



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**“Estrategia para la remediación de sitios  
contaminados con Cu, Cd, Pb y Zn aplicando  
tratamientos químico-agronómicos a jales minero-  
metalúrgicos y suelos”**

**T E S I S:**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

INGENIERIA AMBIENTAL – SUELOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

P R E S E N T A:

**Q. I. Georgina Guzmán Rangel**

TUTOR:

**Dr. Arturo Aguirre Gómez**

**2012**



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Durán Domínguez Ma. del Carmen

Secretario: Dra. Iturbe Argüelles Rosario

Vocal: Dr. Aguirre Gómez Arturo

1 er. Suplente: Dra. Fernández Villagómez Georgina

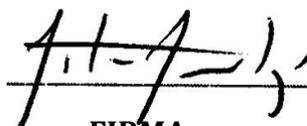
2 d o. Suplente: Dr. Romero Francisco Martín

**Lugar donde se realizó la tesis:**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN- UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Arturo Aguirre Gómez



FIRMA

# ÍNDICE

---

<b>RESUMEN/ABSTRACT</b>	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>14</b>
<b>ALCANCES</b>	<b>15</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>15</b>

## **Capítulo 1: MARCO TEÓRICO**

1.1 Aspectos químicos	17
1.1.1 Términos y definiciones	17
1.1.2 Aspectos químicos de los metales en estudio	18
1.2.1.1 Propiedades químicas significativas para la agrupación biológica de los elementos	21
1.1.3 Propiedades químicas del suelo	23
1.2 Contaminación de suelos por metales pesados	25
1.2.1 Contaminantes metálicos en el suelo	25
1.2.2 Origen de los contaminantes metálicos en el suelo	26
1.2.3 Procesos de extracción y beneficio	28
1.3 Transporte y destino en los suelos	29
1.3.1 Las propiedades de los metales pesados que determinan su movilidad en los suelos	29
1.3.2 Parámetros del suelo que regulan la movilidad de los metales pesados	31
1.3.3 Impacto ambiental	32
1.3.4 Efectos tóxicos de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en la biota expuesta	33
1.4 Métodos de remediación	34
1.4.1 Clasificación de los métodos de remediación	35
1.4.1.1 Técnicas de remediación física	36
1.4.1.2 Técnicas de remediación química	38
1.4.1.3 Técnicas de remediación biológica	39
1.4.2 Factores que influyen en la elección del método	42
Referencias	43

## **Capítulo 2: NORMATIVA VIGENTE**

2.1 Marco normativo nacional	51
2.1.1 Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente	52
2.1.2 Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos	53
2.1.3 Ley Minera	54
2.1.4 Reglamentos	55
2.1.5 Normas Oficiales Mexicanas y Normas Técnicas (NOM y NMX)	57
2.2 Legislación internacional	60
2.2.1 Modelos legislativos europeos	60
2.2.2 Modelos legislativos de Norteamérica	62
Referencias	63

## **Capítulo 3: MATERIALES Y MÉTODOS**

3.1. Consideraciones generales	67
3.1.1. Reactivos y soluciones	67

3.1.2. Materiales y equipos	67
3.2. Muestreo	67
3.2.1. Jales	69
3.2.2. Suelos	70
3.3. PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS	70
3.3.1. Jales	70
3.3.2. Suelos	71
3.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COLECTADOS	71
3.4.1. Jales	71
3.4.1.1. Propiedades físicas	71
3.4.1.2. Propiedades químicas	71
3.4.2. Suelos	72
3.4.2.1. Propiedades físicas	72
3.4.2.2. Propiedades químicas	72
3.5. Niveles iniciales de metal en los materiales de estudio	73
3.5.1. Metal total	73
3.5.2. Metal total extractable	73
3.6. Variables experimentales	74
3.6.1. Mezclas suelo-jal	74
3.6.2. Tratamientos y dosis	74
3.7. Aplicación de tratamientos	77
3.8. Análisis de metales pesados en su forma libre acuosa ( $M^{2+}$ )	77
3.8.1. Curvas de calibración para determinar actividad química de ( $M^{2+}$ )	77
3.8.2. Voltametría de jales y suelos	78
3.9. Estudios de bio-toxicidad	81
3.9.1. Especie indicadora	81
3.9.2. Pruebas de germinación	81
3.9.3. Montaje de las pruebas	81
3.9.4. Datos a recolectar de los estudios de bio-toxicidad	81
Referencias	83

#### **Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Sitio de muestreo y material recolectado	86
4.2 Caracterización del material colectado	86
4.3 Cuantificación inicial de metales	89
4.3.1 Metal total	89
4.3.2 Metal total extraíble	90
4.3.3 Niveles iniciales de $[M_{tot}]_{ext}$ en mezclas	91
4.4 Cuantificación post-tratamiento de metales	93
4.4.1 Niveles de $[M_{tot}]_{ext}$	93
4.4.1.1 Cal	93
4.4.1.2 Yeso	95
4.4.1.3 Fertilizante fosfatado (FERT, fórmula $KH_2PO_4$ )	97
4.4.1.4 Materia orgánica (MO)	99
4.4.2 Efectividad de los tratamientos respecto de los valores de $[M_{tot}]_{ext}$	101
4.4.3 Niveles de $[M^{2+}]_{ac}$ después de tratamientos MO y FERT	102
4.4.4 Desempeño de los tratamientos respecto a $[M^{2+}]_{ac}$	103
4.5 Estudios de biotoxicidad	106
4.6 Relación entre variables de respuesta: Metal vs parámetros agronómicos	110

4.7 Propuesta de estrategias para la remediación de presas de jales de reciente disposición	115
Referencias	119
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>121</b>
<b>Anexo I</b>	<b>123</b>

# ABREVIATURAS

---

a	Dosis alta de tratamiento
AA	Espectroscopía de absorción atómica,
AB	Ácido blando
ABDB	Ácidos y bases duros y blandos
Ac-Int	Acidez Intercambiable
AD	Ácido duro
ASV	<i>Anodic stripping voltametry</i> . Voltametría de redisolución anódica
b	Dosis baja de tratamiento
BCO	Blanco o Tratamiento nulo sin aplicación de mejorador químico
BPC	Bifenilos policlorados
CAL	Tratamiento de hidróxidos en forma de cal agrícola
CE	Conductividad eléctrica;
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
COV	Compuestos orgánicos volátiles
d	Orbital d
DQO	Demanda química de oxígeno
DTPA	Ácido dietilentriaminopentacético
(E <sub>p</sub> ) <sub>c</sub>	Potenciales de media onda del complejo metálico, medido en volts (V)
(E <sub>p</sub> ) <sub>M2+</sub>	Potenciales de media onda del metal libre, medido en volts (V)
EDTA	Ácido etilendieaminotetracético
Extracto PECT	Lixiviado a partir del cual se determinan los constituyentes tóxicos del residuo y su concentración para identificar su peligrosidad por su toxicidad al ambiente
f	Orbital atómico f
F	Constante de Faraday ( 96,487.0 C)
FERT	Tratamiento de fosfatos aplicados como fertilizante de fosfato de mono potasio
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
HEDTA	Ácido etilendiamonotetracético
HMDE	<i>Hanging mercury drop electrode</i> . Electrodo de gota colgante de mercurio
i <sub>M2+</sub>	Intensidad de corriente del debida a la reducción del metal libre medida en amperes ( <b>A</b> )
i <sub>MLp</sub>	Corriente medida en la solución conteniendo al complejo ML <sub>p</sub> (μA)
LMP	Limite máximo permitido de sustancia contaminante
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> . Orbital molecular desocupado de menor energía
m	Dosis media de tratamiento
Metales tipo “a”	Metales con propiedades de ácido duro
Metales tipo “b”	Metales con comportamiento de ácido blando
Mezcla A	Mezcla de material compuesta por suelo 100%

Mezcla B	Mezcla de material compuesta por suelo-jal en proporción 80:20
Mezcla C	Mezcla de material compuesta por suelo-jal en proporción 60:40
Mezcla D	Mezcla de material compuesta por suelo-jal en proporción 40:60
Mezcla E	Mezcla de material compuesta por suelo-jal en proporción 20:80
Mezcla F	Mezcla de material compuesta por jal 100%
ML <sub>p</sub>	Complejo metal –ligante
MO	Tratamiento de materia orgánica en forma de composta
[M <sup>+2</sup> ] <sub>(ac)</sub>	Metal soluble
[M <sub>tot</sub> ] <sub>ext</sub>	Metal total extractable
[M <sub>tot</sub> ] <sub>DTPA</sub>	Metal total extractable en DTPA
<i>n</i>	Número de electrones intercambiados en la voltametría
ND	Valores no detectables
N <sub>disp</sub>	Nitrógeno disponible
NTA	Ácido nitrilotriacético
<i>p</i>	Orbital atómico p
PA	Potencial de acidez
P <sub>disp</sub>	Fósforo disponible
PN	Potencial de neutralización
R	Constante universal de los gases (8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<i>s</i>	Orbital atómico s
SB	Saturación de bases
T	Temperatura en K
u.e.	Unidad(es) experimental(es)
uaq	Unidades de actividad química
YESO	Tratamiento químico de sulfatos en forma de yeso

# AGRADECIMIENTOS

---

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México, mi escuela y mi casa, por todas las oportunidades que me ha ofrecido.

Un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Se agradece el apoyo económico por parte de la Cátedra de Investigación “Química de Suelos, Aguas, Aire, y Nutrición Vegetal” (2011-2012) de la FES Cuautitlán-UNAM.

De manera especial, expreso mi gratitud a mi asesor de tesis, Dr. Arturo Aguirre Gómez, por todo el tiempo dedicado, el apoyo y la formación que siempre me procuró durante mis estudios y la realización de este proyecto.

Mi sincero agradecimiento a los miembros del jurado asignado, que enriquecieron en forma y fondo el contenido de esta tesis.

Mil gracias a la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruíz responsable del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos Ambientales (LAFQA) de la Facultad de Química de la UNAM, por su disposición para colaborar con las mediciones polarográficas para la determinación de las especies metálicas libres.

Agradezco al Dr. Francisco Martín Romero y a Fabiola Vega del Instituto de Geología de la UNAM por su oportuna e invaluable ayuda en la determinación del contenido total de metales.

Toda mi gratitud a la M. E. Victoria Hernández Palacios, por el amplio apoyo brindado desde el principio de nuestro trabajo juntas, por la camaradería y la sabiduría que ha tenido a bien compartirme y que espero me siga compartiendo.

Por toda la ayuda prestada y los fines de semana llenos de trabajo, quiero agradecer a los compañeros: Yadhira Ramos, Ricardo Mercado, Manuel Pastrán, Irving Ayala y Antonio Cortés.

A mi personal de logística: Alma Luz Cortés y Takashi Sepúlveda por establecer un vínculo efectivo y confiable entre CU y FESC, así como a Hiram García, responsable del soporte técnico de mi equipo de computo personal, les agradezco su labor y compañía.

*A mamá y papá, por pintar de rojo mi pensamiento,*

*"Dé cada uno según su capacidad, a cada uno según su necesidad"*

Karl Marx

*A Elvirita, por seguir estando,*

*A Agustín Cruz (+), mi tío-papá.*

# RESUMEN

---

La industria minera deposita en los suelos residuos de metales pesados (MP) como cadmio, plomo, cobre, cinc, etc., muchas veces sin observar medidas de disposición que minimicen el impacto ambiental de estas sustancias. Los suelos así contaminados representan una amenaza para los recursos de agua potable, la cadena alimenticia y la calidad del aire. Existen diversos estudios sobre la aplicación de tratamientos químicos que permitan reducir la peligrosidad de estos elementos potencialmente tóxicos (EPT). En México los sitios de disposición de jales se extienden en todo el territorio nacional y pueden impactar varias hectáreas a su alrededor. En nuestro caso, Zimapán es un distrito minero ubicado en el estado de Hidalgo en el que se ubican diferentes presas de jales que suman un volumen considerable. El objetivo de este trabajo fue elaborar una propuesta de remediación química para jales y suelos contaminados con EPT, basada en la modificación química de la solubilidad de Cu, Cd, Pb y Zn para disminuir su potencial de impacto ambiental. El material de estudio fue colectado en las presas de jales de las minas El Monte y El Carrizal y sus entornos, en el distrito minero de Zimapán, Estado de Hidalgo y fue caracterizado en sus principales propiedades físicas y químicas. Se aplicaron 4 tratamientos químicos:  $[\text{OH}^-]$ , como cal agrícola ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , como yeso,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  como P-fertilizante ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) y ligantes orgánicos (R-CO-O-, R-OH, R-NH<sub>2</sub>, R-SH, etc.), como materia orgánica, MO, derivada de composta, a mezclas en varias proporciones de jal(fresco):suelo y en 3 dosis distintas, en función de la extractabilidad inicial en HAcO 0.2N, DTPA y H<sub>2</sub>O de los MP de estudio. Se realizaron ensayos de biotoxicidad para estudiar la respuesta de plantas indicadoras sensibles a la presencia de MP, en los sistemas jal-suelo con y sin tratamiento, midiendo parámetros agronómicos como largo de raíz, largo de hoja, clorofila, masa seca y masa fresca. Los niveles iniciales de MP en los jales estudiados dieron valores por debajo de los máximos permisibles en las normativa vigente (SEMARNAT, 2001 y SEMARNAT, 1993). Los mejores resultados de abatimiento de la cantidad de metal extraíble con HAcO 0.2N se obtuvieron para los tratamientos MO y  $\text{PO}_4^{3-}$ , para las tres dosis probadas. Cd, Pb y Zn fueron abatidos eficazmente por el tratamiento con iones  $\text{PO}_4^{3-}$ , en tanto que el Cu mostró un comportamiento inconsistente con ambos tratamientos. La extractabilidad del Zn se redujo hasta en un 92% y 93% con la aplicación de  $\text{PO}_4^{3-}$  y de MO, respectivamente. Los tratamientos con  $\text{OH}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  no disminuyeron las cantidades extraíbles de MP. Con los resultados de los estudios de biotoxicidad, se pudo confirmar el efecto de la presencia creciente de jal en las mezclas sobre el crecimiento de raíz, observándose una tendencia negativa con el aumento de la proporción de jal. En términos generales, la aplicación de ambos tratamientos, OM y  $\text{PO}_4^{3-}$ , provocó un efecto positivo en el crecimiento de la radícula, con respecto a los sistemas 100% jal. A pesar de haber sido estabilizados para su depósito en las presas, los jales mostraron representan un alto riesgo de acidificación potencial y de contaminación pues podrían liberarse al medio los MP en el así llamado drenaje ácido. La respuesta agronómica de la especie indicadora sugiere que MO y  $\text{PO}_4^{3-}$  pueden aplicarse como mejoradores en suelos contaminados y/o ambientes afectados con jales, pues ambos favorecieron el desarrollo de la planta y siendo efectivos en el abatimiento de las cantidades de MP extraíbles con HAcO 0.2N. Estos resultados implican la factibilidad de uso de procedimientos semejantes en actividades de fitoremediación y/o de fitominería.

**Palabras clave:** Remediación química, metales pesados, contaminación de suelos.

# ABSTRACT

---

Mining industry disposes mine tailings and wastes of heavy metals (HM) such as Cd, Cu, Pb, and Zn on common soils, and most of the times this deposition process is carried out applying not the right environmental impact measures. Soils polluted in this way represent a threat for natural resources like drinking water, food chain transfer and air quality. There are several studies related to chemical treatments aimed to reduce danger in these potentially toxic elements (EPTs). These kind of sites used to dispose mine tailings extend all over the country, representing a risk for several hectares around each site. Zimapán is a mining district in Hidalgo, State in México, where different dams with a considerable total amount of main-tailings are located. The aim of this work was to study different agrochemical remediation proposals to manage and remediate mine-tailings heavy metals polluted soils. To help reduce the potential environmental impact of heavy metals the proposals presented here were based on the decrease and control of Cu, Cd, Pb and Zn chemical species solubility and mobility. Mine tailings and soil samples were collected, respectively, in the dams and soils from nearby locations, namely El Monte and El Carrizal mines at Zimapán. All samples were characterized on their main physical and chemical properties. Four agrochemical treatments were applied to six different mine tailings-soil mixtures considering instrumental inorganic complexing agents like:  $[\text{OH}^-]$ , as agricultural lime ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ),  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , as gypsum,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  as P-fertilizer ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) and organic ligands, from organic matter as compost. Three different doses of agrochemical treatments were tested, according to the initial metal extractability in: HAcO 0.2N (highest dose), DTPA (medium dose) and  $\text{H}_2\text{O}$  (lowest dose). Bio-toxicity assays were conducted to study the response of a highly sensitive indicator plant to heavy metals released from the soil-mine tailings mixed systems with or without ameliorating treatment. Agronomic parameters measured were root length, leaf length, dry and fresh mass, besides chlorophyll. Initial levels of heavy metals in soil, fresh mine tailings and mixtures were below the maximum permitted levels by Mexican laws. The best results for abating the 0.2N HAcO-extractable metal were obtained with OM and  $\text{PO}_4$  treatments, for the three tested doses. Extractable levels of Cd, Pb and Zn were effectively reduced by  $\text{PO}_4$  treatment, while Cu levels showed inconsistent behavior with both OM and  $\text{PO}_4$  treatments. The extractability of Zn was reduced in a 92% and 93% with  $\text{PO}_4$  and OM applications, respectively. Regarding the behavior of  $\text{OH}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  these inorganic anions did not show effectiveness to suppress the extractable quantities of metals. Bio-toxicity studies confirmed the negative effect caused by presence and increase of mine tailings metals on the plant root growth as the rate of influence of mine-tailings increased in the mixture. Both treatments, OM and  $\text{PO}_4$  resulted in positive effects on the root growth, especially with respect to the pure mine tailing systems. Even when mine tailings were already stabilized before being disposed onto the dams, these results showed the metals represent a high risk of potential acidification and pollution associated with possible release of acid drainage to the environment as a product of redox process and metal hydrolysis reactions. Agronomic response of the indicator plant suggests that OM and  $\text{PO}_4$  can be applied to amend contaminated soils and/or affected environments with mine tailings. These ameliorating materials used both, to reduce the extractable levels of heavy metals and to promote the development of plants, increase our chance to conveniently consider the use of these procedures in phytoremediation and/or phytomining activities.

**Key words:** Chemical remediation, heavy metals, soils pollution.

# INTRODUCCIÓN

---

El suelo sostiene la vida, ya que como componente fundamental de la biosfera, desempeña funciones importantísimas para el desarrollo y la continuidad de la vida de plantas, animales y humanos. Sus propiedades físicas y químicas determinan el uso y aprovechamiento que se le pueda dar para la satisfacción de diversas necesidades del hombre, desde la producción de alimentos hasta el establecimiento de sofisticadas urbes.

Existen varias condiciones que pueden llevar a un suelo a perder sus cualidades naturales. Muchas actividades humanas, como el uso de aguas residuales y la adición de biosólidos y fertilizantes a los suelos agrícolas, la generación de desechos de fundidoras y refinерías, las descargas inadecuadas en puertos y embalses que provocan la degradación de sedimentos, o la mala disposición de los jales en sitios de actividad minera, han contribuido durante muchos años a la degradación de la calidad del suelo impidiendo su aprovechamiento sustentable, además de provocar condiciones de riesgo para la salud humana, animal, vegetal y la del medio ambiente en general.

En particular, la industria minera genera grandes cantidades de residuos que contienen metales pesados<sup>1</sup>, como cadmio, plomo, cobre, zinc, entre otros. Las actividades de confinamiento o deposición de estos residuos durante muchos años fueron realizadas sin observar las medidas adecuadas que minimizaran el impacto ambiental de dichas sustancias. Los suelos así contaminados representan una amenaza para la cadena alimenticia y los recursos de agua potable y de calidad del aire. Esta situación promueve que mediante estudios científicos se desarrollen propuestas de acciones encaminadas a la recuperación de los suelos contaminados por metales pesados, imprimiéndoles además un atractivo económico y ambiental.

Entre los aspectos importantes en la recuperación de los sitios contaminados por metales pesados están la identificación, la especiación y la cuantificación de estos contaminantes. Estas determinaciones y actividades de análisis permiten valorar el potencial de riesgo ambiental y de salud, asociados con la presencia de metales pesados en los suelos y los posibles tratamientos para su remediación, que incluyan la búsqueda, no sólo de las mejores opciones en cuanto a eficacia, sino en costo también.

El presente trabajo está orientado hacia la caracterización, especiación química y tratamiento químico-agronómico de los metales pesados contenidos en los jales mineros y los suelos que los contienen y/o los circundan, con la finalidad de abatir los niveles de metal libre y metal extractable, con miras hacia la generación de estrategias que permitan la remediación de sitios contaminados.

En la primera parte, constituyendo el marco teórico, se presenta la revisión de literatura acerca de los conceptos fundamentales y aplicados de la química de los metales pesados estudiados, así como el estado del arte en el planteamiento y resolución de las problemáticas derivadas de la relación contaminación-

---

<sup>1</sup> El término elemento potencialmente tóxico, EPT, resulta más apropiado para definir a los metales pesados, (Gutiérrez, 2009), sobre todo por la falta de una definición apropiada y congruente de "metal pesado" (Duffus, 2002). Sin embargo, en el presente trabajo se usará el término metal pesado, pensando más en la gran cantidad de literatura que aún lo aplica, además de que la palabra elemento, en la definición de los EPT's, no define tampoco el tipo de contaminante que se estudia, mayormente porque los iones metálicos no son propiamente elementos, sino especies iónicas o complejas.

remediación encontradas en las publicaciones más recientes. Asimismo, se presenta en el capítulo 2, la parte normativa nacional e internacional aplicable al presente estudio y generando el marco normativo y legal al respecto. En la tercera parte se describen los materiales, equipos y métodos utilizados durante el desarrollo experimental y la cuarta parte contiene los resultados obtenidos y la discusión y análisis de los mismos. Por último, en la quinta parte se comentan las conclusiones elaboradas a partir del análisis de los resultados, así como las perspectivas futuras de la investigación.

# OBJETIVOS

---

## Objetivo general

Elaborar una estrategia para la remediación de sitios contaminados con Cu, Cd, Pb y Zn, **basada en la aplicación de tratamientos químico-agronómicos** a jales mineros y suelos, cuya efectividad se mida mediante pruebas biológicas.

## Objetivos particulares

- Cuantificar las especies metálicas libres,  $[M^{2+}]_{ac}$ , y extractables en ácido acético,  $[M_{ext}]_{AcO-}$ , de Cd, Cu, Pb y Zn antes y después de la aplicación de tratamientos químico-agronómicos en jales, suelos y mezclas de ambos, utilizando, respectivamente, voltametría de redisolución anódica y espectroscopía de absorción atómica.
- Ensayar la aplicación de cuatro tratamientos químico-agronómicos a jales, suelos y mezclas de ambos, utilizando diferentes dosis de cada tratamiento, para la evaluación de sus eficacias, respecto del abatimiento de las especies de metal libre,  $M^{2+}_{ac}$ , y metal extractable en ácido acético,  $(M_{ext})_{AcO-}$ .
- Probar la utilidad de las especies de metal libre soluble,  $M^{2+}_{ac}$ , y extractable en ácido acético,  $(M_{ext})_{AcO-}$ , como indicadores de la toxicidad del metal, en función de la respuesta de una especie vegetal sensible, de acuerdo con los procedimientos ISO-11269-1.
- Seleccionar uno o varios de los tratamientos aplicados, con base en la evaluación de eficiencia y la toxicidad de las especies metálicas estudiadas, para el diseño de una estrategia de remediación.

# ALCANCES

---

Este proyecto pretende como resultado último proponer una estrategia aplicable a metales de interés minero y ambiental, específicamente, Pb, Cd, Cu y Zn, para la remediación de jales y/o suelos contaminados, de la zona de Zimapán, Hidalgo, México, con base en estudios de especiación química y tratamientos químico-agronómicos.

- Ensayo de los tratamientos químico-agronómicos sobre diferentes mezclas de suelo-jal a nivel laboratorio.
- Evaluación de la actividad química del metal libre en solución,  $[M^{2+}]_{ac}$ , y los niveles de metal extractable en ácido acético,  $[M_{ext}]_{AcO_2}$ , como posibles indicadores del riesgo de toxicidad, tras los tratamientos químico-agronómicos aplicados, utilizando voltametría de redisolución anódica para determinar las especies  $M^{2+}_{ac}$  y espectroscopía de absorción atómica para las especies  $[M_{ext}]_{AcO_2}$ , de los metales de estudio.
- Evaluación de la eficiencia de los tratamientos ensayados *ex situ*, para proponer el de mejor resultado como estrategia viable de remediación, mediante el monitoreo en la afectación en los parámetros morfológicos de una planta sensible indicadora.
- Se propondrá a la empresa *Carrizal Mining Co.*, la aplicación *in situ* del tratamiento seleccionado, tras la realización de estudios posteriores de aplicación a nivel piloto

La realización de **estudios piloto** de **verificación *in situ*** y el seguimiento de los resultados en **campo** del tratamiento propuesto, quedan fuera del alcance de la presente investigación, encontrándose dentro del marco de trabajos **posteriores**.

# HIPÓTESIS

---

Los estudios de especiación química de metales, son aplicables al diseño de estrategias de remediación para presas de jales mineros y suelos contaminados.

# **Capítulo 1:**

# **MARCO TEÓRICO**

---

## 1.1 Aspectos químicos

### 1.1.1. Términos y definiciones

La variedad de propiedades físicas y químicas que exhiben los elementos metálicos, sumada a la versatilidad de comportamiento químico que poseen estos elementos, da lugar al uso de múltiples términos que introducen ambigüedad y generan confusión dentro de los textos científicos. Ante este panorama la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) hace una revisión del uso de los términos más frecuentes, con énfasis en su relación con la química elemental (Duffus, 2002). A continuación se resumen los conceptos químicos, ambientales y nutricionales más usados y se presenta la definición de los términos más usados según este órgano internacional.

- *Metal*: El uso convencional aplica este término a los elementos puros o a los elementos metálicos puros, o a las aleaciones metálicas de estos elementos. En estado elemental, las propiedades que lo definen son: el brillo metálico, su ductilidad y maleabilidad, la capacidad de perder electrones para formar iones positivos y la habilidad para conducir el calor y la electricidad.
- *Metaloide o semimetal*: Es el elemento con aspecto y propiedades de metal y con cierto comportamiento químico propio de un no metal.
- *Metal ligero*: Aunque es un término impreciso y no ha sido definido, de manera original se ha aplicado a los metales con densidades menores a  $4\text{ g cm}^{-3}$  (Bjerrum, 1936)
- *Metal pesado*: Como complemento al término de metal ligero, son pesados los metales con densidad mayor a  $4\text{ g cm}^{-3}$ . Ambos términos se usan frecuentemente tanto para los metales en forma elemental como para sus compuestos (Bjerrum, 1936).
- *Metal abundante*: Este término se aplica para caracterizar a un metal según su proporción en la corteza terrestre, aunque también se consideran otros ambientes como los océanos o las aguas dulces.
- *Metal esencial*: Se refiere a aquellos metales que requieren los organismos vivos para completar sus ciclos vitales. Su deficiencia produce síntomas específicos que sólo se pueden atenuar con la regulación de su ingesta. Establecen relaciones particulares dosis-respuesta con cada organismo.
- *Metal benéfico*: Esta acepción ya en desuso, se aplica a los metales no esenciales que pueden mejorar la nutrición o salud de algunos organismos.
- *Micronutriente*: Aquí se engloban los metales que son requeridos en pequeñas cantidades por organismo específicos. El término resulta inespecífico pues se refiere a nutrientes presentes o absorbidos en cantidades de  $\text{mg L}^{-1}$  o  $\text{mg kg}^{-1}$  (Aguirre, 2011).

- *Metal traza*: Es aquel que se encuentra en bajas concentraciones (ppm o menor) dentro de fuentes específicas, como suelos, plantas o depósitos de agua. El término resulta inespecífico pues se refiere a nutrientes presentes o absorbidos en cantidades menores de  $\text{mg L}^{-1}$  o  $\text{mg kg}^{-1}$  (Aguirre, 2011).
- *Metal disponible*: Se encuentra en una forma química accesible (libre, soluble, intercambiable, solvente-extractable, etc.) o fácilmente asimilable por los organismos vivos específicos (Aguirre, 2011).
- *Metal tóxico*: Se consideran tóxicos los metales que generan una interrupción en el estado de salud de un organismo vivo o en el estado de equilibrio de un proceso (ASTDR, 2009). Esta clasificación queda sujeta a la relación dosis-respuesta que cada organismo presente con el metal en cuestión.

Varios de los términos y definiciones revisados se basan en las propiedades físicas y químicas de la sustancia que nombran.

### 1.1.2. Aspectos químicos de los metales en estudio

Los metales son el grupo mayoritario dentro de los elementos de la tabla periódica. Destacan entre ellos los metales de transición, como el Cu, que comparten las características de brillo metálico, capacidad de conducción térmica y eléctrica, maleabilidad, ductilidad y resistencia mecánica con los otros metales denominados representativos, como el Pb, o que presentan características intermedias entre estos últimos y los de transición, como el Cd y el Zn.

Sin embargo, los metales de transición, ubicados en el bloque d de la tabla periódica, poseen propiedades singulares que les permiten ser aplicados en la elaboración de nuevos materiales de interés científico y tecnológico (Stein, 1993; Kizilyalli, 2001; Palacio, 2004).

Entre estas propiedades particulares puede mencionar:

- **Configuraciones electrónicas**: en su estado basal elemental, los metales de transición presentan orbitales  $(n-1)d$  parcialmente ocupados, algunas veces internos a la capa de valencia, debido a una disminución de su energía respecto de la energía de los orbitales  $ns$  externos. Tanto los electrones de los orbitales  $(n-1)d$  como los electrones de los orbitales  $ns$  pueden participar en la formación de enlaces de tipo covalente coordinado.
- **Estados de oxidación**: gracias a la existencia de electrones desapareados en sus orbitales  $d$ , estos metales pueden presentar más de un estado de oxidación estable. El estado de oxidación en el que se encuentre un metal determinará a su vez la energía de ionización, el poder oxidante y, en menor grado, el radio iónico para ese estado. El estado de oxidación  $+2$  es común en la primera serie de transición y corresponde con la pérdida de los electrones  $ns$  externos. En los casos intermedios del llenado de los orbitales  $d$ , como el Mn ( $4s^2 3d^5$ ) y el Zn ( $4s^2 3d^{10}$ ), tras la pérdida del par  $s^2$ , se acercan a las propiedades de los metales que pertenecen a los grupos representativos. Los estados

superiores a +2 se relacionan con las pérdidas sucesivas de los electrones (n-1)d, volviéndose cada vez más comunes los estados de oxidación altos (segunda y tercera series de transición).

- **Propiedades magnéticas:** los electrones desapareados también producen un efecto magnético neto en los átomos cuando se encuentran en presencia de un campo magnético externo, siendo atraído hacia él (paramagnetismo). Este efecto también se registra en los elementos que poseen electrones apareados (en el caso de los metales de transición se puede obtener un apareamiento de los electrones en la formación de un compuesto de coordinación). La respuesta ante la presencia de un campo magnético, es un efecto neto de repulsión. Cuando hay un gran número de electrones desapareados, estos interactúan entre sí y, en presencia de un campo magnético, se alinean a través de todo el material, generando un marcado efecto de atracción (ferromagnetismo) (Douglas, 1987; Aguirre, 2007).
- **Actividad catalítica:** la versatilidad energética y de enlace de los metales de transición, les permite intervenir en las reacciones químicas, permitiendo que sus velocidades aumenten sin modificar los reactivos o los productos. La velocidad de la reacción se acelera gracias a que el catalizador forma intermediarios de menor energía que los originales, permitiendo que el equilibrio de la reacción se alcance con mayor facilidad y que deriven en los productos deseados, sin que el catalizador modifique la composición de la mezcla en equilibrio.
- **Soluciones coloridas:** la movilidad que poseen los electrones de los orbitales d, parcialmente ocupados, permite que los compuestos de los metales de transición absorban energía dentro del intervalo de longitud de onda del espectro visible. La cantidad de energía absorbida y, por tanto, el color de los compuestos, depende de la configuración electrónica del metal dentro del compuesto (Brown et al., 1998; Kotz et al., 2005).
- **Formación de compuestos de coordinación:** la formación de iones positivos con una alta densidad de carga eléctrica hace que los metales de transición actúen como ácidos de Lewis (aceptores de electrones) ante especies químicas donadoras de electrones (ligantes) formando con ellas enlaces coordinados (uniones químicas en las que una sola especie proporciona el par de electrones que formará el enlace). Las especies químicas formadas por coordinación pueden ser iónicas o neutras, pues los ligantes pueden o no tener carga negativa, pudiendo haber uno o más ligantes enlazados al metal. La cantidad de ligantes coordinados al metal se denomina número de coordinación (número de pares de electrones que puede aceptar), propiedad que se encuentra relacionada con el estado de oxidación del metal, la hibridación y la configuración electrónica de sus orbitales. Además, el número de ligantes determina la geometría de la molécula. Para un compuesto de coordinación iónica (ión complejo) existe una distinción entre los ligantes que se enlazan a él de manera coordinada (uniones de esfera interna) y los que forman enlaces iónicos para neutralizar la carga del ión complejo (uniones de esfera externa). Los primeros forman la esfera interna de coordinación y no son fácilmente removidos, los segundos se encuentran en la esfera externa y pueden ser disociados del compuesto en solución acuosa (Stumm y Morgan 1981; Martell y Hancock, 1996; Huheey et al., 1997; Cotton y Wilkinson, 2006).

De estas propiedades, la formación de compuestos de coordinación es la característica más distintiva de los metales de transición y post-transicionales y la que tiene más aplicación en ciencia, tecnología y la industria (Kizilyalli, 2001).

Muchas veces la formación de un compuesto coordinado con determinado ligante, depende de la afinidad que éste tenga por el metal. Un enfoque para el estudio de las afinidades metal-ligante es la teoría de los ácidos y bases duros y blandos (ABDB, por sus iniciales). Se fundamenta en las definiciones de ácidos y bases de Lewis y plantea que de los dos átomos enlazados, uno actúa como base y otro como ácido y que los átomos se mantienen enlazados por los electrones compartidos. En la Figura 1.1 se presenta una agrupación general de los metales de la tabla periódica en función de su carácter AD, AB.

Bloques s		Bloque d										Bloque p						
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe III	Co III	Ni	Cu II	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Fe II	Co II	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	⋄	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb IV	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	+																
Bloque f																		
⋄ Lantánidos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
+ Actínidos		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
<b>Ácidos Duros</b>					<b>Intermedios</b>					<b>Ácidos Blandos</b>								

**Figura 1.1. Clasificación de los metales de la tabla periódica en función de su carácter AD ó AB (adaptado de Duffus 2002).**

Las propiedades químicas como la polarizabilidad, la electronegatividad, el estado de oxidación y el radio iónico influyen de manera directa en la clasificación de ácidos y bases. Las especies cuya nube electrónica se deforma fácilmente por la presencia de un campo eléctrico se consideran blandos y tienden a formar enlaces covalentes. Las especies cuya nube electrónica es difícil de deformar se consideran duras y entre ellos predominan los enlaces iónicos (Tabla 1.1). Los compuestos formados con la combinación duro-duro o blando-blando presentan enlaces fuertes, mientras la combinación duro-blanda forma enlaces débiles (Stumm y Morgan, 1981; Alloway, 1995; Huheey et al., 1997; Aguirre, 2007).

**Tabla 1.1. Clasificación de los ácidos duros y blandos de Lewis (Adaptada de Rodgers, 1995)**

	Duros	Intermedios	Blandos
Ácidos:	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>2</sub> , Sn <sup>2+</sup> , NO <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub>
Bases:	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , N <sup>3-</sup> , N <sub>2</sub> , SCN <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CO, I <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> , PH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , SR <sub>2</sub> , R-SH, R <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

Este enfoque permite realizar predicciones certeras sobre el comportamiento de los metales pesados en sus diferentes formas iónicas, cuando se encuentran involucrados con diferentes tipos de ligantes en el medio.

Con la idea de reemplazar las actuales y ambiguas terminologías con una clasificación mejor aplicable a la evaluación de la toxicidad o bien orientados hacia la consideración de los efectos biológicos potenciales, es deseable establecer una clasificación química apropiada de los metales. Esta clasificación, como cualquier otra, presenta debilidades y fortalezas, dependiendo del uso pretendido. Sin embargo, al menos sus fundamentos científicos son sensatos ya que sus propiedades determinan las funciones biológicas posibles. Una clasificación química funcional de los metales para uso científico y/o toxicológico, en la regulación normativa, debe estar relacionada con los procesos ambientales y biológicos relevantes y debe de proveer bases científicas para la consideración de la especiación química y selectividad de absorción-asimilación biológica o el papel funcional y de toxicidad.

### 1.2.1.1. Propiedades químicas significativas para la agrupación biológica de los metales

**Bloque “s”:** Los iones metálicos alcalinos son altamente móviles, generalmente forman pocos complejos y débiles. Biológicamente actúan principalmente como electrolitos. Los iones metálicos alcalino-térreos forman relativamente más complejos estables y tienen papeles funcionales más especializados como promotores de estructuras y activadores de enzimas. Ninguno de estos grupos tienen una química redox de importancia *in vivo* (e.g. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>, etc.).

**Bloque “p”:** Presentan una química redox limitada, e.g., Pb<sup>IV</sup>/Pb<sup>2+</sup>, Al<sup>III</sup>, Sn<sup>IV</sup>/Sn<sup>2+</sup>, lo que complica la acción de estos metales. Estos metales del bloque “p” generalmente forman complejos más estables que los del bloque “s”. Estos elementos de mayores números atómicos tienden a enlazarse fuertemente con el azufre. Esta es su principal causa de toxicidad.

**Bloque “d”:** Este bloque muestra un muy amplio rango, tanto de química redox como de formación de complejos, e.g., Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>VII</sup>/Mn<sup>VI+</sup>/Mn<sup>IV+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>VIII</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Estas propiedades dan soporte a su papel catalítico y en la acción enzimática.

**Bloque “f”.** Los elementos lantánidos y actínidos muestran también un muy amplio rango de química redox y de formación de complejos. Usualmente no son importante en los sistemas biológicos, sin embargo, los actínidos pueden ser importantes contaminantes (e.g., Ce<sup>3+/IV</sup>, La<sup>3+</sup>, Gd, Pu, U).

De las clasificaciones de los metales arriba señalados la mejor según Duffus (2002) debe basarse en los grupos cuánticos que se caracterizan por el bloque químico donde se encuentran los metales una vez ionizados, esto es, si pertenecen a los metales de los bloques “s”, “p”, “d” ó “f” (lantánidos y actínidos). Una conclusión al respecto puede leerse del comportamiento y carácter ácido-base de Lewis. La interacción de los elementos metálicos con los organismos es dominada por las propiedades del ion metálico como ácido de Lewis. Estos ácidos de Lewis son definidos como especies elementales con orbitales vacantes reactivos o con el orbital molecular desocupado de menor energía que esté disponible, LUMO, de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. En otras palabras, cualquier especie elemental con una carga positiva neta se comporta como un ácido de Lewis debido a que actúa como un aceptor de electrones. Cualquier clasificación práctica, entonces debe incluir una valoración del comportamiento del metal como un aceptor de electrones puesto que este carácter determina la posibilidad de formar complejos. La categorización actual de los iones metálicos debe ser congruente con este carácter diferencial como ácido de Lewis. En el esquema original, los iones metálicos fueron descritos como metales tipo “a” o metales tipo “b”, o intermedios, dependiendo de su afinidad con diferentes ligantes.

La Tabla 1.1 enlista a los iones metálicos de acuerdo con la clasificación de Lewis. La Figura 1.1 muestra la posición de los metales duros (metales tipo “a”) y los intermedios en la tabla periódica. En general, existe una clara separación entre los metales clase “a” (duros) con los metales de carácter intermedio, pero esta diferencia no es tan clara entre los metales clase “b” (blandos) y los metales con comportamiento intermedio.

