita (Y)	$\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Carnalita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Florencita (Ce)	$\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Florencita (La)	$(\text{La,Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Fluoroapatita	$(\text{Ca,Ce})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Gorceicita	$(\text{Ba,REE})\text{Al}_3[(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Monacita (Ce)	$(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$
Monacita (La)	$(\text{La,Ce,Nd,Th})\text{PO}_4$
Monacita (Nd)	$(\text{Nd,Ce,La,Th})\text{PO}_4$
Rabdofano (Ce)	$(\text{Ce,La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rabdofano (La)	$(\text{La,Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Rabdofano (Nd)	$(\text{Nd,Ce,La})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Por otro lado la liberación de los ETR de los minerales debido a disolución puede llevar a reacciones de precipitación originando minerales de ETR secundarios, algunos ejemplos se encuentran con fluoruros (Fluocerita,  $\text{CeF}_3$ ), fosfatos (Florencita,  $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y carbonatos (Lantanita,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Henderson, 1989).

### 1.6.3 Adsorción

Los ETR pueden transportarse como iones libres (estado de oxidación 3+), y debido a su carga positiva pueden ser atraídos por compuestos que cuentan con una carga negativa. Ejemplos de este tipo generalmente hacen referencia a arcillas como la caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) y haloisita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); esta propiedad estará relacionada con la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas presentes en el suelo que se estudia, sin embargo, también puede favorecerse por las condiciones de acidez del suelo, en el caso de estas arcillas ha sido probado que esta asociación puede darse en un pH neutro a moderadamente ácido (Sanematsu y col., 2012).

### 1.7 Ignimbrita Xaltipan

Una ignimbrita es una roca ígnea de origen volcánico, formada por acumulación de ceniza consolidada también llamada toba, de consistencia porosa (Kearey, 1996). La ignimbrita Xaltipan proviene de la actividad volcánica de la caldera de los Húmeros hace 460 mil años. (Ferriz y Mahood, 1984). Dicha roca, posee una composición riolítica (Figura 7) y su análisis de ETR comparado con diversas muestras colectadas en la región de Zapotitlán, demuestran que se trata de la misma ignimbrita (Figura 8) (Dávila y col., en preparación).

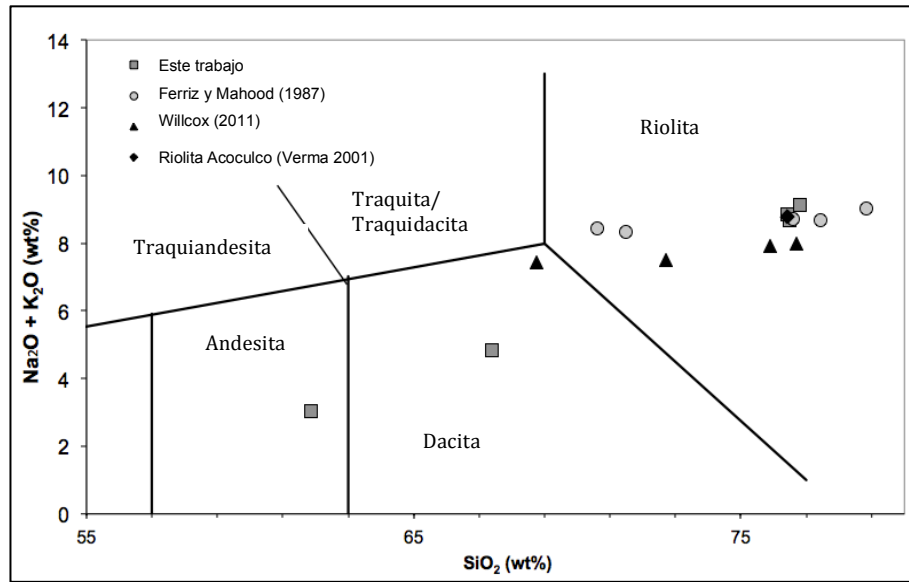


Figura 7. Diagrama de clasificación de rocas de acuerdo a su composición. La ignimbrita Xaltipan se ubica en la composición riolítica. Imagen modificada de Dávila y col., en preparación.

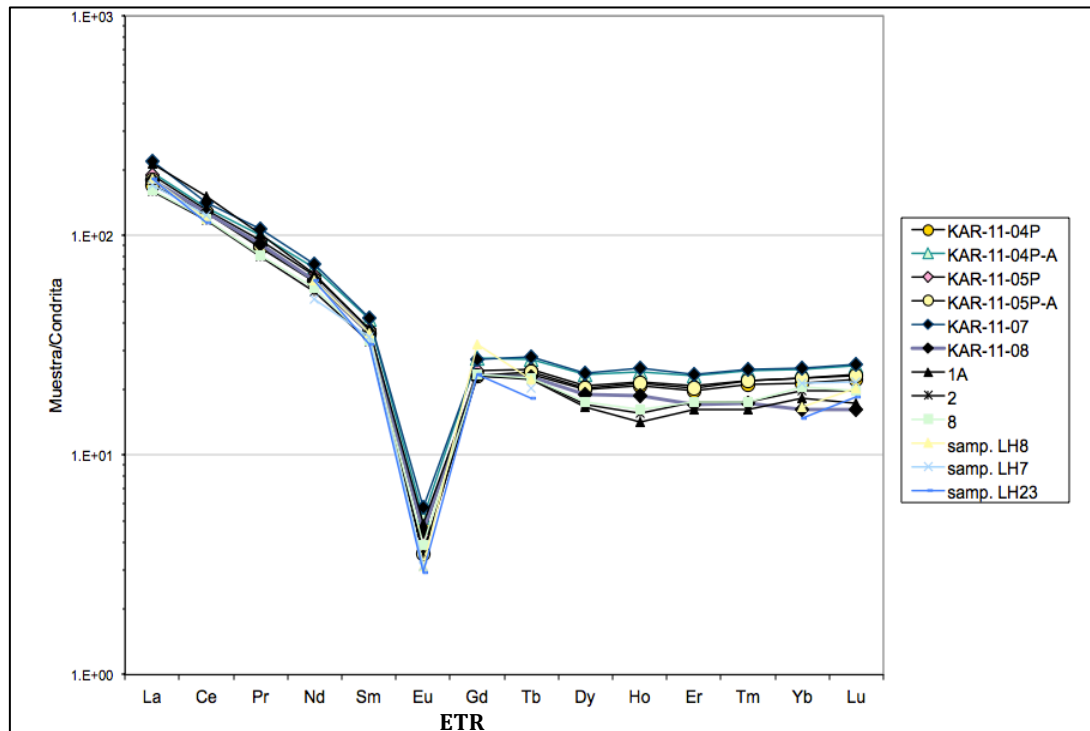


Figura 8. Diagrama de ETR de la ignimbrita Xaltipan. Muestras colectadas en la región de Zapotitlán con iniciales KAR, 1A, 2 y 8. Muestras de ignimbrita LH8, LH7 y LH23 reportadas por Ferriz y Mahood, 1984. (Dávila y col., en preparación).

## 2. HIPÓTESIS

Para obtener información acerca del origen y transporte de los ETR en suelos kársticos es necesario un ambiente controlado que permita realizar una aproximación a los fluidos que percolan en este ambiente, un experimento de lixiviación en un sistema suelo-toba puede ser comparado a los procesos de intemperismo que ocurren de manera natural, suponiendo que el agua empleada corresponde a los lixiviados naturales y el suelo a la fase ya intemperizada de la roca que lo forma, de esta manera:

La columna suelo-toba montada para la realización de este experimento funciona como un correcto análogo a las condiciones de la gruta Las Kármidas.

Las varias proporciones litológicas empleadas para las columnas suelo-toba permitirán la identificación de las diferentes fuentes de elementos de tierras raras.

El empleo de agua de lluvia sintética y agua saturada con  $\text{CaCO}_3$  permitirá identificar las mejores condiciones de simulación del epikarst.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 General

- Identificar las fuentes y los procesos de disolución y transporte de elementos de tierras raras (ETR) en una columna de suelo-toba como análogo a los procesos geoquímicos en el epikarst de Zapotitlán de Méndez, Puebla.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Montar 4 columnas suelo-toba con diferentes proporciones y monitorearlas para conocer su papel como sistema análogo al epikarst de Zapotitlán de Méndez, Puebla.
- Lixiviar las columnas suelo-toba empleando agua de lluvia sintética y agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ .
- Conocer la fuente de los elementos de tierras raras (ETR) a partir de las proporciones litológicas empleadas.



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Materiales

#### 4.1.1 Suelo, roca caliza e Ignimbrita Xaltipan

Los experimentos fueron realizados empleando suelo seco, roca caliza e ignimbrita Xaltipan ó toba, de la localidad de Zapotitlán de Méndez, Puebla (Figura 9).

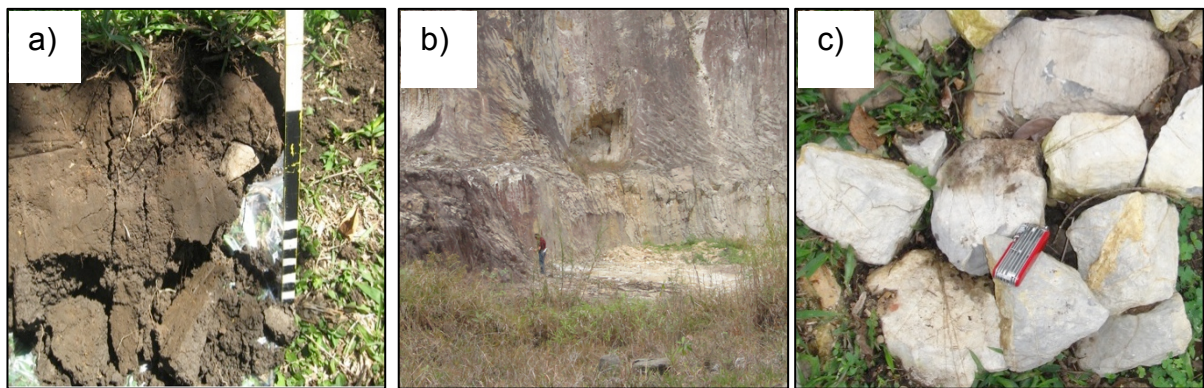


Figura 9. Muestras colectadas en Las Kármidas. a) Colecta de suelo<sup>1</sup>, b) Zona de colecta de ignimbrita Xaltipan<sup>2</sup>, c) Colecta de roca caliza<sup>2</sup>.

#### 4.1. 2. Lixiviaciones en columnas

En el caso de los ejercicios de lixiviación, fueron realizados en un sistema de 4 columnas de plexiglás diseñadas específicamente para este tipo de trabajo, las cuales contaron con diferentes proporciones de suelo y toba.

La lixiviación fue realizada con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$  en 2 columnas y agua de lluvia sintética en el caso de las siguientes 2 columnas (Figura 10). El agua fue suministrada con la ayuda de una bomba peristáltica, para así conocer la cantidad

---

<sup>1</sup> Muestra colectada en marzo 2011; <sup>2</sup> Compárese persona al fondo con la dimensión de la ignimbrita, colecta de muestras marzo 2013.

de agua de entrada de las columnas, así como para tener un control adecuado del flujo. Además, fueron colocadas válvulas de apertura en la parte superior a las columnas con las cuales, se reguló la distribución de agua.

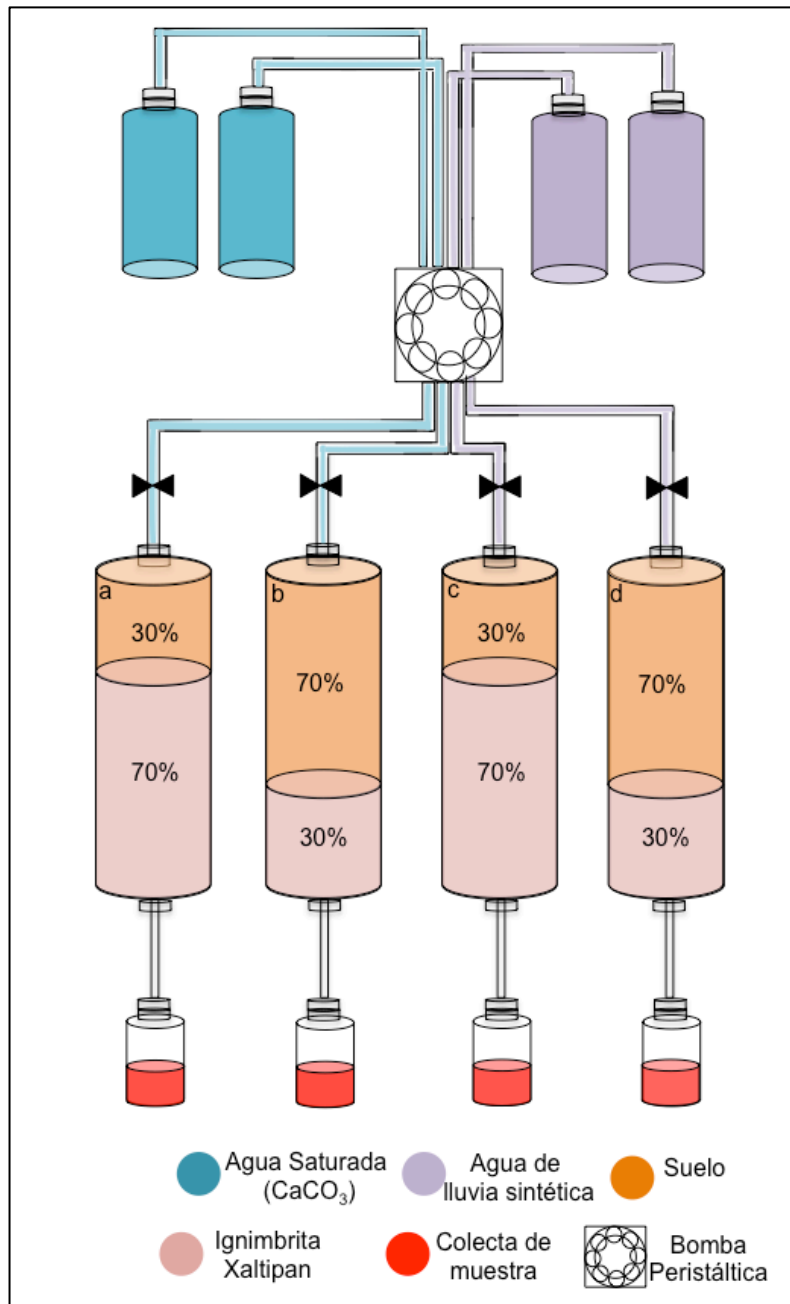


Figura 10. Sistema de columnas para ejercicios de lixiviación. Cada una cuenta con proporciones diferentes de suelo (naranja) e ignimbrita Xaltipan (toba) (rosa). En la parte superior fue colocada el agua saturada en CaCO<sub>3</sub> y el agua de lluvia sintética.

Los envases empleados en la toma de muestra fueron lavados con  $\text{HNO}_3$  y enjuagados con agua MilliQ. Además, las columnas y conexiones empleadas fueron previamente lavadas de igual forma.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Extracción en lote

Se realizó este método con el fin de conocer el potencial de liberación de cada uno de los materiales de estudio y la identificación de las principales fuentes de suministro de los ETR, así con esta información pudo concretarse el material a emplear en el contenido de las columnas.

En un frasco de polipropileno previamente lavado con  $\text{HNO}_3$ , se colocaron 10 gramos de muestra (suelo, roca caliza y toba) a los que les fueron agregados 40 ml de los distintos tipos de agua que se usarían en el sistema de columnas (saturada en  $\text{CaCO}_3$  con pH 8.14 y agua de lluvia sintética, acidificada con  $\text{CO}_2$  hasta un pH 5.7), posteriormente fueron agitadas a 200 rpm por diferentes periodos de tiempo (12, 24, 60, 154 horas). Cada muestra fue filtrada (tamaño de poro  $0.45 \mu\text{m}$ ) y acidificada con dos gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado tridestilado y almacenados a  $2^\circ\text{C}$  para su posterior análisis. Las concentraciones de ETR fueron determinadas mediante el Sistema Desolvatador-Nebulizador por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (DSN-ICP-MS) (Aliaga y col., 2013).

### 4.2.2 Montaje de las columnas suelo-toba

Fue realizado el montaje de 4 columnas de material plexiglás. En ellas se depositaron diferentes proporciones de suelo y toba, es decir, de suelo e ignimbrita Xaltipan provenientes de la zona epikárstica de la gruta Las Kármidas. El montaje fue realizado en el cuarto ultralimpio del Centro de Geociencias, UNAM Juriquilla, el cual, cuenta con un ambiente controlado (Número de partículas  $<0.5 \mu\text{m}/\text{m}^3$ ). La

figura 10 muestra el diseño empleado donde, en la parte superior se encuentran 4 recipientes de 1 litro de capacidad que corresponden al almacén de agua empleada para la lixiviación de las columnas, las cuales fueron suministradas continuamente del agua a emplear. En la parte media se encuentran las columnas empleadas y sus proporciones, comenzando de derecha a izquierda, con un contenido en 70% de toba, 30% suelo (a), seguido de un 30% toba, 70% suelo (b), éstas dos columnas fueron lixiviadas con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , a continuación 70% toba y 30% suelo (c) y con un 30% de toba y 70% suelo (d), finalmente estas dos columnas fueron lixiviadas con agua de lluvia sintética. En la parte inferior del diseño fueron colocados los envases de recolección de agua de lixiviación. Las muestras, fueron colectadas en frascos de polipropileno previamente lavados en  $\text{HNO}_3$  y enjuagados con agua MilliQ, posteriormente filtradas (tamaño de poro 0.45  $\mu\text{m}$ ), y acidificadas con  $\text{HNO}_3$  concentrado tridestilado (2 gotas) y almacenadas a 2 °C. Las concentraciones de ETR fueron determinadas mediante la técnica DSN-ICP-MS (Aliaga y col., 2013).

#### 4.2.3 Agua saturada en $\text{CaCO}_3$

Fueron preparados 46 L de agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ . Se preparó la solución por lotes, inicialmente agregando 100 gramos de roca caliza previamente triturada, por cada litro de agua MilliQ. Se dejó equilibrar sin agitación por un periodo de 8 horas, periodo tras el cual la solución alcanzaba un pH de 9.5, posteriormente sólo el agua era renovada y la caliza se mantuvo hasta el término del experimento.

