



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

EFECTO DEL ENCALADO, ABONADO Y FERTILIZACIÓN DE JALES MINEROS  
ÁCIDOS SOBRE LA BIODISPONIBILIDAD QUÍMICA Y BIOACUMULACIÓN DE Cu,  
Cd, Pb y Zn En *Festuca arundinacea*

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

PRESENTA:  
ELIZABETH CRUZ RUIZ

Director de Tesis:  
Dr. Arturo Aguirre Gómez  
FES-Cuautitlán-UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México Noviembre 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **MIEMBROS DEL JURADO**

**Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz  
Facultad de Química-UNAM**

**Dr. Mario Villalobos Peñalosa  
Instituto de Geología-UNAM**

**Dr. Francisco Martín Romero  
Instituto de Geología-UNAM**

**Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez  
Facultad de Química-UNAM**

**Director de Tesis:  
Dr. Arturo Aguirre Gómez  
FES-Cuautitlán-UNAM**

---

---

# *Dedicatorias*

*“Cuando crees que ya no puedes más, siempre aparece (como salida de la nada) una lucecita.  
Esta lucecita renovará tus fuerzas y te dará la energía para dar un paso más.”*

*Elizabeth Kübler-Ross (1926-2004); Psiquiatra y escritora*

***“La Felicidad sigue a una mente virtuosa como la sombra sigue al cuerpo”***

A la vida, a mi Dios por el ser.

A la memoria de una extraordinaria mujer y dos valiosos hombres, que dejaron huella, siempre vivirán en mi corazón, sé que están muy contentos al igual que yo en cerrar este ciclo, son el mayor tesoro que la vida me dio los QUIERO, Gracias.

Mi abuela-mamá Alicia Santiago Cruz  
Mi abuelo-papá Bernardino Ruiz Hernández  
Mi amigo Dr. Jorge Enrique Gama Castro

A mi hermana Araceli, por su cariño, nobleza, confianza, inteligencia y apoyo incondicional, eres un ejemplo de fortaleza y humildad, te quiero.

A mi hermano Miguel Ángel por toda su paciencia y apoyo incondicional, por cada uno de tus abrazos y palabras de aliento que me hicieron ver cada día con una nueva esperanza, por haber sido muy fuerte en los momentos difíciles, salimos adelante chaparro, gracias.

A mi cuñado José y sobrino José Ángel que quiero como mi hermano pequeño, gracias por la familia que hemos formado, los quiero mucho.

Dra. Lupita e Ing. Eulalio por su cariño, impulso, confianza, gracias por hacerme parte de su familia los quiero mucho, son un ejemplo de vida llena de valores que me han ayudado a crecer no solo como profesional si no como persona. Mi respeto y admiración para ambos.

A mis padres Micaela y Matías, por hacerme madurar y enseñarme que no hay imposibles y que cuando existe confianza en uno mismo, todo se puede lograr.

A mi hermano Julio eres un gran hermano y una excelente persona, gracias por siempre hacerme sonreír.

A Fátima, Atziry, Mariel y José Luis, mis sobrinas y ahijados que quiero mucho, gracias por hacerme ver que una sonrisa y un abrazo vuelve mágico todo.

A mis Alumnos de la FES-Cuautitlán-UNAM, gracias por permitirme trabajar con ustedes, ha sido un placer trabajar con excelentes personas.

A chooper mi compañero y amigo del alma durante 17 años, por cada uno de los momentos que pasamos juntos, cumpliste muy bien tu misión en esta vida porque me hiciste muy feliz, fuiste un excelente perrito, te quiero.

---

# *Agradecimientos*

*“Actuar es fácil, pensar es difícil; actuar según se piensa es aún más difícil”  
Johan Wolfgang von Goethe (1749-1832); poeta y dramaturgo*

**“Ximeua, ximijyoti, xiixutska uan xijnemelli xinejnemi”  
Levántate, respire, sonríte y sigue adelante (Náhuatl)**

Desde lo más profundo de mi corazón le doy las gracias a cada una de las personas que me acompañaron durante este proceso, gracias por el apoyo y cariño que siempre me han brindado GRACIAS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi *alma mater*.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por permitirme desarrollarme profesionalmente

Al Instituto de Geología, Laboratorio de Geoquímica y Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) por la infraestructura y facilidades para llevar a cabo este trabajo.

A Miriam Linares mi amiga a la cuál quiero como una hermana, gracias por estar siempre ahí, gracias por siempre tener una sonrisa.

A la M.C Raquel Domínguez, por la amistad que surgió desde que nos conocimos, gracias por siempre apoyarme en todo, eres una gran persona, un fuerte abrazo.

A la Dra. Carolina<sup>†</sup> gracias por haberme enseñado a ser una mejor persona se que algún día nos volveremos a reunir, un fuerte abrazo.

A Ixchel y el M.C Gilberto, gracias por la bonita amistad que formamos siempre seremos una gran pandilla, los quiero mucho.

Al Dr. Raymundo G. Martínez gracias por la bonita amistad que existe nunca olvidaré su primer día de clase, fue realmente una clase de enseñanza de vida.

A la Química Mercedes Montemayor por su amistad y cariño que siempre me ha demostrado a través de estos años. Usted también es para mí una de las páginas más bellas, enriquecedoras y significativas de mi vida. La quiero mucho, gracias por la gran calidad humana que tiene.

A Gris por la amistad y cariño que existe, gracias por tu tiempo y por cada una de tus platicas.

De manera muy especial a mi tutor: Dr. Arturo Aguirre Gómez, por la oportunidad, tiempo y sobre todo la confianza que me ha brindado, gracias por transmitirme sus conocimientos y permitirme trabajar con usted en el laboratorio de Investigación en Química Agrícola y Ambiental (LAIQAA) FES-Cuautitlán-UNAM.

Un profundo agradecimiento por su apoyo y/o revisión a mi tesis: Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz, Dra. Águeda Elena Cenicerros Gómez, Dr. Francisco Martín Romero y Dr. Mario Villalobos Peñalosa, gracias por su tiempo.

A mis amigas, gracias por el gran cariño que sigue entre nosotras: Julieta, Mónica, María Elena y Vero.

A mis amigos y compañeros que hicieron muy amena mi estancia durante la maestría, al grupo de paleosuelos, gracias.

A la Dra. Paloma Nadal por su amistad, colaboración y experiencia.

A todos los integrantes del laboratorio de Investigación en Química Agrícola y Ambiental (LAIQAA) FES-Cuautitlán-UNAM, gracias.

A Guille y Ángeles por su amistad, apoyo y facilidades que me brindaron en los laboratorios de la FES-Cuautitlán-UNAM campo 4.

A las secretarías del posgrado María Luisa y Gloria, por todas las facilidades que me brindaron y sobre todo por su amistad.

A mis amigos y colegas de la sección de Química Inorgánica, del Laboratorio L-302 de Química de Suelos y Nutrición Vegetal y Química Analítica de la FES-Cuautitlán-UNAM.

A mi querido Amigo-compañero Tobi, gracias por ser un perrito tan cariñoso, por esos ojos de lealtad que siempre me muestras, te quiero mucho.



# CONTENIDO

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivos generales	3
2.2. Objetivos particulares	3
<b>3. HIPÓTESIS</b>	<b>4</b>
<b>4. REVISIÓN DE LITERATURA</b>	<b>5</b>
<b>4.1 Fundamentos químicos. términos y definiciones</b>	<b>5</b>
<b>4.2 Aspectos químicos de los metales bajo estudio</b>	<b>5</b>
<b>4.3 Suelo</b>	<b>8</b>
4.3.1 Propiedades del suelo	8
4.3.2 Contaminación del suelo	8
4.3.3 Dinámica de los metales pesados en el suelo	8
<b>4.4 Encalado</b>	<b>10</b>
<b>4.5 Técnicas de remediación</b>	<b>11</b>
4.5.1 Fito-remediación	12
4.5.2 Plantas hiper-acumuladoras de metales	13
<b>4.6 Especiación</b>	<b>13</b>
<b>4.7 Residuos mineros</b>	<b>14</b>
<b>4.8 Impacto ambiental</b>	<b>14</b>
<b>4.9 Normatividad vigente</b>	<b>15</b>
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
<b>5.1 Lugar donde se realizó la experimentación</b>	<b>17</b>
<b>5.2 Materiales</b>	<b>17</b>
<b>5.2.1 Instrumentos y equipos</b>	<b>17</b>
<b>5.2.2 Sustratos, enmiendas-tratamiento y material vegetal</b>	<b>18</b>
<b>5.2.3 Reactivos y soluciones</b>	<b>19</b>
<b>5.3 Métodos</b>	<b>19</b>
5.3.1 Preparación de sustratos: secado y tamizado	19
5.3.2 Caracterización de sustratos de trabajo	20
5.3.3 Evaluación de la necesidad de cal y cinética del proceso de encalado	20
5.3.4 Preparación de las mezclas jal:suelo para los bioensayos	21
5.3.5 Ensayos biológicos	23
5.3.5.1 Pruebas de germinación	23
5.3.5.2 Bioensayos con cebada ( <i>Hordeum vulgare L.</i> )	23

5.3.5.3 Preparación de macetas para el crecimiento de <i>Festuca arundinacea</i>	24
5.3.6 Procedimientos para la determinación de Metal total y para la extracción-especiación química de Cd, Cu, Pb y Zn	25
5.3.7 Diseño experimental y Análisis estadístico	25
<b>6. RESULTADOS y DISCUSIÓN</b>	<b>25</b>
<b>6.1 Caracterización de los sustratos: jal y suelo</b>	<b>26</b>
<b>6.2 Evaluación de la necesidad de cal y cinética del proceso de encalado</b>	<b>27</b>
<b>6.3 Cuantificación del contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn</b>	<b>33</b>
<b>6.4 Extracción-Especiación química de Cd, Cu, Pb y Zn: Metal soluble, intercambiable y fito-disponible</b>	<b>35</b>
6.4.1 Cadmio	35
6.4.2 Cobre	38
6.4.3 Plomo	41
6.4.4 Zinc	44
<b>6.4.5 Cálculos de especiación química</b>	<b>48</b>
6.4.5.1 Especiación química del Cu	48
6.4.5.2 Especiación química del Pb	52
6.4.5.3 Especiación química del Zn	56
<b>6.5. Bioensayo con (<i>Hordeum vulgare</i> L): Efectos del gradiente de contaminación y de las enmiendas-tratamiento</b>	<b>60</b>
<b>6.6 Análisis de correlación entre la disponibilidad metálica y la respuesta del bioensayo (fito-toxicidad)</b>	<b>64</b>
<b>6.7 Cuantificación de metal presente en pastos de <i>Festuca arundinacea</i></b>	<b>67</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>77</b>
<b>8. RECOMENDACIONES</b>	<b>79</b>
<b>9. ANEXOS</b>	<b>80</b>
<b>10.REFERENCIAS</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1</b>	18
a).Plano de ubicación de las minas el Monte y el Carrizal, en el municipio de Zimapán, en el Estado de Hidalgo. <b>b)</b> Vista aérea de las instalaciones de la mina de las presas de jales. (Imagen tomada de google earth, 2017	
<b>Figura 2a</b>	21
Proceso de encalado del jal ácido con hidróxido de calcio $\text{Ca(OH)}_2$	
<b>Figura 2b</b>	22
Imágenes de los tratamientos-mezcla de jal encalado-suelo, jal-encalado con fosfatos ( $\text{PO}_4$ )-suelo y jal-encalado con materia orgánica (MO)-suelo.	
<b>Figura 3</b>	23
Ejemplo de la prueba de viabilidad y germinación de las semillas cebada ( <i>Hordeum vulgare L.</i> ).	
<b>Figura 4</b>	24
Imágenes del bioensayo de cebada ( <i>Hordeum vulgare L.</i> )	
<b>Figura 5a</b>	28
Curva de titulación ácido-base del suelo de Zimapán. Los valores negativos en las abscisas indican la adición de mmoles <sub>c</sub> de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles <sub>c</sub> de $\text{Ca(OH)}_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.	
<b>Figura 5b</b>	29
Cinética de neutralización del suelo de Zimapán Los valores negativos de la leyenda, indican la adición de mmoles <sub>c</sub> de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles <sub>c</sub> de $\text{Ca(OH)}_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.	
<b>Figura 6a</b>	30
Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis baja. Los valores de mmoles <sub>c</sub> $\text{OH}^-$ , indican la adición de $\text{Ca(OH)}_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).	
<b>Figura 6b</b>	31
Cinética de neutralización del jal de Zimapán: pH vs t (días). Los datos y líneas de regresión indican los valores de pH en el tiempo, tras la adición de los mmoles <sub>c</sub> de $\text{Ca(OH)}_2$ reportados en la tabla 6. Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.	
<b>Figura 7</b>	32
Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis media. Los valores de mmoles <sub>c</sub> $\text{OH}^-$ , indican la adición de $\text{Ca(OH)}_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).	
<b>Figura 8</b>	33
Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis alta. Los valores de mmoles <sub>c</sub> $\text{OH}^-$ , indican la adición de $\text{Ca(OH)}_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).	
<b>Figura 9</b>	37
Niveles de Cd $\text{MgCl}_2$ -intecambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$ ( $\text{PO}_4\text{A}$ 100:0; $\text{PO}_4\text{B}$ 75:25; $\text{PO}_4\text{C}$ 50:50; $\text{PO}_4\text{D}$ 25:75; $\text{PO}_4\text{E}$ 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y $\text{PO}_4$ significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.	

- Figura 10** Niveles de Cu  $\text{CaCl}_2$ -soluble,  $\text{MgCl}_2$ -intecambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 40
- Figura 11** Niveles de Pb-DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 43
- Figura 12** Niveles de Zn  $\text{CaCl}_2$ -soluble,  $\text{MgCl}_2$ -intecambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 47
- Figura 13** Diagrama de especiación química del Cu, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[\text{Cu}]_{\text{soluble}}=5.8\text{E}-6$  M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c). 51
- Figura 14** Diagrama de especiación química del Pb, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[\text{Pb}]_{\text{soluble}}=1.14\text{E}-6$  M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c) 55
- Figura 15** Diagrama de especiación química del Zn, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[\text{Zn}]_{\text{soluble}}=1\text{E}-5$  M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c) 59
- Figura 16** Largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare* L.) entre las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal

- adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 63
- Figura 17** Efecto de la mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), del largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare L.*), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 63
- Figura 18** Efecto de los tratamientos sobre cada mezcla-gradiente de contaminación. a) Mezcla A (100% Jal :0% suelo), b. Mezcla B (75% Jal :25% suelo), c. mezcla C (50% Jal : 50% suelo), d. Mezcla D (25% Jal : 75 % suelo) y e. Mezcla E (0% Jal :100% suelo), del largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare L.*), las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos. 64
- Figura 19** Relación entre la extracción de: a) Cd, b) Cu, c) Pb y d) Zn DTPA-fitodisponible vs largo de raíz (cm) de cebada (*Hordeum vulgare L.*) 66
- Figura 20** Concentración de Cd [µg/Kg] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal- suelo-PO<sub>4</sub> gráficos de color azul (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Cd total en planta [µg/g] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*. 70
- Figura 21** Concentración de Cu [µg/Kg] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal- suelo-PO<sub>4</sub> gráficos de color azul (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Cu total en planta [µg/g] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*. 72

- Figura 22** Concentración de Pb [ $\mu\text{g/Kg}$ ] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal- suelo- $\text{PO}_4$  gráficos de color azul ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Pb total en planta [ $\mu\text{g/g}$ ] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*. **74**
- Figura 23** Concentración de Zn [ $\mu\text{g/Kg}$ ] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal- suelo- $\text{PO}_4$  gráficos de color azul ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Zn total en planta [ $\mu\text{g/g}$ ] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*. **76**
- Figura 24** Curva de Calibración: a) Cd, b) Cu, c) Pb y d) Zn obtenidas mediante la técnica de ICP-OES. **80**
- Figura 25** Largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare* L.) para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%). **81**
- Figura 26** Fotos mezclas Jal encalado de *Festuca arundinacea* : a)JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100. **82**
- Figura 27** Fotos de los mezclas de jal-materia orgánica adicionada como composta de *Festuca arundinacea*: a) JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100. **82**
- Figura 28** Fotos de los mezclas de jal- fosfatos adicionado como fosfato monopotásico de *Festuca arundinacea* : ) JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100. **83**

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1</b>	Poder neutralizante y pesos equivalentes, Peq, de algunos materiales de encalado comunes. <span style="float: right;">11</span>
<b>Tabla 2</b>	Proporciones (% peso/peso) de jal y suelo, usadas en la preparación de las mezclas experimentales. <span style="float: right;">21</span>
<b>Tabla 3</b>	Cantidad de material usado de fosfatos (PO <sub>4</sub> ) y materia orgánica (MO) para cada tratamiento, y aplicados por dosis a cada mezcla jal-suelo. <span style="float: right;">22</span>
<b>Tabla 4</b>	Caracterización de las propiedades químicas del suelo y jal. <span style="float: right;">26</span>
<b>Tabla 5</b>	Cinética de regulación ácido-base del suelo de Zimapán. Variación del pH vs. tiempo, a diferentes dosis de ácido/base. Los valores negativos de mmoles H <sup>+</sup> indican la adición de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles <sub>c</sub> de Ca(OH) <sub>2</sub> . <span style="float: right;">28</span>
<b>Tabla 6</b>	Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis bajas de mmoles <sub>c</sub> OH <sup>-</sup> adicionados como Ca(OH). <span style="float: right;">30</span>
<b>Tabla 7</b>	Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis medias de mmoles <sub>c</sub> OH <sup>-</sup> adicionados como Ca(OH) <sub>2</sub> . <span style="float: right;">31</span>
<b>Tabla 8</b>	Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis altas de mmoles <sub>c</sub> OH <sup>-</sup> adicionados como Ca(OH) <sub>2</sub> . <span style="float: right;">32</span>
<b>Tabla 9</b>	Valores totales de Cd, Cu, Pb y Zn medidos por FRX para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos. <span style="float: right;">34</span>
<b>Tabla 10</b>	Concentración de Cd determinada en los extractos CaCl <sub>2</sub> -soluble, MgCl <sub>2</sub> -intercambiable y DTPA-fitodisponible <span style="float: right;">35</span>
<b>Tabla 11</b>	Cuantificación de Cu por ICP para los extractos CaCl <sub>2</sub> -soluble, MgCl <sub>2</sub> -intercambiable y DTPA-fito-disponible <span style="float: right;">38</span>
<b>Tabla 12</b>	Cuantificación de Pb por ICP para los extractos CaCl <sub>2</sub> -soluble, MgCl <sub>2</sub> -intercambiable y DTPA-fitodisponible <span style="float: right;">41</span>
<b>Tabla 13</b>	Cuantificación de Zn por ICP de metales para los extractos CaCl <sub>2</sub> -soluble, MgCl <sub>2</sub> -intercambiable y DTPA-fito-disponible <span style="float: right;">44</span>
<b>Tabla 14</b>	Especiación del cobre. Porcentaje de las especies dominantes del Cu en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Cu total soluble de 5.8E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993). <span style="float: right;">49</span>
<b>Tabla 15</b>	Especiación del cobre. Porcentaje de las especies dominantes del Cu en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Cu total soluble de 5.8E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos <span style="float: right;">50</span>

	reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).	
<b>Tabla 16</b>	Especiación del plomo. Porcentaje de las especies dominantes del Pb en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Pb total soluble de 1.14E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).	<b>53</b>
<b>Tabla 17</b>	Especiación del plomo. Porcentaje de las especies dominantes del Pb en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Pb total soluble de 1.14E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).	<b>54</b>
<b>Tabla 18</b>	Especiación del zinc. Porcentaje de las especies dominantes del Zn en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Zn total soluble de 1E-5 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).	<b>57</b>
<b>Tabla 19</b>	Especiación del zinc. Porcentaje de las especies dominantes del Zn en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Zn total soluble de 1E-5 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).	<b>58</b>
<b>Tabla 20</b>	Rendimientos por muestreo (totales y promedio), en g de peso seco de <i>Festuca arundinacae</i>	<b>67</b>
<b>Tabla 21</b>	Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Cd total en planta, Cantidad de Cd [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie <i>Festuca arundinacae</i> para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.	<b>69</b>
<b>Tabla 22</b>	Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Cu total en planta, Cantidad de Cu [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie <i>Festuca arundinacae</i> para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.	<b>71</b>
<b>Tabla 23</b>	Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Pb total en planta, Cantidad de Pb [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie <i>Festuca arundinacae</i> para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.	<b>73</b>
<b>Tabla 24</b>	Cuantificación de Zn mediante la técnica de ICP sobre la especie <i>Festuca arundinacae</i> para las diferentes mezclas-tratamientos en los tres muestreos realizados	<b>75</b>



## ABREVIATURAS

**CE:** Conductividad eléctrica

**CEA:** Centro de enseñanza agropecuaria

**CIC:** Capacidad de intercambio catiónico

**DMS:** Diferencia mínima significativa

**DQO:** Demanda química de oxígeno

**DTPA:** ácido dietilentriaminopentaacético

**EDTA:** ácido etilendiaminotetraacético

**EPT:** Elementos potencialmente tóxicos

**FRX:** Fluorescencia de rayos X

**ICP-OES:** Espectrofotómetro de Emisión óptica por Plasma Acoplado Inductivamente

**IUPAC:** Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

**ISO:** Organización Internacional de Normalización

**LABQA:** Laboratorio de Geoquímica Ambiental ubicado en el Instituto de Geología, y del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental

**LAIQAA:** Laboratorio de Análisis e Investigación en Química Agrícola y Ambiental

**LC:** límite de cuantificación

**LD:** Límite de detección

**LR:** Largo de Raíz

**MEZCLA A:** Mezcla de material compuesta por jal-suelo en proporción 100:0

**MEZCLA B:** Mezcla de material compuesta por jal-suelo en proporción 75:25

**MEZCLA C:** Mezcla de material compuesta por jal-suelo en proporción 50:50

**MEZCLA D:** Mezcla de material compuesta por jal-suelo en proporción 25:75

**MEZCLA E:** Mezcla de material compuesta por jal-suelo en proporción 0:100

**MO:** Materia Orgánica

**ND:** No detectado

**OCDE:** Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico

**PA:** Potencial de acidez

**Peat moss:** comúnmente conocido como musgo de turbera, pertenece al género *Sphagnum* cuya característica principal es que retiene muy bien la humedad y presenta un adecuado intercambio de aire.

**PN:** Potencial de neutralización

**PO<sub>4</sub>:** Fosfato

## RESUMEN

La actividad minera presenta efectos nocivos sobre el medio ambiente debido a la deposición “no controlada” de los residuos resultantes de la extracción mineral llamadas “presas de jales” o minas abandonadas. Dichos residuos representan un alto potencial de toxicidad para los organismos vivos, el deterioro de la fertilidad, y la pérdida del valor económico, de los suelos, aunado a su posible e inminente filtración hacia los mantos acuíferos cercanos a las zonas de explotación minera.

México al ser un país con abundantes recursos minerales, ha marcado una tradición minera, entre los principales yacimientos que se han explotado destacan los establecidos en Taxco, Pachuca, Zacatecas, Santa Bárbara, Charcas, La Paz y Zimapán. El distrito minero de Zimapán genera cantidades considerables de residuos durante el proceso de obtención de metales depositándose en las denominadas “presas de jales”. El objetivo de este trabajo fue generar una propuesta de fitoremediación aplicable a jales ácidos y suelos contaminados con Cd, Cu, Pb y Zn provenientes de las presas “El Monte” y “Carrizal”, localizadas en el municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo. Se realizó la caracterización de los sustratos: jal y suelo, la evaluación de la necesidad de cal y de la cinética del proceso de encalado, así como la relación-balance entre la acidez potencial y el potencial de neutralización. Se aplicaron tres tratamientos como enmiendas: material encalante (cal-apagada  $\text{Ca(OH)}_2$ ), materia orgánica (MO) adicionada como composta y fosfato ( $\text{PO}_4$ ) adicionado como fosfato monopotásico, a cinco mezclas con diferentes gradientes de contaminación (jal-suelo en las siguientes proporciones: 100:0; 75:25; 50:50; 25:75 y 0:100). Se llevó a cabo un bioensayo para evaluar la respuesta de plantas de cebada (*Hordeum vulgare* L.) sensibles a la presencia de metales pesados para las mezclas-tratamiento jal-suelo, el parámetro agronómico medido fue la longitud de raíz. Se realizaron un conjunto de extracciones químicas con la finalidad de evaluar la fitodisponibilidad-fitotoxicidad de los metales bajo estudio. Asimismo, se probó un cultivo perenne, con potencial tolerante a los metales, y de rebrote-corte con la especie de *Festuca arundinacea*. A partir de los resultados obtenidos de los valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, se pudo determinar en forma precisa y adecuada la dosis necesaria para neutralizar expeditamente el jal con pH 2 llegando a obtener un valor de pH de 6.8. La cuantificación del contenido de metal total Cd, Cu, Pb y Zn presente en las mezclas y detectables por FRX mostraron que tras la adición de suelo en proporciones cada vez mayores, estos valores de metal total disminuyen, efecto que se ve aún más aumentado con la adición de fosfatos y de materia orgánica, siguiendo la proporción de adición de estas enmiendas. En cuanto a los análisis de especiación química para los metales Cd, Cu, Pb y Zn se determinó que la tendencia es hacia la disminución a medida que el gradiente de contaminación varía de jal a suelo de los metales, así mismo se determinó la siguiente tendencia de extractabilidad: metal fito-disponible (DTPA) > metal intercambiable ( $\text{MgCl}_2$ ) > metal soluble ( $\text{CaCl}_2$ ). 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 para la especie de cebada (*Hordeum vulgare* L.), observándose una disminución con el aumento de la proporción de jal. En términos generales tanto los fosfatos como la materia orgánica lograron abatir la cantidad de Cd, Cu, Pb y Zn presente en la especie de *Festuca arundinacea*. Estos resultados implican la factibilidad de uso de procedimientos de encalado, abonado y fertilización en actividades de fitoremediación.

**Palabras clave:** Encalado, jales, extractabilidad, fito-remediación, *Festuca arundinacea*, *Hordeum vulgare* L.

# I. INTRODUCCIÓN

## ANTECEDENTES

### Minería en México

México es uno de los países de Latinoamérica que se encuentra localizado en una región volcánica rica en minerales. La tradición minera en el país se remonta a la época prehispánica, con la explotación de yacimientos ubicados principalmente en las zonas de Taxco, Pachuca, Guanajuato y Querétaro. Dicha actividad adquirió una gran relevancia económica y social hasta el periodo de la colonia, convirtiéndose entonces en el motor de crecimiento económico y modernización de la Corona Española. La minería suministró insumos a la industria de la construcción, metalurgia, siderurgia y química por más de tres siglos, ayudando a generar infraestructura en el país. (COREMI, 1994; Gutiérrez *et al.*, 2007).

Históricamente, las actividades mineras han generado residuos, los cuales se han acumulado en las denominadas “presas de jales”. Estas presas de jales están distribuidas en diferentes regiones de México y, dependiendo de su peligrosidad potencial, y de las medidas que se tomaron al momento de su abandono, pueden representar un riesgo para el ambiente (Gutiérrez *et al.*, 2007).

A nivel internacional, los suelos contaminados con metales pesados han aumentado notablemente en los últimos 75 años como resultado de la industria minera, del refinamiento, del beneficio de productos mineros, y de la liberación al ambiente de emisiones industriales contaminantes, y de los residuos de metales pesados, como cadmio, plomo, cobre, cinc, etc., que continuamente son liberados al entorno sin la observación de medidas adecuadas de disposición que minimicen el impacto ambiental de estas sustancias. (Velasco *et al.*, 2004; García *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005).

Un caso en específico es el distrito minero de Zimapán ubicado en el Estado de Hidalgo, México, el cual genera grandes cantidades de residuos tipo skarn Zn, Pb, Ag-(Cu), en los distritos mineros “El Carrizal” y “El Monte”(Méndez y Armienta,2003). Los residuos mineros, son depositados y almacenados en presas de jales, donde son expuestos a las condiciones climáticas ambientales, al respecto, existen diversos estudios que mencionan las características mineralógicas de estas presas (Romero *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2008; Moreno Tovar *et al.*, 2012). Los minerales dominantes son: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{AsFeS}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), plomo y sulfosales de antimonio (Armienta *et al.*,2007).

Algunos trabajo de remediación en la zona de Zimapán han evaluado el drenaje ácido de los residuos y rocas. Por esta razón, y con fines de fito-remediación, es importante realizar investigación científica orientada a garantizar el éxito del proceso “remediación-fitoestabilización”, por lo que, por un lado; el proceso de agro-remediación del sitio debe no solo abatir la fracción fito-tóxica de los metales, sino generar condiciones fito-estables para generar una cobertura vegetal a usar en el proceso de remediación; y por el otro lado, la fito-remediación, que conlleva al uso de plantas tolerantes e hiperacumuladoras de metales, debe enfocarse a hacer eficientes los aspectos de absorción y transporte nutrimental, así como potencializar los proceso de hiper-acumulación. Con este fin en mente, debe hacerse énfasis en la especiación química de los metales de interés, ya sean ligeros o pesados, o nutrimentales y tóxicos, así como en el estudio de su dinámica y cinética de distribución y acumulación en la parte aérea. Estos dos conceptos en conjunto para asegurar una coordinada operación de mecanismos que contribuyan favorablemente al proceso de rehabilitación de suelos y residuos mineros contaminados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos generales

- a) Plantear un método de fito-remediación aplicable a jales y suelos contaminados con Cd, Cu, Pb y Zn, que involucre el uso de procedimientos agronómicos (encalado, abonado, fertilización, etc), que abatan por un lado la actividad química de los metales fito-tóxicos, y que permita, por el otro, establecer una cobertura vegetal con una planta que muestre habilidades *ad hoc* para tolerar o hiper-acumular metales. Esta planta deberá generar altos volúmenes de biomasa, ser de rápido crecimiento, ser de rebrote, y formar follaje que pueda ser cosechado a intervalos regulares, y remover eficientemente metales del suelo.
- b) Realizar estudios para diagnosticar, mediante un conjunto de extracciones químicas que puedan ser indicativas de la fitodisponibilidad-fitotoxicidad de los metales bajo estudio, si existe una correlación entre la especiación-concentración de los metales presentes en un gradiente de contaminación metálica preparado con mezclas de jal-suelo-jal tratados, y el desempeño agronómico y de fito-absorción metálica por la planta.

### 2.2. Objetivos particulares

- ✓ Realizar estudios de evaluación de la necesidad de cal y de la cinética del proceso de encalado, para una efectiva neutralización de la acidez activa y un efectivo abatimiento de la actividad química de los metales bajo estudio. Asimismo, evaluar la relación-balance entre la acidez potencial y el potencial de neutralización, que resulte en una ulterior aplicación de cal para neutralizar cualquier acidez potencial que aún esté presente en los jales bajo estudio.
- ✓ Valorar el comportamiento de una planta sensible a los elementos potencialmente tóxicos EPT's (bioensayo con plantas de cebada (*Hordeum vulgare L.*), como medio indicador para evaluar la efectividad de los procesos de abonado y fertilización con fosfatos para abatir las actividades químicas de los EPT's bajo estudio, por un lado, y por otro para favorecer el ambiente de crecimiento de la especie vegetal a establecer como cobertura vegetal.
- ✓ Realizar los análisis de correlación de los niveles extraídos de metal con la respuesta agronómica obtenida del bioensayo de toxicidad.
- ✓ Establecer un cultivo perenne, con potencial tolerante a los metales, y de rebrote-corte, que sugiera su establecimiento como propio para estos sistemas de fito-remediación.

### 3. HIPÓTESIS

- La neutralización-cinética del proceso de encalado permitirá determinar la dosis de cal necesaria para lograr un efectivo abatimiento de la acidez activa presente en los jales.
- La adición de materia orgánica y de fosfatos a las mezclas-gradiente de contaminación metálica jal-encalado-y-suelo, logrará abatir la actividad química de los metales pesados en cada una de las mezclas.
- El bioensayo de cebada permitirá seleccionar los tratamientos más efectivos para abatir la actividad fito-tóxica de los metales bajo estudio.
- Los estudios de metales, determinados mediante extracciones químicas de éstos son aplicables al diseño de estrategias de remediación.
- Se podrá establecer un cultivo perenne como cobertura vegetal, con la planta *Festuca arundinacea* en cada uno de los tratamientos y mezclas propuestas.