La clasificación de los metales por su carácter de acidez de Lewis permite predecir, tanto los ligantes de preferidos para unirse, como la tendencia general de las propiedades de los complejos metálicos. Los ultraduros iones metálicos del bloque “s” se enlazan pobremente con los ligantes blandos y forman principalmente uniones iónicas con ligantes donadores de electrones como el oxígeno. Debido al carácter iónico, el metal es fácilmente desplazado de la fase sólida y adquiere movilidad en el medio ambiente. Los metales del bloque “p”, en contraste, son generalmente más blandos, aunque el ion Al<sup>3+</sup> es mucho más parecido a los miembros del bloque “s” que otros miembros del bloque “p”. Los otros metales del bloque “p”, con números atómicos mayores muestran una fuerte afinidad por ligantes como los sulfuros, S<sup>II</sup>-o átomos donadores de azufre, formando complejos altamente covalentes, uniones de las que son difíciles de desplazar. Así, estos iones metálicos son relativamente inmóviles en el ambiente. En los organismos no son comunes ni rápidamente excretados y tienden a acumularse y a resultar tóxicos. Las dos categorías “a” y “b”, tienen mucho en común con la antigua clasificación geoquímica de metales (más que iones metálicos) como litófilos o calcófilos. Los metales intermedios son más difíciles de caracterizar y de evaluar químicamente. Estos iones metálicos forman generalmente complejos relativamente estables, tanto con ligantes donadores duros, como con ligantes donadores blandos, pero el orden exacto de estabilidad no es fácilmente determinable. La primera serie del bloque “d” de los iones metálicos de transición, cae dentro de este grupo y muestran una química de coordinación muy variable.

### 1.1.3 Propiedades químicas del suelo

Las características de las fracciones orgánica y mineral del suelo dan lugar a fenómenos fisicoquímicos de importancia para el ambiente. Entre estos fenómenos se encuentran los procesos de adsorción y los equilibrios de intercambio iónico, que juegan un papel crucial en la habilidad del suelo para remover los iones presentes en su solución (Puga *et al.*, 2006).

El fenómeno de adsorción consiste en la acumulación de materia, en arreglos moleculares bidimensionales, entre dos fases: una sólida y otra en solución acuosa, mientras que la precipitación es un fenómeno tridimensional de crecimiento concatenado de las moléculas participantes (Navas y Lindhorfer, 2003).

La capacidad de los suelos de adsorber cationes metálicos se debe a la existencia de sitios cargados permanentemente en la superficie de sus partículas. Estos sitios adquieren carga cuando los grupos funcionales de la superficie reaccionan con los iones presentes en la solución del suelo o bien, cuando existe una sustitución isomórfica entre iones de diferente carga en los minerales del suelo (Essington, 2004; Sposito 2008). De este modo el suelo puede actuar como adsorbente y los iones o moléculas cargadas se comportan como adsorbatos.

Dependiendo de la fuerza de la interacción adsorbato-adsorbente pueden distinguirse varios tipos de adsorción:

- *La adsorción química o quimisorción, que se caracteriza por ser una interacción fuerte ( $>82.1\text{kJ mol}^{-1}$  de adsorbato) debida a una unión de carácter covalente entre el adsorbato y la superficie (Domènech, 2006):*
- *La adsorción física, en cambio, es débil ( $<10\text{ kcal mol}^{-1}$  de adsorbato,  $41\text{kJ mol}^{-1}$ ) y la interacción de enlace tiene tendencia electrostática (Domènech, 2006), pero se define en términos de las denominadas fuerzas de van der Waals. Suele suceder en las superficies del mineral, incluso en la interfase adsorbente-solución (doble capa difusa).*

Varios metales de ocurrencia natural en los suelos participan en procesos de quimisorción sobre todo en aluminio-silicatos, óxidos y grupos funcionales de la materia orgánica de los suelos. En estos procesos existen ciertas condiciones distintivas:

- La cantidad de protones liberados del mineral es igual al número de oxidación del metal adsorbido.
- La adsorción de un metal por determinado mineral es muy específica.
- Visto como un equilibrio, el sentido inverso del proceso es mucho más lento que el sentido directo (tienden a ser equilibrios irreversibles).

- La carga de la superficie se vuelve más positiva.

Una vez más, las propiedades de carga, polarizabilidad, electronegatividad y radio iónico del metal libre (McBride, 1994) determinan, en primera instancia, la selectividad del suelo por él. Estas propiedades, junto con el potencial de carga o potencial iónico ( $Z/r$  o  $Z^2/r$ ) y el parámetro de dureza de Pearson,  $H_p$  (Pearson y Mawby, 1967; Pearson 1995; Martell y Hancock, 1997), o blandura, valor- $Y$  (Huheey *et al*, 1972; McBride, 1994), se conjugan para delinear el carácter covalente o iónico de la unión adsorbente-adsorbato y la afinidad relativa de adsorción de cada metal (Selim y Sparks, 2001) (Tabla 1.2).

**Tabla 1.2. Propiedades químicas que determinan la selectividad de diferentes metales en la fase sólida del suelo (McBride, 1994; Sposito, 2008).**

Atendiendo a la electronegatividad	Atendiendo al potencial de carga o potencial iónico (carga/radio)
Cu>Ni>Co>Pb>Hg>Ag>Fe>Cd>Zn>Mn>Mg>Ca>Sr	Ni>Mg>Cu>Co>Zn>Cd>Sr>Pb
<b>Atendiendo al radio iónico</b>	
Cs <sup>+</sup> >Rb <sup>+</sup> >K <sup>+</sup> >Na <sup>+</sup> >Li <sup>+</sup> >Ba <sup>2+</sup> >Sr <sup>2+</sup> >Ca <sup>2+</sup> >Mg <sup>2+</sup> >Hg <sup>2+</sup> >Cd <sup>2+</sup> >Zn <sup>2+</sup>	
<b>Dureza de Pearson, valor-<math>H_p</math></b>	
Sn>Pb>Co>Ni>Fe>Mn>Zn>Cu>Cd>Hg	
<b>Blandura, valor-<math>Y</math></b>	
Pb>Cd>Co>Cu>Ni>Zn>Sr>Mg	
<b>Poder de hidrólisis</b>	
Cu <sup>2+</sup> >Pb <sup>2+</sup> >Ni <sup>2+</sup> >Co <sup>2+</sup> =Zn <sup>2+</sup> >Mg <sup>2+</sup> >Cd <sup>2+</sup> >Sr <sup>2+</sup>	
<b>Serie Irving-Williams</b>	
Ba <sup>2+</sup> <Sr <sup>2+</sup> <Ca <sup>2+</sup> <Mg <sup>2+</sup> <Mn <sup>2+</sup> <Fe <sup>2+</sup> <Co <sup>2+</sup> <Ni <sup>2+</sup> <Cu <sup>2+</sup> >Zn <sup>2+</sup>	

El número de moles de iones retenidos por adsorción física (iones fácilmente intercambiables) en una unidad de masa del suelo, se denomina *capacidad de intercambio catiónico del suelo*, *CIC*. Este parámetro se encuentra gobernado por equilibrios de intercambio entre los iones en solución y los iones adsorbidos en la fase sólida (iones intercambiables), por lo que su evaluación depende de los valores de las constantes de equilibrio para cada intercambio (Manahan, 2005).

Además, en este equilibrio existe una competencia de los cationes por los sitios de intercambio del suelo. Cuando los cationes que compiten por el adsorbato presentan diferentes números de oxidación se establecen reacciones de intercambio no *simétricas* en las que el equilibrio del sistema se puede modificar diluyendo la concentración del catión en solución. De esta forma se favorece la retención del ión intercambiable de mayor carga (efecto de dilución de valencia) (Essington, 2004).

Estos dos procesos inciden en la calidad ambiental del suelo actuando como agentes amortiguadores de los efectos de los contaminantes generados por actividades industriales, agrícolas y domésticas (Tan, 2000).

## 1.2 Contaminación de suelos por metales pesados

De manera natural, el suelo se compone de una mezcla compleja de diferentes materiales que pueden ser agrupados en cuatro fracciones: la inorgánica, formada por arcillas, limos y arenas; la orgánica, que contiene los desechos, y restos animales y vegetales así como el producto de su descomposición (humus); la mezcla agua-aire contenida en los poros e intersticios de la estructura del suelo y la macro y microbiota que habita en él (Volke *et al.*, 2005). Sin embargo, la presencia de concentraciones nocivas de algunos elementos y compuestos químicos en la composición del suelo provoca la degradación de sus propiedades naturales, a pesar de los diferentes mecanismos de neutralización, degradación, disolución o precipitación, oxido-reducción y/o complejación, que le permiten amortiguar los efectos de los contaminantes.

Cuando un componente natural del suelo excede las concentraciones en que normalmente se encuentra presente en el suelo se convierte en un contaminante, rompiendo el equilibrio y generando efectos adversos sobre el entorno y causando la pérdida de sustentabilidad del sitio. En estas situaciones, la capacidad depuradora del suelo se ve sobrepasada y pierde su poder de controlar los efectos negativos de los contaminantes volviéndolos inocuos o inactivos a través de sus mecanismos de depuración (Galán y Romero, 2008).

### 1.2.1. Contaminantes metálicos en el suelo

La fracción inorgánica de los suelos se compone principalmente de minerales, cuya variedad se debe a la presencia de diferentes metales y diversas composiciones. Mientras algunos de estos metales resultan inofensivos para los seres vivos, otros presentan importantes propiedades toxicológicas que los convierten en elementos potencialmente peligrosos. A los metales se les puede encontrar retenidos por la estructura del suelo formando especies químicas insolubles o en su forma libre como iones disueltos, en cuyo caso su biodisponibilidad y peligrosidad se ve incrementada.

Un metal tóxico puede o no ser un metal pesado. Lo más común dentro de la literatura sobre el tema (Duffus, 2002), es considerar a los metales pesados como aquellos que tienen una densidad mayor a  $4 \text{ g cm}^{-3}$ . Otros autores basan sus clasificaciones en propiedades como el número atómico, o la masa atómica, de tal manera que aquellos con una masa atómica mayor a la del hierro, o bien, mayor a la del Na o del Sc, los consideran pesados. Sin embargo, existen varios elementos tóxicos que, o bien no cumplen con esta condición (presentando masas atómicas inferiores a la del hierro) o bien, se encuentran clasificados como metaloides o no metales en la tabla periódica, pero presentan algunas propiedades químicas muy semejantes a las de los metales pesados, *e.g.* Si, As, Sb, etc. (Manahan, 2005).

De la misma forma en que no todos los metales tóxicos son metales pesados, no todos los metales pesados son tóxicos, incluso algunos tienen funciones importantes en los procesos vitales de plantas, animales y humanos, según se incluyen en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3. Metales pesados con funciones biológicas (Siegel, 2002)**

Metales pesados como micronutrientes esenciales (a nivel de $\mu\text{g día}^{-1}$ )	Metales pesados no esenciales (o sin evidencia de poseer algún papel biológico)
Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn, Ni	Be, Cd, Hg, As, Pb, Sb, Sn, Ti

En general, esta variedad de elementos metálicos tóxicos se encuentra presente en muy pequeñas concentraciones en el suelo (del orden de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  en la solución del suelo ó  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  en la fase sólida) (Bautista, 1999) por lo que también se les llama elementos traza (Tabla 1.4).

**Tabla 1.4. Rangos de concentración de algunos elementos traza presentes en el suelo (Bowen, 1979)**

Elementos	Rango de concentración ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cr, Ni, Pb, Zn	1 – 1,500
Co, Cu, As	0.1 y 250 $\text{mg kg}^{-1}$
Cd, Hg	0.01- 2 $\text{mg kg}^{-1}$

El grado de toxicidad de un metal, entonces, depende de sus propiedades y formas químicas y en gran medida, de las propiedades biológicas del organismo al que afecta. Por lo tanto, la clasificación de los metales como tóxicos o no tóxicos se hace con referencia a la relación dosis-respuesta para la especie estudiada (Duffus, 2002). Sin embargo, es posible identificar ciertos metales que, en pequeñas cantidades, afectan a una gran variedad de organismos. Además, algunos de ellos con frecuencia son abundantes en los suelos y se encuentran fácilmente disponibles para plantas y animales. A nivel internacional se han elaborado listados de los elementos tóxicos de mayor impacto tanto a la salud como al ambiente y que a su vez se pueden encontrar formando diversas especies químicas (Tabla 1.5).

### 1.2.2. Origen de los contaminantes metálicos en el suelo

Los metales pesados de ocurrencia natural en los suelos tienen un origen geogénico que se encuentra determinado por la fracción de metal que puede ser liberada, cerca de o en la superficie del suelo, a partir del mena, esto respecto del contenido total del metal en ese material. A esta relación se le llama geodisponibilidad. El proceso de liberación del metal está sujeto a la acción de procesos mecánicos de meteorización, químicos, biológicos, o naturales (Baize y Sterckeman, 2001).

El grado de geodisponibilidad de cada metal se ve influido de manera simultánea por la estructura del mena y por los agentes de meteorización.

Una estructura altamente polimerizada en el mena proporciona una mayor estabilidad termodinámica para los componentes contenidos en ella. Por otro lado, la meteorización de una roca depende de parámetros como el clima, la topografía, la permeabilidad, el tiempo y la actividad biológica en el entorno, entre otros.

Sin embargo, los metales geogénicos son suficientemente estables ante estos factores como para que su concentración rebasa los umbrales de toxicidad y, generalmente, se encuentren en formas no biodisponibles.

**Tabla 1.5. Metales pesados de mayor impacto en la salud y el medio ambiente**

EPA (2009)	OPS-OMS (2001)	Presentes en la solución del suelo (Galán y Romero, 2008)	
		Cationes	Oxianiones
Cd	As		
Co	Cd	Ag <sup>+</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Cu	Cr	Cd <sup>2+</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cr	Hg	Co <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Sn	Ni	Cr <sup>3+</sup>	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Mn	Pb	Cu <sup>2+</sup>	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Hg	Se	Hg <sup>2+</sup>	
Ni		Ni <sup>2+</sup>	
Ag		Pb <sup>2+</sup>	
Pb		Zn <sup>2+</sup>	
Se		Organocomplejados:	
Tl			Ag
Ti			As
Zn			Hg
			Se
			Te
			Tl

Por otro lado, la actividad humana genera y deposita metales pesados en el suelo, con cifras muy superiores a las de los procesos geogénicos. Las fuentes antropogénicas de metales pesados en los suelos son variadas, incluyendo actividades productivas y cotidianas, estas últimas frecuentemente subestimadas (Csuros y Csuros, 2002) (Tabla 1.6).

**Tabla 1.6. Generación antropogénica de metales pesados por actividad (INE-SEMARNAT, 2007)**

Actividad productiva	Metales generados
Producción de carbono y coque .....	Pb, Cd, Fe, Se
Combustión de combustóleo y carbón en la producción de energía eléctrica.....	Pb, Ni, V
Descargas y drenajes industriales.....	As, Cd, Cr, Hg, Fe, Ni, Pb, Zn
Procesos de extracción y beneficio .....	Cu, Ni, As, Se, Cd, Fe, Pb,
Fundición primaria y secundaria de diversos metales	Cr, Hg, Pb, Zn, As, Cd
Drenaje doméstico.....	Cu, Pb, Zn, Cd, Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Bo, As
Generación de desechos electrónicos.....	Fe, Cu, Co, Cd, Au, Pb, Ag
Producción de lixiviados de rellenos sanitarios.....	Cu, Zn, Pb, Hg

### 1.2.3. Procesos de extracción y beneficio

Entre las actividades mencionadas, destacan los procesos de extracción y beneficio de metales, por la cantidad de residuos que generan y porque durante más de 450 años fueron depositados en ausencia de prácticas sustentables (Ramos y Siebe, 2006).

México, país de tradición minera, alterna con Canadá el primero y segundo lugares a nivel mundial en producción de plata y es segundo en producción de bismuto y fluorita; destaca en la producción de arsénico, plomo, cadmio, antimonio, zinc, barita, grafito y yeso, entre otros. Las actividades minero-metalúrgicas han ocupado un importante lugar en la economía del país y tienen amplia extensión (temporal y espacial) en el territorio nacional (INE, 1994).

En todo el territorio nacional se encuentran yacimientos mineros con amplia variedad de minerales. La Tabla 1.7 muestra la producción de los 10 metales económicamente más relevantes para la producción nacional.

El proceso de extracción comienza con la búsqueda de áreas mineralizadas aplicando diferentes tecnologías y análisis de rentabilidad de la extracción. La obtención de metales implica varias etapas que se realizan buscando técnicas rentables y productivas.

**Tabla 1.7. Principales estados en la producción de metales de importancia económica (INEGI, 2004)**

Mineral	Estado	% del total nacional
Oro	Durango	39.3
Plata	Zacatecas	52.4
Plomo	Zacatecas	43.8
Cobre	Sonora	86.1
Zinc	Zacatecas	44.8
Fierro	Colima	48.7
Manganeso	Hidalgo	100

De manera general, las etapas más importantes son (PNUD, 2007):

- Extracción de las minas.
- Trituración y molienda.
- Preparación de la mena utilizando métodos que aprovechan las diferencias de propiedades entre el metal y el material indeseable (concentración usando métodos de flotación o lixiviado con ácido sulfúrico o cianuro) para obtener el metal deseado.
- Refinación o purificación del metal.
- Cierre: relleno de presas, aislamiento y señalamiento de zonas de peligro, restauración posible de la zona y mitigación de futuras contaminaciones.

Dentro de este proceso, desde el momento de la extracción hasta el cierre de la mina, cada actividad productiva minera crea desechos.

El drenaje de minas desde presas de jales y terreros, puede resultar ácido debido a la presencia de sulfuros en los residuos minerales expuestos al agua y al aire, siempre y cuando no existan especies químicas capaces de neutralizar la acidez que se genera de la oxidación de dichos sulfuros. La formación de ácido sulfúrico favorece la liberación de metales pesados en aguas superficiales, subterráneas y suelos. De hecho, la extracción, refinación y beneficio de metales, tanto de minas cerradas como de minas activas, provoca en un 76% de los casos contaminación de aguas superficiales subterráneas y suelos, por excesos de cobre, cadmio, plomo, mercurio, níquel, zinc, arsénico, sulfato y/o cianuro (Kuipers *et al.*, 2006).

Luego de la obtención de metales, no es posible la recuperación total de los compuestos y/o elementos involucrados en el proceso, por lo que es común encontrarlos en concentraciones considerables en los residuos (jales) en forma soluble. En México se generan entre 300,000 y 500,000 toneladas diarias de jales mineros (Cortinas, 2007), los cuales están considerados como residuos industriales peligrosos (RIP) y que contienen diferentes concentraciones de metales tóxicos susceptibles de ser recuperados (Vite *et al.*, 1998).

### 1.3 Transporte y destino en los suelos

Si no se llevan a cabo acciones de minimización y recuperación de los residuos generados, estos pueden sufrir diferentes procesos de transporte dentro del suelo.

El destino y transporte de los metales pesados, como los de cualquier otro residuo depositado en el suelo, está en función tanto de sus propiedades físicas y químicas como de los parámetros que describen al suelo que los recibe. La combinación de ambos factores determinará el riesgo de cada metal al estar presente como contaminante de un suelo específico

#### 1.3.1. Las propiedades de los metales pesados que determinan su movilidad en los suelos

La solubilidad, volatilidad, persistencia y capacidad de bioacumulación son las principales propiedades que determinan la movilidad y el riesgo de un residuo peligroso (Tabla 1.8).

**Tabla 1.8. Propiedades de los residuos peligrosos que determinan su movilidad y riesgo en el suelo (INE, 1999)**

Propiedad	Restricción
Solubilidad en agua	>500mg
Presión de vapor	>10 <sup>-3</sup> mm Hg
Persistencia conservando sus características físicas, químicas y toxicológicas	>un año en sedimentos >seis meses en suelos
Coefficiente de reparto (octanol/agua)	log K <sub>ow</sub> >1

En el caso particular de los metales pesados, una característica química determinante de su movilidad es la forma química en la que se encuentran: como carbonatos, sulfatos o fosfatos son más solubles que cuando forman parte de un silicato, mientras que formando sulfuros, que aunque son en general muy insolubles, se disponibilizan tras la oxidación de las especies de  $S^{II}$ .

Los metales bajo estudio en este trabajo, así como los compuestos típicos que forman en los suelos, pueden ser descritos en términos de estas propiedades (Moreno, 2003; Navarro y Navarro, 2003):

<b>Cadmio</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ La forma libre <math>Cd^{2+}</math> predomina a valores de pH bajos.</li> <li>➤ Forma sales e hidróxidos solubles, por lo que su movilidad es mayor que la de otros metales pesados.</li> <li>➤ Las especies solubles se introducen en la cadena alimenticia al ser absorbidas por las plantas.</li> <li>➤ En valores de pH elevado forma especies oxoaniónicas que aumentan su adsorción en suelos y sedimentos.</li> <li>➤ Las especies sólidas (<math>CdO</math>, <math>CdCO_3</math>) predominan en condiciones oxidantes.</li> <li>➤ El <math>CdS</math>, formado en ambientes reductores, es muy insoluble y se acumula en los sedimentos.</li> <li>➤ Cuando se encuentra a nivel traza su movilidad está determinada por su afinidad a los constituyentes del suelo la cual observa la siguiente tendencia:          óxidos de Mn &gt; óxidos hidratados de Fe &gt; óxidos cristalinos de Fe &gt; caolinita = humus &gt; montmorillonita &gt; sílice</li> </ul>

<b>Cobre</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Se estabiliza al formar complejos con la fracción orgánica del suelo, al unirse a los óxidos de Fe y Mn y al asociarse con los silicatos.</li> <li>➤ Su adsorción al suelo es mejor en pH alcalino y a valores de pH ácido está presente en su forma libre.</li> <li>➤ El ion <math>Cu^{2+}</math> no es demasiado móvil, aunque presenta una buena disponibilidad para las plantas.</li> </ul>

<b>Plomo</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Su prolongado tiempo de residencia (800-6000 años) lo clasifica como altamente persistente.</li> <li>➤ En su forma libre, el ion <math>Pb^{2+}</math>, puede ser adsorbido por las arcillas, materiales orgánicos y óxidos de Fe y Mn; puede formar compuestos insolubles y precipitar (<math>Pb(OH)_2</math>, <math>PbCO_3</math>, <math>PbS</math>, <math>PbO</math>), o bien formar complejos con ligantes orgánicos e inorgánicos.</li> <li>➤ En forma de <math>PbS</math> este metal se oxida por la acción meteorológica para formar <math>PbSO_4</math> que resulta menos insoluble y produce acidez derivada del ácido sulfúrico producido.</li> </ul>

<b>Zinc</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ El ion <math>Zn^{2+}</math> es adsorbido con facilidad por la materia orgánica, por la arcilla, por los óxidos e hidróxidos de Fe/Mn y forma complejos estables con los ácido húmicos y los fosfatos.</li> <li>➤ Su adsorción provoca la movilización de <math>H^+</math> y <math>Mn^{2+}</math> y se desorbe en presencia de <math>Cd^{2+}</math>.</li> <li>➤ En medio ácido, predomina la forma libre y aumenta el grado de disociación de sus complejos orgánicos, ganando movilidad hacia las aguas subterráneas.</li> <li>➤ Ante la interacción con aguas salobres, el zinc unido a las arcillas tiende a desorberse, por la presencia de los cationes alcalinotérreos <math>Ca^{2+}</math> y <math>Mg^{2+}</math>.</li> <li>➤ El ZnS es muy insoluble y abunda en medios reductores.</li> </ul>

### 1.3.2. Parámetros del suelo regulan la movilidad de los metales pesados

Las características del suelo que inciden sobre la movilidad de los metales pesados son esenciales para evaluar qué tan sensible es éste ante la presencia del contaminante metálico.

En el caso del pH del suelo, los valores ácidos favorecen la formación de las especies libres de la mayoría de los metales, especies- $M^{2+}$ , favoreciendo su movilidad a través de éste. A valores de pH básicos, los metales suelen ser insolubles con excepción de As, Mo, Se y Cr, que son más móviles en estas condiciones. Los valores alcalinos de pH se favorecen con la presencia de carbonatos, que tienden a formar sales insolubles con los metales pesados ( $CdCO_3$ ,  $PbCO_3$ ,  $ZnCO_3$ ). La salinidad del suelo moviliza a los metales de la fase sólida del suelo por mecanismos de intercambio catiónico con el  $Na^+$  y el  $K^+$ . En algunos casos, los iones metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ , etc., desplazados, pueden formar sales estables con los cloruros y sulfatos presentes. El contenido de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn en forma de partículas finas retiene e inmoviliza los iones divalentes de metales pesados debido a su alta capacidad de sorción (Machand, 2002).

La textura del suelo determina el grado de adsorción del metal a las partículas del suelo. Los suelos arcillosos retienen metales por adsorción y procesos de intercambio iónico en las superficies de los aluminosilicatos de las arcillas minerales; en cambio, los suelos arenosos tienen una capacidad de fijación pobre, con lo que aumenta el riesgo de una contaminación potencial para los mantos freáticos. Dependiendo del tipo de minerales contenidos en las arcillas se acentúa la capacidad de intercambio catiónico en el suelo. Los minerales del grupo de la caolinita, con CIC=10 Cmoles(+)  $kg^{-1}$ , y las illitas, con CIC=40 Cmoles(+)  $kg^{-1}$  tienen una capacidad de intercambio baja, mientras las esmectitas, con una CIC=90 Cmoles(+)  $kg^{-1}$  y las vermiculitas, con CIC=150 Cmoles(+)  $kg^{-1}$  manejan valores altos (Galán y Romero, 2008).

Las propiedades redox del suelo pueden determinar el estado de oxidación de algunos metales (Fe, As, Mo, Cr, etc.) que a su vez gobiernan la forma (enlazada y no disponible, o soluble y disponible) en la que se les puede encontrar. Las condiciones reductoras se pueden ver favorecidas en la ausencia de oxígeno, el alto contenido de materia orgánica y la presencia de microorganismos anaerobios (Vega *et al.*, 2009).

La presencia de materia orgánica contenida en el suelo influye fuertemente en la formación de complejos organometálicos. Estos complejos pueden quedar fuertemente adsorbidos en el material del suelo, fijando al metal, o pueden presentar propiedades que favorezcan su disponibilidad ante plantas y animales promoviendo su persistencia y bioacumulación (Balabane *et al.*, 1999).

### 1.3.3. Impacto ambiental

Los metales pesados depositados en el suelo afectan tanto a los organismos que lo habitan como a sus funciones naturales. Las sustancias hidrofílicas, con alta movilidad, pueden geo-acumularse o ser muy persistentes y causar un impacto ambiental que debe ser evaluado.

La respuesta del entorno a la presencia de determinado metal, así como el daño potencial que este metal puede ocasionar en el lugar mismo de contaminación y en sus alrededores, se puede prevenir si se conocen las características físicas y químicas de este contaminante y las condiciones del medio en que se encuentra (Domènech, 2006).

Especialmente durante los procesos de extracción y beneficio de la actividad metalúrgica se genera un impacto sobre el agua (disminución de caudales, desecación de las capas de agua subterránea ubicadas a diferentes alturas en el perfil del subsuelo, fusión acelerada de glaciares por deposición de polvos), el aire (emisión de material particulado, polvos tóxicos y anhídrido sulfuroso, vibraciones y ruidos), el suelo (modificación de la topografía, residuos y efluentes contaminantes, erosión hídrica y eólica), la flora y fauna (destrucción de la vegetación y de hábitat, desplazamiento de la fauna) y el paisaje (fuerte transformación).

Para los metales de este estudio se pueden citar los siguientes efectos generales en el ambiente (ASTDR, 2009; OSHA, 2009):

- Al no ser biodegradables se vuelven altamente persistentes en el ambiente.
- Cuando se introducen en el suelo, pueden alterar su estructura, sus propiedades físicas y químicas y la flora y fauna que lo habitan.
- Al formar complejos con la materia orgánica dificultan los procesos para su degradación, afectando la calidad del suelo.
- Una vez vertidos en el suelo pueden trasladarse fácilmente al agua y al aire por acción del intemperismo o la erosión, e introducirse a las cadenas tróficas en lugares lejanos al de su generación.
- Al alcanzar los mantos freáticos o los cuerpos de agua superficiales imposibilitan su uso para el consumo humano, animal o agrícola.
- Dentro de los organismos, cuando el nivel de exposición es bajo, se bio-acumulan hasta alcanzar la dosis que genere una alteración importante en su salud.
- Dependiendo del nivel toxicológico del metal y de la sensibilidad de cada organismo, puede generarse una intoxicación crónica, aguda o la muerte instantánea, en cuyo caso se producen modificaciones drásticas en el ecosistema.

### 1.3.4. Efectos tóxicos de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en la biota expuesta

#### CADMIO

*Humanos:* Debido a su lenta eliminación el Cd resulta sumamente tóxico para los organismos, acumulándose y concentrándose dentro de ellos por periodos de hasta 30 años. Por ingesta directa, el cadmio se absorbe en un 2-6%, su inhalación permite una absorción de 20-50%. Una vez adsorbido provoca daño renal o pulmonar, según la vía de contacto. Se considera que  $200 \mu\text{g g}^{-1}$ , en masa fresca de cadmio en el organismo es un nivel crítico, que se debe a una exposición crónica o aguda. Existen evidencias de que la exposición crónica a este metal es un factor precursor de procesos carcinogénicos (Nordberg, 2001).

*Organismos vegetales:* En general, el Cd interfiere en la entrada, transporte y utilización de elementos esenciales y nutrimentos (Ca, Mg, P, K,  $\text{N-NO}_3^-$ ) y del agua, provocando desequilibrios nutricionales e hídricos en la planta. Las especies expuestas a suelos contaminados con cadmio presentan modificaciones en su metabolismo (fotosíntesis y transpiración) y morfología (apertura del estoma). Un síntoma común de intoxicación por cadmio es la clorosis producida por una deficiencia en hierro, fosfatos o por la reducción del transporte de Mn. Su tolerancia y acumulación depende de cada especie (Rodríguez *et al.*, 2008).

#### ZINC

*Humanos:* La ingesta es la principal forma de entrada de este metal al organismo y su absorción es de 20-30% por la vía gastrointestinal. En la sangre se estabiliza formando complejos con la albúmina o la hemoglobina. Las rutas de excreción son la biliar, la urinaria y, en menor grado, el sudor. Es un elemento frecuentemente presente en embalajes metálicos de alimentos y bebidas y existe en ciertas concentraciones en el agua potable; sin embargo, genera efectos adversos a la salud cuando existe un consumo de 10 a 15 veces superior al recomendado ( $10\text{-}12 \text{ mg día}^{-1}$ ). El exceso de estos límites genera molestias gastrointestinales y diarrea. La intoxicación aguda por inhalación produce escalofríos y fiebre. No existen evidencias contundentes de efectos carcinogénicos (Klaassen y Watkins, 2001).

*Organismos vegetales:* Son raros los casos de toxicidad por Zn en suelos básicos, debido a que a pH altos se encuentra inmovilizado. Por otra parte, es posible la toxicidad en suelos ácidos o en terrenos cercanos a minas de Zn, provocando que las hojas presenten pigmentaciones rojas en el pecíolo y las nervaduras, seguramente debido a la precipitación como fosfatos de zinc,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , crecimiento reducido de la planta, inhibiendo la fijación de  $\text{CO}_2$  y el transporte de los hidratos de carbono en el floema y alterando la permeabilidad de la membrana celular. También produce clorosis debido al bajo contenido en Fe (el Zn impide la reducción del Fe y su transporte por el interior de la planta) (Casierra y Poveda, 2005).

#### COBRE

*Humanos:* el cobre llega al organismo por ingesta y tratamientos terapéuticos, como los dispositivos intrauterinos o las conexiones de hemodiálisis, sufriendo adsorción sistémica (directamente en los órganos expuestos) en ambos casos. La inhalación de sales de cobre congestiona las mucosas y perfora el tabique nasal, en tanto que los humos del calentamiento del metal causan náuseas y diarrea. La exposición aguda

se manifiesta por hemólisis intravascular y posible fallo renal; algunas veces, convulsiones y la muerte (Nordberg, 2001).

*Organismos vegetales:* a pesar de ser un esencial para la vida de la planta, se ha encontrado que concentraciones de 100 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cobre pueden ser tóxicas para un gran número de plantas (EPA, 2009). Se sabe que  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  son las formas de cobre que las plantas pueden absorber, sin embargo la disponibilidad de este metal para las plantas depende de diversos factores como el tipo y textura del suelo, cantidad de MO presente, la actividad microbiana presente, el pH, el potencial óxido reducción, la humedad, el régimen pluvial y la especie de la planta. Los primeros efectos de intoxicación por cobre, al igual que por otros metales pesados, se observan en el crecimiento de las raíces y en la estimulación de la formación de raíces secundarias, por lo que el peso seco de la radícula se ve menos afectado que el largo de raíz. Cuando la tolerancia de la raíz se sobrepasa el cobre puede alcanzar el vástago de la planta afectando negativamente la fotosíntesis y otras funciones celulares, provocando síntomas como el menor desarrollo del vástago, disminución del número de hojas, clorosis y enrojecimiento de las hojas (Ginocchio y Narváez, 2002).

## *PLOMO*

*Humanos:* El plomo entra al organismo por inhalación o ingesta, pero difícilmente por absorción cutánea. Dentro del organismo la sangre lo distribuye a órganos y tejidos, movilizándolo en mayor proporción hacia huesos y dientes donde puede bioacumularse. El sistema nervioso de niños y adultos mayores es altamente sensible a los niveles elevados de este metal, así como el tejido óseo y los pulmones. Niveles de plomo en sangre por arriba de los 30  $\mu\text{g dL}^{-1}$  pueden causar aumento de la presión sanguínea, problemas de fertilidad, desórdenes nerviosos, dolores musculares y articulares, irritabilidad y problemas de concentración o memoria. La EPA y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), de forma independiente, han determinado que los compuestos inorgánicos del plomo son probablemente carcinogénicos en seres humanos (ASTDR, 2009).

*Organismos vegetales:* En las plantas, el plomo se absorbe fundamentalmente del suelo y solamente en pequeñas cantidades del aire, afectando la absorción de nutrientes minerales, el crecimiento y procesos metabólicos, tales como la fotosíntesis, la respiración, la actividad amitótica y la división celular de semillas en germinación de varias especies. En diferentes estudios se ha observado una disminución en el contenido de clorofila, longitud de planta y biomasa, relacionado al aumento del contenido de plomo en el tejido de la planta (Carruyo et al., 2006).

## 1.4. Métodos de remediación

La cantidad de residuos peligrosos generada por la actividad industrial en México es imposible de ser cuantificada. Los lugares contaminados por estos residuos están relacionados con los procesos productivos,

con su disposición clandestina e incontrolada o con accidentes durante el almacenamiento, transporte o trasvase de sustancias (emergencias ambientales).

Por su naturaleza invasiva, las actividades de extracción y beneficio llevan a cabo una degradación intensa y prolongada del sitio en el que se ejercen, destruyendo físicamente el suelo y generando enormes depósitos de residuos.

Para nuestro país, la industria minera ha sido una gran generadora de residuos peligrosos y de sitios contaminados en diferentes puntos del territorio nacional. Además de la destrucción de la vegetación, la barrenación de terrenos, la contaminación por ruido y vibraciones y la emisión de polvos a la atmósfera, esta actividad produce una importante cantidad de residuos que se convierten en peligrosos debido a su alto contenido de elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Estos problemas están relacionados con todas las etapas del proceso minero, sin embargo, son la explotación y la fundición de los metales las que generan problemas de mayor impacto ambiental. Actualmente, la excavación y disposición de metales en el suelo ya no se considera una solución real al problema de la generación de residuos potencialmente tóxicos. Para evitar que la restauración se eleve a niveles de dificultad y costos inalcanzables es necesario planearla con anterioridad al proceso de explotación, como parte integral de un plan de manejo sustentable.

#### 1.4.1. Clasificación de los métodos de remediación

Existen varias clasificaciones de los diferentes métodos de remediación, en función del criterio que se utilice para agruparlos (Volke y Velasco, 2002).

Atendiendo al lugar físico en el cual se lleva a cabo la remediación los métodos pueden ser:

- a) **Tratamiento *in situ***: cuando el tratamiento se lleva a cabo en el sitio contaminado, sin necesidad de excavación. Este método utiliza técnicas como la adsorción, precipitación o la complejación sobre las partículas del suelo, para impedir o disminuir la movilidad o biodisponibilidad potenciales de las especies contaminantes; sin embargo, no se disminuye la concentración de contaminante presente en el suelo, por lo que el riesgo de su liberación al entorno permanece latente.
- b) **Tratamiento *on site***: utiliza celdas de tratamiento que se encuentran aledañas al sitio contaminado, en ellas se vierte el suelo contaminado que ha sido removido por excavación.
- c) **Tratamiento *ex situ***<sup>2</sup>: implica la excavación y el transporte del suelo contaminado, para trasladarlo a instalaciones fijas en donde se aplicará el tratamiento para buscar la separación/extracción. Este método conlleva a la degradación del suelo contaminado debido a los tratamientos físico-químicos o biológicos, para lograr la remoción de los contaminantes metálicos. La necesidad de

---

<sup>2</sup> A pesar de que el término *ex situ* no se encuentra formalmente entre los latinismos citados en el Diccionario de la Lengua Española (RAE, 2010), su uso en diversas áreas del conocimiento e idiomas es frecuente. En la normativa mexicana el término *ex situ* se emplea con el significado *fuera de sitio* y el mismo sentido se le da en este trabajo.

instalaciones, equipo y transporte del suelo que se desea tratar, hace de este método una alternativa costosa y limitada (Peng *et al.*, 2009).

En función de la naturaleza de los tratamientos, estos se pueden agrupar en:

- a) **Tratamientos físicos**- confinamiento, pozos de inyección, cubiertas, vitrificación, cementación, lavado.
- b) **Tratamientos químicos**-precipitación, adsorción, reducción, etc.
- c) **Tratamientos biológicos**-microorganismos y especies vegetales.

Cualquiera que sea su tipo, los tratamientos están enfocados a degradar o transformar a los contaminantes, a extraerlos del suelo, a aislarlos o inmovilizarlos y para ello hacen uso de sus propiedades y características físicas y químicas.

#### 1.4.1.1. Técnicas de remediación física

En su forma más básica, los tratamientos físicos para suelos contaminados con metales, consisten en aislar o contener a los contaminantes para prevenir su dispersión y contacto con el entorno. Para aislar los residuos, pueden aplicarse barreras de acero, cemento, bentonita o membranas sintéticas, colocadas de forma vertical u horizontal (Rumer y Ryan, 1995). La solidificación de los residuos busca encapsularlos en una matriz sólida, utilizando técnicas como la vitrificación con energía térmica para formar sólidos vítreos que reduzcan la movilidad del contaminante contenido en él (Mulligan *et al.*, 2001a). Se han desarrollado técnicas de inmovilización para metales como Cd (II), Mn (II), Cr (III)/Cr (VI) y Th (IV) utilizando microondas como energía vitrificante, cuyos resultados sugieren que la mayoría de los iones metálicos no se lixiviarán bajo las condiciones ambientales ya que soportan el ataque de ácidos fuertes a altas temperaturas (Abramovitch *et al.*, 2003).

Sin embargo, las técnicas de remediación física más elaboradas aprovechan las diferencias entre las partículas del suelo y los contaminantes en cuanto a propiedades como su tamaño, densidad, magnetismo, etc. Cuando se trata de un sitio contaminado por metales pesados (EPT) es común que la tecnología utilizada para la extracción minera se aplique con fines de remediación, pues son procesos bien establecidos, de fácil implementación y económicamente accesibles. Las operaciones unitarias utilizadas con más frecuencia son: la selección mecánica, la separación hidrodinámica, la concentración por gravedad, la flotación, la separación magnética, la separación electrostática o el desgaste por tallado (Dermont *et al.*, 2008).

En función de la naturaleza del proceso se puede considerar la clasificación presentada en la Tabla 1.9.

El objetivo de los procesos de separación mecánica es el de conseguir un tamaño de partícula adecuado para la aplicación de tratamientos secundarios y para separar las partículas mayores de las de menor tamaño, que suelen ser las más contaminadas, por lo que se podrían considerar como procesos de pre-tratamiento (Mulligan *et al.*, 2001a). Para llevar a cabo esta separación se aprovecha la diferencia de

tamaños entre las partículas utilizando medios mecánicos para modificar su tamaño, si es necesario, y barreras físicas para llevar a cabo la selección.

**Tabla 1.9 Clasificación de los procesos utilizados para la separación física de los contaminantes del suelo**

<b>Separación mecánica</b>	<b>Separación hidrodinámica</b>	<b>Separación por campos de fuerza</b>
Tamizado	Flotación	Separación magnética
Desgaste por tallado	Separación ciclónica	Separación electrostática
	Concentración por gravedad	

Las técnicas de separación hidrodinámica aprovechan el comportamiento de las partículas dentro de un fluido, generalmente agua, para extraer las partículas de contaminante de la matriz del suelo. La propiedad más explotada en esta modalidad es la velocidad con la que las partículas se desplazan a través del fluido y el fundamento de las técnicas hidrodinámicas son fenómenos como la sedimentación, la centrifugación o la precipitación por gravedad (Gosselin *et al.*, 1999).