#### 4.2.4 Agua de lluvia sintética

Fueron empleados 46 L de agua acidificada de manera artificial mediante burbujeo de aire hasta alcanzar un pH de 5.7, indicativo de saturación en  $\text{CO}_2$ .

Estos tipos de agua serán utilizadas con la finalidad de identificar posibles cambios en la lixiviación y transporte de elementos traza y así, reflejar de manera más

cercana las condiciones fisicoquímicas de los fluidos que se percolan por el epikarst.

#### 4.2.5 Análisis de muestras de agua usando un Sistema Desolvatador-Nebulizador por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (DSN-ICP-MS)

Las muestras obtenidas de los ejercicios de lixiviación, fueron analizadas mediante la técnica de DSN-ICP-MS (Aliaga y col., 2013). Dicha técnica se encuentra basada en el análisis de agua proveniente de suelos kársticos, la cual, emplea un sistema de introducción de muestra de alta eficiencia al ICP-MS basado en la desolvatación de la misma, que permite un análisis directo de los ETR con un límite de detección que va desde 30-500 fg/g. Además de permitir el análisis de muestras pequeñas que pueden ser de 1-2 ml. Esta técnica, permite minimizar interferencias comunes al análisis y estudio de los ETR, puesto que esta agua posee concentraciones de Ba importantes que pueden generar especies que afectan de manera significativa con la medición de los isótopos de Eu. Sin embargo, la técnica empleada permitirá la eliminación de una especie ( $BaO^+$ ) y la reducción significativa de una especie restante ( $BaOH^+$ ).

### 4.3 Diseño experimental

#### 4.3.1 Extracción en lote

Las muestras obtenidas de este método fueron analizadas por DSN-ICP-MS (Aliaga y col., 2013), siguiendo el procedimiento que se detalla en la sección 4.3.3. Es importante mencionar, que sólo fueron medidas las correspondientes a 12 y 154 horas de agitación, por considerar una diferencia de tiempo suficiente para ver cambios notables en los ETR.

#### 4.3.2 Lixiviación a través de columnas suelo-toba

La colecta de las muestras fue realizada durante 28 días. El experimento comenzó con el material seco dentro de las columnas. Al ser suministradas con agua y al obtener un goteo constante, fue monitoreado el pH el primer día durante 13 horas cada hora y posteriormente fue colectada una muestra al finalizar este tiempo, mientras que las restantes fueron tomadas cada 24 horas. Durante el experimento, inicialmente se contó con una entrada de agua de 216 ml/día/columna, dicho flujo fue duplicado 7 días después para así tener 432 ml/día/columna y continuó siendo duplicado 2 veces más para así tener 864 ml/día/columna y 1728 ml/día/columna cada uno con duración de 7 días, además fue monitoreado el pH de salida de cada una de las columnas al momento de colecta de la muestra.

#### 4.3.3 Análisis de muestras de extracción en lote y lixiviación a través de columnas suelo-toba

Las muestras colectadas fueron analizadas sin ningún otro tratamiento previo a excepción de la acidificación recibida.

En el caso de los experimentos en lote, el análisis inicial de estas muestras permitió, entre otras cosas, establecer un posible rango de concentraciones para las muestras de las columnas de lixiviación.

Para las muestras procedentes de las columnas de lixiviación, con el fin de simplificar el análisis de muestras y resultados, únicamente se analizaron las correspondientes a cada tercer día de muestreo. Cabe mencionar que no se analizó Tb e Yb debido a que no se contaba con estándar gravimétrico para calibrar

Las muestras fueron analizadas en grupos de 10, entre los cuales se intercalaron materiales estándar de referencia, particularmente VIDAC18 (Santos y col., 2007) en una dilución 1:10 y SCREE, PREEE (Verplanck y col., 2001) y VIDAC18 1:1. Se

introdujo en línea una solución de In-Bi con concentración de 5 ppb como estándar interno. Previo al análisis se midieron soluciones de 10 ppb de Ba, con el fin de establecer la proporción de  $\text{BaO}^+$  e  $\text{BaOH}^+$  formados en el ICP-MS y que interfieren con los isótopos del Eu. Se utilizó la Ecuación 5 (Aliaga, 2009) para corregir los datos fuera de línea:

$$I_C = I_T - (\%MO^+)(I_P) \quad (5)$$

Donde  $I_T$  representa la intensidad total de los isótopos de Eu ( $^{151}\text{Eu}$  y  $^{153}\text{Eu}$ ),  $I_P$  la intensidad de los isótopos de interferencia ( $^{134}\text{Ba}$  y  $^{136}\text{Ba}$  respectivamente) y  $\%MO^+$  al porcentaje de especies interferentes generadas.

Posteriormente, fueron calculadas las concentraciones de los elementos ETR empleando una curva de calibración. Al conocer las concentraciones de ETR, éstas fueron normalizadas con el fin de eliminar la variabilidad debido al efecto Oddo-Harkins y para poder identificar posibles fraccionamientos en los ETR.

En este trabajo fueron empleados valores de ETR de diferentes fuentes para normalizar. Comúnmente pueden emplearse estándares de referencia, como es el caso del sedimento llamado North American Shale Composite (NASC) (Cuadro 3), éste posee una ligera anomalía de Ce y puede indicar si hay enriquecimiento o empobrecimiento de ETR en comparación al resto de los sedimentos (Taylor y McLennan, 1985).

Cuadro 3. Concentraciones de ETR en mg/L correspondientes a NASC (Taylor y McLennan, 1985).

Elemento (ETR)	NASC
	Valor reportado
La	32
Ce	73
Pr	7.9
Nd	33
Sm	5.7
Eu	1.24
Gd	5.2
Tb	0.85
Dy	5.8
Ho	1.04
Er	3.4
Tm	0.5
Yb	3.1
Lu	0.48

También, pueden usarse los valores de ETR correspondientes al material de estudio en cuestión, puesto que así se podrá observar el posible fraccionamiento ocurrido en el experimento con respecto a éste. Este es el caso de las muestras de extracción en lote, donde los valores de ETR de caliza, toba y suelo (Anexo A) antes de realizar el experimento fueron empleados. Es importante mencionar que en el caso de caliza no se contó con el estándar gravimétrico para medir Tm.

En el caso de la lixiviación en columnas la normalización se realizó contra la mezcla de los materiales de estudio, es decir, la mezcla de toba y suelo contenida en las columnas, puesto que era conocida la concentración de ETR en suelo y toba (Anexos A) así como el porcentaje que representaba en volumen de la columna.



Para ello se empleo la ecuación 6, con la cual se calculó el valor correspondiente para cada ETR.

$$C_0^i = \sum FC_j^i \quad (6)$$

Donde  $C^i$  representa la concentración de ETR que se quiere calcular, la cual es la sumatoria del producto entre la concentración del ETR ( $C_j^i$ ) en toba ó suelo y F, el valor de porcentaje en volumen que representaba en la columna (0.3 ó 0.7).

Finalmente, al obtener los valores normalizados ( $ETR_N$ ) fueron calculadas las anomalías de Ce y Eu de acuerdo a las ecuaciones 7 y 8 respectivamente.

$$Ce^* = \left( \frac{La_N - Pr_N}{2} \right) - Ce_N \quad (7)$$

$$Eu^* = \left( \frac{Sm_N - Gd_N}{2} \right) - Eu_N \quad (8)$$

Para analizar los resultados, en el experimento de extracción en lote las muestras se compararon de acuerdo al tipo de agua empleado y el tiempo de agitación de la muestra. En cuanto a las muestras de las columnas de lixiviación fueron comparadas de acuerdo a los tratamientos, es decir, tiempo del experimento, tipo de agua de suministro y a las diferentes proporciones de suelo y toba.

## 5. Resultados

### 5.1 Consideraciones para la presentación de resultados

#### 5.1.1 Normalización

Con el fin de poder eliminar la variabilidad de los elementos debido al efecto Oddo-Harkins, pero también identificar más fácilmente cambios, fraccionamiento y distribución de los ETR, su concentración en las muestras es normalizada.

Así, en el presente trabajo, las muestras de los experimentos en extracción se normalizaron contra los valores de ETR de caliza, toba y suelo (Anexo A) de los materiales antes de realizar el experimento. Por otro lado, en el caso de los experimentos en las columnas de lixiviación fue posible normalizar contra la mezcla de estudio, ya que eran conocidas las concentraciones de ETR en cada material de estudio (toba y suelo) así como su proporción en volumen que tenían en la columna.

#### 5.1.2 Anomalía de Ce

Este elemento puede presentar los estados de oxidación +3 y +4, por lo tanto su anomalía puede reflejar un posible cambio redox en el experimento, aunque también pueden ser debidas a la alta reactividad del Ce (+4) con distintas superficies y partículas coloidales (Alibo y Nozaki, 1999), también el estado 4+ permite suponer una relación en minerales ( $\text{CeO}_2$ ).

#### 5.1.3 Anomalía de Eu

El Eu puede presentar los estados de oxidación +3 y +2 y también puede permitir entender los posibles cambios redox presentes en el experimento. Específicamente en condiciones reductivas.

#### 5.1.4 Relaciones elementales (ETRL/ETRP)

Para conocer el fraccionamiento entre los ETR, se estudió la variación en la relación  $Pr_N/Lu_N$  para todas las muestras, asumiendo que  $Pr_N$  y  $Lu_N$  representan el comportamiento típico de ETRL y ETRP respectivamente.

### 5.2 Evaluación del método analítico

#### 5.2.1 Evaluación del método en extracción en lote

Durante la medición de las muestras de extracción en lote por DSN-ICP-MS (Aliaga y col., 2013), la solución de referencia empleada fue VIDAC18 (Santos y col., 2007) con dilución 1:10. En la Figura 11 se puede observar la comparación entre los valores reportados de ETR y los medidos en este trabajo. Los valores de esta agua de referencia se encuentran en el Cuadro 4.

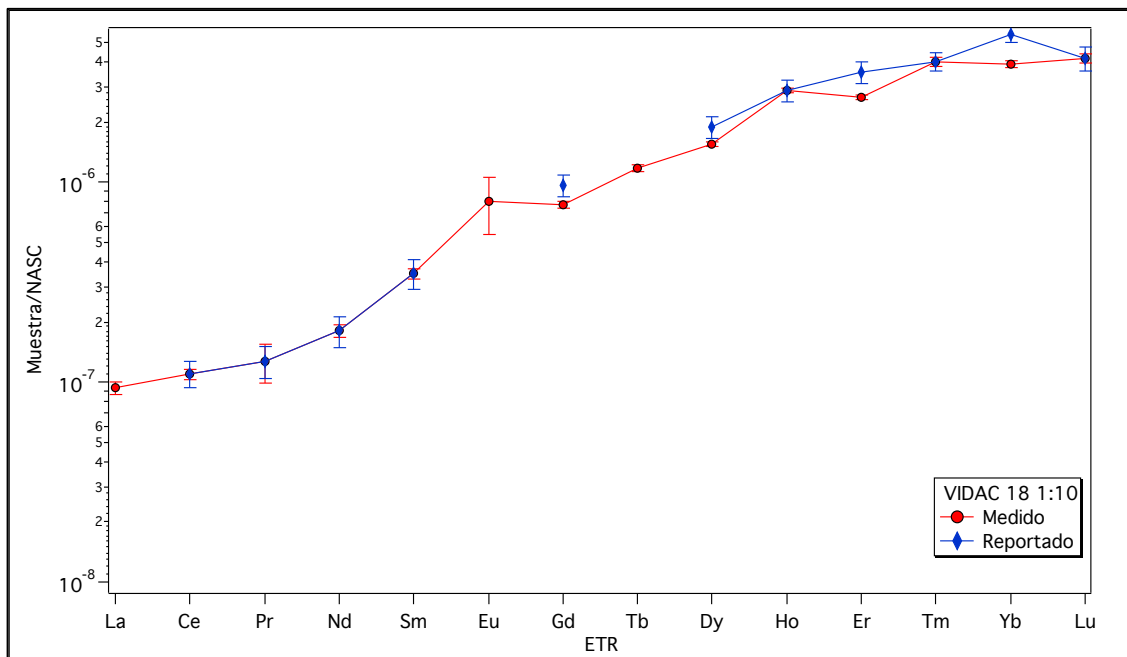


Figura 11. Comparación de valores de VIDAC18 reportados (Santos y col., 2007) y los obtenidos en el presente trabajo.

Cuadro 4. Valores obtenidos de ETR en ng/kg durante la medición de muestras para la solución de referencia VIDAC18. (Santos y col., 2007)

Elemento (ETR)	VIDAC 18 1:10	
	Valor reportado	Valor medido
La		3 ± 0.21
Ce	8 ± 1.2	8 ± 0.47
Pr	1 ± 0.18	1 ± 0.22
Nd	6 ± 1.05	6 ± 0.42
Sm	2 ± 0.33	2 ± 0.12
Eu		1 ± 0.32
Gd	5 ± 0.62	4 ± 0.16
Tb		1 ± 0.04
Dy	11 ± 1.38	9 ± 0.20
Ho	3 ± 0.37	3 ± 0.09
Er	12 ± 1.48	9 ± 0.23
Tm	2 ± 0.21	2 ± 0.10
Yb	17 ± 1.48	12 ± 0.43
Lu	2 ± 0.27	2 ± 0.11

### 5.2.2. Evaluación del método en lixiviación en columnas

Durante la medición de las muestras, las soluciones de referencia fueron medidas: SCREE, PPREEE (Verplanck y col., 2001) y VIDAC18 (Santos y col., 2007). Los valores obtenidos se encuentran en el Cuadro 5 donde se observan los valores medidos en este trabajo y los que se encuentran reportados para cada estándar de referencia, así como en la Figura 12.

Cuadro 5. Valores obtenidos durante la medición de muestras para las soluciones de referencia de ETR en ng/kg: VIDAC18 (Santos y col., 2007), PPREE 1:10 Y SCREE 1:10 (Verplanck y col., 2001).

Elemento (ETR)	VIDAC 18 1:1		PPREE 1:10		SCREE 1:10	
	Reportado	Medido	Reportado	Medido	Reportado	Medido
La		40 ± 4	8169 ± 1798	9941 ± 360	1003 ± 223	927 ± 14
Ce	81 ± 12.6	86 ± 5	16358 ± 2438	19797 ± 704	2504 ± 672	2443 ± 41
Pr	12 ± 1.9	14 ± 1	2154 ± 396	2341 ± 199	437 ± 86	407 ± 5
Nd	62 ± 10.6	58 ± 3	9378 ± 1737	10009 ± 146	2250 ± 275	2271 ± 24
Sm	25 ± 3.4	22 ± 1	2062 ± 457	2166 ± 28	683 ± 95	690 ± 10
Eu		3 ± 1	605 ± 146	661 ± 11	150 ± 21	148 ± 1
Gd	48 ± 6.3	50 ± 1	2418 ± 518	2427 ± 40	836 ± 199	841 ± 13
Dy	110 ± 14	107 ± 2	2235 ± 213	2143 ± 41	825 ± 104	791 ± 10
Ho	31 ± 3.8	29 ± 1	450 ± 27	430 ± 7	164 ± 18	156 ± 2
Er	117 ± 15	113 ± 3	1209 ± 122	1152 ± 24	443 ± 64	427 ± 7
Tm	19 ± 2.2	18 ± 1	150 ± 15	140 ± 2	59 ± 7	53 ± 1
Lu	23 ± 2.8	23	114 ± 9	103 ± 1	46 ± 4	42 ± 1

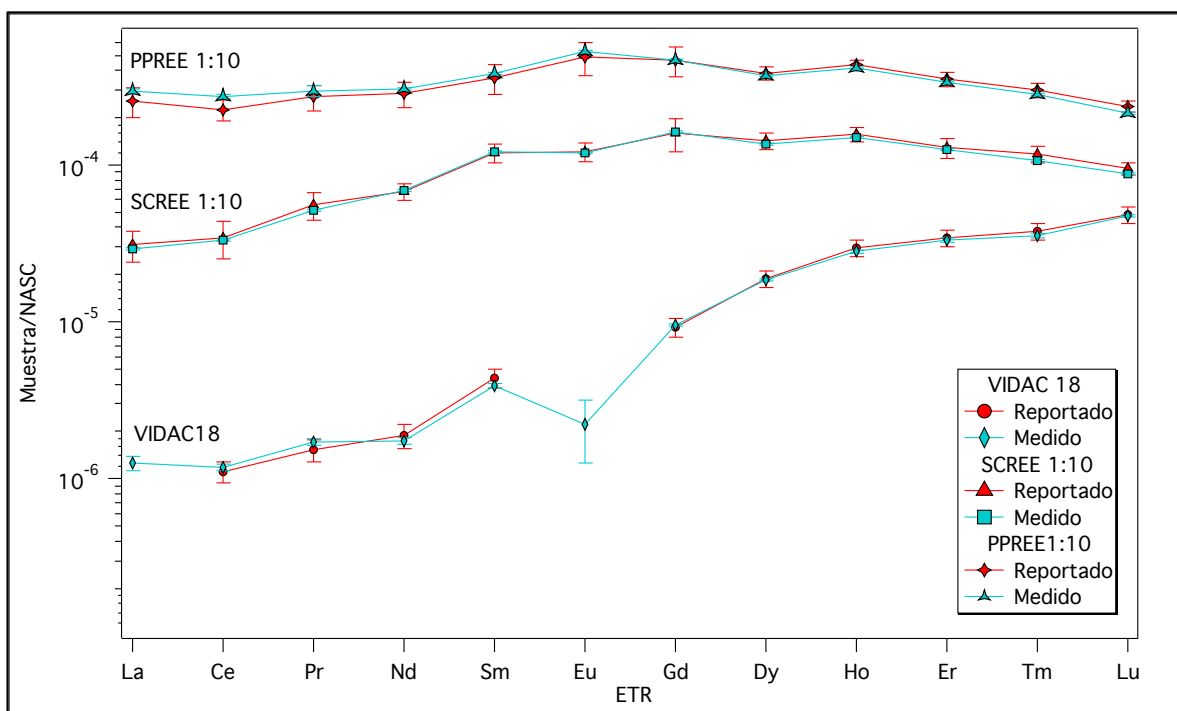


Figura 12. Comparación de valores de VIDAC18 (Santos y col., 2007), SCREE Y PPREEE (Verplanck y col., 2001) reportados y los obtenidos en el presente trabajo.