## 4. REVISIÓN DE LITERATURA

### Marco Teórico

#### 4.1 Fundamentos químicos: términos y definiciones

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) hace una revisión del uso de los términos más frecuentes, que definen a los metales. A continuación, y de acuerdo con Duffus (2002), se presenta un listado que enfatiza la relación que estos metales guardan con su química elemental:

- ✓ Metal. El uso convencional aplica a los elementos puros o a las aleaciones metálicas de estos elementos. En estado elemental, las propiedades que lo definen son: brillo metálico, ductilidad y maleabilidad, capacidad de perder electrones para formar iones positivos, habilidad para conducir el calor y la electricidad.
- ✓ Metaloide o semimetal. Es el elemento con aspecto y propiedades de metal, pero se comporta químicamente como un no metal (Atkins, 1997).
- ✓ Metal ligero. Aunque es un término impreciso, se ha aplicado a los metales con gravedades específicas menores a  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (Bjerrum, 1936).
- ✓ Metal pesado. Se define como aquellos cuya gravedad específica es mayor a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ .
- ✓ Metal esencial. Se refiere a aquellos metales que requieren los organismos vivos para completar sus ciclos vitales. Establecen relaciones particulares dosis-respuesta con cada organismo.
- ✓ Metal traza. Es aquel que se encuentra en bajas concentraciones (ppm o menor) dentro de las fuentes específicas, como suelos, plantas o depósitos de agua (He *et al.*, 2015).
- ✓ Metal disponible. Metal que se encuentra en una forma química accesible (libre, soluble, intercambiable, solvente-extractable, etc.) o fácilmente asimilable por los organismos vivos específicos (Aguirre, 2001; Guzmán, 2012).
- ✓ 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.
- ✓ Micronutriente (Metal): Elementos (metálicos) que son esenciales para el desarrollo de la planta pero que se requieren sólo en cantidades usualmente menores a los  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  de tejido; tales como hierro, cobre, zinc, manganeso, molibdeno, cloro, boro, cobalto y níquel.

#### 4.2 Aspectos químicos de los metales bajo estudio

A continuación, se mencionan las propiedades de los metales bajo estudio en términos de sus propiedades físico-químicas.

##### Cadmio (Cd)

El cadmio es una sustancia natural de la corteza terrestre, se encuentra como mineral combinado con otras sustancias tales como oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio), o azufre (sulfato y sulfuro de cadmio) (González, 2007).

El cadmio es un metal no esencial que está naturalmente presente en todos los suelos, en concentraciones de 0.1-1.0 mg kg<sup>-1</sup>. La forma libre Cd<sup>2+</sup> predomina a valores de pH bajos, forma sales e hidróxidos solubles. A valores de pH elevados, el Cd forma especies oxoaniónicas que aumentan su adsorción en suelos y sedimentos. Bajo condiciones reductoras, en presencia de azufre, se forma el sulfuro de cadmio (CdS) que, por su estabilidad controla su movilidad. En condiciones oxidantes predominan las especies sólidas CdO y CaCO<sub>3</sub>. El Cd también precipita formando enlaces con fosfatos, arseniatos y cromatos, entre otros aniones (ATSDR, 2005; Evanko y Dzombak, 1997).

El cadmio normalmente se encuentra como impureza en minerales de Zn (~ 3 kg Cd/ton Zn), Cu y Pb, al igual que en los de carbón y petróleo crudo. Los compuestos de Cd son muy fito-tóxicos ya que reducen la absorción de los nitratos y el transporte de los mismos de la raíz al tallo. (ASTDR, 2004; Csuros y Csuros, 2002).

### **Cobre (Cu)**

El cobre es un metal que se presenta naturalmente en rocas, suelos, aguas y aire. Es un elemento esencial para plantas y animales (incluso para los seres humanos), 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. Su adsorción al suelo es mejor a valores de pH alcalinos, mientras que a valores de pH ácido está presente en su forma libre como acuo-complejos. El ion Cu<sup>2+</sup> no es muy móvil, aunque presenta una buena disponibilidad para las plantas (ATSDR, 2004; Guzmán, 2012).

En sistemas aerobios suficientemente alcalinos, el CuCO<sub>3</sub> es la forma soluble dominante, pero también se puede encontrar como ion libre, Cu<sup>2+</sup>, y formando complejos hidroxilados (CuOH<sup>+</sup>) y Cu(OH)<sub>2</sub>. En sistemas anaeróbicos, y presencia de azufre, se puede formar el sulfuro cúprico (CuS).

El ion Cu<sup>2+</sup> es la especie más tóxica del Cu, aunque se ha demostrado también que las especies CuOH<sup>+</sup> y Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> tienen cierta toxicidad (LaGrega *et al.*, 1994).

La distribución del Cu está influenciada en gran parte por la presencia de materia orgánica y óxidos de Fe y Mn. El más importante sumidero de Cu en el suelo son los óxidos de Fe y Mn, materia orgánica, sulfuros y carbonatos, mientras que las arcillas y fosfatos son de menor importancia. La adsorción máxima entre el suelo y sus constituyentes decrece en el siguiente orden: óxidos de Mn > materia orgánica > óxidos de Fe > minerales arcillosos (Kabata *et al.*, 2004).

### **Plomo (Pb)**

El Pb se encuentra en la corteza terrestre en pequeñas cantidades (0.002%) como galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y curositita (PbCO<sub>3</sub>).

El Pb tiene estados de oxidación de 0 y +II y +IV, de los cuales el Pb(II) es la forma más común y reactiva. Cuando forma complejos con ligantes orgánicos (humatos y fulvatos), o inorgánicos (Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), se forman compuestos poco solubles (Bodek *et al.*, 1988; Kabata *et al.*, 2004). En forma de PbS este metal se oxida por la acción del agua y el oxígeno catalizada por microorganismos generalmente "Tiobacillus ferro-oxidans" para formar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que acidifica los jales. Cuando existen minerales básicos se neutraliza el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y forma sulfatos de calcio y también otros elementos como el Pb. El PbSO<sub>4</sub> es más soluble que el PbS, pero prácticamente no está disponible.

La mayor parte del plomo que se libera al medio ambiente se retiene en el suelo (Evans, 1989). Los procesos primarios que influyen en el destino del plomo en el suelo incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con la materia orgánica. Estos procesos limitan la cantidad de plomo que se puede transportar a las aguas superficiales o subterráneas (Smith *et al.*, 1995).

La mayoría de los estudios sobre la estabilización del Pb se han realizado utilizando diversas enmiendas que contienen fósforo, tales como las apatitas naturales y las hidroxapatitas (Shi y Erickson, 2001, Raicevic *et al.*, 2005), las rocas fosfatadas (Geebelen *et al.*, 2002, Cao *et al.*, 2004; Brown *et al.*, 2005; Ownby *et al.*, 2005), las sales a base de fosfato (Cao *et al.*, 2003, Ownby *et al.*, 2005), fosfato de diamonio (McGowen *et al.*, 2001), ácido fosfórico (Melamed *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2003; Brown *et al.*, 2005; Impellitteri.,2005; Scheckel *et al.*, 2005) y sus combinaciones ya que los fosfatos de plomo son una forma muy estable debido a su baja solubilidad (Bradl, 2005).

### **Zinc (Zn)**

El Zinc es un elemento que no se encuentra naturalmente en forma elemental, por lo que generalmente se extrae de la esfalerita (ZnS), mineral comúnmente asociado con la galena (PbS). Es un elemento traza esencial en la nutrición humana, animal y vegetal, y también un componente importante de enzimas; sin embargo, su consumo excesivo puede inhibir la absorción de cobre y producir una deficiencia de este último elemento (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002).

El Zinc se presenta en el estado de oxidación +2, y forma complejos con un número de aniones, aminoácidos y ácidos orgánicos, puede precipitar como  $Zn(OH)_{2(s)}$ ,  $ZnCO_{3(s)}$  y  $ZnS_{(s)}$  (Smith *et al.*, 1995).

El ion  $Zn^{2+}$  es adsorbido con facilidad por la materia orgánica, las arcillas, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y forma complejos estables con los ácidos húmicos y los fosfatos.

En medio ácido predomina la forma libre, y aumenta el grado de disociación de sus complejos orgánicos, ganando movilización hacia las aguas subterráneas. Ante la interacción con aguas salobres, el zinc unido a las arcillas tiende a desorberse por la presencia de los cationes alcalinotérreos como el  $Ca^{2+}$ , y por el  $Mn^{2+}$ . El sulfuro de zinc (ZnS) es muy insoluble y abunda en medios reductores. La sorción es un factor importante que rige la concentración de Zn en los suelos, y está influenciada por varios factores, como el pH, el contenido de arcillas minerales, la conductividad eléctrica, la materia orgánica y el tipo de suelo. En suelos calcáreos y alcalinos, la indisponibilidad del Zn se debe a su sorción en carbonatos o hidróxidos sólidos (Bradl., 2005; Evanko y Dzombak., 1997; Volke-Sepúlveda *et al.*, 2005; Guzmán., 2012).



## 4.3 Suelo

### 4.3.1 Propiedades del suelo

El suelo es un medio poroso que se formó en la superficie de la tierra a través de procesos de intemperismo físico, químico y biológico. Es un reactor biogeoquímico en el que ocurren múltiples procesos vitales abiertos en energía y materia. También se ha definido al suelo como un cuerpo natural, no consolidado, compuesto por sólidos (material mineral y orgánico), líquidos y gases, que se caracterizan por tener horizontes o capas diferenciados, resultado de las adiciones, pérdidas, transferencias y transformaciones de energía a través del tiempo, y cuyo espesor puede ir desde la superficie terrestre hasta varios metros de profundidad (Sposito, 2008). Debido al pH, humedad, temperatura, condiciones ácido-base, condiciones óxido-reducción, y procesos de sorción el suelo sufre modificaciones a corto plazo, (Kumpiene *et al.*, 2015). La fase sólida en el suelo se constituye principalmente de minerales primarios y secundarios, de materia orgánica (MO), de sesquióxidos de Al, Fe y Mn, y de carbonatos importantes para la adsorción de metales (Puga *et al.*, 2006).

Las fases gaseosa y líquida son más variables. La solución del suelo está sometida a cambios debidos a procesos de evaporación, absorción por las raíces, lluvia, riego, etc., mientras que la fase gaseosa sufre fluctuaciones de los procesos de difusión de gases y desplazamiento de aire por el suelo.

### 4.3.2 Contaminación del suelo

Se define como contaminación, según la Unión Europea, a “la introducción directa o indirecta, como consecuencia de la actividad humana, de sustancias, vibraciones, calor o ruido en el aire, el agua o el suelo que pueden ser nocivos para la salud humana, o a la calidad del medio ambiente, y que puede causar daños a la propiedad material o perjudicar o entorpecer las actividades recreativas y otros usos legítimos del medio ambiente” (Navarro *et al.*, 2007). Las concentraciones anómalas de metales pesados en los suelos pueden deberse básicamente a dos tipos de factores: causas naturales y causas antropogénicas.

- Las causas naturales pueden ser, entre otras, la actividad volcánica, los procesos de formación del suelo, los meteoros, la erosión de las rocas, y los terremotos.
- Las causas antropogénicas pueden ser la minería, la combustión de carburantes fósiles, la industria a través de los vertidos, emisiones y residuos (incineración, depósito), como algunos plaguicidas y fertilizantes, etc. (Navarro *et al.*, 2007).

### 4.3.3 Dinámica de los metales pesados en el suelo

Los metales presentes en los suelos no se comportan como elementos estáticos e inalterables, si no que siguen unas pautas de movilidad generales. La dinámica de los metales pesados en el suelo puede clasificarse de la siguiente manera (Navarro *et al.*, 2007):

- ✓ Movilización a las aguas superficiales o subterráneas.
- ✓ Transferencia a la atmósfera por volatilización.
- ✓ Absorción por las plantas e incorporación las cadenas tróficas.

- ✓ Retención de metales pesados en el suelo de distintas maneras: disueltos o fijados, retenidos por adsorción, complejación y precipitación.

Así mismo, los factores que influyen en la movilización o disponibilidad de metales pesados en el suelo son:

- **pH**

El pH es una propiedad química del suelo que tiene un efecto importante en el desarrollo de los seres vivos (incluidos microorganismos y plantas). La lectura de pH se refiere a la actividad de los iones hidrógenos activos ( $H^+$ ) que se dan en la interfase líquida del suelo, por la interacción de los componentes sólidos y líquidos.

El pH determina el grado de adsorción de los iones por las partículas de suelo, afectando así la solubilidad, movilidad, disponibilidad y formas iónicas del contaminante y otros constituyentes del suelo (Alexander, 1994). Se ha reportado que a valores de pH bajo Al, Fe y Mn llegan a ser tóxicos para las plantas debido a que se encuentran más solubles. A medida que el pH aumenta, su solubilidad disminuye, y ocurren procesos de precipitación (Sparks, 1989).

- **Condiciones óxido-reducción**

Las reacciones óxido-reducción pueden degradar compuestos orgánicos, o bien, convertir compuestos metálicos a formas que son más o menos solubles que la forma original del contaminante (Volke y Velasco, 2002). Estas condiciones redox controlan la precipitación y la disolución de los óxidos de Fe y Mn, así como la capacidad de adsorción de aniones y cationes (Sposito, 2008).

- **Adsorción e intercambio iónico**

Las partículas del suelo poseen generalmente cargas negativas superficiales que son producto, la mayoría de las veces, de la sustitución isomórfica que ocurre en los minerales arcillosos. Estas cargas son el resultado de la sustitución de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  y  $Mg^{2+}$  ó  $Fe^{2+}$  por  $Al^{3+}$ , y de la disociación directa de los grupos protónicos superficiales de los (hidr-)óxidos metálicos, de acuerdo con la reacción  $M-OH \rightleftharpoons M-O^- + H^+$ , o bien, de los grupos funcionales de la materia orgánica. La electroneutralidad global del sistema, sin embargo, debe ser satisfecha, lo cual ocurre a través de la presencia de un exceso de cationes, relativo a los aniones presentes, que se encuentran en cercana proximidad a las superficies sólida mineral y/u orgánica. Estos cationes no pueden, en forma neta, ser extraídos del sistema, sin haber sido intercambiados por otros de mayor preferencia, manteniendo siempre la electroneutralidad del sistema a través de los cationes reemplazantes (Aguirre, 2001).

- **Presencia de carbonatos**

La mayoría de los suelos de pH neutro o básico contienen proporciones más o menos elevadas de carbonatos. En los suelos ácidos, los carbonatos están ausentes. El tipo de carbonato más frecuente es la calcita ( $CaCO_3$ ), aunque en los suelos pueden encontrarse magnesita ( $MgCO_3$ ) y dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ). En suelos salinos y extremadamente básicos puede existir también el  $Na_2CO_3$ . El contenido de carbonatos en el suelo afecta directa o indirectamente a otras propiedades del suelo

como: la estructura, la textura, la actividad biológica, la capacidad de almacenaje de nutrientes y la asimilación de los elementos esenciales.

#### 4.4. Encalado

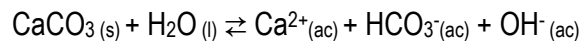
Los suelos ácidos presentan una gran variedad de problemas que interfieren con el crecimiento normal de los cultivos. Por mucho, los efectos más nocivos son el resultado de las condiciones nutricionales insatisfactorias. Algunas veces estos desórdenes nutricionales se relacionan con la toxicidad inducida por la acidez, problemas asociados con el exceso de Al y Mn solubles en el suelo, o bien, debido a las pobres condiciones físicas y biológicas, resultado de las deficiencias de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Debido a que la asimilación de nutrientes por las plantas es influenciada por el valor de pH de los suelos, tanto directa como indirectamente, y vía solubilidad de ciertos iones, la acidez del suelo puede corregirse mediante la aplicación de cal para neutralizar el exceso de acidez (Aguirre, 2001). La necesidad de cal de un suelo se define como la cantidad de material encalante necesaria para neutralizar la acidez del suelo, y así elevar su pH hasta un valor tal que no tenga efectos negativos sobre las plantas. Específicamente el encalado de los suelos agrícolas tiene como propósitos:

- ✓ Inactivar el  $\text{Al}^{3+}$  intercambiable y soluble
- ✓ Reducir la retención del fósforo
- ✓ Contrarrestar deficiencias de Ca y Mg
- ✓ Mejorar la actividad microbiológica
- ✓ Elevar la capacidad de intercambio catiónico
- ✓ Reducir la actividad química de los metales pesados

#### Materiales de encalado

Los materiales más comúnmente usados para el encalado de los suelos son los (hidr-)óxidos, carbonatos y silicatos de calcio o de calcio y magnesio. La reacción básica de un material de encalado con un suelo ácido puede ser ilustrada con el caso del carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , cuya reacción es representada como:



Tan pronto como existan suficientes iones  $\text{H}^+$  en solución, el  $\text{CaCO}_3$  continuará disolviéndose, y el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{HCO}_3^-$  serán liberados a la solución del suelo. Cuando la concentración (activa) del ion  $\text{H}^+$  ha disminuido, la tasa de disolución del  $\text{CaCO}_3$  se reduce fuertemente.

#### Materiales de encalado

- ✓ Óxido de calcio (cal viva),  $\text{CaO}$ : Producto de la calcinación de carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , según la reacción  $\text{CaCO}_3 + \Delta \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . La incorporación de este material al suelo puede presentar dificultades debido a su higroscopicidad, lo que provoca la formación de hojuelas o gránulos. Estos gránulos pueden endurecerse, apelmazándose, debido a la formación de  $\text{CaCO}_3$ , tras la absorción de  $\text{CO}_2$ , lo que limitará y retrasará la acción encaladora de este óxido. El  $\text{CaO}$  es el material más efectivo en masa con el mayor poder neutralizante (179%), comparado con el  $\text{CaCO}_3$  (de 100%) de menor poder de neutralización (ver tabla 1).

- ✓ Hidróxido de calcio (cal apagada),  $\text{Ca(OH)}_2$ : polvo blanco, preparado de la hidratación de  $\text{CaO}$ , según la reacción  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \Delta$ . Es el segundo material de encalado con un poder de neutralización equivalente a 136% (ver tabla 1).
- ✓ Carbonatos de calcio y magnesio. Se encuentran en la naturaleza como calcita,  $\text{CaCO}_3$ , o bien como dolomita,  $\text{CaMg(CO}_3)_2$ . El poder de neutralización de las dolomitas varía de 65-109%, con un promedio que oscila entre 90-98%, dependiendo de la composición y pureza del material (ver tabla 1).
- ✓ Mármol y polvo de mármol. Material derivado de la calcita,  $\text{CaCO}_3$ , este material de encalado es bajo en Mg y se encuentra combinado con arcillas que reducen su poder de neutralización, con respecto al  $\text{CaCO}_3$  (100%), a valores del orden de 70-90% (ver tabla 1).

**Tabla 1.** Poder neutralizante y pesos equivalentes,  $P_{eq}$ , de algunos materiales de encalado comunes.

Material de encalado	$P_{eq}$ (mg/mmol <sup>+</sup> )	Poder de neutralización
$\text{CaO}$	$56/2 = 28$	179
$\text{Ca(OH)}_2$	$74/2 = 37$	136
$\text{CaCO}_3$	$100/2 = 50$	100
$\text{CaMg(CO}_3)_2$	$172/4 = 86$	109

Los criterios para seleccionar el material encalante:

- ✓ Poder neutralizante.
- ✓ Eficiencia de neutralización
- ✓ Composición química

#### 4.5 Técnicas de remediación

Las técnicas de remediación involucran los procesos de destrucción, modificación de los contaminantes, extracción, separación, aislamiento y movilización del contaminante, las cuales se pueden agrupar de la siguiente manera (Volke y Velasco, 2002).

1. Lugar en que se realiza el proceso de remediación.
  - a) *In situ*. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo sin necesidad de excavar el sitio.
  - b) *Ex situ*. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento.
2. Tipo de tratamientos
  - a) Tratamiento biológico (bio-remediación). Utiliza las actividades metabólicas de ciertos organismos para degradar, transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
  - b) Tratamientos fisicoquímicos. Utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.
  - c) Tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en el suelo.

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 puede mencionar (SEMARNAT, 2009):

- ✓ Tipo de contaminante
- ✓ Tipo de suelo
- ✓ Características del sitio
- ✓ Procesos naturales en el sitio
- ✓ Aplicabilidad de la tecnología

#### 4.5.1 Fito-remediación

La fito-remediación es un proceso que utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar, concentrar y/o destruir contaminantes (orgánicos e inorgánicos) en suelos, lodos y sedimentos, y puede aplicarse tanto *in situ* como *ex situ*. Es un proceso ambientalmente limpio y seguro, y económicamente viable, debido a que se usan plantas no comestibles, las cuales una vez que han extraído los metales contaminantes del suelo, por ejemplo, pueden ser secadas, combustionadas e incineradas con la finalidad de obtener cenizas de alto grado de concentración mineral y de donde se recuperan los metales acumulados en su interior, ventaja que no ofrecen otras técnicas de recuperación de suelos (Aguirre, 2017 comunicación personal).

Los mecanismos de fito-remediación implican una variedad de técnicas para llevar a cabo la restauración de sitios contaminados, dichas técnicas involucran distintos mecanismos para la remoción de contaminantes tóxicos del ambiente como se describen a continuación (van Deuren *et al.*, 1997; Hutchinson, 2001).

1. Rizo-filtración hace uso de las raíces de las plantas para concentrar y precipitar contaminantes de sedimentos o de agua subterránea (Schnoor, 1997). Los metales son depositados en la raíz vía precipitación, intercambio iónico y complejación.
2. Fito-volatilización, se produce a medida que los árboles y otras plantas en crecimiento absorben agua junto con contaminantes orgánicos para ser exportados a la atmósfera (Volke *et al.*, 2005).
3. La fito-estabilización se usan ciertas especies de plantas para inmovilizar contaminantes presentes en suelos a través de su absorción, acumulación y precipitación en las raíces, por la presencia de exudados. Estos mecanismos conducen a la estabilización física de los suelos a través de una reducción en la movilidad, toxicidad y/o biodisponibilidad de los contaminantes (Volke *et al.*, 2005).
4. Fito-extracción o fito-acumulación se refiere a la concentración y translocación, a través de las raíces, de contaminantes metálicos presentes en el suelo hacia diferentes partes cultivables de la planta, dando como resultado la limpieza permanente del sitio (Volke *et al.*, 2005).
5. La fitodegradación, se aplica para degradar o mineralizar contaminantes orgánicos por medio de la actividad enzimática de algunas especies y de los microorganismos asociados a ellas.

#### 4.5.2 Plantas hiper-acumuladoras de metales

Una planta hiper-acumuladora es aquella que tiene la capacidad para acumular concentraciones de metales de 10 a 500 veces más que otras especies, alcanzando de 1 a 5% del peso seco en las plantas (Singh *et al.*, 2003; Volke *et al.*, 2005). Actualmente se utiliza el término hiper-acumuladora de metales para designar plantas que acumulan  $>10.000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn y Zn,  $>1.000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Co, Cu, Pb, Ni, As y Se y  $>100 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd.

Los criterios para elegir una especie hiper-acumuladora para la fito-remediación consisten en (Clemens *et al.*, 2002):

- ✓ Ser endémica de los sitios
- ✓ Ser de crecimiento rápido
- ✓ Generar altos volúmenes de biomasa
- ✓ Remover eficientemente metales del suelo
- ✓ Indicar habilidad de rebrotar para ser cosechada a intervalos regulares

Dentro de estas especies vegetales, los pastos son uno de los géneros más adecuados para la fito-remediación de formas orgánicas e inorgánicas de metales, por su hábitat de crecimiento y adaptabilidad a una variedad de condiciones edáficas y climáticas (Singh *et al.*, 2003; Volke *et al.*, 2005).

“Pastos” es el nombre común de una decena de especies de gramíneas (familia *Poaceae*), utilizada como ornamentales para formar una cubierta densa, corta y uniforme en prados y jardines. Una hectárea de pasto puede liberar más de  $5,000 \text{ m}^3$  de oxígeno en un año. Por otro lado, pueden generar un gran porcentaje de materia orgánica y de microorganismos, mejorando significativamente las propiedades del suelo donde se encuentran (Monje, 2000).

Entre las especies más frecuentes de pastos usados para bio-remediación, se encuentran:

- ✓ *Festuca arundinacea*, llamada *festuca alta*
- ✓ *Agrostis stolonifera*, llamada césped de Cumberland
- ✓ *Agrostis stolonifera*, llamada agróstide común

#### 4.6 Especiación

Las formas químicas en las que se encuentran los metales en el suelo, y en gran medida la movilidad y biodisponibilidad que presentan, vienen determinadas por las características, físicas, químicas, y biológicas que influyen en la reactividad de sus componentes (He *et al.*, 1998; García *et al.*, 2005).

Los procesos que siguen los metales en los suelos generalmente son reacciones de adsorción-desorción y precipitación-disolución, que afectan directamente al reparto de metales en la fase sólida y acuosa, así como reacciones de complejación, oxidación y reducción que afectan a la reactividad propia del metal (solubilidad y biodisponibilidad) (Basta *et al.*, 2005). La adsorción de los metales pesados por las plantas, y su biodisponibilidad en el suelo, dependen de su concentración, de la especie química del metal, de la fracción reactiva del suelo y, en particular, de la actividad del ion libre en solución (Bingham *et al.*, 1984; Spark, 1989; Brümmer *et al.*, 1986).

Para la determinación de metales pesados en cada una de las fracciones del suelo se han utilizado una gran variedad de agentes extractables, que pueden ir desde ácidos fuertes, a disoluciones de sales neutras tamponadas o no tamponadas, o agentes complejantes (Tessier *et al.*, 1979; Kersten y Förstner., 1986; Ure *et al.*, 1993; Quevauviller *et al.*, 1994; Pérez-Sirvent *et al.*, Lorenz *et al.*, 1992; Raurent., 1998; Pickering., 1986; Lebourg *et al.*, 1996).

#### 4.7 Residuos mineros

Los residuos mineros (llamados “jales” en México) normalmente son depositados en presas creadas sobre distintos tipos de terrenos, sobre la superficie donde permanecen expuestos a las condiciones climáticas ambientales. Bajo estas condiciones puede ocurrir la dispersión de contaminantes por medios físicos (erosión, transporte eólico y pluvial) y/o por su alteración (reacción y neo-formación) y movilidad química (disolución y transporte acuoso) que dan origen a la mineralogía secundaria (precipitación de fases minerales secundarias como óxidos, oxi-hidróxidos, sulfatos e hidroxisulfatos) (Tovar *et al.*, 2009).

Los jales que se generan en el proceso de concentración de minerales de plomo, plata, zinc y cobre, generalmente contienen sulfuros metálicos residuales como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfarelita ( $\text{ZnS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) como arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn) y hierro (Fe), entre otros (Romero *et al.*, 2007).

La clasificación mineralógica de los residuos según Jambor (1994) es la siguiente:

- ✓ Minerales primarios: son los que provienen del yacimiento mineral de acuerdo con la mineralogía inicial. Estos minerales han pasado por los procesos del minado, procesos físicos, pero no han sufrido alteración química.
- ✓ Minerales secundarios: son los que se forman posteriormente al depósito, principalmente por los procesos de oxidación y neutralización que ocurren en los residuos, propiciando la precipitación de minerales secundarios. Los sulfuros metálicos, carbonatos, silicatos y aluminosilicatos, que son minerales primarios, sufren alteración físico-química y dan origen a una serie de minerales secundarios que precipitan como producto de la oxidación y neutralización de los minerales primarios.
- ✓ Minerales terciarios: son aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en la presa, precipitando en los poros de jal, dándole cohesión y cementándolo rígidamente. Estos precipitados forman normalmente superficies blancas donde afloran minerales de sulfatos.

#### 4.8 Impacto ambiental

La peligrosidad de los jales se relaciona con su composición química, con la disponibilidad de los elementos a partir de las especies mineralógicas y con la toxicología de los elementos presentes. Por otro lado, los factores ambientales como: precipitación, humedad, temperatura, presión y en general el clima, contribuyen de manera importante a la ocurrencia de procesos físicos y químicos, que dispersan los jales y liberan elementos contenidos en ellos. Dentro de los procesos geoquímicos que se presentan en los jales, se pueden mencionar el de óxido-reducción, la neutralización, la precipitación y la adsorción (Hernández y Padilla 2010).

Por otra parte, el drenaje ácido se genera por la oxidación de los sulfuros metálicos, formando soluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y altas concentraciones de EPT's disueltos (Lin., 1997; Johnson *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2004) que, al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001; Jung., 2001).

#### 4.9 Normatividad vigente

Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos se divide de manera general en la siguiente forma cuya finalidad es señalar los criterios necesarios para prevenir y controlar la contaminación del suelo:

**Título Primero.** Artículo 1. Indica que el objetivo es reglamentar la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos y regir en todo el territorio nacional y las zonas donde la Nación ejerce su jurisdicción y su aplicación corresponde al Ejecutivo Federal, por conducto de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Artículo 2 fracción XII define a los jales como aquellos residuos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales.

Dentro del Capítulo IV. Sistemas de Manejo Ambiental del Gobierno Federal. Título tercero indica los residuos provenientes de la industria minero metalúrgico. Artículo 33.- Los residuos minero-metalúrgicos se manejarán de acuerdo a los planes de manejo que elaboren los responsables de los procesos que los generen. Estos planes de manejo podrán elaborarse en las modalidades previstas en el Reglamento y contendrán: I. Los residuos objeto del plan de manejo, así como la cantidad que se estima manejar de cada uno de ellos; II. Las actividades a realizar para el manejo integral de dichos residuos, incluyendo los requisitos de manejo ambiental, su gestión administrativa y su forma de verificación por parte de la Secretaría; III. La forma de aprovechamiento o valorización, cuando ésta sea posible, y IV. Los mecanismos de evaluación y mejora del plan de manejo. Artículo 34.- Para los efectos del artículo 17 de la Ley, por sitio de generación debe entenderse tanto el predio en el que se desarrolle el proceso que da origen a los residuos como aquél en donde se encuentran las instalaciones, en términos de la fracción X del artículo 2 del Reglamento. La disposición final de residuos provenientes de la industria metalúrgica se sujetará a lo previsto en las normas oficiales mexicanas que para tal efecto se expidan. Los generadores podrán disponer residuos mineros en minas subterráneas utilizando el proceso de relleno hidráulico o cualquier otro proceso, conforme a lo establecido en las Normas Oficiales Mexicanas que para tal efecto expida la Secretaría. En todo caso, las normas oficiales mexicanas relativas a la disposición final de los residuos señalados en el presente artículo establecerán condiciones de construcción, operación, cierre y, en su caso, almacenamiento temporal que requieran los proyectos.

#### Legislación ambiental

En lo que respecta a la contaminación ambiental por metales, existe abundante legislación, tanto mexicana como internacional, sea en agua, aire, suelo, productos de consumo humano y residuos. Entre las figuras obligatorias más importantes a nivel internacional se destacan las normas Oficiales Mexicanas (NOM) que determinan los parámetros cuantitativos de contaminación, tanto por cantidad, como por concentración y/o por exposición, según sea el caso.



## Normas Oficiales y Normas Mexicanas (NOM y NMX).

### Documentos vigentes:

- LGPGIR (2007). Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, cuyo objetivo es garantizar el derecho de toda persona al medio ambiente adecuado y propiciar el desarrollo sustentable a través de la prevención de la generación, la valorización y la gestión integral de los residuos peligrosos sustentables a través de la generación, la valorización y la gestión integral de los residuos peligrosos, de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial; prevenir la contaminación de sitios con estos residuos y llevar a cabo su remediación.
- NOM-021-RECNAT-SEMARNAT-2000, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudio, muestreo y análisis, dentro de la norma 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.
- 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 post-operación de presas de jales.
- 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, 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.
- NOM-120-SEMARNAT-2011, 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.
- NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.
- NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, cuyo objetivo es establecer los elementos y procedimientos que se deben considerar al formular y aplicar los planes de manejo de residuos mineros, con el propósito de promover la prevención de la generación y valorización de los residuos.
- 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 representa 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.
- 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 de una propiedad.

## 5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1 Lugar donde se realizó la experimentación

Las determinaciones de laboratorio fueron realizadas en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM Campo 4. Desarrollándose en el laboratorio L-302 de Química de Suelos y Nutrición Vegetal y en el Laboratorio de Análisis e Investigación en Química Agrícola y Ambiental (LAIQAA), L-15 (de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria), así como en el invernadero del Centro de Enseñanza Agropecuaria (CEA). Se hizo uso también de las instalaciones de los siguientes laboratorios: Laboratorio de Geoquímica Ambiental ubicado en el Instituto de Geología, y del Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) perteneciente a la Facultad de Química ubicado en el Instituto de Geografía de la Universidad Nacional Autónoma de México.