En ocasiones, también las propiedades eléctricas o magnéticas de los compuestos contaminantes son utilizadas para provocar su separación de la matriz del suelo. La aplicación de campos eléctricos o magnéticos de intensidad variada induce el movimiento de las partículas de material contaminante de manera que éste se pueda remover (Dermont *et al.*, 2008). En el caso de la aplicación de campos magnéticos, en la separación de metales pesados, el fundamento es la asociación que existe entre el metal contaminante y los materiales ferromagnéticos del suelo y los parámetros que la afectan son el tamaño y la densidad de las partículas. Esta modalidad ha sido aplicada para diversos suelos y metales (e.g., Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) y para su aplicación es necesario que el material a separar tenga un grado de liberación adecuado y que el tamaño de partícula sea suficientemente grande para que la fuerza del campo magnético pueda actuar sobre él (Gosselin *et al.*, 1999).

En cuanto a la separación utilizando campos eléctricos, se conocen aplicaciones de esta técnica tanto para contaminantes orgánicos como para metales pesados y iones en solución, y existen estudios de su efectividad a nivel de laboratorio, piloto y campo (De la Rosa *et al.*, 2007). Esta técnica consiste en la aplicación de una corriente directa de baja intensidad a un medio sólido y poroso, utilizando un par de electrodos apropiadamente distribuidos (Pazos *et al.*, 2006). Su fundamento es el transporte de las partículas contaminantes hacia los electrodos por mecanismos de electro-migración, electroósmosis, electroforesis y electrólisis. La dirección y magnitud del desplazamiento de las partículas se ven influidas por el tipo y concentración del contaminante, el tipo y estructura del suelo y la química interfacial del sistema (USEPA, 1997). Las condiciones específicas de pH y corriente eléctrica para la remediación de Cd, Pb, As, Cr, Hg, Zn, Cu y otros metales, así como las especies químicas formadas durante el proceso, el efecto de sustancias mejoradoras y las eficiencias de remoción para cada uno de ellos, han sido estudiadas detenidamente (Virikutyte *et al.*, 2002).

Los tratamientos piro-metalúrgicos, aplicados principalmente *ex situ*, utilizan energía térmica para extraer los contaminantes del suelo. En el caso de metales pesados, estos tratamientos someten al suelo contaminado a altas temperaturas, buscando remover los metales volátiles de la fase sólida. La remediación piro-metalúrgica requiere de pre-tratamiento del material contaminado para homogeneizar el tamaño de partícula (USEPA, 1997).

#### 1.4.1.2. Técnicas de remediación química

Estas técnicas aprovechan las propiedades químicas de los contaminantes para su descomposición, separación o inmovilización. De ellas, existen dos vertientes principales de aplicación *in situ* (Shi et al., 2009).

- a) La estabilización química por adición de materiales restauradores.
- b) El lavado del sitio con agentes químicos.

El uso de sustancias restauradoras es común entre las técnicas químicas y permite realizar el tratamiento directo en el sitio contaminado. Estas sustancias químicas restauradoras suelen ser minerales de alta capacidad de adsorción, de poca solubilidad en agua y de buena estabilidad en condiciones oxidantes, además de ser económicamente accesibles, por lo que su uso se ha popularizado con rapidez (McGrath y Cegarra, 2001).

Al utilizar minerales restauradores que presenten en su estructura sustituciones isomórficas (limos, arcillas, apatitas, zeolitas, beringita) (Shreshta et al., 2003), se induce un proceso de sorción de los metales contaminantes sobre los minerales aplicados o sobre los productos de disolución de los mismos, con los que los contaminantes quedan retenidos en fase sólida. Estos métodos inmovilizan efectivamente metales como Pb, Mn, Co, Cu, Cd, Zn, Mg y Ba (García y Alaustuey; 1999; Wang *et al.*, 2001; Álvarez y García, 2003).

Entre los minerales utilizados en estas técnicas destacan las zeolitas por su capacidad de variar ligeramente el pH del medio sin provocar contaminación secundaria (Castaldi *et al.*, 2005; Kumpiene *et al.*, 2008). Los mecanismos de retención de las zeolitas son: la *precipitación* de los metales pesados (Boisson, *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2000), la *adsorción* de los metales por complejación con la superficie del mineral del suelo (Nardin *et al.*, 1995; Trgo *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2009) y el intercambio catiónico debido a la alta CIC propia de las zeolitas, en los casos en los que los espacios abiertos permiten el acceso de los iones metálicos a los sitios de intercambio (Nissen *et al.*, 2000; Castaldi *et al.*, 2005; Shi *et al.*, 2009).

La adición de zeolitas se ha aplicado en la reducción de lixiviados de mezclas de Zn, Ni, Pb, Cu, Sb y Cd. Estos estudios demuestran que los cationes de estos metales son estabilizados en presencia del aditivo (Oste *et al.*, 2002; Mahabadi *et al.*, 2007).

Los lavados químicos *in situ* pueden tener diferentes modalidades (Volke y Velasco 2002):

- Lavado de fase líquida

- Extracción por solventes
- Inundación
- Extracción de vapores

Todas ellas se basan en procesos de extracción (líquido-sólido o gas-sólido). El fluido utilizado requiere de tratamiento posterior al lavado por lo que involucra un segundo plan de manejo (Sellers, 1999; EPA, 2001). Estas técnicas han sido principalmente utilizadas para el tratamiento de suelos contaminados con residuos peligrosos de naturaleza orgánica. Sin embargo, también existen ejemplos de su aplicación para la remediación de contaminación por metales pesados.

Las fracciones metálicas susceptibles de tratamiento por lavado químico del suelo son: la fácilmente intercambiable, las asociadas con los carbonatos y las asociadas con los óxidos de Fe-Mn (Peters, 1999). Se sabe que las extracciones de los metales asociados con los carbonatos se remueven con mayor facilidad que aquellos unidos a los óxidos de Fe-Mn (Elliot y Shastri, 1999; Wasay *et al.*, 2001). Los estudios demuestran que los metales asociados con la fracción orgánica del suelo pueden ser removidos por extracción con disolventes orgánicos (FRTR, 2007). El lavado con EDTA y HCl para tratar suelos contaminados con Pb es capaz de remover tanto la fracción orgánica como la fracción asociada con los carbonatos (van Benschoten *et al.*, 1997). Algunos metales catiónicos, como  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  aumentan su movilidad al bajar el pH del medio, mientras las formas aniónicas de metaloides y metales como As(V), As(III), o Cr(VI) se adsorben más fuertemente con el aumento y el decremento del valor de pH, respectivamente, mientras más ácido sea el medio (Ko *et al.*, 2005; Ioyama y Wada, 2006) .

Factores como: a) un alto contenido de arcilla, de ácidos húmicos, de los elementos Fe y Ca y/o de calcita; b) la presencia simultánea de especies catiónicas y aniónicas; c) un suelo muy heterogéneo, d) una alta capacidad amortiguadora o e) que los contaminantes metálicos se encuentren dentro de las redes cristalinas del mineral del suelo, pueden limitar ampliamente la eficiencia de estas técnicas (Dermont *et al.*, 2008).

#### 1.4.1.3. Técnicas de remediación biológica

Se llama remediación biológica o bio-remediación a las técnicas que utilizan la actividad biológica natural de los organismos vivos para degradar o transformar a los contaminantes, de manera que su toxicidad se vea reducida. Estos métodos son posibles gracias a la existencia de organismos que transforman a los contaminantes con las reacciones de su metabolismo. En la bio-remediación los organismos utilizados pueden ser bacterias, hongos o plantas (Vidali, 2001).

En un enfoque general, las técnicas de bio-remediación se pueden adoptar dos modalidades (Haimi, 2000):

- a) La bio-estimulación: que se basa en la estimulación de las poblaciones (vegetales y/o microbianas) autóctonas de los sitios contaminados para promover la acción de su metabolismo sobre los contaminantes.

- b) La bio-adición (bio-augmentation): que involucra la inoculación del suelo contaminado con los organismos que degradarán/transformarán al contaminante.

Ambas estrategias pueden ser llevadas a cabo *in situ* o *ex situ*.

Respecto al uso de microorganismos, diversas especies de hongos y bacterias se han aplicado ampliamente en la remediación de sitios contaminados con diesel, HAP, hidrocarburos derivados del petróleo, BPC y COV (Nessner y Esposito, 2009). En cuanto a los metales pesados, se han llevado a cabo estudios para la remediación de sitios contaminados por Cd, Cu, Pb, Co, Cr, Mn, Ni y Zn, utilizando bacterias y hongos que absorben los iones metálicos (Kim et al., 2003; Sari y Tuzen, 2009) recuperando el metal capturado dentro de la biomasa del microorganismo, recurriendo al bio-lavado (recuperación de metales utilizando microorganismos capaces de extraerlos de la matriz del suelo) o a la incineración, con eficiencias de recuperación significativas (White et al., 1998; Kumar y Nagendran, 2009) e, incluso, utilizando la ingeniería genética para modificar la tolerancia y la capacidad de absorción de metales de algunas especies metalofitas e hiper-acumuladoras (Auernik et al., 2008; Tremaroli et al., 2009).

Sin embargo, en los últimos años la utilización de especies vegetales ha experimentado un auge como técnica emergente, debido a las ventajas que presenta ante las técnicas físicas y químicas, respecto de los beneficios económicos, ambientales y estéticos y a la buena aceptación del público (Lombi et al., 2001). A los métodos de remediación que utilizan especies vegetales para retirar a los contaminantes del ambiente o reducir sus efectos tóxicos se les agrupa bajo el nombre de procesos de fitorremediación y como tales, pueden aplicarse en diferentes modalidades (Salt et al., 1998):

1. La *fitoestabilización*, que utiliza plantas tolerantes a altas concentraciones de los metales contaminantes para inmovilizarlos *in situ*, reduciendo la erosión del suelo, el transporte de los metales hacia las aguas subterráneas y su biodisponibilidad.
2. La *fitoextracción*, que busca la remoción de los metales contaminantes del suelo aprovechando la capacidad de algunas especies vegetales para acumular o hiper-acumularlos, reteniéndolos en el follaje. Bajo este esquema el suelo pierde paulatinamente su contenido de metal contaminante en la medida en la que se poda la planta, con la posibilidad de recuperar los metales, por lo que este método es especialmente conveniente cuando se trata de metales que poseen valor económico. (Brooks et al., 1998; Anderson et al., 1999; Whittin et al., 2004).
3. La *fitovolatilización*, basada en la absorción de iones metálicos en las raíces de la planta para después ser transformados en especies químicas volátiles, es aplicable para metales como Hg, Se y As y para diversos compuestos orgánicos (Nwoko, 2010).
4. La *fitodegradación*, se aplica para degradar o mineralizar contaminantes orgánicos por medio de la actividad enzimática específica de algunas especies y de los microorganismos asociados a ellas.

5. La *rizofiltración*, en la que las raíces de la planta absorben, adsorben o precipitan los contaminantes metálicos presentes en la solución del suelo o en las corrientes de agua, generando zonas de alta concentración de contaminantes en las proximidades de la raíz.

Las estrategias de fitorremediación utilizan principalmente las modalidades de fitoextracción y fitoestabilización para la remediación de suelos. Los esquemas de fitoestabilización pueden llegar a requerir el uso de mejoradores agronómicos, en función de la naturaleza química del contaminante y de su interacción con el suelo, que ayuden a la capacidad de las plantas para precipitar enlazar o adsorber al contaminante (Bennet *et al.*, 2003).

En las técnicas de fitoextracción, el proceso de absorción de metales desde la matriz del suelo hacia la planta se puede llevar a cabo por diferentes mecanismos (Peng *et al.*, 2009): en el más sencillo, las raíces de la planta están capacitadas para absorber el metal desde el suelo, en otros casos los microorganismos que colonizan las raíces consumen el metal transformándolo en metabolitos no tóxicos que la planta puede absorber, en este caso, los procesos bioquímicos involucrados en la fitoextracción de metales mediada por microorganismos aún no han sido definidos claramente (Salt *et al.*, 1998).

La fitoextracción se puede aplicar bajo el esquema *continuo* o *inducido*. El primero lleva a cabo la acumulación de los contaminantes durante todo el proceso de crecimiento de la planta (Salt *et al.*, 1998). La extracción continua, o natural, utiliza especies *hiperacumuladoras* (que tienen la capacidad de consumir y tolerar altos niveles de metales almacenándolos en sus tejidos podables) y puede tardar décadas en limpiar completamente un suelo contaminado. Actualmente existen diversas especies hiperacumuladores bien identificadas y relacionadas con el consumo de diferentes metales y los criterios para la identificación de nuevas especies se encuentran bien establecidos (Branquinho *et al.*, 2007; Sheoan *et al.*, 2009). El esquema inducido aplica quelantes sintéticos (e.g. EDTA; DTPA, HEDTA; NTA) que aumentan la disponibilidad del contaminante y mejoran la tolerancia y el consumo en la planta y los combina con especies vegetales que producen grandes cantidades de biomasa para maximizar la extracción. Estos quelantes suelen aplicarse después de que el cultivo se ha afianzado en el terreno y ya ha comenzado a producir suficiente biomasa (Cunningham y Ow, 1996; Lombi *et al.*, 2001).

Los criterios para elegir una especie como viable para algún tratamiento de fitorremediación consisten en (Clemens *et al.*, 2002):

- a) Que sea endémica de suelos metalíferos.
- b) El rápido crecimiento de la planta y el desarrollo de biomasa en cantidad suficiente.
- c) Su capacidad para tolerar y absorber diferentes metales.
- d) La facilidad con la que se lleva a cabo su poda.

Se considera que las plantas que poseen estas características son el resultado de una adaptación evolutiva que implica el desarrollo de un mecanismo de defensa ante los herbívoros patógenos (Boyd, 2004), aunque recientemente se habla de generar plantas transgénicas donde puedan estimularse estas características.

Las áreas de investigación que rodean el tema de la fitorremediación son variadas. Existen estudios sobre procedimientos para la especiación de metales pesados en suelos contaminados, con el fin de determinar la cantidad y biodisponibilidad de los mismos (Zhang *et al.*, 2002). Los trabajos respecto a la identificación de las especies potencialmente útiles en remediación de suelos contaminados reportan hasta 400 especies hiperacumuladoras, proporcionando diversas opciones de tratamiento (Kidd *et al.*, 2007). La investigación de los aspectos fisiológicos que permiten a las plantas tolerar y acumular metales pesados, conduce al desarrollo de técnicas químicas y genéticas para mejorar sus capacidades de acumulación (Clemens *et al.*, 2002). La caracterización de las habilidades de diferentes especies hiperacumuladoras para la absorción y acumulación de metales específicos se ha reportado de manera amplia en los últimos años (Mendez y Maier, 2008).

#### 1.4.2. Factores que influyen en la elección del método

Existen varios aspectos que deben ser tomados en cuenta al diseñar un plan de remediación para un suelo contaminado ya que cada sitio exhibe condiciones particulares. Una evaluación previa del sitio que se desea tratar permite conocer los criterios que definirán el plan de remediación, entre ellos se pueden mencionar (SEMARNAT, 2009):

- a) *Tipo de contaminante*: las características físicas y químicas del contaminante determinan su movilidad, persistencia y disponibilidad biológica.
- b) *Tipo de suelo*: sus características naturales y composición, influyen sobre la dispersión del contaminante en el medio y la forma química en el que éste se puede encontrar.
- c) *Características del sitio*: La ubicación geográfica, uso de suelo, origen de la contaminación, magnitud y distribución de la pluma de contaminación, accesos al sitio, ubicación de asentamientos humanos y cuerpos de agua, el clima, el tipo de vegetación y las características topográficas, hidrológicas, hidrogeológicas, geológicas y edafológicas son factores que influyen en el nivel de contaminación del sitio.
- d) *Procesos naturales en el sitio*: los procesos químicos (reacciones de degradación y transformación del contaminante), físicos (mecanismos de transporte del contaminante y transformación mecánica del suelo) y biológicos, que transforman tanto a los contaminantes como las características del suelo.
- e) *Aplicabilidad de la tecnología*: Cada tecnología tiene cierta disponibilidad, confiabilidad, estado de desarrollo tecnológico y costo. De igual manera, cada una puede cumplir con diferentes funciones como: disminuir la concentración del contaminante, transformarlo en compuestos no dañinos, separarlo del suelo, inmovilizarlo o alejarlo del contacto con la población expuesta.

Los factores mencionados inciden en la elección del método de remediación, el tipo de tecnología que se puede aplicar, el nivel de remediación que se puede esperar y en el éxito que tendrá el tratamiento elegido dentro del sitio contaminado.

# REFERENCIAS

---

- Abramovitch, R. A., ChangQing, L., Hicks, E. y Sinard, J. (2003). In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy. *Chemosphere*. 53: 1077–1085.
- Aguirre, A. (2007). Química de los suelos de inundación temporal y perenne. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Aguirre, A. (2011). Comunicación personal.
- Alloway, B. J. (1995). Heavy metals in soils, 2<sup>nd</sup> ed. Chapman & Hall. Reino Unido.
- Álvarez, A. E. y García, S. E. (2003). Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *Sci. Total Environ*. 305: 1–12.
- Anderson, C. W. N., Brooks, R. R., Chiarucci, A., LaCoste, C.J., Leblanc, M., Robinson, B.H., Simcocke, R. y Stewart, R.B. (1999) Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*. 67: 407–415.
- ASTDR (2009). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Atlanta, E.U.A. Disponible en línea: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/es\\_index.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/es_index.html).
- Auernik, K.S., Maezato y., Blum, P. H. y Kelly, R. M. (2008). The genome sequence of the metal mobilizing, extremely thermoacidophilic archaeon *Metallosphaera sedula* provides insights into bioleaching-associated metabolism. *Appl. Environ. Microbiol*. 74: 682–92.
- Baize, D. y Sterckeman, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedogeochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by traces elements. *Science Total Environment*. 264: 127-139.
- Balabane, M., Faivre, D., van Oort, F. y Dahmani-Muller, H. (1999). Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution*. 105: 45-54.
- Bautista, F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados, Volumen 1. Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- Bennett, L. E. Burkhead, J. L., Hale, K. L., Terry, N., Pilon, M. y Pilon-Smits, E. A. H. (2003). Analysis of transgenic Indian mustard plants for phytoremediation of metal-contaminated mine tailings. *J. Environ. Qual*. 32: 433-440.
- Bjerrum, N. (1936). Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed. Heinemann, Londres, Reino Unido.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P. y de Koe, T. (1999). Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 30: 365–387.
- Bowen, H.J.M. (1979). Environmental chemistry of the elements. Academic Press. Londres, Reino Unido.
- Boyd, R. S. (2004). Ecology of metal hyperaccumulation. *New Phytologist*. 162: 563–567.
- Branquinho, C. Serrano, H. C., Pinto, M. J. y Martins-Louçao, M. A. (2007). Revisiting the plant hyperaccumulation criteria to rare plants and Earth abundant elements. *Environ. Poll*. 146: 437-443.
- Brooks, R. R., Anderson, C. W. N., Stewart, R. B. y Simcock, R. (1998). Harvesting a crop of gold in plants. *Nature*. 395: 553–554.
- Brown, T. L., Kolb, K. E., LeMay, H. E. Jr. y Bursten, B. E. (1998). Química, la ciencia central, 7ª ed. Pearson Education. México.

- Carruyo, I. Fernández Y. Marcano, L., Montiel, X. y Torrealba, Z. (2006). Efectos tóxicos inducidos por el plomo en meristemos radiculares de cebolla (*Allium cepa*). *Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas, Universidad del Zulia, Venezuela*. 40: 311-326.
- Casierra, P. F. y Poveda, J. (2005). La toxicidad por exceso de Mn y Zn disminuye la producción de materia seca, los pigmentos foliares y la calidad del fruto en fresa. *Agronomía Colombiana*. 23: 283-289.
- Castaldi, P., Santona, L. y Melis, P. (2005). Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere*. 60: 365–371.
- Chen, Z. S., Lee, G.J. y Liu, J.C. (2000). The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*. 41: 235–242.
- Clemens, S. Palmgren, M. G. y Krämer, U. (2002). A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*. 7: 309-315.
- Cortinas, N. C. (2007). Manejo ambiental de los relaves o jales mineros. Instituto Nacional de Ecología. México.
- Cotton, F. A. y Wilkinson, G. (2006). *Química Inorgánica Avanzada*, 4ª ed. Limusa. México,
- Csuros, M. y Csuros, C. (2002). *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publisher. Reino Unido.
- Cunningham, S. D. y Ow, D. W. (1996). Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiol*. 110: 715-719.
- De La Rosa, D. A., Teutli, L. M. M. y Ramírez, I. M. E. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 23: 129-138.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. y Richer-Lafleche, M. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Matter*. 152: 1–31.
- Domènech, X. (2006). *Química ambiental de sistemas terrestres*. Reverté. España.
- Douglas, E. B. (1987). *Conceptos y modelos de química inorgánica*, 2ª ed. Reverté. España.
- Duffus, J. H. (2002). “Heavy metals”—a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 74: 793–807.
- Elliott, H. A. y Shastri, N. L. (1999). Extractive decontamination of metal polluted soils using oxalate. *Water Air Soil Pollut*. 110: 335–346.
- EPA (1997). Environmental Protection Agency. Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. Office of Solid Waste and Emergency Response, EEUU.
- EPA (2001). Environmental Protection Agency. Treatment technologies for site cleanup: Annual status, Office of Solid Waste and Emergency Response Report. EEUU, Disponible en línea: <http://www.epa.gov/TIO>.
- EPA (2009). Environmental Protection Agency. List of regulated toxic substances and threshold quantities for accidental release prevention. EEUU. Disponible en línea: <http://www.epa.gov/region7/toxics/toxiclist.htm>.
- Essington, M. E. (2004). *Soil and water chemistry, an integrative approach*. CRC Press. RU.
- FRTR (2007). Federal Remediation Technologies Roundtable. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guides. EEUU. Disponible en línea [http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html).
- Galán, H. E. y Romero, B. A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 10: 48-60.

- García, S. A., Alastuey, A. y Querol, X. (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.* 242: 179–188.
- GINOCCHIO, R. y NARVÁEZ, J. (2002). Importancia de la forma química y de la matriz del sustrato en la toxicidad por cobre en *Noticastrum sericeum* (Less.) Less. ex Phil. *Revista Chilena de Historia Natural.* 75: 603-612. |
- Gosselin, A. Blackburn, D. y Bergeron, M. (1999). Assessment protocol of the applicability of ore-processing technology to treat contaminated soils, sediments and sludge, prepared for eco-technology innovation. Development and Demonstration Environment Program. Canada.
- Gray, C. W., Dunham, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J. y McGrath, S. P. (2006). Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* . 142: 530-539.
- Gutiérrez, M. E. (2009). Tesis doctoral: Estudio de los procesos geoquímicos del As en ambientes afectados por actividades minero metalúrgicas y su aplicación para la remediación de sitios contaminados. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. México.
- Haimi, J. (2000). Decomposer animals and bioremediation of soils. *Environmental Pollution.* 107: 233-238.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A. y Keiter, R. L. (1997). Química inorgánica: principios de estructura y reactividad, 4ª ed. Alfa Omega. México.
- INE (1994). Instituto Nacional de Ecología. Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente 1993-1994. **Sistema de Publicaciones del INE. México.**
- INE (1999). Instituto Nacional de Ecología. Promoción de la Minimización y Manejo Integral de Residuos Peligrosos, 1ª ed. Dirección de Publicaciones de la Unidad de Participación Social, Enlace y Comunicación. México.
- INE-SEMARNAT (2007). Instituto Nacional de Ecología. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Contaminación por metales pesados. Dirección de investigación sobre sustancias químicas y riesgos toxicológicos. México. Disponible en línea: <http://www.ine.gob.mx>.
- INEGI (2004). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Estadística de la industria minero-metalúrgica. México. Disponible en línea: <http://www.inegi.org.mx/inegi>.
- Isoyama, M. y Wada, S.I. (2006). Soil chemistry effect on feasibility of Cr decontamination by acid-washing. *J. Fac. Agric. Kyushu Univ.* 51: 33–36.
- Kidd, P. S., Castro, B. C., Lestón, G. M. y Monterroso, C. (2007). Aplicación de plantas hiperacumuladoras de níquel en la fitoextracción natural: el género *Alyssum* L. *Ecosistemas.* 16: 2-18.
- Kim, S.K., Park, C. B., Koo, Y. M. y Yun, H.S. (2003). Biosorption of cadmium and copper ions by *Trichoderma reesei*. *J. Ind. Eng. Chem.* 9: 403–406.
- Kizilyalli, M. (2001). Solid-state chemistry: review and development of teaching materials and definition of terms. IUPAC Congress. Australia.
- Klaassen, C.D. y Watkins, J. (2001). Manual de toxicología. Mc Graw-Hill. E.U.A.
- Ko, I., Chang Y. Y., Lee, C. H. y Kim, K. W. (2005). Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.* 127: 1–13.
- Kotz, J. C., Treichel, P. M. y Weaver, G. C. (2005). Química y reactividad química, 6ª ed. Cengage Learning Editores. EEUU,.

- Kuipers, J. R., Maest, A. S., MacHardy, K. A. y Lawson, G. (2006). Comparison of predicted and actual water quality at hardrock mines: The reliability of predictions in environmental Impact statements. Washington, Earthworks. EEUU.
- Kumar, R. N. y Nagendran, R. (2009). Fractionation behavior of heavy metals in soil during bioleaching with *Acidithiobacillus thiooxidans*. *J. Hazard Mater.* 169: 19–26.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. y Maurice, C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review. *Waste Management.* 28: 215–225.
- Lombi, E. Zhao, F. J., Dunham, S. J. y McGrath, S. P. (2001). Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. *J. Environ. Qual.* 30: 1919-1926.
- Machand, E. A. (2002). Minerals and mine drainage. *Water Environment Research.* 74: 1-27.
- Mahabadi, A. A., Hajabbasi, M. A., Khademi, H. y Kazemian, H. (2007). Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma.* 137: 388–393.
- Manahan, S. E. (2005). Environmental Chemistry, 18a ed. CRC. EEUU.
- Martell, A. E. y Hancock, R. D. (1996). Metal complexes in aqueous solutions. Modern inorganic chemistry. Ed. ilustrada. Springer. EEUU.
- McBride, B. M. (1994). Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. EEUU.
- McGrath, S. P. y Cegarra, J. (2001). Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43: 313–321.
- Mendez, M. y Maier, R. (2008). Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7: 47-59.
- Moreno, G. M. (2003). Toxicología ambiental. Mc Graw-Hill. México.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N. y Gibbs, B. F. (2001a). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology.* 60: 193-207.
- Mulligan, C.N. Yong, R. N. y Gibbs, B. F. (2001b). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J. Hazard. Mater.* 85: 145–163.
- Nardin, G. L., Randaccio, L. y Zangrando, E. (1995). Lead clustering in a zeolite-X. *Zeolites.* 15: 684–688.
- Navarro, B. S. y Navarro, G. G. (2003). Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal, 2ª. ed. Mundi-Prensa Libros. España.
- Navas, A. y Lindhorfer, H. (2003). Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environ.* 29: 61-68.
- Nessner, V. K. y Esposito, E. (2010). Biotechnological strategies applied to the decontamination of soils polluted with heavy metals. *E. Biotechnology Advances.* 28 61–69.
- Nissen, L.R., Lepp, N. W. y Edwards, R. (2000). Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost. *Chemosphere.* 41: 265–269.
- Nordberg, G. (2001). Metales propiedades químicas y toxicidad. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 3ª edición. Disponible en línea: [http://www.ucm.es/info/seas/estres\\_lab/enciclo/indice\\_gral.htm](http://www.ucm.es/info/seas/estres_lab/enciclo/indice_gral.htm)
- Nwoko, C. O. (2010). Trends in phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *African Journal of Biotechnology.* 9: 6010-6016.
- OPS-OMS (2001). Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas. Organización Panamericana de la Salud -División de Salud y Ambiente. Organización mundial de la Salud -Oficina Regional. Perú.

- OSHA. (2009). Regulated hazardous substances, health toxicity, economic and technological data, V. 2. Occupational Safety & Health Administration.EEUU. Disponible en línea: <http://www.osha.gov>.
- Oste, L. A., Lexmond, T.M. y Van Riemsdijk, W.H. (2002). Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *J. Environ. Qual.* 31: 813–821.
- Palacio, S. L. A. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquía.* 32: 51-61.
- Pazos, M., Sanromán, M. A. y Cameselle, C. (2006). Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. *Chemosphere.* 62: 817-822.
- Pearson, R. G. (1995). The HSAB Principle- more quantitative aspects. *Inorganica Chimica Acta.* 240: 93-98.
- Pearson, R. G. y Mawby, R.J. (1967). Halogen Chemistry, vol. 3. Academic Press. New York. EEUU.
- Peng, J. Y., Song Y., Yuan, P., Cui, X. y Qiu, G. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *J. Hazard. Mater.* 161: 633–640.
- Peters, R.W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66: 151–210.
- PNUD (2007). Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo. Informe sobre Desarrollo Humano 2007. Nueva York. EEUU.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C. y Campos, A. (2002). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada.* 002: 149-155.
- Rodgers, G. E. (1995). Química inorgánica. McGrawHill. España.
- Rodríguez, S. M., Martínez-de la Casa, N., Romero, P. M. C., Del Río, L. A. y Sandalio, L.M. (2008). Toxicidad del cadmio en plantas. *Ecosistemas.* 17: 139-146.
- Rumer, R. R. y Ryan, M. E. (1995). Barrier containment technologies for environmental remediation application. Wiley & Sons. EEUU.
- Salt, D. E. Smith, R. D. y Raskin, I. (1998). Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49: 643–68.
- Sari, A. y Tuzen, M. (2009). Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *J Hazard Mater.* 164: 1004–1011.
- Schnoor, L. J. (1997). Phytoremediation, technology evaluation report. GWRTAC-Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center.EEUU.
- SEGOB (2008). Sustentabilidad ambiental. Tercer informe de gobierno. Secretaría de Gobernación. México. Disponible en línea: <http://www.presidencia.gob.mx>.
- Selim, H. M. y Sparks, D. L. (2001). Heavy Metals Release in Soils. Lewis Publishers. EEUU.
- Sellers, K. (1999). Fundamentals of hazardous waste site remediation. Lewis Publishers. Reino Unido.
- SEMARNAT-INE-IMP (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología Instituto Mexicano del Petróleo. México.
- SEMARNAT (2008). Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Subsecretaria de Gestión para la Protección Ambiental. Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas. México. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx>
- SEMARNAT (2009). Gestión Ambiental de Materiales y Actividades Riesgosas. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México. Disponible en línea:

<http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/informacion/Informacion.pdf>

- Sharpe, A. (1993). Química Inorgánica, 2ª ed. Reverté. España.
- Sheoran, V., Sheoran, A. S. y Poonia, P. (2009). Phytomining: A review. *Minerals Engineering*. 22: 1007–1019.
- Shi, W. Y., Shao, H., Li, H., Shao, M. y Du S. (2009). Review Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *J. Hazard. Mater.* 170: 1–6.
- Shrestha, R., Fischer, R. y Rahner, D. (2003). Behavior of cadmium, lead and zinc at the sediment–water interface by electrochemically initiated processes. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 222: 261–271.
- Siegel, F. R. (2002). Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer Verlag. Alemania.
- Sposito, G. (2008). The chemistry of soils. 2a. Ed. Ilustrada. Oxford University Press. EEUU.
- Stein, A., Keller, S. y Mallouk, T. (1993). Turning down the heat: design and mechanism in solid-state synthesis. *Science* 59: 1558-1564.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1981). Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Environmental science and technology series. 2a. Ed. Ilustrada. Wiley. EEUU.
- Tan, K. H. (2000). Environmental Soil Science, 2a. Ed. Marcel Dekker. EEUU.
- Tremaroli, V., Workentine, M. L., Weljie, A. M., Vogel, H. J., Ceri, H. y Viti, C. (2009). Metabolomic investigation of the bacterial response to a metal challenge. *Appl. Environ. Microbiol.* 75: 719–728.
- Trgo, M. J., Peric, J. y Medvedovic, M. V. (2006). A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite–clinoptilolite systems. *J. Hazard. Mater.* 136: 938–945.
- USEPA. (1997). Resource guide for electrokinetics laboratory and field processes applicable to radioactive and hazardous mixed wastes in soil and groundwater from 1992 to 1997. EPA-402-R-97-006. United States Environmental Protection Agency. EEUU
- van Benschoten, J.E., Matsumoto, M. R. y Young, W.H. (1997). Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *J. Environ. Eng.* 123: 217–224.
- Vega, F. A., Covelo, E. F., Cerqueira, B. y Andrade, M. L. (2009). Enrichment of marsh soils with heavy metals by effect of anthropic pollution. *J. Hazard. Mater.* 170: 1056–1063.
- Vidali, M. (2001). *Bioremediation: An overview. Pure Appl. Chem.* 73: 1163–72.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M. y Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation: critical overview. *Science Total Environment*. 289: 97-121.
- Vite, J., Vite, M. y Carreño, C. (1998). Lixiviación de metales pesados de residuos industriales peligrosos por medio de columnas termostatzadas y diseño de una planta piloto. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 14: 101-110.
- Volke, S. T. y Velasco, T. J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología. México.*
- Volke, S. T., Velasco, T. J. A. y De la Rosa, P. D. A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Instituto Nacional de Ecología, México.
- Wang y. M., Chen, T. C., Yeh, K. J. y Shue, M. F. (2001). Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials B*. 88: 63–74
- Wasay, S.A., Parker, W. J. y Van Geel, P. J. (2001). Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. *Can. J. Civil Eng.* 28: 349–354.

- White, C., Shaman, A. K. y Gadd, G. M. **(1998)**. An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals. *Nat. Biotechnol.* 16: 572–575.
- Whiting, S. N., Reeves, R. D., Richards, D., Johnson, M. S., Cooke, J. A., Malaisse, F., Paton, A., Smith, J. A. C., Angle, J. S., Chaney, R. L., Ginocchio, R., Jaffré, T., Johns, R., McIntyre, T., Purvis, O. W., Salt, D. E., Schat, H., Zhao, F. J. y Baker, A. J. M. **(2004)**. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology.* 12: 106-116.
- Zhang, S., Wang, S. y Shan, X. **(2002)**. Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from Guanting Reservoir, Beijing. *J. Environ. Sci. Health.* 37: 465–478.

# **Capítulo 2:**

# **NORMATIVA VIGENTE**

---

A nivel mundial, durante mucho tiempo se llevó a cabo un ejercicio de prácticas inadecuadas para la disposición de residuos peligrosos cuya presencia en el entorno, ahora se sabe, tiene una relación directa con los niveles, tanto de calidad ambiental, como de salud en la población expuesta al contacto con dichas sustancias. Existen diversos ejemplos de las consecuencias para la sociedad y el ambiente que implica la inadecuada disposición de estos residuos.

El estudio de las características y los efectos tóxicos de las sustancias contenidas en los residuos peligrosos, así como de sus dinámicas en el ambiente, ha permitido reconocer el riesgo potencial que implica su vertido indiscriminado. Por ello, a nivel internacional surge la necesidad de elaborar mecanismos legales orientados a regular la generación y disposición de los residuos peligrosos, incluidos los que contienen EPT (SNIA, 2008).

## **2.1 Marco normativo nacional**

En México, la existencia de un marco normativo referente a la generación, manejo y transporte de materiales y residuos peligrosos es reciente en comparación con la antigüedad de la actividad industrial nacional. Uno de los principales resultados de esta situación es la gran cantidad de suelos contaminados a lo largo y ancho de nuestro territorio.

Sin embargo, actualmente existe un amplio marco legal que atiende los aspectos de la gestión de residuos peligrosos y que comprende Leyes, Reglamentos y Normas de carácter obligatorio y de distintos niveles de aplicación.

Estos instrumentos se enfocan en dos líneas de acción ante la problemática de los residuos peligrosos: el control y restauración de sitios ya contaminados (aplicando estrategias como la identificación y estudio de los sitios contaminados y el desarrollo de infraestructura para el manejo adecuado de los residuos peligrosos) y la prevención de la contaminación de nuevos sitios (promoviendo planes de minimización para la generación del residuo en las diferentes etapas de su ciclo y creando normas que restrinjan tanto la generación como la disposición). Actualmente ambos enfoques involucran la participación de instancias oficiales de diferentes órdenes y de los particulares responsables de la generación del residuo (SEMARNAT, 2007).

A continuación se presenta un extracto de los puntos referentes a actividades, materiales y residuos peligrosos, de lenta degradación y potencialmente tóxicos, con énfasis en las actividades de extracción y beneficio, contenidos en los principales documentos legales de aplicación federal (LM, 2006; LGEEPA, 2006; LGPGIR, 2007).

### 2.1.1 Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente

El carácter reglamentario de este documento respecto de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos le confiere validez a nivel federal y, como la misma ley menciona, sus disposiciones son de orden público e interés social.

Específicamente sobre las sustancias peligrosas (materiales y residuos) esta ley se ocupa, en sus disposiciones generales, de dar su definición (Art. 3º; Fracs. XXII y XXXII); dictar la competencia de la Federación ante su manejo y disposición final y ante la regulación de las actividades de extracción y beneficio que generen efectos negativos en el ambiente (Art 5º. Fracs. VI y XIV); regular la creación de convenios entre la Federación y los gobiernos locales para controlar los residuos de baja peligrosidad y para realizar las evaluaciones de impacto ambiental para actividades de extracción y beneficio, y de tratamiento, confinamiento y eliminación de RP (Art. 11, Fracs. II y III, y Art. 28, Fracs. III y IV) así como la obtención de autorizaciones para actividades altamente riesgosas (Art. 30).

Dentro de las disposiciones generales para la protección ambiental, se señalan los criterios necesarios para prevenir y controlar la contaminación del suelo (Art. 134) referidos al uso de sustancias tóxicas (Fracc. IV), y a las acciones de recuperación, restauración o estabilización de suelos contaminados por residuos peligrosos (Fracc. V) aplicables durante la generación, manejo y disposición final de residuos peligrosos y sustancias tóxicas (Art. 135, Fracc. II y IV). También puntualiza los efectos que se deben prevenir y evitar ante la presencia de residuos depositados en el suelo y que puedan acumularse o infiltrarse (Art. 136). Los artículos 140 y 143 remiten la generación manejo y disposición final tanto de residuos de lenta degradación como de materiales peligrosos al sistema de normas correspondientes expedidas por la SEMARNAT en coordinación con las Secretarías competentes.

En el apartado referente a las actividades altamente riesgosas se especifican las consideraciones que deben tomarse para la instalación de industrias, comercios o servicios que involucren actividades riesgosas (Art. 145); se involucra a diferentes secretarías competentes para clasificar a las actividades como altamente riesgosas en función de sus características, de los materiales que manejen, los residuos que produzcan, los volúmenes de ambos y la ubicación de las instalaciones (Art. 146) y se establece la necesidad de los estudios y seguros de riesgo ambiental para quien realice actividades de esta índole (Arts. 147 y 148).

En la sección que específicamente se refiere a los materiales y residuos peligrosos, la LGEEPA atribuye a SEMARNAT la promoción de programas que reduzcan la generación de los residuos peligrosos (Art. 151) y el control sobre la importación o exportación de éstos (Art. 153, Frac. I); menciona las obligaciones de los generadores de residuos peligrosos así como de los prestadores de servicios para su manejo y disposición final (Art. 151 *bis*); establece las bases para el transporte, “reúso”, tratamiento y reciclaje de estos residuos y deposita la responsabilidad de restaurar y recuperar los sitios contaminados sobre los generadores y encargados de realizar las actividades mencionadas (Arts. 152 y 152 *bis*) y regula la importación, exportación y transporte de materiales y residuos peligrosos dentro del territorio nacional atendiendo a sus especificaciones de seguridad y a la legislación vigente, tanto nacional como de los países de origen y destino, para dichas sustancias (Art. 153).

En lo correspondiente a la preservación y aprovechamiento sustentable de los elementos naturales, en materia del suelo y sus recursos, esta ley prohíbe las prácticas que produzcan efectos ecológicos adversos (erosión, degradación o modificación de la topografía) y establece su regeneración, recuperación y rehabilitación (Art. 98, Fracs. III y v); además, indica la aplicación de criterios ecológicos cuando se realicen actividades de extracción de materiales del subsuelo (Art. 99).

Respecto a las actividades de exploración y explotación de recursos no renovables y su efecto sobre el equilibrio ecológico, la LGEEPA marca la responsabilidad de SEMARNAT de generar los documentos legales que protejan la integridad de los suelos en los que se practiquen dichas actividades y que controlen la disposición de los residuos generados (Art. 108, Fracs. II y III) así como el deber de los responsables de esas actividades, de acatar las disposiciones dictadas (Art. 109).