### 5.3 Extracción en lote

En este experimento se analizaron las muestras de lixiviación correspondientes a 12 y 154 horas de agitación por considerar una diferencia de tiempo suficiente, aunque también se contaba con muestras de 24 y 60 horas. Tomando en cuenta los tipos de agua empleados se presentan los siguientes resultados.

#### 5.3.1 ETR en extracción empleando agua de lluvia sintética

En la Figura 13 se observa que después de 12 horas de agitación, la muestra con la concentración menor es caliza, donde los ETR (totales) se aproximan a 1 ng/kg. En estas muestras la variabilidad observada es el resultado de las concentraciones sumamente bajas y cercanas a los límites de detección reportados en Aliaga, 2009.

En el caso de las muestras de lixiviación de suelo y toba, estas poseen valores de ETR similares a excepción de los elementos La, Ce, Yb y Lu.

En 154 horas de agitación (Figura 13) la muestra de lixiviación caliza presenta los valores menores en ETR (totales) y se aproximan nuevamente a 1 ng/kg. La muestra de lixiviación de suelo posee concentraciones mayores y la proveniente de la toba, concentraciones aún mayores que suelo con excepción de La y Ce.

Dado el bajo aporte de ETR las anomalías observadas son poco significativas para estos resultados.

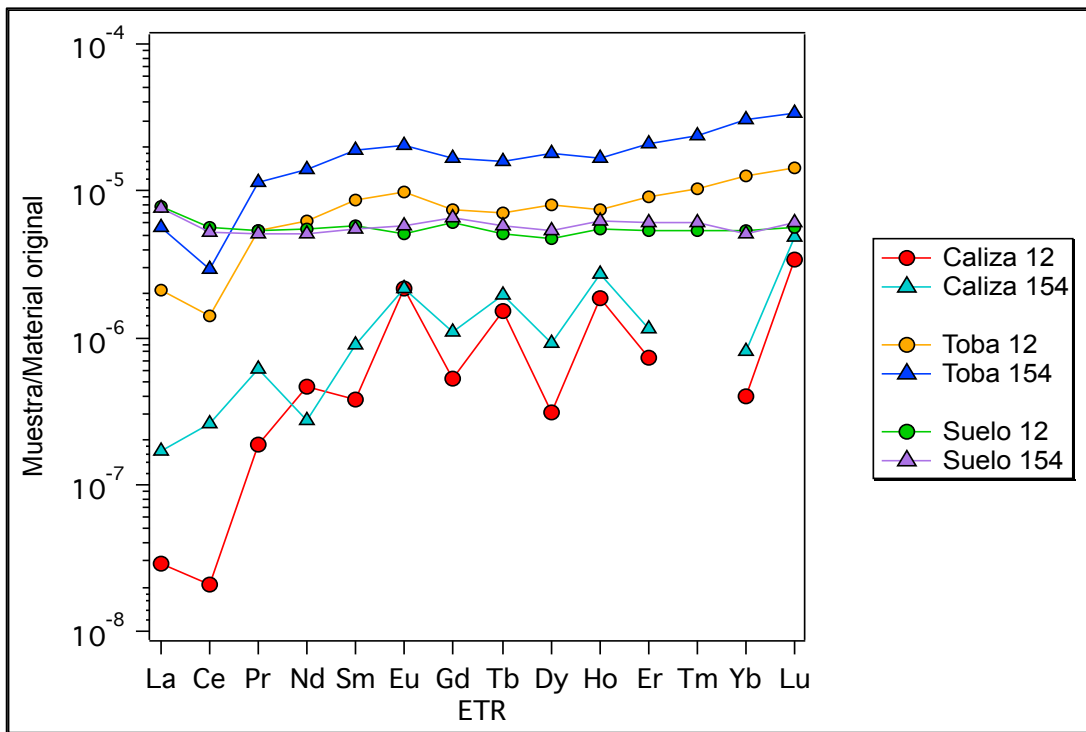


Figura 13. ETR en caliza, toba y suelo a 12 y 154 horas de agitación con agua de lluvia sintética

Para los diferentes intervalos de tiempo (12 y 154 horas) se observa que, los valores de ETR de caliza son las más bajas de aproximadamente 1 ng/kg a pesar del tiempo transcurrido de agitación. Transcurridas 12 horas de agitación, la cantidad de ETRL extraídas de la toba es 455 veces mayor que la caliza, pero muy

similar a lo extraído del suelo. En cambio, durante ese mismo periodo las ETRP extraídas de la toba exceden por un factor de  $\approx 100x$  a las extraídas de la caliza, pero solamente  $2x$  a las extraídas del suelo. Después de 154 horas las ETRL extraídas de la toba son  $260x$  más que la de la caliza y  $2x$  las del suelo, mientras que las ETRP son  $130x$  las de la caliza y  $4x$  las del suelo.

### 5.3.2 ETR en extracción empleando agua saturada en $\text{CaCO}_3$

Para este experimento (Figura 14), la muestra de extracción de caliza presenta las concentraciones menores de ETR (totales) por debajo de  $1 \text{ ng/kg}$  a excepción del Ce que es aún menor. La muestra de lixiviación de toba presenta los valores más altos de ETR seguida por la muestra proveniente de suelo. En el caso de 154 horas de agitación, los valores de ETR en caliza se acercan a  $1 \text{ ng/kg}$ . La muestra con mayores valores de ETR es la toba y le sigue la muestra de suelo.

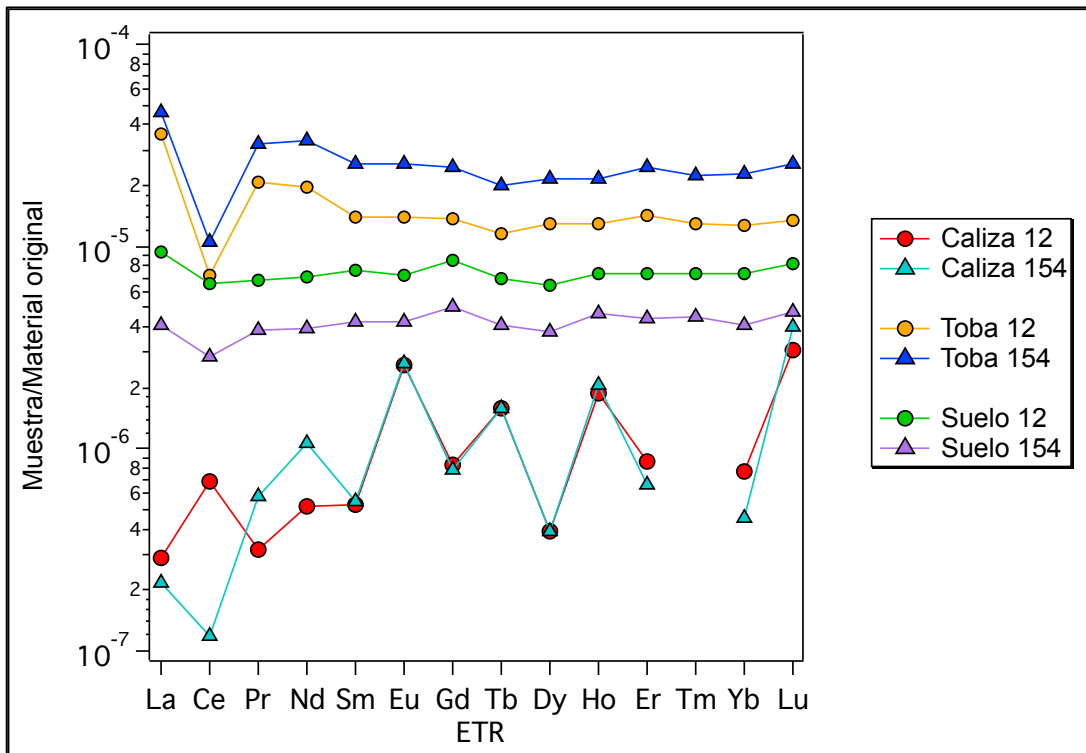


Figura 14. ETR de caliza, toba y suelo a 12 y 154 horas de agitación con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$



Tomando en cuenta los diferentes periodos de tiempo la caliza presenta los valores menores y en ambos casos con concentraciones similares (1 ng/kg) a pesar del tiempo transcurrido. Después de 12 horas de agitación, las ETRL en la muestra de lixiviación de toba exceden por un factor de 540x a las extraídas en caliza y solamente 3x a las extraídas del suelo. En cambio, en ese mismo periodo de tiempo las ETRP extraídas de la toba exceden por un factor de 100x a las extraídas de la caliza, y de 2x en comparación al suelo. Para 154 horas de agitación las ETRL extraídas de la toba son 930X más que la de la caliza y 9x las del suelo, mientras que las ETRP son 220x las de la caliza y 5x las del suelo.

### 5.3.3 Registro de pH en extracción en lote

En el caso de agua de lluvia sintética se observa que las muestras de 154 horas registran una disminución de su pH con respecto a las de 12 horas. Los valores registrados son diferentes al inicial de 5.6 (Figura 15).

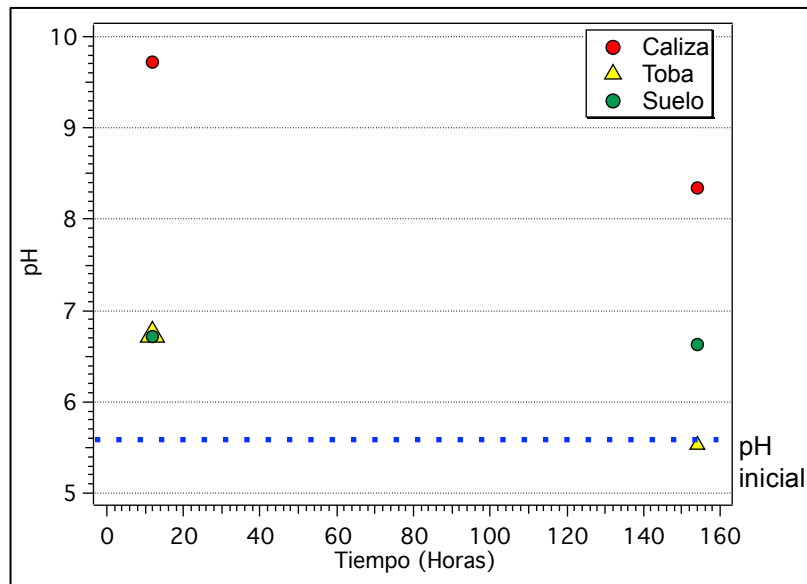


Figura 15. Registro de pH en muestras provenientes de agitación con agua de lluvia sintética. pH inicial 5.6

Por otro lado, en el agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , la caliza y la toba también tienen una ligera disminución de pH transcurridas 154 horas con respecto a 12 horas, aunque esta disminución es menor a 1 unidad de pH; en el caso de suelo, el pH tiene un ligero aumento de 0.3 unidades (Figura 16). Los valores registrados son diferentes al inicial de 8.14.

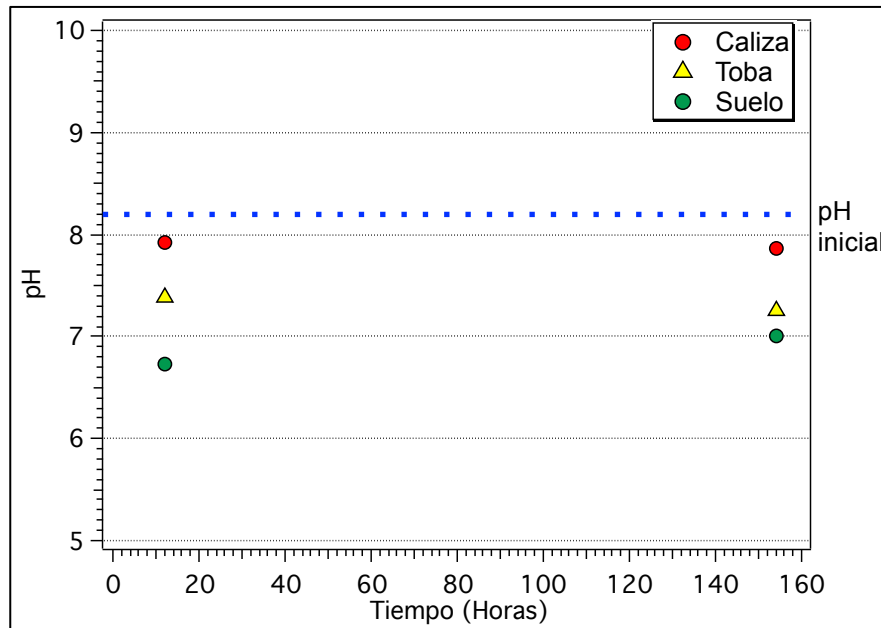


Figura 16. Registro de pH en muestras provenientes de agitación con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

## 5.4 Lixiviación de agua en columnas

### 5.4.1 Montaje de columnas

Para la realización de este experimento se siguió el diseño del montaje de las columnas descrito anteriormente en la Figura 10. El montaje final se puede observar en la Figura 17.

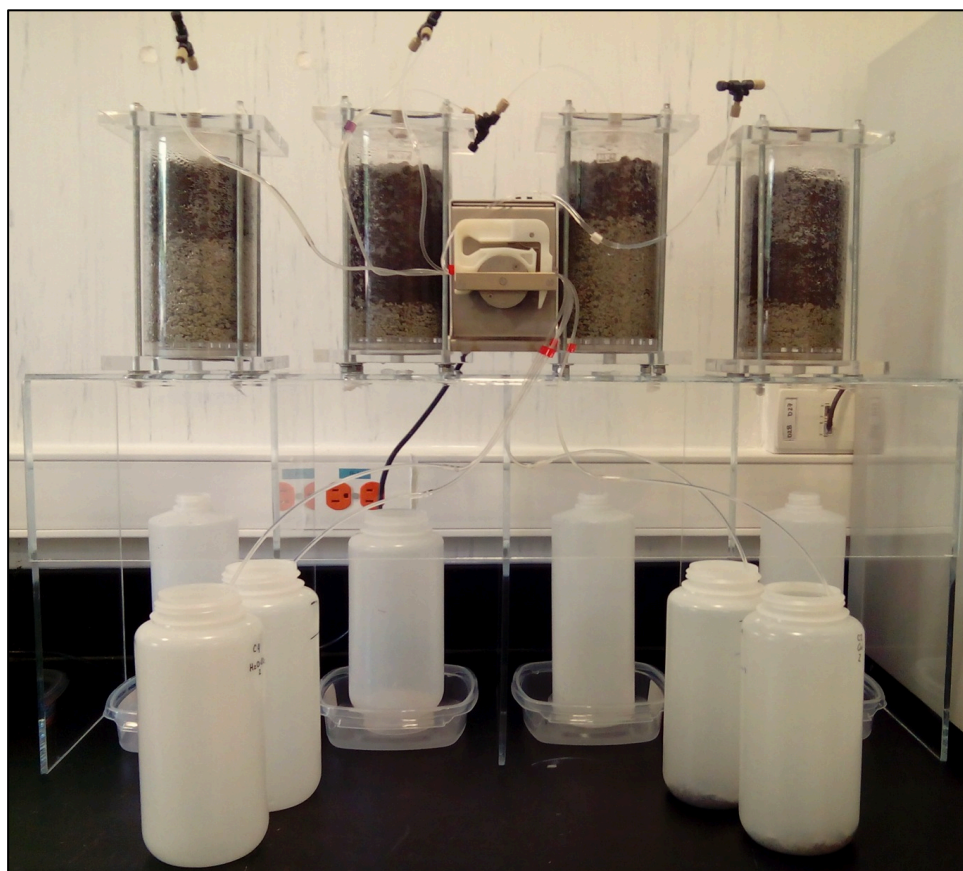


Figura 17. Montaje final para la lixiviación en columnas con agua de lluvia sintética y agua saturada en  $\text{CaCO}_3$

#### 5.4.2 ETR obtenidos en columnas de lixiviación

La determinación de concentración de las muestras fue realizada por DSN-ICP-MS (Aliaga y col., 2013). Los resultados normalizados se muestran a continuación para cada columna empleada.

##### 5.4.2.1 ETR en columna 1 (C1-T7-S3)

Esta columna consistió en 70% toba y 30% suelo, llamada de ahora en adelante como C1-T7-S3 y la cual se lixivió con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , los resultados se presentan en la Figura 18.

Al normalizar los datos obtenidos anteriormente para la columna 1 contra los datos de ETR de la mezcla de la columna, se observa (Figura 18) una anomalía de Ce negativa y una anomalía de Eu también negativa para todas las muestras provenientes de esta columna, lo que podría indicar cambios en las condiciones de óxido-reducción en el ambiente, tema que será tratado con profundidad en la discusión de este trabajo.

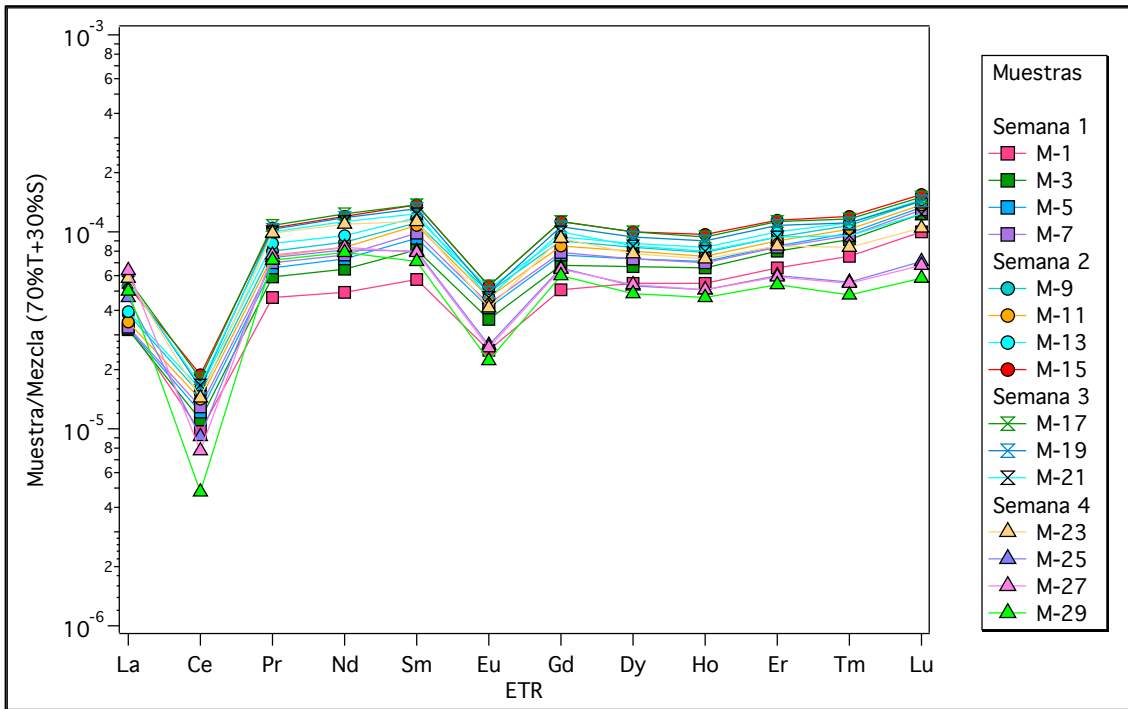


Figura 18. ETR en columna 1 (C1-T7-S3) lixiviada con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$

#### 5.4.2.2 ETR en columna 2 (C2-T3-S7)

Esta columna consistió en 30% toba y 70% suelo, llamada de ahora en adelante como C2-T3-S7 y la cual se lixivió con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , los resultados se presentan en la Figura 19.