### 5.2 Materiales

#### 5.2.1 Instrumentos y equipos

##### Materiales

- ✓ Bolsas de polietileno negro con capacidad de 2 kg
- ✓ Cartuchos de germinación de plástico PEAD (capacidad límite: 300 g, dimensiones:  $\Phi_{\text{mayor}}=5.3\text{cm}$   $\Phi_{\text{menor}}=4.5\text{ cm}$ ;  $h=20\text{ cm}$  )
- ✓ Contenedores de plástico (tinajas) con capacidad de 4 litros
- ✓ Costales
- ✓ Espátula de madera
- ✓ Frascos de polietileno con rosca capacidad de 50 mL
- ✓ Mazo de madera
- ✓ Pala de plástico
- ✓ Papel Whatman No.42
- ✓ Tamices de 0.177, 1.22 y 2 mm de apertura, malla 80, 4 y 10 respectivamente

##### Instrumentos

- ✓ Agitador programable recíproco y oscilatorio
- ✓ Balanza analítica Sauter precisión hasta 50 mg
- ✓ Balanza granataria
- ✓ Estufa (Blue M Electric Company, single-wall transite oven)
- ✓ Parrilla de calentamiento con agitación
- ✓ Refrigerador (4°C) y congelador (-3°C) comercial General Electric

##### Equipos

- ✓ Medidor de pH, conductividad eléctrica (CE) Oakton 510, multiescala
- ✓ Digestor de Microondas MARSXpress, CEM Corporation, NC, E.U.A
- ✓ Fluorescencia de rayos X (FRX) marca Thermo Scientific Niton FXL FM-XRF facilitado por el Dr. Francisco Martín Romero. Para apoyo en las mediciones se contó con la contribución de la QFB. Fabiola Vega del Instituto de Geología UNAM

- ✓ Espectrofotómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Thermo IRIS Intrepid II XSP, facilitado por la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz. Para apoyo en las mediciones se contó con la contribución de la M.C. Raquel Domínguez del Instituto de Geografía UNAM

### Materiales de referencia

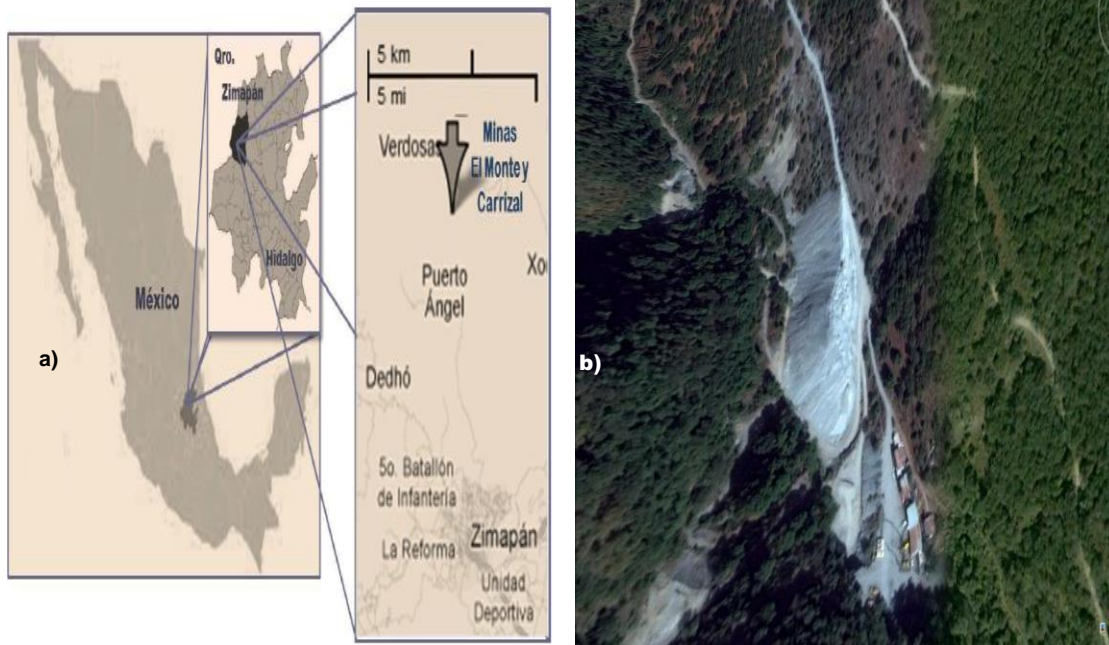
- ✓ *Estándares certificados*: de SiO<sub>2</sub>, Montana-2710<sup>a</sup>, GBW, Till para FRX
- ✓ *Quality Control Standard 26*.Metals and Trace Elements by Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry. Accredited to: ISO/IEC/17025 Guide 34

### 5.2.2 Sustratos, enmiendas y material vegetal

#### Sustratos

*Jales*: Las muestras de jal fueron colectadas de las presas número 5 y 9 de los depósitos de las minas “El Monte” y “Carrizal”, explotadas por la empresa Cia. Minera Carrizal Mining, localizadas en el municipio de Zimapán, Estado de Hidalgo (México) (latitud 20°43'58.1''N, 99° 23'51.9''W), bajo el esquema de muestreo a juicio (ver Figura 1a y b).

*Suelo*: Las muestras de suelo prístino clasificado como *Luvisol háplico-ródico*, 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.



**Figura 1.a)** Plano de ubicación de las minas el Monte y el Carrizal, en el municipio de Zimapán, en el Estado de Hidalgo. **b)** Vista aérea de las instalaciones de la mina de las presas de jales. (Imagen tomada de google earth, 2017).

## **Enmiendas**

*Materia Orgánica (MO)*: en forma de composta donada por el M.C. Jaime Díaz del Instituto de Geología, Laboratorio de Paleosuelos y Taller de Laminación de la UNAM.

*Fosfato (PO<sub>4</sub>)*: en forma de fertilizante a base de fosfato monopotasio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).

*Material encalante*: Cal-apagada (Ca(OH)<sub>2</sub>).

## **Material vegetal**

*Cebada (Hordeum vulgare L.)*: se utilizaron semillas de cebada (*Hordeum vulgare L.*) variedad Esmeralda donada por la M.C. Laura Nuñez Balderas, de la sección de Ciencias Agrícolas de la FES-Cuautitlán-UNAM.

*Festuca arundinacea*: Los individuos experimentales (macollos-estolones) de la especie *Festuca arundinacea* (gramíneas) utilizados en este estudio fueron seleccionados y reproducidos de una población de pastos expuestos a jales mineros contaminados por metales pesados provenientes de la zona minera de Zimapán, Hidalgo, presumiblemente resistentes a la sequía donados por el Dr. Jose Luis Sánchez Millán, del Centro de Enseñanza Agropecuaria de la FES-Cuautitlán-UNAM.

Para la especie *Festuca arundinacea* (pastos) en las mezclas (jal encalado, jal-suelo-PO<sub>4</sub> y jal-suelo-MO) se realizaron 3 muestreos durante 3 meses (se dejó pasar un mes entre muestreo).

### **5.2.3 Reactivos y soluciones**

- ✓ Agua desionizada y destilada
- ✓ Solución de DTPA 0.005 M (ácido dietilentriaminopentaacético)
- ✓ Solución de EDTA 0.001 M (ácido etilendiaminotetraacético)
- ✓ HCl 1.0 M
- ✓ HNO<sub>3</sub> iso-destilado (1.2 M)
- ✓ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (Baker)
- ✓ CaCl<sub>2</sub> 0.01M
- ✓ MgCl<sub>2</sub> 1M
- ✓ NaOH 0.1M

## **5.3 Métodos**

### **5.3.1 Preparación de sustratos: secado y tamizado**

Las muestras de sustratos (jal y suelo) fueron secadas al aire sobre lonas limpias y a la sombra. Estas fueron cubiertas con plástico para evitar la deposición de polvos y su contaminación. Posteriormente se disgregaron con un mazo de madera, se tamizaron por malla 10 (Φ menor a 2 mm) y se homogenizaron por el método del cuarteo para su almacenamiento, hasta proceder con los análisis de laboratorio.

### 5.3.2 Caracterización de sustratos de trabajo

- Suelo

El suelo fue caracterizado física y químicamente en estudios previos (Guzmán, 2012), con base en la metodología contenida en las normas NOM-021-RECNAT-2008 (SEMARNAT, 2001) y NMX-B-400-1970.

- Jales

Todas las determinaciones de las muestras de jales oxidados (ácidos) utilizados fueron realizadas por triplicado. Los procedimientos se basaron en metodologías de diferentes fuentes indicadas a continuación:

- ✓ pH: medición con el potenciómetro de acuerdo con el método AS-02 (NOM-021-SEMARNAT-2001)
- ✓ Conductividad eléctrica (CE): medición conductimétrica, por el método AS-18 (NOM-021-SEMARNAT-2001)
- ✓ Potencial de neutralización (PN): medición conforme a la prueba de balance ácido-base (NOM-141-SEMARNAT-2003).
- ✓ Potencial de acidez (PA): medición conforme a la prueba de balance ácido-base (NOM-141-SEMARNAT-2003).
- ✓ Materia orgánica: determinación mediante el método AS-07 Walkley-Black (NOM-021-SEMARNAT-2001).
- ✓ Demanda Química de Oxígeno (DQO): Compuestos oxidables, se determinaron aplicando el método Walkley-Black (NOM-021-SEMARNAT-2001).
- ✓ Determinación de metales Cd, Cu, Pb y Zn mediante FRX e ICP-OES

### 5.3.3 Evaluación de la necesidad de cal y cinética del proceso de encalado

El sustrato minero utilizado en los experimentos de este estudio, originalmente oxidado y ácido, fue evaluado en estudios previos (Nadal y Aguirre 2014), mostrando una fuerte fito-toxicidad en plantas tolerantes de *Brassica juncea*, por lo que su neutralización fue necesaria para poder establecer una estrategia de agro-estabilización del terreno a fito-rremediar.

#### ***Necesidad de cal y cinética de neutralización del jal experimental***

Se montó un experimento *ad hoc* para evaluar la necesidad de encalado y la cinética de neutralización del jal, con el objetivo de determinar la dosis de encalado y el tiempo de estabilización para obtener un pH cercano a 7 de todo el material a utilizar en la experimentación.

La aplicación del hidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , se realizó en 3 niveles de dosificación: baja, media y alta del orden de los 0-67.5, 0-90 y 0-135 mmoles de  $\text{OH}^-$  con la finalidad de poder evaluar, tanto en detalle, como en lo general, el comportamiento del proceso de neutralización y la respuesta fisicoquímica del sistema jal-cal. Para cada dosis se emplearon 15 frascos-reactores de polietileno con rosca (50 mL), los cuales contenían 10 g de jal, cantidades incrementantes de cal, y un volumen total de 30 mL, completado con agua desionizada; se agitaron los reactores por 15 minutos, se dejaron reposar 15 minutos, para posteriormente medir el pH inicial (pH<sub>0</sub>), y dar comienzo a la evaluación de la cinética de neutralización. Consecutivamente se tomaron lecturas de pH cada tercer día durante la primera semana y entonces cada semana hasta constancia de las lecturas de pH

## Encalado del jal

Una vez determinada la cantidad de cal requerida para neutralizar el jal, se prosiguió a su aplicación a todo el material-sustrato de trabajo de la siguiente manera: se mezclaron físicamente el jal y la cal, posteriormente se agregaron 20 L de agua destilada obteniéndose una masa en suspensión (ver Figura 2a), esto con la finalidad de lograr una neutralización efectiva en el corto plazo (21 días) basado en la cinética de encalado.



Figura 2a. Proceso de encalado del jal ácido con hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

### 5.3.4 Preparación de las mezclas jal:suelo para los bioensayos

Con el fin de emular el comportamiento-respuesta de suelos con diferentes grados de contaminación, se prepararon mezclas de jal (jal-encalado)-suelo, generando un gradiente de contaminación-concentración de metales. Las diferentes proporciones suelo:jal usadas son indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2 Proporciones (% peso/peso) de jal y suelo, usadas en la preparación de las mezclas experimentales

Mezcla	A	B	C	D	E
Jal:Suelo (%)	100:0	75:25	50:50	50:25	0:100

### Preparación de tratamientos con $\text{PO}_4$ y MO, Dosis de aplicación

Con el objetivo de abatir las actividades de los metales extractables y fito-disponibles presentes, a cada sistema se le aplicaron los tratamientos con fosfatos ( $\text{PO}_4$ ) y materia orgánica (MO), en forma de composta. En la Tabla 3, se muestran las cantidades utilizadas para cada tratamiento, y sus dosis aplicadas de tratamiento por mezcla.

**Tabla 3** Cantidad de material usado de fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO) para cada tratamiento, y aplicados por dosis a cada mezcla jal-suelo.

Mezcla	Proporción en la mezcla		Cantidad de material utilizado para blancos, por bolsa de 4.5 kg		Cantidad de material utilizado para PO <sub>4</sub> , por bolsa de 4.5 kg			Cantidad de material utilizado para MO, por bolsa de 4.5 kg		
	CÓDIGO	JAL	SUELO	Jal (kg)	Suelo (kg)	Jal (kg)	Suelo (kg)	*PO <sub>4</sub> (kg)	Jal (kg)	Suelo (kg)
A	100	0	4.500	0.000	4.383	0.000	0.117	3.600	0.000	0.9
B	75	25	3.375	1.125	3.287	1.096	0.117	2.700	0.900	0.9
C	50	50	2.250	2.250	2.192	2.192	0.117	1.800	1.800	0.9
D	25	75	1.125	3.375	1.096	3.287	0.117	0.900	2.700	0.9
E	0	100	0.000	4.500	0.000	4.383	0.117	0.000	3.600	0.9

- \* la dosis corresponde a: dosis media de PO<sub>4</sub> (0.6-6.2 mgPO<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 804-8300 kg ha<sup>-1</sup>)
- \*\*la dosis corresponde a: dosis media(46-63 mg<sub>MO</sub> g<sup>-1</sup> mezcla, equivalente a 61-84 84 ton ha<sup>-1</sup>)

Una vez agregadas las dos enmiendas agrícolas (PO<sub>4</sub> y MO), se mezclaron con agua en una relación 1:25, dándoles un tiempo de incubación de 15 días (Álvarez y García 2003) con la finalidad de lograr una disminución en la concentración de Cd, Cu, Pb y Zn presentes en los jales. Al término del periodo de incubación, cada sistema se secó al aire, protegiéndolo del polvo presente en el ambiente (ver Figura 2b), y así evitar la contaminación cruzada de muestras.



**Figura 2b.** Imágenes de los tratamientos-mezcla de jal encalado-suelo, jal-encalado con fosfatos (PO<sub>4</sub>)-suelo y jal-encalado con materia orgánica (MO)-suelo.

### 5.3.5 Ensayos biológicos

#### 5.3.5.1 Pruebas de germinación

Se realizaron pruebas de viabilidad y germinación de cebada (*Hordeum vulgare* L.) con 50 semillas, las cuales se dejaron húmedas y a temperatura ambiente, durante 5 días para observar y favorecer la inhibición de estas, y así evaluar el porcentaje de semillas viables (ISO 11269-I,1993), resultando en un 100% de viabilidad (ver Figura 3).



Figura 3. Ejemplo de la prueba de viabilidad y germinación de las semillas cebada (*Hordeum vulgare* L.).

#### 5.3.5.2 Bioensayos con cebada (*Hordeum vulgare* L.)

Se realizaron bioensayos indicadores de acuerdo con lo reportado en las referencias ISO-11269-I, 1993; CEPA, 2008; OCDE, 2004:EPS 2007), utilizandose plantas de cebada (*Hordeum vulgare* L.).

El procedimiento usado (ver Figura 4), resultado de la consulta y estudio de las referencias publicadas al respecto de los fenómenos de germinación y crecimiento, y de estudios anteriores con esta prueba (Guzmán, 2012), consistió en:

- Preparar las mezclas (jal-suelo) en cantidades suficientes para montar 3 réplicas (3 cartuchos de germinación) que albergó a cada uno de las mezclas, en cada una de sus dosis, resultando en un total de 15 cartuchos por cada tratamiento ( ver Figura 4).
- En cada cartucho se colocaron 250 g de material sólido (mezclas jal-suelo) en cada contenedor. En el fondo de estos se aplicó previamente una capa de material volcánico poroso, inerte (tamaño de 4 a 8 mm), suficiente para que quedará 2 cm por debajo del anillo superior del contenedor y se permitiera el drenaje.
- Se sembraron 6 semillas en cada uno de cebada a una profundidad de 3 cm, donde se les permitió crecer durante un periodo de 24 días, una vez que el 80% de los individuos totales habían germinado.
- Se mantuvo la humedad de los cartuchos con suministros de agua suficiente, adicionada cada dos días, de acuerdo con lo reportado por Ginocchio y Rodríguez (2007) e ISO-112691-I (1993). El parámetro agronómico estudiado en la especie cebada (*Hordeum vulgare* L.) fue el largo de raíz (ISO-112691-I, 1993, Guzmán., 2012; Nuñez., 2017).



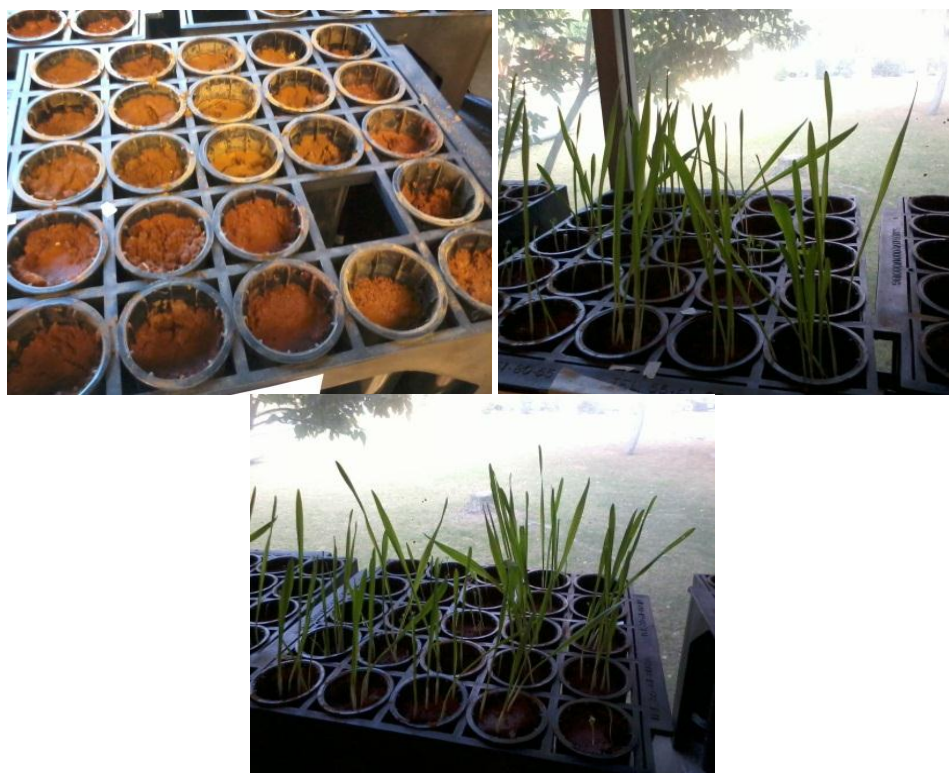


Figura 4. Imágenes del bioensayo con cebada (*Hordeum vulgare* L.)

### 5.3.5.3. Preparación de macetas para el crecimiento de *Festuca arundinacea*

Una vez seleccionado los mejores tratamientos para la fito-remediación, se colocaron macollos-estolones de la especie *Festuca arundinacea* en un semillero con peat most, con la finalidad de darles un tiempo de adaptación a cada cepellón (15 días). Posteriormente se trasplantaron en las macetas que contenían 1.0 kg de sustrato-tratamientos, con sus respectivas replicas.

Finalmente para la especie *Festuca arundinacea* se realizaron 3 muestreos durante 3 meses (se dejó pasar un entre muestreo) para los tratamientos-mezclas. El objetivo con este experimento fue probar las condiciones de crecimiento en cada una de las mezclas, y así evaluar su tolerancia a las condiciones impuestas por el jal y los tratamientos, debido a que en el 2011, se montó un experimento (no publicado) que consistió en dejar a la especie *Festuca arundinacea* en muestras de jal puro durante un mes y sin riego, a la sombra. Pasado este tiempo se encontró tolerancia a la sequía y crecimiento en el jal puro (no acidificado), por lo cual se decidió probarlo con la finalidad de evaluar su propuesta como una cubierta vegetal en suelos contaminados por metales pesados, como resultado de las actividades mineras (Comunicación personal Dr. Aguirre Gómez).

### 5.3.6 Procedimientos para la determinación de metal total y para la extracción-especiación química de Cd, Cu, Pb y Zn

Los métodos que se utilizaron para la determinación de metal soluble, intercambiable y fito-disponible se basaron en los siguientes procedimientos:

- a. Metal soluble: Extracción con  $\text{CaCl}_2$  en proporción 1:10 (p:v) (Houba *et al.*, 1986)
- b. Metal intercambiable: Extracción con  $\text{MgCl}_2$  en proporción 1:10 (p:v) (Tessier, 1979)
- c. Metal fito-disponible: Extracción con DTPA en proporción 1:2 (p:v) (Lindsay y Norvell, 1978, SEMARNAT, 2002)

Todas las extracciones fueron almacenadas en frascos de polietileno a 4°C hasta el tiempo de su análisis por ICP-OES.

### Cuantificación Cd, Cu, Pb y Zn total, soluble, intercambiable y fito-disponible en las mezclas bajo estudio

El contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn, en las mezclas (jal-suelo, jal- $\text{PO}_4$ -suelo y jal-MO-suelo) fueron determinadas mediante análisis de FRX. Cada filtro realizó tres lecturas en tres puntos de la muestra, con un tiempo de análisis de 30 segundos por filtro.

La concentración de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en cada extracto (soluble, intercambiable y fito-disponible) de las mezclas (jal-suelo, jal  $\text{PO}_4$ -suelo y jal MO-suelo) fueron determinadas mediante la técnica de ICP-OES. Las longitudes de onda a los cuales fueron cuantificados los metales (nm), fueron las siguientes: Cd (226.502), Cu (324.752), Pb (220.353), y Zn (213.857). (En el apéndice 1 se muestran las curvas de calibración por cada metal).

### Digestión-determinación de metal total en *Festuca arundinacea*

Se realizó el análisis del contenido de metal presente en *Festuca arundinacea* mediante la técnica de ICP-OES, previo a una digestión total del pasto (parte área) para las diferentes mezclas-tratamientos con 6.0 mL de  $\text{HNO}_3$  1.2N iso-destilado y 2.0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) en un sistema de microondas cerrado El programa de digestión por microondas fue el siguiente: 3 min a 95 °C, 10 min a 160 °C, 3 min a 185 °C y 15 min a 185°C (Orera *et al.* 2010).

### 5.3.7 Diseño experimental y Análisis estadístico

Los resultados obtenidos al aplicar los métodos de la sección 5.3.5. y 5.3.6, y reportados en la sección 6 de resultados fueron sometidos estadísticamente a un análisis de varianza (ANOVA). Se calculó la Diferencia Mínima Significativa (DMS) de probabilidad menor a 0.05. Se utilizó el programa estadístico Minitab versión 17.1.0, y se calcularon los modelos de regresión no lineal con el programa *Curve Expert Professional 2.4.0*, de la repuesta del bioensayo contra las extracciones de especiación química realizados, así como con los niveles totales de metal total determinados en los pastos de *Festuca arundinacea*.

## 6. RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 6.1 Caracterización de los sustratos: jal y suelo

Los resultados de las determinaciones de las propiedades químicas del suelo y jal obtenidos de acuerdo con los procedimientos descritos en la sección 5.3.2 se muestran a continuación (Tabla 4).

**Tabla 4.** Caracterización de las propiedades químicas del suelo y jal

<b>SUELO</b>	
pH H <sub>2</sub> O (1:2)	<b>7.1</b>
CE $\mu\text{S cm}^{-1}$ (1:2)	<b>128</b>
CIC (cmol(-) kg <sup>-1</sup> )	<b>79.1</b>
% (p/p) MO	<b>1.6</b>
<b>JAL</b>	
Densidad aparente g cm <sup>-3</sup>	<b>1.69</b>
pH H <sub>2</sub> O (1:2)	<b>2.2</b>
CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) (1:2)	<b>653</b>
DQO (kg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ton <sup>-1</sup> jal)	<b>146</b>
Balance ácido-base	
PN (kg CaCO <sub>3</sub> ton <sup>-1</sup> jal)	<b>0 (-38.1)</b>
PA (kg CaCO <sub>3</sub> ton <sup>-1</sup> jal)	<b>109.2</b>
PN/PA	<b>0 (-0.348)</b>

CE: Conductividad Eléctrica, CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico, MO: Materia Orgánica, DQO: Demanda Química de Oxígeno, PN: Potencial de Neutralización y PA: Potencial de Acidez.

Respecto a la caracterización química que se indica en la tabla 4, por un lado, el suelo presentó un valor de pH neutro (pH 7.1) cuyo valor está dentro del intervalo 6.6-7.3; y una CE=128  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , correspondiente a un suelo no salino, ambos, bajo el criterio de la NOM-021 (SEMARNAT, 2000). La capacidad de intercambio catiónico (CIC=79.1 cmol(-) kg<sup>-1</sup>) muestra que tiene una muy alta disponibilidad de sitios de intercambio potenciales para la adsorción de metales, tanto nutrimentales como tóxicos, asimismo, el contenido de materia orgánica (1.6 %) de acuerdo con la NOM-021, indica que el suelo tiene un moderado contenido de la misma, según la NOM-021 (SEMARNAT, 2000).

Por el otro lado, en lo que compete al jal, éste material resultó no salino, altamente denso, y extremadamente ácido (pH=2.2), con evidente ausencia de carbonatos (SEMARNAT, 2000). De estos valores de pH puede concluirse que la oxidación de sulfuros remanentes dejados en los depósitos de los jales de la presa # 5 de Zimapán, ha sido casi completa, y que la presencia de acidez libre (H<sup>+</sup> y Al<sup>3+</sup>) es necesariamente evidente, como lo corrobora Romero (2010), quien a estos valores de (pH<4), confirmó la presencia de ácidos libres provenientes de la oxidación (ya completa) de los sulfuros, y altos niveles de Al-intercambiable (que ocurren a valores de pH <5.5).

En lo que respecta a la cuantificación del balance ácido-base del jal, el cociente PN/PA resultó menor a 1 (potencial de neutralización, PN, de 0 (-38 kg CaCO<sub>3</sub> ton<sup>-1</sup> jal)/potencial de acidez, PA, de 109.2 kg CaCO<sub>3</sub> ton<sup>-1</sup> jal), por lo que de acuerdo con Lawrence (1997), y con la NOM-141 (SEMARNAT,2004), a valores de PN/PA≤1.2, los jales son potenciales generadores de drenaje ácido, producto de la oxidación de los sulfuros. La acidificación de los jales, sin embargo, se debe no

solo a la oxidación de los sulfuros residuales a sulfatos, según reacciones del tipo,  $S^{-2} + 3/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$ , sino, a la hidrólisis de los iones férricos,  $Fe^{3+}$ , y de  $Al^{3+}$ , de acuerdo con reacciones de como  $M^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons M(OH)_3 + 3H^+$ . Como complemento, la demanda química de oxígeno, DQO, corrobora el riesgo de potencial de generación de drenaje ácido a causa de los procesos de oxidación del jal que generan acidez. El valor de DQO fue de  $146 \text{ kg } K_2Cr_2O_7 \text{ ton}^{-1} \text{ jal}$ , valor que es indicativo de un riesgo potencial remanente de generación de drenaje ácido a causa de procesos de oxidación en los jales. Este valor de  $146 \text{ kg } K_2Cr_2O_7 \text{ ton}^{-1} \text{ jal}$ , es equivalente a 1.2% de contenido de  $S^{-II}$ , (u otros agentes oxidables, e.g.,  $Fe^{2+}$ ) aun sin oxidar, asumiendo que todo el material oxidable fuese pirita. Esto concuerda con lo reportado por Balistrieri *et al.* (1999), Dold y Fontbote (2001) quienes indican que la pirita presente en Zimapán es el mineral en mayor abundancia, lo que implicaría que los jales aún tengan potencial para seguir oxidándose, y en consecuencia, generar acidez. De acuerdo con esto, se requeriría de una adición extra de material de encalado (en el tiempo) de  $37.5 \text{ kg } CaCO_3 \text{ ton}^{-1} \text{ jal}$ , para neutralizar una ulterior acidez potencial remanente que apareciera de los jales.

## 6.2 Evaluación de la necesidad de cal y cinética del proceso de encalado

Trabajos anteriores del grupo de investigación (Nadal y Aguirre 2014), mostraron que a este valor tan bajo de pH de 2.2, el desarrollo de plantas de *Brassica juncea* tolerantes a los metales fue nulo. El crecimiento de esta planta tolerante fue muy limitado, aún a valores de pH cercanos a 4.5 (jales semi-oxidados) y en presencia de altos contenidos de materia orgánica (MO) y de fosfatos ( $PO_4$ ). Por otro lado, en jales ligeramente ácidos y neutros ( $pH > 6.5$ ), el crecimiento de plantas sensibles, como *Hordeum vulgare L.* (cebada) fueron favorables (Guzmán, 2012). Con base en estos resultados, se planteó como medida correctiva inicial para los estudios de fito-remediación de jales ácidos, encalar previamente los mismos, toda vez que la neutralización de estos jales es fundamental para las actividades de agro-estabilización (Nuñez, 2017) necesaria para la fito-remediación.

La adición de cal, además, tiene como objeto, abatir las actividades químicas de las especies potencialmente fito-tóxicas (Khan y Jones, 2008; Bravin *et al.*, 2009; Neaman *et al.*, 2009; Stuckey *et al.*, 2009). Guzmán (2012) encontró que con la adición de materia orgánica (MO) y fosfatos ( $PO_4$ ) a jales, y suelos contaminados con jales, en dosis similares a las que se aplican a los suelos agrícolas, es posible mejorar el desarrollo de plantas sensibles a EPT's, así, la adición de estas enmiendas (encalado, fosfatos y materia orgánica), no solo corrige los efectos nocivos de la acidez, sino mejora las propiedades físicas, químicas y biológicas del medio de crecimiento de las plantas elegidas para el proceso de fito-remediación.

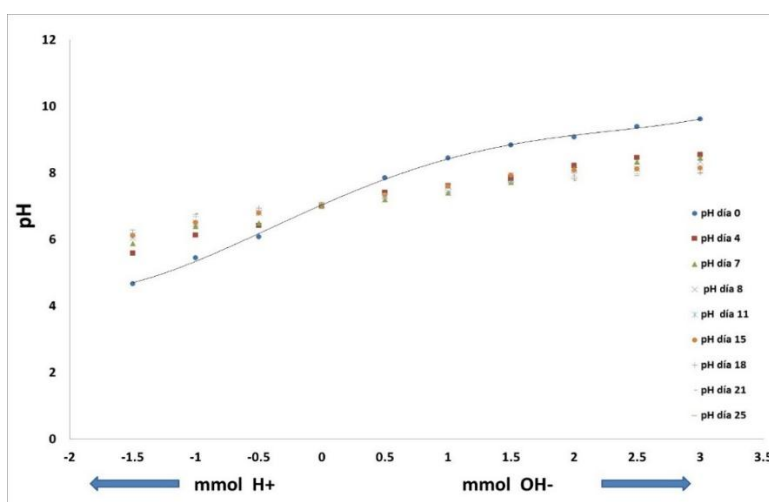
### Estudios de encalado del suelo

Las Figuras 5a, 5b y la Tabla 5, muestran los resultados de los estudios cinéticos de neutralización-regulación ácido-base del suelo de Zimapán, estudios realizados con la finalidad de poder evaluar la dosis de adición de cal para neutralizar la acidez activa instantánea, y el tiempo (en condiciones ideales de incubación) que llevaría tal operación en el campo. De la Figura 5a, curva de pH vs mmoles de ácido, o base añadidos, puede notarse el valor de pH original (7.1) del suelo, valor coincidente con el valor 0 en la abscisas. Los diferentes datos por debajo y por arriba de la curva

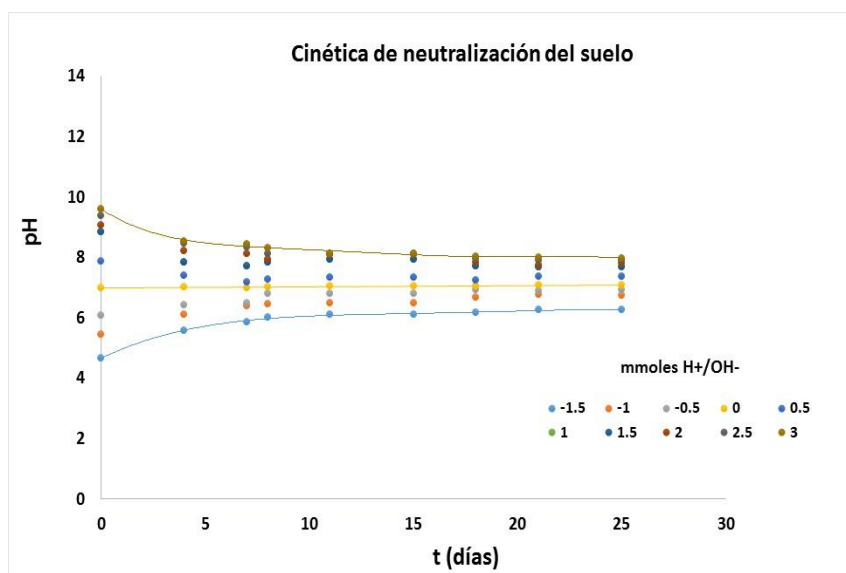
trazada (tiempo 0), muestran un desplazamiento relativo por regulación del pH (capacidad amortiguadora del suelo). Por debajo del valor original de pH del suelo, la regulación del mismo tiende hacia la neutralización del exceso de ácido, mientras que por arriba del valor de “cero-adición” de ácido/base, la tendencia es hacia neutralizar el exceso de alcalinidad adicionada, mostrándose en el punto de inflexión, el punto de cero carga neta de protón. Si se realiza un cálculo de la capacidad reguladora ácido-base  $\beta$  ( $=d(OH^-)/dpH \approx \Delta(OH^-)/\Delta pH$ ) puede estimarse el valor medio amortiguador del suelo, y su pH de máxima regulación, que corresponden a 0.05 moles de  $OH^- \text{ kg}^{-1}$  de suelo, y 8.1, respectivamente (ver Figura 5b).