### **2.1.2 Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos**

Esta ley, de carácter reglamentario respecto de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, de orden público e interés social, en materia de residuos peligrosos tiene como objetivo regular su generación y manejo integral, así como sentar las bases para crear un sistema de información sobre la gestión tanto de las sustancias como de los sitios contaminados por ellas (Art. 1, Fracs. V y IX) para lo cual, dentro de sus primeros artículos, se encarga de dar la definición de residuo peligroso (Art. 5, Fracc. XXXII) congruente con lo establecido en la LGEEPA.

Al tratar la distribución de competencias, se mencionan las atribuciones de la Federación, las entidades federativas y los municipios respecto de:

- ✦ el manejo de residuos peligrosos,
- ✦ la regulación de las actividades mineras,
- ✦ la expedición de reglamentos y normas oficiales para controlar la generación, exportación, importación y transporte de estos residuos,
- ✦ la creación de convenios que impulsen a los microgeneradores para manejar sus propios residuos,
- ✦ la emisión de autorizaciones para su manejo (Art. 7, Fracs. II, III, VI, VII, IX, X, XII),
- ✦ la imposición de sanciones en los casos incumplimiento de la disposiciones de esta ley y su reglamento,
- ✦ el impulso de infraestructura para el tratamiento, la prevención de la contaminación de sitios por estos residuos (Art. 9, Fracs. VII, XIX) y
- ✦ la creación de convenios para expedir autorizaciones de manejo de RP (Art. 11, Fracs. I, II).

Con el fin de crear inventarios y criterios de riesgo que ayuden a tomar decisiones para el manejo de los residuos peligrosos, este documento establece una subclasificación de los residuos peligrosos con base en sus características físicas, químicas y biológicas determinantes de su comportamiento en el medioambiente y a los efectos de su presencia en un ambiente determinado y en la calidad de vida de la población expuesta (Art. 15, Fracs. I, II y Arts. 21 y 22). Esta clasificación se realiza utilizando las especificaciones

contenidas en las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes y, en el caso especial de los residuos de las actividades minero-metalúrgicas, conforme a la Ley Minera y su Reglamento (Arts. 16 y 17).

Una parte importante de esta ley (Arts. 25 a 53) trata sobre las disposiciones para la gestión y manejo integral de los RP: los programas de prevención, los planes de manejo -desde su acopio hasta su disposición final- (Art. 27 Frac. I), los tipos de generadores y sus responsabilidades con la transferencia de los mismos a terceros y la disponibilidad de información sobre la peligrosidad de los residuos generados. Por tratarse de residuos que pueden llegar a tener un alto valor económico, que se generan en grandes volúmenes y que contienen sustancias tóxicas persistentes y bioacumulables, los generadores de jales mineros están obligados a cumplir con la elaboración de planes integrales para su manejo (Art. 30, Fracs. I, II, III).

En materia del manejo de residuos, esta ley restringe la aplicación de mezclas o diluciones de residuos peligrosos con otros materiales como única y total forma de tratamiento (Art. 54). También menciona la necesidad de contar con sitios de disposición que prevengan y reduzcan la posible migración de los residuos (Art. 65) y prohíbe disponerlos sin antes haber aplicado tratamientos que reduzcan su movilidad y peligrosidad (Art. 66, Frac. II).

Las responsabilidades sobre la remediación de sitios contaminados se asignan a los propietarios o concesionarios de áreas en las cuales los suelos se encuentren previamente contaminados o resulten contaminados por la actividad a desarrollar (Arts. 69 y 70). Este tipo de predios tiene un carácter intransferible (Art. 71) y su remediación correrá a cargo de la SEMARNAT en caso de abandono, contingencias o desconocimiento del titular o propietario (Arts. 72 y 73). El control y clasificación de los sitios contaminados por RP en el territorio nacional se llevará a cabo por medio de inventarios y registros de los cuales se ocupará la SEMARNAT así como de la creación de normas para su muestreo, caracterización y remediación (Arts. 73 a 78).

Las disposiciones de esta ley aplicadas a los residuos peligrosos en cuanto a la prestación de servicios, importación y exportación, son de carácter general en cuanto al tipo de residuo (Arts. 80 a 94).

Como corresponde a un documento de esta naturaleza, en la LGPGIRP se establecen los lineamientos respectivos a las medidas de control y de seguridad, visitas de inspección, motivos de infracciones y sanciones administrativas correspondientes en cuanto a la generación y manejo de los residuos peligrosos. Estas disposiciones son generalizadas para todo tipo de residuo (Arts. 101 a 115).

### **2.1.3 Ley minera**

Creada en 1992 y reformada en 2006, la ley minera se decreta con el fin de regular las actividades de exploración, explotación, y beneficio de las sustancias depositadas y acumuladas en la geosfera, entre ellas los minerales. Como ley reglamentaria de la constitución sus disposiciones son de orden público, aplicables a todo el territorio nacional a través de la Secretaría de Economía (Arts 1 y 2).

Dentro de su estatuto, se encuentran definidos los términos de exploración, explotación y beneficio, y se mencionan las sustancias sobre las cuales serán aplicables sus disposiciones, entre ellas los minerales que son fuente de metales como arsénico, cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo, zinc, etc. Ambos, actividades y sustancias, quedan abiertos a la utilidad pública y tienen prioridad ante otros posibles usos y aprovechamientos del terreno (Arts 3; 4, Frac. I y 6).

Una de las atribuciones de la secretaría a cargo, en materia ambiental, es la elaboración de normas (NOM y NMX) en relación con el equilibrio ecológico y protección al ambiente, para lo cual trabajará con las autoridades federales, estatales y municipales que resulten competentes (Art. 7 Frac. I). Como parte de este trabajo conjunto en atención a las cuestiones ambientales, se menciona la participación del Servicio Geológico Mexicano dentro del Consejo Nacional de Áreas Naturales Protegidas (Art. 7, Frac. XVI).

Las especificaciones contenidas en la Ley Minera respecto de los derechos y obligaciones que adquieren los concesionarios de minas en materia medioambiental resultan escasas. Se establece que al obtener la concesión minera se puede disponer de los terrenos indispensables para las obras propias de las actividades de exploración explotación y beneficio, incluido el depósito de jales, escorias y graseros (Art. 19 Fracc. IV). La concesión también obliga a la observancia de las normas (NOM) referentes al equilibrio ecológico y protección al ambiente relacionado con la actividad minera (Art. 27, Fracc. IV); a la procuración del cuidado y protección ecológica (Art. 39) y a la inversión para obras y trabajos que permitan el mantenimiento y operación correcta de las presas de jales (Art. 29, Fracc. XV).

Como parte de las sanciones aplicables por incumplimiento de las obligaciones, esta ley impone la suspensión de la concesión si las obras y los trabajos realizados durante la operación ponen en peligro o causan daños a bienes de interés público sin mencionar al medioambiente como parte de estos bienes, siendo la suspensión inmediata de obras y trabajos la consecuencia cuando las visitas de inspección revelen que existe peligro o daño inminente (Art. 43, Fracc. II).

En lo relativo a las sanciones aplicables, en este documento destacan aquéllas debidas a las infracciones respecto de los derechos de título y explotación, así como al incumplimiento en los procedimientos administrativos o en las especificaciones de las condiciones laborales; sin embargo, no se estipulan sanciones específicas para los casos de infracción a las disposiciones ambientales referidas en esta ley ni en otras relacionadas.

#### **2.1.4 Reglamentos**

Para establecer y precisar las condiciones bajo las cuales se deben de cumplir los estatutos de las leyes federales mencionadas, cada una de éstas cuenta con reglamentos que especifican el modo de aplicarlas.

A continuación se presenta un extracto de la reglamentación específica en materia ambiental y de residuos peligrosos, correspondiente a las leyes revisadas anteriormente (RLM, 1999; RLGEPA, 2000; RLGPGIR, 2006).

L G E E P A	<p><b>Reglamento en materia de evaluación del impacto ambiental</b></p>
	<p>Aunque son cuatro los reglamentos que se desprenden de esta ley, es el que trata de las evaluaciones de impacto ambiental el único de ellos que aborda, de manera escasa y general, cuestiones referentes a la generación de residuos derivados de la actividad minera.</p> <p>Dentro de este tema, el reglamento menciona que:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Las obras y actividades de exploración, explotación y beneficio de minerales se citan entre aquellas que requieren de autorización previa de la SEMARNAT en materia de su impacto ambiental, incluyendo la disposición final de los residuos en presas de jales (Art. 5, Fracc. III).</li> <li>❖ La identificación y estimación de los residuos que se generarán y las medidas de control proyectadas para su manejo y disposición son temas que deben ser aclarados en el informe preventivo (Art. 30, Fracc. III).</li> <li>❖ Ante la posibilidad de liberación de sustancias que al contacto con el ambiente se transformen en tóxicas, persistentes y bioacumulables, por el riesgo que representan para los ecosistemas, la Secretaría puede exigir garantías de cumplimiento de las condiciones establecidas en las autorizaciones (Art. 51, Fracc. I).</li> </ul>

L M	<p><b>Reglamento único</b></p>
	<p>En este documento predominan las instrucciones respecto a los procedimientos administrativos y a los compromisos económicos que adquieren los concesionarios, derivados de las actividades de arranque y operación de los yacimientos.</p> <p>En cuanto a los asuntos de gestión de los residuos, únicamente destaca:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ El establecimiento de los montos por indemnización para el caso de la ocupación temporal de terrenos destinados a presas de jales (que pueden alcanzar hasta el 50% de la renta anual del terreno) <b>(Art. 60)</b>.</li> </ul>

L G P G I R	<b>Reglamento único</b>
	<p>Los artículos que se refieren de manera específica a residuos de la actividad minera mencionan que:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Los jales quedan definidos como residuos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales (Art. 2, Fracc. XII).</li> <li>❖ Los responsables de la generación de estos residuos son quienes elaborarán los planes para su manejo.</li> <li>❖ En estos planes se especificará tipo y cantidad estimada de residuo, las actividades para su gestión integral considerando su posible valorización y los mecanismos de evaluación del plan (Art. 33).</li> <li>❖ Las especificaciones para la disposición de los jales (como volumen de mina empleado) se establecerán en las normas oficiales mexicanas (Art. 34, 40 y 69).</li> </ul> <p>Algunos artículos que aplican para jales mineros, sin hacer referencia específica a ellos, señalan:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Las Instituciones de educación superior pueden colaborar con los responsables de la contaminación o daño ambiental para elaborar programas de remediación y estudios de caracterización y de riesgo (Art. 137, Fracc. I).</li> <li>❖ Los estudios de caracterización de pasivos ambientales deben incluir información, entre otras cosas, sobre la distribución y el comportamiento de los contaminantes en el suelo, subsuelo y en los acuíferos (Art.139, Fracc. IV).</li> <li>❖ El uso de sistemas de captación de lixiviados y la aplicación de tratamientos que NO involucren soluciones de agentes químicos o biológicos que transfieran a los contaminantes de un medio a otro son requisitos para cualquier remediación de sitios contaminados por pasivos ambientales (Artículo 149, Fracc. II).</li> <li>❖ El seguimiento de un proceso de remediación se hará a través de muestreos durante y al final del mismo, dentro y en las proximidades del sitio y análisis en laboratorios certificados según la legislación vigente (Art. 150).</li> </ul>

### 2.1.5 Normas Oficiales Mexicanas y Normas Técnicas (NOM y NMX)

En cumplimiento del artículo 36 de la LGEEPA, la SEMARNAT ha creado y difundido normas oficiales mexicanas que sirven para garantizar la calidad ambiental en materia de gestión de residuos peligrosos, las cuales son de cumplimiento obligatorio en el territorio nacional. De igual modo, como parte de sus atribuciones, la Secretaría de Economía emite tanto NOM como NMX en referentes al equilibrio ecológico y la protección al ambiente.

Estos documentos se enlistan y resumen a continuación:

▲ Documentos oficiales vigentes:

- ✧ **NOM-021-SEMARNAT-2000**, *Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis*, en donde se pueden encontrar definiciones referentes a la clasificación de los suelos y a sus condiciones de fertilidad y/o salinidad así como los métodos de muestreo y análisis para cada uno de estos propósitos y la forma de interpretar los resultados de los análisis correspondientes. En esta norma se consideran como objeto de estudio suelos naturales supuestamente no contaminados (SEMARNAT, 2001).
- ✧ **NOM-052-SEMARNAT-2005**, *Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*, la cual define las características de peligrosidad que puede poseer un residuo y presenta listas de residuos peligrosos agrupados por sus características de peligrosidad, por sus características químicas principales y por las actividades que los generan, con el fin de identificar a un residuo como peligroso bajo cualquiera de estos criterios (SEMARNAT, 2006).
- ✧ **NOM-053-SEMARNAT-1993** (antes NOM-053-ECOL-1993), *Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*, como complemento a la Nom-052-SEMARNAT-2005, en donde se indica que un residuo al que se encuentra incorporada una sustancia peligrosa se considera peligroso también, en este documento se indica cómo obtener una muestra de extracto en donde se puedan recuperar los componentes peligrosos por su toxicidad al ambiente, incluyendo también algunos procedimientos de pretratamiento, caracterización y conservación de las muestras de extracto obtenidos (SEMARNAT, 1993).
- ✧ **NOM-120-SEMARNAT-1997** *Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos*, aplicable para las etapas de exploración minera, refiriéndose a las acciones de protección ambiental que se deben observar durante ésta etapa, en sitios de características específicas como zonas agrícolas, ganaderas o eriales, o zonas con climas secos y templados, con el fin de asegurar rehabilitación de las zonas afectadas y de los ecosistemas sustentadores de la vida. Incluye también las disposiciones para el abandono del sitio cuando el proyecto de exploración no pasa a una etapa de explotación (SEMARNAT, 1997).
- ✧ **NOM-141-SEMARNAT-2003**, *Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales*, referente tanto las presas de jales (elección, caracterización y preparación del sitio, diseño y construcción del proyecto, operación y post operación de la presa), como a los jales mismos (muestreo, caracterización y

parámetros de interpretación de los análisis). Como complemento, proporciona herramientas para la identificación y clasificación del terreno y el clima donde se pretende construir la presa y de los residuos mineros que genera el proceso de extracción y beneficio (SEMARNAT, 2004).

- ✧ **NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004**, *Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*, en contrapunto con la Nom-021-Semarnat-2005, esta norma se refiere a suelos de los que se sabe han sido contaminados a causa de prácticas no sustentables. Su objetivo es proporcionar los métodos para evaluar las concentraciones de fondo y de referencia, la biodisponibilidad y las concentraciones de remediación de contaminantes, ya sea materiales o residuos, que contengan arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y sus compuestos inorgánicos, en función de las características específicas de cada sitio (SEMARNAT, 2007).
  
- ✧ **NMX-AA-132-SCFI-2006** que dicta recomendaciones generales para elaborar planes de muestreo de suelos contaminados con metales pesados y metaloides, que permitan determinar la existencia, ubicación y extensión de la contaminación en una propiedad. Ofrece también indicaciones respecto de la preparación, transporte, manejo, pretratamiento y almacenamiento de las muestras de manera que se evite su pérdida o contaminación. Todo esto acompañado de discusiones teóricas respectivas a los procedimientos e instrucciones de cómo registrar la información pertinente sobre los trabajos del muestreo (SE, 2006).
  
- ✧ **NOM-155-SEMARNAT-2007**, *Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata*, que proporciona definiciones técnicas de los procesos beneficio de oro y plata y dicta acciones de protección ambiental aplicables a los sistemas de lixiviación de estos metales. Para ello considera mejoras tecnológicas en el diseño, construcción, operación de las instalaciones así como en el cierre definitivo y en la restauración de estos sitios, utilizando como herramientas la caracterización del mineral lixiviado o gastado y del sitio, y retomando información proporcionada por normas anteriores en cuanto a los requisitos de protección ambiental para las etapas de preparación del sitio, construcción, operación, cierre y monitoreo de los sistemas de lixiviación de minerales (SEMARNAT, 2010).

#### ▲ Documentos en elaboración

- ✧ **PROY-NOM-157-SEMARNAT-2009**, *Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*, haciendo una revisión de los objetivos, definiciones y procedimientos de normas anteriores, en este documento busca promover el manejo integral de los residuos mineros dando prioridad a su valorización energética e introduciendo como eje guía para la planeación del manejo y recuperación, la viabilidad económica, la factibilidad tecnológica y la protección ambiental. Los planes de manejo así

formulados llevarán a la disposición final del residuo como opción última ante su generación y ésta será diseñada de modo que el impacto ambiental quede minimizado (SEMARNAT, 2009).

- ✦ **PROY-NOM-159-SEMARNAT-2010**, *Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre*, propuesto como complemento a la Nom-155-Semarnat 2007 y abordando el caso específico de los sistemas de lixiviación de minerales de cobre, esta norma retoma el esquema de su antecesora, siendo aplicable tanto para proyectos nuevos de sistemas de lixiviación en patios y terrenos, como para proyectos que se encuentren en la fase de cierre y no cuenten con un plan autorizado en la evaluación del impacto ambiental. Sin embargo, no es aplicable para sistemas de lixiviación *in situ* (SEMARNAT, 2011).

## 2.2 Legislación internacional

A partir de la década de 1970 comienzan a surgir, sobre todo en la comunidad europea, puntos de interés prioritarios respecto a la calidad y conservación de los suelos, como la erosión y salinización, la contaminación local y dispersa, el sellado y compactación, la disminución de la biodiversidad y de la materia orgánica, las inundaciones o los deslizamientos.

Diferentes cumbres, convenciones, protocolos y convenios internacionales han marcado las directrices para desarrollar acciones a nivel global que protejan y recuperen los suelos degradados a través de programas que, entre otras cosas, buscan prevenir, minimizar y remediar su contaminación implementando la legislación correspondiente. En este sentido cuatro acciones globales se perfilan como los mejores medios para conservar y mejorar la productividad del suelo y proteger la calidad general del ambiente, la salud y los alimentos (CCE, 2002; Dorrnsoro, 2007):

1. realizar evaluaciones de recursos ambientales y “monitoreos” con el fin de determinar la calidad integral del suelo,
2. establecer indicadores de calidad, de acuerdo con la localidad, la Información técnica y los niveles críticos correspondientes,
3. elaborar evaluaciones ambientales que permitan la integración de inventarios de suelos y
4. armar un inventario con las propiedades, clasificación, y uso de suelos

Sin embargo, cada territorio ha marcado sus prioridades regionales sobre el cuidado de los suelos, estableciendo normativas que obedecen a las necesidades internas de la nación.

### 2.2.1 Modelos legislativos europeos

En 2001, la UE se fija el objetivo de proteger los suelos contra la erosión y la contaminación, diseñando una estrategia de desarrollo sostenible en la que destacan: la regulación del uso de lodos de depuradoras en agricultura, la política de ordenación del territorio, la directiva sobre prevención y control integrados de la contaminación industrial y de la explotación intensiva de ganado y la toma de iniciativas particulares sobre

protección del suelo (en Europa Central y Septentrional enfocadas en la contaminación y el sellado del suelo; Europa Meridional a la erosión y desertificación) (AEMA-PNUMA, 2002).

Como algunos ejemplos:

**España-** La legislación actual establece la relación entre actividades potencialmente contaminantes y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, cuenta con metodologías normalizadas y técnicamente rigurosas para su identificación y caracterización, presta atención a los modelos de evaluación de riesgo y alternativas de recuperación de sitios contaminados y promueve el desarrollo de tecnologías para este efecto. Como parte de sus acciones España ha elaborado un Inventario Nacional de Suelos Contaminados y un Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados y promueve la elaboración de normas técnicas de muestreo, análisis y procedimientos de investigación (Real Decreto 9/2005).

**Francia-** Aprobó un Plan Nacional de Gestión y Protección del Suelo, que propone el control de la contaminación en el futuro e incluye una nueva red de vigilancia del suelo con una cuadrícula de 16x16 km, un mapa nacional de suelos y mapas de distribución de materia orgánica y de riesgos de erosión (Heuser, 2005).

**Inglaterra-** Ha desarrollado una estrategia global que relaciona las amenazas para el suelo con respuestas sostenibles, indicadores clave, y tiene leyes específicas para el ordenamiento del territorio (Solano, 2005).

**Los Países Bajos-** Su legislación distingue entre diversos tipos de contaminación del suelo y aguas subterráneas e incluye normativas para contaminación de origen difuso, además define las entradas y salidas aceptables de nutrientes agrarios.

**Holanda-** Es pionera en generar una lista de estándares para estimar el grado de contaminación del suelo publicada con carácter legal, y en proporcionar procedimientos estandarizados para el saneamiento a corto plazo de suelos contaminados, estableciendo categorías de límites según la naturaleza y concentración del contaminante y las condiciones específicas del sitio que afectan su migración y destino (Brion y Rosso, 1998).

**Alemania-** Tiene leyes y ordenanzas federales de protección del suelo que obligan a todas las partes a evitar la contaminación y el sellado del suelo, a prevenir los cambios edáficos nocivos, a restaurar las funciones sostenibles del suelo.

**Eslovenia y Hungría-** Los programas institucionales de protección del suelo derivan de la legislación general de protección del medio ambiente y buscan la descontaminación de los suelos degradados, el resguardo y utilización sostenible de la tierra de labor y de las aguas subterráneas (Arroyave y Correa, 2009; FAO, 2011,).

## 2.2.2 Modelos legislativos de Norteamérica

**Estados Unidos-** El Acta Nacional de Protección al Ambiente es la Ley básica en materia medioambiental, en ella se establece que la responsabilidad de la gestión sustentable para los suelos queda repartida entre los gobiernos locales y el gobierno federal. A nivel federal existen instituciones como el Consejo Nacional de Calidad Ambiental, el Departamento Federal de Agricultura (AFD) y la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) que poseen atribuciones para promover el uso y control eficiente de plaguicidas, riego y fertilizantes, mejorar el uso de campos y zonas de protección del paisaje, prevenir las pérdidas de suelos y contaminación por escurrimientos y elaborar planes para la conservación del suelo, entre otras actividades. De estos organismos derivan métodos estandarizados para muestreos, tratamiento y conservación de muestras (serie EPA600 R-92/128 y 2-78-054, serie EPA3500), análisis e interpretación (serie EPA8000 para compuestos orgánicos y serie EPA7000). En particular, la EPA se encarga de dirigir y supervisar el estudio y las actividades de limpieza de sitios contaminados, ya sea que estén abandonados o en operación, en los que materiales y residuos químicos peligrosos han sido liberados, estableciendo límites de referencia para cada sitio y sustancia y regulando la producción y uso de sustancias (EPA, 2000).

Por otra parte, la American Society for Testing and Materials (ASTM) aunque tiene su origen en Norteamérica, es un organismo de carácter global, líder en el desarrollo y publicación de estándares internacionales de consenso voluntario. En materia de suelos existen publicados estándares para su caracterización y clasificación (p.e. series ASTM D2000 y D5000), para la extracción y determinación de contaminantes orgánicos (p.e. ASTM D6418 - 09) e inorgánicos (p.e. ASTM E1726 – 01, ASTM D3974 - 09), para la realización de evaluaciones de biotoxicidad de sitios contaminados (p.e. ASTM E1676 – 04), para la aplicación de mejoradores del suelo (p.e. ASTM E2277 – 03) y para la evaluación de la efectividad de los tratamientos aplicados con fines de remediación (p.e. ASTM D4609 – 08, ASTM E2435 – 05) (ASTM, 2011).

**Canadá-** El Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) es un organismo que se compone de ministros de los gobiernos federales, provinciales y territoriales, encargados de determinar las prioridades ambientales de su nación y de planear el trabajo necesario para lograr resultados ambientales positivos de protección del ambiente, prevención, manejo y restauración de sitios contaminados. Dado que, constitucionalmente, el cuidado del ambiente es un tema de jurisdicción compartida, en este organismo se desarrollan estrategias nacionales, normas, y directrices que los ministros de todo el país pueden aplicar posteriormente (CCME, 2001). Sus criterios de calidad medioambiental para suelo reconocen cuatro usos específicos: agrícola, residencial/parques, comercial e industrial. Al evaluar el grado general de contaminación de cada lugar se genera una clasificación que permite establecer objetivos de remediación y determinar la necesidad de una acción futura (Ahn y Kim, 2004). Las Directrices Canadienses de Calidad del Suelo para la Protección Ambiental y la Salud Humana contienen protocolos de análisis y muestreo, criterios de calidad para diferentes sustancias orgánicas e inorgánicas y hojas de seguridad de los mismos, así como un manual para el desarrollo de objetivos de remediación específicos para sitios contaminados (CEQG, 1999).

# REFERENCIAS

---

- AEMA-PNUMA (2002). Con los pies en la tierra: la degradación del suelo y el desarrollo sostenible en Europa: Un desafío para el siglo XXI. Agencia Europea de Medio Ambiente–Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. *Problemas medioambientales*. No. 16, 34p. Dinamarca.
- Anh, J. y Kim, K.W. (2004). Environmental assessment of contamination soil around abandoned mines using the current soil quality standards. *Journal Environmental Policy*. Disponible en línea: [www.kei.re.kr/files/journal/sub/05\\_02\\_05.pdf](http://www.kei.re.kr/files/journal/sub/05_02_05.pdf)
- Arroyave S. S., Correa, R. F. (2009). Análisis de la contaminación del suelo: revisión de la normativa y posibilidades de la regulación económica. *Semestre Económico*, v. 12, núm. 23, enero-junio, pp. 13-34.
- ASTM (2011). Sitio Oficial de la American Society for Testing and Materials. EEUU. Disponible en línea: <http://www.astm.org>
- Brion, J. y Rosso, M. (1998) Impacto de los Sitios Contaminados. Argentina. Disponible en línea: [www.ingenieroambiental.com](http://www.ingenieroambiental.com)
- CCME (2001). Introduction to Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg. 4p. Canadá.
- CEQG (1999). Guidance Manual for Developing Site-Specific Soil Quality Remediation Objectives for Contaminated Sites in Canada. Canadian Environmental Quality Guidelines. Quebec. 30p. Canadá.
- CCE (2002). Comisión de las Comunidades Europeas. Hacia una estrategia temática para la protección del suelo. Disponible en línea: [www.europarl.eu.in](http://www.europarl.eu.in).
- Dorronsoro, C. F. (2007). Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. España. Disponible en línea: <http://edafología.ugr.es/conta/tema10/import.htm>
- EPA (2000). US Environmental Protection Agency. Index to EPA Test Methods. Edición revisada. Boston. 10p. EEUU.
- FAO (2011). Desertificación, Convención de la lucha contra la desertificación o UNDC. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Disponible en línea: <http://www.fao.org/desertification/default.asp?lang=sp>.
- Heuser, I. (2005). The Development of EU Soil Protection Law. *Strategies Science and Law for the Conservation of the World Soil Resources*. International workshop. Pp 145-153. Iceland.
- LGEEPA (2006). LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, 16 de mayo de 2006. México.
- LGPGIR (2007). LEY GENERAL PARA LA PREVENCIÓN Y GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación 19 de junio de 2007. México.
- LM (2006). LEY MINERA. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, 26 de junio de 2006. México.
- Real decreto 9/2005. Por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE nº 15, de 18 de enero de 2005, 28p. España.
- RLGEEPA (2000). REGLAMENTO DE LA LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE EN MATERIA DE EVALUACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, 30 de mayo de 2000. México.

- RLGPIR **(2006)**. REGLAMENTO DE LA LEY GENERAL PARA LA PREVENCIÓN Y GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, 30 de noviembre de 2006. México.
- RLM **(1999)**. REGLAMENTO DE LA LEY MINERA. Congreso de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación, 15 de febrero de 1999. México.
- SE **(2006)**. Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006, Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. Diario Oficial de la Federación, 21 de agosto de 2006. México.
- SEMARNAT **(1993)**. Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 2 de octubre 1993. México.
- SEMARNAT **(1997)**. Norma Oficial Mexicana NOM-120-SEMARNAT-1997, Que establece las especificaciones de protección ambiental para las actividades de exploración minera directa, en zonas agrícolas, ganaderas o eriales y en zonas con climas secos y templados en donde se desarrolle vegetación de matorral xerófilo, bosque tropical caducifolio, bosques de coníferas o encinos. Diario Oficial de la Federación, 23 de diciembre de 1997. México.
- SEMARNAT **(2001)**. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación, 7 de diciembre de 2001. México.
- SEMARNAT **(2004)**. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre 2004. México.
- SEMARNAT **(2006)**. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación, 7 de junio de 2006. México.
- SEMARNAT **(2007)**. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo de 2007. México.
- SEMARNAT **(2008)**. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados. 2008. México.
- SEMARNAT **(2009)**. PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación, 4 de diciembre 2009. México.
- SEMARNAT **(2010)**. Norma Oficial Mexicana NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. Diario Oficial de la Federación, 15 de enero de 2010. México.
- SEMARNAT **(2011)**. PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-159-SEMARNAT-2010, Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre. . Diario Oficial de la Federación, 1 de abril de 2011. México.

SNIA (2008). Sistema Nacional de Indicadores Ambientales. «Indicadores Básicos del Desempeño Ambiental en México. México. Disponible en línea: <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Pages/index-sniarn.aspx>.

Solano, M. A. M. (2005). Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia. Universidad de Murcia, 370pp. España.

# **Capítulo 3: MATERIALES Y MÉTODOS**

---

### 3.1. Consideraciones generales

Las determinaciones de laboratorio fueron realizadas, en su mayoría, en la Facultad de Estudios Superior Cuautitlán, Campo 4, en los Laboratorios L-302 de Química de Suelos y Nutrición Vegetal y el L-15 de *Química Agrícola y Ambiental* de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria. Aquellos análisis efectuados en instalaciones diferentes a las mencionadas se señalan en el texto.

#### 3.1.1. Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizó agua desionizada para la preparación de las soluciones acuosas, eliminando el CO<sub>2</sub> disuelto para los casos en los que la medición de pH formara parte de la determinación.

El ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para el lavado del material, así como el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) para la preparación de las soluciones de trabajo y el hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) para el ajuste del pH de las soluciones, fueron purificados por destilación isotérmica para obtener reactivos con niveles bajos de impurezas metálicas.

Las soluciones estandarizadas se valoraron con patrones primarios por métodos convencionales.

#### 3.1.2. Materiales y equipos

Todo el material de vidrio y de plástico utilizado fue previamente tratado con HNO<sub>3</sub> 4 M y enjuagado con agua destilada, a menos que se indique lo contrario.

Los equipos utilizados se calibraron según las indicaciones del proveedor (ver Anexo 1 para consultar características e indicaciones particulares).

Como tratamiento especial para prevenir la contaminación de las muestras, soluciones estándares y los blancos, todo el material y el equipo en contacto directo con las soluciones de trabajo, fue limpiado con EDTA 0.001M a pH=10, aplicando enjuagues vigorosos de agua desionizada después de cada medición y enjuague.

### 3.2. Muestreo

Los trabajos de muestreo se llevaron a cabo en el municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo a 144 kilómetros al noroeste de Pachuca, su capital. Se tomaron muestras de la presas de jales No. 9 de las minas "El Monte" y "Carrizal" (Cía. Minera Carrizal Mining), localizadas en las coordenadas 20-43°58.1' N y 99-23°51.9' W y de los suelos de sus alrededores (*INEGI-SDS, 2000; Ortega et al., 2009*). En las Figuras 3.1 y 3.2 se presentan el plano de ubicación de las minas así como la vista aérea de sus instalaciones y de las presas de jales (Google Maps, 2011).

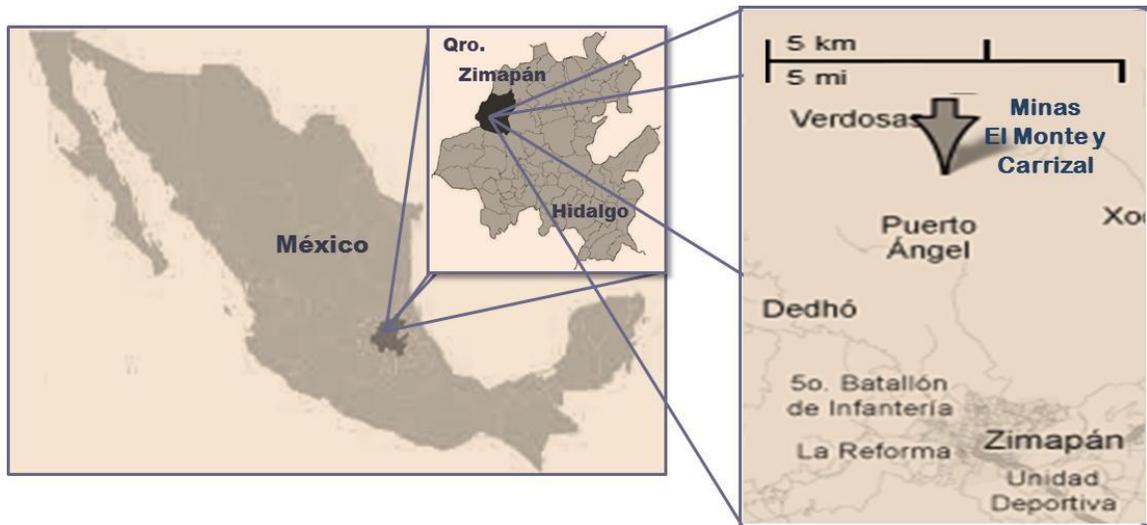


Figura 3.1. Plano de ubicación de las minas El Monte y Carrizal en el municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo, México.



Figura 3.2. Vista aérea de las instalaciones de la mina El Monte y Carrizal (Cía. Carrizal Mining) y de las presas de jales.

Las muestras colectadas para los estudios experimentales consistieron en:

- a) jales frescos del proceso, tomados de la presa No. 9, en operación y
- b) suelo del horizonte superficial de los entornos de la mina, aproximadamente a 1km de distancia de la entrada a las instalaciones y

Las muestras fueron colectadas bajo el esquema de muestreo a juicio, con el objetivo de obtener material de las presas de jales y de los suelos en cantidad suficiente para poder llevar a cabo el trabajo experimental.

### 3.2.1. Jales

Del material dispuesto en las diferentes presas de jales se colectaron muestras de jal fresco del nivel superficial de la presa 9, actualmente en proceso de llenado (Figura 3.3). Para el acopio de muestras se utilizaron palas y cucharas para construcción, previamente acondicionadas con el material a muestrear. Las muestras de jal de la presa 9 se empacaron y conservaron en costales de rafia, previamente impregnados con jal y vaciados.



Figura 3.3. Imagen del talud de presa de jales No.9, actualmente en operación, y sitio de recolección de muestras.

### 3.2.2. Suelos

Las muestras del suelo se colectaron de los horizontes superficiales en las orillas del camino, aproximadamente a 1 Km de distancia de la entrada a las instalaciones de la mina. Para el acopio de muestras se utilizaron palas y cucharas para construcción previamente acondicionadas con el material a muestrear. Las muestras de suelo se empacaron y conservaron en costales de rafia, previamente impregnados con suelo y vaciados (Figura 3.4).



Figura 3.4. Terreno de los entornos de la mina a 1Km de distancia (aprox.) de la entrada de las instalaciones. Recolección de suelo del horizonte superficial.

## 3.3.PRETRATAMIENTO DE MUESTRAS

### 3.3.1. Jales

Los jales fueron extendidos sobre lonas limpias, y secados al aire, pero cubiertas con plástico para evitar la deposición de polvos y permitir el secado libre de contaminación externa. Una disgregación manual permitió obtener polvo fino seco que se almacenó en los mismos costales en los que se colectó la muestra.

La homogenización de las muestras para los análisis de laboratorio se realizó por el método de cuarteo.

### 3.3.2. Suelos

Las muestras de suelos fueron extendidas sobre lonas y secadas al aire, pero cubiertas con plástico para evitar la deposición de polvos y permitir el secado libre de contaminación externa. El suelo seco se pulverizó con mazo de madera y se tamizó con malla de 960 micrones de abertura.

## 3.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COLECTADOS

### 3.4.1. Jales

#### 3.4.1.1. Propiedades físicas

- a) Porcentaje de saturación: aplicando el método gravimétrico AS-17 de la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001).
- b) Color: comparando con la tabla Munsell, con el método AS-22 de la NOM-021-RECNAT-2000. (SEMARNAT, 2001).

#### 3.4.1.2. Propiedades químicas

Todas las determinaciones fueron ejecutadas por triplicado en las muestras, incluyendo en cada una un blanco de procedimiento para optimizar la exactitud del método.

Los procedimientos utilizados para la caracterización de las muestras de jales se basan en metodologías de diferentes fuentes indicadas a continuación:

- a) El pH y la conductividad eléctrica (CE) se determinaron en la pasta de saturación del jal utilizando potenciómetro y conductímetro siguiendo el método descrito por Ramos y Siebe (2006).
- b) El poder de neutralización fue determinado conforme a la prueba de balance ácido base de la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2003).
- c) El contenido de carbonatos se analizó por el método propuesto por van Reeuwijk (1986) para análisis de suelos.
- d) El potencial de acidez (PA) se determinó según la prueba de balance ácido base de la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2003).
- e) Los compuestos oxidables totales se determinaron como demanda química de oxígeno (DQO) aplicando el método Walkley-Black según la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001).

- f) Los cationes (Ca, Mg, Na y K) y aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Alk) solubles totales se determinaron por los métodos AS-19 (extracción con acetato y medición por absorción atómica y flamometría) y AS-20 (volumetría y turbidimetría) respectivamente, conforme a la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001).

### 3.4.2. Suelos

#### 3.4.2.1. Propiedades físicas

Se realizaron las siguientes determinaciones, basadas en la metodología de la norma NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001), a menos que se indique lo contrario:

- a) Color: método AS-22, por comparación con tabla Munsell.
- b) Textura: método AS-09, con hidrómetro de Bouyoucos.
- c) Densidad de partícula: método AS-04, con picnómetro.
- d) Porcentaje de saturación: aplicando el método gravimétrico AS-17.
- e) La densidad aparente se determinó por el método de la probeta (Houba et al., 1986; Gandoy, 1991).

Todas las determinaciones anteriores fueron realizadas en el laboratorio de Edafología “Nicolás Aguilera” de la Facultad de Ciencias de la UNAM.

#### 3.4.2.2. Propiedades químicas

Los siguientes parámetros se determinaron según la metodología de la norma NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2001) con los métodos que se especifican a continuación:

- a) Conductividad eléctrica: medición conductimétrica por el método AS-18.
- b) pH: medición con potenciómetro según los métodos AS-02 y AS-24.
- c) Capacidad de intercambio catiónico (CIC): extracción con  $\text{NH}_4\text{AcO}$  y titulación con EDTA según el método AS-12.

- d) Saturación de bases: utilizando  $\text{NH}_4\text{AcO}$  como solución extractante y determinando iones divalentes por titulación con EDTA e iones monovalentes por flamometría, de acuerdo con la metodología AS-12.
- e) Materia orgánica: siguiendo el método AS-07 *redoximétrico de Walkley-Black*.
- f) Fósforo disponible: colorimetría por el método de Bray-Kurtz, AS-11.
- g) La determinación de nitrógeno disponible se obtuvo por colorimetría, aplicando la reacción de Berthelot según Walinga *et al.* (1989).

Tanto las determinaciones físicas como las químicas fueron ejecutadas por triplicado en las muestras, incluyendo en cada una un blanco de procedimiento para optimizar la exactitud del método.

### 3.5. NIVELES INICIALES DE METAL EN LOS MATERIALES DE ESTUDIO

#### 3.5.1. Metal total

El contenido total de metales,  $[M_T]_{\text{sustratos}}$ , tanto en el suelo como en jal, fue determinado por fluorescencia de rayos X (RX) en muestras previamente pulverizadas hasta obtener una granulometría inferior a la malla 200, en el caso de los metales Cu, Pb y Zn. En cuanto al Cd, éste fue analizado *mediante* voltametría de resdisolución anódica (ASV, por su nombre en inglés, Anodic Stripping Voltametry) previa digestión ácida ( $\text{HF}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ) asistida por microondas de las muestras pulverizadas de suelo y jal (Bettinelli *et al.*, 2000; Sastre *et al.*, 2002).

#### 3.5.2. Metal total extractable

Tres fracciones de metales extractables fueron obtenidas de jal y suelo bajo las siguientes condiciones:

- a) Extracción con  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  según el método de prueba de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2003) para la peligrosidad de jales por EPT, con la siguiente modificación de la proporción sustrato-extractante: se sustituyó la relación 1:20 por el porcentaje de saturación de cada material (ver capítulo 4 sección 4.2).
- b) Extracción con  $\text{HAcO}$  0.2N en proporciones 1:20 sustrato-extractante, conforme al método de obtención del extracto PECT de la NOM-053-SEMARNAT-1993 (SEMARNAT, 1993). Se ensayaron también proporciones de extracción (sustrato-extractante) usualmente empleadas: 1:5 y extracto de saturación.