En este caso se observa (Figura 19) una anomalía de Ce negativa y una anomalía de Eu también negativa para todas las muestras. Se observa que los valores de

ETR aumentaban gradualmente, pero a partir de la muestra 5 se registra una disminución de los mismos.

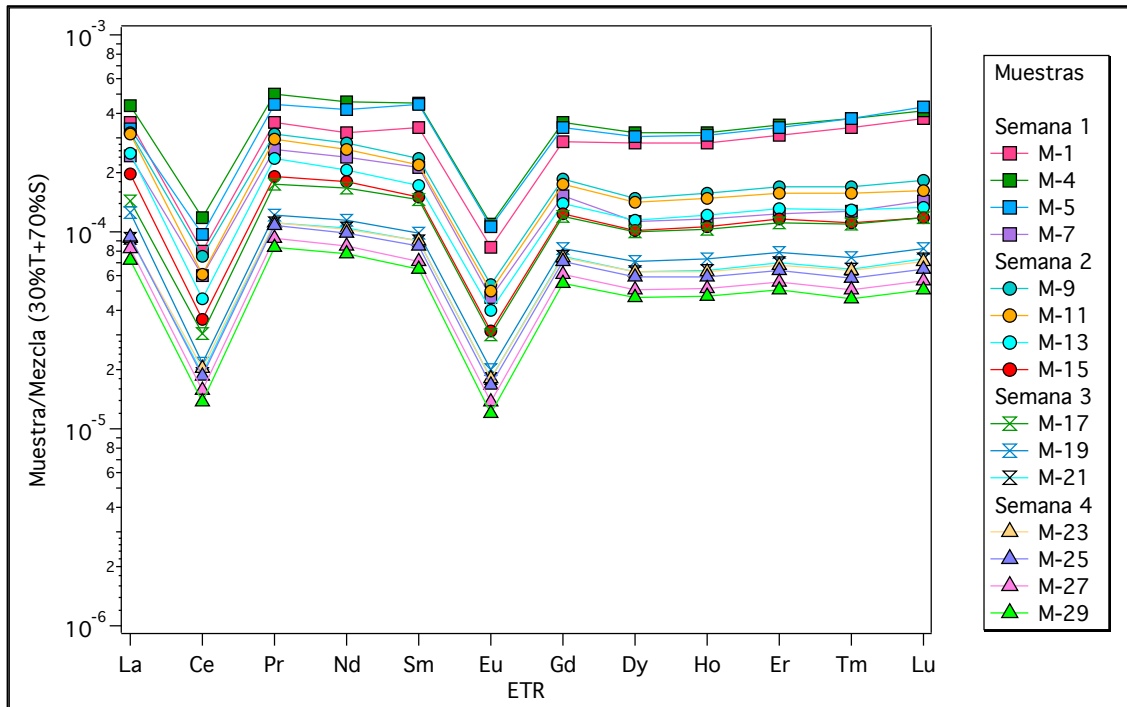


Figura 19. ETR en columna 2 (C2-T3-S7) lixiviada con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$

#### 5.4.2.3 ETR en columna 3 (C3-T7-S3)

Esta columna consistió en 70% toba y 30% suelo, llamada desde ahora como C3-T7-S3 y la cual se lixivió con agua de lluvia sintética, los resultados se presentan en la Figura 20. Se observa que los valores de ETR fueron disminuyendo gradualmente desde la primer muestra analizada hasta finalizar el experimento con la muestra 29. Se observa igual que en las columnas anteriores, una anomalía de Ce y Eu negativa.

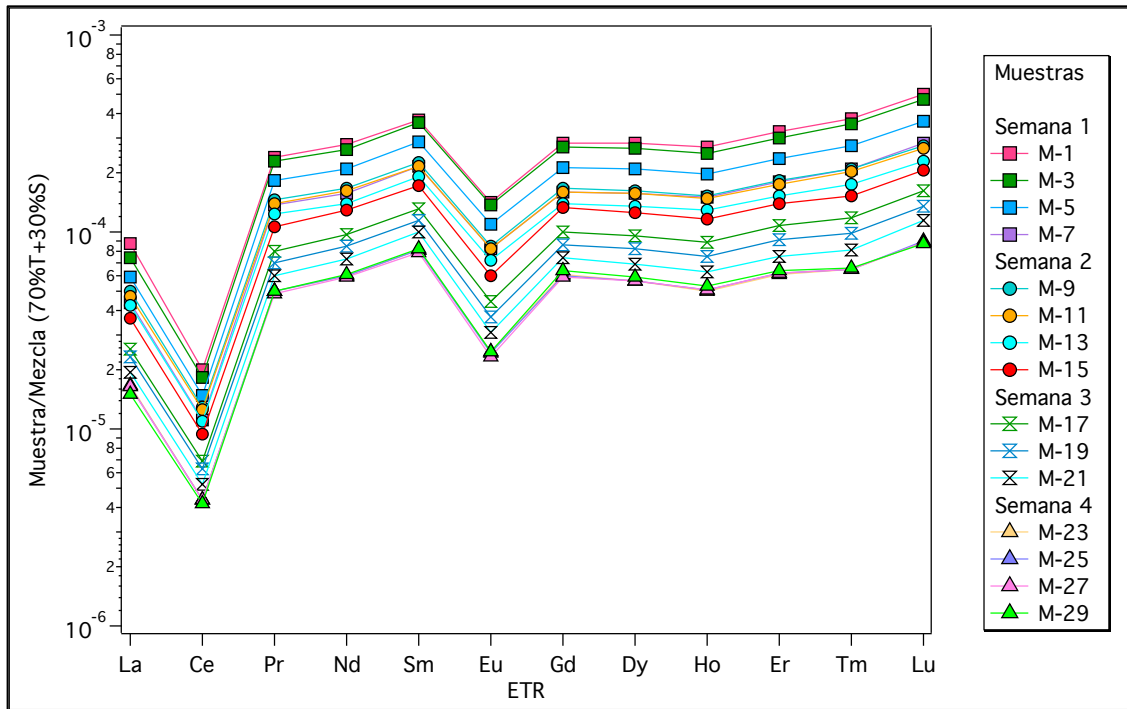


Figura 20. ETR en columna 3 (C3-T7-S3) lixiviada con agua de lluvia sintética

#### 5.4.2.4 ETR en columna 4 (C4-T3-S7)

Esta columna consistió en 30% toba y 70% suelo, llamada desde ahora como C4-T3-S7 y la cual se lixivió con agua de lluvia sintética, los resultados se presentan en la Figura 21.

Se observa una anomalía de Ce y Eu negativa. También, es posible observar cambios en las ETRP agrupadas en 3 segmentos, donde el primer grupo corresponde la muestra 1 a 9, el segundo de la muestra 11 a 21 y el tercero de la muestra 23 a 29. Sólo en el tercer grupo (23-29) corresponde a los cambios de flujo que se realizaban cada semana duplicando el volumen de entrada de agua.

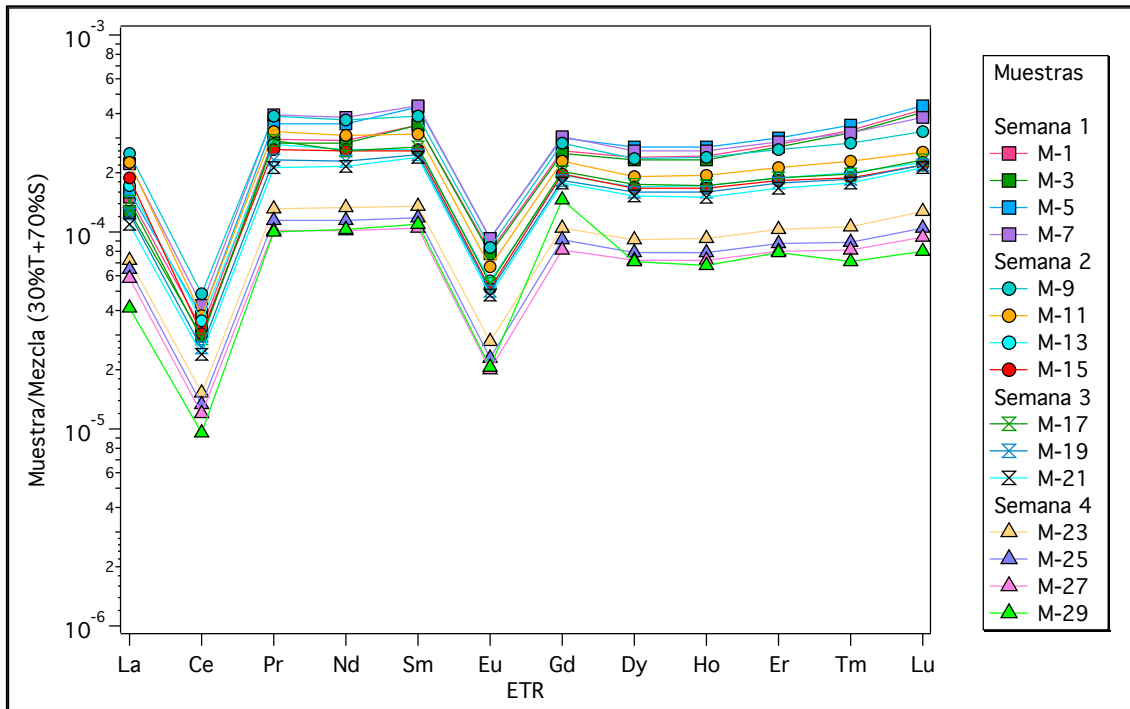


Figura 21. ETR en columna 4 (C4-T3-S7) lixiviada con agua de lluvia sintética

### 5.4.3 Anomalía de Ce

Al haber observado anteriormente la anomalía de Ce negativa presente en cada una de las columnas, las 4 fueron graficadas (Figura 22). Es posible observar que, aunque las 4 columnas comienzan con valores negativos diferentes entre sí, al término del experimento llegan a un valor de anomalía similar. También, se observa que conforme avanza el tiempo del experimento, la anomalía de Ce va disminuyendo gradualmente para cada columna. De manera especial, la columna 1 posee un comportamiento que difiere, puesto que su anomalía al comenzar el experimento disminuye gradualmente en la primer y segunda semana (semanas del experimento señaladas con línea punteada) y posteriormente aumenta, para así, llegar al final con valores similares a las demás columnas.

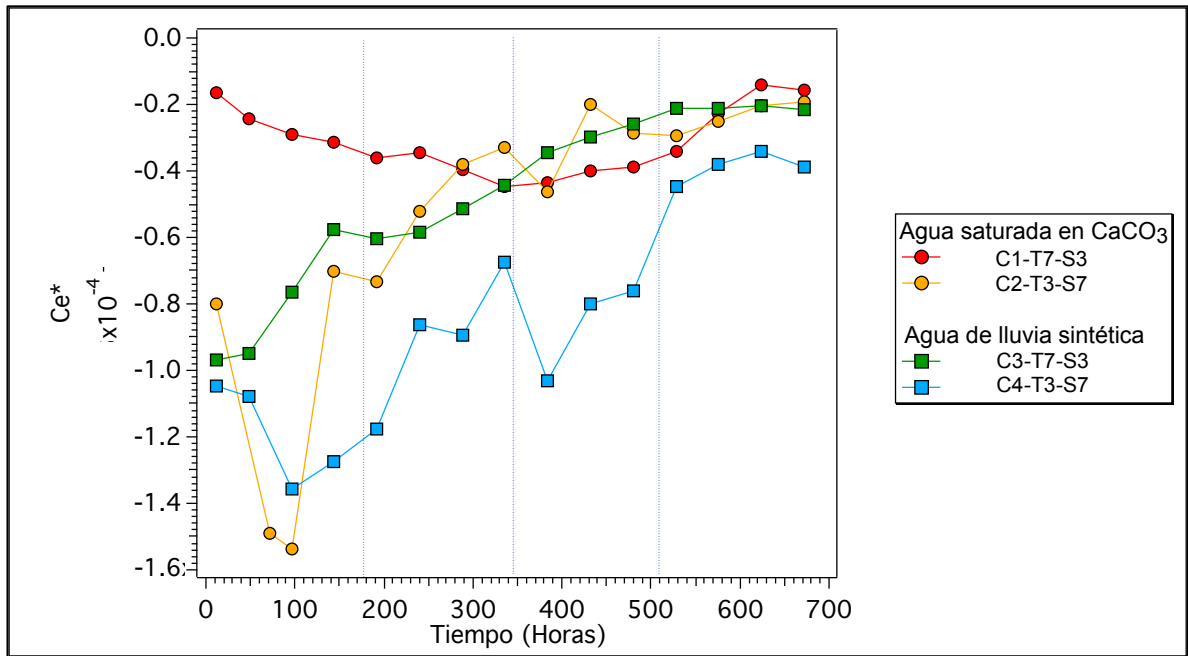


Figura 22. Anomalia de Ce presente en las 4 columnas de lixiviación.

#### 5.4.4 Anomalia de Eu

En el caso de la anomalía de Eu negativa presente en las columnas (Figura 23) se observa que igualmente al Ce, las 4 comienzan con valores negativos y al término del experimento llegan a valores similares. También, se observa con el avance del tiempo que la anomalía de Eu va disminuyendo. Nuevamente la columna 1 posee un comportamiento en el que su anomalía al comenzar, disminuye gradualmente en la primer y segunda semana y posteriormente aumenta.



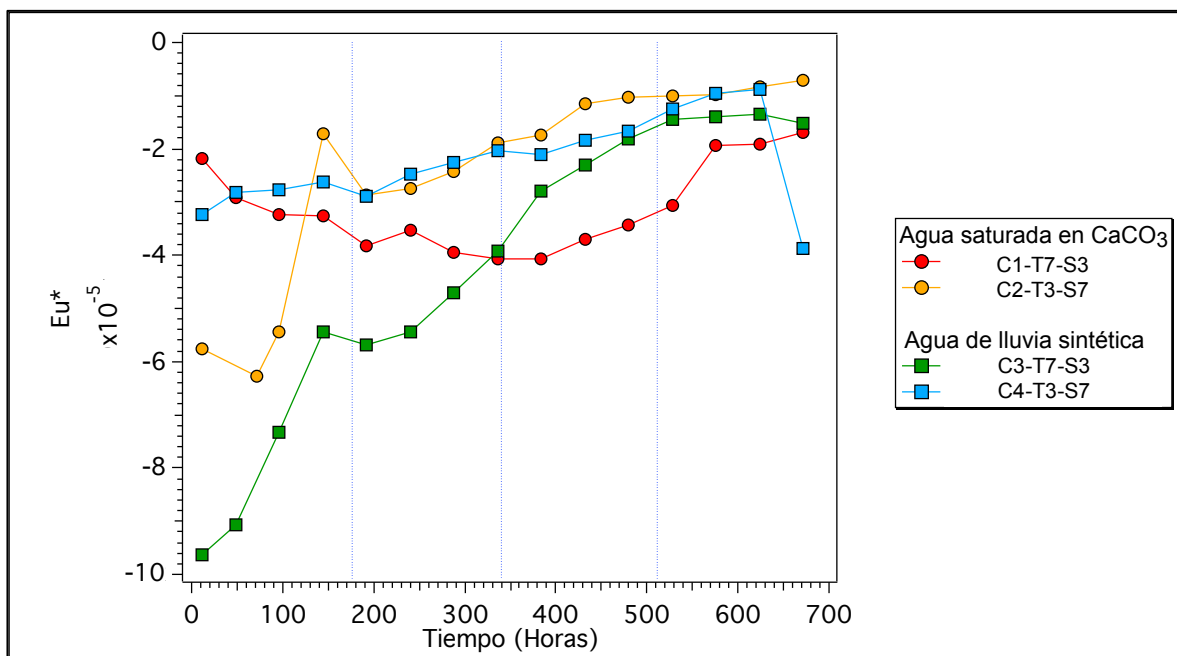


Figura 23. Anomalía de Eu presente en las 4 columnas de lixiviación.

#### 5.4.5 Relación de ETR en columnas de lixiviación

##### 5.4.5.1 $Pr_N/Lu_N$

En la Figura 24 se muestra la relación  $Pr_N/Lu_N$  para las 4 columnas. La columna 1 muestra una tendencia en donde, desde la primer muestra esta relación se ve enriquecida, es decir se enriquecen los ETRL con respecto a los ETRP, hasta el término del experimento. Para la columna 2 se muestra que, en la primer semana de experimentación nuevamente las ETRL se enriquecen con respecto a las ETRP, pero a partir de la segunda semana esta relación disminuye y posteriormente sus valores se estabilizan en el final del experimento.

En la columna 3 los cambios se producen en un pequeño intervalo de valores que se refleja en una relación  $Pr_N/Lu_N$  constante. La columna 4 presenta una tendencia similar a la columna 2, donde, se enriquecen los ETRL en la primer semana pero

después disminuye su valor para finalmente estabilizarse, sin embargo, los valores de su relación son notoriamente menores a las demás columnas.