**Tabla 5.** Cinética de regulación ácido-base del suelo de Zimapán. Variación del pH vs. tiempo, a diferentes dosis de ácido/base. Los valores negativos de mmoles  $H^+$  indican la adición de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles<sub>c</sub> de  $Ca(OH)_2$ .

Reactores	mmoles (-)H <sup>+</sup> /OH <sup>-</sup>	pH día 0	pH día 4	pH día 7	pH día 8	pH día 11	pH día 15	pH día 18	pH día 21	pH día 25
1	-1.5	4.67	5.58	5.87	6.03	6.11	6.11	6.18	6.27	6.27
2	-1.0	5.45	6.12	6.39	6.46	6.50	6.50	6.69	6.76	6.75
3	-0.5	6.08	6.42	6.49	6.81	6.79	6.79	6.94	6.91	6.93
4	0	7.00	7.01	7.00	7.04	7.05	7.05	7.06	7.08	7.08
5	0.5	7.86	7.41	7.19	7.28	7.34	7.34	7.26	7.36	7.36
6	1	8.44	7.62	7.40	7.57	7.60	7.60	7.39	7.42	7.45
7	1.5	8.84	7.83	7.71	7.83	7.93	7.93	7.72	7.68	7.70
8	2.0	9.07	8.22	8.13	7.93	8.08	8.08	7.83	7.76	7.81
9	2.5	9.38	8.46	8.33	8.12	8.11	8.11	7.97	7.92	7.92
10	3.0	9.61	8.54	8.45	8.32	8.14	8.14	8.02	8.01	7.98



**Figura 5a.** Curva de titulación ácido-base del suelo de Zimapán. Los valores negativos en las abscisas indican la adición de mmoles<sub>c</sub> de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles<sub>c</sub> de  $Ca(OH)_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.



**Figura 5b.** Cinética de neutralización del suelo de Zimapán. Los valores negativos de la leyenda, indican la adición de mmoles<sub>c</sub> de HCl, mientras que los valores positivos significan la adición de mmoles<sub>c</sub> de Ca(OH)<sub>2</sub>. Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.

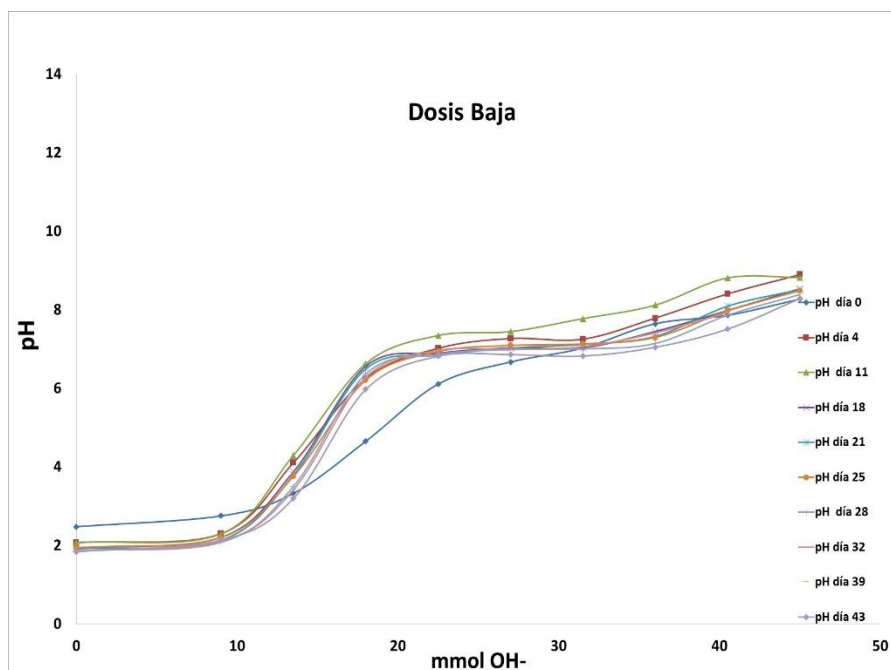
## JAL

Los resultados mostrados en las Tablas 6, 7 y 8, y Figuras 6, 7 y 8, muestran las curvas de neutralización para el jal ácido, con Ca(OH)<sub>2</sub> a dosis bajas, medias y altas, correspondiendo estas a valores del orden de los 0-67.5, 0-90 y 0-135 mmoles de OH<sup>-</sup> adicionados, a intervalos incrementantes de 4.5, 6.0 y 9.0 mmoles de OH<sup>-</sup>, respectivamente. Estas dosis baja, media y alta, se propusieron con la finalidad de determinar en forma precisa y adecuada la dosis necesaria para neutralizar expeditamente la acidez (desconocida) del jal, y poder dar seguimiento puntual de la neutralización del mismo.

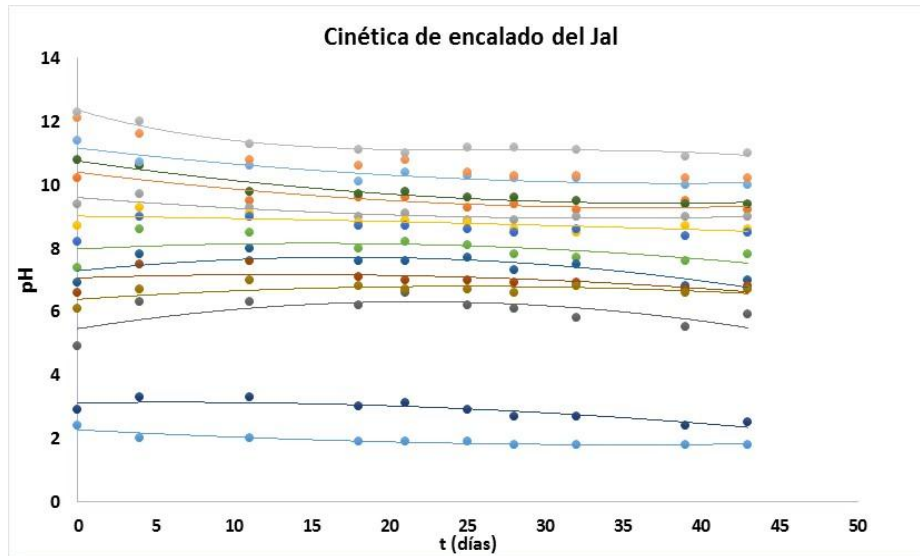
De acuerdo con los resultados obtenidos de los gráficos presentados en las Figuras 6, 7 y 8, resulta evidente que una interpolación útil pudo sólo obtenerse de las curvas determinadas mediante las adiciones a bajas tasas (ver Tabla 6 y Figura 6a). La Figura 6a muestra dos aspectos relevantes: por un lado, a partir de los resultados se pudo determinar la dosis de encalado requerida para obtener un valor de pH de 6.8, correspondiente a una cantidad de cal de 2.65 kg de Ca(OH)<sub>2</sub> para 35 Kg de jal (75.7 kg Ca(OH)<sub>2</sub> ton<sup>-1</sup> jal, o 128 ton Ca(OH)<sub>2</sub> ha<sup>-1</sup>) y; por otro, la cinética de neutralización del jal arrojó que al día 21 de incubación, se logró su total neutralización, lo cual se corrobora también con lo presentado en la Figura 6b. Las curvas de neutralización elaboradas con las dosis medias y altas de encalado, rápidamente alcanzaron el punto de equivalencia de neutralización del jal, por lo que no fue posible realizar una interpolación adecuada del requerimiento de cal, y no se pudo evaluar en forma útil el efecto cinético del proceso ácido-base bajo estas dos últimas condiciones.

**Tabla 6.** Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis bajas de  $\text{mmoles}_c \text{OH}^-$  adicionados como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Reactores	mmoles $\text{OH}^-$	pH día 0	pH día 4	pH día 11	pH día 18	pH día 21	pH día 25	pH día 28	pH día 32	pH día 39	pH día 43
1	0.0	2.4	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8
2	9.0	2.7	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2	2.0	2.1	2.0	2.1
3	13.5	3.3	4.1	4.2	3.8	3.7	3.7	3.5	3.4	3.1	3.1
4	18.0	4.6	6.2	6.6	6.5	6.4	6.2	6.3	6.2	5.8	5.9
5	22.5	6.1	7.0	7.3	6.8	6.8	6.9	6.8	6.9	6.6	6.8
6	27.0	6.6	7.2	7.4	7.0	7.0	7.0	6.9	6.9	7.0	6.8
7	31.5	7.0	7.2	7.7	7.0	7.1	7.1	7.0	7.0	6.7	6.8
8	36.0	7.6	7.7	8.1	7.4	7.3	7.2	7.1	7.4	7.0	7.0
9	40.5	7.8	8.4	8.8	7.9	8.0	7.9	7.8	7.9	7.5	7.5
10	45.0	8.2	8.8	8.8	8.5	8.5	8.4	8.3	8.4	8.1	8.2
11	49.5	8.4	9.1	8.9	8.7	8.7	8.6	8.6	8.7	8.1	8.5
12	54.0	8.6	9.1	9.1	9.0	9.0	8.9	9.0	9.0	8.8	8.9
13	58.5	9.3	9.2	9.4	9.3	9.3	9.0	9.0	9.1	9.0	9.0
14	63.0	10.1	9.6	9.3	9.2	9.3	9.0	9.0	9.1	8.9	8.9
15	67.5	11.6	11.3	10.6	10.4	10.6	10.4	10.3	10.2	10.4	10.3



**Figura 6a.** Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis baja. Los valores de  $\text{mmoles}_c \text{OH}^-$  indican la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).

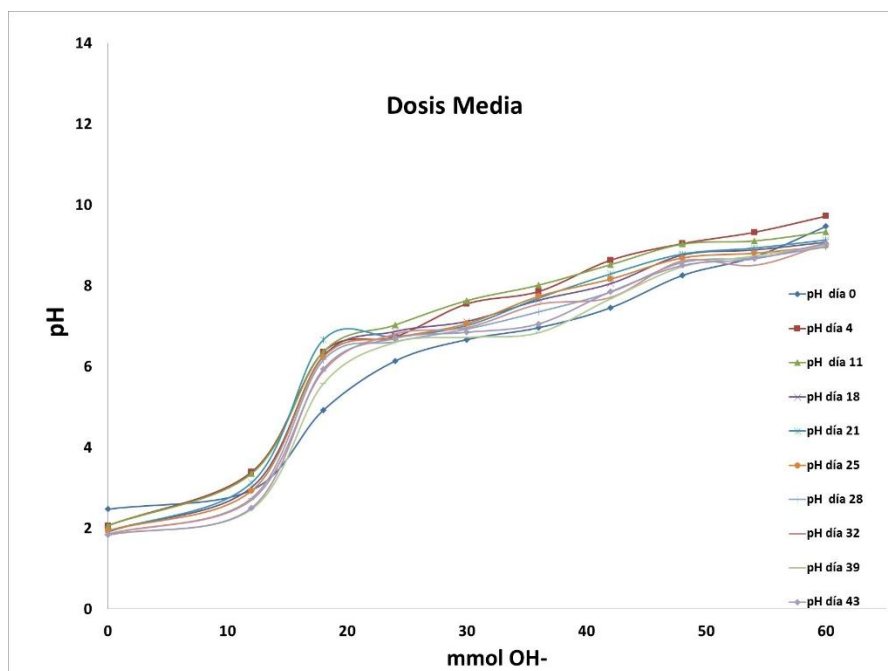


**Figura 6b.** Cinética de neutralización del jal de Zimapán: pH vs t (días). Los datos y líneas de regresión indican los valores de pH en el tiempo, tras la adición de los mmoles<sub>c</sub> de Ca(OH)<sub>2</sub> reportados en la tabla 6. Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido.

**Tabla 7.** Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis medias de mmoles<sub>c</sub> OH<sup>-</sup> adicionados como Ca(OH)<sub>2</sub>.

Reactores	mmoles OH <sup>-</sup>	pH día 0	pH día 4	pH día 11	pH día 18	pH día 21	pH día 25	pH día 28	pH día 32	pH día 39	pH día 43
1	0.0	2.4	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8
2	12	2.9	3.3	3.3	3.0	3.1	2.9	2.7	2.7	2.4	2.5
3	18	4.9	6.3	6.3	6.2	6.6	6.2	6.1	5.8	5.5	5.9
4	24	6.1	6.7	7.0	6.8	6.7	6.7	6.6	6.8	6.6	6.7
5	30	6.6	7.5	7.6	7.1	7.0	7.0	6.9	6.9	6.7	6.8
6	36	6.9	7.8	8.0	7.6	7.6	7.7	7.3	7.5	6.8	7.0
7	42	7.4	8.6	8.5	8.0	8.2	8.1	7.8	7.7	7.6	7.8
8	48	8.2	9.0	9.0	8.7	8.7	8.6	8.5	8.6	8.4	8.5
9	54	8.7	9.3	9.1	8.8	8.9	8.8	8.6	8.5	8.7	8.6
10	60	9.4	9.7	9.3	9.0	9.1	8.9	8.9	9.0	9.0	9.0
11	66	10.2	10.6	9.5	9.6	9.6	9.3	9.4	9.2	9.5	9.2
12	72	10.8	10.6	9.8	9.7	9.8	9.6	9.6	9.5	9.4	9.4
13	78	11.4	10.7	10.6	10.1	10.4	10.3	10.2	10.2	10.0	10.0
14	84	12.1	11.6	10.8	10.6	10.8	10.4	10.3	10.3	10.2	10.2
15	90	12.3	12.0	11.3	11.1	11.0	11.2	11.2	11.1	10.9	11.0

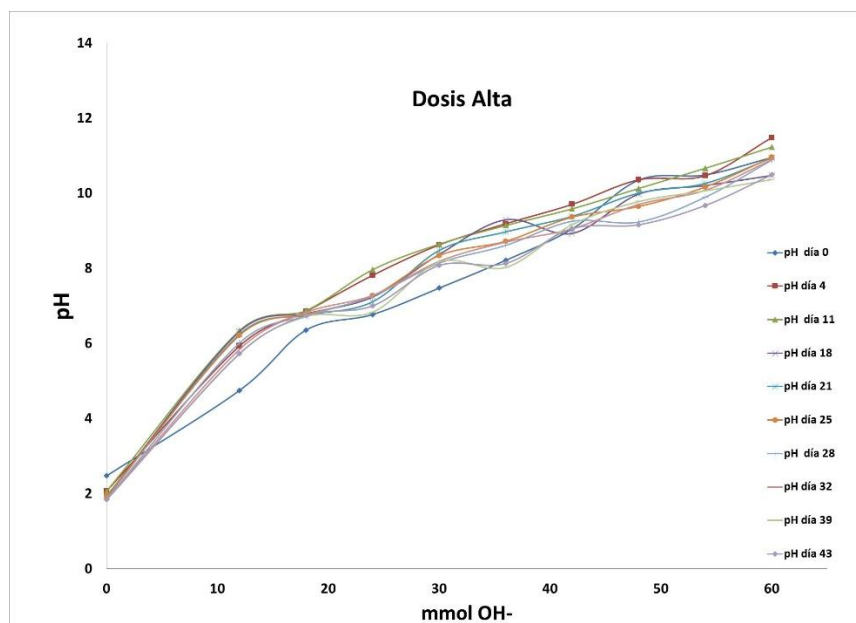




**Figura 7.** Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis media. Los valores de  $\text{mmoles}_c \text{OH}^-$ , indican la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).

**Tabla 8.** Valores de pH resultantes de los estudios cinéticos de neutralización del jal de Zimapán, a dosis altas de  $\text{mmoles}_c \text{OH}^-$  adicionados como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Reactores	mmoles OH-	pH día 0	pH día 4	pH día 11	pH día 18	pH día 21	pH día 25	pH día 28	pH día 32	pH día 39	pH día 43
1	0.0	2.4	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8
2	18	4.7	5.9	6.3	6.3	6.2	6.2	6.0	5.8	5.7	5.7
3	27	6.3	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	6.7	6.8	6.71	6.7
4	36	6.7	7.8	7.9	7.2	7.1	7.2	7.2	7.2	6.8	7.0
5	45	7.4	8.6	8.6	8.3	8.4	8.3	8.1	8.1	8.1	8.0
6	54	8.2	9.1	9.1	9.2	8.9	8.7	8.6	8.6	8.0	8.1
7	63	9.0	9.7	9.5	8.9	9.3	9.3	9.2	9.0	9.1	9.0
8	72	10.3	10.3	10.1	9.9	10.0	9.6	9.2	9.7	9.7	9.1
9	81	10.4	10.4	10.6	10.2	10.2	10.1	9.8	10.0	10.0	9.6
10	90	10.9	11.4	11.2	10.4	10.9	10.9	10.8	10.8	10.3	10.4
11	99	11.0	11.3	11.5	11.2	11.4	11.5	11.4	11.3	11.3	11.3
12	108	11.4	11.7	11.6	11.3	11.6	11.5	11.4	11.3	11.3	11.3
13	117	12.3	12.0	11.4	11.2	11.7	11.4	11.4	11.3	11.3	11.3
14	126	12.3	12.3	11.8	11.5	11.8	11.7	11.6	11.6	11.6	11.6
15	135	12.3	12.3	12.0	11.6	12.1	11.9	11.8	11.7	11.8	11.8



**Figura 8.** Curva de titulación ácido-base del jal de Zimapán dosis alta. Los valores de  $\text{mmoles}_c \text{OH}^-$ , indican la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Resultados obtenidos en proporción 1:3 sólido: líquido (Únicamente se incluyen datos del intervalo relevante de trabajo).

### 6.3 Cuantificación del contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn

Los contenidos de metal total, determinados por FRX para el jal de  $\text{pH}=2.2$ , y para las mezclas-tratamiento siguientes: jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal-suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-suelo-MO ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100) son mostrados en la Tabla 9.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 9, el contenido de metal total en el jal con  $\text{pH}=2.2$ , presentó valores de  $157.2 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu,  $3813 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb,  $2409 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn y ND (no detectado) en el caso del Cd.

La tabla 9, muestra también que mientras los valores de las mezclas con el jal-encalado a  $\text{pH}=6.8$  (JA a JE), variaron de  $145\text{-}43 \text{ mg de Cu kg}^{-1}$ ,  $2,578\text{-}112.5 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$  y  $1,671\text{-}229 \text{ mg de Zn kg}^{-1}$ ; para el caso del jal-encalado- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A-PO}_4\text{E}$ ) los valores disminuyeron ligeramente a niveles de  $93\text{-}43 \text{ mg de Cu kg}^{-1}$ ,  $2,451\text{-}88 \text{ mg de Pb kg}^{-1}$  y  $1,602\text{-}223 \text{ mg de Zn kg}^{-1}$ . En lo referente a los tratamientos de jal-MO (MOA-MOE) éstos disminuyeron aún más, resultando en intervalos de  $91\text{-}47 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ ,  $2,247\text{-}123 \text{ mg Pb kg}^{-1}$  y  $1,470\text{-}250 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ . Estos valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de aquellos reportados en trabajos anteriores, que presentaron niveles de  $4,056\text{-}1,444 \text{ mg kg}^{-1}$  Pb,  $17,430\text{-}2,218 \text{ mg kg}^{-1}$  Zn y  $3,476\text{-}489 \text{ mg kg}^{-1}$  Cu (COREMI, 1992; Romero *et al.*, 2008; Moreno *et al.*, 2009).

Los resultados obtenidos guardan una congruencia con respecto a la cantidad de jal en las mezclas, esto es, disminuyen a medida que decrece el contenido de jal en las mezclas, debido a su dilución,

producto de la adición de MO y PO<sub>4</sub>. Bolan *et al.* (2003b), Basta y McGowen (2001) y Smith (2009) mencionan que la aplicación de cal, fosfatos y composta a los suelos contaminados disminuyeron la disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos, debido a que la cal actúa como material de neutralización del drenaje ácido producido por la oxidación de los residuos mineros sulfurados, por un lado, y por otro, la adición de fosfatos, cumple la función de formar minerales de muy baja solubilidad con los metales de estudio Cd, Cu, Pb y Zn, cuyos valores de pKs son Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=32.6, Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=37.0, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=31.8 y Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>=32.0. Clemente *et al.* (2004), reportaron que la adición de enmiendas orgánicas disminuyeron las formas disponibles de Cd y Zn.

**Tabla 9.** Valores totales de Cd, Cu, Pb y Zn medidos por FRX para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos.

Mezclas Jal-suelo (J:S)	mg kg <sup>-1</sup>			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Jal pH=2.2	ND	157.2	3,813	2,409
JA (100:0)	ND	145.0	2,578	1,671
JB (75:25)	ND	118.1	1,987	1,303
JC (50:50)	ND	96.8	1,657	1,100
JD (25:75)	ND	96.2	1,312	883.8
JE (0:100)	ND	43.2	112.5	229.4
PO <sub>4</sub> A (100:0)	ND	93.1	2,451	1,602
PO <sub>4</sub> B (75:25)	ND	71.4	1,176	824.0
PO <sub>4</sub> C (50:50)	ND	58.8	801.8	624.5
PO <sub>4</sub> D (25:75)	ND	54.7	583.3	506.2
PO <sub>4</sub> E (0:100)	ND	43.2	88.0	223.2
MOA (100:0)	ND	91.1	2,247	1,470
MOB (75:25)	ND	90.4	1,530	1,019
MOC (50:50)	ND	72.0	1,390	980.8
MOD (25:75)	ND	70.8	958.7	722.6
MOE (0:100)	ND	47.0	123.9	250.8

Mezclas jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0, PO<sub>4</sub>B 75:25, PO<sub>4</sub>C 50:50, PO<sub>4</sub>D 25:75, PO<sub>4</sub>E 0:100), Jal-Suelo-MO (MOA 100:0, MOB 75:25, MOC 50:50, MOD 25:75, MOE 0:100), ND (no detectado)

## 6.4 Extracciones de Cd, Cu, Pb y Zn solubles, intercambiables y fito-disponibles, y cálculos de especiación química.

A continuación, se muestran los valores de Cd, Cu, Pb y Zn extraídos de las mezclas jal-suelo, jal-suelo-PO<sub>4</sub>, jal-suelo-MO, con CaCl<sub>2</sub> 0.01M (soluble), MgCl<sub>2</sub> 1M (intercambiable) y DTPA (fito-disponible), determinados de acuerdo con la sección 5.5.6.

### 6.4.1 Cadmio

En la tabla 10 se presentan los resultados de la cantidad de cadmio determinada en los diferentes extractos estudiados, para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos indicados: jal-encalado (testigo), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO).

**Tabla 10.** Concentración de Cd determinada en los extractos CaCl<sub>2</sub>-soluble, MgCl<sub>2</sub>-intercambiable y DTPA-fitodisponible

Cd	CaCl <sub>2</sub> 0.01M	MgCl <sub>2</sub> 1M	DTPA	LR cm
Mezclas	Soluble µg kg <sup>-1</sup>	Intercambiable µg kg <sup>-1</sup>	Fito-disponible µg kg <sup>-1</sup>	
JA (100:0)	ND	663	1,030	11.53
JB (75:25)	ND	585	721	14.70
JC (50:50)	ND	302	528	16.95
JD (25:75)	ND	223	328	17.90
JE (0:100)	ND	203	54	15.17
PO <sub>4</sub> A (100:0)	ND	586	978	8.92
PO <sub>4</sub> B (75:25)	ND	513	694	10.48
PO <sub>4</sub> C (50:50)	ND	506	409	10.63
PO <sub>4</sub> D (25:75)	ND	254	287	12.81
PO <sub>4</sub> E (0:100)	ND	14.5	26	13.40
MOA (100:0)	ND	844	635	13.67
MOB (75:25)	ND	587	429	15.59
MOC (50:50)	ND	389	233	18.33
MOD (25:75)	ND	309	63	16.33
MOE (0:100)	ND	ND	63	13.94

Mezclas jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0, PO<sub>4</sub>B 75:25, PO<sub>4</sub>C 50:50, PO<sub>4</sub>D 25:75, PO<sub>4</sub>E 0:100), Jal-Suelo-MO (MOA 100:0, MOB 75:25, MOC 50:50, MOD 25:75, MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico, MO es materia orgánica adicionada como composta, ND (no detectado) y LR es largo de raíz. LD=0.03 mg kg<sup>-1</sup> y LC=0.03mg kg<sup>-1</sup>

Analizando los valores de las mezclas jal-suelo, se puede notar que el mayor contenido de Cd se encontró en el jal puro, JA (100:0), con valores de 1.030 y 0.663 mg kg<sup>-1</sup> para Cd-fitodisponible y Cd-intercambiable, respectivamente. Se observa incluso que la tendencia es hacia la disminución de la

concentración de cadmio, conforme decrece la proporción del jal, hasta llegar a los valores de 0.054 y 0.203 mg kg<sup>-1</sup> presentes en el suelo pristino, mezcla JE (0:100).

En lo que respecta a la fracción soluble de Cd extraída con CaCl<sub>2</sub> 0.01M, el contenido de metal no fue detectable (digestión ácida-ICP). Los valores de Cd-intercambiable, utilizando MgCl<sub>2</sub> 1M, fueron los siguientes: JA-JE 0.663-0.203 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.586-0.0145 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOD 0.844-0.309 mg kg<sup>-1</sup>. En el caso del MOE, el valor no fue detectable. Las concentraciones de metal fito-disponible utilizando DTPA como agente extractante, fueron las siguientes: JA-JE 1.03-0.054 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.978-0.0266 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 0.635-0.063 mg kg<sup>-1</sup>.

Dentro de los valores de las mezclas jal-fostato-suelo, se puede notar que la adición de fosfatos, adicionado como fosfato monopotásico, causó un abatimiento de la cantidad extractable de metal, obteniéndose valores de 0.978 y 0.586 mg kg<sup>-1</sup> para la mezcla PO<sub>4</sub>A (100:0), y disminuyendo hasta los valores de 0.026 y 0.014 mg kg<sup>-1</sup> presentes en las mezclas PO<sub>4</sub>E(0:100). Estos resultados corroboran el efecto positivo de esta enmienda para disminuir la actividad química de este metal en el medio de crecimiento.

La aplicación de materia orgánica en forma de composta, mostró un mejor desempeño sobre el abatimiento de la cantidad extractable de metal, que la aplicación de fosfatos, con concentraciones que variaron de 0.844 y 0.635 mg kg<sup>-1</sup> para MOA(100:0) a valores de 0.063 mg kg<sup>-1</sup> para MOE(0:100).

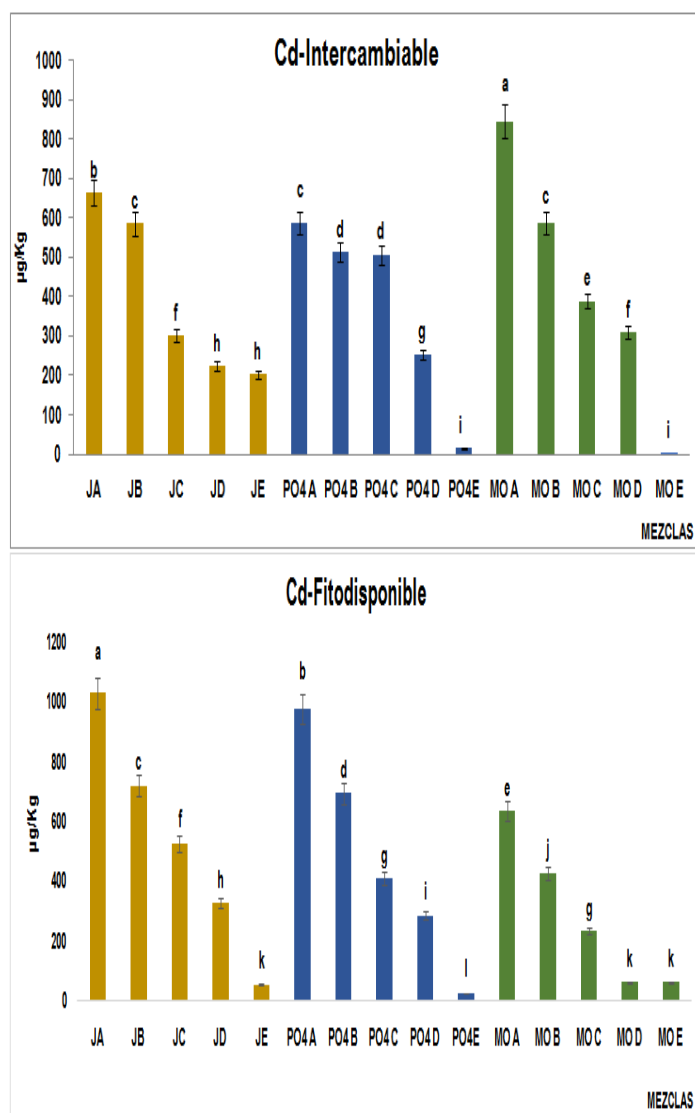
De acuerdo con la normatividad vigente NOM-021 (SEMARNAT, 2000), los valores de cadmio extraíbles con DTPA de 0.35 mg kg<sup>-1</sup>, deben ser considerados no riesgosos, ya que los valores en el intervalo de 3-5 mg kg<sup>-1</sup> son considerados como peligrosos, en relación con la sensibilidad de los cultivos, notándose que los sustratos de trabajo (jal-suelo) se encuentran dentro de los límites permisibles por dicha norma, debido a que la concentración más alta determinada fue de 1.03 mg kg<sup>-1</sup> en la mezcla JA (100:0).

Los histogramas de la Figura 9 muestran que las tendencias en los tres casos (mezclas-testigo, mezclas-tratamiento con PO<sub>4</sub>, y mezclas-tratamiento con MO), fueron hacia la disminución de la extractabilidad, a medida que el nivel de jal disminuyó. Sin embargo, cuando se comparan los niveles de Cd intercambiable extraíbles entre tratamientos, se observa en general, un mejor desempeño del tratamiento con PO<sub>4</sub>, esto en términos de abatir los niveles de Cd-intercambiable, especialmente en los casos de las mezclas con jal puro (encalado), JA y con 75% de Jal, lo que en primera instancia demuestra un mejor desempeño de la enmienda con PO<sub>4</sub> para decrecer la concentración de Cd-intercambiable.

Con referencia al Cd-fitodisponible, el histograma (ver Figura 9), muestra, a diferencia del caso del Cd-intercambiable, que la MO mostró un mejor desempeño para abatir los niveles de Cd-fitodisponible. Esto es observable para la mezcla MOA que muestra valores de Cd fito-disponible por debajo de lo que incluso logró el fosfato para la misma mezcla PO<sub>4</sub>A, el cual a su vez también abatió en mayor proporción ésta concentración, con respecto a la mezcla testigo JA.

Respecto a lo anterior, Degryse (2009), Matusik *et al.*, (2008); Grafe *et al.*, (2007) y Barančíková *et al.* (2004) reportan que existen varias evidencias de que el valor de Eh-pH controla la movilidad del Cd en los suelos, formando complejos de esfera externa, ya que al aumentar el pH aumenta la

sorción de Cd por la materia orgánica. Los resultados explicados anteriormente puede notarse que la materia orgánica tuvo un mejor desempeño para abatir la concentración de Cd, ya que al igual que los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn, y los minerales arcillosos, son los principales adsorbentes de este metal en el suelo, siendo los protones los únicos cationes competidores para la sorción de  $Cd^{2+}$ , uniéndose a átomos de oxígeno superficiales de los ácidos carboxílicos o fenólicos, o de los (hidr)óxidos, de la siguiente manera:  $S-OH + Cd^{2+} \rightleftharpoons S-OCd^+ + H^+$ , donde S-OH representa al grupo hidróxilo.