- c) Extracción con DTPA en proporciones 1:2 sustrato-extractante, de acuerdo con el método AS-14 de la norma NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001) para determinar metales totales en solución.

Estos extractos fueron analizados para metales pesados por espectroscopía de absorción atómica.

Las cantidades de  $[M_{tot}]_{ext}$  de estos análisis determinaron la magnitud de las dosis de remediación en cada tratamiento.

## 3.6. VARIABLES EXPERIMENTALES

### 3.6.1. Mezclas suelo-jal

Con el fin de simular suelos con diferentes grados de contaminación, se prepararon mezclas de suelo-jal a diferentes proporciones empezando en suelo y terminando con jal puro. En total se trabajaron 6 mezclas o sustratos con las composiciones mostradas en la Tabla 3.1.

Mezclas	A	B	C	D	E	F
%(Suelo:Jal)	100:0	80:20	60:40	40:60	20:80	0:100

Para la preparación de las mezclas jal-suelo en cantidades convenientes (masa o volumen) se consideró el total de unidades experimentales (u.e.), así como el número de réplicas para los estudios de toxicidad y la capacidad de los semilleros a utilizar (capacidad límite: 140g, dimensiones:  $\theta_{mayor}=3.7\text{cm}$ ;  $\theta_{menor}=1.9\text{cm}$ ;  $h=5\text{cm}$ ;  $V_{m\acute{a}x}=100\text{mL}$ ). Se usaron botes de PEAD, o similares, para contener las u.e.

### 3.6.2. Tratamientos y dosis

Con el fin de abatir las actividades de los metales libres presentes, a cada sistema se le aplicaron tratamientos con los siguientes mejoradores químico-agrícolas (Rochayati et al., 2009):

- Fosfatos (FERT): como fertilizante de fosfato de monopotasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )
- Hidróxidos (CAL): en forma de cal agrícola [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ],
- Sulfatos (YESO): en forma de yeso [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ],
- Materia orgánica (MO): en forma de composta, representada como  $[-(\text{CH}_2\text{O})_n^-]$
- Blanco o tratamiento nulo (BCO): sin aplicación de mejorador químico.

El blanco (BCO) se realizó sobre las 6 mezclas suelo-jal como referencia el efecto de cada tratamiento y dosis.

La aplicación de los mejoradores se realizó a tres niveles de dosificación:

- Dosis alta:** suficiente cantidad para abatir en razón estequiométrica para cada una de las mezclas, la suma de los 4 metales de estudio, Cd, Cu, Pb y Zn, extraídos con **HAcO 0.2M** (1:20) en cada una de las mezclas. “Metal total extractable con ácido acético”,  $[M_{tot}]_{AcO}$ .
- Dosis media:** suficiente cantidad para abatir en razón estequiométrica para cada una de las mezclas, la suma de los 4 metales de estudio, Cd, Cu, Pb y Zn, extraídos con **DTPA** (1:2) en cada una de las mezclas. “Metal total extractable con DTPA”,  $[M_{tot}]_{DTPA}$ .
- Dosis baja:** suficiente cantidad para abatir en razón estequiométrica para cada una de las mezclas, la suma de los 4 metales de estudio, Cd, Cu, Pb y Zn, extraídos con **H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>** (1:2.5) en cada una de las mezclas. “Metal total soluble”,  $[M_{tot}]_{(ac)}$ .

Las cantidades de cada dosis y tratamiento se especifican en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2. Cantidades de tratamiento para cada mezcla jal-suelo a diferentes dosis. Las mezclas de sustrato: A=suelo 100%, B=suelo-jal 80:20, C=suelo-jal 60:40, D=suelo-jal 40:60, E=suelo-jal 20:80, F=jal 100%. Las dosis de tratamiento: a= alta, m=media, b= baja, se expresan en mg de tratamiento por g de mezcla ( $mg_{trat} g_{mezcla}^{-1}$ ).**

Mezcla suelo:jal	Dosis:	CAL	YESO	FERT	MO
A (100:0)	a	0.11	0.12	2	114
	m	0.05	0.05	0.6	46
	b	0.00042	0.00044	0.5	12
B (80:20)	a	0.34	0.66	4.8	118
	m	0.13	0.14	2.1	51
	b	0.00049	0.00051	0.5	18
C (60:40)	a	0.57	1.63	7.6	121
	m	0.22	0.22	3.1	55
	b	0.00056	0.00058	0.4	23
D (40:60)	a	0.8	0.84	10.5	123
	m	0.3	0.31	4.2	59
	b	0.00063	0.00065	0.4	26
E (20:80)	a	1.03	1.08	13.3	124
	m	0.38	0.4	5.2	61
	b	0.0007	0.00072	0.4	29
F (0:100)	a	1.26	1.32	16.2	125
	m	0.47	0.49	6.2	63
	b	0.00076	0.00079	0.3	31

En el caso especial de la materia orgánica, se ensayaron dosis de 5, 10 y 20 por ciento en masa seca de la mezcla jal-suelo.

Cabe aclarar que, por conveniencia operativa, las dosis bajas de los tratamientos CAL y YESO fueron suministradas a partir de soluciones de concentración  $5E-3$  M de  $Ca(OH)_2$  y  $CaSO_4$ , respectivamente. De estas soluciones fueron adicionados los volúmenes mostrados en la Tabla 3.3 para las mezclas correspondientes.

**Tabla 3.3. Volúmenes, en  $\mu$ L, de solución  $5E-3$  M de los tratamientos CAL ( $Ca(OH)_2$ ) y YESO ( $CaSO_4$ ) aplicados en las mezclas suelo-jal a las que les correspondía la dosis baja (ver Tabla 3.2) Las mezclas de sustrato: A= suelo 100%, B=suelo-jal 80:20, C=suelo-jal 60:40, D=suelo-jal 40:60, E=suelo-jal 20:80, F=jal 100%.**

Mezcla suelo:jal	CAL	YESO
A (100:0)	56	28
B (80:20)	69	35
C (60:40)	86	43
D (40:60)	104	52
E (20:80)	124	62
F (0:100)	145	73

El esquema de las variables experimentales en conjunto se presenta en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4. Esquema de las variables experimentales y su interacción en cada unidad experimental (*u.e.*). Las dosis de tratamiento: a= alta, m=media, b= baja.**

		TRATAMIENTOS				
UNIDADES EXPERIMENTALES ( <i>u.e.</i> ) mezcla/tratamiento/dosis	Mezclas :	BCO	FERT	CAL	YESO	MO
		A (100:0)	Único	b	b	b
m				m	m	m
a				a	a	a
B(80:20)			b	...		
			m			
			a			
C(60:40)			b			
			m			
			a			
D(40:60)		b				
		m				
		a				
E(80:20)		b				
		m				
		a				
F(0:100)		b				
		m				
		a			...	

### 3.7. APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS

A todas las mezclas se les añadió uno de los tratamientos en las cantidades necesarias para cubrir las tres dosis. Cada uno de los sistemas mezcla/tratamiento/dosis fue considerada como una unidad experimental.

Las unidades experimentales se mezclaron con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> en una proporción 1:2.5 de sólido:líquido, dándoles un tiempo de incubación (para la reacción entre mezclas y tratamientos) de 15 días para permitir que se lleve a cabo el abatimiento de las especies M<sup>2+</sup> (Álvarez y García, 2003).

Al término de la incubación cada sistema fue secado al aire (protegiéndolos del polvo con películas plásticas que les cubrieran pero que permitieran la ventilación) y finalmente se recuperó la fracción extractable con HAcO 0.2M (1:20) para determinar la cantidad final de [M<sub>tot</sub>]<sub>ext</sub> y la fracción extractable con H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (1:2.5) para determinar [M<sup>2+</sup>] de cada u.e., por filtración con vacío. En todos los extractos obtenidos se midieron pH y CE. De los extractos de HAcO 0.2M (1:20) se analizaron por espectroscopía de absorción atómica, (AA) y los de H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (1:2.5) por voltimetría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés).

Para la medición de la especie M<sup>2+</sup> por ASV, los extractos se prepararon de igual forma que las muestras de jales y suelos (ver sección 3.6.3) ajustando el pH con la solución de NH<sub>4</sub>OH 0.03M al valor determinado para el blanco (u.e sin tratamiento alguno) correspondiente. La determinación del M<sub>T</sub> en solución se realizó por AA.

### 3.8. ANÁLISIS DE METALES PESADOS EN SU FORMA LIBRE ACUOSA (M<sup>+2</sup>)

#### 3.8.1. Curvas de calibración para determinar actividad química de (M<sup>+2</sup>)

Las curvas de calibración para cada metal se prepararon según cálculos<sup>3</sup> de especiación y de equilibrio químico de los sistemas metal-ligante-pH (M-L-pH) en presencia de acetato, usado como medio de reacción y ligante indicador, ya que los ácidos fúlvicos de los suelos y otros ambientes naturales contienen cantidades apreciables de compuestos carboxílicos de baja masa molecular, como los acetatos, oxalatos, citratos, entre otros.

A partir de soluciones estandarizadas de concentración 1 E-3 M de las sales de nitrato para Cd, Cu, Pb y Zn, soluciones madre de concentración 1 E-2M de ligantes selectos de interés ambiental en diferentes medios naturales, soluciones madre de ácido acético [HAcO] 0.1M y de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) 0.03M, para tener soluciones sintéticas de concentraciones finales de Metal total [M<sub>T</sub>] 1E-5, ligante total [L<sub>T</sub>] entre 2E-4 y 4E-4 y acetato total, [AcO<sup>-</sup>], 1E-2, los valores de pH de las mismas se trabajaron en un intervalo 4.0 a 7.5.

Se generaron las curvas de calibración (ΔE<sub>p</sub>)<sub>c</sub> vs log(M<sup>2+</sup>), donde (ΔE<sub>p</sub>)<sub>c</sub> es el desplazamiento del potencial de pico debido a la complejación del metal, ML<sub>p</sub>, y log(M<sup>2+</sup>) es el logaritmo de la actividad química teórica

---

<sup>3</sup> Realizados con el programa MINEQL+ V2.1, utilizando constantes de estabilidad aplicadas en trabajos previos semejantes (Aguirre, 1995; Aguirre *et al.*, 2006a,b).

correspondiente para cada uno de los metales Cd, Cu, Pb y Zn, en su forma libre acuosa ( $M^{2+}$ ). El parámetro  $(\Delta E_p)_c$  fue determinado mediante cálculo con la ecuación

$$(\Delta E_p)_c = \Delta E_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Phi}{i_{D,ML_p}} = \frac{RT}{nF} \ln (M^{2+})_b \quad (1)$$

donde  $\Delta E_p$  es el valor experimental observado del desplazamiento en potencial de media onda debido a la complejación, *i.e.* la diferencia en potenciales de media onda del complejo,  $ML_p$  menos el del metal libre (en acetato),  $(E_p)_c - (E_p)_{M^{2+}}$ ,  $\Phi$  es la sensibilidad del método determinada de una curva de calibración de  $i_{D,M^{2+}}$  vs  $(M^{2+})_{std}$ , y cuyos valores fueron, en microamperes por unidades de actividad química ( $mA \text{ uaq}^{-1}$ ):  $\Phi_{Cu}=248$ ,  $\Phi_{Cd}=215$ ,  $\Phi_{Pb}=151$  y  $\Phi_{Zn}=183$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $n$  y  $F$  son la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), la temperatura en K, el número de electrones intercambiados en la voltametría y la constante de Faraday ( $96,487 \text{ C}$ ), respectivamente. Una vez sustituidos los valores respectivos, incluyendo el valor de  $i_{ML_p}$ , (corriente medida en la solución conteniendo al complejo  $ML_p$ ) de cada solución y cada muestra, la ecuación adquiere la forma de la ecuación de Nernst, de tal modo que la curva de calibración debe presentar una pendiente similar a la teórica y una ordenada al origen, cercana a cero, de acuerdo con la ecuación

$$(\Delta E_p)_c = 29.7 \cdot \log (M^{2+})_b \quad (2)$$

La respuesta del parámetro  $\Delta E_p$  se midió por ASV de (Fig 3.1), utilizando un Analizador polarográfico M394, Princeton Applied Research controlado por el Programa PARCWIN.

Para la medición mediante ASV, se utilizó un electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio (HMDE, del inglés Hanging Mercury Drop Electrode), con electrodo de referencia de Ag/AgCl en solución saturada de KCl, y un electrodo indicador auxiliar de alambre de platino. Se aplicaron los procedimientos generales de uso y operación para prevenir la contaminación del equipo y material reportados en la literatura (Omanovic y Branica, 2003, Aguirre *et al.*, 2006a,b; Manual del equipo, PAR-M394) donde fueron validados y estandarizados para su aplicación en la determinación de la actividad de metal libre en soluciones acuosas de suelos y extractos naturales. Ver curvas de calibración en la Figura 3.2.

### 3.8.2. Voltametría de jales y suelos

Las actividades de fondo de las especies libres de metal,  $|M^{+2}|$ , en los jales y suelos muestreados fueron determinadas por ASV en extractos acuosos del material sólido de sustratos o mezclas (con agua en equilibrio con  $CO_2$ ). Para uniformar las condiciones de medición en los extractos, se adicionó 1.0 mL de la solución de acetato 0.1M a pH 4.5 utilizada para la preparación de los sistemas  $M_T/L_T/pH$  de las curvas de calibración (Figura 3.5), y se llevó a un volumen total de 10.0mL con la solución del extracto. Los blancos de medición en celda consistieron de 10.0 mL de solución de acetato de concentración final 0.01M y  $pH \approx 4.5$ , o variable según se requiriera.

El contenido de las especies químicas de metal complejado,  $[ML_p]_{(ac)}$ , en solución, donde “p” es el coeficiente estequiométrico del ligante involucrado en la unión de coordinación metal-ligante, dentro de las muestras, puede determinarse por diferencia de la cantidad de metales totales en solución,  $[M_T]_{(ac)}$  (medible por AA en las mezclas de equilibrio) y la concentración del ion metálico libre,  $(M^{+2})_{(ac)}$ ,  $[ML_p]_{(ac)} = [M_T]_{(ac)} - (M^{+2})_{(ac)}$ , determinado por ASV (Ge, et al., 2000). Sin embargo, en vista de que el interés del

presente trabajo se enfoca al estudio del riesgo de toxicidad de la especie química libre,  $M^{2+}_{(ac)}$  de los metales Cd, Cu, Pb y Zn, no se “monitorearon” las especies  $[M_T]_{(ac)}$  y  $[ML_p]_{(ac)}$ , ya que generalmente al ser  $[ML_p]_{(ac)} \gg (M^{2+})_{(ac)}$ , las especies  $[M_T]_{(ac)}$  y  $[ML_p]_{(ac)}$  se vuelven prácticamente iguales, esto es  $[M_T]_{(ac)} \approx [ML_p]_{(ac)}$ . Asimismo, cabe recalcar que la especie química  $[M^{2+}]_{ext}$ , extractable según la NOM-053-SEMARNAT, tiene una mayor relevancia que las especies complejadas,  $[ML_p]_{(ac)}$ , o el Metal total soluble, parámetro  $[M_T]_{(ac)}$  (Aguirre et al., 2006b), por lo que las especies químicas estudiadas fueron: la cantidad total de metal en los sustratos y suelos,  $[M_T]_{sustrato}$ , y las cantidades extractables,  $[M_{tot}]_{ext}$  y solubles  $(M^{2+})_{(ac)}$ .

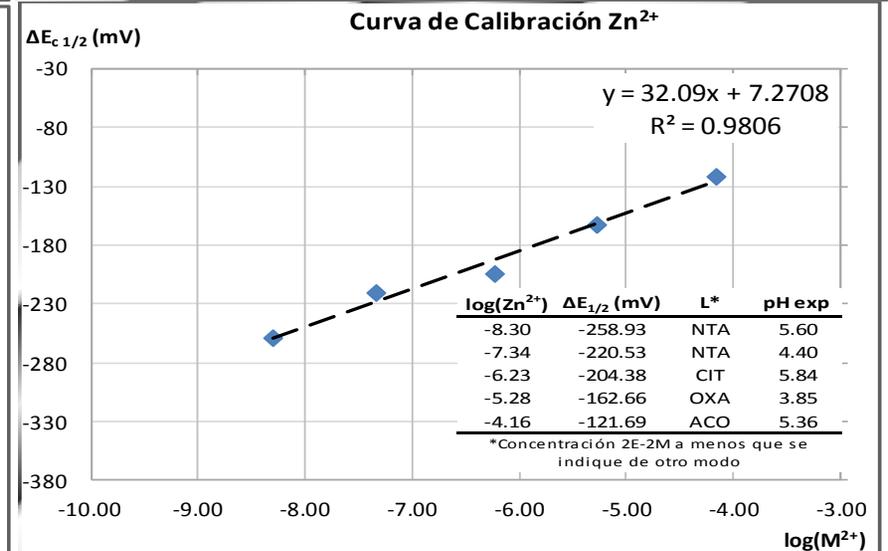
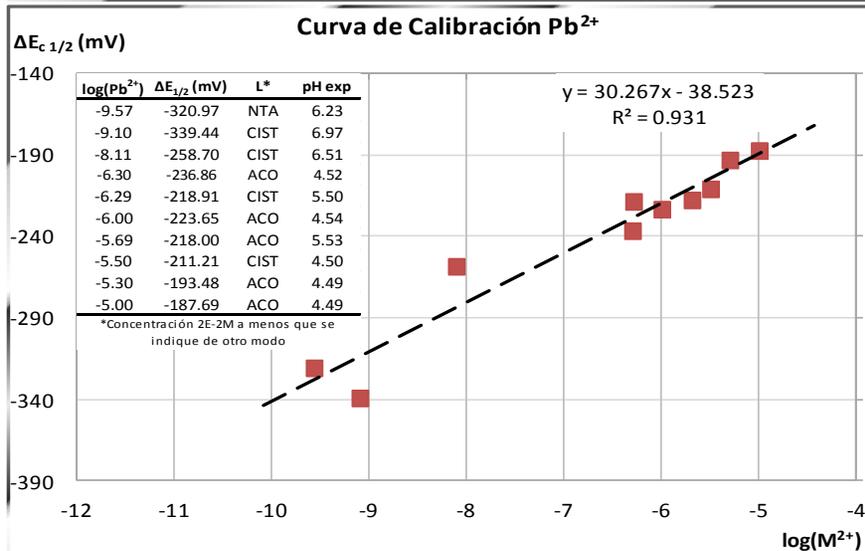
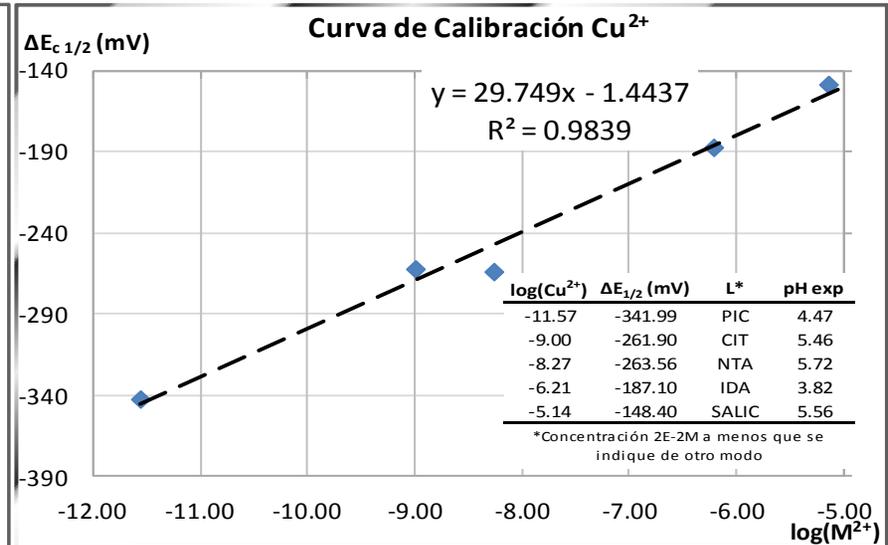
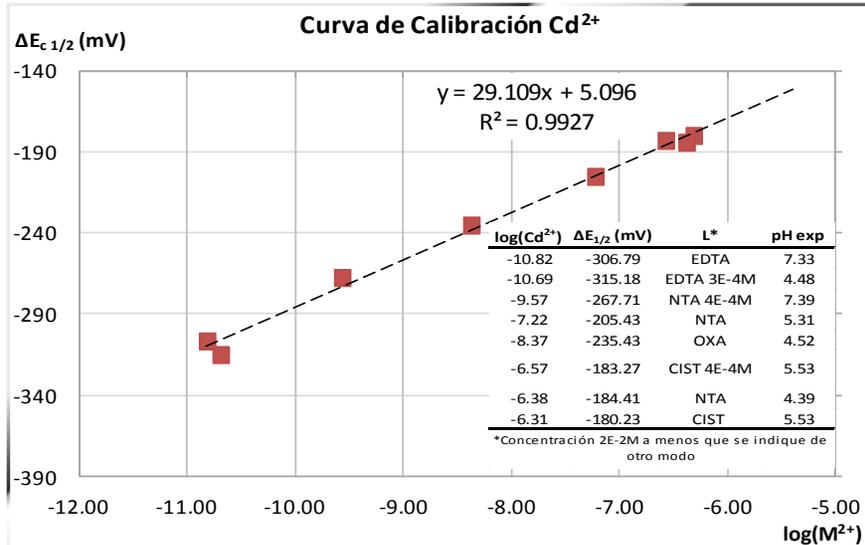


Figura 3.5. Curvas de calibración ( $\Delta E_p$ )- $\log(M^{2+})$ , para Cd, Cu, Pb y Zn en su forma de metal libre,  $(M^{2+})_{acr}$ , obtenidas mediante la ecuación  $(\Delta E_p)_c = 29.7 \log(M^{2+})$ . Condiciones de medición: Potencial de acondicionamiento: -1.3 V, Tiempo de acondicionamiento: 5 s, Tiempo de deposición: 180 s, Equilibrio: 10 s, Potencial inicial: -1.3 V, Potencial final: 0.2 V, Incrementos del barrido: 10mV, velocidad de barrido: 10mV s<sup>-1</sup>, Altura de pulso: 10mV, Tamaño de gota: medio, Área del electrodo: 0.0245 cm<sup>2</sup>.  $(M^{2+})$  fue calculado con el programa de cálculos químicos, Mineql+.

## 3.9. Estudios de bio-toxicidad

### 3.9.1. Especie indicadora

La evaluación de los tratamientos se realizó en función del abatimiento del efecto tóxico esperado para las especies  $[M_T]_{\text{sustrato}}$ ,  $[M^{2+}]_{\text{ext}}$  y  $[M^{2+}]_{(\text{ac})}$  en las unidades experimentales, mediante una especie indicadora: la planta de cebada (*Hordeum vulgare*), debido a la sensibilidad que presenta ante la presencia de metales pesados [Ginocchio y Rodríguez, 2007; ISO 11269-1, 1993; ISO 11269-2, 2005]. El procedimiento usado fue resultado de la consulta y estudio de las referencias publicadas al respecto de los fenómenos de germinación y crecimiento (ISO 11269-1, 1993; CEPA, 2008; OCDE, 2004; EPS, 2007).

### 3.9.2. Pruebas de germinación

Se realizaron pruebas de germinación a cuatro réplicas de 50 semillas, que se dejaron germinar en húmedo y a temperatura ambiente durante 5 días para observar el porcentaje de semillas viables (ISO 11269-1, 1993). Las pruebas de bio-toxicidad se realizaron siguiendo la metodología indicada por los procedimientos estándares vigentes publicados por la ISO 11269-1 (1993), ISO 11269-2 (2005) y CEPA (2008).

### 3.9.3. Montaje de las pruebas

De los 4 tratamientos se eligieron sólo los de *materia orgánica*, *MO*, y los de *fosfatos*, *FERT*, tratamientos que presentaron resultados positivos en todas las mezclas y a todas las dosis, para abatir la cantidad de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  y correspondientemente,  $(M^{2+})_{(\text{ac})}$  (ver Capítulo 4, Secc. 4.4) Sobre esta selección se realizó la evaluación del potencial tóxico con la especie vegetal indicadora, de acuerdo con el diseño mostrado en la Tabla 3.5.

Se prepararon cada una de las mezclas en cantidades suficientes para montar 4 réplicas (4 cartuchos de germinación) que albergara a cada uno de los tratamientos, en cada una de sus dosis, resultando en un total de 28 cartuchos por cada mezcla.

Se utilizaron cartuchos de germinación de plástico PEAD (dimensiones:  $\theta_{\text{mayor}}=3.7\text{cm}$ ;  $\theta_{\text{menor}}=1.9\text{cm}$ ;  $h=5\text{cm}$ ) con capacidad límite de 100mL, equivalente a 140g aprox. de material mezclado. Las condiciones de los ensayos de bio-toxicidad fueron tomadas de protocolos estandarizados (CEPA, 2008). En cada cartucho se sembraron 7 semillas de cebada para asegurar un mínimo de 6 individuos por cartucho, donde se les permitió crecer durante un periodo de 16 días, una vez que el 70% de los individuos totales habían germinado, manteniendo la humedad de los cartuchos con suministros de agua suficiente, cada dos días de acuerdo con lo reportado por Ginocchio y Rodríguez (2007).

### 3.9.4. Datos a recolectar de los estudios de bio-toxicidad

Los parámetros agronómicos estudiados en la especie bio-indicadora (*Hordeum vulgare*) fueron los de largo de raíz. Este parámetro morfológico es el indicado por los procedimientos ISO 11269-1 (1993), ISO 11269-2 (2005) y CEPA (2008). También se estudiaron largo de hoja, clorofila, masa fresca y masa seca. Estos últimos cuatro parámetros fueron incluidos con la intención de investigar la posibilidad de incorporar su respuesta dentro de los procedimientos estándares indicados.

**Tabla 3.5. Diseño de las pruebas de bio-toxicidad para los tratamientos MO y FERT.**

		UNIDADES EXPERIMENTALES (u.e.) jal-suelo/tratamiento dosis seleccionadas																																
MEZCLAS :		A (100:0)				B(80:20)				C(60:40)				D(40:60)				E(80:20)				F(0:100)												
TRATAMIENTOS	Blanco	1	2	3	4																													
	FERT:	b*	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
		m																																
		a																																
	MO:	b	1	2	3	4																												...
		m																																
		a																																

\*b: dosis baja; m: dosis media; a: dosis alta.

- Largo de raíz: medido al día siguiente de la cosecha (ISO 11269-I, 1993; ISO 11269-2, 2005; CEPA, 2008).
- Largo de hoja: registrado en periodos de dos días, a partir del segundo día después de la emergencia de la plántula y hasta el momento de la cosecha, a los 16 días de la aparición de las plántulas.
- Clorofila: medida con un medidor de clorofila Spad-502 Konica Minolta®, el día 16 posterior a la emergencia de las plántulas, pero anterior a la cosecha.
- Masa fresca: medida tras el corte correspondiente a la cosecha, registrado como la suma de masa fresca total (suma de las masas de la parte aérea y de la raíz).
- Masa seca: medida después de haber secado en estufa a 69°C durante 46 horas las plantas cosechadas.

Estas observaciones fueron tratadas estadísticamente considerando tratamientos (MO y FERT), dosis (baja, media y alta) y contenidos de las especies químicas,  $[M_T]_{\text{sustrato}}$ ,  $[M^{2+}]_{\text{ext}}$  y  $[M^{2+}]_{(oc)}$ , representadas por las mezclas o sustratos A, B, C, D, E y F, y referidos en los estudios indicados en la sección 3.5.2.

# REFERENCIAS

---

- Aguirre-G, A. (1995). Electrochemical studies of cadmium, copper, lead and zinc complexation in synthetic and soil solutions. Ph. D. Dissertation, Cornell University. EEUU.
- Aguirre, A., McBride, M. B. y Wendell, A. N. (2006a). A voltammetric method for determining free metal activities in aqueous solutions. Part 1: Direct current voltammetry of Cd, Cu, and Pb. *Int. J. Environment and Pollution*. 26: 41-67.
- Aguirre, A., McBride, M. B. y Wendell, A. N. (2006b). A voltammetric method for determining free metal activities in aqueous solutions. Part 2: Anodic Stripping Voltammetry of Cd, Cu, Pb and Zn. *Int. Journal of Environment and Pollution*. 26: 41-67.
- Álvarez, E. A. y García, A. S. (2003). Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *The Science of the Total Environment*. 305: 1–12.
- Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S. y Baffi, C. (2000). Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. 424: 289–296.
- CEPA (2008). California Environmental Protection Agency. Soil toxicity and bioassessment test methods for ecological risk assessment. Office of Environmental Health Hazard Assessment. EEUU.
- Dean, W. E. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *J. Sedimentary Petrology*. 44: 242-248.
- EPS (2007). Biological test method: Test for measuring emergence and growth of terrestrial plants exposed to contaminants in soil EPS1/RM/45. Environmental Protection Series. Environmental Protection Service. Canadá.
- Gandoy, B. W. (1991). Manual de laboratorio para el manejo físico de suelos. Universidad Autónoma Chapingo. Serie *Agronomía* No22. México.
- Ge, Y., Murray, P. y Hendershot, W. H. (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution*. 107:137-144.
- Ginocchio, R. y Rodríguez, P. (2007). Validation of the terrestrial biotic ligand model: Prediction of copper toxicity to barley in soils of north-central Chile. Centro de Investigación Minera y Metalúrgica (CIMM). Chile.
- Google Maps (2011). Google Maps- ©2011 Google. Disponible en línea: <http://maps.google.com.mx/>
- Houba, V. J. G., Walinga, I. y van Vark, W. (1986). Soil and plant analysis, Part 5: Soil analysis procedures, 3rd. Wageningen Agricultural University, Dept. of Soil Science and Plant Nutrition. Países Bajos.
- INEGI-SDS (2000). Anuario Estadístico Hidalgo Edición 2000. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática y Gobierno del Estado de Hidalgo, Secretaría de Desarrollo Social. México.
- ISO, 11269-1 (1993). Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora - Method for the Measurement Growth. International Organization for Standardization. Ginebra, Suiza.
- ISO, 11269-2 (2005). Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora -- Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants Edition: International Organization for Standardization. Ginebra, Suiza.

- Manual del equipo, PAR-M394. User's guide PAR-M394 ion analyzer. Princeton Applied Research. 2002. EEUU.
- OCDE (2004). Guideline for Testing Chemicals. Terrestrial Plant Test: Seedling emergence and Seedling Growth Test 208-227. Organisation for Economic Cooperation and Development, 21p. París, Francia.
- Omanovic, D. y Branica, M. (2003). Pseudopolarography of trace metals. Part I: The automatic ASV measurement of reversible electrode reactions. *J. Electroanal. Chem.* 543: 83–92.
- Ortega, L. P., Xoconostle, C. B., Maldonado, M. I. E., Carrillo, G. R., Hernández, H. J., Díaz, G. M., López, M. M., Gómez, F. L. y González, C. M. C. (2009). Plant and fungal biodiversity from metal mine wastes under remediation at Zimapán, Hidalgo, Mexico. *Environmental Pollution*. 30: 1–10.
- Ramos, Y. R. y Siebe, C. G. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 23: 54-74.
- Rochayati, S., Du, L. G. y Verloo, M. (2009). Availability of cadmium and zinc as affected by the use of reactive phosphate rock, lime, and chicken manure on an Indonesian acid upland soil. 10<sup>th</sup> International Conference of Biogeochemistry of Trace Elements. México.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M. y Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 46: 259–72.
- SEMARNAT (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 2 de octubre 1993. México.
- SEMARNAT (2001). Norma Oficial Mexicana NOM-021- RECNAT-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación, 7 de diciembre de 2001. México.
- SEMARNAT (2004). Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre 2004. México.
- SSSA (1996). Soil Science Society of America. Methods of soils analysis, Part 3: Chemical methods. SSSA y American Society of Agronomy. EEUU.
- Stanislawska, E. G., Korzeniowska, J. e Igras, J. (2009). Applicability of top plant and root tissues to Cu and Ni phytotoxicity assessment: a case study of white mustard (*Sinapis alba*). 10<sup>th</sup> International Conference of Biogeochemistry of Trace Elements. Chihuahua, México.
- Torres, J. A. G. A., Benavides, M. H., Ramírez, V., Robledo, T. J. A. y González, F. (2009). Growth, minerals and heavy metals absorption in *Lilium sp.* 10<sup>th</sup> International Conference of Biogeochemistry of Trace Elements. México.
- van Reeuwijk, L. P. (2002). International Soil Reference and Information Center (ISRIC). Procedures for Soil Analysis. 6ta edición. Pudoc, Países Bajos.
- Walinga, I. Houba, V. J. G. y van Vark, W. (1989). Soil and plant analysis, Part 7: Plant analysis procedures. Wageningen Agricultural University, Dept. of Soil Science and Plant Nutrition. Países Bajos.

# **Capítulo 4:**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

## 4.1 Sitio de muestreo y material recolectado

Las cantidades, tipos y orígenes del material recolectado se muestran en la Tabla 4.1.

Muestra	Origen	Tipo	Masa total
Jal	Presa No. 9	Material fresca y suelto	~30 kg
Suelo	Entorno de mina	Suelo de horizonte superficial	~15 kg

## 4.2 Caracterización del material colectado

Los resultados de las determinaciones de propiedades físicas y químicas para los jales y suelo de estudio se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3.

Suelo	
<b>Color</b>	Seco: ( 2.5YR, 4-6) Rojo Húmedo: (2.5YR,3-6) Rojo oscuro
<b>Textura</b>	Arena: Limo: Arcilla: 12:20:68 Arcilloso
<b>Densidad aparente, <math>\rho</math></b>	1.063 g cm <sup>-3</sup>
<b>Densidad de partícula</b>	2.39 g cm <sup>-3</sup>
<b>%porosidad</b>	58.3: arcilla pesada
<b>% saturación, PS</b>	84.6 gH <sub>2</sub> O/100g suelo
Jal	
<b>Color</b>	Seco: (5Y 5/1): gris Húmedo: (5Y 3/1): gris muy oscuro
<b>Densidad aparente, <math>\rho</math></b>	1.62 g cm <sup>-3</sup>
<b>% saturación, PS</b>	32.6 gH <sub>2</sub> O/100g jal

Según estos resultados, el contenido de óxidos de hierro, anunciado por el color rojo del suelo, y la textura prominentemente arcillosa, dan evidencia de los altos valores de porcentaje de saturación del suelo, PS, lo que permite retener la fracción acuosa del suelo por más tiempo, controlando la lixiviación potencial de metales contaminantes que pudieran alcanzar el suelo por dispersión de los jales.

En cuanto al jal, se cuenta con un material altamente denso, dado su alto contenido de minerales metálicos, y de textura netamente arenosa, que presenta características de poca cohesión y gran velocidad de infiltración, así como un porcentaje de saturación considerablemente menor con respecto al que posee el

suelo. El color gris sugiere la ausencia de procesos de acidificación debido a lo reciente de su disposición y al tratamiento que recibe para la misma. El Fe(II) contenido en los minerales y componentes amorfos son los principales responsables de la coloración grisácea de los jales tonalidad que cambia a amarillo o rojo tras la oxidación a Fe(III) en compuestos y precipitados de nueva formación.

**Tabla 4.3. Caracterización de las propiedades químicas de los materiales bajo estudio (SEMARNAT, 2001).**

Suelo			Jal			
Generales	pH <sub>H2O</sub>	6.10	Moderada-mente ácido	pH <sub>H2Odest</sub>	6.90	
	pH <sub>KCl 1N</sub>	5.50		Generales	pH <sub>KCl 1N</sub>	7.37
CIC (cmol(+) kg <sup>-1</sup> ):	CE: 128 μS cm <sup>-1</sup> : No salino		Balance	CE: μS cm <sup>-1</sup>	430	
	79.1 nivel: Alto			PN	201	
SB (cmol(+) kg <sup>-1</sup> ):	Ca <sup>2+</sup>	50.6	Ácido-Base (kgCaCO <sub>3</sub> ton <sup>-1</sup> jal)	PA	348	
	Mg <sup>2+</sup>	7.0		Nivel alto	PN/PA	0.58<1.2
	K <sup>+</sup>	0.74		Ca <sup>2+</sup>	29	
Ac-Int (cmol(+) kg <sup>-1</sup> ):	Na <sup>+</sup>	7.1	SB (cmol(+) kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup>	23.6	
	13.7			Na <sup>+</sup>	1.34	
%MO	1.6		Aniones solubles (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup>	0.85	
	suelo mineral; clase media			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ausentes	
P <sub>disp</sub> : mg kg <sup>-1</sup> suelo	3 (bajo)		CIC: cmol(+) kg <sup>-1</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	188	
N <sub>disp</sub> : mg kg <sup>-1</sup> suelo	59 (alto)			DQO (kg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ton <sup>-1</sup> jal)	17	
				Cl <sup>-</sup>	64	
				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	158	

**Claves:** CE: Conductividad eléctrica; CIC: Capacidad de intercambio catiónico; SB: Saturación de bases; Ac-Int: Acidez intercambiable; %MO: Porcentaje de materia orgánica; P<sub>disp</sub>: Fosforo disponible; N<sub>disp</sub>: Nitrógeno disponible; PN: Potencial de neutralización; PA: Potencial de acidez; DQO: Demanda química de oxígeno

Respecto a la caracterización química, el suelo presenta una moderada acidez según indica la norma NOM-021-RECNAT-2000 para valores de pH dentro del intervalo 5.10-6.50 y un valor bajo de acidez intercambiable, ambos parámetros concuerdan con la saturación de los sitios de intercambio observado en los niveles altos de CIC y SB según la misma norma. Estas características amparan una fertilidad del suelo de media a alta y una reserva nutrimental abundante. Asimismo, el valor de CIC del suelo indica una alta disponibilidad de sitios de intercambio catiónico potenciales para la sorción (adsorción y/o precipitación) de metales, tanto nutrimentales como tóxicos. Es posible estimar la acidez intercambiable debida a la presencia de aluminio e hidrógeno intercambiables, [Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>], a partir de la relación algebraica [Ac-Int] = CIC-SB, este valor estimado es el que se presenta en la Tabla 4.3. Dentro de los valores de bases intercambiables es notorio el alto contenido de calcio intercambiable en ambos materiales, clasificado dentro la clase “alta”

según la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001), en el suelo como material original y en el jal como producto de los materiales de neutralización aplicados ex profeso para el control de la solubilidad de los metales y la mitigación del riesgo. Este valor de calcio intercambiable fue considerado en el cálculo de la cantidad de fosfatos a ser aplicados en las diferentes dosis (cap. 3, secc. 3.6.2), debido a su factible precipitación con los iones  $\text{PO}_4^{3-}$ . Así también, la concentración de Cu, Cd, Pb y Zn, tanto en el suelo como en el jal, se empleó para modelar la especiación de metales en cada tratamiento y calcular las dosis estequiométricas adecuadas para el tratamiento con fosfatos.

Por otro lado, no obstante el moderado contenido de materia orgánica en el suelo, existe un adecuado equilibrio entre éste y sus demás propiedades físicas y químicas, permitiéndole al sustrato estar en condiciones de fertilidad adecuadas. Los niveles de fósforo,  $P_{\text{disp}}$ , y nitrógeno,  $N_{\text{disp}}$ , disponibles resultaron bajo y alto, respectivamente, de acuerdo con la clasificación de la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001). El nivel de  $P_{\text{disp}}$  puede incrementarse con un manejo adecuado de abonado y/o fertilización, como de hecho se realizó en los sustratos suelo-jal de estudio.