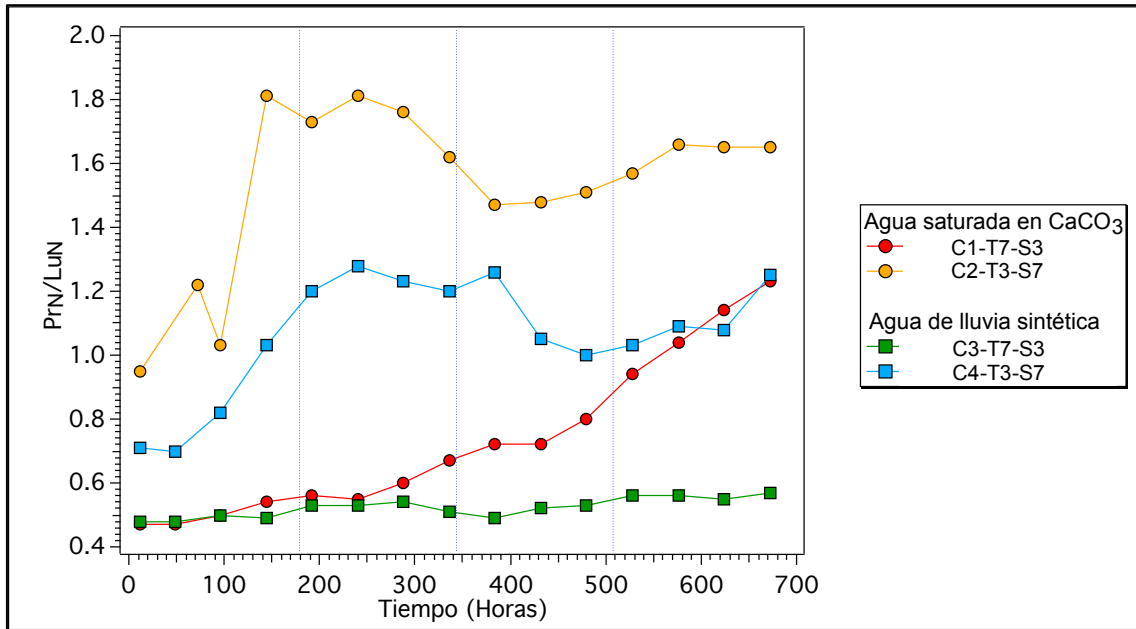


Figura 24. Relación  $Pr_N/Lu_N$  en columnas de lixiviación.

#### 5.4.6 Registro de pH en columnas de lixiviación

En la Figura 25 se observan los valores de pH registrados en las muestras analizadas para las 4 columnas. Tomando en cuenta el tipo de agua suministrada, en el caso de la columna 1 y 2 con agua saturada en  $CaCO_3$ , ambas comienzan con valores de pH alrededor de 5 a pesar de que su suministro posea un pH alcalino (9.5), sin embargo, en la primer semana los valores de pH suben, para finalmente terminar con un pH alrededor de 7. La columna 2 tiene valores mayores de pH, teniendo ésta mayor cantidad de suelo.

En el caso de las columnas 3 y 4 que contaron con agua de lluvia sintética, la columna 4 que tiene más suelo tiene valores mayores de pH. Al final del experimento el pH se estabiliza, alcanzando valores cercanos a 7. El pH de entrada del agua de suministro era de 5.7 y el de las primeras muestras de 5.2, valor que

aumentó en la primer semana para posteriormente estabilizarse en valores cercanos a 6 y 7.

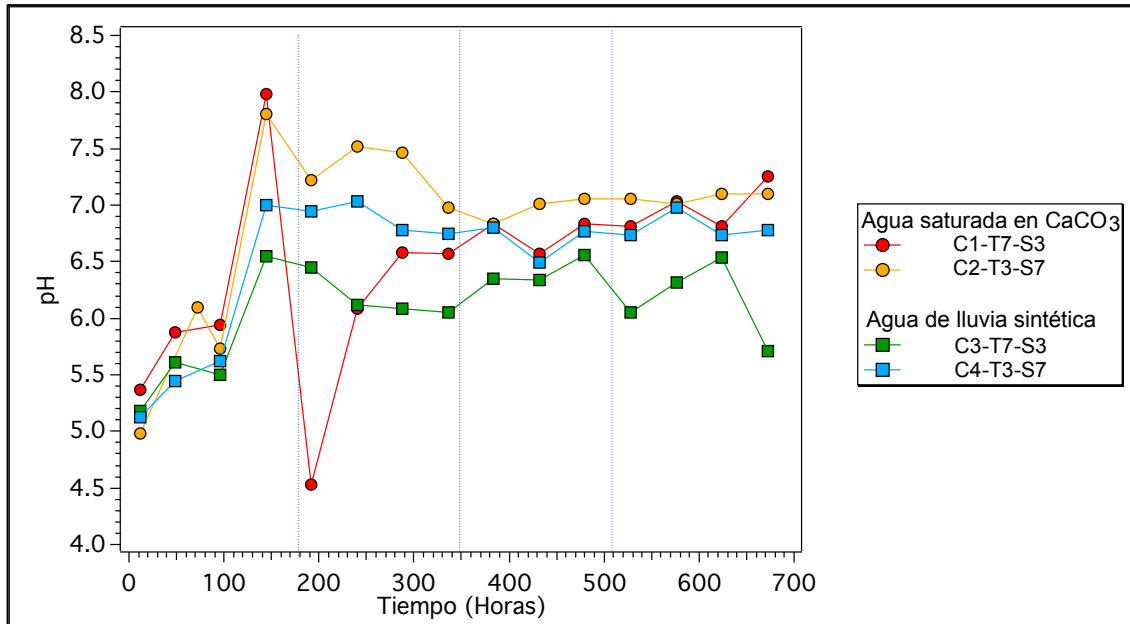


Figura 25. Registro de pH en columnas de lixiviación.

## 6. DISCUSIÓN

### 6.1 Extracción en lote y determinación de las fuentes de ETR

El análisis de las muestras de lixiviación de caliza, suelo y toba, permitió conocer cuál de éstas puede aportar de manera principal los ETR. Así, fue posible determinar que bajo las condiciones empleadas en este experimento, la toba pudo aportar mayores concentraciones de ETR. Posteriormente el material suelo y por último caliza, independientemente del medio de lixiviación.

Es importante saber que la concentración de ETR de los materiales originales (Anexo A) muestra que caliza posee concentraciones notoriamente menores a la toba y el suelo, mientras que estos últimos muestran concentraciones similares de ETRP, y ligeramente distintas de ETRL, además de que la toba muestra una anomalía de  $E_u$  negativa.

Al comparar las concentraciones obtenidas entre los dos tipos de agua utilizados es posible observar que el agua saturada en  $\text{CaCO}_3$  extrae, sistemáticamente, mayor cantidad de ETR que el agua de lluvia sintética, lo cual puede explicarse por la formación de complejos ETR- $\text{CO}_3$  en disolución acuosa (Johannesson y col., 1996) que favorecen su disolución en dicho medio (Laveuf y Cornu, 2009).

La Figura 26 muestra la relación entre el pH final y la concentración relativa a las 12 horas de algunos ETR (La, Sm, Lu) en agua de lluvia sintética. En esta gráfica se observa para la toba, un incremento en la concentración de ETR asociado con un decremento del pH cercano a 1 unidad, para caliza se presenta el mismo comportamiento y en el caso del suelo, el cambio de pH después de 154 horas es pequeño (0.1 unidades de pH) y está asociado con un cambio mínimo en la concentración de ETR. Lo anterior sugiere una importante dependencia de la concentración de ETR con el pH (Dia y col., 2000) en toba y caliza. El cambio del suelo por otro lado, puede deber su comportamiento a la capacidad de

amortiguamiento de pH que no muestran la caliza ni la toba y que puede estar asociado con la capacidad de liberar fosfatos al medio acuoso (Federer y Hornbeck, 1985; Shen y col., 2011).

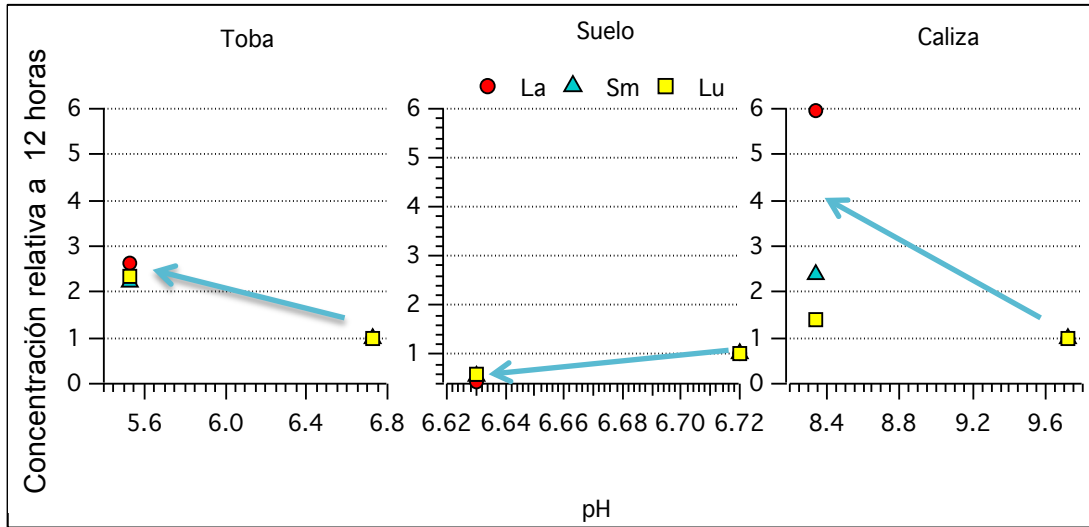


Figura 26. Relación pH y concentración en extracción con agua de lluvia sintética. pH inicial 5.6

En el caso de agua saturada en  $\text{CaCO}_3$  (Figura 27) se observa que existe una disminución del pH después de 154 horas para toba y caliza (0.2 unidades) y un incremento notorio en sus ETR. En el caso de suelo, existe un incremento en su pH (0.3 unidades) después de 154 horas y un decremento en la concentración de ETR, este comportamiento puede indicar nuevamente una posible dependencia de la concentración de ETR con el pH (Dia y col., 2000) aunque los cambios de pH observados en este experimento son mínimos, lo cual podría estar asociado al tipo de agua empleado y su saturación en  $\text{CaCO}_3$ .

Es necesario contar con un muestreo más frecuente que permita incrementar la robustez de estas conclusiones.

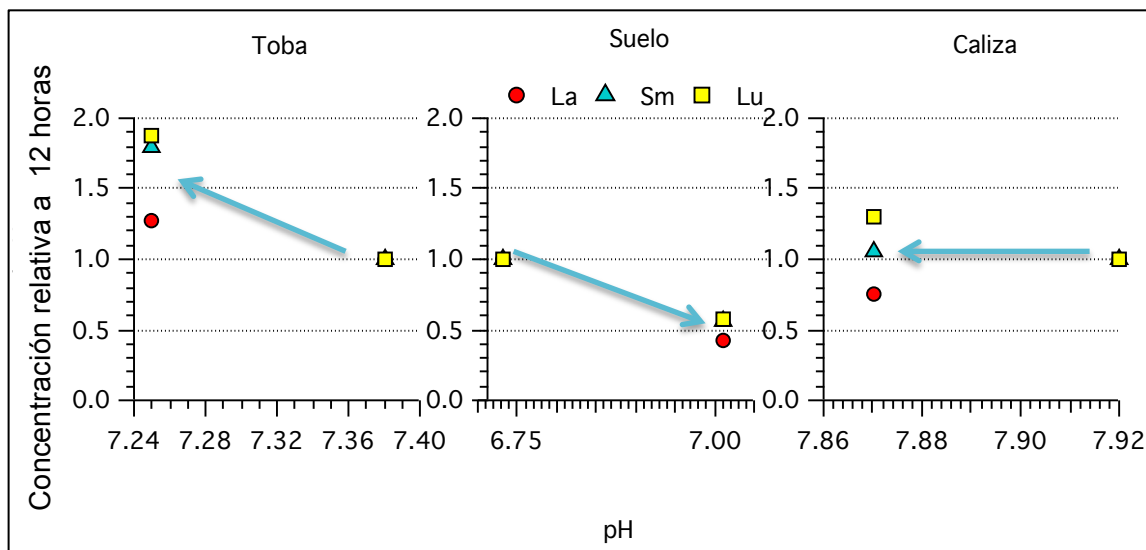


Figura 27. Relación pH y concentración en extracción con agua saturada en  $\text{CaCO}_3$  pH inicial 8.14

## 6.2 Resultados en columnas de lixiviación

### 6.2.1 Análisis de ETR en C1-T7-S3

En el caso de la columna 1 (C1-T7-S3) que contó con un suministro de agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , al comenzar registra un aumento gradual en la concentración de ETR de las muestras 1-17 y posteriormente esta concentración decae hasta ser la última muestra (29) la de menor concentración (Figura 28 e y f). Los cambios ocurridos en la concentración no están asociados a los cambios de flujo. Sin embargo, este incremento de ETR en las muestras mencionadas puede deberse a la formación de complejos con carbonatos que faciliten el transporte de los ETR (Johannesson y col., 1996) y a la presencia de Si, derivado del material de estudio (Anexo B), puesto que éste también puede formar complejos con los ETR (Akagi, 2013).

Es evidente el enriquecimiento observado de las ETRL que se refleja en la relación de  $\text{Pr}_N/\text{Lu}_N$  (Figura 28 d), donde a lo largo del experimento las ETRL se siguen

enriqueciendo con respecto a las ETRP, se sabe que los ETRL pueden transportarse preferentemente como  $\text{ETR-CO}_3$  mientras que los ETRP lo hacen por  $\text{ETR-(CO}_3)_2$  (Figura 6) (Laveuf y Cornu, 2009). Lo cual puede suponer que en esta columna el transporte pudo haberse facilitado por medio de carbonatos.

Con respecto a estos últimos, gracias al registro del pH puede observarse que el pH de entrada del agua de suministro es diferente al registrado en las muestras de lixiviación, el cual es mayor por al menos 4 unidades al comenzar el experimento y al terminarlo hay una diferencia de 2 unidades (Figura 28 a). Esto podría indicar que los carbonatos que facilitaban el transporte de los ETR también pudieron interactuar por adsorción con arcillas en el suelo (Anexo B) (Sanematsu y col., 2012) y por lo tanto reflejarse en la disminución del pH en la muestra con respecto al pH de entrada. Además, se observa que en la primer semana el pH pasa de 5 a 6 y en las 3 semanas restantes sube a 7, no existiendo alguna relación entre el valor del pH con la concentración de ETR.

En el caso de la anomalía de Eu (Figura 28 c), su comportamiento puede deberse a un cambio de oxido-reducción en el ambiente de la columna, puesto que, al comenzar el experimento, el suelo y la toba se encontraban completamente secos y por lo tanto contenían gran cantidad de poros, al comenzar el experimento el agua ocupó estos lugares originando un ambiente precario en oxígeno en los mismos y por lo tanto originando las condiciones reductivas que favorecerían una anomalía en Eu, correspondiente a un estado de oxidación  $2+$ . Sin embargo, en el caso de Ce (Figura 28 b), conociendo su potencial de oxido-reducción con valor de  $+1.61 \text{ V}$ , habría requerido condiciones extremas para observar un cambio en su estado de oxidación, además de que es un elemento particularmente reactivo (Alibo y Nozaki, 1999) y eso hace suponer que la anomalía observada no aporta datos significativos.

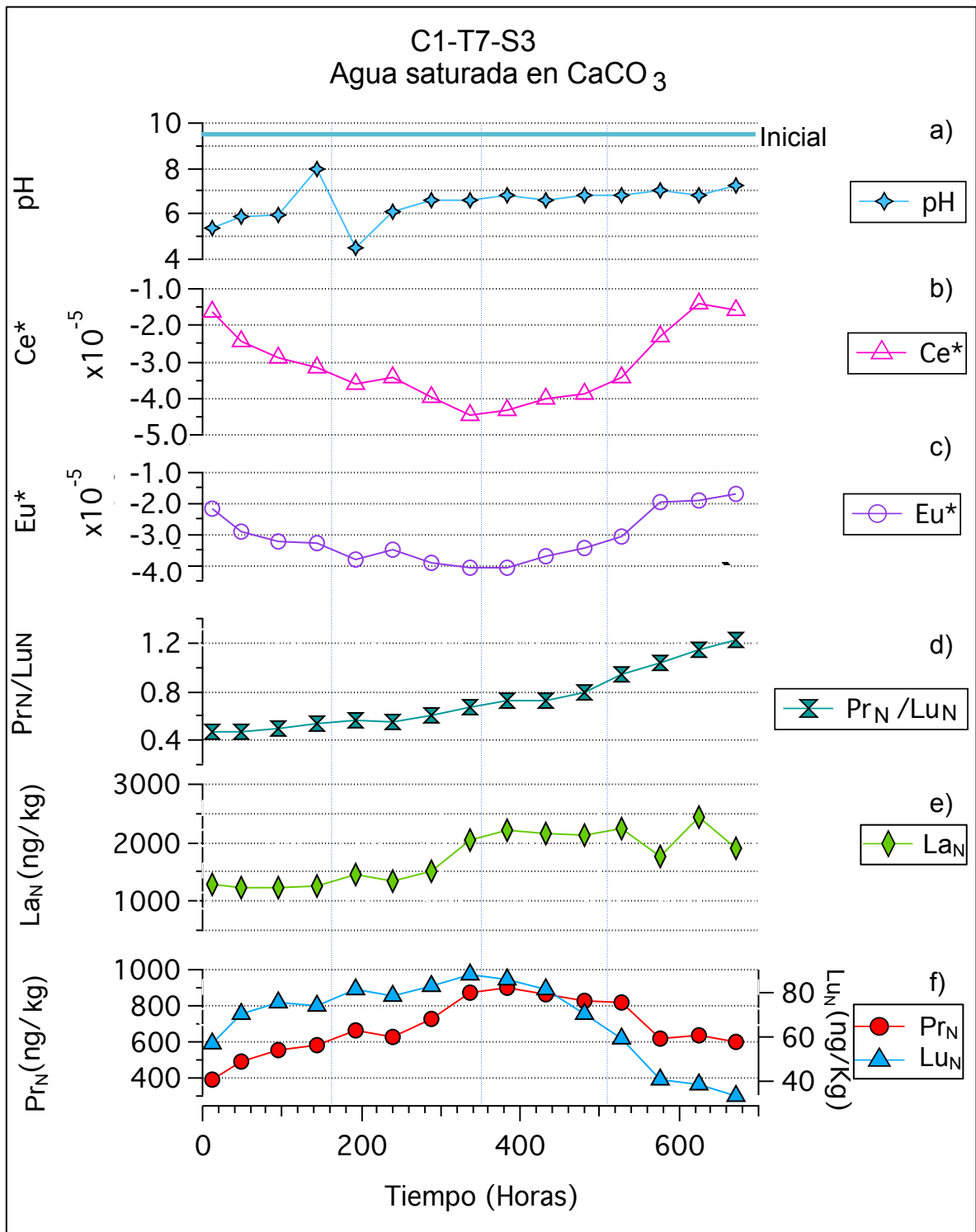


Figura 28. Análisis de resultados en C1-T7-S3. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce (Ce\*), c) Anomalía de Eu (Eu\*), d) Relación Pr<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>, e) Concentración de La<sub>N</sub> (ng/kg) y f) Concentración de Pr<sub>N</sub> y Lu<sub>N</sub> (ng/kg)



### 6.2.2 Análisis de ETR en C2-T3-S7

En el caso de la columna 2 (C2-T3-S7) que contó con un suministro de agua saturada en  $\text{CaCO}_3$ , registra un aumento de concentración en sus ETR en las muestras iniciales (1-5) y posteriormente la concentración disminuye gradualmente hasta terminar el experimento. Además, los cambios de concentración de los ETR no están asociados con cambios de flujo.