**Figura 9.** Niveles de Cd  $MgCl_2$ -intercambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $PO_4$  ( $PO_4A$  100:0;  $PO_4B$  75:25;  $PO_4C$  50:50;  $PO_4D$  25:75;  $PO_4E$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $PO_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.

## 6.4.2 Cobre

En la tabla 11 se muestran los resultados de la cantidad de cobre determinada en los diferentes extractos estudiados, para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos indicados: jal-encalado (testigo), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO).

**Tabla 11.** Cuantificación de Cu por ICP para los extractos CaCl<sub>2</sub>-soluble, MgCl<sub>2</sub>-intercambiable y DTPA-fito-disponible

<b>Cu</b>	<b>CaCl<sub>2</sub> 0.01M</b>	<b>MgCl<sub>2</sub> 1M</b>	<b>DTPA</b>	<b>LR cm</b>
<b>Mezclas</b>	Soluble µg kg <sup>-1</sup>	Intercambiable µg kg <sup>-1</sup>	Fito-disponible µg kg <sup>-1</sup>	
<b>JA (100:0)</b>	310	ND	3,034	11.53
<b>JB (75:25)</b>	277	ND	2,941	14.70
<b>JC (50:50)</b>	245	ND	2,894	16.95
<b>JD (25:75)</b>	146	ND	1,483	17.90
<b>JE (0:100)</b>	47	ND	1,007	15.17
<b>PO<sub>4</sub>A (100:0)</b>	191	75	5,635	8.92
<b>PO<sub>4</sub> B (75:25)</b>	94	64	2,694	10.48
<b>PO<sub>4</sub>C (50:50)</b>	89	33	2,114	10.63
<b>PO<sub>4</sub>D (25:75)</b>	11	12	1,633	12.81
<b>PO<sub>4</sub>E (0:100)</b>	11	ND	1,221	13.40
<b>MO A (100:0)</b>	53	52	1,198	13.67
<b>MO B (75:25)</b>	35	40	2,878	15.59
<b>MO C (50:50)</b>	11	34	3,453	18.33
<b>MO D (25:75)</b>	11	34	2,339	16.33
<b>MO E (0:100)</b>	11	1.0	1,209	13.94

Mezclas jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0, PO<sub>4</sub>B 75:25, PO<sub>4</sub>C 50:50, PO<sub>4</sub>D 25:75, PO<sub>4</sub>E 0:100), Jal- Suelo -MO (MOA 100:0, MOB 75:25, MOC 50:50, MOD 25:75, MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico, MO es materia orgánica adicionada como composta, ND (no detectado, <0.01 mg kg<sup>-1</sup>) y LR es largo de raíz . LD=0.01 mg kg<sup>-1</sup> y LC=0.05mg kg<sup>-1</sup>

En lo que respecta a la fracción soluble extraída con CaCl<sub>2</sub> 0.01M, el contenido de metal en cada una de la mezclas fueron los siguientes :JA-JE 0.310-0.047mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.191-0.011 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOD 0.053-0.011 mg kg<sup>-1</sup>. En el caso del contenido de metal intercambiable utilizando MgCl<sub>2</sub> 1M las concentraciones determinadas fueron las siguientes: JA-JE no detectada (ND), PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>D 0.075-0.012 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOD 0.052-0.001 mg kg<sup>-1</sup>. Las concentraciones de metal fito-disponible utilizando DTPA como agente extractante, fueron: JA-JE 3.034-1.007 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 5.635-1.221 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 1.198-1.209 mg kg<sup>-1</sup>.

De acuerdo con los resultados mencionados anteriormente, y con la normatividad vigente NOM-021 (SEMARNAT, 2000), donde se reporta que los valores de cobre extraíbles con DTPA menores a 0.2 mg kg<sup>-1</sup> presentan una deficiencia, y valores mayores 0.2 mg kg<sup>-1</sup> representan un valor adecuado en

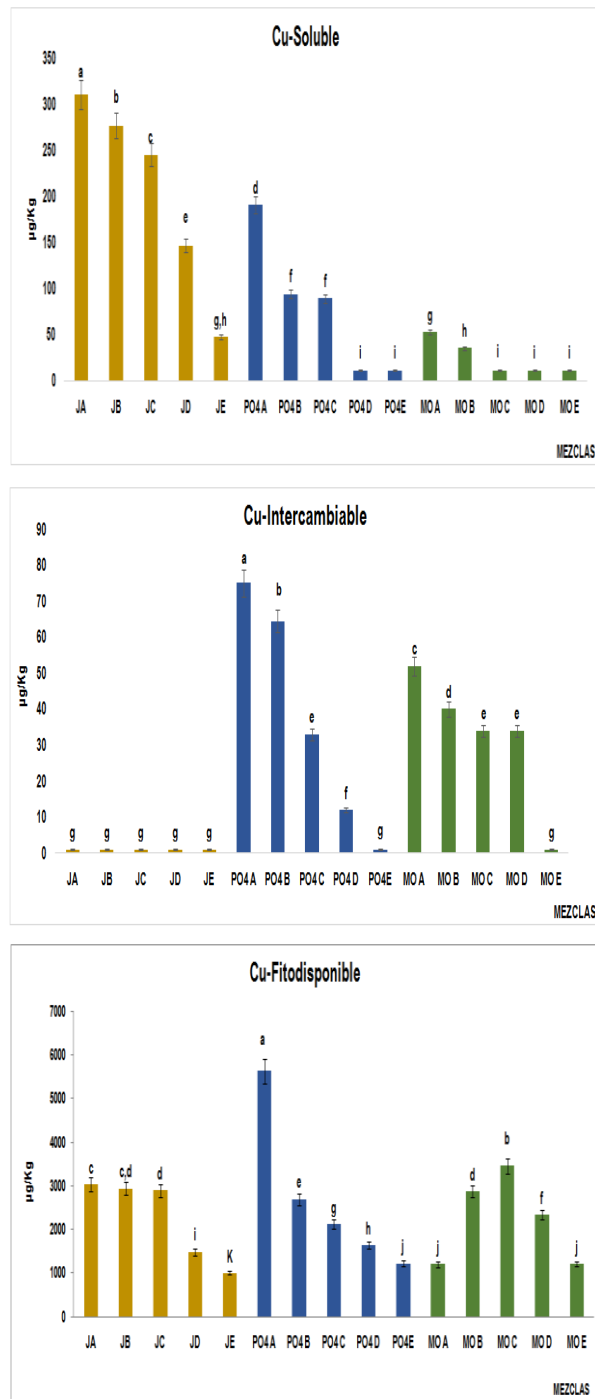
el suelo, las concentraciones de Cu resultaron adecuadas, debido a que éstos se encuentran por arriba del valor de 0.2 mg kg<sup>-1</sup> reportado, en esta norma no existen valores considerados peligrosos.

Los histogramas de la Figura 10 muestran que las tendencias en los tres casos (mezcla testigo, mezcla-tratamiento con PO<sub>4</sub> y mezcla-tratamiento con MO), fueron hacia la disminución de la extractabilidad a medida que el nivel de jal disminuyó, con excepción de las mezclas jal-puro (encalado) en el extracto de Cu-intercambiable, debido a que no se detectaron cantidades apreciables de esta fracción.

Sin embargo, cuando se comparan los niveles de Cu soluble entre tratamientos, se observa un mejor desempeño del tratamiento con materia orgánica adicionada como composta, esto en términos de disminuir los niveles de Cu-soluble, especialmente en los casos de las mezclas con jal puro (encalado), JA, mejor que los PO<sub>4</sub> que también funcionan mejor que las muestras testigo. En este sentido, contrastando los resultados anteriores con lo reportado en la literatura, Ponizovsky *et al.*, (2006) reportaron que las principales variables que afectaron la movilidad del Cu fueron el contenido de materia orgánica presente en el suelo y el pH, ya que la solubilidad tanto de la forma catiónica como de la aniónica del Cu, disminuyó, a valores de pH de aproximadamente 7-8, lo que está de acuerdo con los hallazgos en esta investigación. Asimismo, Beata (2015) y Cavallaro y McBride (1980) determinaron que la adsorción de cobre en los suelos mostró una gran dependencia con el pH, lo que es consistente con la hipótesis de que la hidrólisis del Cu a pH 6 aumenta su retención, hecho corroborado por Mc Bride (1994), Ashworth y Alloway (2008) quienes encontraron que el aumento del pH provocó una disminución de la actividad de este ion Cu<sup>2+</sup>, debida a la competencia con los iones H<sup>+</sup> por los sitios de adsorción (en la fase sólida) en el suelo, mientras que (en la fase soluble) la materia orgánica compleja más fácilmente al ion Cu<sup>2+</sup>, formando compuestos estables. A causa de esto, el Cu intercambiable es generalmente bajo en suelos neutros, pero aumenta tanto en los suelos ácidos como en los básicos, lo que podría ser una explicación parcial de los bajos valores (no detectables) de Cu-intercambiable en nuestros estudios.

Estudios realizados por Amery *et al.* (2008) y Sauvé *et al.* (1997), acerca de la especiación de Cu en 66 suelos, utilizando como agente extractante al CaCl<sub>2</sub>, se observó que más del 98% del Cu soluble se unió a ligantes orgánicos, dejando evidencia que la materia orgánica controla la movilidad del Cu en los suelos, debido a que cuando el Cu se introduce en el suelo, el ión Cu<sup>2+</sup> forma complejos estables con los grupos amino, -NH<sub>2</sub>, sulfhídrico, -SH y, en menor grado, con los grupos hidroxilo, -OH. Aunado a esto, Du Laing *et al.* (2007) y Weber *et al.* (2009) demostraron también que en ausencia de ligantes distintos al -OH, y dependiendo de la concentración de Cu, la solubilidad de éste, por encima de valores de pH de 7-8, puede ser muy baja, causado por la precipitación *e.g.*, de Cu(OH)<sub>2</sub> amorfo o tenorita (CuO). Además, en presencia abundante de carbonatos el Cu<sup>2+</sup> puede formar el hidróxi-carbonato, Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>, o la azurita Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Kabata-Pendias y Sadurski (2004) indican que la movilidad del Cu se reduce especialmente en presencia de grandes coloides minerales con recubrimientos de oxihidróxidos de Fe-Al- y de materia orgánica, ya que esta tiene una gran afinidad de fijar al Cu inhibiendo así su sorción en el suelo. Estos fenómenos se atribuyen, según lo indica Zhou y Wong, (2003) a la formación de complejos Cu-orgánicos. Aunque en general, el orden de adsorción de Cu para los constituyentes del suelo es: Óxidos de Mn > materia orgánica > Óxidos de Fe > minerales de arcilla, muchos autores indican que la materia orgánica del suelo domina la adsorción de Cu.





**Figura 10.** Niveles de Cu  $\text{CaCl}_2$ -soluble,  $\text{MgCl}_2$ -intecambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas: jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.

### 6.4.3 Plomo

En la tabla 12 se presentan los resultados de la cantidad de Plomo (Pb) determinada en los diferentes extractos estudiados, para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos indicados: jal-encalado (testigo), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO).

**Tabla 12.** Cuantificación de Pb por ICP para los extractos CaCl<sub>2</sub>-soluble, MgCl<sub>2</sub>-intercambiable y DTPA-fitodisponible

Pb	CaCl <sub>2</sub> 0.01M	MgCl <sub>2</sub> 1M	DTPA	LR cm
Mezclas	soluble µg kg <sup>-1</sup>	intercambiable µg kg <sup>-1</sup>	Fito-disponible µg kg <sup>-1</sup>	
JA (100:0)	N.D	266	72,890	11.53
JB (75:25)	N.D	501	44,840	14.70
JC (50:50)	N.D	422	37,800	16.95
JD (25:75)	N.D	426	29,130	17.90
JE (0:100)	N.D	376	3,396	15.17
PO <sub>4</sub> A (100:0)	148	287	42,760	8.92
PO <sub>4</sub> B (75:25)	211	621	23,120	10.48
PO <sub>4</sub> C (50:50)	211	450	20,930	10.63
PO <sub>4</sub> D (25:75)	210	223	16,822	12.81
PO <sub>4</sub> E (0:100)	224	52	14,580	13.40
MO A (100:0)	109	455	32,160	13.67
MO B (75:25)	233	366	28,800	15.59
MO C (50:50)	374	378	12,523	18.33
MO D (25:75)	368	299	2,516	16.33
MO E (0:100)	402	175	2,086	13.94

Mezclas jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal- Suelo -PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0, PO<sub>4</sub>B 75:25, PO<sub>4</sub>C 50:50, PO<sub>4</sub>D 25:75, PO<sub>4</sub>E 0:100), Jal- Suelo -MO (MOA 100:0, MOB 75:25, MOC 50:50, MOD 25:75, MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico, MO es materia orgánica adicionada como composta, ND (no detectado) y LR es largo de raíz. LD=0.02 mg kg<sup>-1</sup> y LC=0.06 mg kg<sup>-1</sup>.

En lo que respecta a la fracción soluble extraída con CaCl<sub>2</sub> 0.01M, la cantidad de plomo soluble determinada en cada una de las mezclas fue la siguiente: JA-JE no detectada (ND), PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.148-0.224 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 0.109-0.402 mg kg<sup>-1</sup>. Para el contenido de metal intercambiable utilizando MgCl<sub>2</sub> 1M las concentraciones determinadas en cada una de las mezclas fueron las siguientes: JA-JE 0.266-3.761 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.287- 0.052 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 0.455-0.175 mg kg<sup>-1</sup>. Para el caso de la concentración fitodisponible utilizando DTPA como agente extractante, los valores determinados fueron: JA-JE 72.89-3.396 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 42.760-14.580 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 32.160-2.086 mg kg<sup>-1</sup>.

Analizando los valores de las mezclas jal-suelo se puede notar que el contenido de plomo soluble extraído con  $\text{CaCl}_2$  0.01M no fue detectable (por debajo de  $0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ ), con  $\text{MgCl}_2$ , metal intercambiable, las concentraciones de Pb extraído, fueron de  $0.266$  y  $0.376 \text{ mg kg}^{-1}$ , y con el DTPA, la fracción fito-disponible, se logró extraer la mayor cantidad de plomo de las mezclas, JA(100:0),  $72.89 \text{ mg kg}^{-1}$ . Se observa que las concentraciones de Pb extraído, fueron disminuyendo conforme lo hizo la proporción de jal en cada una de las mezclas.

Dentro de los valores de las mezclas jal-fostato-suelo, se puede notar que la adición de fosfatos, adicionado como fosfato monopotásico, causó un abatimiento de la cantidad extractable de metal, obteniéndose valores de  $42.76$  y  $0.287 \text{ mg kg}^{-1}$  para la mezcla  $\text{PO}_4\text{A}$  (100:0), y disminuyendo hasta los valores de  $14.58$  y  $0.052 \text{ mg kg}^{-1}$  presentes en las mezclas  $\text{PO}_4\text{E}$ (0:100). Estos resultados corroboran el efecto positivo de esta enmienda para disminuir la actividad química de este metal en el medio de crecimiento.

La aplicación de materia orgánica en forma de composta, mostró un mejor desempeño sobre el abatimiento de la actividad metal que la aplicación de fosfatos, con concentraciones que variaron de  $32.160$  y  $0.455 \text{ mg kg}^{-1}$  para MOA(100:0) a valores de  $2.08$  y  $0.175 \text{ mg kg}^{-1}$  para MOE(0:100).

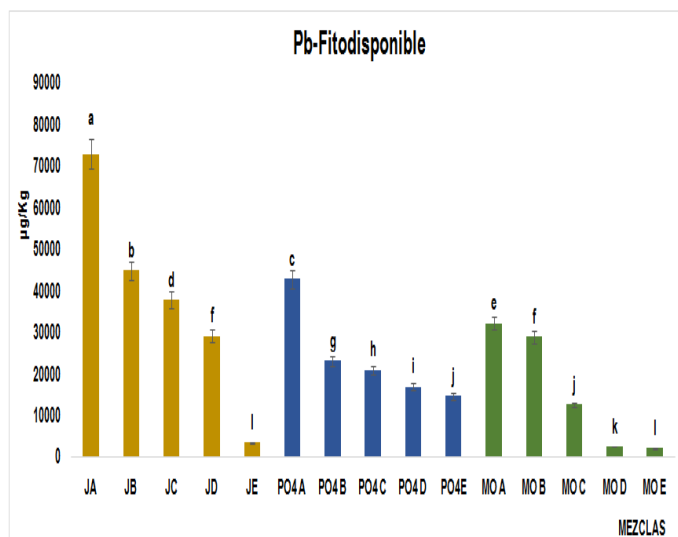
De acuerdo con los resultados explicados anteriormente, y con la normatividad vigente NOM-021 (SEMARNAT, 2000), los valores de plomo extraíbles con DTPA de  $35 \text{ mg kg}^{-1}$ , deben ser consideradas normales, mientras que de  $100$ - $300 \text{ mg kg}^{-1}$  son consideradas como peligrosas, en relación con la sensibilidad de los cultivos, notándose que los sustratos de trabajo (jal-suelo) se encuentran dentro de los límites permisibles por dicha norma, debido a que la concentración más alta determinada fue de  $72.89 \text{ mg kg}^{-1}$  en la mezcla JA (100:0).

El histograma Pb-fitodisponible de la Figura 11 muestra de manera general que la tendencia en las tres mezclas (mezcla testigo, mezcla-tratamiento con  $\text{PO}_4$  y mezcla-tratamiento con MO), fueron hacia la disminución de la extractabilidad a medida que el nivel de jal disminuyó. Dentro del histograma se puede notar que la MO mostró un mejor desempeño para abatir los niveles de Pb-fitodisponible. Esto es observable para la mezcla MOA que muestra valores de Pb fito-disponible por debajo de lo que incluso logró el fosfato para la misma mezcla  $\text{PO}_4\text{A}$ .

Sin embargo, cuando se compararon los niveles de Pb intercambiable y soluble extraíbles entre tratamientos, no hubo consistencia en los datos obtenidos, esto debido a los bajos niveles de detección incluso valores no detectables, motivo por el cual no se presentan los histogramas debido a que no mostraron tendencias explicables, ni suficientemente confiables.

Analizando los resultados obtenidos y contrastarlos con lo reportado en la literatura Vega *et al.* (2007) reportan que la solubilidad de Pb puede disminuir considerablemente con el encalado, debido a que puede precipitar en forma de hidróxidos, fosfatos o carbonatos, así como promover la formación de complejos orgánicos muy estables. Por otro lado, Cao y Ma (2003) publicaron que el principal mecanismo de retención de Pb es la precipitación en forma de fluoropiromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), pero también pueden existir reacciones de sorción/complejación las cuales son estables en intervalos de  $\text{pH} = 3$ - $9$ . Asimismo, Basta *et al.* (2005) reportan que la absorción de Pb-MO aumenta con el aumento de pH debido a que existe una fuerte afinidad por la materia orgánica,

formando complejos de esfera interna. Finalmente Hildebrand y Blum (1975) señalan que la afinidad por Pb en el suelo está en el orden: humus > arcilla > hidróxidos Fe.



**Figura 11.** Niveles de Pb-DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.

#### 6.4.4 Zinc

En la tabla 13 se muestran los resultados de la concentración de zinc (Zn) determinada en los diferentes extractos estudiados, para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos indicados: jal-encalado (testigo), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO).

**Tabla 13.** Cuantificación de Zn por ICP de metales para los extractos CaCl<sub>2</sub>-soluble, MgCl<sub>2</sub>-intercambiable y DTPA-fito-disponible.

Zn	CaCl <sub>2</sub> 0.01M	MgCl <sub>2</sub> 1M	DTPA	LR cm
Mezclas	soluble µg kg <sup>-1</sup>	intercambiable µg kg <sup>-1</sup>	Fito-disponible µg kg <sup>-1</sup>	
JA (100:0)	1,129	1,575	22,790	11.53
JB (75:25)	488	2,160	21,093	14.70
JC (50:50)	506	1,654	13,035	16.95
JD (25:75)	360	1,255	10,376	17.90
JE (0:100)	240	1,536	4,738	15.17
PO <sub>4</sub> A (100:0)	368	1,049	41,630	8.92
PO <sub>4</sub> B (75:25)	344	1,246	23,439	10.48
PO <sub>4</sub> C (50:50)	197	2,468	16,904	10.63
PO <sub>4</sub> D (25:75)	250	1,631	15,761	12.81
PO <sub>4</sub> E (0:100)	17	571,0	10,888	13.40
MO A (100:0)	584	5,928	26,400	13.67
MO B (75:25)	610	3,941	22,190	15.59
MO C (50:50)	584	3,364	18,643	18.33
MO D (25:75)	313	2,237	16,233	16.33
MO E (0:100)	313	1,034	11,463	13.94

Mezclas jal-suelo (JA 100:0, JB 75:25, JC 50:50, JD 25:75, JE 0:100), Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0, PO<sub>4</sub>B 75:25, PO<sub>4</sub>C 50:50, PO<sub>4</sub>D 25:75, PO<sub>4</sub>E 0:100), Jal-Suelo-MO (MOA 100:0, MOB 75:25, MOC 50:50, MOD 25:75, MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico, MO es materia orgánica adicionada como composta, ND (no detectado) y LR es largo de raíz. LD=0.01 mg kg<sup>-1</sup> y LC=0.05 mg kg<sup>-1</sup>

En lo que respecta a la fracción soluble extraída con CaCl<sub>2</sub> 0.01M, la concentración de metal soluble determinada en cada una de las mezclas fue la siguiente: JA-JE 1.129-0.24 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 0.368-0.017 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 0.584-0.313 mg kg<sup>-1</sup>. En el caso del contenido de metal intercambiable utilizando MgCl<sub>2</sub> 1M, las concentraciones determinadas en cada una de las mezclas fueron las siguientes: JA-JE 1.575-1.536 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>D 1.049-0.571 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 5.928-1.034 mg kg<sup>-1</sup>. Para el caso de la concentración fitodisponible utilizando DTPA como agente extractante, los valores determinados fueron: JA-JE 22.79-4.738 mg kg<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub>A-PO<sub>4</sub>E 41.630-10.888 mg kg<sup>-1</sup> y MOA-MOE 26.400-11.463 mg kg<sup>-1</sup>.

Analizando los valores de las mezclas jal-suelo, tanto del metal soluble como el fitodisponible, muestran una tendencia hacia la disminución en la concentración de metal extraído a medida que

disminuye la proporción de jal. Sin embargo las concentraciones de Zn en forma intercambiable muestran esta misma tendencia solo en las mezclas intermedias, esto es, de JC a JD, al tiempo que las mezclas JA y JE muestran una disminución y un incremento, respectivamente con respecto a sus mezclas inmediatas contiguas. En términos generales, el comportamiento arriba descrito obedece la misma tendencia antes mencionada, producto del efecto de dilución del jal en el suelo, conforme el gradiente de contaminación decrece.

Para los valores de las mezclas jal-suelo-fostato, se puede notar que la adición de esta enmienda en forma de fosfato monopotásico, causó un abatimiento de la concentración extraíble del contaminante similar en comportamiento a la tendencia mostrada de las mezclas para la fracción soluble, sometidas a los tratamientos bajo estudio.

De acuerdo con los resultados mencionados anteriormente, y con la normatividad vigente NOM-021 (SEMARNAT, 2000), los valores de zinc extraíbles con DTPA menores a  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$  son considerados como deficientes para el crecimiento vegetal, por tratarse un microelemento esencial. Para valores dentro del intervalo  $0.5\text{-}1.0 \text{ mg kg}^{-1}$ , la norma considera estos como valores marginales, en términos nutricionales, y para valores mayores a  $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$  el valor se considera adecuado. Las concentraciones obtenidas de los sustratos de trabajo (jal-suelo) en este estudio, se encuentran para la fracción fitodisponible, muy por arriba del valor mínimo para considerar adecuada la nutrición de una planta para este metal ( $1.0 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Sin embargo, dicha norma no establece límites máximos permisibles, por lo que no se pueden establecer con base en esta referencia valores de riesgo o toxicidad para este tipo de organismos.

Los histogramas de la Figura 12 muestran que la tendencia de extractabilidad fue la siguiente: metal fitodisponible > intercambiable > soluble. En referencia al Zn-soluble, resulta evidente que el fosfato tuvo un mejor desempeño de significancia estadística, en el abatimiento de la extractabilidad en las mezclas. Para el caso de la materia orgánica, solo para la mezcla JA (jal puro) el desempeño de esta enmienda, fue significativamente superior para abatir la extractabilidad de zinc, lo que en términos de los resultados arrojados por este estudio, es de relevancia práctica para las actividades de fitoremediación.

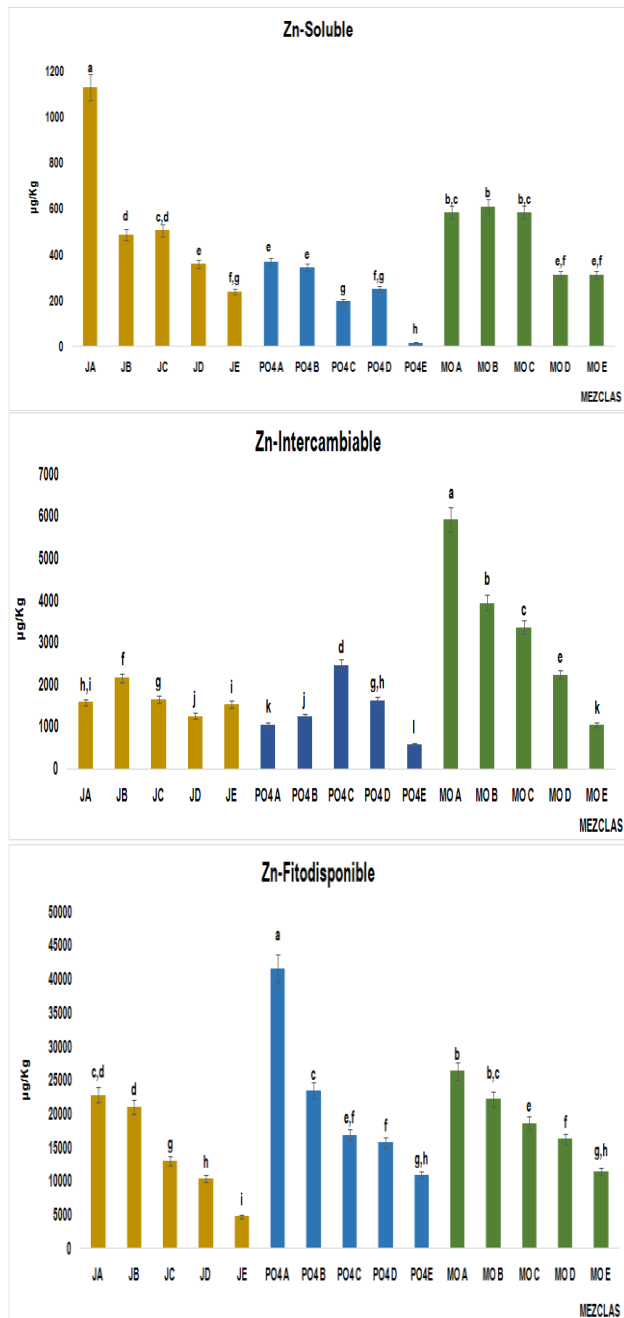
Con referencia al Zn-intercambiable (Figura 12), los fosfatos abatieron, en términos generales, con mayor efectividad los niveles de Zn extraíbles, con respecto a las dos mezclas jal suelo testigo de mayor contenido de contaminante. En contraste, la materia orgánica, adicionada como composta, incrementó en forma significativa los niveles de Zn intercambiables, muy posiblemente por la complejación que tiene con el zinc, en competencia con los procesos de precipitación, pero mostrando una evidente tendencia a disminuir estos valores a medida que el gradiente de contaminación disminuyó también. Estos resultados se encuentran de acuerdo con lo reportado por Kumpiene *et al.* (2008) quienes concluyeron de sus estudios, que la movilización de Zn en suelos, está altamente controlada por los fosfatos y las arcillas, argumentos que Peganova y Edler (2004) también lo corroboran, ya que aunque consideran que el Zn es muy móvil en la mayoría de los suelos, las fracciones de arcilla y de materia orgánica son capaces de retener muy fuertemente a este metal, en un rango de valores de pH que varían de neutro a alcalino.

Por otro lado Jacquat *et al.* (2008 y 2009) y De Gennaro *et al.* (2003), basados en cálculos de solubilidad reportan que los precipitados comunes de Zn son la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ,  $K_{ps} 10^{-10.9}$ ), la

hidrocincita ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ;  $K_{ps} 10^{-8.7}$ ) y la zincita ( $ZnO$ ;  $K_{ps} 10^{-11.2}$ ). Finalmente Buekers *et al.* (2007) informan que la sorción específica de  $Zn^{2+}$  (complejos de esfera interna) es posible con la materia orgánica y sobre los oxihidróxidos de Fe, Al y Mn mediante el siguiente mecanismo:  $S-OH + Zn^{2+} \rightleftharpoons S-OZn^+ + H^+$  (donde el S-OH puede ser un grupo hidroxilo de la materia orgánica u oxihidróxidos). Esta reacción indica también que los protones son más selectivos que el  $Ca^{2+}$  en ácidos húmicos u oxihidróxidos. Estas reacciones son débilmente selectivas, reversibles y débilmente dependientes del pH.

Respecto a los niveles de Zn-fitodisponible (ver Figura 12), con excepción de los niveles de Zn extraídos del jal puro-encalado con adición de fosfatos ( $PO_4A$ ), que presentó niveles excesivamente superiores a los otros, los niveles de Zn fitodisponible bajo los tratamientos con fosfatos y materia orgánica fueron ligeramente mayores que lo presentado por el jal testigo.

Una vez realizados los estudios de extracción especiación de los metales bajo estudio, fue evidente que solo la evaluación de los niveles de metal fito-disponible (DTPA-extractable) mostraron resultados consistentes, en términos de los efectos causados por el gradiente de contaminación y por la exposición a las enmiendas-tratamiento. De lo anterior, se desprende que únicamente los resultados de extracción-especiación de metal fito-disponible fueron utilizados para establecer una correlación con los valores de respuesta de crecimiento (longitud de raíz) del bioensayo (ver sección 6.6 de resultados).



**Figura 12.** Niveles de Zn  $\text{CaCl}_2$ -soluble,  $\text{MgCl}_2$ -intercambiable y DTPA-fitodisponible para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo- $\text{PO}_4$  ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.



## 6.4.5 Cálculos de especiación química

Para el desarrollo de la modelación termodinámica de las especies químicas dominantes en las mezclas control, y mezclas con enmienda de fosfatos, se empleó el programa de especiación química MINEQL+ versión 4.5. A partir de la idea original de utilizar enmiendas conteniendo fosfatos libres que pudieran abatir-precipitar-sorber cantidades considerables de metales fito-tóxicos, se presentan los diagramas de especiación (figuras 13,14 y 15) en función del pH, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, y niveles con y sin fosfatos de 0.073 M. Los cálculos de especiación química se presentan exclusivamente para los metales Cu, Pb y Zn, y para las mezclas control y las mezclas-tratamiento con fosfatos, en las secciones 6.4.5.1, 6.4.5.2 y 6.4.5.3, respectivamente (tablas 14 -19).

### 6.4.5.1 Especiación química del Cu

En la tabla 14 y figura 13 a y b, se presentan los porcentajes de las especies dominantes del Cu en función del pH y en presencia de una concentración de fosfatos de 0.073M, producto de la adición de estos como enmienda en los tratamientos respectivos. Los resultados muestran que el Cu libre,  $\text{Cu}^{2+}$ , domina la especiación en el intervalo de valores de pH de 0 a 4.0, con porcentajes del total que van desde el 100 al 72%, aproximadamente, pero con presencia significativa, hasta valores de pH de 6.5 donde alcanza el 1.2% del total de Cu. La especie  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , comienza a precipitar significativamente a pH de 2.5, dominando en un 98% a pH de 6.5 y disminuyendo hasta llegar a un pH de 8.0 donde cede a favor de la tenorita, que comienza hacer la especie dominante con valores arriba del 70% y 88.6%, y en menor grado con el hidróxido de Cu que aparece a valores del orden del 10% del total del Cu presente hasta valores de pH de 12. Asimismo, la tabla y los gráficos muestran la formación de un hidroxicomplejo,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ , que aparecen dominando la especiación, tras la disolución de los sólidos, a valores de pH superiores a 12.5. Comparando estos resultados con los reportados en la tabla 15 y figura 13c, en ausencia de fosfatos, se puede notar que el Cu libre domina la especiación en un intervalo más amplio de valores de pH (0 a 6.5), mostrando que los fosfatos son capaces mitigar la influencia del Cu libre y abatir su actividad química de valores de pH de 6.5 con 94% de dominancia en la especiación, a valores de pH de 4 con una dominancia de 71.6%. Estos resultados concuerdan con lo ya discutido anteriormente en la sección 6.4.2, donde se determinó que los fosfatos son capaces, por un lado, de abatir los niveles de Cu soluble, y por el otro, de fito-disponibilizarlo (fracción DTPA-extractable), ambos con respecto a la mezcla control, respectivamente, razón por la cual, la enmienda con fosfatos, puede ser recomendada para fines de fito-remediación, bajo las condiciones de trabajo de la presente investigación, toda vez que la fracción fito-disponible, de este micro-nutriente esencial no es abatida, en contraste con encontrado con el Pb (ver sección 6.4.3).