Respecto del jal, el pH neutro del residuo mineral y la ausencia de carbonatos solubles son características comprensibles de jales frescos, recién tratados para su disposición final. Sin embargo, el balance ácido base, el cociente del potencial de neutralización ( $\text{PN}=201 \text{ kgCaCO}_3 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ) y el potencial de acidez ( $\text{PA}=348 \text{ kgCaCO}_3 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ),  $\text{PN/PA}<1.2$ , revela el potencial de generación de drenaje ácido producto de la eventual oxidación de los sulfuros a sulfatos (e.g.,  $\text{S}^{\text{II}} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}=\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ ) y de la hidrólisis del ion férrico,  $\text{Fe}^{3+}$ , (e.g.,  $\text{Fe}^{3+}+3\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_3+3\text{H}^+$ ). Estos valores se encuentran dentro del intervalo reportado anteriormente para jales depositados en zonas mineras al sur de la República Mexicana, cuyo balance ácido-base se encuentra entre valores de 0.1 y 0.9, y ya presentan producción de drenaje ácido (Romero y Gutierrez, 2010), así como con valores reportados específicamente para la zona minera de Zimapán que se encuentran en 0.3 considerándose como jales eventualmente ácidos (Reyes *et al.*, 2005). Como complemento, la demanda química de oxígeno, DQO, corrobora el riesgo potencial de generación de drenaje ácido a causa de los procesos de oxidación del jal. El valor de DQO de  $17 \text{ kg K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ , es equivalente a 12% de contenido de  $\text{S}^{\text{II}}$ , suponiendo que todo el material oxidable se tratara de piritita, y por tanto a  $376 \text{ kgCaCO}_3 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ , expresado como acidez potencial. De este modo, a pesar de ser residuos frescos recientemente neutralizados, en el mediano o largo plazos se debe considerar tanto el déficit en el balance ácido base, como el alto valor de DQO, como indicadores de oxidación potencial de los sulfuros metálicos abundantes en el residuo mineral, de la producción eventual de condiciones de drenaje ácido y de la consecuente disponibilización y potencial movilización de los metales tóxicos contenidos en el material. De estos resultados se prevé la eventual adición de un material de encalado en cantidades suficientes para cubrir el excedente indicado por el potencial de acidez ( $\text{PA-PN}=148 \text{ kgCaCO}_3 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$  ó  $219 \text{ kgCa}(\text{OH})_2 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ) o por el potencial de acidez estimado por medio de la DQO,  $\text{PA}_{\text{DQO}}$  ( $\text{PA}_{\text{DQO}}-\text{PN} = 174 \text{ kgCaCO}_3 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$  ó  $257 \text{ kgCa}(\text{OH})_2 \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ). Esta adición deberá iniciarse una vez constatada la generación de drenaje ácido, aunque se requieren de estudios cinéticos al respecto de la oxidación en campo de los diversos tipos de jales que se generan en los procesos de explotación minera y metalúrgica.

Los valores de conductividad eléctrica del suelo y del jal indican que se trata de materiales o sustratos no salinos, de acuerdo con la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001).

## 4.3 Cuantificación inicial de metales

### 4.3.1 Metal total

El análisis de los contenidos de metal total obtenidos por fluorescencia de rayos X (RX) de las muestras de jales y suelos, generó los resultados mostrados en la Tabla 4.4, para cada material estudiado, dentro de los cuales se presentan los metales de interés de este estudio, Cd, Cu, Pb y Zn.

**Tabla 4.4. Valores totales de Cu, Cd, Pb y Zn medidos por fluorescencia de rayos X (RX) en los materiales de estudio.**

	Metales varios (mg kg <sup>-1</sup> )			Metales de estudio (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Suelo	Jal		Suelo	Jal
<b>As</b>	132	5,258			
<b>Fe</b>	47,776	115,317	<b>Cd*</b>	16	57
<b>Mn</b>	168	2,438	<b>Cu</b>	53	831
<b>Rb</b>	53	53	<b>Pb</b>	54	836
<b>Sr</b>	28	96	<b>Zn</b>	241	3,794
<b>Zr</b>	298	36			

\*Determinadas por ASV, en muestras de digestión ácida (ver Capítulo 3, Secc. 3.5.1).

El contenido total de cada uno de los metales analizados resultó mayor en las muestras de jales que en las de suelo. El contenido de hierro en la matriz del suelo (equivalente a un 4.7%) es ligeramente más alto al promedio estimado de 3.8%, como es de esperarse para suelos con tonalidades rojizas que deben su color a la presencia de minerales de hierro, cristalinos como la hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la goethita, FeO·OH (Smith y Mulins, 2001) o amorfos como la ferrhidrita, Fe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O (Aguirre, 2007) y a procesos de intemperismo en climas húmedos, ya sean templados o tropicales. Para el caso de los jales, se han reportado valores de Fe que varían desde 2.3% hasta 38.6%, dependiendo de las características particulares del residuo y del mineral original (Conesa *et al.*, 2008; Moreno *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2009; Romero y Gutierrez, 2010). En el caso de Zimapán, existen reportes de contenidos de hierro de 10.4% a 38.6% con los cuales concuerda la cantidad determinada en los suelos de estudio que, expresada en porcentaje, equivale a 11.5% (Moreno *et al.*, 2009). La presencia alta de arsénico es común ya que muchos minerales contienen este elemento en combinación con el Pb y el Zn principalmente (en forma de arsenopirita, AsFeS, o escorodita, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, asociados con la pirita y la marcasita, FeS<sub>2</sub>, la pirrotita, Fe<sub>1-x</sub>S, la esfalerita, ZnS y la galena, PbS, muy comunes en la zona de Zimapán, Hgo. (Moreno *et al.*, 2009), de modo que los contenidos reportados de este elemento se encuentran dentro del intervalo de 19 a 17,384 ppm reportados para diferentes suelos de la República (Monroy *et al.*, 2002; Puga *et al.*, 2006; Reyes *et al.*, 2005) y entre 5,200 y 40,853 ppm referidos para jales de la zona de Zimapán (Romero *et al.*, 2008; Moreno *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2009). En cuanto a los metales de interés para este estudio, éstos presentan la misma tendencia a predominar en el jal, los contenidos de estos elementos en suelos de diferentes orígenes se han reportado entre valores de 15 a 7,200 ppm para el cobre, de 31 a 3,400 ppm para el plomo y de 26 a 6,270 ppm para el zinc, intervalos dentro de los cuales se

encuentran los valores obtenidos en este estudio (Aguirre, 1995; Monroy *et al.*, 2002; Puga *et al.*, 2006). En cambio, los valores de estos elementos reportados en matriz de jales de la zona de estudio se encontraron entre los intervalos 186 ppm y 2,787 ppm, 910-9,500 ppm, 2,218-32,400 ppm respectivamente (Romero *et al.*, 2008; Moreno *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2009). Los contenidos de cadmio reportados varían entre 0 y 76 ppm en suelos y entre 230 y 1,011 ppm en jales (Aguirre, 1995; Puga *et al.*, 2006; Moreno *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2009).

#### 4.3.2 Metal total extractable

La cuantificación de metal extractable en ácido acético (HAcO), con DTPA (metal disponible) y en H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (soluble) se realizó siguiendo los procedimientos marcados en las NOM-053-SEMARNAT-1993 (1993), NOM-021-SEMARNAT-2002 (2001) y NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004), respectivamente (ver Capítulo 3, Secc. 3.5.2). La Tabla 4.5 muestra la cuantificación de metales totales extractables,  $[M_{tot}]_{ext}$ , realizados en los extractos de jales y suelos por espectroscopía de absorción atómica (AA).

**Tabla 4.5. Cuantificación por AA de metales totales extractables con diferentes sistemas extractantes.**

Sistema (proporción de extracción)	$[M_{tot}]_{ext}$ (mg kg <sup>-1</sup> muestra)				$\Sigma[M_{tot}]_{ext}$ (mmol kg <sup>-1</sup> muestra)
	Cd <sub>tot ext</sub>	Cu <sub>tot ext</sub>	Pb <sub>tot ext</sub>	Zn <sub>tot ext</sub>	
<b>H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub></b>					
<b>(extracto de saturación)</b>					
Suelo	0.90	0.50	1.3	3.1	69.7 E-03
Jal	2.1	2.2	4.4	9.1	214 E-03
<b>HAcO 0.2N</b>					
<b>(sustrato-extractante)</b>					
Suelo (1:20)	0.34	3.0	9.5	46.6	0.69
S (1:5)	0.20	0.71	2.9	10.6	0.16
Suelo (saturación)	0.10	0.32	0.61	2.5	0.43
Jal (1:20)	4.2	88.1	510.3	214.5	7.6
Jal (1:5)	3.1	27.4	178.4	46.9	2.2
Jal (sat)	0.81	3.1	23.8	4.1	0.28
<b>DTPA</b>					
<b>(1sustrato:20extractante)</b>					
Suelo	0.18	2.8	10.5	13.4	0.28
Jal	0.98	34.6	313.9	66.2	2.8

Es observable que las cantidades de  $[M_{tot}]$  soluble (extraídas con H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 1:2.5) son las menores y apenas detectables, principalmente debido a la reciente deposición de los jales en la presa 9, por lo que basados en esta cantidad se establecen las dosis bajas de los tratamientos, pensando en el control y abatimiento de estos niveles. Con referencia a los niveles extraídos con DTPA, procedimiento usado para determinar la disponibilidad nutrimental en suelos agrícolas, estos valores fueron elegidos para establecer la dosis media

de los tratamientos, para abatir los niveles de metales disponibles o extractables con este medio. Por otro lado, los niveles extractables con HAcO fueron los mayores, especialmente aquellos con altos valores de relación sustrato:solución, motivo por el cual se eligieron como base para establecer las dosis altas de tratamientos, emulando el posible escenario a darse tras una probable oxidación-acidificación inicial e intemperización del jal.

En el caso del suelo, los niveles de Zn mayores a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  y de Cu mayores a  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  se consideran adecuados para que estos metales actúen como micronutrientes. En cambio para el Pb y Cd los valores comprendidos en los intervalos de 100 a 300 y de 3 a 5  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente, son considerados como peligrosos en relación con la sensibilidad de los cultivos (SEMARNAT, 2001), puede observarse que estos niveles se encuentran dentro de los límites de la norma para el caso del material suelo, aun cuando se trata de los extractos con DTPA y HAcO, que revelan una mayor capacidad para extraer a los metales estudiados.

Por otra parte, desde el enfoque de la NOM-053-SEMARNAT-1993 (SEMARNAT, 1993), las cantidades de Cd y Pb recuperadas en el extracto PECT de un residuo peligroso deben mantenerse por debajo de los  $24 \text{ mg kg}^{-1}$  y de los  $120 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, condición que se cumple para el Cd en todos los casos, no así para el Pb, el cual excede los valores límite cuando se extrae del jal con DTPA y con HAcO en proporciones mayores a las de saturación.

La concentración total de metales extractables, presentada en la columna del extremo derecho de la Tabla 4.5,  $\Sigma[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$ , es la suma de concentraciones (en  $\text{mmol kg}^{-1}$ ) de los 4 metales para cada extracción, cantidad necesaria para la formulación de los tratamientos propuestos. Los metales cuantificados para los tres sistemas extractantes, determinaron la relación estequiométrica de las tres dosis, baja, media y alta, de cada uno de los tratamientos aplicados, lo anterior con la idea de abatir a niveles seguros las concentraciones y actividades de las especies metálicas de riesgo, según su capacidad de extraer diferentes especies químicas de los metales bajo estudio (ver Cap 3. Secc. 3.6.2).

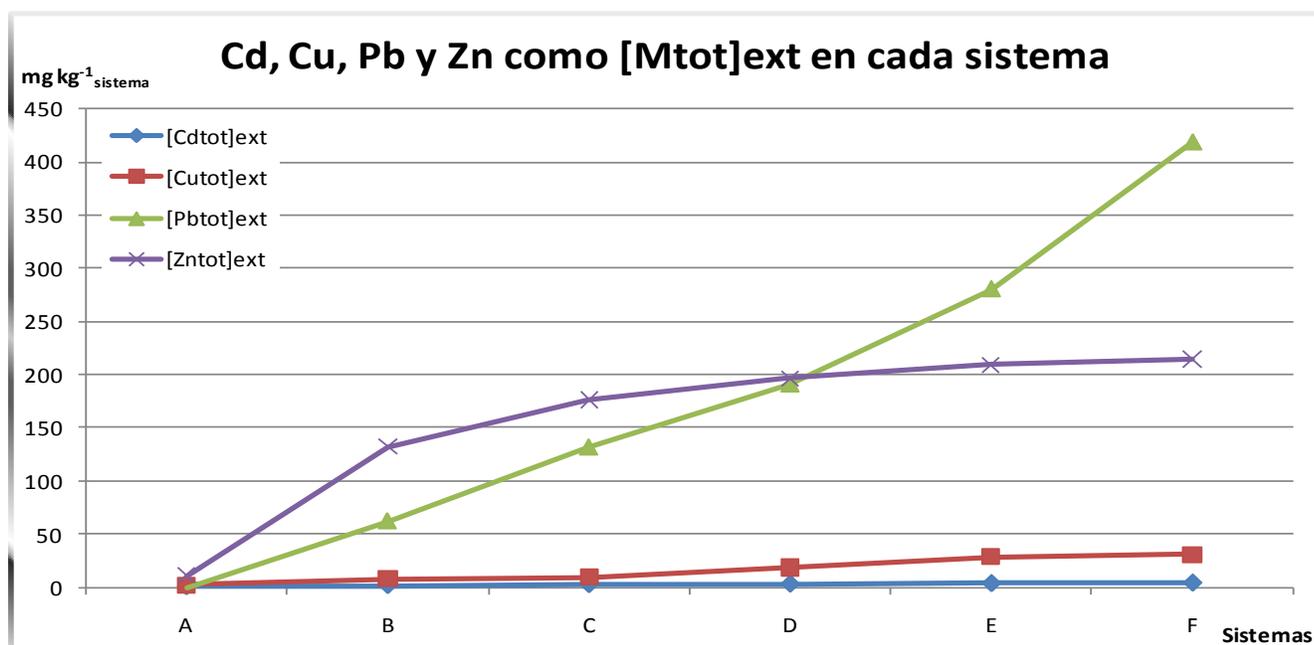
#### 4.3.3 Niveles iniciales de $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$ en HAcO 0.2N en las mezclas

Los metales bajo estudio, Cd, Cu, Pb y Zn, fueron extraídos de las mezclas suelo-jal con el sistema extractante HAcO 0.2N en proporción 1:20 y cuantificados por AA. Esta solución de extracción, que fue la que produjo los mayores valores de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  en el jal y en el suelo, fue seleccionada y considerada para continuar con los estudios de extracción-abatimiento de los niveles de metal en mezclas suelo:jale a las diferentes proporciones pre-establecidas. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 4.6 y en la Figura 4.1.

Como es evidente, la cantidad de metal extractable con HAcO 0.2N (1:20), se incrementa en función del aumento de la proporción de jal, esto es de A (100% suelo) a F (100% jal), lo cual muestra resultados hasta cierto punto lógicos, ya que por otro lado la presencia de suelos en las mezclas, amortigua los incrementos de metal, excepto con el Pb, que incrementa en forma clara su concentración extractable. Los niveles de Cu, Cd y Zn muestran una aparente estabilización de sus niveles, en forma de isoterma de adsorción, una vez que

**Tabla 4.6. Niveles iniciales de  $[M_{tot}]_{ext}$  con HAcO 0.2N en las diferentes mezclas experimentales suelo-jal (s:j). A (suelo), B 80:20 (s:j), C 60:40 (s:j), D 40:60 (s:j), E 20:80 (s:j) y F (jal), y cuantificados por AA.**

Mezclas (s:j)	$mg[M_{tot}]_{ext} \text{ kg}^{-1}$ de mezcla			
	Cd	Cu	Pb	Zn
A (100:0)	0.32	2.8	8.7	44.3
B (80:20)	1.8	7.7	51.3	132.3
C (60:40)	2.6	9.4	120.7	176.4
D (40:60)	3.1	18.5	180.1	196.3
E (20:80)	3.6	28.8	269.6	209.4
F (0:100)	4.0	34.0	490.8	210.7



**Figura 4.1. Comparación de las cantidades extractables de Cu, Cd, Pb y Zn en HAcO 0.2N para cada mezcla suelo: jal (s:j): (A: 100 suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100 jal).**

el suelo se encuentra presente en las mezclas. Esto es, considerando las mezclas de F a A, se hace evidente el papel del suelo en el abatimiento de los niveles de metal extractable en HAcO. En el caso contrario, la contaminación creciente, causada por las cantidades cada vez más altas de metales aportadas por el jal, una vez que éste predomina en la mezcla, eleva los niveles de metales a cantidades equiparables a las propias del jal puro.

Puede observarse, además, que la presencia de Cd es minoritaria con respecto a la de los demás metales estudiados, seguida por el cobre y finalmente el zinc y el plomo ( $Cd < Cu < Zn < Pb$ ). La desviación por debajo de la línea recta que se observa en la curva del Pb da indicio de un proceso de reparto de este metal entre las

matrices del jal y el suelo en proporciones similares (isoterma tipo "C", o constante), en el cual el suelo actúa como material sorbente del Pb impidiendo la extractabilidad esperada en las mezclas de materiales en las que predomina el suelo. En cambio, la curva del zinc muestra un intercambio de este metal, del jal con el suelo, en un proceso que favorece la disponibilidad del Zn en el extracto analizado, sobre todo cuando la proporción del suelo se vuelve mayor. Estas particiones de los metales entre el suelo y el jal se deben a los grupos funcionales del suelo, ya sean los sitios de intercambio de las arcillas, de los óxidos de Fe, o los de la materia orgánica.

Estos niveles iniciales fueron tomados como referencia para el estudio de la eficacia de cada tratamiento y cada dosis, y al realizar las pruebas de bio-toxicidad (Cap. 3 Secc. 3.9).

## 4.4 Cuantificación post-tratamiento de metales

### 4.4.1 Niveles de $[M_{tot}]_{ext}$

La aplicación de los tratamientos a cada una de las mezclas en las tres dosis planteadas, baja, media y alta, consistió en (ver Cap.3, Secc. 3.6.2): dosis baja ( $0.42-0.76 \mu g_{cal} g^{-1}_{mezcla}$ ), media ( $50-470 \mu g_{cal} g^{-1}_{mezcla}$ ) y alta ( $110-1,260 \mu g_{cal} g^{-1}_{mezcla}$ ) dependiendo de la mezcla, y fueron planteadas y calculadas en relación estequiométrica con la cantidad de  $\Sigma[M_{tot}]_{ext}$  obtenida para los extractos de H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (1:2.5), DTPA (1:2) y HAcO 0.2N (1:20), respectivamente (ver Cap. 3, secc 3.6.2). Una vez transcurrido el tiempo de incubación, se cuantificaron los metales de estudio en el extracto de HAcO 0.2N (1:20) en cada una de las unidades experimentales. Para su presentación estos resultados se dividieron según el tratamiento aplicado: Cal-agrícola [Ca(OH)<sub>2</sub>]; Yeso [CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O]; Fertilizante (FERT, [KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]), y Materia orgánica, MO, representada químicamente como  $[-(CH_2O)_n-]$ .

#### 4.4.1.1 Cal

En la Tabla 4.7 se pueden observar los resultados del tratamiento con cal agrícola, para los cuatro metales bajo estudio. Las Figuras 4.2 y 4.3 muestran la comparación de los resultados obtenidos con las diferentes dosis de este tratamiento para los cuatro metales de estudio.

Para los cuatro metales se observa un incremento en la concentración de los extractos con HAcO 0.2N (1:20), con respecto a la línea del blanco. Estos resultados hablan de la formación de hidróxidos metálicos de los metales correspondientes y de la redistribución de metales entre jal y suelo. Posteriormente los metales bajo este tratamiento son re-disueltos en forma más eficaz por la acción del ácido. Nótese la sorción bifásica en la gráfica Cal-Cu para las dosis media y baja, posiblemente debida a la presencia de dos tipos de sitios de intercambio relacionados con cada uno de los materiales de las mezclas. Casi en todas las mezclas y para todas las dosis, se manifiesta una aparente redisolución o re-disponibilización de los metales.

Tabla 4.7. Cuantificación por AA de metales totales extractables en las unidades experimentales a las que se aplicó el tratamiento CAL.

Dosis*	Mezclas suelo-jal (s:j)	mg[M <sub>tot</sub> ] <sub>ext</sub> kg <sup>-1</sup> de mezcla			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Baja	A (100:0)	0.9	0.3	ND	13.4
	B (80:20)	2.0	11.3	63.5	174.9
	C (60:40)	3.2	13.1	151.1	206.7
	D (40:60)	3.4	13.9	193.8	211.5
	E (20:80)	4.2	29.3	273.4	217.3
	F (0:100)	4.4	35.1	441.1	217.9
Media	A (100:0)	1.0	1.0	5.3	17.4
	B (80:20)	12.0	14.1	54.0	158.8
	C (60:40)	3.0	31.5	192.3	211.5
	D (40:60)	3.7	31.7	253.9	217.0
	E (20:80)	4.2	40.3	319.4	223.5
	F (0:100)	4.6	33.3	410.4	223.4
Alta	A (100:0)	0.9	0.8	0.9	15.0
	B (80:20)	2.0	11.7	68.5	169.7
	C (60:40)	3.0	24.3	164.3	208.5
	D (40:60)	3.7	35.3	269.9	216.3
	E (20:80)	4.0	25.8	295.2	219.0
	F (0:100)	4.7	43.1	386.8	221.5

\*Las dosis baja (0.42-0.76  $\mu\text{g}_{\text{cal}} \text{g}^{-1}$  mezcla, equivalente a 0.56-1.08  $\text{kg ha}^{-1}$ ), media (0.05-0.47  $\text{mg}_{\text{cal}} \text{g}^{-1}$  mezcla, equivalente a 67-629  $\text{kg ha}^{-1}$ ) y alta (0.11-1.26  $\text{mg}_{\text{cal}} \text{g}^{-1}$  mezcla, equivalente a 146-1688  $\text{kg ha}^{-1}$ ) dependiendo de la mezcla, fueron planteadas y calculadas en relación estequiométrica con la cantidad de  $\Sigma[\text{M}_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  obtenida para los extractos de  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  (1:2.5), DTPA (1:2) y  $\text{HAcO}$  0.2N (1:20), respectivamente (ver Cap. 3, secc 3.6.2).

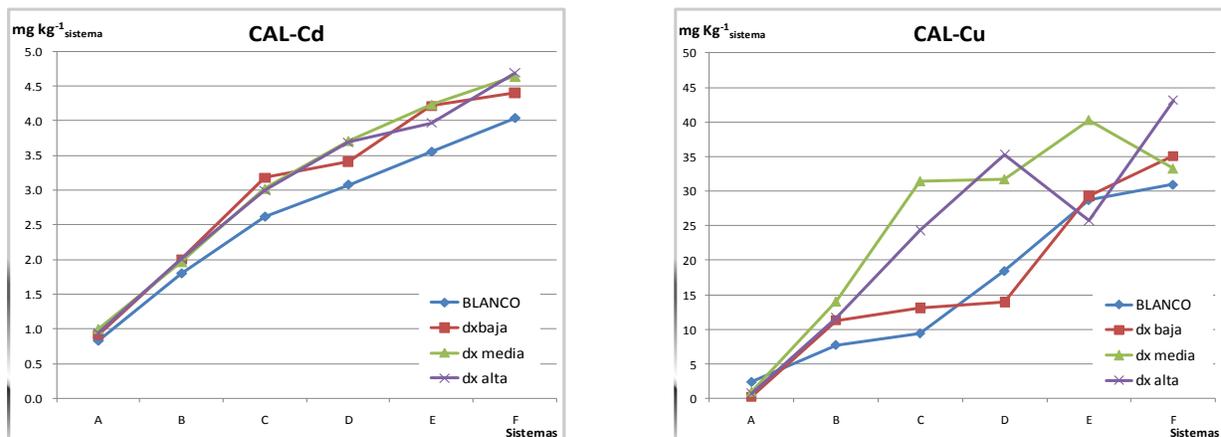
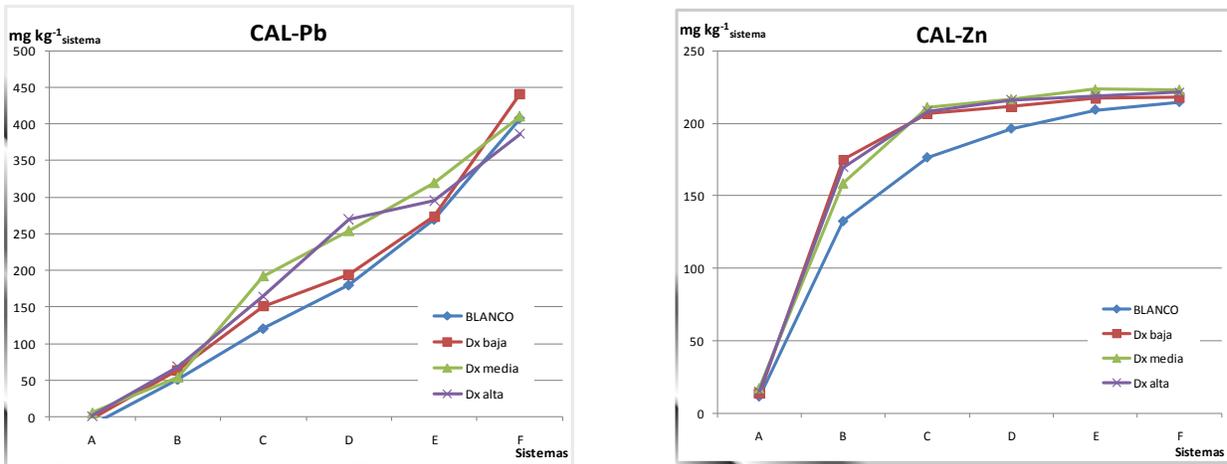


Figura 4.2. Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento CAL sobre los niveles de Cd y Cu extractables con  $\text{HAcO}$  0.2N para las seis mezclas experimentales suelo-jal (s:j): (A: 100 suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100 jal).



**Figura 4.3. Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento CAL sobre los niveles de Pb y Zn extractables con HAcO 0.2N para las seis mezclas experimentales suelo-jal (s:j): A: 100% suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100% jal.**

#### 4.4.1.2 Yeso

Los resultados de la aplicación de yeso a las unidades experimentales se presentan como  $[M_{tot}]_{ext}$  medidos por AA, en la Tabla 4.8. La comparación entre los resultados de las diferentes dosis de este mejorador agrícola, aplicadas a cada mezcla y su efecto sobre la cantidad de metal total extractable se puede consultar en la Figura 4.4. En el caso del Cd, el aumento de la cantidad original del metal en la mezcla debido al aumento de la proporción de jal, dificulta la capacidad del tratamiento para sorber al metal en formas insolubles, de modo que las mezclas en las que predomina el porcentaje de jal muestran un ligero incremento en la cantidad de Cd extractable con HACO 0.2N después de haber sido tratados con las tres dosis, mientras que en las mezclas en los que el suelo predomina, las bajas cantidades originales de Cd pueden ser sorbidas en compuestos insolubles en el sistema extractante.

La Figura 4.4 muestra para el caso del cadmio, que con altos contenidos de suelo en la mezcla, el tratamiento con yeso reduce la cantidad de metal extractable con HAcO 0.2M original; sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de jal aparecen, por un lado, el comportamiento bifásico observado con la CAL y, por otro, un fenómeno de redisolución de los metales que se encontraban no extractables en el blanco. En este caso para el Cd y para el Cu se presenta el fenómeno bifásico, que da cuenta de la presencia de al menos dos tipos de sitios con diferente selectividad para estos metales.

Para el caso de los metales Cd y Cu la aplicación del tratamiento YESO con la idea de abatir los niveles originales de metal extractable parece inútil, excepto quizá para el Cu de la mezcla F (jal puro). Con respecto al cobre se observa que las tres dosis suministradas lograron abatir la cantidad de metal total extractable con HAcO 0.2N cuando la cantidad de Cu es máxima (mezcla F: 100% jal) y, al igual que en el caso del tratamiento de cal, se logra apreciar en las tres dosis el comportamiento bifásico de la curva de sorción, lo que habla de dos comportamientos diferentes de la disponibilidad asociados a los sitios del sustrato en donde se da la asociación con el metal y con el predominio de cada uno de los materiales que conforman el mezcla. Nótese

para el Cu, que los niveles de  $[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$  solo se abaten en los sustratos de suelo y jal, mientras que el Cd presenta abatimiento en las mezclas con bajas proporciones de jal. En cuanto al Pb y Zn, en la Figura 4.4, con este tratamiento, no se observa diferencia clara entre las cantidades de  $[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$  de los blancos y del tratamiento, con sus diferentes dosis, por lo que solo la comparación estadística de medias y errores de éstas, puede aclarar la presente información sobre la eficacia del tratamiento (ver secc. 4.5).

**Tabla 4.8. Cuantificación de metales totales extractables en las unidades experimentales a las que se aplicó el tratamiento YESO, y cuantificados por AA.**

Dosis*	Mezclas suelo-jal (s:j)	mg $[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$ kg <sup>-1</sup> de mezcla			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Baja	A (100:0)	ND	0.5	ND	16.7
	B (80:20)	0.4	9.4	29.4	160
	C (60:40)	0.8	19.9	153	188
	D (40:60)	3.3	19.5	175	190
	E (20:80)	4.0	23.2	214	192
	F (0:100)	4.7	26.4	328	197
Media	A (100:0)	ND	0.5	ND	14.7
	B (80:20)	0.5	13.6	36.3	153
	C (60:40)	2.5	15.4	97.2	183
	D (40:60)	3.5	27.2	211	193
	E (20:80)	4.2	35.1	277	194
	F (0:100)	4.8	26.4	310	199
Alta	A (100:0)	ND	1.3	ND	17.6
	B (80:20)	0.4	14.1	37.3	162
	C (60:40)	2.6	14.2	95.3	172
	D (40:60)	3.1	19.6	128	186
	E (20:80)	3.9	31.6	222	193
	F (0:100)	4.3	26.4	327	194

ND: No Detectable

\*Las dosis corresponden a: baja (0.44-0.79  $\mu\text{g}_{\text{yeso}} \text{g}^{-1}_{\text{mezcla}}$ , equivalente a 0.59-1.09  $\text{kg ha}^{-1}$ ), media (0.05-0.49  $\text{mg}_{\text{yeso}} \text{g}^{-1}_{\text{mezcla}}$ , equivalente a 67-657  $\text{kg ha}^{-1}$ ) y alta (0.12-1.32  $\text{mg}_{\text{yeso}} \text{g}^{-1}_{\text{mezcla}}$ , equivalente a 160-1769  $\text{kg ha}^{-1}$ ) dependiendo de la mezcla (ver Cap. 3, secc 3.6.2).

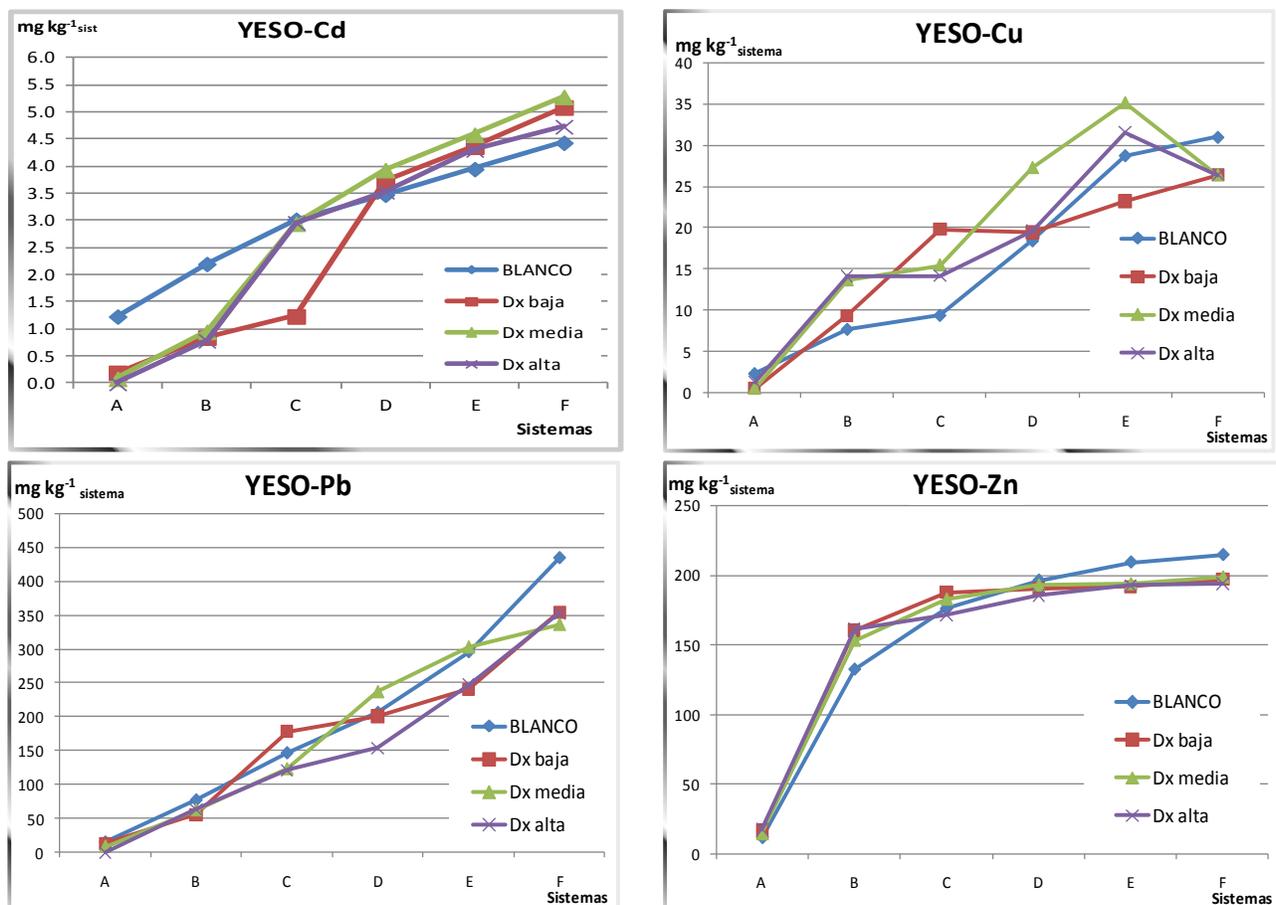


Figura 4.4 Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento YESO sobre los niveles de Cd y Cu, Pb y Zn extractables con HAcO 0.2N para las seis mezclas experimentales mezclas experimentales suelo- jal (s:j): A: 100% suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100% jal.

#### 4.4.1.3 Fertilizante fosfatado (FERT, fórmula $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

La adición de fosfatos realizada mediante la aplicación del fertilizante de monofosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) produjo los abatimientos mostrados en la Tabla 4.9 y en la Figura 4.5 en cuanto a las cantidades de metal extraído con HAcO 0.2N (1:20) y medido por AA directamente de los extractos.

Una vez más, la comparación entre el efecto de cada dosis aplicada a las mezclas se presenta para cada metal en los gráficos de la Figura 4.5, de los cuales se puede observar que para el Cd, Pb y Zn la aplicación de las diferentes dosis de tratamiento dio como resultado un abatimiento notable de las cantidades de metal total extractable. De nuevo es notoria la aparición del proceso bifásico en la sorción de Pb y Cu para la dosis más baja y apenas evidente en el Cu en otras dosis. En el caso del Pb se vuelve más evidente la actividad de los fosfatos conforme aumenta la dosis. En la mezcla de jal puro la precipitación de fosfatos es el fenómeno principal mientras que en presencia de suelos ocurren ambos, adsorción y precipitación.

**Tabla 4.9. Cuantificación por AA de metales totales extractables en las unidades experimentales a las que se aplicó el tratamiento FERT.**

Dosis	Mezclas suelo-jal (s:j)	mg[M <sub>tot</sub> ] <sub>ext</sub> kg <sup>-1</sup> de mezcla			
		Cd	Cu	Pb	Zn
<b>Baja</b>	A (100:0)	ND	<b>0.29</b>	ND	<b>3.8</b>
	B (80:20)	ND	<b>11.2</b>	<b>12.8</b>	<b>14.8</b>
	C (60:40)	<b>0.30</b>	<b>19.6</b>	<b>21.6</b>	<b>15.4</b>
	D (40:60)	<b>0.56</b>	<b>18.3</b>	<b>160.2</b>	<b>15.4</b>
	E (20:80)	<b>0.81</b>	<b>40.6</b>	<b>192.2</b>	<b>15.6</b>
	F (0:100)	ND	<b>12.2</b>	ND	<b>15.6</b>
<b>Media</b>	A (100:0)	ND	<b>0.29</b>	ND	<b>3.9</b>
	B (80:20)	ND	<b>8.8</b>	<b>3.0</b>	<b>14.2</b>
	C (60:40)	ND	<b>15.8</b>	<b>11.8</b>	<b>15.0</b>
	D (40:60)	<b>0.15</b>	<b>21.1</b>	<b>9.8</b>	<b>15.3</b>
	E (20:80)	<b>0.08</b>	<b>26.3</b>	ND	<b>15.5</b>
	F (0:100)	<b>0.42</b>	<b>29.6</b>	<b>147.6</b>	<b>15.6</b>
<b>Alta</b>	A (100:0)	ND	<b>0.98</b>	ND	<b>5.5</b>
	B (80:20)	ND	<b>7.5</b>	ND	<b>13.6</b>
	C (60:40)	ND	<b>13.1</b>	ND	<b>14.9</b>
	D (40:60)	ND	<b>12.7</b>	ND	<b>14.9</b>
	E (20:80)	ND	<b>13.9</b>	ND	<b>15.3</b>
	F (0:100)	ND	<b>10.9</b>	ND	<b>15.3</b>

ND: No Detectable.

\*Las dosis corresponden a: baja (0.3-0.5 mg<sub>FERT</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 402-670 kg ha<sup>-1</sup>), media (0.6-6.2 mg<sub>FERT</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 804-8300 kg ha<sup>-1</sup>) y alta (2-16 mg<sub>FERT</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 2.7-21 ton ha<sup>-1</sup>) dependiendo de la mezcla (ver Cap. 3, secc 3.6.2).

Por otra parte, el comportamiento del Cu en presencia de los fosfatos muestra que sólo a dosis altas y habiendo suficiente contaminación (mezcla D en adelante), parece funcionar abatiendo la cantidad de este metal; sin embargo, para el resto de las dosis y tratamientos no difieren de lo encontrado en el blanco. En el caso del Cd es obvia la acción de los fosfatos, abatiendo en forma prominente los niveles extractables de este metal tóxico. Nótese además que a mayor dosis de fosfatos, hay un menor nivel de metal extractable. Para el caso de los metales Pb y Zn, el tratamiento con fosfatos produce el abatimiento esperado para esta especie de anión, lo que se hace evidente en las curvas que se encuentran por debajo de los niveles extraídos de los blancos. Debe notarse el abatimiento efectivo aplicable al metal Zn a cualquier dosis y, para el Pb a dosis media y alta, en el caso de la dosis baja de fosfatos, el comportamiento bifásico que distingue a diferentes sitios de sorción de las mezclas, se hace nuevamente evidente.

En la mayoría de los casos, este mejorador químico-agronómico resulta ser un procedimiento muy prometedor para la estabilización química de los jales y suelos contaminados, con excepción del Cu que muestra escasa efectividad en su abatimiento, tras el procedimiento de adición de fosfatos.

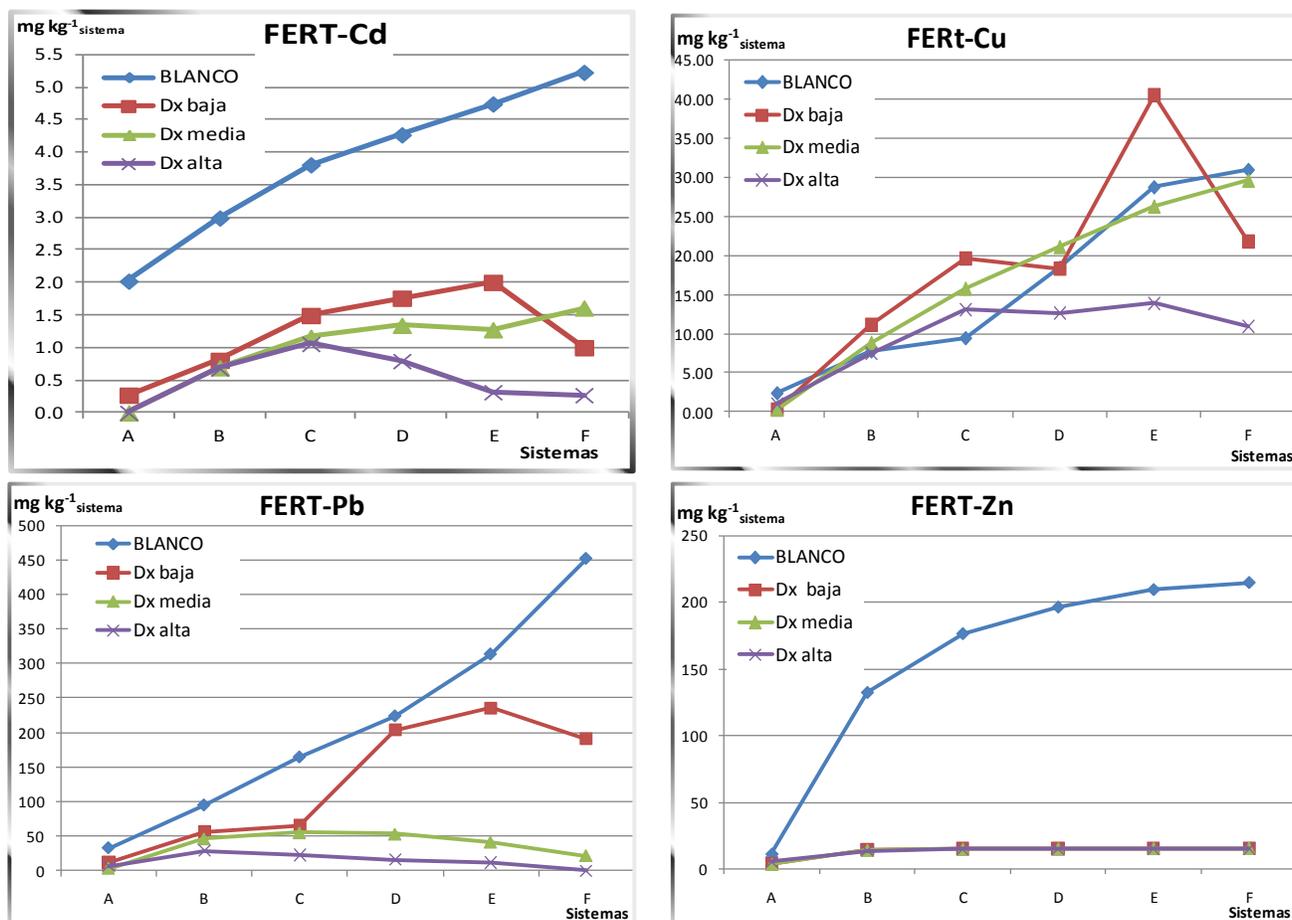


Figura 4.5 Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento FERT sobre los niveles de Cd, Cu, Pb y Zn extractables con HAcO 0.2N para las seis mezclas experimentales mezclas experimentales suelo- jal (s:j): A: 100% suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100% jal.