Ya que el aumento de concentración en sus ETR se da en las muestras iniciales, en la relación  $\text{Pr}_N/\text{Lu}_N$  (Figura 29 d) se observa un ligero enriquecimiento en la primer semana, pero posteriormente el valor tiende a estabilizarse, condición que se observa en las concentraciones obtenidas para cada elemento ( $\text{Pr}_N$ ,  $\text{Lu}_N$  y  $\text{La}_N$ ) (Figura 29 e y f) Además, para cada semana (líneas punteadas) hay un comportamiento diferente, es decir, que podría estar relacionado directamente con los cambios de flujo y con la presencia mayoritaria del suelo ya que este comportamiento no se observa en la columna 1 (Figura 28) que tuvo el mismo suministro de agua. Así, siendo esta columna la de mayor contenido en suelo puede suponerse que los fosfatos presentes contribuyeran al transporte formando complejos con los ETR (Johannesson y col., 1996). Además, de acuerdo al registro de pH (Figura 29 a) esta columna posee valores que se mantuvieron constantes, al menos las últimas tres semanas del experimento, posiblemente debido a la capacidad buffer natural del suelo (Federer y Hornbeck, 1985), sin embargo nuevamente en las primeras muestras de mayor concentración de ETR hay un comportamiento diferente pues son estas las que registran los valores menores de pH, indicando una posible relación concentración-pH.

Igualmente para las anomalías Ce y Eu (Figura 29 b y c), se observa una tendencia en las primeras muestras (1-5), que cuentan con una anomalía más negativa indicando una baja concentración con respecto a los demás ETR pero, también a la presencia de sus diferentes estados de oxidación, en el caso de la anomalía de Eu (Figura 29 c), su comportamiento puede deberse a un cambio de

oxido-reducción en el ambiente de la columna, ya que al comenzar el experimento el agua ocupó los lugares de los poros de toba y suelo, originando un ambiente precario en oxígeno en los mismos y favoreciendo las condiciones reductivas para una anomalía en Eu (Eu 2+). En el caso de Ce (Figura 29 b), al tener su potencial de oxido-reducción con valor de +1.61 V, habría requerido condiciones extremas para observar un cambio en su estado de oxidación, además de que es un elemento particularmente reactivo (Alibo y Nozaki, 1999) por lo que la anomalía observada no aporta datos significativos.

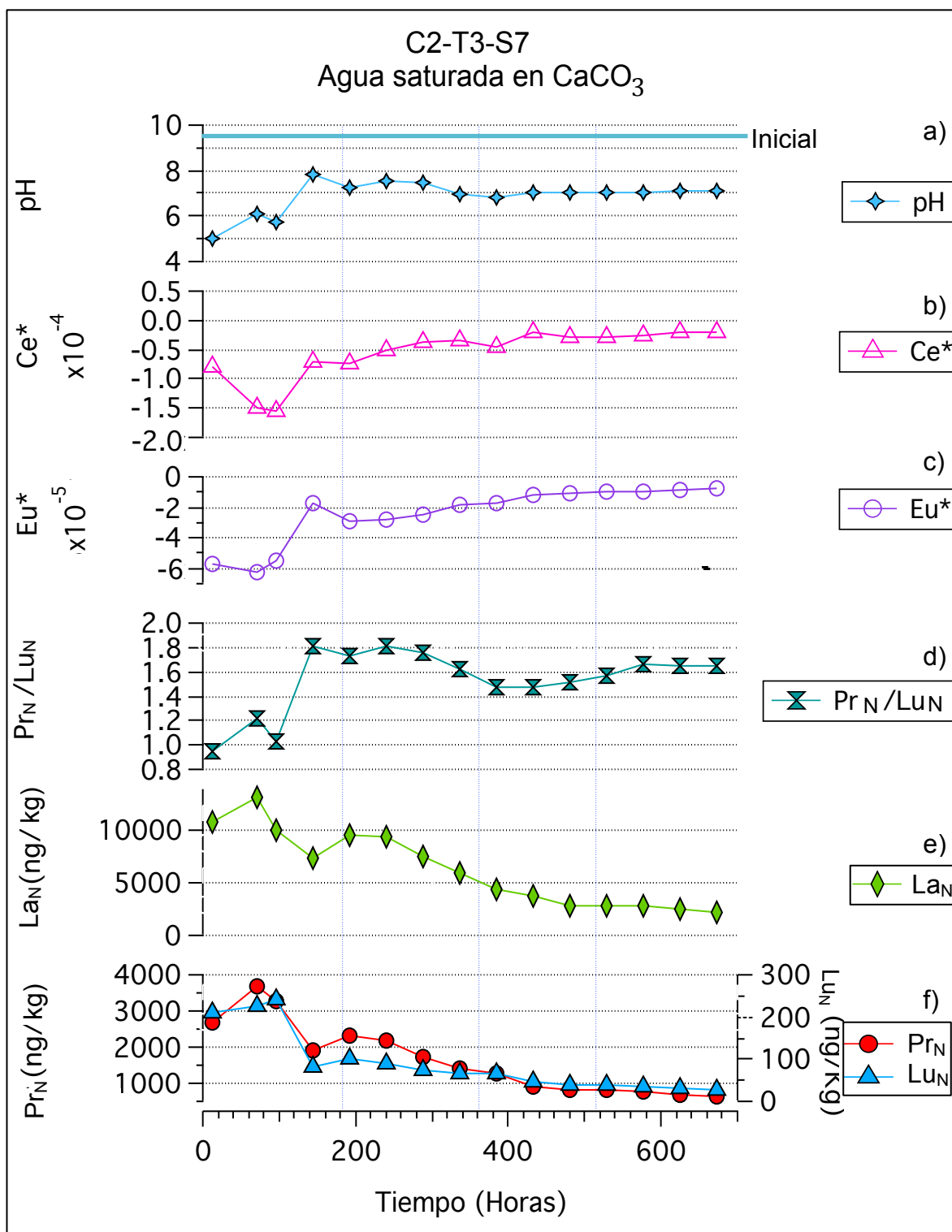


Figura 29. Análisis de resultados en C2-T3-S7. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce (Ce\*), c) Anomalía de Eu (Eu\*), d) Relación Pr<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>, e) Concentración de La<sub>N</sub> (ng/kg) y f) Valores de Pr<sub>N</sub> y Lu<sub>N</sub> (ng/kg)

### 6.2.3 Análisis de ETR en C3-T7-S3

En el caso de la columna 3 (C3-T7-S3) que contó con un suministro de agua de lluvia sintética, la primer muestra fue la de mayor concentración de ETR para posteriormente disminuir a lo largo del experimento. La variación en la concentración y número de muestra de los ETR no están asociados con cambios de flujo. Sin embargo, en esta columna a pesar de que la concentración de ETR va disminuyendo, sí es posible observar patrones diferentes de ETR cuando hubo cambios de flujo en el experimento, aunque no debe descartarse la presencia del Si en los dos materiales de estudio (Anexo B) el cual también puede formar complejos con los ETR (Akagi, 2013).

Gracias a la relación  $Pr_N/Lu_N$  (Figura 30 d) se observa que los valores de ésta apenas son diferentes por 0.1 unidades y comparados con los cambios en las otras columnas, estos no son significativos, indicando que existió un muy bajo o nulo enriquecimiento de las ETRL con respecto a las ETRP, es decir no existió algún transporte preferencial para los ETR. Sin embargo, se encuentra reportado que para valores de pH alrededor de 6 los ETR pueden presentarse principalmente como  $ETR^{3+}$ , mientras que su habilidad para formar complejos es menos prevalente (Figura 6) (Laveuf y Cornu, 2009), esto podría explicar el comportamiento en esta columna, ya que el monitoreo del pH (Figura 30 a) se encuentra en este rango de valores, también, las primeras muestras que contaron con la mayor concentración de ETR (Figura 30 e y f) son las que corresponden a los valores menores de pH, indicando una posible relación entre los mismos.

Este último comportamiento también puede observarse en el caso de las anomalías de Ce y Eu (Figura 30 b y c) donde, las primeras muestras tienen los valores más negativos. Sin embargo, en el caso de la anomalía de Eu (Figura 30 c), su comportamiento puede deberse a un cambio de oxido-reducción en el ambiente de la columna, el cual puede ser explicado debido a que el agua ocupó los lugares de los poros de toba y suelo, puesto que al comenzar el experimento el

contenido de la columna estaba seco, originando un ambiente precario en oxígeno y favoreciendo condiciones reductoras para una anomalía en Eu (Eu 2+). En el caso de Ce (Figura 30 b), nuevamente su alto potencial de oxido-reducción (+1.61 V), habría requerido condiciones extremas para observar un cambio en su estado de oxidación, además de que es un elemento particularmente reactivo (Alibo y Nozaki, 1999).

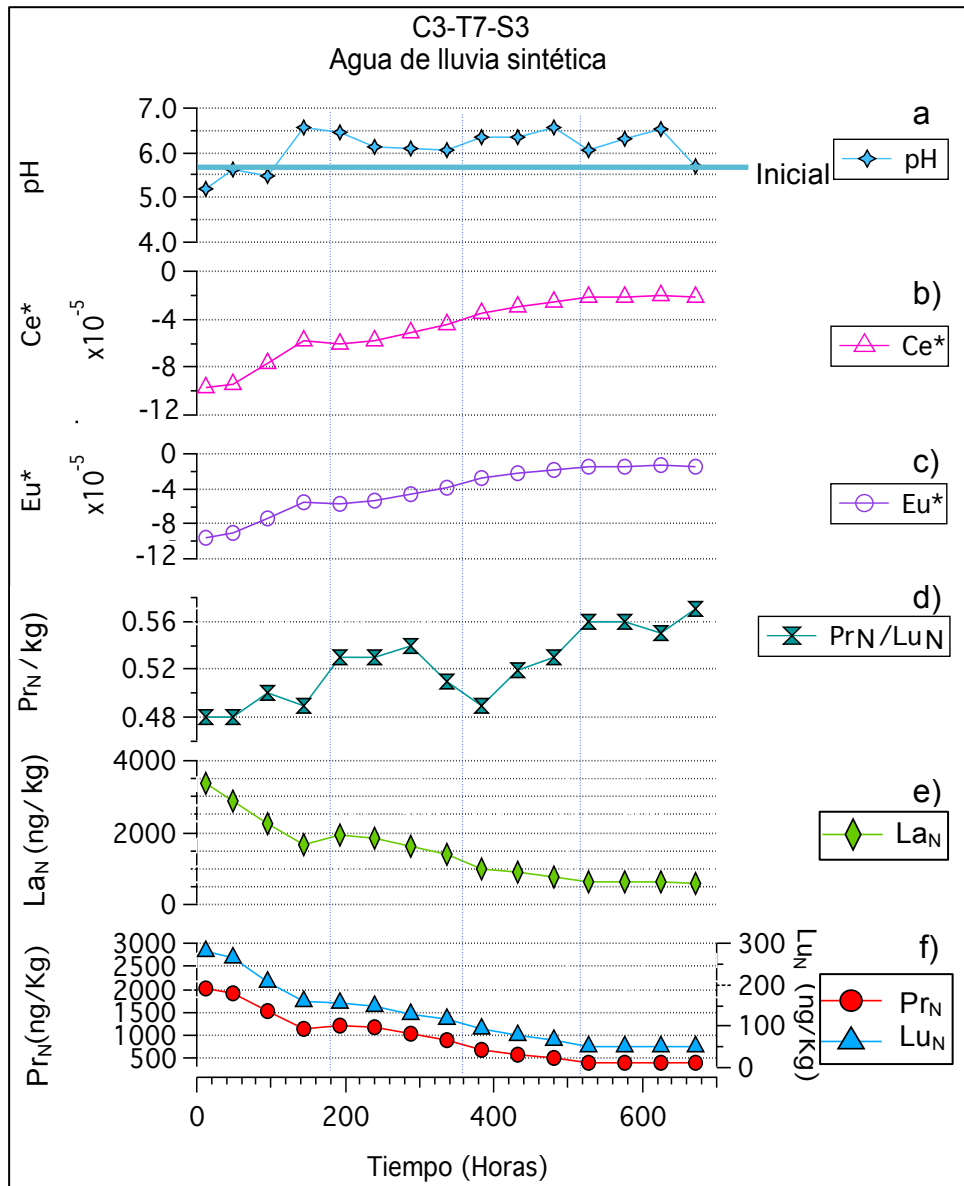


Figura 30. Análisis de resultados en C3-T7-S3. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce (Ce\*), c) Anomalía de Eu (Eu\*), d) Relación Pr<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>, e) Concentración de La<sub>N</sub> (ng/kg) y f) Valores de Pr<sub>N</sub> y Lu<sub>N</sub> (ng/kg).

#### 6.2.4 Análisis de ETR en C4-T3-S7

En el caso de la columna 4 (C4-T3-S7) que contó con un suministro de agua de lluvia sintética, al comienzo registra un aumento de concentración en sus ETR en las muestras iniciales (1-5) y posteriormente la concentración disminuye gradualmente hasta terminar el experimento. El cambio de concentración de los ETR no está asociado con cambios de flujo. Siendo esta columna la de mayor contenido en suelo, puede suponerse que los fosfatos presentes contribuyeron al transporte formando complejos con los ETR (Johannesson y col., 1996),

Sin embargo, en cuanto a la relación  $Pr_N/Lu_N$  (Figura 31 d) existe un ligero enriquecimiento en las primeras 2 semanas pero después el valor tiende a estabilizarse en las concentraciones obtenidas para cada elemento que, además en cada semana (líneas punteadas) tienen un comportamiento diferente, es decir, que las columnas con una cantidad mayor de suelo fueron más sensibles a los cambios de flujo, condición que se ve reflejada al observar las concentraciones en ng/kg en  $Pr_N$ ,  $Lu_N$  y  $La_N$  (Figura 31 e y f). Observando estas concentraciones, en las primeras muestras, donde son más altas se registró el pH (Figura 31 a) con valores menores a las demás muestras presentadas, mientras que las semanas restantes el intervalo de valores va de 6-7, esto puede deberse a la capacidad amortiguadora del pH (Federer y Hornbeck, 1985).

Este mismo comportamiento diferencial en cada semana de tratamiento también se refleja en las anomalías de Ce y Eu (Figura 31 b y c), donde al igual que en las columnas 2, 3 y 4 la anomalía va acercándose a cero conforme pasa el tiempo. En el caso de la anomalía de Eu (Figura 29 c), su comportamiento puede deberse a las condiciones reductivas originadas por la presencia de agua en los poros de suelo y toba que contenía la columna, causando una anomalía en Eu (Eu 2+). En el caso de Ce (Figura 29 b), su alto potencial de oxido-reducción con valor de +1.61 V, habría requerido condiciones extremas para un cambio en su estado de oxidación, además de que es un elemento particularmente reactivo (Alibo y Nozaki,

1999) por lo que la anomalía observada no aporta datos significativos.