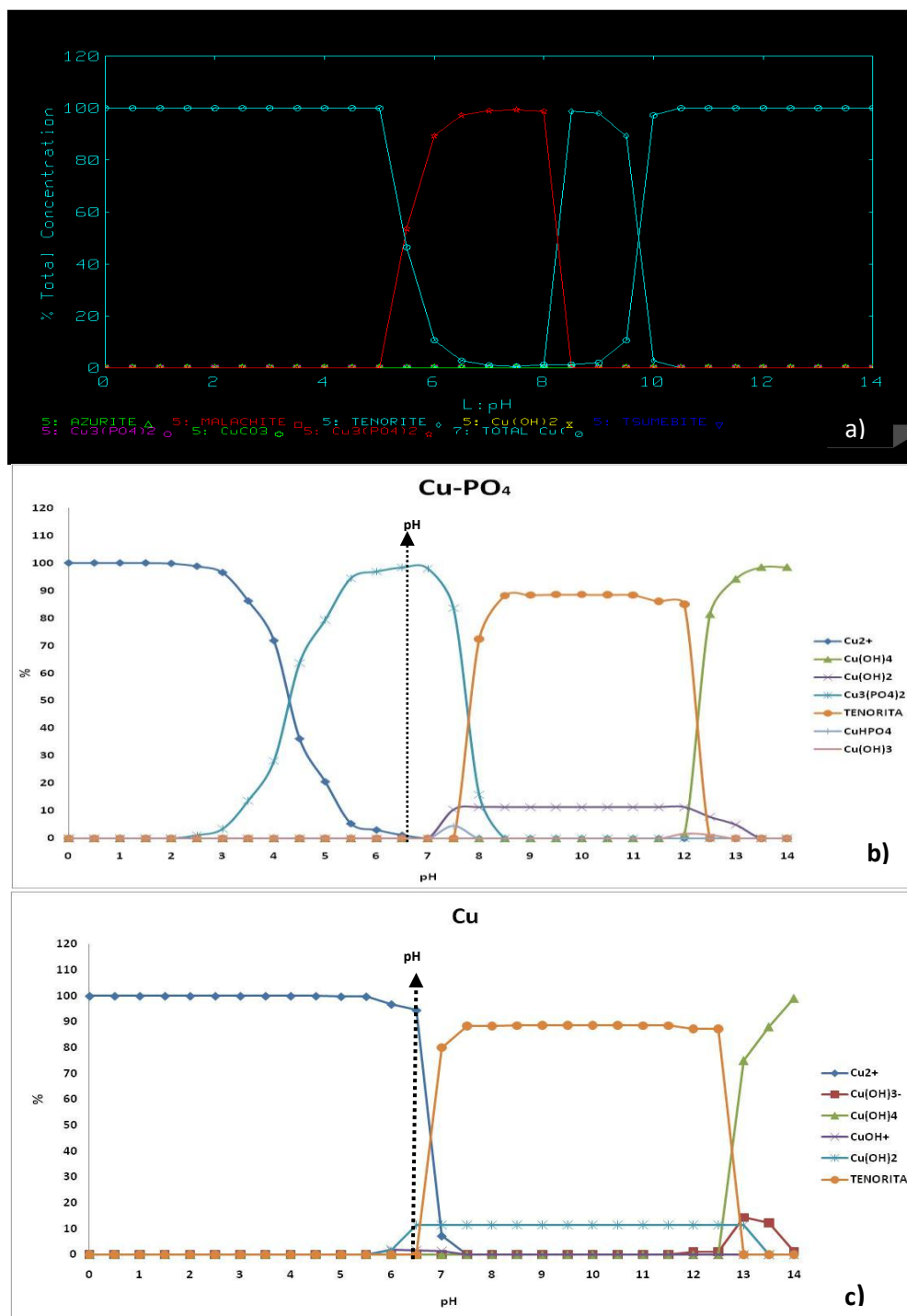
En los gráficos b y c de la figura 13, la flecha sobrepuesta sobre los diagramas de cálculos químicos, indica la especiación del sistema, al valor de pH final de experimentación, tanto para el sistema con fosfatos (Figura 13b) como el sistema control (Figura 13c), esto es, a valores de pH=6.8. La aparición de la especie química sólida dominante a este valor de pH,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  con 98.2% de abundancia), predicha por los cálculos realizados con Mineql+, corrobora el efecto esperado sobre las especies solubles de Cu, que precipitan en forma de  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , abatiendo en forma efectiva la actividad química de la especie más tóxica, cuando en exceso, el Cu libre (acuo-complejo),  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Tabla 14.** Especiación del cobre. Porcentaje de las especies dominantes del Cu en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Cu total soluble de 5.8E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	TENORITA	CuHPO <sub>4</sub>	Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0.0	100	0	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0	0
2.0	99.8	0	0	0	0	0	0
2.5	98.8	0	0	1.2	0	0	0
3.0	96.5	0	0	3.5	0	0	0
3.5	86.2	0	0	13.8	0	0	0
4.0	71.8	0	0	28.2	0	0	0
4.5	36.2	0	0	63.8	0	0	0
5.0	20.6	0	0	79.4	0	0	0
5.5	5.4	0	0	94.5	0	0	0
6.0	3.1	0	0	96.9	0	0	0
6.5	1.2	0	0	98.4	0	0	0
7.0	0	0	0	98.0	0	0	0
7.5	0	0	10.5	83.6	0	4.5	0
8.0	0	0	11.4	15.9	72.4	0	0
8.5	0	0	11.4	0	88.2	0	0
9.0	0	0	11.4	0	88.4	0	0
9.5	0	0	11.4	0	88.6	0	0
10.0	0	0	11.4	0	88.6	0	0
10.5	0	0	11.4	0	88.5	0	0
11.0	0	0	11.4	0	88.4	0	0
11.5	0	0	11.4	0	86.1	0	0
12.0	0	1.4	11.4	0	85.1	0	1.8
12.5	0	81.4	7.8	0	0	0	1.4
13.0	0	94.2	5.0	0	0	0	0
13.5	0	98.5	2.3	0	0	0	0
14.0	0	98.5	1.8	0	0	0	0

**Tabla 15.** Especiación del cobre. Porcentaje de las especies dominantes del Cu en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Cu total soluble de 5.8E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu(OH) <sub>4</sub>	CuOH <sup>+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	TENORITA
0.0	100	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0
2.0	100	0	0	0	0	0
2.5	100	0	0	0	0	0
3.0	100	0	0	0	0	0
3.5	100	0	0	0	0	0
4.0	100	0	0	0	0	0
4.5	100	0	0	0	0	0
5.0	99.8	0	0	0	0	0
5.5	99.8	0	0	0	0	0
6.0	96.8	0	0	1.9	1.5	0
6.5	94.5	0	0	1.7	11.4	0
7.0	7.2	0	0	1.4	11.4	80.0
7.5	0	0	0	0	11.4	88.4
8.0	0	0	0	0	11.4	88.4
8.5	0	0	0	0	11.4	88.5
9.0	0	0	0	0	11.4	88.6
9.5	0	0	0	0	11.4	88.6
10.0	0	0	0	0	11.4	88.6
10.5	0	0	0	0	11.4	88.6
11.0	0	0	0	0	11.4	88.5
11.5	0	0	0	0	11.4	88.5
12.0	0	1.1	0	0	11.4	87.2
12.5	0	1.1	0	0	11.4	87.2
13.0	0	14.3	75	0	11.4	0
13.5	0	12.2	88	0	0	0
14.0	0	1.2	99	0	0	0



**Figura 13.** Diagrama de especiación química del Cu, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[Cu]_{\text{soluble}}=5.8E-6$  M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c).

#### 6.4.5.2 Especiación química del Pb

En la tabla 16 y figuras 14a y b, se presentan los porcentajes de las especies dominantes del Pb en función del pH y en presencia de una concentración de fosfatos de 0.073M, producto de la adición de estos como enmienda en los tratamientos respectivos. Los resultados muestran que el Pb libre,  $Pb^{2+}$ , domina la especiación en el intervalo de valores de pH de 0 a 3.0, con porcentajes del total que van desde el 100 al 55%, aproximadamente, pero con presencia significativa, hasta valores de pH de 5.5 donde alcanza el 3.4% del total de Pb. La especie  $PbHPO_4$ , comienza a precipitar significativamente a valores de pH de 3.0, dominando en un 97% la especiación, a valores de pH de 6.0 y disminuyendo gradualmente su presencia hasta llegar a un pH de 9, donde alcanza valores de apenas 4%. El sólido,  $Pb_3(PO_4)_2$ , comienza a ser la especie dominante a partir de valores de pH de 7.5 con 50% del total, alcanzando un máximo del 94.7% (pH=9.0) con una gradual desaparición hasta llegar a un pH de 10.5 donde cede en favor de la redisolución en forma de plumbatos (hidroxo-complejos) que se convierten en las especies dominantes a partir de los valores de pH=9, alcanzando sus máximos de allí en adelante hasta llegar a valores de pH=14. Comparando estos resultados con los reportados en la tabla 17 y figura 14c, en ausencia de fosfatos, se puede notar que el Pb libre bajo estas condiciones, domina la especiación en el intervalo de valores de pH de 0 a 7.5 (en ausencia de  $PO_4$ ), mostrando que los fosfatos (tabla 16 y Figs. 14a y b) fueron capaces de mitigar la influencia del Pb libre, y abatir su actividad química, de tal forma que de ser la especie química dominante con valores de 98% (pH=6.5), esta se traslada a valores de 54.0% a pH=3.0 (en presencia de  $PO_4$ ). Estos resultados concuerdan con lo ya discutido anteriormente en la sección 6.4.3 donde se puede notar que con respecto al control (jal encalado) los fosfatos son capaces de abatir los niveles de plomo fito-disponible también, razón por la cual, la enmienda con fosfatos, puede ser recomendada para fines de fito-remediación, bajo las condiciones de trabajo de la presente investigación.

En los gráficos b y c de la figura 14, la flecha sobrepuesta en los diagramas de cálculos químicos, indica la especiación del sistema a ese valor de pH final de experimentación, tanto para el sistema con fosfatos (Figura 14b) como el sistema control (Figura 14c), esto es, a valores de pH=6.8. La aparición de las especies químicas sólidas dominantes a este valor de pH ( $PbHPO_4$  con 88%, y  $Pb_3(PO_4)_2$  con 11.6% de abundancia) predichas por los cálculos realizados con Mineql+, corrobora el efecto esperado sobre las especies solubles de Pb, que precipitan en forma de  $PbHPO_4$  en mayor porcentaje y  $Pb_3(PO_4)_2$ , en menor porcentaje, abatiendo en forma efectiva la actividad química de la especie más tóxica, cuando en exceso, el Pb libre (acu-complejo),  $Pb^{2+}$ .

**Tabla 16.** Especiación del plomo. Porcentaje de las especies dominantes del Pb en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Pb total soluble de 1.14E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub>	PbHPO <sub>4</sub>	PbOH <sup>+</sup>	Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0.0	100	0	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0	0
2.0	100	0	0	0	0	0	0
2.5	100	0	0	0	0	0	0
3.0	54.9	0	0	0	45.0	0	0
3.5	36.0	0	0	0	63.8	0	0
4.0	18.2	0	0	0	81.8	0	0
4.5	10.8	0	0	0	89.2	0	0
5.0	5.5	0	0	0	93.7	0	0
5.5	3.4	0	0	0	96.5	0	0
6.0	0	2.9	0	0	97.1	0	0
6.5	0	4.6	0	0	95.4	0	0
7.0	0	16.3	0	0	83.7	0	0
7.5	0	49.8	0	0	50.2	0	0
8.0	0	76.1	0	0	24.0	0	0
8.5	0	93.0	0	0	7.1	0	0
9.0	0	94.7	0	0	4.0	0	1.2
9.5	0	78.0	0	0	0	0	21.9
10.0	0	56.0	0	0	0	0	44.0
10.5	0	23.0	0	0	0	0	77.2
11.0	0	0	22.0	0	0	0	78.0
11.5	0	0	47.0	0	0	0	53.0
12.0	0	0	78.3	0	0	0	21.9
12.5	0	0	86.0	0	0	0	14.2
13.0	0	0	98.4	0	0	0	1.6
13.5	0	0	98.8	0	0	0	1.5
14.0	0	0	99.9	0	0	0	0.3

**Tabla 17.** Especiación del plomo. Porcentaje de las especies dominantes del Pb en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Pb total soluble de 1.14E-6 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Pb <sup>2+</sup>	Pb(OH) <sup>+</sup>	Pb <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MASSICOT	LITHARGE
0.0	100	0	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0	0
2.0	100	0	0	0	0	0	0
2.5	100	0	0	0	0	0	0
3.0	100	0	0	0	0	0	0
3.5	100	0	0	0	0	0	0
4.0	100	0	0	0	0	0	0
4.5	100	0	0	0	0	0	0
5.0	100	0	0	0	0	0	0
5.5	100	0	0	0	0	0	0
6.0	100	0	0	0	0	0	0
6.5	98.0	2.3	0	0	0	0	0
7.0	83.7	16.3	0	0	0	0	0
7.5	51.2	48.1	0	0	0	0	0
8.0	1.2	98.1	0	0	0	0	0
8.5	0	97.0	3.2	0	0	0	0
9.0	0	96.0	4.0	0	0	0	0
9.5	0	94.2	6.2	0	0	0	0
10.0	0	68.0	32.0	0	0	0	0
10.5	0	46.0	54.0	0	0	0	0
11.0	0	1.7	78.3	0	20.0	0	0
11.5	0	0	24.0	0	76.0	0	0
12.0	0	0	5.9	1.3	93.1	0	0
12.5	0	0	0	1.5	97.6	0	0
13.0	0	0	1.6	1.6	98.4	0	0
13.5	0	0	0	1.1	98.9	0	0
14.0	0	0	0	0	99.9	0	0

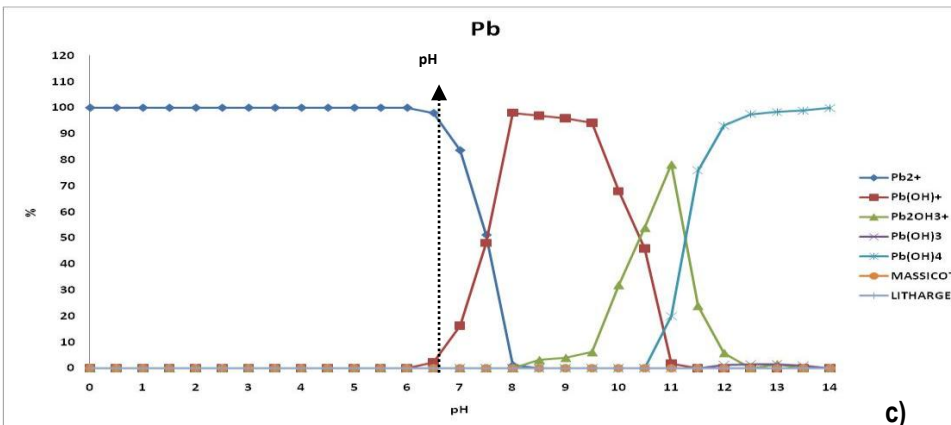
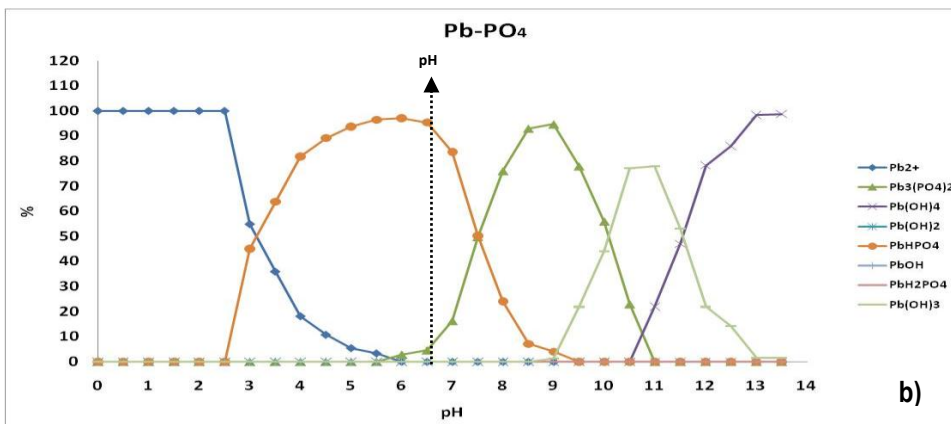
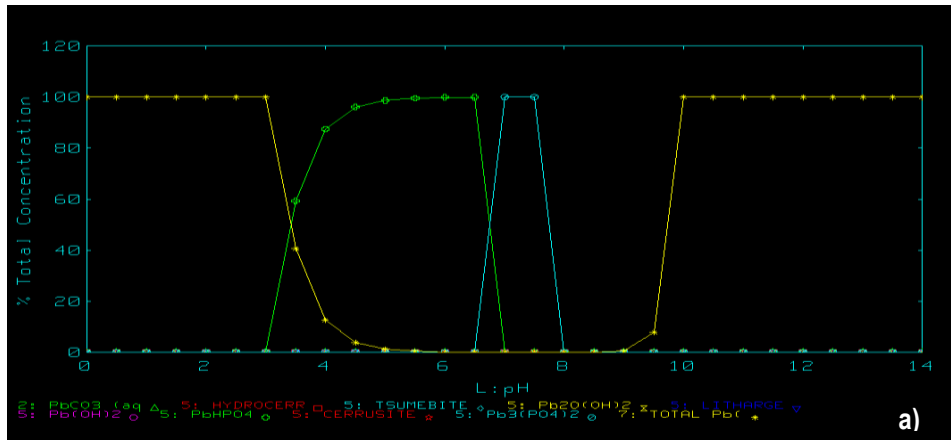


Figura 14. Diagrama de especiación química del Pb, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[Pb]_{soluble} = 1.14 \times 10^{-6} \text{ M}$ , con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c)



### 6.4.5.3 Especiación química del Zn

En la tabla 18 y figura 15 a y b, se presentan los porcentajes de las especies dominantes del Zn en función del pH, y en presencia de una concentración de fosfatos de 0.073M, producto de la adición de estos como enmienda en los tratamientos respectivos. Los resultados muestran que el Zn libre,  $Zn^{2+}$ , domina la especiación en el intervalo de valores de pH de 0 a 5, con porcentajes del total que van desde el 100 al 67 %, aproximadamente, pero con presencia significativa, hasta valores de pH de 6.5 donde alcanza el 1.4% del total de Zn. La especie  $ZnHPO_4$ , comienza a precipitar significativamente a pH de 3.5, dominando en un 40 % a pH de 5.5, pH en el cual también comienza a precipitar el  $Zn_3(PO_4)_2$  con un 41%, mostrándose ya inclusive como el sólido dominante. El % de  $ZnHPO_4$  disminuye gradualmente, hasta llegar a valores de 2.4 % a un pH de 8.0, mientras que el  $Zn_3(PO_4)_2$  a pH de 8.5 alcanza ya el 99%, manteniéndose como la especie mayoritaria hasta valores de pH de 11 (con 71% de abundancia), pH a partir del cual, se re-disuelven para dar lugar a la aparición dominante de los zincatos (hidroxo-complejos). Comparando estos resultados con los reportados en la tabla 19 y figura 15c, en ausencia de fosfatos, se puede notar que el Zn libre (sin fosfatos) domina la especiación en un intervalo más amplio de valores de pH (0 a 8.5), mostrando que los fosfatos (tabla 18 y Figs. 15a y b) son capaces de mitigar la influencia del  $Zn^{2+}$  libre, y abatir su actividad química, de tal forma que de ser aun la especie química dominante a pH=8.5 con 51% de abundancia, ésta se traslada a valores de 67% a pH=5.0 en presencia de  $PO_4$ . Estos resultados concuerdan con lo ya discutido anteriormente en la sección 6.4.4 donde se puede notar que con respecto al control (jal encalado) los fosfatos fueron capaces de abatir los niveles de zinc soluble, razón por la cual, la enmienda con fosfatos, puede ser recomendada para fines de fito-remediación, bajo las condiciones de trabajo de la presente investigación, toda vez que la fracción fito-disponible, de este micro-nutriente esencial no es abatida, en contraste con encontrado con el Pb (ver sección 6.4.3).

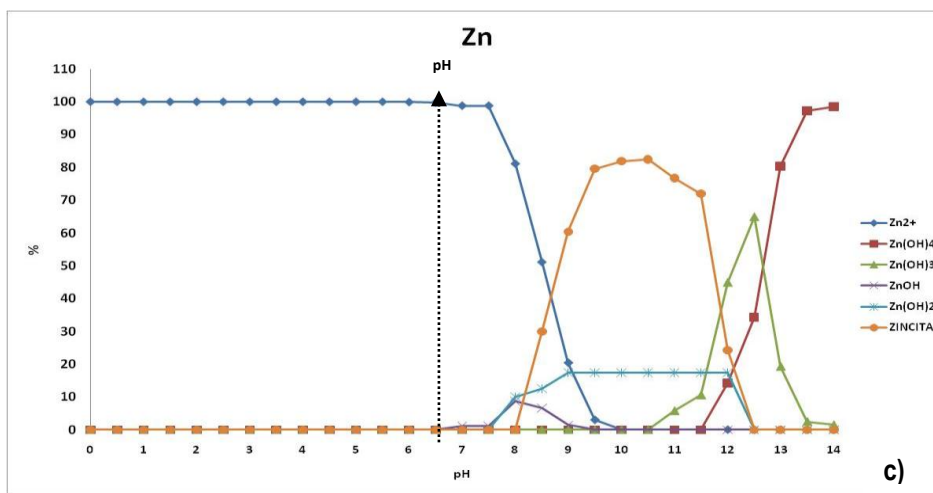
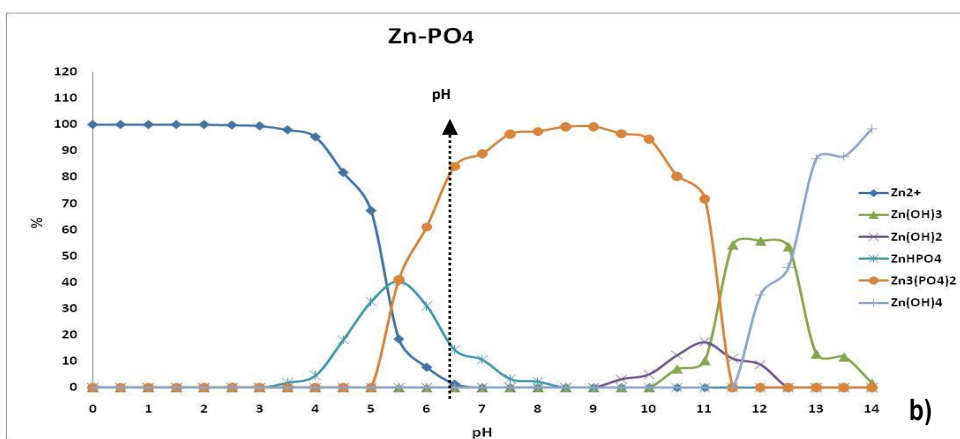
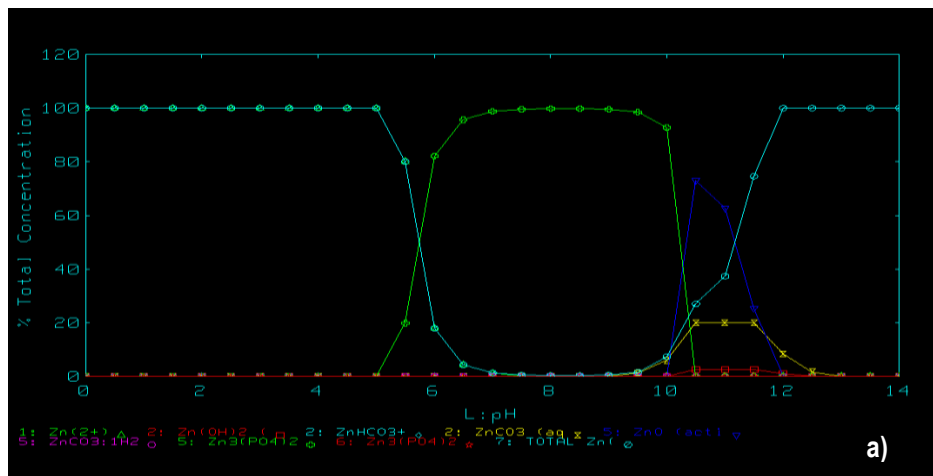
En los gráficos b y c de la figura 15, la flecha sobrepuesta sobre los diagramas de cálculos químicos, indica la especiación del sistema, al valor de pH final de experimentación, tanto para el sistema con fosfatos (Figura 15b) como para el sistema control (Figura 15c), esto es, a valores de pH=6.8. La aparición de las especies químicas sólidas dominantes a este valor de pH ( $ZnHPO_4$  con 12%, y  $Zn_3(PO_4)_2$  con 87% de abundancia) predichas por los cálculos realizados con Mineql+, corrobora el efecto esperado sobre las especies solubles de Zn, que precipitan en forma de  $Zn_3(PO_4)_2$  en mayor porcentaje, y  $ZnHPO_4$  en menor porcentaje, abatiendo en forma efectiva la actividad química de la especie más tóxica, cuando en exceso, el Zn libre (acuo-complejo),  $Zn^{2+}$ .

**Tabla 18.** Especiación del zinc. Porcentaje de las especies dominantes del Zn en función del pH, en presencia de la cantidad de fosfatos 0.073M. Los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Zn total soluble de 1E-5 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	ZnHPO <sub>4</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.0	100	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0
2.0	100	0	0	0	0	0
2.5	99.8	0	0	0	0	0
3.0	99.5	0	0	0	0	0
3.5	98.0	0	0	2.0	0	0
4.0	95.3	0	0	4.7	0	0
4.5	81.8	0	0	18.2	0	0
5.0	67.3	0	0	32.7	0	0
5.5	18.5	0	0	40.5	41.0	0
6.0	7.8	0	0	31.1	61.1	0
6.5	1.4	0	0	14.5	84.1	0
7.0	0	0	0	10.7	88.9	0
7.5	0	0	0	3.4	96.4	0
8.0	0	0	0	2.4	97.4	0
8.5	0	0	0	0	99.1	0
9.0	0	0	0	0	99.2	0
9.5	0	0	3.2	0	96.5	0
10.0	0	0	5.1	0	94.4	0
10.5	0	7.1	12.4	0	80.4	0
11.0	0	10.3	17.4	0	71.7	0
11.5	0	54.3	11.1	0	0	0
12.0	0	55.8	8.8	0	0	35.3
12.5	0	53.6	0	0	0	45.7
13.0	0	12.8	0	0	0	87.0
13.5	0	11.7	0	0	0	87.9
14.0	0	1.7	0	0	0	98.3

**Tabla 19.** Especiación del zinc. Porcentaje de las especies dominantes del Zn en función del pH, los valores presentados son producto de los cálculos químicos realizados con MINEQL+, para valores de Zn total soluble de 1E-5 M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C. Las constantes de estabilidad de formación de complejos fueron tomadas de lo reportado por Aguirre (1995), Smith & Martell (1974-1989), y contrastados con los datos reportados por Perrin (1979), Sillen & Martell (1964) y Morel & Hering (1993).

pH	Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>4</sub>	Zn(OH) <sub>3</sub>	ZnOH	Zn(OH) <sub>2</sub>	ZINCITA
0.0	100	0	0	0	0	0
0.5	100	0	0	0	0	0
1.0	100	0	0	0	0	0
1.5	100	0	0	0	0	0
2.0	100	0	0	0	0	0
2.5	100	0	0	0	0	0
3.0	100	0	0	0	0	0
3.5	100	0	0	0	0	0
4.0	100	0	0	0	0	0
4.5	100	0	0	0	0	0
5.0	100	0	0	0	0	0
5.5	100	0	0	0	0	0
6.0	99.9	0	0	0	0	0
6.5	99.8	0	0	0	0	0
7.0	98.8	0	0	1.1	0	0
7.5	98.8	0	0	1.2	0	0
8.0	81.1	0	0	8.8	10.1	0
8.5	51.1	0	0	6.7	12.5	30.0
9.0	20.4	0	0	1.5	17.4	60.4
9.5	3.0	0	0	0	17.4	79.6
10.0	0	0	0	0	17.4	81.9
10.5	0	0	0	0	17.4	82.5
11.0	0	0	5.8	0	17.4	76.7
11.5	0	0	10.6	0	17.4	72.0
12.0	0	14.3	44.9	0	17.4	24.3
12.5	0	34.3	64.9	0	0	0
13.0	0	80.3	19.3	0	0	0
13.5	0	97.3	2.5	0	0	0
14.0	0	98.5	1.5	0	0	0



**Figura 15.** Diagrama de especiación química del Zn, en función del pH. Se muestran los porcentajes de las especies dominantes, a valores de  $[Zn]_{soluble}=1E-5$  M, con corrección de coeficientes de actividad y una fuerza iónica de 0.012 M a 25°C, en presencia de concentraciones iniciales de fosfatos solubles (fosfato de monopotasio) de 0.073M (diagrama a, b), y ausencia de fosfatos (diagrama c)

## 6.5 Bioensayo con (*Hordeum vulgare L*): Efectos del gradiente de contaminación y de las enmiendas-tratamiento

En esta sección, se presentan los resultados de los estudios sobre la respuesta de un bioensayo estandarizado (ISO-11269-1,1993) para la determinación de los efectos de los contaminantes sobre la flora del suelo (Figuras 16,17 y 18) *versus* los valores de fito-disponibilidad (concentración de Cd-, Cu-, Pb- y Zn-DTPA-extractables) de los metales bajo estudio (Figura 19). La planta utilizada para este bioensayo, fue cebada (*Hordeum vulgare L.*) y la respuesta evaluada, fue la inhibición del crecimiento del largo de raíz (ISO-11269-1,1993; Cao *et al.*, 2007; Chao *et al.*, 2007 y Liu *et al.*, 2009).

En este sentido, la diferencia significativa estadística entre las longitudes de raíz de las plántulas cultivadas bajo estas condiciones, y contrastadas contra los dos valores de referencia, son indicativos de los siguientes efectos, respectivamente: 1) El valor de referencia de la mezcla control JE (100% suelo), sometida al gradiente de contaminación, representa el potencial de riesgo ambiental resultado de las actividades de disposición de residuos de mina sobre suelos prístinos y; 2) El valor de referencia de la mezcla control JA (100% Jal), representa el potencial el umbral mínimo a rebasar en desempeño, una vez que las enmiendas han sido adicionadas, esto es, cualquier diferencia significativa en elongación de raíz, superior a este valor de referencia-control, simboliza el éxito del tratamiento-enmienda para asegurar la habilidad del sustrato de sostener el crecimiento de plantas, como principal criterio de la fito-remediación (Chaney *et al.*, 2000).