#### 4.4.1.4 Materia orgánica (MO)

La cuantificación del metal total extractable por la solución de HAcO 0.2N de las mezclas tratadas con materia orgánica, MO, a las mismas dosis manejadas se muestran en la Tabla 4.10 y la Figura 4.6.

Como resultado del último tratamiento aplicado, la materia orgánica en forma de composta, mostró los abatimientos de metal extractable más homogéneos y prometedores de los cuatro tratamientos probados.

Las concentraciones de metales, determinadas por AA, en el extracto revelan que el Cd, y sobre todo el Zn son sensibles a este tratamiento, presentando un abatimiento de sus especies extractables con el HAcO 0.2N con respecto al blanco para las tres dosis probadas y, aunque el efecto en la disminución del Zn extractable es mayor que para el Cd, para ambos metales parece no haber diferencia significativa entre las dosis aplicadas. Esto es, la aplicación de bajas dosis de fertilizante monobásico de fosfato abate ambos metales en forma suficiente (ver secc. 4.5). Para los casos de Cu y Pb puede observarse una disminución del metal

extractable para aquellas mezclas en las que predomina el jal y este abatimiento se hace mayor al incrementar la dosis del tratamiento aplicado. Sin embargo, en las mezclas en las que la proporción del suelo es mayor este efecto se aminora, sobre todo para el cobre con la dosis baja y es notable que aumenta la disponibilidad de este metal hacia la fase extractable, mientras que para el Pb la dosis alta y media muestran alguna efectividad. Nótese para estos dos metales, Cu y Pb, la sorción bifásica característica de sistemas que muestran diferentes selectividades de sitios de sorción. Para el caso del Cd, y para el caso del Zn, la efectividad del tratamiento con MO es evidente, ya que la extractabilidad por el HAcO es limitada, lo que resulta en el abatimiento significativo de los niveles de estos dos metales.

**Tabla 4.10. Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento Materia orgánica (MO) sobre las cantidades de Cd, Cu, Pb y Zn extractables con HAcO 0.2N para los seis sistemas experimentales.**

Dosis	Mezclas suelo-jal (s:j)	mg[M <sub>tot</sub> ] <sub>ext</sub> kg <sup>-1</sup> de sistema			
		Cd	Cu	Pb	Zn
Baja	A (100:0)	0.52	ND	10.9	4.5
	B (80:20)	1.7	11.2	60.7	15.5
	C (60:40)	2.1	15.2	113.0	15.9
	D (40:60)	2.5	12.6	174.8	16.0
	E (20:80)	2.9	12.1	187.7	16.0
	F (0:100)	3.0	17.6	231.4	16.2
Media	A (100:0)	0.66	ND	13.2	6.1
	B (80:20)	1.2	5.5	44.9	15.1
	C (60:40)	2.1	9.9	97.3	15.8
	D (40:60)	2.2	9.7	116.2	15.9
	E (20:80)	2.8	10.1	173.3	16.
	F (0:100)	3.0	19.4	188.6	16.4
Alta	A (100:0)	0.39	ND	12.9	4.3
	B (80:20)	1.0	2.4	36.0	14.6
	C (60:40)	1.6	3.1	58.7	15.5
	D (40:60)	2.0	3.5	70.9	15.7
	E (20:80)	2.6	4.4	105.9	16.0
	F (0:100)	2.8	8.4	140.1	16.2

ND: No Detectable.

\*Las dosis corresponden a: baja (12-31 mg<sub>MO</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 16-41.5 ton ha<sup>-1</sup>), media (46-63 mg<sub>MO</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 61-84 ton ha<sup>-1</sup>) y alta (114-125 g<sub>MO</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 153-168 kg ha<sup>-1</sup>) dependiendo de la mezcla (ver Cap. 3, secc 3.6.2).

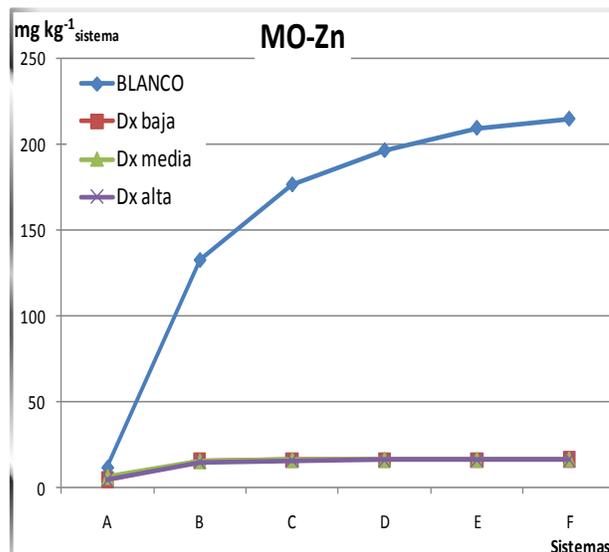
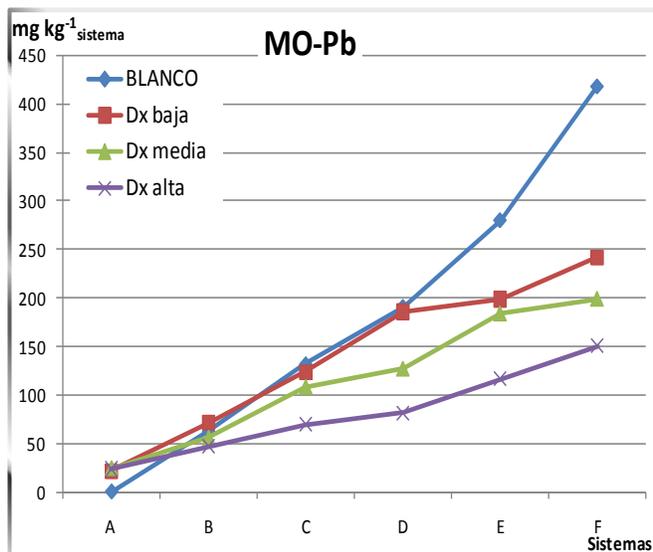
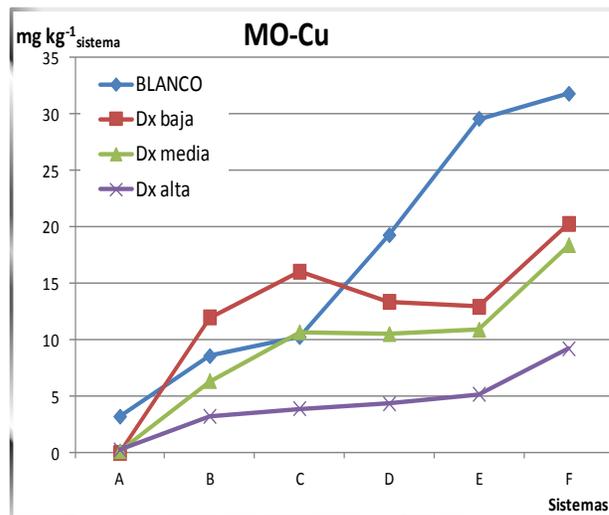
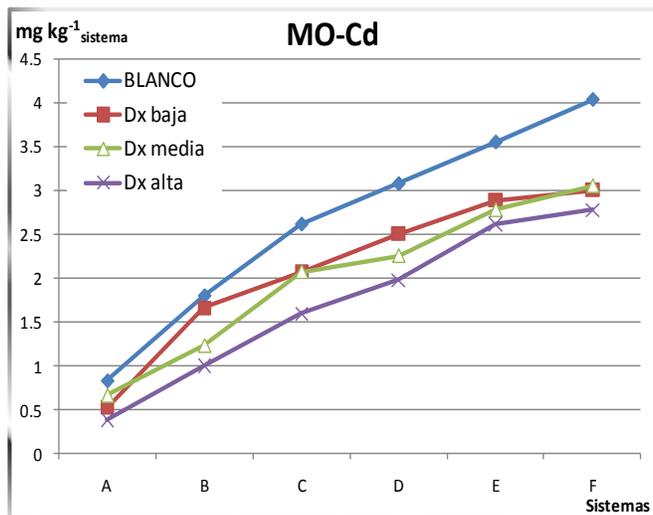


Figura 4.6. Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta del tratamiento MO sobre los niveles de Cd, Cu, Pb y Zn extractables con HAcO 0.2N para las seis mezclas experimentales suelo- jal (s:j): A: 100% suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100% jal.

#### 4.4.2 Efectividad de los tratamientos respecto de los valores de $[M_{tot}]_{ext}$

Las diferencias significativas entre la ausencia de tratamiento y las dosis de los cuatro tratamientos aplicados se analizaron contra el estadístico de prueba F, con significancia del 95%, para identificar los tratamientos que producen un cambio real entre las cantidades de  $[M_{tot}]_{ext}$ . La comparación contra los valores de Tablas para cada metal y tratamiento se muestran en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11. Estadístico de prueba F (Fisher) respecto de las diferencias entre dosis de tratamiento y blancos para los cuatro metales. Significancia de 95%.**

	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>CAL</b>	0.14	0.65	0.06	0.08
<b>YESO</b>	0.09	0.12	0.09	0.00
<b>FERT</b>	<b>23.20</b>	0.63	<b>6.10</b>	<b>20.50</b>
<b>MO</b>	0.91	<b>3.00</b>	1.12	<b>20.30</b>
			<b>F-tablas</b>	<b>2.38</b>

Estos valores permiten descartar a los tratamientos de YESO y CAL que no muestran diferencias significativas con respecto al blanco en ninguna de sus dosis, además de las condiciones discutidas y presentadas en las secciones 4.4.1.1 y 4.4.1.2. Por otro lado, los tratamientos de fosfatos y materia orgánica sí revelan un efecto significativo sobre las cantidades de  $[M_{tot}]_{ext}$  en al menos una de sus dosis, observable en el valor los respectivos estadísticos de prueba. Para estos tratamientos se aplicó el análisis de comparaciones específicas bajo el modelo DMS (diferencia mínima significativa) con el estadístico de prueba t-student (significancia de 95%) para localizar las dosis que hacen diferencia respecto del blanco. Los resultados de este análisis (no mostrados) revelaron que:

- a) El efecto promedio del tratamiento de fosfatos respecto de los blancos es significativo para Cd, Pb y Zn; sin embargo, para Cd y Pb sólo se observa un abatimiento significativo del metal a partir de la dosis media y con resultados estadísticamente iguales al aplicar esta dosis o la dosis alta. El Zn no muestra diferencias entre dosis pero todas ellas son estadísticamente distintas con respecto al blanco.
- b) El tratamiento de materia orgánica, efectivo solamente para los metales Cu y Zn, disminuye significativamente las cantidades iniciales de  $[M_{tot}]_{ext}$  cuando se aplica en cualquiera de sus dosis sin que éstas muestren efectos diferentes entre sí.

Dado que MO y FERT mostraron un abatimiento efectivo de las cantidades de  $[M_{tot}]_{ext}$ , los estudios de  $[M^{2+}]_{ac}$  fueron llevados a cabo sobre los extractos acuosos de las mezclas a las que se les aplicaron estos dos tratamientos. Estas consideraciones son retomadas posteriormente al plantear las cantidades de tratamiento a nivel de campo. (Secc. 4.7).

#### 4.4.3 Niveles de $[M^{2+}]_{ac}$ después de tratamientos FERT y MO

Con la idea de buscar una variable medible en laboratorio o en campo, que sirviera como parámetro indicador de la potencial toxicidad de un suelo contaminado por residuos mineros o del mismo jal, se planteó el uso de la actividad química o la concentración del metal libre acuoso,  $[M^{2+}]_{ac}$  para su posterior contraste con variables de respuesta agronómica de especies vegetales sensibles.

La cantidad final de  $[M^{2+}]_{ac}$  para los cuatro metales Cu, Cd, Pb y Zn, en las mezclas suelo-jal tratadas con fertilizantes, FERT, y con materia orgánica, MO, se cuantificó mediante voltametría de redisolución anódica (ASV de sus siglas en inglés *Anodic Stripping Voltammetry*). Los resultados de aplicación de estos tratamientos, pueden observarse en la Tabla 4.12 para los cuatro metales bajo estudio.

En la Figura 4.7, se visualiza el efecto progresivo de las dosis de cada tratamiento sobre las especies libres de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , mostrando aumentos evidentes en estas cantidades conforme las dosis se vuelven menores y la proporción de jal aumenta dentro de las mezclas. En general son las dosis altas de aplicación de FERT y MO las que abaten a niveles no detectables (ND) las cantidades de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , bajo las condiciones de operación del equipo (ver capítulo 3 secc. 3.7.1), estos niveles "ND" son inferiores al orden de  $10^{-16}$  M para el Cu;  $10^{-12}$  para el Cd;  $10^{-11}$  para Pb; y  $10^{-12}$  para el Zn.

Cabe recalcar, sin embargo, que las tendencias a incrementar el metal libre en las mezclas que presentan los valores más altos de proporción de jal, incrementan a su vez los niveles de metal libre, especialmente a partir de que el jal predomina sobre la proporción de suelo en las mezclas (mezclas D a F D), lo que da cuenta del papel que juega el suelo, con sus sitios de sorción, para regular las actividades de iones metálicos libres, Cd, Cu, Pb y Zn.

#### 4.4.4 Desempeño de los tratamientos respecto a $[M^{2+}]_{ac}$

De los datos presentados en la Tabla 4.12 es fácil notar en los sustratos en los que predomina la proporción de suelo (A a C), que el incremento de dosis de baja a media logra abatir la cantidad de  $[M^{2+}]_{ac}$  hasta niveles no detectables por el método analítico aplicado. Para  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  cuando se aplicó MO y para  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  cuando se aplicó FERT. La presencia de jal en mayores proporciones en las mezclas D a F, al incrementar la cantidad de  $M_{Tot}$  en los sistemas, provocó una disminución más gradual de los niveles de  $[M^{2+}]_{ac}$ , sobre todo en los sustratos compuestos solamente de jal, de modo que con la aplicación de la dosis alta de MO se abatieron las actividades de ( $Cd^{2+}$ ), ( $Pb^{2+}$ ) y ( $Zn^{2+}$ ) hasta niveles no detectables, y de ( $Cd^{2+}$ ) y ( $Zn^{2+}$ ) con el tratamiento de FERT.

Los valores de concentración resultantes de metal libre soluble para cobre,  $[Cu^{2+}]$ , en el jal tratado con MO a dosis alta muestran una disminución del 96.7% respecto de los logrados con la dosis baja, de modo que puede considerarse suficientemente abatida su cantidad en el extracto acuoso.

**Tabla 4.12. Cuantificación por ASV de metales libres acuosos ( $\text{mol L}^{-1}$ ) en las unidades experimentales a las que se aplicaron los tratamientos MO y FERT.**

Dosis	Mezclas	MO				FERT			
		$[\text{M}^{2+}]_{\text{ac}} (\text{mol L}^{-1})$				$[\text{M}^{2+}]_{\text{ac}} (\text{mol L}^{-1})$			
		$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Baja	A	ND	2.4E-13	ND	8.4E-11	1.4E-14	1.4E-07	ND	1.1E-08
	B	3.3E-11	8.2E-14	3.3E-10	ND	ND	ND	ND	ND
	C	ND	2.0E-15	8.0E-10	ND	ND	6.3E-14	9.5E-09	ND
	D	ND	4.6E-13	1.5E-08	7.6E-10	ND	1.0E-11	ND	ND
	E	2.4E-10	4.4E-07	2.4E-08	1.3E-06	2.8E-10	3.5E-13	1.6E-07	2.3E-07
	F	3.6E-10	1.7E-06	2.7E-08	2.4E-06	9.8E-10	1.3E-06	2.0E-07	8.2E-07
Media	A	ND	4.6E-13	ND	ND	ND	1.0E-11	3.5E-10	ND
	B	ND	2.6E-13	8.7E-10	ND	ND	1.3E-13	ND	ND
	C	ND	3.6E-15	ND	ND	ND	1.3E-13	ND	ND
	D	ND	3.1E-13	5.3E-10	1.3E-09	ND	1.8E-11	1.6E-10	ND
	E	ND	4.2E-15	1.1E-08	ND	2.9E-14	9.7E-11	6.8E-09	2.2E-08
	F	2.8E-10	5.2E-07	2.2E-08	1.1E-06	5.7E-10	2.2E-10	8.1E-08	1.0E-07
Alta	A	ND	2.7E-12	ND	ND	ND	4.7E-12	1.8E-10	ND
	B	ND	2.8E-15	ND	ND	ND	4.1E-14	ND	ND
	C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	D	ND	7.5E-16	ND	ND	ND	1.4E-11	8.4E-11	ND
	E	ND	3.5E-15	ND	ND	ND	9.5E-17	1.4E-08	ND
	F	ND	5.5E-08	ND	ND	ND	7.5E-14	3.8E-13	ND

\*ND: No detectable, a las condiciones de operación del equipo

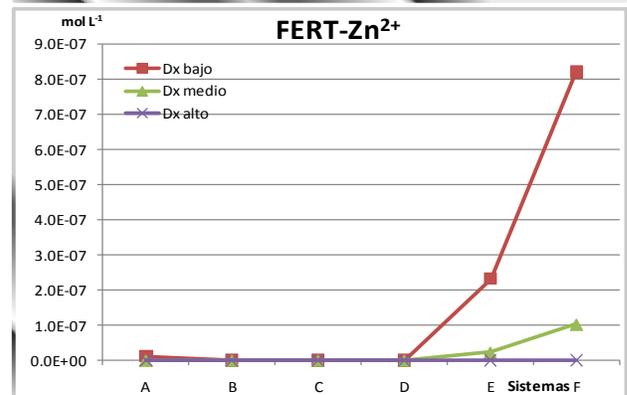
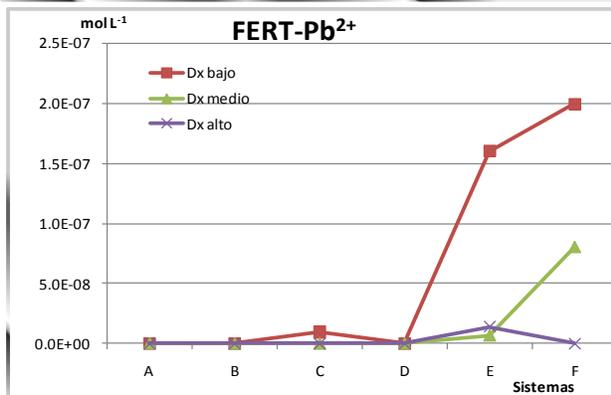
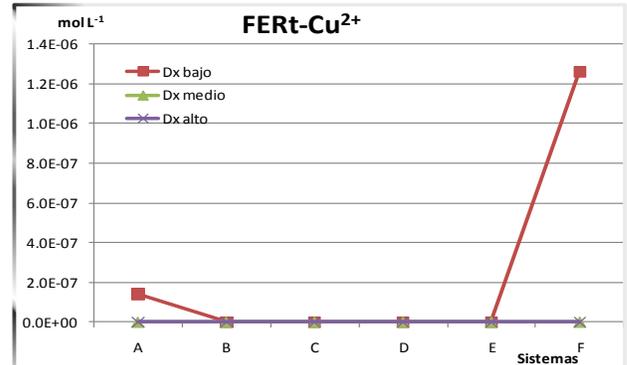
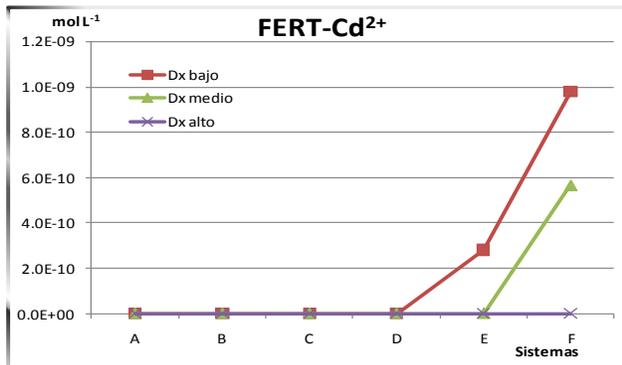
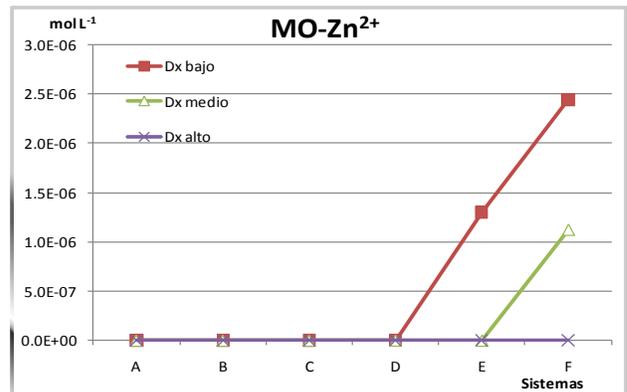
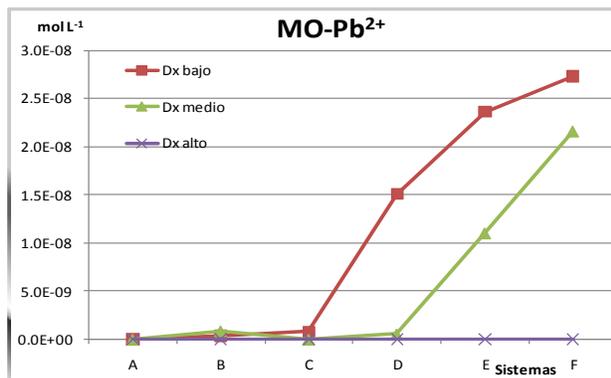
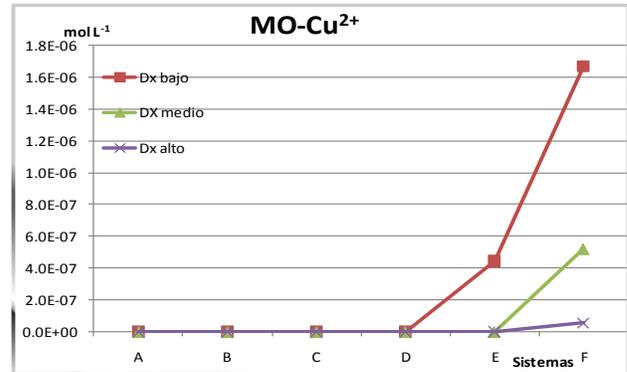
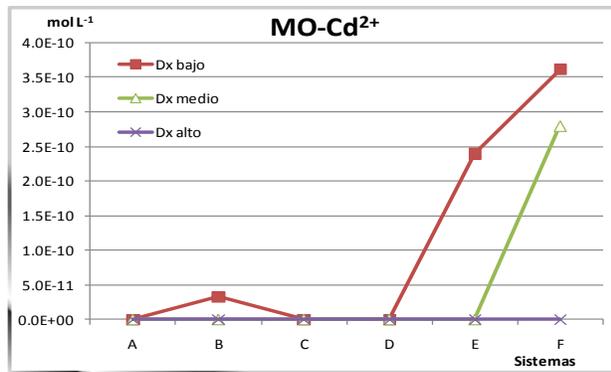


Figura 4.7 Comparación del efecto de las dosis baja, media y alta de los tratamientos FERT y MO sobre los niveles de Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> libres, en H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> para las seis mezclas experimentales suelo- jal (s;j): (A: 100 suelo, B: 80:20 s;j, C: 60:40 s;j, D: 40:60 s;j, E: 20:80 s;j, F: 100 jal).

## 4.5 Estudios de biotoxicidad

Para llevar a cabo estos estudios se determinó el porcentaje de germinación en las semillas de la especie indicadora de cebada (*Hordeum vulgare*) obteniéndose un 99.5 % de viabilidad en la semilla. Con estas semillas se realizó el proceso de la evaluación experimental de la biotoxicidad de las mezclas (A...F) y tratamientos significativos (FERT y MO), pero solamente se evaluó estadísticamente el resultado de la dosis media, con la finalidad de constatar la respuesta positiva de aplicación de los mejoradores químico-agronómicos probados.

Los parámetros agronómicos estudiados en la especie bio-indicadora de cebada (*Hordeum vulgare*) fueron:

- Largo de raíz: medido al día siguiente de la cosecha.
- Largo de hoja: registrado en periodos de dos días a partir del segundo día después de la germinación de la plántula y hasta el momento de la cosecha, a los 16 días de la aparición de las plántulas.
- Clorofila: medida con un medidor de clorofila Spad-502 Konica Minolta®, el día 16 después de la aparición de las plántulas y antes de la cosecha.
- Masa fresca: medida al siguiente día de la cosecha y registrada como masa fresca total y masa de raíz.
- Masa seca: medida después de haber secado cada muestra en estufa a 69°C durante 46 horas.

De las pruebas de bio-toxicidad se recopilaron los datos de estas 5 variables agronómicas de la especie indicadora para cada uno de los individuos (máximo 28, mínimo 14) de cada unidad experimental (mezcla/tratamiento/dosis).

Para todos los datos recopilados se realizaron pruebas Q (Q-test), considerando significancias del 95%, para identificar las observaciones confiables. Una vez descartados los datos anómalos se calcularon los descriptores estadísticos básicos: promedio, desviación estándar y coeficiente de variación (no mostrados).

Los datos recuperados de las pruebas Q, fueron analizados contra el parámetro F (Fisher), considerando significancias del 95%, para detectar diferencias significativas entre los efectos de las diferentes variables estudiadas (mezcla/tratamiento/dosis). Los resultados de estos análisis se muestran en las Tablas 4.13 y 4.14. Para averiguar el efecto debido a las diferentes mezclas suelo-jal, se buscaron diferencias entre cada mezcla, tanto en los blancos (BCOS, mezclas con ausencia de tratamientos), como en los tratamientos de materia orgánica (MO) y fosfatos (FERT), tomando de estos últimos las dosis medias como referencia. El efecto debido a los tratamientos, incluyendo al tratamiento nulo, se investigó en cuatro de las seis mezclas: 100% suelo (A), 40:60 suelo-jal (C), 60:40 suelo-jal (D) y 100% jal (F), para tener información tanto de los materiales

puros como de las mezclas en las que predomina alguno de ellos, tomando como referencia las dosis medias de cada tratamiento. Por último, las diferencias debidas a las dosis de tratamiento (MO y FERT) se determinaron en cada mezcla de estos dos tratamientos.

**Tabla 4.13. Valores del estadístico de prueba  $F_0$  para determinar el efecto debido a las mezclas y a los tratamientos en los diferentes parámetros agronómicos medidos. Significancia del 95%.**

Efecto debido a	Mezclas (sólo dosis medias)			Tratamientos (sólo dosis medias)			
	BCOS	MO	FERT	MEZCLAS	MEZCLAS	MEZCLAS	MEZCLAS
				A	C	D	F
LARGO DE HOJA	4.1	5.0	9.5	-24.2	-30.8	-35.5	-31.6
CLOROFILA	1.2	1.4	0.0	-5.5	-5.7	-5.4	-5.5
MASA FRESCA	0.3	0.5	0.2	0.3	-19.9	-66.9	-50.9
LARGO DE RAIZ	14.8	19.8	17.2	0.8	1.7	5.7	50.1
MASA SECA	4.4	2.3	2.3	8.4	0.16	0.3	3.0
<i>F de tablas</i> (95%)	2.2	2.2	2.2	3.1	3.1	3.1	3.1

**Tabla 4.14. Valores del estadístico de prueba  $F_0$  para determinar el efecto debido a las dosis de tratamiento en los diferentes parámetros agronómicos medidos. Significancia del 95%.**

Efecto debido a:	Dosis											
	Tratamiento Materia Orgánica (MO)						Tratamiento Fertilizantes (FERT)					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
Largo de hoja	7.7	0.5	3.0	0.26	2.2	8.8	5.5	5.5	0.98	3.8	2.5	1.6
Clorofila	0.06	-3.4	-3.9	-3.8	-3.9	-4.0	-3.9	-3.2	-4.2	-4.2	-4.3	-4.1
Masa fresca	0.14	0.02	0.03	0.03	0.08	0.03	0.26	0.3	0.25	0.19	0.14	0.0
Largo de raíz	0.14	-33.2	-32.8	-37.9	-35.0	-25.8	0.38	-25.3	-34.7	-35.5	-36.6	-31.2
Masa seca	7.4	1.4	2.3	2.7	0.4	7.0	3.3	5.0	1.4	6.4	0.12	3.2
<i>F de tablas</i> (95%)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1

El estadístico de prueba muestra que ni la masa fresca ni la clorofila son parámetros agronómicos sensibles a la variación de mezclas, tratamientos o dosis, al menos en este estadio de la planta, mostrando valores de  $F_0$  menores al  $F$  de tablas, de modo que no es posible rechazar la hipótesis de igualdad entre las medias correspondientes a cada comparación. Estos parámetros difícilmente pueden correlacionarse con las

cantidades finales de metal libre o metal extractable de las unidades experimentales, por lo que quedan descartados como indicadores de la eficacia del tratamiento.

En las Tablas 4.13 y 4.14 se puede observar que los parámetros de largo de hoja, largo de raíz y masa seca sí responden ante una o más de las variables de mezclas, tratamientos y dosis, mostrando diferencias entre al menos alguna de las medias comparadas para cada caso.

**Efecto de las mezclas-** la variable mezcla (suelo-jal) afecta las respuestas de largo de hoja y de raíz para los dos tratamientos y el blanco, así como la respuesta de la masa seca para las diferentes mezclas del blanco, sin observarse diferencia debida a la mezcla en la masa seca de los tratamientos mejoradores.

**Efecto de los tratamientos-** los parámetros largo de raíz y masa seca responden a la variación de tratamientos. Las mezclas en que predomina el jal presentan un largo de raíz más corto, sensible al tipo de tratamiento, mientras que el suelo solamente provoca diferencias entre tratamientos para la respuesta de la masa seca.

**Efecto de las dosis-** los parámetros que responden ante las diferentes dosis de tratamiento (probadas solamente para FERT y MO) son el largo de hoja y la masa seca. En el tratamiento de adición de la MO, el efecto de las dosis se observa en los sistemas puros de suelo (A) y jal (F), mientras que en las mezclas suelo-jal no se observan diferencias debidas a la dosis. En el tratamiento de adición de fertilizante fosfatado, FERT, las dosis afectan el crecimiento de las hojas en dos de las cuatro mezclas (B y D) y en el suelo puro (A), pero no así en el jal puro (F). Asimismo, la masa seca responde a las diferentes dosis de fertilizante fosfatado, FERT, cuando se aplicaron a dos de las cuatro mezclas jal-suelo (B y D), y no a los materiales puros, suelo (A) y jal (F).

De los anteriores análisis estadísticos puede resumirse que la variable que afecta a los tres parámetros sensibles: largo de hoja, largo de raíz y masa seca, es la composición suelo-jal de las mezclas, que directamente se relaciona con la presencia de metales en el sustrato. El largo de raíz responde significativamente al tipo de tratamiento cuando se ve afectada también por el porcentaje de jal presente en la mezcla; en cambio, el largo de hoja muestra esta respuesta cuando se trata del suelo puro (sistema A). Las diferentes dosis únicamente afectan de forma significativa a la masa seca pero no para todas las mezclas probadas (Figuras 4.8 y 4.9).

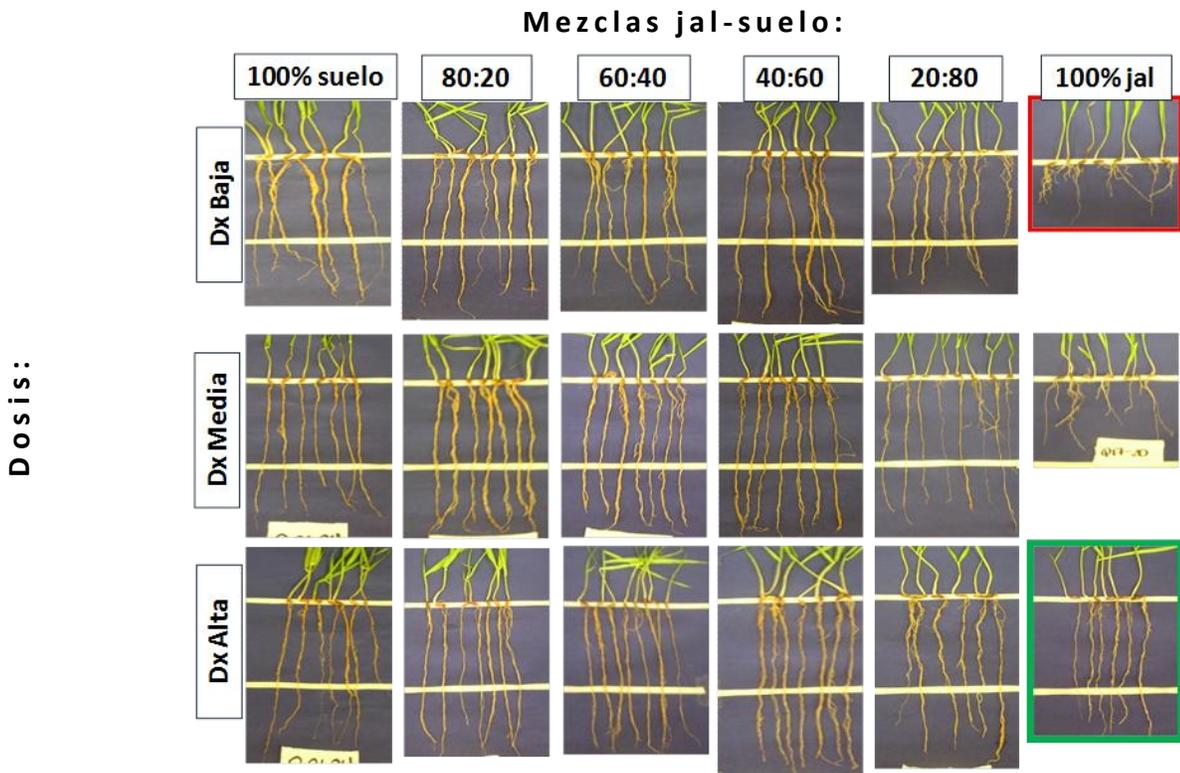


Figura 4.8. Respuesta de la raíz al tratamiento MO en cada una de las mezclas experimentales (suelo-jal) y dosis (Dx alta, media y baja) probadas.

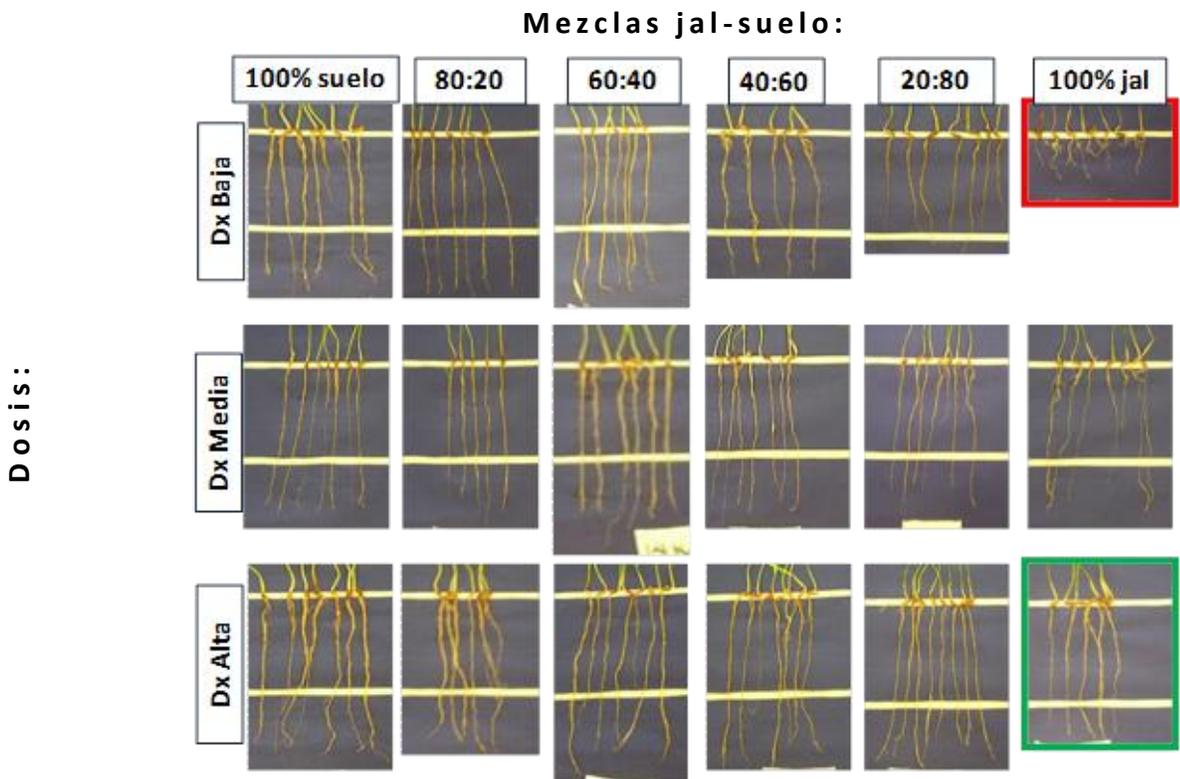


Figura 4.9. Respuesta de la raíz al tratamiento FERT en cada una de las mezclas experimentales (suelo-jal) y dosis (alta, media, baja) probadas.

## 4.6 Relación entre variables de respuesta: metal vs parámetros agronómicos

Finalmente, con los resultados de las especies  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$  ante los tratamientos y los parámetros agronómicos sensibles a los cambios de mezclas y dosis, se realizó una comparación para observar el comportamiento de las respuestas agronómicas en los sustratos y con las diferentes dosis, como reflejo del efecto que la cantidad de metal, en sus formas  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$ , ejerce sobre algunos parámetros de crecimiento de la planta.

Dado que el crecimiento de la raíz se ha establecido ampliamente como variable indicadora de bio-toxicidad (ISO, 1993; Ginocchio y Rodríguez, 2007), esta respuesta se eligió para ser comparada con las cantidades de  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$  existentes en cada mezcla, que variaron tanto como por la composición del sustrato, como por la dosis de tratamiento aplicada. En la Tabla 4.15, se puede observar la respuesta del crecimiento de la raíz asociada con la cantidad de  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$ , correspondientes a los sistemas sin tratamiento.