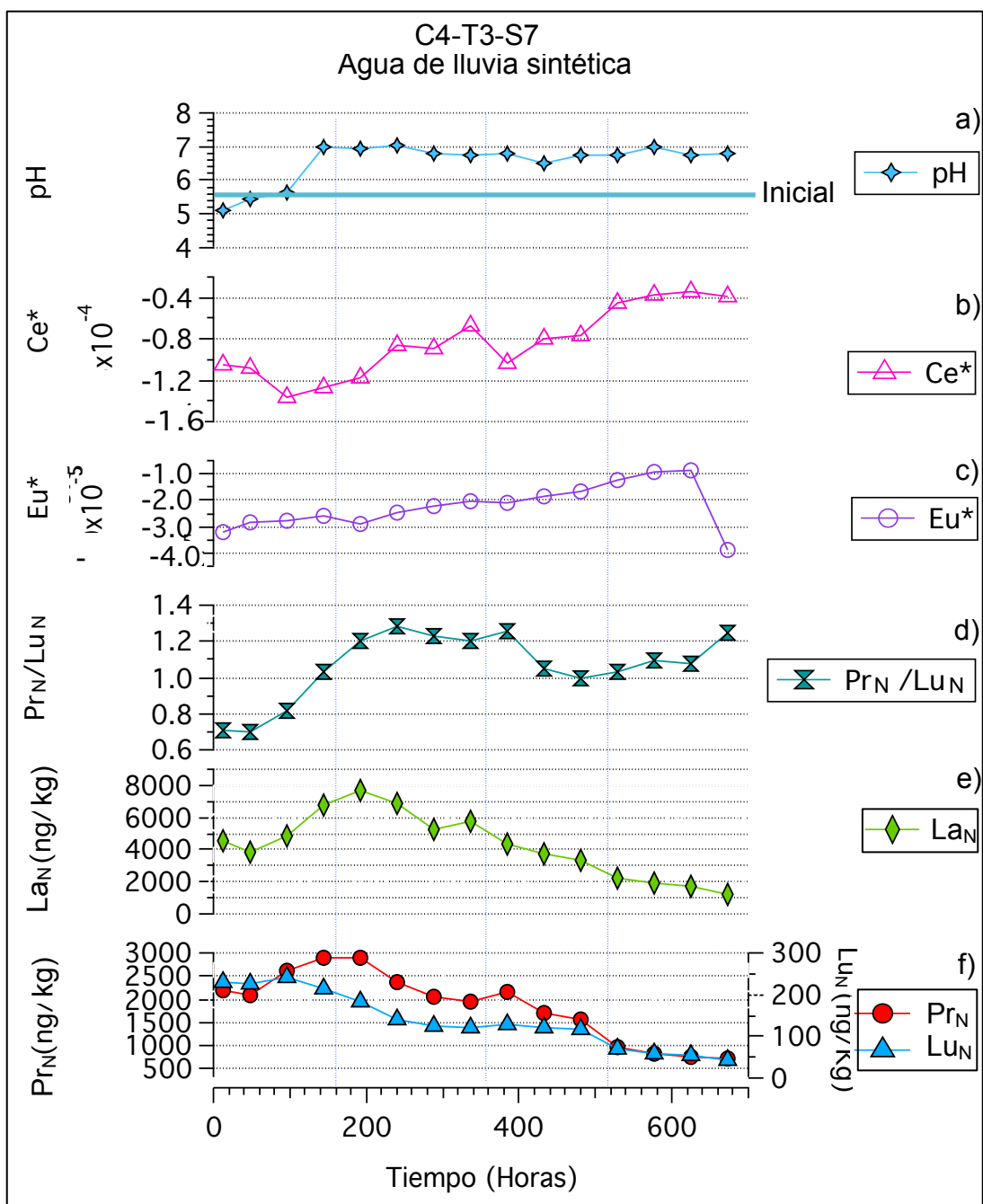


Figura 31. Análisis de resultados en C4-T3.S7. a) Monitoreo de pH, b) Anomalía de Ce ( $Ce^*$ ), c) Anomalía de Eu ( $Eu^*$ ), d) Relación  $Pr_N/Lu_N$ , e) Concentración de  $La_N$  (ng/kg) y f) Valores de  $Pr_N$  y  $Lu_N$  (ng/kg)

### 6.2.5 Efecto del pH sobre $Pr_N$ y $Lu_N$

En la figura 32 se muestra el efecto del pH sobre el fraccionamiento entre ETRL/ETRP para las distintas columnas de lixiviación. En general en las columnas donde la matriz esta compuesta principalmente de suelo, (C2 y C4), se observa una correlación positiva y estadísticamente significativa ( $R^2$  y Probabilidad>F) ( $R^2 > 0.75$ ), mientras que las columnas donde la matriz esta compuesta de toba, la correlación es mas débil (C1,  $R^2 = 0.71$ ) o inexistente (C3,  $R^2 = 0.06$ ). Estos resultados sugieren que la especiación de las tierras raras en medio acuoso (Figura 32) puede ser un factor muy importante que modula tanto la extracción y como el transporte de ETR en la columna, y en particular las que tienen matriz de suelo, sugiriendo un rol importante de los fosfatos liberados por el suelo.

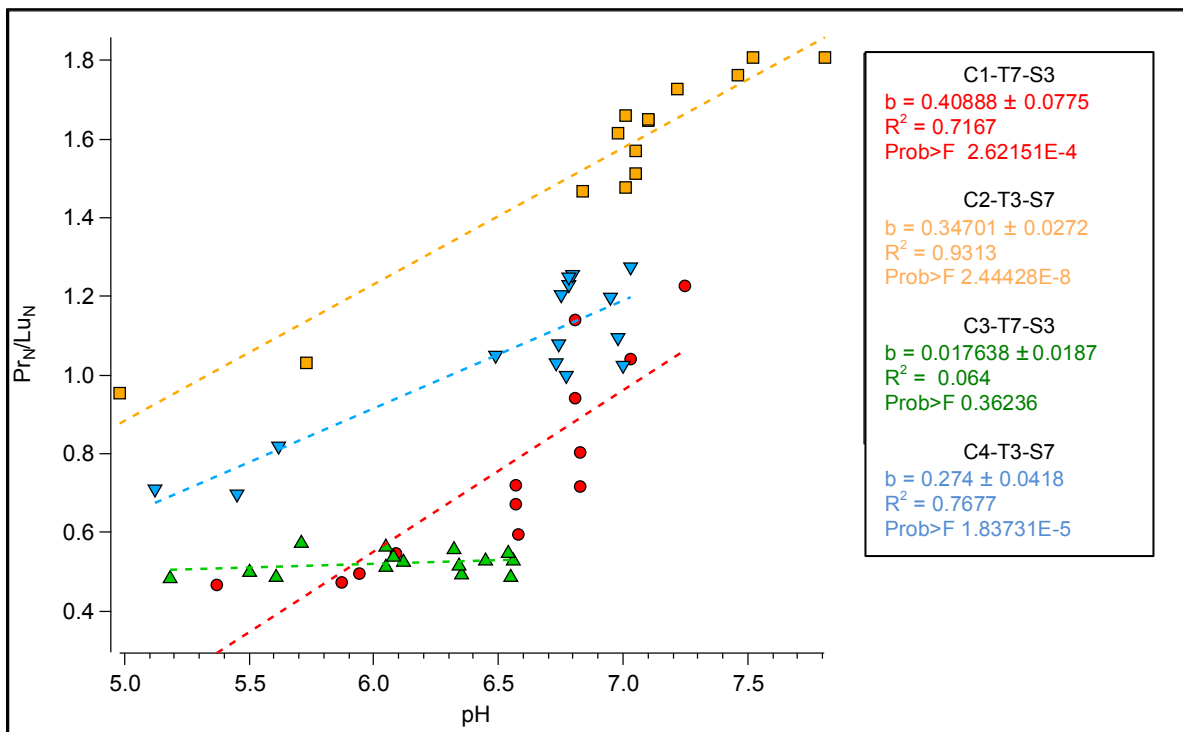


Figura 32. Relación  $Pr_N/Lu_N$  contra los valores de pH. Se observa para cada columna el valor de la ordenada al origen (b) y el factor de correlación ( $R^2$ ) y su valor de probabilidad>F.



### 6.3 Comparación con la zona de estudio en la cueva Las Kármidas, Puebla

De acuerdo a los datos reportados (Aliaga, 2009), en la abundancia de los ETR estudiados en la zona de Zapotitlán de Méndez (Cueva Las Kármidas), se sugiere un comportamiento estacional, en particular en los ETRL, lo cual no fue posible observar en este trabajo.

Empleando el modelo de especiación realizado por Aliaga y col., 2014 para la formación de complejos de ETR y usando los valores de pH encontrados en las muestras de este trabajo, se realizaron los siguientes diagramas de especiación. En la Figura 33 se muestra el comportamiento de los ETR usando las concentraciones mayores de carbonatos (400 ppm), fosfatos (100 ppb) y silicio (31 ppm) encontradas en la zona de estudio en 3 valores de pH (5, 6 y 7), bajo las cuales las muestras de este trabajo se encuentran.

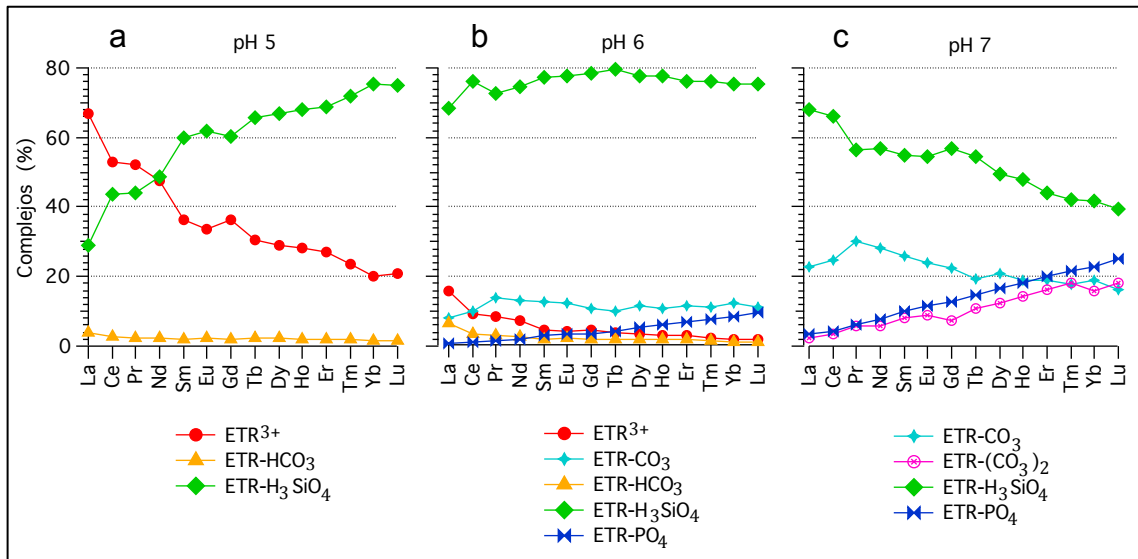


Figura 33. Porcentaje de complejos de ETR formados empleando las concentraciones mayores de carbonatos, fosfatos y silicio en la zona de estudio Las Kármidas (Aliaga, 2009).

Por el contrario en la Figura 34 se observan los complejos de ETR formados cuando las concentraciones son las menores en la zona de estudio; carbonatos (140 ppm) , fósforo 30 (ppb) y silicio (26 ppm).

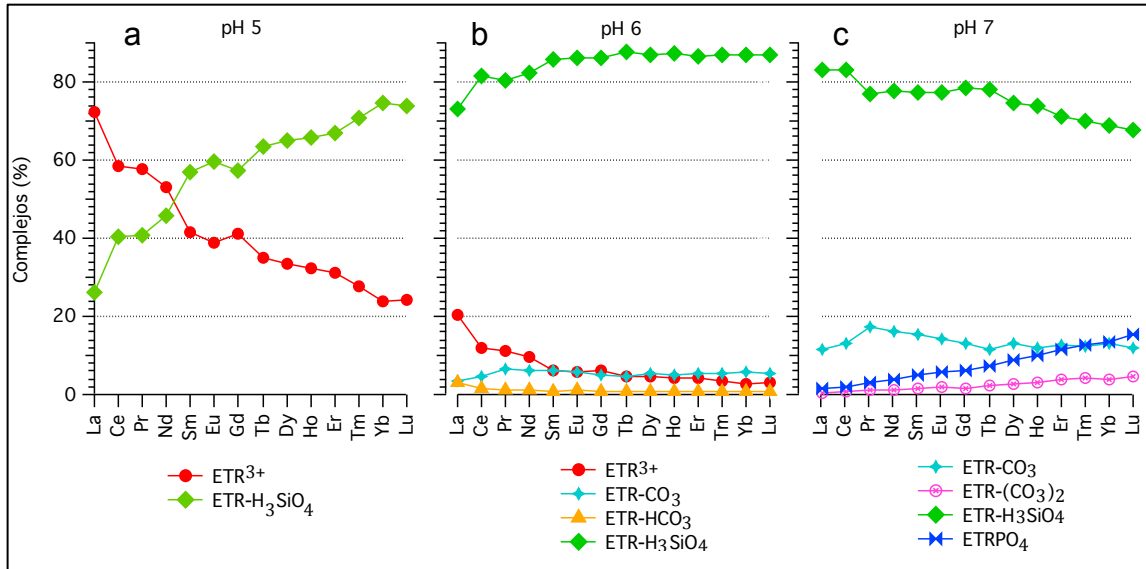


Figura 34. Porcentaje de complejos de ETR formados empleando las concentraciones menores de carbonatos, fosfatos y silicio en la zona de estudio Las Kármidas (Aliaga, 2009).

De esta manera, es posible aclarar que en el caso de la columna 1 donde los resultados son atribuidos a la formación de complejos con carbonatos, la Figura 33 puede indicar que al comenzar el experimento las especies que pudieron estar presentes fueron  $\text{ETR}^{3+}$  y  $\text{ETR-HCO}_3$  (Figura 33 a) y al avanzar el experimento los complejos con carbonatos podrían ser los más importantes (Figura 33 b y c) y para los valores cercanos a 7 los complejos con  $\text{HCO}_3^-$  (Figura 33 c) ya se encuentran presentes principalmente para los ETRP. En el caso de la columna 2, donde además de agua carbonatada había una cantidad mayoritaria de suelo, lo que supone la presencia de fosfatos, pudieron formarse complejos con este elemento aunque no de manera predominante (Figura 33 b y c), existiendo éstos entre valores de pH 6-7.

Finalmente en la columna 3 y 4 que contenían agua de lluvia sintética y por lo tanto bajas concentraciones de carbonatos (Figura 34 a). En la columna 3 de pH inicial alrededor de 5 sugieren la presencia de ETR-CO<sub>3</sub>, ETR-HCO<sub>3</sub> y ETR<sup>3+</sup>. Para la columna 4 donde los valores son cercanos a 7 y hay cantidad mayoritaria de suelo, puede observarse (Figura 34 c) que para los ETRL el transporte pudo favorecerse en complejos de carbonatos y para los ETRP en complejos con fosfatos.

Es importante recalcar que el mayor porcentaje de complejos dominantes en las Figura 33 y 34 corresponden a ETR-H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> y aunque en este trabajo no fue cuantificado Si, sí se puede suponer que las muestras pueden seguir un comportamiento similar, dado que existe la presencia de este elemento en los materiales empleados para las columnas (suelo y toba) (Anexo B).

Cabe mencionar que el papel de los fosfatos liberados del suelo no se limita a la formación de complejos ETR-HPO<sub>4</sub> y ETR-PO<sub>4</sub>. Los resultados sugieren que la liberación de fosfatos por el suelo resulta en una imposición de condiciones de pH al medio de extracción, independientemente de las condiciones de pH y composición del agua de alimentación.

## 7. CONCLUSIONES

El experimento de extracción en lote empleando suelo, caliza y toba, dadas las condiciones establecidas, permitió conocer cuál puede aportar de manera principal a los ETR, la toba pudo aportar más, seguida de suelo y de caliza. También es importante mencionar que fue observada una posible relación entre la concentración de ETR y el valor de pH, siendo los valores más bajos los que mayor concentración de ETR presentaban. Sin embargo, es necesario contar con un muestro de mayor frecuencia que refleje mayor robustez en este experimento.

En el caso de las columnas de lixiviación, no es posible sugerir que este experimento haya sido un correcto análogo a las condiciones de la gruta Las Kármidas, puesto que no se observó un comportamiento estacional de los ETR, en particular con los cambios de flujo aplicados durante el experimento, por lo que se recomiendan flujos con mayor duración, así como diferentes frecuencias de goteo intercalando mayores frecuencias con menores.

A pesar de lo anterior, en las columnas se monitorearon diversos parámetros entre los cuales una relación  $Pr_N/Lu_N$  contra los valores de pH permite sugerir que la especiación de los ETR podría modular la extracción y el transporte de ETR en la columna, particularmente en las de mayor contenido en suelo.

## REFERENCIAS

- Aide** MT, Aide C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. *ISRN soil sci* **2012**; 2012: 1-11
- Akagi** T. Rare earth element REE-silicic acid complexes in seawater to explain the incorporation of REEs in opal and the leftover REEs in surface water new interpretation of dissolved REE distribution profiles. *Geochim Cosmochim Acta* **2013**; 113: 174-192.
- Aliaga** MdP. **2009**. Distribución de elementos de tierras raras entre agua de percolación y calcita secundarias en terrenos kársticos. Distrito Federal. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis para obtener el título de Químico. 27
- Aliaga** MdP, Bernal JP, Briceño SB, Pérez O, Lounejeva E. Direct analysis of lanthanides by ICPMS in calcium-rich water samples using a modular high-efficiency sample introduction system-membrane desolvator. *J Anal At Spectrom* **2013**; 28: 1102-1109.
- Aliaga** MdP, Bernal JP, Corona L. REE as palaeohydrological tracers in stalagmites a valuable but delicate proxy. *Goldschmidt* **2014**, Sacramento, EUA.
- Alibo** DS y Nozaki Y. Rare earth elements in seawater particle association shale normalization and Ce oxidation. *Geochim Cosmochim Acta* **1999**; 63: 363-372.
- Albarède** F. *Geochemistry, an introduction*. 2da edición. Cambridge: Cambridge University Press, **2009**: 10, 11, 29, 30.
- Ashman** M, Geeta P. *Essential soil science*. Oxford: Blackwell Science LTD, **2013**: 2-5.
- Aubert** D, Stille P, Probst A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim Cosmochim Acta* **2001**; 65: 387-406.
- Cabadas-Báez** H, Solleiro-Rebolledo E, Sedov S, Pi-Puig T, Gama Castro J. Pedosediments of karstic sinkholes in the eolianites of NE Yucatán: a record of Late Quaternary soil development, geomorphic processes and landscape stability. *Geomorphology* **2010**; 11: 323-337.

- Cabadas H. 2011.** Pedogénesis y dinámica ambiental en el paisaje kárstico de la región noreste de Quintana Roo México durante el cuaternario tardío. Distrito Federal. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis para obtener el título de Doctor en Ciencias de la tierra. 13, 14.
- Dávila P,** Espinasa R, Bernal JP, Aliaga MdP, Cave development and karst features within a quaternary ignimbrite hosted grotto the Karmidas cave Mexico. En preparación.
- Dia A,** Gruau G, Olivie-Lauquet G, Riou C, Molénat J, Curmi P. The distribution of rare earth elements in groundwaters assessing the role of source-rock composition redox changes and colloidal particles. *Geochim Cosmochim Acta* **2000**; 24: 4131-4151
- Fairchild IJ,** Smith C, Baker A, Fuller L, Spötl C, Matthey D, McDermott F, EIMF. Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Sci Rev* **2006**; 75: 105-153.
- Fairchild IJ,** Treble PC. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat Sci Rev* **2009**; 28: 449-468.
- Fairchild IJ,** Hartland A. Trace element variations in stalagmites: controls by climate and by karst system processes. *EMU Notes in Mineralogy* **2010**; 10: 259-287.
- Fairchild IJ,** Baker A. *Speleothem Science from process to past environments.* Chichester: Wiley Black Well, **2012**: 4, 5.
- Federer C,** Hornbeck J. The buffer capacity of forest soils in New England. *Water Air Soil Poll* **1985**; 26: 163-173.
- Ferriz H,** Mahood G. Eruption rates and compositional trends at Los Humeros Volcanic Center Puebla Mexico. *J Geophys Res* **1984**; 89: 8511-8524.
- Ferriz H,** Mahood G. Strong compositional zonation in a silicic magmatic system Los Humeros Mexican Neovolcanic Belt. *J Petrol* **1987**; 28: 171-209.
- Goldscheider N,** Drew D. *Methods in karst hydrogeology.* Londres: Taylor & Francis, **2007**; vol. 26: 264

**Henderson** P. Rare earth element geochemistry. 3era edición. Nueva York: Elsevier, **1989**; vol. 2: 4, 9, 34, 115.

**Hou** C, Huang J, Fang N, Xie S, Henderson G, Cai Y. Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. *Geochim Cosmochim Acta* **2005**; 69: 2285-2292.