Con respecto al bioensayo desarrollado en esta investigación para evaluar el crecimiento de plántulas de cebada bajo las condiciones controladas de este trabajo, se midió la inhibición del crecimiento de raíz en un tiempo corto de cultivo, de aproximadamente tres semanas. De estos estudios se establecieron dos sistemas control, el suelo prístino (tratamiento JE) y; el jal 100% puro (tratamiento JA) de cuyas respuestas se establecieron los valores de longitud de raíz de referencia, 15.17 ( $\pm 1.75$ ) cm y 11.53 ( $\pm 1.15$ ) cm, respectivamente, para evaluar el efecto del gradiente de contaminación, y el efecto de las enmiendas (tratamientos) adicionados. En este respecto, el valor de 13.42 cm representa el límite mínimo que un ambiente remediado (suelo prístino no afectado, control JE) debe ofrecer al crecimiento de una planta sensible a los metales pesados, e indicadora de riesgo de toxicidad por EPT's. Por otro lado, el valor de 12.68 cm (límite superior del intervalo del control JA) representa el valor de respuesta a superar, en términos de la inhibición de crecimiento de raíz del bioensayo, para considerar que el sitio está siendo remediado, sin embargo, de nuevo el valor de 13.42 será el valor de referencia que indica la exitosa remediación de un ambiente contaminado con metales pesados, bajo las condiciones de trabajo de la presente investigación. Chaney *et al.* (2000), en su revisión de evaluación de riesgo y remediación de suelos contaminados con metales pesados, establecieron la importancia de proveer de un buen ambiente de crecimiento agronómico a las plantas que eventualmente puedan ser usadas para las actividades de fito-remediación, lo que definitivamente está de acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, y lo reportado por otros investigadores. Cao *et al.* (2007), y Di Salvatore *et al.* (2006), utilizaron bioensayos de elongación de la raíz, como una medida rápida de la fito-toxicidad, concluyendo que la raíz longitud parece ser uno de los parámetros más sensibles de todos los factores que reflejan la toxicidad de algunos metales pesados (Cd, Pb y Cu). Por otro lado, Cao *et al.* (2007) y Chao *et al.* (2007), utilizando la prueba de elongación de la raíz de plantas de trigo, estimaron exitosamente la toxicidad del suelo contaminado con Cd y Pb, mientras que y Liu *et al.* (2009) encontraron que el alargamiento de la raíz del trigo disminuyó significativamente con el

aumento de la concentración de cobre (Cu). De esto último puede concluirse que el bioensayo con plantas de cebada (*Hordeum vulgare* L.) brinda un método confiable de estimación del riesgo de toxicidad causado por la presencia de metales pesados fito-disponibles presentes en el medio de crecimiento de las plantas.

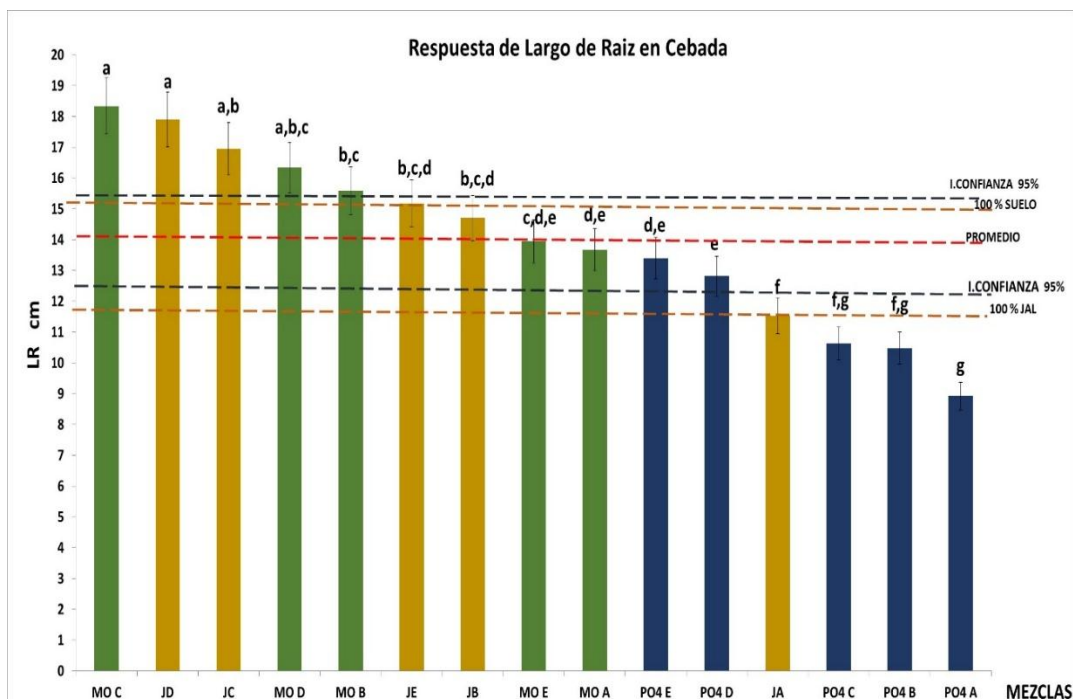
El histograma de la Figura 16 muestra la tendencia del efecto de los diferentes tratamientos-mezcla sobre la inhibición del crecimiento de raíz de las plantas de cebada. De especial relevancia, es el hecho de que el tratamiento con materia orgánica adicionada como composta al jal puro (tratamiento MOA, con LR=13.67), no solo fue estadísticamente superior al tratamiento control (JA), sino que alcanzó los niveles de respuesta objetivo de esta investigación (valor 13.42 del JE) en cuanto al crecimiento de la radícula de cebada, lo que representa una alternativa viable de mejora de las condiciones de crecimiento requeridas por las operaciones de fito-remediación, no importando el nivel de contaminación provocado por la presencia, ligera o fuerte del contaminante en el suelo. Esto último, puede inequívocamente observarse de las barras en el histograma que contienen los tratamientos con MO, donde resulta evidente que los tratamientos-mezcla MOB al MOD resultaron superiores en respuesta, al tratamiento testigo, JA (residuo minero original) e iguales o superiores al tratamiento objetivo-control, JE. Guzmán (2012), encontró que al adicionar MO como enmienda a mezclas de jal-suelo, está promovió el desarrollo de la radícula de cebada. Así mismo, Farrell y Jones (2010) reportaron que el uso de composta promovió de manera exitosa el crecimiento de las plantas y proporcionó además una bio-estabilización de los metales pesados (As, Cu, Pb, Zn) presentes en el suelo.

Un efecto contrario fue encontrado para la respuesta del bioensayo, cuando se aplicaron fosfatos a las mezclas A, B y C donde predomina la presencia del contaminante, esto es, los tratamientos-mezcla PO<sub>4</sub>A, PO<sub>4</sub>B y PO<sub>4</sub>C, presentaron severa inhibición del crecimiento de raíces de cebada, con respecto al tratamiento testigo, JA. Estos resultados, han sido corroborados por Nuñez (2017) quien reportó comportamientos similares del bioensayo utilizado, cuando plantas de cebada fueron sometidas a enmiendas combinadas de fosfatos y biochares derivados de plantas de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) y de lirio acuático (*Eichhornia crassipes* Mart), con jales provenientes de Zimapán. Este decremento en la elongación de raíz, causado por la adición excesiva de fosfatos, aunque desconocida, muy probablemente se deba al ya conocido efecto antagónico entre el P y el micronutriente Zn, y a la interacción del Pb con el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, que produce la deficiencia inducida de este último macro-nutriente. Chaney *et al.* (2000) demostraron que al agregar altas concentraciones de fosfatos a suelos contaminados con Pb, todas las especies de este metal llegaron a formar un compuesto extremadamente insoluble llamado cloropiromorfita, dando como resultado la inhibición de la absorción del plomo a través de las raíces de las plantas.

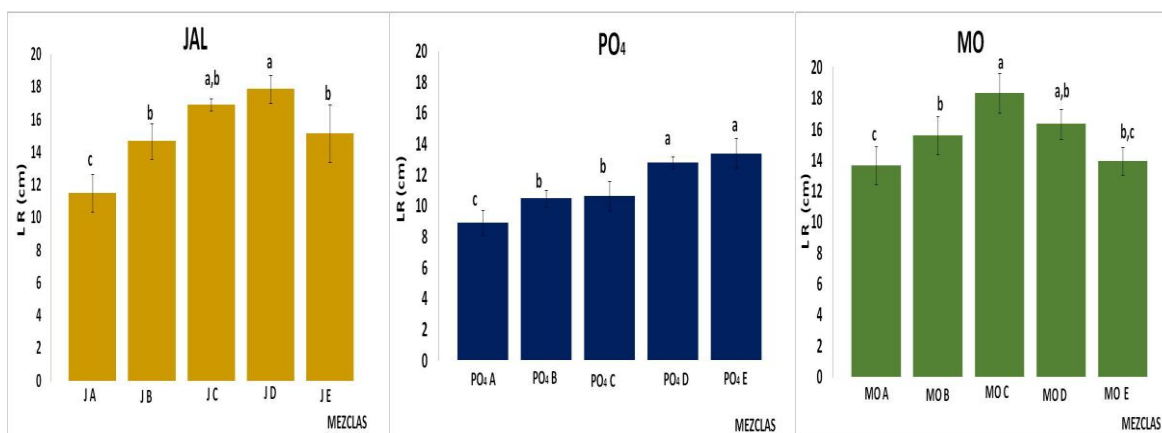
Con la finalidad de ser más específicos con respecto al efecto del gradiente de contaminación causado por la incrementante proporción de jales en las mezclas de estudio, y al resultado de adicionar enmiendas para la remediación, se exponen a continuación los histogramas separados por tratamiento (Figura 17). En el primero de los tres histogramas, que representa el efecto del gradiente de contaminación (de derecha a izquierda) puede observarse que la longitud de raíz incrementa significativamente cuando la proporción de jal aumenta a 25% (mezcla JD), efecto que desaparece al incrementar el gradiente de contaminación, llegando al caso del total predominio del jal en las mezclas (100% jal, mezcla J, donde se observa un efecto detrimental en el crecimiento de la raíz,

con respecto a JE. En el segundo y tercero histogramas de la figura 17, que representan el efecto de las enmiendas sobre la respuesta del bioensayo cuando fue conducido bajo la influencia de la adición de fosfatos y materia orgánica, respectivamente, es notoria la disminución en dos etapas, de la elongación de la raíz de la planta de cebada, a medida que el gradiente de contaminación aumenta, esto es la secuencia de respuesta debida a los tratamientos-mezcla fue:  $PO_4E=PO_4D>PO_4C=PO_4B>PO_4A$ . Con respecto al último histograma, es de relevancia el hecho de encontrar significancias similares en los tratamientos-mezcla MOE y MOA, lo que representa, como se concluyó en los párrafos anteriores, la factibilidad de tratar-remediar residuos mineros originales (100% jal, mezcla JA) con enmiendas de composta, para así asegurar ambientes de crecimiento de plantas similares a los del suelo prístino de la zona. Puede observarse como el efecto de adicionar materia orgánica a las mezclas representativas del gradiente de contaminación, alcanza siempre niveles de significancia iguales o superiores al suelo original que circunda la mina de Zimapán.

Por último, se presentan los histogramas individualizados por mezcla, con la idea de permitir observar el efecto directo de las enmiendas sobre cada muestra particular del gradiente de contaminación. Es de notar el efecto satisfactorio de utilizar materia orgánica para favorecer las actividades de remediación del sitio bajo estudio, lo que directamente puede verse en los histogramas de la figura 18, histogramas a, b, c y e. LA figura 18d muestra el efecto de adicionar relativamente altas dosis de MO a medios de crecimiento con bajos niveles de Cu y Zn fito-disponibles (ver tablas 11 y 13) lo que causa una disminución en sus niveles extractables, muy posiblemente debido a los fenómenos de complejación metálica. Estos micronutrientes Cu y Zn, a medida que incrementa el gradiente de contaminación presentan valores cada vez mayores de disponibilidad (valores de Cu- y Zn-DTPA-extractables) lo que asegura, según se deduce de los histogramas de la figura 18, su disponibilidad y efecto positivo en el crecimiento y desarrollo de la planta indicadora.

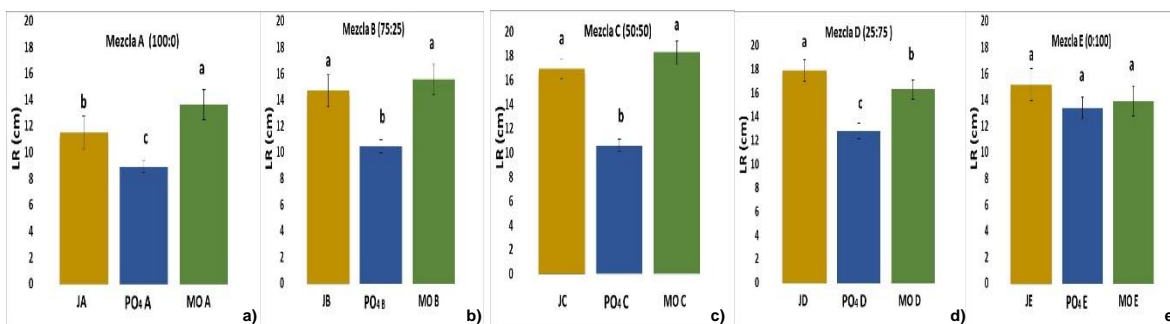


**Figura 16.** Largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare L.*) entre las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos



**Figura 17.** Efecto de la mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), del largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare L.*), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.





**Figura 18.** Efecto de los tratamientos sobre cada mezcla-gradiente de contaminación. a) Mezcla A (100% Jal :0% suelo), b. Mezcla B (75% Jal :25% suelo), c. mezcla C (50% Jal : 50% suelo), d. Mezcla D (25% Jal : 75 % suelo) y e. Mezcla E (0% Jal :100% suelo), del largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare L.*), las letras minúsculas sobre las barras muestran diferencias estadísticamente significativas al 95% entre mezclas-tratamientos.

## 6.6 Análisis de correlación entre la disponibilidad metálica y la respuesta del bioensayo (fitotoxicidad)

La fito-disponibilidad de los metales presentes en los jales, evaluada mediante los extractos con DTPA, procedimiento reportado por Lindsay y Norvel. (1978), en contraste con los resultados obtenidos de la respuesta (longitud de raíz) del bioensayo estandarizado para la determinación de los efectos de los contaminantes sobre la flora el suelo (ISO-11269-1,1993) fue realizada con plantas de cebada (*Hordeum vulgare L.*), y valorada mediante un análisis de correlación.

De manera general la Figura 19 muestra las gráficas del modelo de regresión no lineal para cadmio (Figura 19a), cobre (Figura 19b), plomo (Figura 19c) y zinc (Figura 19d) respectivamente, aplicado a las respuestas de inhibición del crecimiento de raíz de los bioensayos reportados en la sección 6.5, y a los niveles de metal fito-disponible extraídos con DTPA, indicados en las tablas 10, 11, 12 y 13 de la sección 6.4. Las bandas de color rosa (intensa y tenue) representan los intervalos de confianza, a 95 y 99 %, respectivamente, dentro de los cuales la población de valores de la regresión, yacen, esto es, la medida en que la variación total de la respuesta del bioensayo (inhibición del crecimiento de raíz) es explicada por la variación de la concentración de metal DTPA-extractable, de acuerdo con el modelo de regresión mostrado.

De las figuras 19a-d, es notorio el hecho de que entre la respuesta de inhibición del largo de raíz y la concentración de los metales en estudio Cd, Cu, Pb y Zn, existe una tendencia a permanecer constante la primera, a medida que aumenta la cantidad de Cd, Cu, Pb y Zn fito-disponible, hasta un cierto nivel "crítico" de metal DTPA-extractable, donde la respuesta de inhibición de la elongación de raíz comienza a disminuir significativamente ( $p=0.05$ ). Tomando como referencia el valor promedio (línea sólida de los gráficos) de la longitud de raíz de la mezcla JE, que representa al suelo prístino ( $15.17 \pm 1.75$ ,  $p=0.05$ ), fue posible estimar un valor crítico de metal fito-tóxico para la planta de cebada (*Hordeum vulgare L.*) en el bioensayo, correspondiendo éstos a las concentraciones de metal DTPA-extractables siguientes: Cd=0.7 mg Kg<sup>-1</sup>, Pb=45 mg Kg<sup>-1</sup>, Cu=4 mg Kg<sup>-1</sup> y Zn=23.2 mg Kg<sup>-1</sup>. Estos valores se desprenden de la intercepción de la curva de regresión no-lineal trazada para

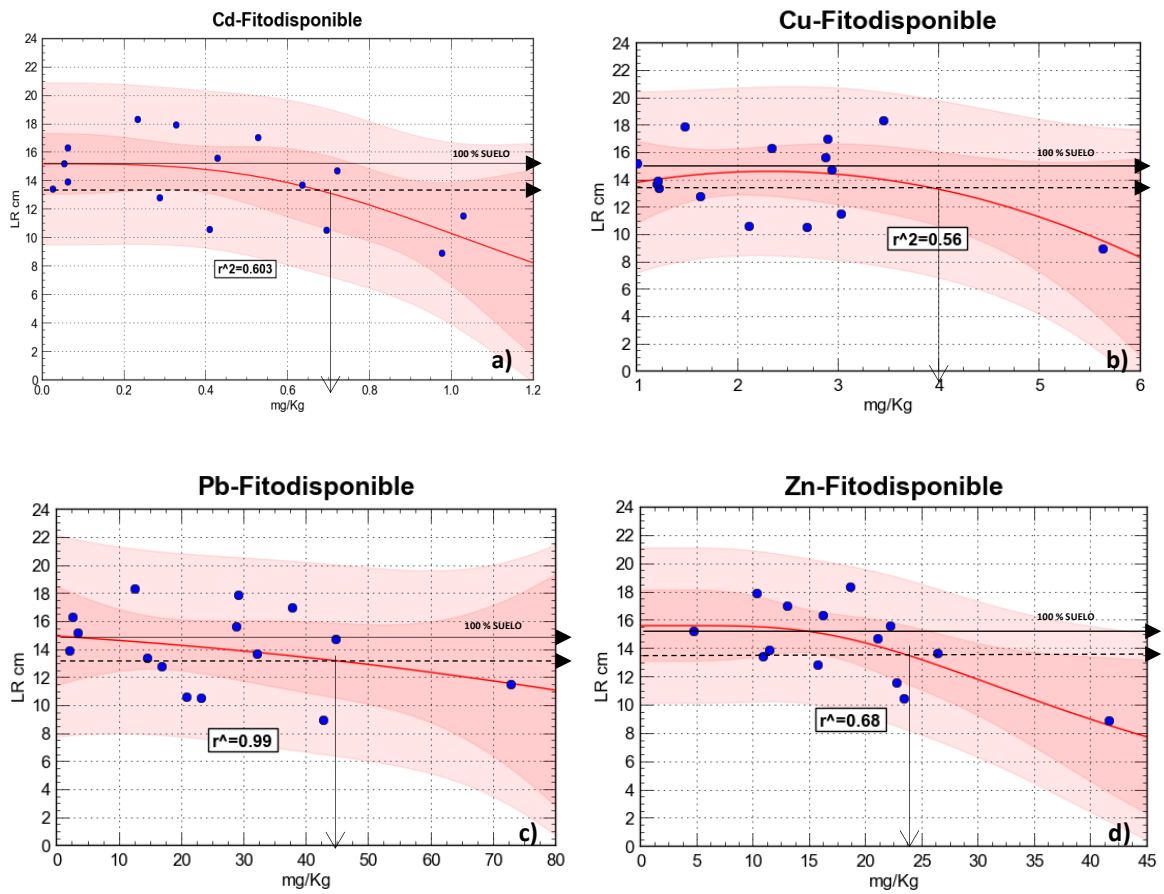
cada metal, y la línea punteada que representa el límite inferior del intervalo de confianza del valor de referencia (línea sólida) para cada metal. Estos valores críticos, en nuestro estudio, son indicativos del efecto estadísticamente significativo de las fracciones de metal DTPA-extractables máximas tolerables, antes de que pueda causarse una disminución en la longitud de raíz de las plantas sensibles de cebada crecidas en los medios de estudio manejados (mezclas jal-suelo en gradiente de contaminación metálica y enmiendas tratamiento), en contraste con los substratos control.

Para el caso del Zn, es de relevancia el contraste entre el valor crítico arriba del cual el Zn causa efectos nocivos a la planta de cebada, obtenido en este experimento ( $[Zn]_{DTPA}=23.2$ ) y, e.g., lo reportado por otros autores. Davis *et al.* (1978) publicaron en sus estudios, que aunque el Zn es un micro-nutriente esencial para las plantas, la exposición a valores por arriba de  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  causó toxicidad en las plantas de cebada, maíz, trigo, lechuga y repollo reduciendo en 10% su rendimiento. Los valores de Zn-críticos encontrados en este estudio, son inferiores a los reportados por Davis *et al.* (1978) por lo que en primera instancia, podría pensarse que este metal no es el responsable de la inhibición del crecimiento de la raíz en el bioensayo, toda vez, que incluso, el efecto que la adición de fosfatos adicionados como enmienda de-tratamiento para abatir la "toxicidad" de este metal, no causó un incremento en la elongación de la raíz, sino todo lo contrario, reforzando el argumento del efecto antagonico entre la adición de fosfatos y la disminución de los niveles adecuados de Zn disponibles.

Con respecto a la concentración determinada de Pb-DTPA-extractable, en nuestro estudio se encontraron niveles de  $45 \text{ mg kg}^{-1}$ , que se encuentran por arriba de lo sugerido por la NOM-021 (SEMARNAT, 2000) como normales para la nutrición vegetal (Valor<sub>NOM-021</sub>  $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ), lo cual coincide con lo reportado por Kabata-Pendias (2004) cuyo intervalo de concentración es de  $30\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$  en hojas maduras clasificadas como tóxicas.

En lo que se refiere al Cu-DTPA-extractable  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  se encuentra por arriba de lo sugerido por la NOM-021 (Valor  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ , SEMARNAT, 2000) como adecuados para la nutrición vegetal, lo que sugiere que este elemento tampoco sería el responsable de la disminución de la longitud de raíz de las plantas de cebada. En refuerzo de lo anterior, Baker *et al.* (1994) reportan que cuando la concentración total de Cu en el suelo osciló entre  $25$  y  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  (a valores de  $\text{pH}=5.5$ ), el  $\text{Cu}^{2+}$  mostró ser tóxico para muchas plantas. Kabata-Pendias (2004) reportan también que las concentraciones de Cu en un intervalo de  $20\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$  en tejidos de hojas maduras provocaron una toxicidad.

Finalmente para el caso del Cd-DTPA-extractable, en nuestro estudio se encontraron niveles de  $0.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , que se encuentran por debajo de lo sugerido por la NOM-021 (SEMARNAT, 2000) como normales para la nutrición vegetal (Valor<sub>NOM-021</sub>  $0.35 \text{ mg kg}^{-1}$ ), lo que sugiere que este elemento tampoco sería el responsable de la disminución de la longitud de raíz de las plantas de cebada. En refuerzo de lo anterior, los estudios de Kabata-Pendias (2004) reportan también que las concentraciones de Cd en un intervalo de  $0.05\text{-}2 \text{ mg kg}^{-1}$  en tejidos de hojas maduras se consideran normales.



**Figura 19.** Relación entre la extracción de: a) Cd, b) Cu, c) Pb y d) Zn DTPA-fitodisponible vs largo de raíz (cm) de cebada (*Hordeum vulgare* L.)

## 6.7 Cuantificación de metal presente en pastos de *Festuca arundinacea*

En esta sección, se presentan los resultados del análisis del contenido de metal total presente en los pastos de *Festuca arundinacea*, fito-extraídos (para los tres muestreos realizados) determinado por ICP, previa digestión total vía húmeda de la parte aérea de los pastos, con la mezcla HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este análisis se realizó para las diferentes mezclas-tratamientos, como se describe en la sección 5.3.6.

Los resultados de los rendimientos totales de los tres muestreos en peso seco (gramos, y promedios derivados de los tres muestreos realizados sobre *Festuca arundinacea* cultivado en las mezclas-tratamiento, son reportados en la tabla 20.

**Tabla 20.** Rendimientos por muestreo (totales y promedio), en g de peso seco de *Festuca arundinacea*

Mezclas Jal-suelo	Rendimientos totales de tres réplicas, por muestreo(g de peso seco)			Rendimientos promedio de tres réplicas, por muestreo (g de peso seco)		
	1	2	3	1	2	3
JA	0.108	0.037	0.082	0.036	0.016	0.082
JB	0.136	0.078	0.141	0.045	0.026	0.141
JC	0.165	0.058	0.381	0.083	0.029	0.190
JD	0.312	0.022	0.499	0.104	0.022	0.249
JE	0.393	0.035	0.631	0.196	0.038	0.316
PO <sub>4</sub> A	0.152	0.078	0.173	0.051	0.026	0.173
PO <sub>4</sub> B	0.201	0.061	0.071	0.067	0.030	0.071
PO <sub>4</sub> C	0.195	0.080	0.052	0.098	0.027	0.052
PO <sub>4</sub> D	0.165	0.050	0.162	0.052	0.025	0.162
PO <sub>4</sub> E	0.100	0.048	0.118	0.050	0.016	0.118
MO A	0.227	0.104	0.826	0.076	0.052	0.275
MO B	0.199	0.054	0.157	0.066	0.018	0.157
MO C	0.151	0.040	0.333	0.076	0.021	0.333
MO D	0.157	0.058	0.814	0.052	0.019	0.271
MO E	0.165	0.048	0.285	0.082	0.024	0.142

De la tabla 20, es posible deducir que el rendimiento total y el promedio, de biomasa en peso seco obtenido del crecimiento de los pastos de *Festuca arundinacea*, disminuyó del primer muestreo al segundo, sin embargo, para el tercer muestreo, esos valores incrementaron considerablemente, con respecto a los dos anteriores. De aquí puede concluirse que la planta requirió, además de los 15 días de acondicionamiento posteriores al trasplante, de al menos dos meses para incrementar sus rendimientos, lo que puede verificarse si se calculan los factores de acumulación (no reportados). Estos últimos fueron menores a 1 del primer muestreo al segundo, pero muy superiores a 1 del segundo al tercero. Cabe señalar, que los datos contenidos en esta tabla, fueron utilizados para convertir los valores de concentración de metal en la planta, a cantidades totales removidas por los pastos. No se contabilizaron valores promedio extraídos por los pastos.

Los resultados de las concentraciones de metal total en planta, de cantidad total removida por los pastos, y de factor de acumulación, son reportados en las tablas 21,22,23 y 24 para los metales Cd,

Cu, Pb y Zn, respetivamente. De manera general, las tablas muestran, que para el tiempo del primer muestreo, la agro-estabilización de la relación sustrato-cultivo es aun prematura, estos es observable de los valores nulos o muy bajos ( $<0.2 \mu\text{g/g}$  de Cd) y poco reproducibles (para todos los metales) de absorción. Para el segundo muestreo, la tabla muestra que los niveles de fito-acumulación son superiores con respecto a lo obtenido en el primer muestreo, excepto para el cobre que disminuyen ligeramente. Durante el tercer muestreo, aunque los niveles de fito-acumulación fueron superiores al segundo y primer muestreo, no puede aún sugerirse el haber alcanzado una agro-estabilización final, deducible de la heterogeneidad de los valores de concentración y cantidades totales removidas de metal.

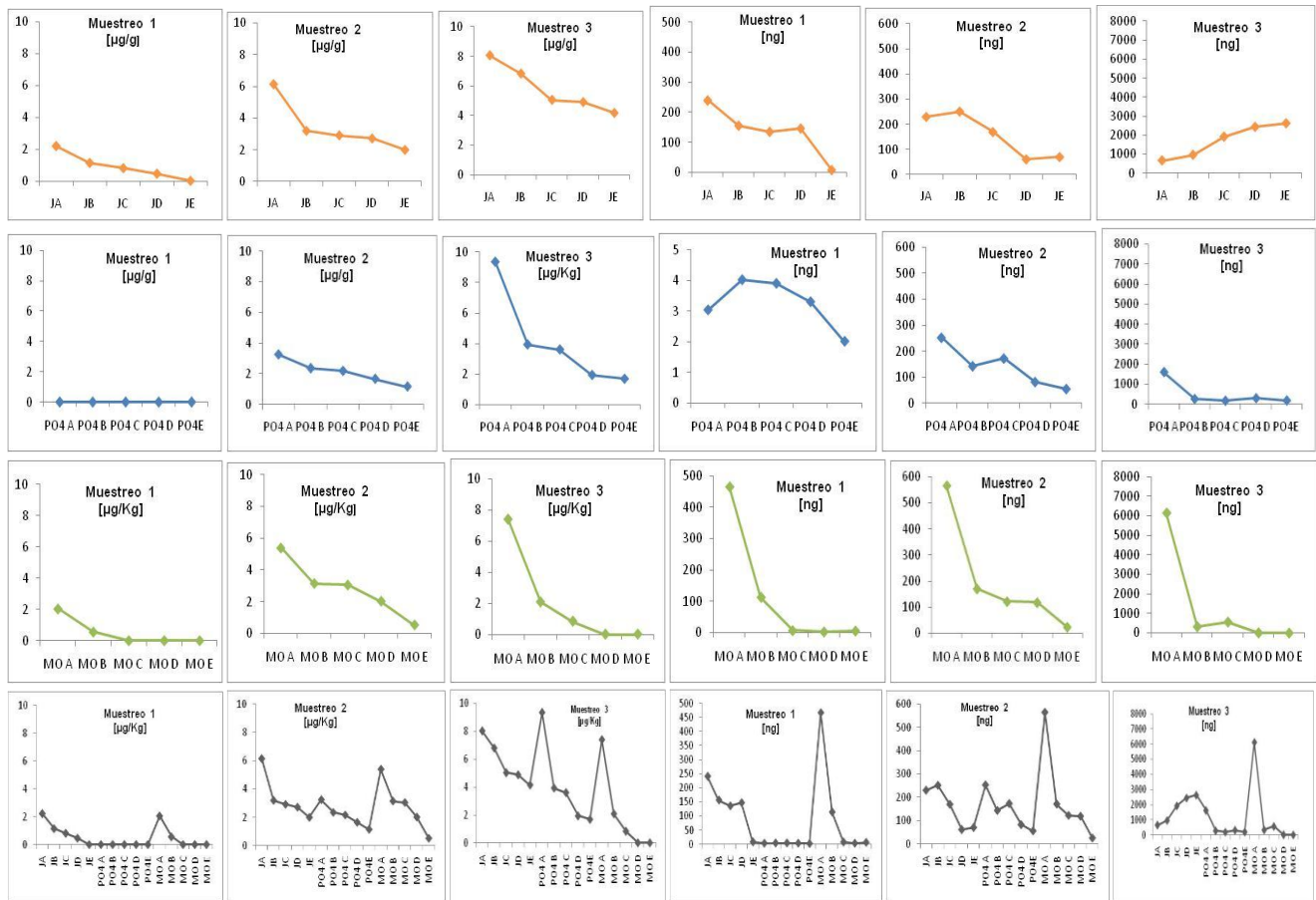
En la tabla 21 y en las gráficas de las figura 20 se presentan los valores de concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de cadmio total en planta, cantidad de Cd [ng] removido, y factor de acumulación de ambos valores, para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.

Puede observarse que a medida que se aumentan los muestreos (tiempo de agroestabilización) incrementa la concentración y la cantidad de metal extraído. Sin embargo el factor de acumulación del segundo al primer muestreo indica que el factor de incremento es mayor en la concentración que en la cantidad, mientras que del segundo al tercer muestreo el factor de acumulación es superior para la cantidad total removida, que para la concentración. Esto se debe primordialmente a que el incremento de la cantidad de Cd removido (producto aritmético del rendimiento en peso seco y de la concentración) es resultado del aumento en factor de acumulación del rendimiento, que incrementa considerablemente del primer periodo (2/1 muestreo) al segundo periodo (3/2 muestreo).

Asimismo, puede notarse un incremento en concentración de Cd total en planta con el tiempo (muestreos), mostrándose en los gráficos globales, picos de concentración para las mezclas-tratamiento con jal 100% puro de MO A en los tres muestreos. Estos niveles altos de concentración de metal en planta, se traducen en incrementos del Cd removido por los pastos, detectables en los gráficos globales de Cd total removido [ng].

**Tabla 21.** Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Cd total en planta, Cantidad de Cd [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie *Festuca arundinacae* para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.