**Tabla 4.15. Tendencia del crecimiento de raíz (cm) respecto de las mezclas suelo-jal y de las cantidades de  $M_T$ ,  $[M_{Tot}]_{ext}$  y  $[M^{2+}]_{ac}$ , para el tratamiento BLANCO (ISO, 1993).**

		A	B	C	D	E	F
<b>Largo de raíz(cm)</b>		<b>14.4</b>	<b>14.1</b>	<b>15.4</b>	<b>15.2</b>	<b>14.7</b>	<b>6.9</b>
<b>Cd</b>	$[M_{Tot}]_{ext}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>0.82</b>	<b>1.8</b>	<b>2.6</b>	<b>3.1</b>	<b>3.6</b>	<b>4</b>
	$[M^{2+}]_{ac}$ (mol L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	<b>1.7E-10</b>
<b>Cu</b>	$[M_{Tot}]_{ext}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>2.4</b>	<b>7.7</b>	<b>9.4</b>	<b>18.5</b>	<b>28.8</b>	<b>31</b>
	$[M^{2+}]_{ac}$ (mol L <sup>-1</sup> )	<b>3.7E-10</b>	<b>7.5E-08</b>	ND	<b>1.6E-10</b>	<b>1.2E-09</b>	<b>2.9E-07</b>
<b>Pb</b>	$[M_{Tot}]_{ext}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	ND*	<b>51.3</b>	<b>120.7</b>	<b>180.1</b>	<b>269.6</b>	<b>407.8</b>
	$[M^{2+}]_{ac}$ (mol L <sup>-1</sup> )	<b>5.2E-09</b>	<b>8.4E-11</b>	<b>2.3E-10</b>	<b>3.3E-09</b>	<b>1.2E-09</b>	<b>5.0E-08</b>
<b>Zn</b>	$[M_{Tot}]_{ext}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	<b>11.3</b>	<b>132.3</b>	<b>176.4</b>	<b>196.3</b>	<b>209.4</b>	<b>214.7</b>
	$[M^{2+}]_{ac}$ (mol L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	<b>1.7E-08</b>	<b>2.0E-11</b>	<b>1.0E-07</b>

En los histogramas de la Figura 4.10, se muestra la tendencia del crecimiento de raíz con la variación de la proporción suelo-jal en las mezclas y en las dosis para los tratamientos MO (arriba) y FERT (abajo).

En el tratamiento de adición de la MO como mejorador se observa (Tabla 4.16 y Figura 4.10, arriba) cómo la aplicación promovió el desarrollo de la radícula respecto de los largos alcanzados para el caso de los blancos y cómo este efecto fue más pronunciado para los sistemas puros (jal y suelo). Nótese como la aplicación de dosis baja de MO casi duplicó el largo de raíz de la mezcla A, respecto del blanco y luego se mantuvo con un valor constante pero más alto que lo mostrado en el caso del blanco inicial donde no hubo adición de MO.

Puede observarse también en la mezcla F, que la adición de la MO como mejorador solamente tuvo efecto significativo cuando se aplicó en dosis altas. Con respecto a las mezclas B a E, conforme la dosis de MO aumentó, las raíces de los sistemas mostraron ligeros incrementos en sus longitudes y las diferencias entre las raíces de suelo, mezclas y jal, finalmente, se atenuaron bajo la dosis alta, sin dejar de ser significativas, tal y como se discutió en la secc. 4.5.

Por otra parte, en los histogramas de la parte inferior de la Figura 4.10 y en la Tabla 4.17, se muestra cómo la aplicación de diferentes dosis del mejorador químico-agronómico de fertilizante de fosfatos (FERT) a diferentes dosis, fue favorable para el desarrollo de la raíz, minimizando las diferencias significativas entre las mezclas A (suelo)→ E (20% suelo, 80% jal), de modo que sólo el sustrato F (jal) mostró una disminución significativa en este parámetro. A medida que se adicionaron las tres dosis de fosfatos, inicialmente en la mezcla A (suelo puro) se nota un incremento del largo de raíz, estimulado por la presencia benéfica de este macronutriente para la planta; sin embargo, a medida que la dosis de fosfatos aumenta, se observa una disminución relativa con respecto a la dosis baja, pero se mantiene un efecto positivo en relación con el blanco de tratamiento. Al recorrer el comportamiento de las mezclas, se advierte cómo la adición de fosfatos mantiene en un estatus constante el largo de raíz de la planta indicadora, esto de nuevo con referencia al blanco, con excepción de la mezcla F (jal puro), que muestra un incremento, pero solamente hasta que se aplicó una dosis media o alta de fosfatos, llegándose incluso a duplicar el largo de raíz con respecto a los valores obtenidos bajo las dosis baja o nula. Nótese como el crecimiento de la raíz está claramente relacionado con la cantidades  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$  mostradas en las Tablas 4.16 y 4.17, sobre todo para el sustrato F (jal), donde se observa que la cantidad de estos metales disminuyó con el aumento de las dosis de fosfatos adicionados, debido muy seguramente a la sorción por puentes binucleares metal-fosfato,  $>M^{II}-PO_4^{3-}-MO$ , por ejemplo, sobre la fase solida activa del suelo, o bien por la formación de fosfatos insolubles de los metales Cd, Pb y Zn. No se registraron resultados significativos para el Cu, según lo mostrado en la Tabla 4.9.

Por lo que se observa de estos comportamientos puede decirse que el mayor o menor desarrollo de la radícula de la especie indicadora, se encuentra asociada con los cambios en las cantidades de  $[M^{2+}]_{ac}$ , y  $[M_{Tot}]_{ext}$ , de modo que ambas especies químicas podrían aplicarse como indicadoras de la toxicidad potencial de suelos contaminados con residuos mineros, bajo las condiciones expuestas en el presente trabajo

El análisis DMS (diferencia mínima significativa) reveló las diferencias específicas debidas a las variables mezcla, tratamiento y dosis. En el caso de los parámetros agronómicos “largo de hoja” y “masa seca”, estas diferencias no mostraron tendencias claras relacionadas con el contenido de metales en alguna de sus formas químicas de las unidades experimentales. De este modo, se puede pensar que las diferencias existentes en estas dos respuestas pueden deberse a los efectos conjugados de más de una de las variables manejadas, siendo necesario realizar posteriores análisis del comportamiento estadístico de estos datos.

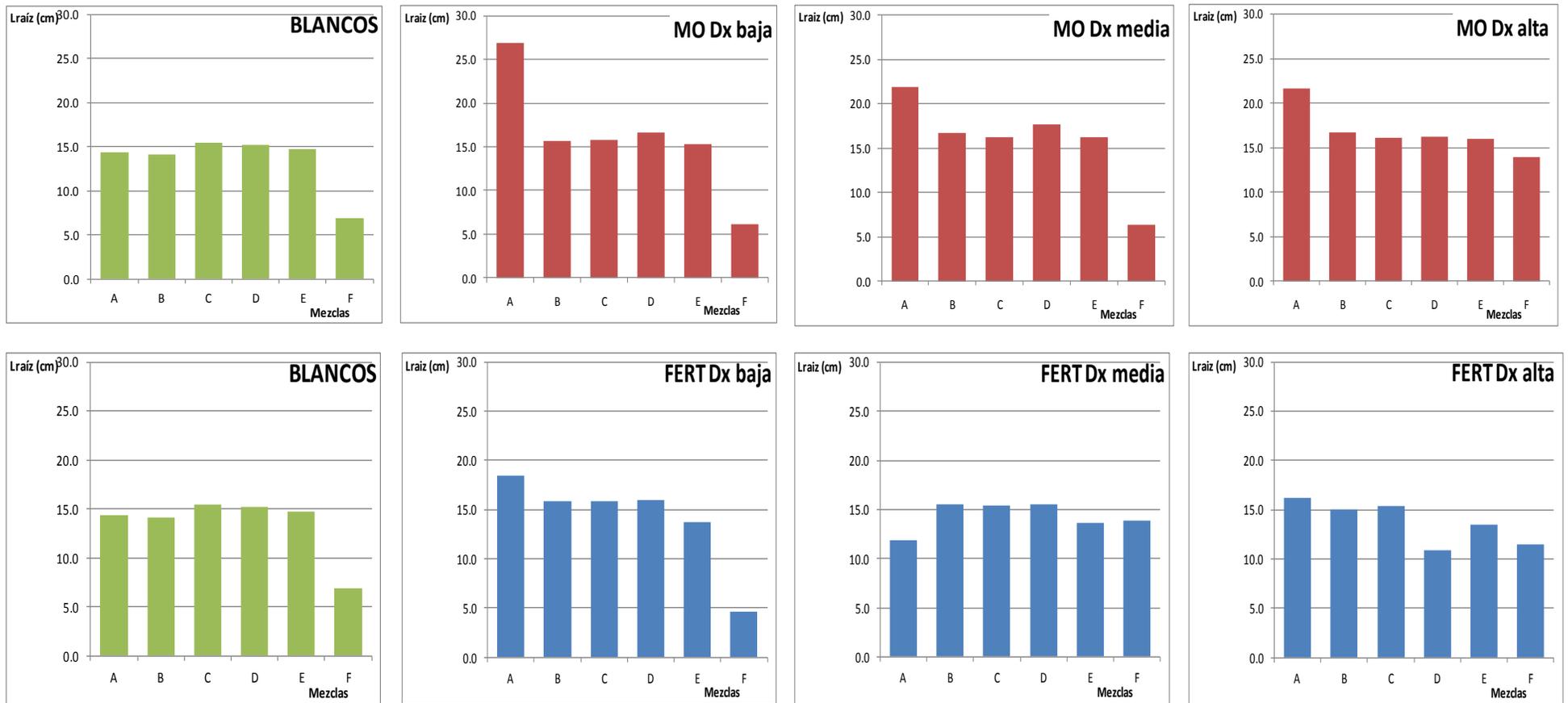


Figura 4.10. Tendencia del parámetro de crecimiento, largo de raíz (cm) en función de las mezclas, para las tres dosis de tratamiento con materia orgánica (MO) y con fertilizante fosfatado (FERT) a cada mezcla experimental suelo- jal (s:j): A: 100 suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40, s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F: 100 jal.

**Tabla 4.16. Tendencia de crecimiento de Largo de raíz (cm) respecto de las mezclas suelo-jal y de las cantidades de,  $M_{\text{Tot-ext}}$ ,  $[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$  y  $[M^{2+}]_{\text{ac}}$ , para el tratamiento MO, a sus tres dosis.**

		A			B			C			D			E			F		
		b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a
Cd	Largo de raíz	26.9	21.8	21.6	15.7	16.7	16.7	15.8	16.2	16.0	16.7	17.7	16.2	15.4	16.2	16.0	6.2	6.4	13.9
	$M_{\text{Tot-ext}}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	0.52	0.66	0.39	1.66	1.23	1.00	2.07	2.07	1.59	2.50	2.25	1.98	2.89	2.77	2.62	3.00	3.05	2.77
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	1.2E-07	ND	ND	3.6E-07	3.1E-07	3.0E-07	6.7E-07	5.2E-07	4.7E-07	7.8E-07	6.0E-07	3.5E-07	8.9E-07	5.7E-07	1.4E-07	4.5E-07	7.2E-07	1.2E-07
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	3.3E-11	ND	2.4E-10	ND	ND	3.6E-10	2.8E-10	ND							
Cu	Largo de raíz	26.9	21.8	21.6	15.7	16.7	16.7	15.8	16.2	16.0	16.7	17.7	16.2	15.4	16.2	16.0	6.2	6.4	13.9
	$M_{\text{Tot-ext}}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	0.0	0.2	0.3	12.0	6.4	3.2	16.1	10.5	3.9	13.4	10.7	4.4	12.9	10.9	5.2	20.3	18.4	9.2
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	2.3E-07	2.3E-07	7.7E-07	8.8E-06	6.9E-06	5.9E-06	1.5E-05	1.2E-05	1.0E-05	1.4E-05	1.7E-05	1.0E-05	3.2E-05	2.1E-05	1.1E-05	9.6E-06	2.3E-05	8.6E-06
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	2.4E-13	4.6E-13	2.7E-12	8.2E-14	2.6E-13	2.8E-15	2.0E-15	3.6E-15	ND	4.6E-13	3.1E-13	7.5E-16	4.4E-07	4.2E-15	3.5E-15	1.7E-06	5.2E-07	5.5E-08
Pb	Largo de raíz	26.9	21.8	21.6	15.7	16.7	16.7	15.8	16.2	16.0	16.7	17.7	16.2	15.4	16.2	16.0	6.2	6.4	13.9
	$M_{\text{Tot-ext}}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	21.5	23.9	23.53	71.4	55.5	46.62	123.7	107.9	69.32	185.5	126.8	81.56	198.4	184.0	116.6	242.0	199.2	150.7
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	2.8E-05	2.6E-05	2.7E-05	3.9E-05	3.7E-05	3.3E-05	4.1E-05	3.9E-05	3.1E-05	7.5E-05	3.8E-05	2.9E-05	8.2E-05	3.6E-05	2.8E-05	3.1E-05	ND	2.6E-05
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	3.3E-10	8.7E-10	ND	8.0E-10	ND	ND	1.5E-08	5.3E-10	ND	2.4E-08	1.1E-08	ND	2.7E-08	2.2E-08	ND
Zn	Largo de raíz	26.9	21.8	21.6	15.7	16.7	16.7	15.8	16.2	16.0	16.7	17.7	16.2	15.4	16.2	16.0	6.2	6.4	13.9
	$M_{\text{Tot-ext}}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	4.5	6.1	4.3	15.5	15.1	14.6	15.9	15.8	15.5	16.0	15.9	15.7	16.0	16.0	16.0	16.2	16.3	16.2
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	9.2E-06	9.4E-06	1.4E-05	1.2E-04	1.0E-04	9.0E-05	1.4E-04	1.2E-04	1.2E-04	1.4E-04	1.3E-04	1.2E-04	1.4E-04	1.4E-04	1.3E-04	1.4E-04	1.4E-04	1.4E-04
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}$ ( mol L <sup>-1</sup> )	8.4E-11	ND	7.6E-10	1.3E-09	ND	1.3E-06	ND	ND	2.4E-06	1.1E-06	ND							

**Tabla 4.17. Tendencia de crecimiento de Largo de raíz (cm) respecto de las mezclas suelo-jal y de las cantidades de,  $[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}$  y  $[M^{2+}]_{\text{ac}}$ , para el tratamiento FERT, a sus tres dosis.**

	A			B			C			D			E			F				
	b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a	b	m	a		
<b>Cd</b>	Largo de raíz	18.4	11.9	16.2	15.9	15.5	15.0	15.9	15.4	15.4	15.9	15.5	10.8	13.8	13.7	13.5	4.6	13.9	11.4	
	$M_{\text{Tot-ext}}(\text{mg kg}^{-1})$	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	ND	0.30	0.00	ND	0.57	0.15	ND	0.81	0.08	ND	0.00	0.42	ND	
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}(\text{mol L}^{-1})$	2.3E-07	2.9E-07	1.7E-07	7.4E-07	5.5E-07	4.5E-07	9.2E-07	9.2E-07	7.1E-07	1.1E-06	1.0E-06	8.8E-07	1.3E-06	1.2E-06	1.2E-06	1.3E-06	1.4E-06	1.2E-06	
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}(\text{mol L}^{-1})$	1.4E-14	ND	2.8E-10	2.9E-14	ND	9.8E-10	5.7E-10	ND											
<b>Cu</b>	Largo de raíz	18.4	11.9	16.2	15.9	15.5	15.0	15.9	15.4	15.4	15.9	15.5	10.8	13.8	13.7	13.5	4.6	13.9	11.4	
	$M_{\text{Tot-ext}}(\text{mg kg}^{-1})$	0.3	0.3	1.0	11.1	8.8	7.5	19.6	15.8	13.1	18.3	21.1	12.7	40.6	26.3	13.9	12.2	29.6	10.9	
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}(\text{mol L}^{-1})$	0.0E+00	1.2E-07	2.0E-07	9.4E-06	5.0E-06	2.5E-06	1.3E-05	8.4E-06	3.1E-06	1.1E-05	8.3E-06	3.4E-06	1.0E-05	8.6E-06	4.1E-06	1.4E-05	1.6E-05	7.3E-06	
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}(\text{mol L}^{-1})$	1.4E-07	1.0E-11	4.7E-12	ND	1.3E-13	4.1E-14	6.3E-14	1.3E-13	ND	1.0E-11	1.8E-11	1.4E-11	3.5E-13	9.7E-11	9.5E-17	1.3E-06	2.2E-10	7.5E-14	
<b>Pb</b>	Largo de raíz	18.4	11.9	16.2	15.9	15.5	15.0	15.9	15.4	15.4	15.9	15.5	10.8	13.8	13.7	13.5	4.6	13.9	11.4	
	$M_{\text{Tot-ext}}(\text{mg kg}^{-1})$	ND	ND	ND	12.8	3.0	ND	21.6	11.8	ND	160.2	9.8	ND	192.2	ND	ND	ND	147.6	ND	
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}(\text{mol L}^{-1})$	2.6E-06	3.2E-06	3.1E-06	1.5E-05	1.1E-05	8.7E-06	2.7E-05	2.3E-05	1.4E-05	4.2E-05	2.8E-05	1.7E-05	4.5E-05	4.2E-05	2.6E-05	5.6E-05	4.6E-05	3.4E-05	
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}(\text{mol L}^{-1})$	ND	3.5E-10	1.8E-10	ND	ND	ND	9.5E-09	ND	ND	ND	1.6E-10	8.4E-11	1.6E-07	6.8E-09	1.4E-08	2.0E-07	8.1E-08	3.8E-13	
<b>Zn</b>	Largo de raíz	18.4	11.9	16.2	15.9	15.5	15.0	15.9	15.4	15.4	15.9	15.5	10.8	13.8	13.7	13.5	4.6	13.9	11.4	
	$M_{\text{Tot-ext}}(\text{mg kg}^{-1})$	3.8	3.9	5.5	14.8	14.2	13.6	15.4	15.0	14.9	15.4	15.3	14.9	15.6	15.5	15.3	15.6	15.6	15.4	
	$[M_{\text{Tot}}]_{\text{ext}}(\text{mol L}^{-1})$	1.1E-05	1.6E-05	1.0E-05	1.4E-04	1.3E-04	1.1E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.4E-04	1.6E-04	1.5E-04	1.5E-04	1.6E-04	1.6E-04	1.6E-04	1.6E-04	1.6E-04	1.7E-04	1.7E-04
	$[M^{2+}]_{\text{ac}}(\text{mol L}^{-1})$	1.1E-08	ND	2.3E-07	2.2E-08	ND	8.2E-07	1.0E-07	ND											

## 4.7 Propuesta de una estrategia tentativa para la remediación de presas de jales de reciente disposición

En este momento cabe retomar los resultados obtenidos hasta ahora respecto de los tratamientos químicos aplicados a los materiales de estudio:

- a) De los 4 tratamientos químicos probados (cal, yeso, materia orgánica y fosfatos) sólo dos de ellos (materia orgánica y fosfatos) demostraron tener efectos significativos sobre el abatimiento de la cantidad de metal extractable con HAcO 0.2M (proporción 1:2) para cada uno de los metales estudiados. El extractante HAcO 0.2M fue el que en mayor cantidad extrajo los cuatro metales; Cd, Cu, Pb y Zn, esto con respecto a los sistemas extractantes DTPA y H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>.
- b) La aplicación de fertilizantes fosfatados (FERT) resultó más efectiva cuando se realizó aplicando las dosis media y alta, excepto para el Zn, pues cualquiera de las dosis probadas lograron disminuir hasta en un 99% la cantidad de metal inicial. El Cu bajo este tratamiento, no disminuyó de manera significativa su fracción extractable en HAcO 0.2M (proporción 1:2) con este tratamiento.
- c) El tratamiento con materia orgánica (MO) no presentó diferencias entre sus dosis y abatió significativamente los niveles de Cu y Zn extractables.

De estos estudios, los tratamientos de MO y FERT resultaron ser los recomendados para su aplicación como mejoradores químico-agrícolas, en materiales de la presa No. 9 de jales de la zona estudiada en Zimapán, Hgo., México, en términos de lograr el abatimiento y estabilización de estos cuatro metales. Los estudios aquí presentados indican que es posible abatir el efecto “tóxico potencial” de los metales Cd, Pb y Zn con materiales fosfatados, y los metales Cu y Zn con el uso de materia orgánica. Aunque se requieren más estudios similares con jales oxidados, los resultados de los estudios de caracterización, tratamiento químico, ensayos de bio-toxicidad y especiación química en solución indican que aún en condiciones de aparición de drenaje ácido, la metodología desarrollada aquí sería aplicable en estos escenarios.

El tratamiento con fertilizantes fosfatados (FERT), específicamente del tipo de monofosfato de potasio KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, presenta la ventaja de abatir las cantidades extractables de 3 de los 4 metales bajo estudio (Cd, Pb y Zn), aunque para realizar esta disminución debe considerarse mínimamente la aplicación de la dosis media (entre 0.6 y 6.2 mg<sub>trat</sub> g<sup>-1</sup><sub>sistema</sub>, que equivalen a 804-8300 kg ha<sup>-1</sup>, dependiendo de la mezcla que se trate, Cap. 3, Secc. 3.6.2) como se discutió en la sección 4.5.

Las cantidades estimadas de FERT (ton ha<sup>-1</sup>) se muestran para las dosis baja, media y alta, considerando diferentes grados de contaminación de un suelo, así como el jal mismo (mezclas experimentales A a F), en la Tabla 4.18.

Un factor adicional para considerar en la discusión de este tratamiento es la cantidad final de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  en las mezclas tratados con FERT, mostrada en la Tabla 4.19.

A pesar de que la respuesta del cobre a este tratamiento es menor conforme aumenta la cantidad de jal en las mezclas, no existe en la normativa vigente un límite máximo establecido para este elemento, en cambio, en su calidad como micronutriente se sugieren adecuados los niveles mayores a  $0.2\text{mg kg}^{-1}$ , por lo que la aplicación en dosis media de FERT a suelos con diferentes grados de contaminación, resultaría suficiente para controlar sus niveles en exceso de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  de los demás metales.

**Tabla 4.18. Cantidad aplicada de FERT, como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , en  $\text{ton ha}^{-1}$ , para cubrir las dosis media (m) y alta (a) del tratamiento\*.**

Mezclas	dosis:		
	b	m	a
A	0.0018	0.2	0.5
B	0.0023	0.6	1.6
C	0.0029	1.1	3.0
D	0.0036	1.7	4.5
E	0.0042	2.4	6.3
F	0.0050	3.1	8.3

\*Considerando la densidad de los materiales (suelo= $1.1\text{g cm}^{-3}$ , y jal= $1.6\text{g cm}^{-3}$ ) y una profundidad de 10 cm.

**Tabla 4.19 Valores de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  después del tratamiento con FERT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).**

Sistemas	A	B	C	D	E	F	LMP ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Nivel de referencia ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
							NOM-052- SEMARNAT-1993 (SEMARNAT 2003)	NOM-021- RECNAT- 2000 (SEMARNAT 2003)	
Cd	B	ND	ND	0.3	0.6	0.8	ND	20	$\geq 3$ (peligroso)
	M	ND	ND	ND	0.149	0.1	0.4		
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Cu	B	0.3	11.1	19.6	18.3	40.6	12.2	100	$0.2 \leq$ (adecuado)
	M	0.3	8.8	15.8	21.1	26.3	29.6		
	A	1.0	7.4	13.1	12.7	13.9	10.9		
Pb	B	ND	12.8	21.6	<b>160.2</b>	<b>192.2</b>	ND	100	$\geq 100$ (peligroso)
	M	ND	3.0	11.8	9.8	ND	<b>147.6</b>		
	A	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Zn	B	3.8	14.8	15.4	15.4	15.6	15.6	100	$1 \leq$ (adecuado)
	M	3.9	14.2	15.0	15.3	15.5	15.6		
	A	5.5	13.6	14.9	14.9	15.3	15.4		

Considerando que las presas de jales de las minas El Monte y el Carrizal cuentan de momento con una superficie afectada de aproximadamente  $0.0046\text{km}^2$  (Ortega *et al.*, 2009), de modo que se necesitarían alrededor de 3.8 ton de fertilizante fosfatado. Una ventaja adicional de este tratamiento es su aplicación en una sola exhibición, ya que los precipitados así formados no experimentarán descomposición alguna a lo largo del tiempo, como sí lo harían los complejos formados por la materia orgánica.

Por otra parte, la aplicación de materia orgánica (MO) permite abatir los niveles del Cu y del Zn de forma significativa, como se demostró en los resultados presentados y discutidos en la sección 4.5, pudiendo aplicarse en ambos casos la dosis baja, sin poner en riesgo la eficiencia en la disminución de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$ . La cantidad de MO en  $\text{ton ha}^{-1}$  necesaria para cubrir las 3 dosis probadas a diferentes grados de contaminación de suelo y directamente en jales, se muestra en la Tabla 4.20.

**Tabla 4.20. Cantidad de MO, como composta, en  $\text{ton ha}^{-1}$ , para cubrir las dosis baja (b), media (m) y alta (a) del tratamiento\*.**

Mezclas	b	M	a
A	9.4	35.9	89.1
B	15.4	44.7	103.3
C	22.1	54.4	119.0
D	28.6	63.7	134.1
E	34.3	72.0	147.4
F	40.5	81.0	162.0

\*10 toneladas de MO, con una densidad de  $900\text{ kg m}^{-3}$  es equivalente a 3 camiones de  $6\text{ m}^3$  de abono orgánico. Considerando la densidad de los materiales (suelo=  $1.1\text{g cm}^{-3}$ , Materia orgánica =  $0.9\text{g cm}^{-3}$  y jal=  $1.6\text{g cm}^{-3}$ ) y una profundidad de 10 cm.

Al revisar la cantidad final de  $[M_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  en las mezclas después del tratamiento con MO, se puede notar que el abatimiento de los niveles de Cd y Pb no es suficiente como para cumplir con los parámetros de la norma (Tabla 4.21), especialmente en el caso del plomo extractable de las mezclas en las que predomina el jal. Dado que no existen diferencias significativas entre las dosis, no tiene sentido aplicar MO buscando la disminución de este metal en su forma extractable con HAcO 0.2M, de modo que ni aún la aplicación de una dosis alta de MO serviría para prevenir su movilidad ante escenarios de formación de drenaje ácido. En cambio, los metales Cu y Zn, que fungen como micronutrientes en el suelo, se observan abatidos por la MO aplicada. No se encuentran diferencias significativas en cuanto a la dosis a aplicar para el caso del Zn (secc. 4.4.2). Dada la naturaleza micronutricional de estos dos elementos, no es frecuente referirse a un límite de toxicidad en los suelos, así que la aplicación de materia orgánica para controlar la movilidad de Cu y Zn en suelos contaminados queda supeditada a la existencia de niveles potencialmente solubles de estos metales, especialmente bajo las condiciones específicas de generación de drenaje ácido, que excedan los  $2,000$  y  $10,000\text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente, mismos que están reportados como anómalos para suelos (Galán y Romero, 2008), niveles que en ningún caso se alcanzan una vez aplicados los tratamientos.

**Tabla 4.21. Cantidades  $M_{ext}$  después del tratamiento MO ( $mg\ kg^{-1}_{material}$ ) en cada mezcla experimental suelo-jal (s:j): A:100 suelo, B: 80:20 s:j, C: 60:40 s:j, D: 40:60 s:j, E: 20:80 s:j, F:100 jal.**

Sistemas		A	B	C	D	E	F	LMP ( $mg\ kg^{-1}$ )	Nivel de referencia ( $mg\ kg^{-1}$ )
								NOM-052- SEMARNAT-1993 (SEMARNAT, 1993)	NOM-021- RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2001)
<b>Cd</b>	b	0.52	1.7	2.1	2.5	2.9	<b>3.0</b>	20	$\geq 3$ (peligroso)
	m	0.66	1.2	2.1	2.2	2.8	<b>3.0</b>		
	a	0.39	1.0	1.6	2.0	2.6	2.8		
<b>Cu</b>	b	ND	12.0	16.0	13.4	12.9	20.3	100	0.2 $\leq$ (adecuado)
	m	0.16	6.4	10.7	10.5	10.9	18.4		
	a	0.26	3.2	3.9	4.4	5.2	9.2		
<b>Pb</b>	b	21.5	71.4	<b>123.7</b>	<b>185.5</b>	<b>198.4</b>	<b>242.0</b>	100	$\geq 100$ (peligroso)
	m	23.8	55.5	<b>107.9</b>	<b>126.8</b>	<b>184.0</b>	<b>199.2</b>		
	a	23.5	46.6	69.3	81.6	116.6	<b>150.7</b>		
<b>Zn</b>	b	4.5	15.5	15.9	16.0	16.0	16.2		1 $\leq$ (adecuado)
	m	6.1	15.1	15.8	15.9	16.0	16.3		
	a	4.3	14.6	15.5	15.7	16.0	16.2		

Considerando la extensión del depósito de mineral residual, las cantidades correspondientes de materia orgánica, suministrada a dosis alta en busca del mayor abatimiento del plomo, equivaldrían a 74.5 ton, para su aplicación a las presas de jales mencionadas. La ventaja de esta enmienda agronómica radica en su bajo costo, debiendo considerar también que la degradación de la materia orgánica obligaría a la renovación periódica de este tratamiento.

Con la intención de optimizar los resultados que generan ambos tratamientos, podría pensarse en la aplicación del tratamiento FERT en la dosis media (que lleva a los niveles de plomo solamente 47 unidades por arriba de los niveles de norma, Tabla 4.17), combinado con la dosis baja del tratamiento MO. Por lo explicado anteriormente, la aplicación del tratamiento FERT puede ser realizada en una única ocasión, mientras la MO debería llevarse a cabo de forma periódica en intervalos de tiempo de 1 a 5 años.

Este esquema de tratamiento permitiría abatir las cantidades de producto agrícola aplicado hasta en un 80% respecto de un tratamiento mixto pensado con las dosis máximas de cada mejorador agronómico. Sin embargo la validación de cualquiera de estas estrategias depende de la realización de pruebas sobre el desempeño de los tratamientos en zonas piloto, directamente en campo, de estudios cinéticos sobre la formación de drenaje ácido en las presas anteriores y de la estimación de la necesidad de cal y la aplicación de la misma en función del tiempo, en las presas donde el jal aun está fresco.

# REFERENCIAS

---

- Aguirre-G., A. (1995). Electrochemical studies of cadmium, copper, lead and zinc complexation in synthetic and soil solutions. Ph. D. Dissertation, Cornell University. EEUU.
- Aguirre-G., A. (2007). Química de los suelos de inundación temporal y perenne. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Conesa, H. M, Robinson, B: H, Schulin, R. y Nowack, B. (2008). Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry*. 23:1232–1240.
- Galán, H. E. y Romero, B. A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 10: 48-60.
- Ginocchio, R. y Rodríguez, P. (2007). Validation of the terrestrial biotic ligand model: Prediction of copper toxicity to barley in soils of north-central Chile. Centro de Investigación Minera y Metalúrgica (CIMM). Chile.
- INEGI-SDS (2000). Anuario Estadístico Hidalgo Edición 2000. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática y Gobierno del Estado de Hidalgo, Secretaría de Desarrollo Social. México.
- ISO (1993). Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora - Method for the Measurement Growth, ISO-11269-1. International Organization for Standardization. Ginebra, Suiza.
- Monroy, M., Díaz-B., F., Razo, I. y Carrizales, L. (2002). Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (pb, cu, zn) y análisis de riesgo en salud en villa de La Paz-Matehuala, S.L.P. Nota informativa, Instituto de Metalurgia, U.A.S.L.P. 01 de junio de 2002. México.
- Moreno, R. T., Barbanson, L. y Coreño, A. O. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología*. 25: 1-31.
- Ortega, L. P., Xoconostle, C. B., Maldonado, M. I. E., Carrillo, G. R., Hernández, H. J., Díaz, G. M. López, M. M., Gómez, F. L. y González, C. M. C. (2009). Plant and fungal biodiversity from metal mine wastes under remediation at Zimapán, Hidalgo, Mexico. *Environmental Pollution*. 30: 1–10.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C. y Campos, A. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada*. 5: 149-155.
- Reyes, C. V. E., Veloz, R. M., Vargas, R. M., Monroy, F. M. G., Cruz, G. R., Briones, G. R., González, M. I., Teutli, L. M. M. M. y Gómez, M. R. (2005). Evaluación de las alternativas para la disminución del impacto ambiental por jales históricos en el distrito minero de Zimapán. *Ciencias Ambientales*. 21:34-47.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E. y Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient*. 24:43-54.
- Romero, F. M. y Gutiérrez, R. M. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 62:43-53.
- SEMARNAT (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un

residuo peligroso por Su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 2 de julio de 1993. México.

SEMARNAT **(2001)**. Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-**2000**, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. 7 de diciembre de 2001. México.

SEMARNAT **(2004)**. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre 2004. México.

SEMARNAT **(2006)**. Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación, 7 de junio de 2006. México.

Smith, K. A. y Mulins, C. E. **(2001)**. *Soil and environmental analysis*. 2ª ed. Marcel Dekker Inc. N. Y., EEUU.

# CONCLUSIONES

---

Con el trabajo realizado en este estudio se elaboró una estrategia para la remediación de sitios contaminados con Cu, Cd, Pb y Zn, por medio de la aplicación de tratamientos químico-agronómicos a jales mineros y suelos, cuya efectividad fue medida por medio de pruebas biológicas.

Tanto las actividades de las especies libres solubles,  $(M^{2+})_{ac}$ , como las concentraciones extractables en ácido acético,  $[M_{ext}]_{AcO-}$ , de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en cada mezcla jal-suelo y en los materiales originales fueron cuantificadas utilizando técnicas analíticas específicas. De este modo, la determinación de la especie extractable  $(M_{ext})_{AcO-}$ , así como de las especies extractables  $(M_{tot})_{ac}$ , y  $(M_{ext})_{DTPA}$ , se llevó a cabo por medio de espectroscopía de absorción atómica permitiendo establecer las dosis de tratamientos aplicables a cada mezcla jal-suelo y a los materiales puros. La actividad del metal en su forma libre,  $(M^{2+})_{ac}$  se determinó por medio de voltametría de redisolución anódica, ASV, aplicando metodologías de especiación con diferentes ligantes y cálculos químicos, con lo que fue posible cuantificar concentraciones de hasta  $10E-17$  mol  $L^{-1}$  en las muestras post-tratamientos.

Fueron aplicados cuatro tratamientos químico-agronómicos en tres diferentes dosis, a las muestras de jal y suelo colectadas, así como a mezclas de diferentes proporciones de ambos materiales, obteniendo con ello suficiente cantidad de sustrato tratado para llevar a cabo los análisis pertinentes sobre el abatimiento de las especies metálicas de estudio.

De los 4 tratamientos químico-agronómicos aplicados, se identificó a los tratamientos de fosfatos (FERT) y de materia orgánica (MO) como los que mostraron los mejores resultados en el abatimiento de las actividades de metal libre y concentraciones extractables de metal con HAcO 0.2N,  $(M_{ext})_{AcO-}$ , de los metales Cd, Cu, Pb y Zn, obteniéndose para este último reducciones en la extractabilidad de hasta 92% y 93% con los tratamientos de  $PO_4^{3-}$  y de MO, respectivamente.

Los ensayos de bio-toxicidad realizados en las mezclas experimentales sometidas a los tratamientos químico-agronómicos seleccionados, permitieron observar las relaciones entre las especies metálicas estudiadas y diferentes parámetros agronómicos. El largo de raíz fue el parámetro que presentó diferencias estadísticamente significativas ante la variación del tipo de tratamiento, dosis y mezcla jal-suelo, siendo éste el elegido para relacionarlo con la especie de metal libre. Se encontró una tendencia en el crecimiento de la radícula de los individuos del bioensayo a disminuir su tamaño con el incremento de metal libre presente en las mezclas y con la disminución de las dosis de tratamiento, de modo que las cantidades de  $M^{2+}$  pueden llegar a establecerse como indicadores de la biotoxicidad de un sustrato contaminado por metales como el Cd, Cu, Pb, y Zn, tomando como variable de respuesta al largo de raíz. El crecimiento de raíz de la especie indicadora sugiere que la MO y los  $PO_4^{3-}$  pudieran aplicarse como mejoradores de los ambientes afectados con jales y/o suelos contaminados, pues ambos favorecieron el desarrollo de la planta, en contra de los tratamientos con sustrato contaminado pero sin mejorador químico (MO y  $PO_4^{3-}$ ).

La efectividad de los tratamientos de MO y FERT para abatir el  $[M_{ext}]_{AcO-}$  los convierte en procedimientos prometedores para la estabilización química y la disminución de la movilidad de los metales potencialmente tóxicos estudiados, presentando ventajas como su aporte de elementos nutrimentales

como el P y el K y en el caso del fertilizante  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , su aplicación en una sola exhibición y su fácil adquisición al ser un producto común de uso agrícola, todas ellas implicando la factibilidad de aplicarlos tanto para disminuir la movilidad de metales tóxicos, como a modo de plataforma para el desarrollo de actividades de fitorremediación y/o de fitominería, dado que ambos tratamientos (MO y FERT) favorecieron el desarrollo de la planta según lo mostrado por los datos obtenidos sobre el crecimiento de raíz de la especie indicadora.

Cabe mencionar, de forma adicional, que de la caracterización del suelo se obtuvieron datos sobre su adecuada fertilidad, favorable para el crecimiento vegetal en las zonas donde exista una mezcla entre el jal de las presas y el suelo de los entornos, como actualmente sucede en los linderos de las presas más antiguas. A su vez, la caracterización del jal fresco dio a conocer sus condiciones estabilizadas, bajo las cuales los metales de interés para este estudio no están en forma disponible en extractos acuosos; sin embargo, un extractante más poderoso, el  $\text{HAcO}$  0.2N, reveló que los metales Cd, Cu, Pb, y Zn pueden liberarse de la matriz sólida del jal, lo que eventualmente se espera que suceda, dadas las condiciones de acidez potencial (equivalente a la liberación de una acidez de  $28 \text{ kg-H}^+ \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ) y DQO (con la posible liberación de  $30 \text{ kg-H}^+ \text{ ton}^{-1}\text{jal}$ ), en combinación con el intemperismo al que se encuentra expuesto. La caracterización de los jales y suelos estudiados fue necesaria para la correcta interpretación de los resultados de los tratamientos químico-agronómicos.

Finalmente, puede decirse que las cantidades de las especies metálicas  $[\text{M}_{\text{tot}}]_{\text{ext}}$  y  $(\text{M}^{2+})$  pueden usarse como parámetros que ayuden a establecer estrategias de remediación para presas de jales en función del potencial de riesgo de toxicidad asociado con las concentraciones encontradas de estas dos especies, confirmando de este modo la hipótesis inicial planteada.

Es recomendación pertinente el estudio de la disponibilización de las formas aniónicas del arsénico III y V en la solución del suelo debido a la aplicación del tratamiento con fosfatos, dada la abundancia del arsénico en sus formas  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{AsO}_3^{3-}$  y el importante problema de contaminación de los mantos freáticos de la zona de estudio por este elemento, aunado a la capacidad de los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  dadas las propiedades análogas entre fosfatos y arseniatos para competir por los sitios de sorción en de arcillas, materia orgánica y grupos oxo-hidroxo de las fases sólidas del suelo. En este sentido, la aplicación del tratamiento con fosfatos debe quedar supeditada a la ausencia de *efectos secundarios* nocivos para el suelo y los cuerpos de agua próximos a las presas, aunque ciertamente el empleo de una planta indicadora, sensible a minúsculas actividades de metal soluble, asegura la inocuidad del medio, al respecto de cualquier contaminante presente en el medio de crecimiento.

Es necesario continuar con investigaciones que analicen el desempeño en campo de los tratamientos y su impacto sobre otros metales y el arsénico, así como estudios cinéticos sobre la formación de drenaje ácido en las presas anteriores y de la estimación de la necesidad de cal en función del tiempo, en las presas donde el jal aun está fresco, para la validación de cualquiera de las estrategias propuestas.

# ANEXO I

## Equipos utilizados en la medición de propiedades químicas

EQUIPO	PROPIEDAD MEDIDA	MODELO	CALIBRACIÓN
Potenciómetro	pH	Mettler Toledo, MP230 Electrodo Sensorex Eficiencia: 100.1	Estándares comerciales pH=4.10, 7.00, 10.00
Conductímetro	CE	Conductronic Modelo PC18. Eficiencia: 97%	Estándar comercial KCl 0.01N (1413 $\mu$ S)
Espectrofotómetro UV-Vis	$N_{disp}$ , $P_{disp}$	Coleman Modelo 35	Disolvente de trabajo (H <sub>2</sub> O desionizada)
Fotoflamómetro	Cationes (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )	Corning, Modelo 400	Disolvente de trabajo (H <sub>2</sub> O desionizada)
Analizador polarográfico Princeton Applied Research	Metales (M <sup>2+</sup> )	PAR Modelo490  Electrodo de trabajo HDME: Modelo 303 <sup>a</sup>	Soluciones estandarizadas de las sales de nitrato para Cd, Cu, Pb, Zn en concentraciones de 10-2 M en solución ligeramente ácida, pH=5, (Manual del proveedor).
Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian	Metales (M <sub>T</sub> )	SpectraAA55 Lámparas de cátodo hueco: Co/Cr/Cu/Fe/Mn/Ni y Ag/Cd/Pb/Zn	Estándares comerciales según especificaciones del proveedor.
Equipo portátil de fluorescencia de rayos X, Thermo Scientific.	Metales total	NITON XL3T	Estándares certificados Till 4. Thermo Scientific.