**Huang** Y, Fairchild IJ. Partitioning of Sr<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim Cosmochim Acta* **2001**; 65: 47-62.

**Johannesson** KJ, Stetzenbach KJ, Hodge VF, Berry W. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet Sci Lett* **1996**; 139: 302-319.

**Jordens** A, Cheng YP, Waters K. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner Eng* **2013**; 41: 97-114.

**Kearey** P. The new penguin dictionary of geology. London: Penguin Reference, **1996**: 153.

**Krauskopf** K, Bird D. Introduction to geochemistry. 3ra edición. Nueva York: Mc Graw Hill, **1995**: 547.

**Laveuf** C y Cornu S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* **2009**; 154: 1-12.

**Palmer** A. Cave geology. 3ra edición. Ohio: Cave Books, **2012**: 27

**Rollinson** H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Harlow: Longman Scientific & Technical, **1993**: 133-135.

**Roberts** MS, Smart P, Baker A. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth Planet Sc Lett* **1998**; 154: 237-246.

**Sanematsu** K, Kon Y, Imai A, Watanabe K, Watanabe Y. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type ree mineralization in Phuket Thailand. *Miner Deposita* **2012**; 48: 437-451.

**Santos** R, Machado-Canto MJ, Cortez L. SERMIN1 and VIDAC18 Two proposed reference materials for rare earth element determination in groundwater. *Geostand Geoanal Res* **2007**; 32: 181-191

**Shen** J, Yuan L, Zhang J, Li H, Bai Z, Chen X, Zhang W, Zhang F. Phosphorus dynamics from soil to plant. *Plant Physiol* **2011**; 156: 997-1005

- Sposito** G. The chemistry of soil. 2da edición. Nueva York: Oxford University Press, **2008**: 3
- Taylor** SR, McLennan SM. The continental crust its composition and evolution an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell Scientific Publications, **1985**: 311
- Tooth** A, Fairchild IJ. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem forming drip waters Crag Cave southwest Ireland. *J Hydrol* **2003**; 273: 51-68.
- Verma** SP. Geochemical evidence for a lithospheric source for magmas from Acoculco Caldera eastern Mexican Volcanic Belt. *Int Geol Rev* **2001**; 43: 31-51.
- Verplanck** PL, Antweiler RC, Nordstrom DK, Taylor HE. Standard reference water samples for rare earth elements. *Appl Geochem* **2001**; 16: 231-244
- Wassenburg** J, Immenhauser A, Richter D, Jochum K, Fietzke J, Deininger M, Goos M, Sholcz D, Sabaoui A. Climate and cave control on Pleistocene/Holocene calcite to aragonite transitions in speleothems from Morocco; elemental and isotopic evidence. *Geochim Cosmochim Acta* **2012**; 92: 23-47.
- Willcox** CP. Eruptive magmatic and structural evolution of a large explosive caldera volcano Los Humeros Central Mexico. Universidad de Leicester. Inglaterra **2011**. Tesis inédita para obtener el título de Doctorado.
- Williams** P. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology a review. *Int J Speleol* **2008**; 37: 1-10.
- Zhou** H, Wang Q, Zhao J, Zheng L, Guan H, Feng Y, Greig A. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* **2008**; 270: 128-138.



## ANEXOS

A. La determinación de concentración de ETR en los materiales de estudio fue realizada por ICP-MS

Tabla A2. Valores de ETR en caliza, suelo y toba en  $\mu\text{g/g}$

ETR	Caliza	Suelo	Toba
La	3.39	24.25	44.54
Ce	5.18	37.30	80.35
Pr	0.71	6.65	9.07
Nd	3.15	29.60	30.89
Sm	0.61	5.85	5.82
Eu	0.17	1.40	0.27
Gd	0.71	6.10	5.08
Tb	0.10	1.00	0.93
Dy	0.64	6.65	5.37
Ho	0.16	1.30	1.23
Er	0.39	3.80	3.42
Tm		0.55	0.56
Yb	0.37	3.50	3.73
Lu	0.06	0.55	0.57

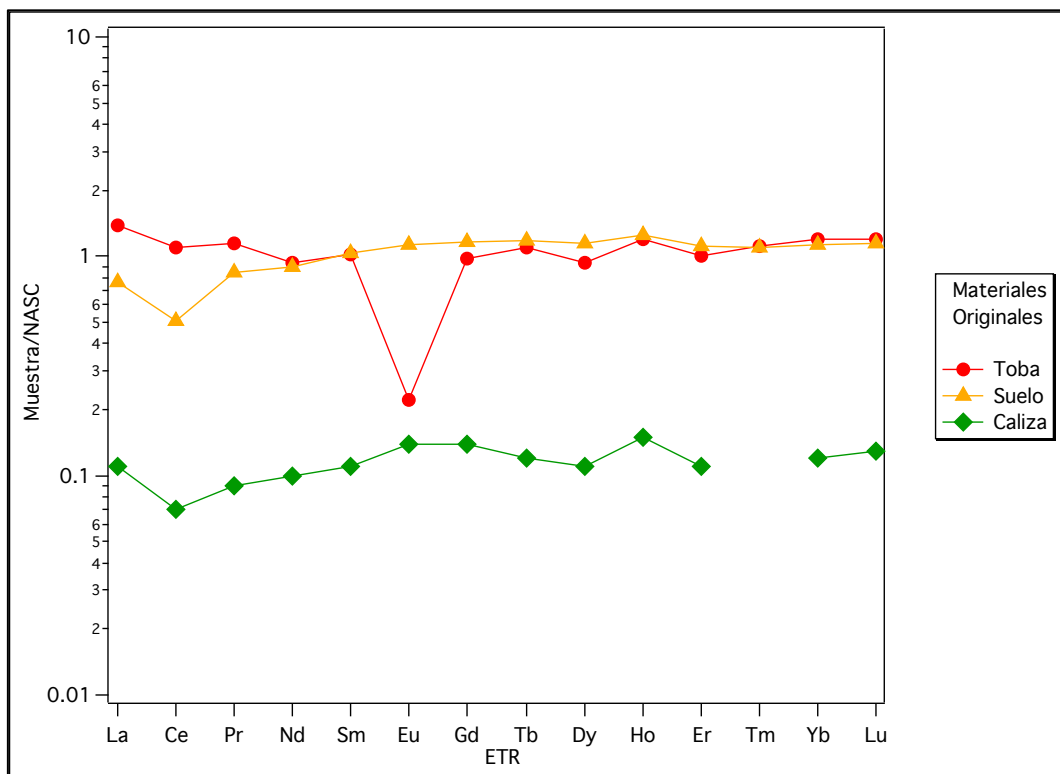


Figura A. ETR en materiales originales de estudio, previo a la realización de los experimentos.

## B. Caracterización del material de estudio

### 1. Caliza

Mediante difracción de rayos X fue determinada la presencia de dióxido de silicio así como de carbonato de calcio (Figura B1).

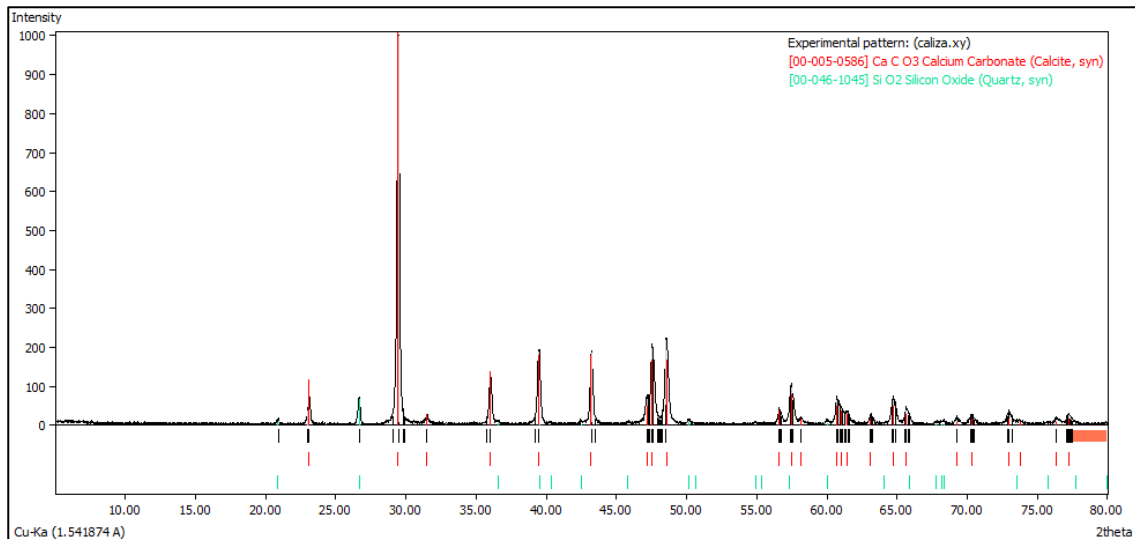


Figura B1. Diagrama de difracción para caliza, en rojo se detalla la presencia de  $\text{CaCO}_3$  y en verde la de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

En el caso del análisis para elementos mayores, estos fueron determinados mediante fluorescencia de rayos X, obteniendo la mayor concentración en el caso de dióxidos de silicio, así como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Fueron analizadas 3 muestras correspondientes a la zona de estudio de Las Kármidas, Puebla y también es mostrado un promedio de las mismas (Tabla B1).

Tabla B1. Análisis de elementos mayores en caliza por fluorescencia de rayos X

Compuesto	Cal-1	Cal-2	Cal-3	Promedio
%	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	4.733	6.330	4.923	5.329
TiO <sub>2</sub>	0.026	0.033	0.042	0.034
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.616	1.437	1.041	1.031
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.240	0.711	0.352	0.434
MnO	0.023	0.023	0.017	0.021
MgO	0.462	4.961	0.594	2.006
CaO	51.806	44.992	50.880	49.226
Na <sub>2</sub> O	0.002	0.192	0.244	0.166
K <sub>2</sub> O	0.062	0.192	0.244	0.166
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.024	0.063	0.052	0.046

## 2. Suelo

Mediante difracción de rayos X fue determinada la presencia de dióxido de silicio así como la formula química correspondiente a la arcilla montmorillonita (Figura B2).

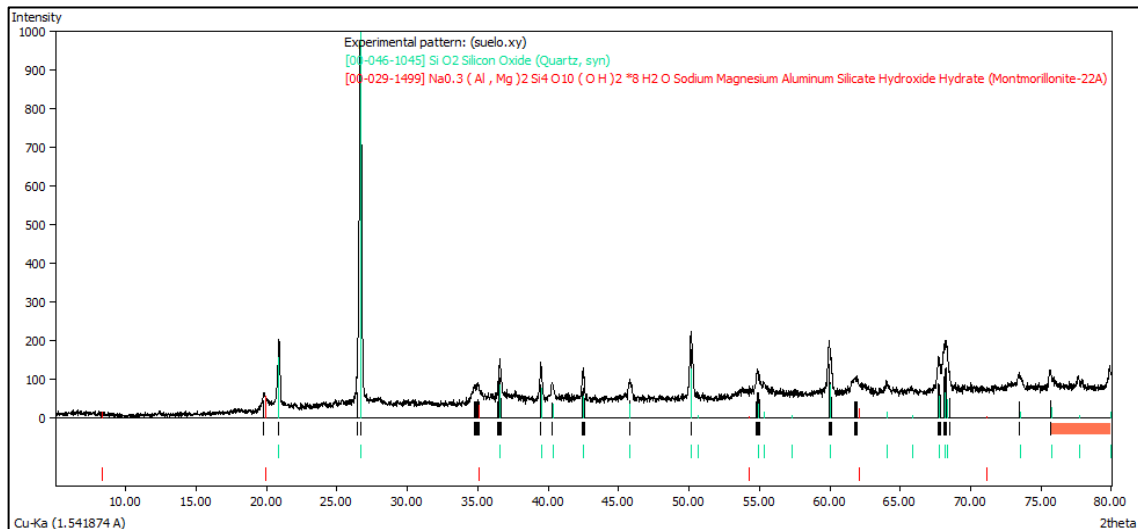


Figura B2. Diagrama de difracción para suelo, en rojo se detalla la presencia de montmorillonita y en verde la de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

### 3. Toba

Mediante difracción de rayos X fueron analizadas diferentes muestras de toba, indicando la presencia de óxidos de silicio y aluminosilicatos en su mayoría, así como aluminosilicatos y óxidos de silicio hidratados. Las muestras corresponden a diferentes puntos de muestreo en la zona Las Kármidas, Puebla (Figura B3).

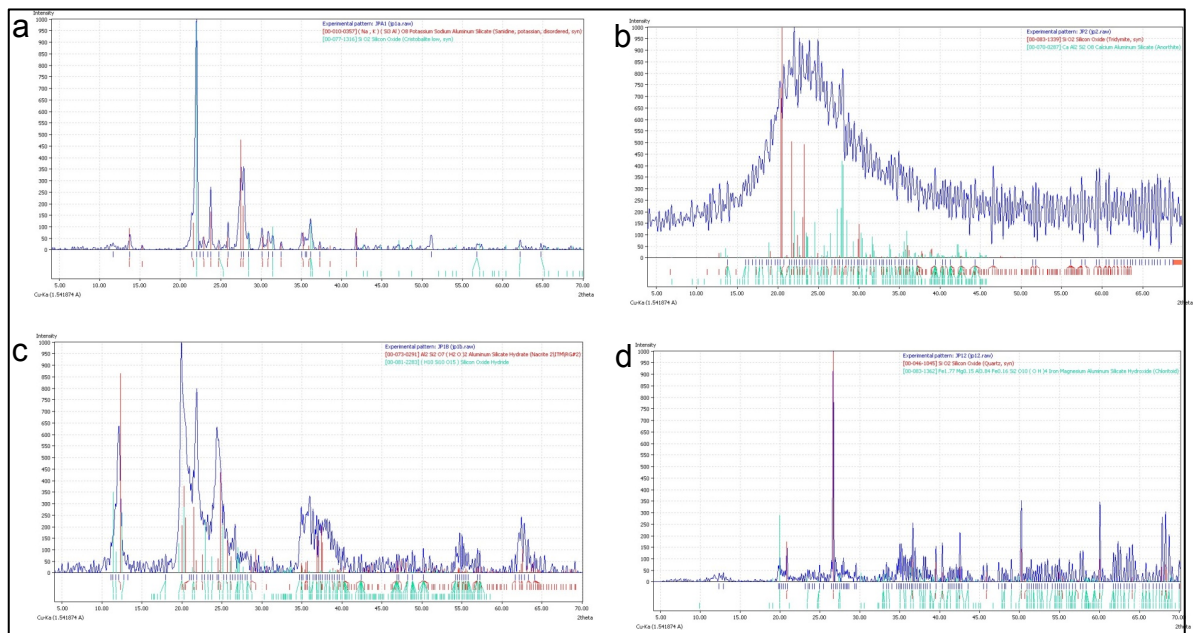


Figura B3. Diagramas de difracción de 4 muestras de tobas. a) Sanidina ((K,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>) y cristobalita (SiO<sub>2</sub>), b) Anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), c) Aluminosilicatos hidratados y óxidos de silicio hidratados y d) Óxidos de silicio.

En el caso del análisis para elementos mayores, estos fueron determinados mediante fluorescencia de rayos X (Tabla B3).

Tabla B3. Análisis de elementos mayores en toba por fluorescencia de rayos X

Compuesto	1A	2	8	12
%	%	%	%	%
SiO <sub>2</sub>	75.83	74.02	74.94	61.4
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.10	0.11	0.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.75	13.32	12.57	20.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	1.42	1.43	3.19
MnO	0.02	0.02	0.03	0.08
MgO	0.17	0.14	0.14	0.46
CaO	0.33	0.39	0.40	1.22
Na <sub>2</sub> O	3.71	3.69	3.71	1.57
K <sub>2</sub> O	4.87	4.86	5.17	2.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.01	0.13

## C. GLOSARIO

Anortita: aluminosilicato de calcio, generalmente se encuentra en rocas metamórficas.

Arcilla: suelo o roca sedimentaria constituido por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedentes de la descomposición de rocas. El diámetro de las partículas de la arcilla es inferior a 4  $\mu\text{m}$ .

Condrita: meteoritos no metálicos (rocosos) que contiene partículas llamadas cóndrulos. Representan el 85,7% de los meteoritos que caen a la Tierra.

Cristobalita: fase cúbica de alta temperatura del sílice.

Epikarst: zona que se encuentra entre el suelo y el karst.

Ignimbrita: roca ígnea y de depósito volcánico que consiste en fragmentos de roca y material volcánico, formando una matriz con granulometría diferenciada.

Karst: terreno que se caracteriza por la presencia de rocas solubles y que debido a la acción del agua sobre la roca es posible la formación de diversas cavidades como las cuevas.

Montmorillonita: mineral del grupo de los filosilicatos perteneciente a las arcillas. Es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, es soluble en ácidos y se expande al contacto con el agua.

Riolita: roca volcánica de grano fino de composición ácida. Abundantes en rifts continentales como extensas ignimbritas.



Roca caliza: roca sedimentaria compuesta mayormente por  $\text{CaCO}_3$ , pueden clasificarse en tres grupos principales: orgánico, químico y detrítico o clástico

Roca sedimentaria: rocas que se forman por acumulación de sedimentos que, sometidos a procesos físicos y químicos (diagénesis), dan lugar a materiales más o menos consolidados.

Roca ígnea: se forman cuando el magma (roca fundida) se enfría y se solidifica. Si el enfriamiento se produce lentamente bajo la superficie.

Sanidina: corresponde a una variedad de feldespato potásico, desordenado estructuralmente y fracturado. Además de los elementos de su fórmula, puede llevar impurezas como hierro, calcio, sodio y agua.

Toba: roca ígnea de origen volcánico formada por la acumulación y consolidación de ceniza, de consistencia porosa.

## D. ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ETR: Elementos de Tierras Raras

ETRL: Elementos de Tierras Raras Ligeras

ETRP: Elementos de Tierras Raras Pesadas

NASC: North American Shale Composite

DSN ICP MS: Sistema Desolvatador-Nebulizador por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (Desolvating Nebulizer Inductively Coupled Mass Spectrometry)