Cd	Muestreos $\mu\text{g/g}$			Cantidad ng (muestreos)			Factor de acumulación concentración y cantidad			
	1	2	3	1	2	3	Conc. 2:1	Cant. 2:1	Conc. 3:2	Cant. 3:2
<b>Mezclas ja:suelo</b>										
<b>JA</b>	2.2	6.2	8.1	240.4	229.9	660.1	2.8	1.0	1.3	2.9
<b>JB</b>	1.2	3.2	6.8	156.1	251.1	958.2	2.8	1.6	2.1	3.8
<b>JC</b>	0.8	2.9	5.1	135.6	169.4	1922.5	3.6	1.2	1.7	11.4
<b>JD</b>	0.5	2.7	4.9	146.8	61.0	2443.1	5.8	0.4	1.8	40.0
<b>JE</b>	<0.02	2.0	4.2	7.9	70.1	2632.9	100	8.9	2.1	37.6
<b>PO<sub>4</sub> A</b>	<0.02	3.3	9.4	3.0	252.9	1621.9	162	83.3	2.9	6.4
<b>PO<sub>4</sub> B</b>	<0.02	2.4	4.0	4.0	143.1	279.3	117	35.6	1.7	2.0
<b>PO<sub>4</sub> C</b>	<0.02	2.2	3.6	3.9	172.8	189.7	108	44.2	1.7	1.1
<b>PO<sub>4</sub> D</b>	<0.02	1.7	2.0	3.3	82.3	315.9	82.5	24.9	1.2	3.8
<b>PO<sub>4</sub> E</b>	<0.02	1.2	1.7	2.0	55.3	200.6	57.5	27.5	1.5	3.6
<b>MO A</b>	2.1	5.4	7.4	465.7	564.2	6127.4	2.6	1.2	1.4	10.9
<b>MO B</b>	0.6	3.2	2.1	113.6	170.6	329.7	5.5	1.5	0.7	1.9
<b>MO C</b>	<0.02	3.1	0.8	7.3	122.0	283.1	152.5	16.7	0.3	2.3
<b>MO D</b>	<0.02	2.0	<0.02	3.1	118.1	16.3	101.0	37.6	0.01	0.1
<b>MO E</b>	<0.02	0.5	<0.02	6.1	24.8	5.7	26.0	4.0	0.04	0.2



**Figura 20.** Concentración de Cd [μg/Kg] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y PO<sub>4</sub> significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal-suelo-PO<sub>4</sub> gráficos de color azul (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Cd total en planta [μg/g] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*.

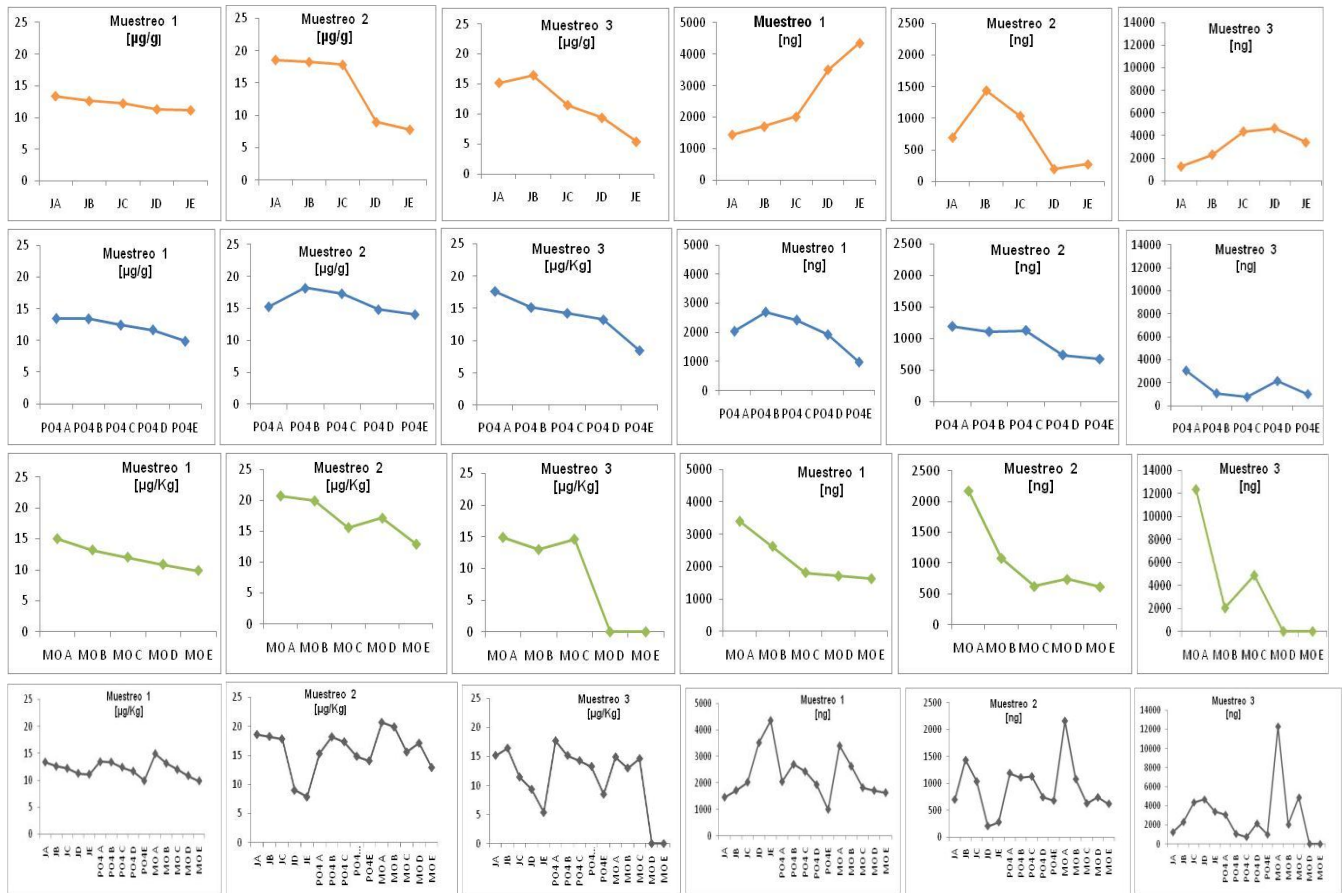
En la tabla 22 y gráficas de las figura 21, se presentan los resultados para el cobre, determinados para cada una de las mezclas sometidas a los tratamientos indicados: jal-encalado (testigo), fosfatos (PO<sub>4</sub>) y materia orgánica (MO). Del primer al segundo muestreo es evidente un incremento en la concentración del metal en planta, y un ligero decremento del segundo al tercer muestreo, sin embargo, en lo que respecta al factor de acumulación, éste disminuye del primer periodo (muestréos 2/1) al segundo periodo (muestréos 3/2), con excepción de JD y el PO<sub>4</sub>A que incrementan ligeramente. Esto es, en términos generales, la concentración de Cu en *Festuca arundinacea*, baja con los muestréos, y a medida que el nivel de contaminación con jal disminuye.

Con referencia a los niveles totales extraídos de Cu, mientras que el factor de acumulación incrementa en forma general, consistente y considerablemente con los muestréos, excepto para los tratamientos PO<sub>4</sub>B y PO<sub>4</sub>C que el incremento es ligero, y MOD y MOE en los que disminuye este factor. Este tipo de comportamiento resulta lógico si se considera que el Cu en un elemento esencial para el crecimiento de las plantas.

**Tabla 22.** Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Cu total en planta, Cantidad de Cu [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie *Festuca arundinacea* para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestréos realizados.

Cu	Muestréos $\mu\text{g/g}$			Cantidad ng (muestréos)			Factor de acumulación concentración y cantidad			
	1	2	3	1	2	3	Conc. 2:1	Cant. 2:1	Conc. 3:2	Cant. 3:2
Mezclas jal:suelo										
JA	13.4	18.6	15.2	1,451.0	695.3	1,243.9	1.4	0.5	0.8	1.8
JB	12.6	18.3	16.4	1,710.9	1,433.4	2,307.0	1.5	0.8	0.9	1.6
JC	12.2	17.9	11.5	2,020.5	1,035.3	4,359.0	1.5	0.5	0.6	4.2
JD	11.3	9.0	9.4	3,520.7	201.9	4,661.8	0.8	0.1	1.0	23.1
JE	11.1	7.9	5.4	4,361.9	275.1	3,390.6	0.7	0.1	0.7	12.3
PO <sub>4</sub> A	13.5	15.3	17.7	2,042.7	1190.5	3,058.7	1.1	0.6	1.2	2.6
PO <sub>4</sub> B	13.4	18.2	15.2	2,696.4	1108.2	1,072.5	1.4	0.4	0.8	1.0
PO <sub>4</sub> C	12.4	17.4	14.3	2,425.7	1127.8	747.7	1.4	0.5	0.8	0.7
PO <sub>4</sub> D	11.7	14.9	13.3	1,928.0	740.4	2,149.7	1.3	0.4	0.9	2.9
PO <sub>4</sub> E	9.9	14.1	8.5	991.1	676.3	1,003.0	1.4	0.7	0.6	1.5
MO A	15.0	20.7	14.9	3,400.7	2162.8	12,304.4	1.4	0.6	0.7	5.7
MO B	13.2	19.9	13.0	2,625.1	1077.9	2,041.0	1.5	0.4	0.7	1.9
MO C	12.0	15.6	14.6	1,815.7	624.1	4,868.5	1.3	0.3	0.9	7.8
MO D	10.9	17.1	<0.02	1,706.5	737.5	16.3	1.6	0.4	<0.02	<0.02
MO E	9.9	12.9	<0.02	1,623.4	616.5	5.7	1.3	0.4	<0.02	<0.02



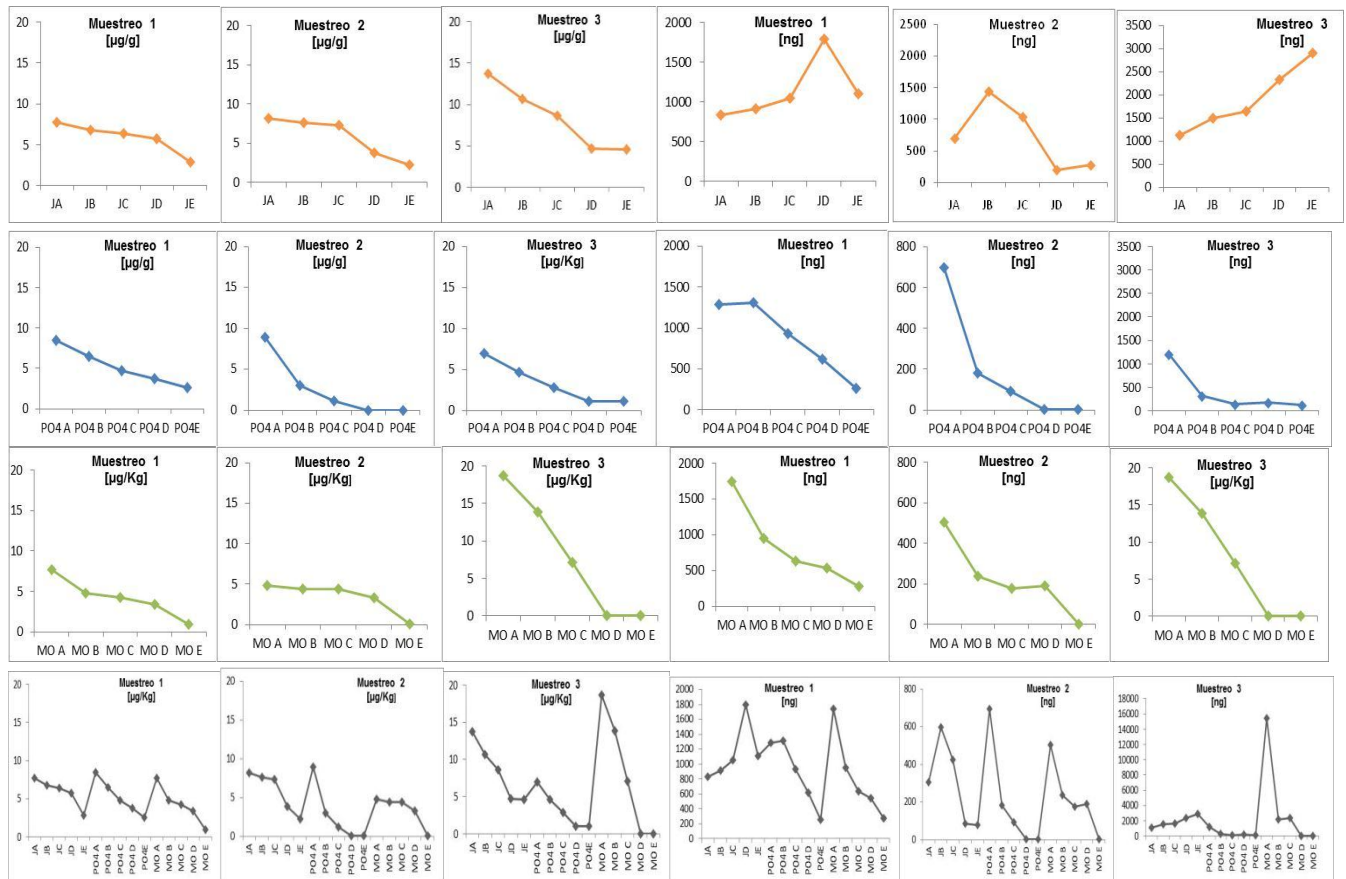


**Figura 21.** Concentración de Cu [ $\mu\text{g/Kg}$ ] en planta y niveles totales removidos [ $\text{ng}$ ], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal-suelo- $\text{PO}_4$  gráficos de color azul ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Cu total en planta [ $\mu\text{g/g}$ ] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ $\text{ng}$ ] por *Festuca arundinacea*.

En la tabla 23 y gráficas de la figura 22, se presentan los resultados para el plomo, donde se muestra que a medida que aumentan los muestreos (tiempo), incrementa la concentración del metal en planta, mientras que la cantidad total extraída, disminuye. Sin embargo el factor de acumulación del segundo al primer muestreo indica que el incremento es mayor en la concentración que en la cantidad, excepto para las mezclas PO<sub>4</sub>A y MOD, mientras que del segundo al tercer muestreo, el incremento del factor de acumulación en la cantidad total extraída, es mayor que para la concentración de Pb en planta, excepto para la mezcla-tratamiento PO<sub>4</sub>C. Esto se debe principalmente a la caída en rendimiento de biomasa en peso seco arriba arguida, que del primer muestreo al segundo decrece considerablemente. Sin embargo, para el caso de la mezcla-tratamiento MOC, la caída en concentración de Pb total en planta, es muy severo, producto del tratamiento con materia orgánica que se evidencia en MOE también.

**Tabla 23.** Concentración [ $\mu\text{g/g}$ ] de Pb total en planta, Cantidad de Pb [ng] removido, y Factor de acumulación de ambos valores, en la especie *Festuca arundinaceae* para las diferentes mezclas-tratamiento, por cada uno de los tres muestreos realizados.

Pb Mezclas jal:suelo	Muestreos $\mu\text{g/g}$			Cantidad ng (muestreo)			Factor de acumulación concentración y cantidad			
	1	2	3	1	2	3	Conc. 2:1	Cant. 2:1	Conc. 3:2	Cant. 3:2
JA	7.7	8.2	13.7	833.8	306.5	1,125.0	1.1	0.4	1.7	3.7
JB	6.8	7.6	10.7	916.5	596.3	1,503.4	1.1	0.7	1.4	2.5
JC	6.4	7.3	8.7	1,049.9	423.4	1,643.5	1.1	0.4	1.2	3.9
JD	5.8	3.8	4.7	1,796.3	85.3	2,328.4	0.7	0.0	1.2	27.3
JE	2.8	2.2	4.6	1,108.2	77.8	2,904.4	0.8	0.1	2.1	37.3
PO <sub>4</sub> A	8.5	9.0	7.0	1,286.4	696.4	1,206.5	1.1	0.5	0.8	1.7
PO <sub>4</sub> B	6.5	3.0	4.7	1,312.0	182.7	328.8	0.5	0.1	1.6	1.8
PO <sub>4</sub> C	4.8	1.2	2.8	931.6	91.6	147.8	0.2	0.1	2.5	1.6
PO <sub>4</sub> D	3.8	0.0	1.1	619.5	1.0	173.3	0.005	0.002	53.5	173.8
PO <sub>4</sub> E	2.6	0.0	1.1	258.1	1.0	126.3	0.008	0.004	53.5	131.3
MO A	7.7	4.8	18.7	1,742.4	503.6	15,442.5	0.6	0.3	3.9	30.7
MO B	4.8	4.4	13.9	950.8	238.3	2,177.6	0.9	0.3	3.2	9.1
MO C	4.2	4.4	7.1	634.2	176.8	2,371.0	1.1	0.3	1.6	13.4
MO D	3.4	3.3	<0.02	537.9	191.2	16.3	1.0	0.4	0.01	0.1
MO E	0.9	<0.02	<0.02	275.8	1.0	5.7	<0.02	<0.02	1.0	6.0

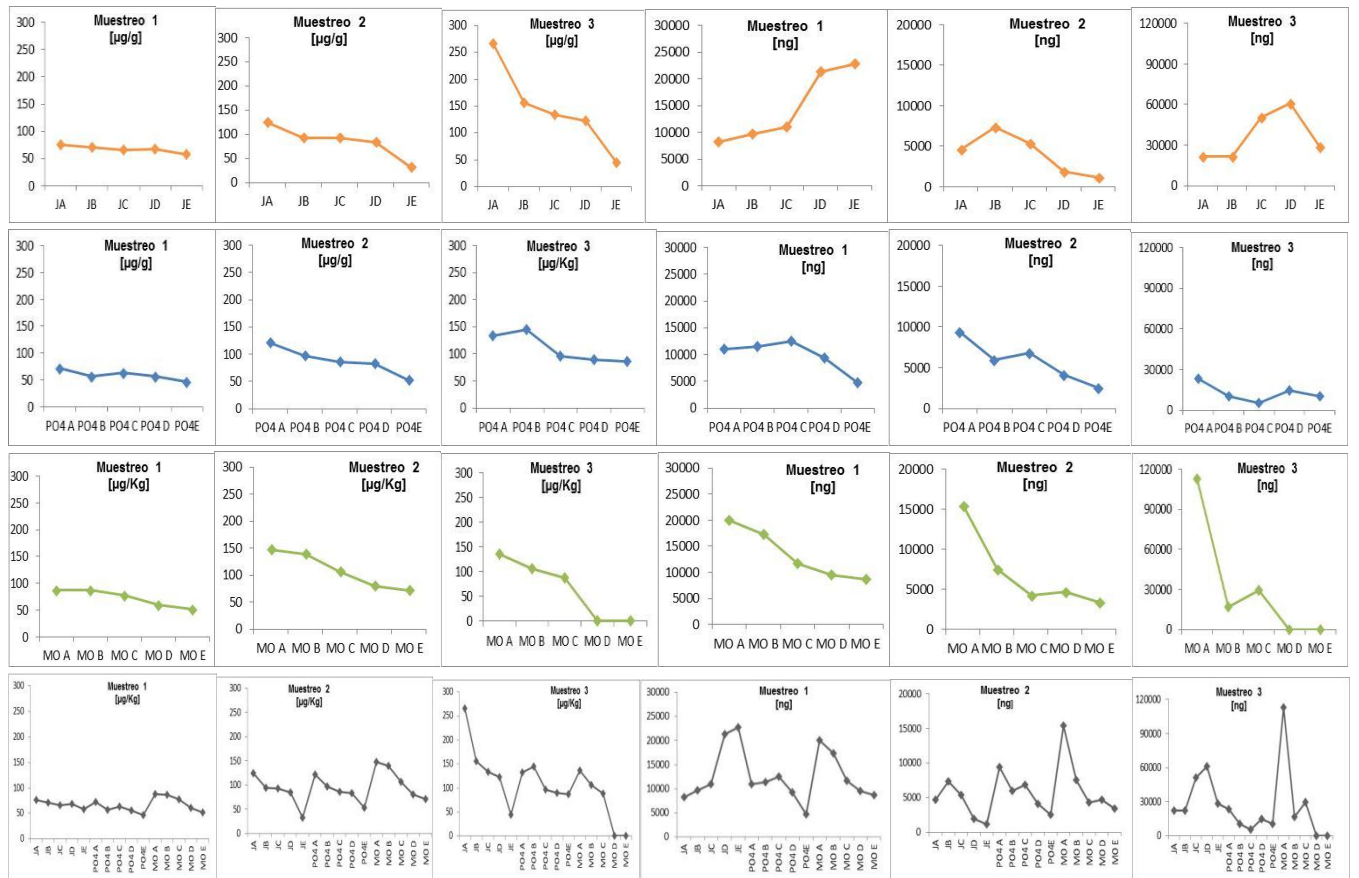


**Figura 22.** Concentración de Pb [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal-suelo- $\text{PO}_4$  gráficos de color azul ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Pb total en planta [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*.

En la tabla 24, y gráficas de la figura 23, se presentan los resultados para el zinc, de manera general se determinó que a medida que se aumentan los muestreos (tiempo) incrementa la concentración y la cantidad de metal extraído excepto para la materia orgánica en el tercer muestreo. En lo que se refiere el factor de acumulación en términos de concentración este muestra un incremento solo en las mezclas con jal, mientras que el factor de acumulación en términos de cantidad incrementa con excepción de las mezclas MOD y MOE.

**Tabla 24.** Cuantificación de Zn mediante la técnica de ICP sobre la especie *Festuca arundinaceae* para las diferentes mezclas-tratamientos en los tres muestreos realizados

Zn Mezclas jal:suelo	Muestreos µg/g			Cantidad ng (muestreo)			Factor de acumulación			
	1	2	3	1	2	3	Conc 2:1	Cant 2:1	Conc 3:2	Cant 3:2
JA	76.0	124.6	266.5	8226.3	4655.6	21853.0	1.6	0.6	2.1	4.7
JB	71.3	93.5	155.6	9674.5	7335.5	21864.6	1.3	0.8	1.7	3.0
JC	66.1	93.0	133.6	10929.2	5394.9	50842.5	1.4	0.5	1.4	9.4
JD	68.2	84.4	122.3	21296.2	1894.3	60962.6	1.2	0.1	1.4	32.2
JE	57.9	32.0	45.0	22733.2	1121.6	28394.1	0.6	0.0	1.4	25.3
PO <sub>4</sub> A	72.6	121.0	132.9	11021.6	9416.8	22996.3	1.7	0.9	1.1	2.4
PO <sub>4</sub> B	56.8	97.3	145.4	11423.5	5924.5	10277.7	1.7	0.5	1.5	1.7
PO <sub>4</sub> C	64.0	86.1	96.2	12499.6	6856.4	5041.9	1.3	0.5	1.1	0.7
PO <sub>4</sub> D	56.2	82.7	89.8	9288.1	4124.2	14539.5	1.5	0.4	1.1	3.5
PO <sub>4</sub> E	47.0	52.4	86.6	4714.3	2518.5	10218.8	1.1	0.5	1.7	4.1
MO A	88.0	147.4	136.5	19984.1	15395.3	112738.2	1.7	0.8	0.9	7.3
MO B	87.0	139.9	106.6	17341.0	7575.4	16739.3	1.6	0.4	0.8	2.2
MO C	77.1	106.6	88.1	11661.7	4265.2	29337.3	1.4	0.4	0.8	6.9
MO D	60.5	80.7	0.0	9507.8	4720.2	16.3	1.3	0.5	0.0	0.0
MO E	52.3	71.1	0.0	8622.7	3392.6	5.7	1.4	0.4	0.0	0.0



**Figura 23.** Concentración de Zn [ $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ] en planta y niveles totales removidos [ng], por muestreo. Los gráficos se muestran para cada mezcla-tratamiento; y en forma global, donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%), MO es materia orgánica adicionada como composta y  $\text{PO}_4$  significa la adición de fosfato monopotásico. Las mezclas-tratamiento son: jal-suelo gráficos de color anaranjado (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); jal-suelo- $\text{PO}_4$  gráficos de color azul ( $\text{PO}_4\text{A}$  100:0;  $\text{PO}_4\text{B}$  75:25;  $\text{PO}_4\text{C}$  50:50;  $\text{PO}_4\text{D}$  25:75;  $\text{PO}_4\text{E}$  0:100); jal-suelo-MO gráficos de color verde (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100). Las tres primeras columnas de gráficos se refieren a las concentraciones de Zn total en planta [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ] para cada mezcla-tratamiento y global, mientras que las tres últimas se refieren los niveles totales extraídos [ng] por *Festuca arundinacea*.

## 7. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados y los resultados generados en el presente trabajo de investigación se puede concluir lo siguiente:

De manera general.

- En la generación de una propuesta de fito-remediación aplicable a jales ácidos y suelos contaminados con Cd, Cu, Pb y Zn la cual involucró el uso de procedimientos agronómicos, aunque parciales, los resultados obtenidos son prometedores, esto en términos de haberse logrado la agro-estabilización del medio de crecimiento requerido para las actividades de fito-remediación, que constaron de: a) un procedimiento de encalado exitoso, utilizando cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) como material de neutralización de la acidez producto de la oxidación de los residuos mineros sulfurosos, teniendo la ventaja de ser un material barato, de fácil adquisición y aplicación, y de utilidad en términos de disminuir la disponibilidad de los metales fito-tóxicos permitiendo el desarrollo de plantas sensibles (*Hordeum vulgare L.*); b) la adición de enmiendas (materia orgánica como composta y fosfatos en forma de fertilizante) para abatir la actividad química de los metales fito-tóxicos. Asimismo, la especie *Festuca arundinacea* mostró habilidad para la fito-extracción de los metales bajo estudio, siendo una planta de rápido crecimiento la cual puede ser cosechada en intervalos regulares.

En forma particular

- Se caracterizó, el material de trabajo jal el cuál indico ser un material no salino, altamente denso, y extremadamente ácido ( $\text{pH}=2.2$ ), con altos valores de disponibilidad metálica, y alta toxicidad a plantas, el cual requirió necesariamente un encalado.
- Con los estudios cinéticos y de neutralización ácido-base del jal de Zimapán, se logró determinar la dosis de encalado requerida para obtener un valor de pH de 6.8, correspondiente a una cantidad de cal de 2.65 kg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para 35 Kg de jal, y; una periodo de día 21 de incubación, para lograr su neutralización.
- Derivado de los tratamientos con enmiendas se pudo establecer que el uso de procedimientos agronómicos (abonado y fertilización) permitió el crecimiento de raíz de la especie indicadora (*Hordeum vulgare L.*) por lo cual pueden aplicarse como mejoradores de los ambientes afectados con jales y/o suelos contaminados, debido a que ambos favorecieron el desarrollo de la planta. Convirtiéndolos en procedimientos prometedores para la estabilización química y la disminución de la movilidad de los metales potencialmente tóxicos estudiados Cd, Cu, Pb y Zn en cada una de las mezclas.

- Derivado de los tratamientos con enmiendas de los estudios sobre la respuesta de un bioensayo estandarizado (ISO-11269-1,1993) para la determinación de los efectos de los contaminantes sobre la flora del suelo se pudo determinar el efecto directo de las enmiendas sobre cada muestra particular del gradiente de contaminación, así mismo se notó el efecto satisfactorio de utilizar materia orgánica para favorecer las actividades de remediación del sitio bajo estudio.
- De los estudios de especiación, las extracciones secuenciales, mostraron resultados parciales del comportamiento de los metales bajo estudio con las extracciones realizadas con DTPA, los resultados obtenidos, mostraron altos niveles de correlación estadística entre la LR y la concentración de metal, siendo esto prometedores en términos de poder evaluar mediante una extracción única y simple, la fito-disponibilidad-fito-toxicidad de los metales bajo estudio. En contraste las extracciones realizadas con  $\text{CaCl}_2$  (soluble) y  $\text{MgCl}_2$  (intercambiable) los cuales mostraron baja o nula correlación con el largo de raíz ( LR del bioensayo) y las concentraciones obtenidas para cada metal.
- Al comparar las concentraciones obtenidas de Cd  $1.03 \text{ mg Kg}^{-1}$ , Cu  $3.0 \text{ mg Kg}^{-1}$ , Pb  $72.9 \text{ mg Kg}^{-1}$  y Zn  $22.8 \text{ mg Kg}^{-1}$  obtenidas de la extracción con DTPA y la normatividad vigente NOM-021 (SEMARNAT, 2000) para evaluar la fito-disponibilidad de los micronutrientes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) y contaminantes ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) se pudo apreciar que los valores obtenidos en las muestras de Cu y Zn son adecuadas mientras que los valores de Cd y Pb no son peligrosos ya que el valor reportado por la norma son los siguientes: Cu  $>0.2 \text{ mg Kg}^{-1}$  adecuado, Zn  $>1.0 \text{ mg Kg}^{-1}$  adecuado, Cd  $0.35 \text{ mg Kg}^{-1}$  normal y de  $3-5 \text{ mg Kg}^{-1}$  peligroso y Pb  $35 \text{ mg Kg}^{-1}$  normal y de  $100-300 \text{ mg Kg}^{-1}$  peligroso.
- Finalmente se monitoreo durante tres meses a los pastos de la especie *Festuca arundinacea* en cada uno de los tratamientos-mezclas propuestas notándose que funcionan como una alternativa para la rehabilitación de suelos y residuos mineros contaminados ya que es tolerante a los metales y de fácil rebrote-corte. Asimismo se determinó que se necesita más tiempo para alcanzar una agro-estabilización sustrato-cultivo.

## 8. RECOMENDACIONES

Es recomendación pertinente la caracterización química del ambiente iónico (cationes y aniones relevantes) antes y después de realizado el encalado, y después de la aplicación de los tratamientos, con la finalidad de poder llevar a cabo los cálculos químicos de especiación, en forma más fidedigna, y así mismo colocar entre cada mezcla-tratamiento muestras que sirvan de blancos.

El estudio y los resultados como tal, no fueron concluyentes al respecto del poder hiperacumulador de planta, por diferentes causas: 1) se requiere más tiempo de cultivo, corte y análisis de los metales extraíbles; 2) que requiere estudiar si la especie es hiperacumuladora, esto es realizar evaluaciones de concentración de metales en la parte aérea, en comparación con la raíz; 3) al mismo tiempo, estos estudios servirían para determinar la factible estrategia de fito-remediación, ya sea por fito-extracción, o rizofiltración, etc.

Se recomienda hacer estudios 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 las propiedades análogas entre fosfatos y arseniatos para competir por los sitios de sorción en las arcillas, materia orgánica y grupos oxo-hidroxó de las fases sólidas del suelo, esto debido al argüido antagonismo químico de sorción entre ambas especies.



## 9. ANEXOS

### Anexo I. Curvas de calibración

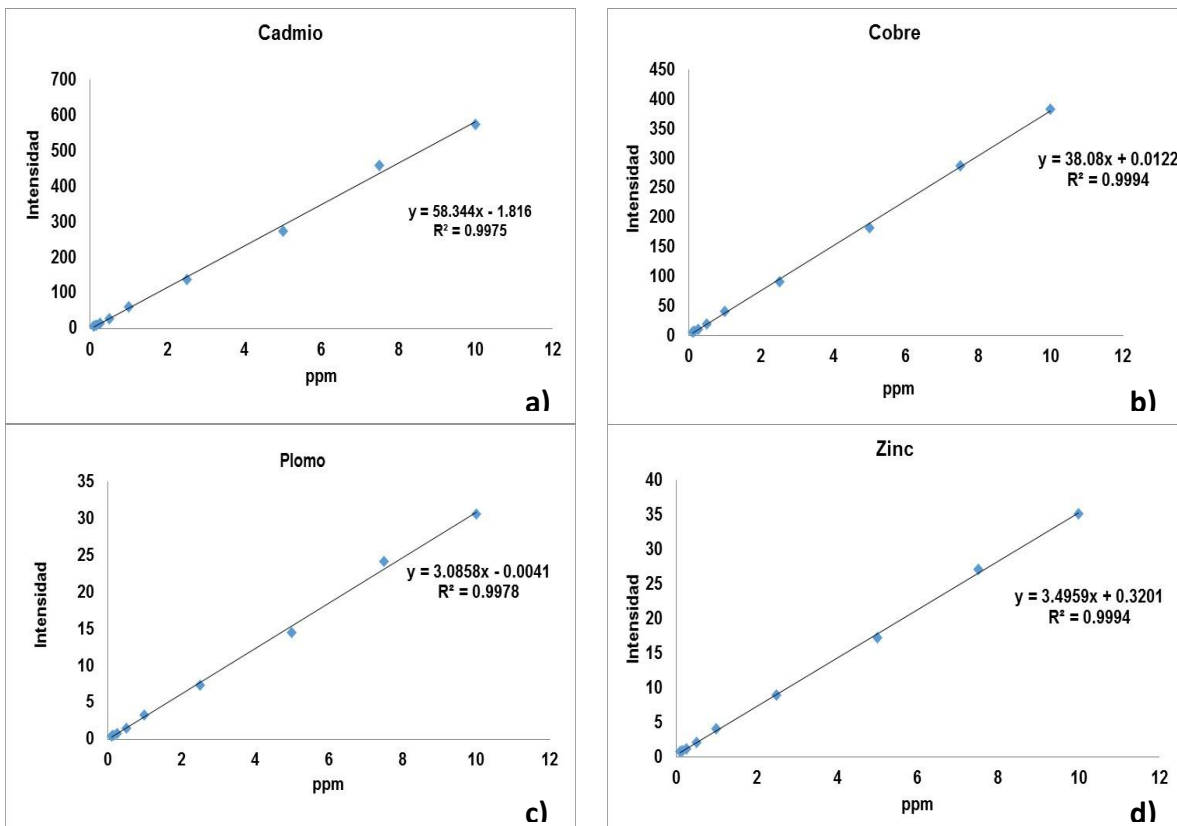


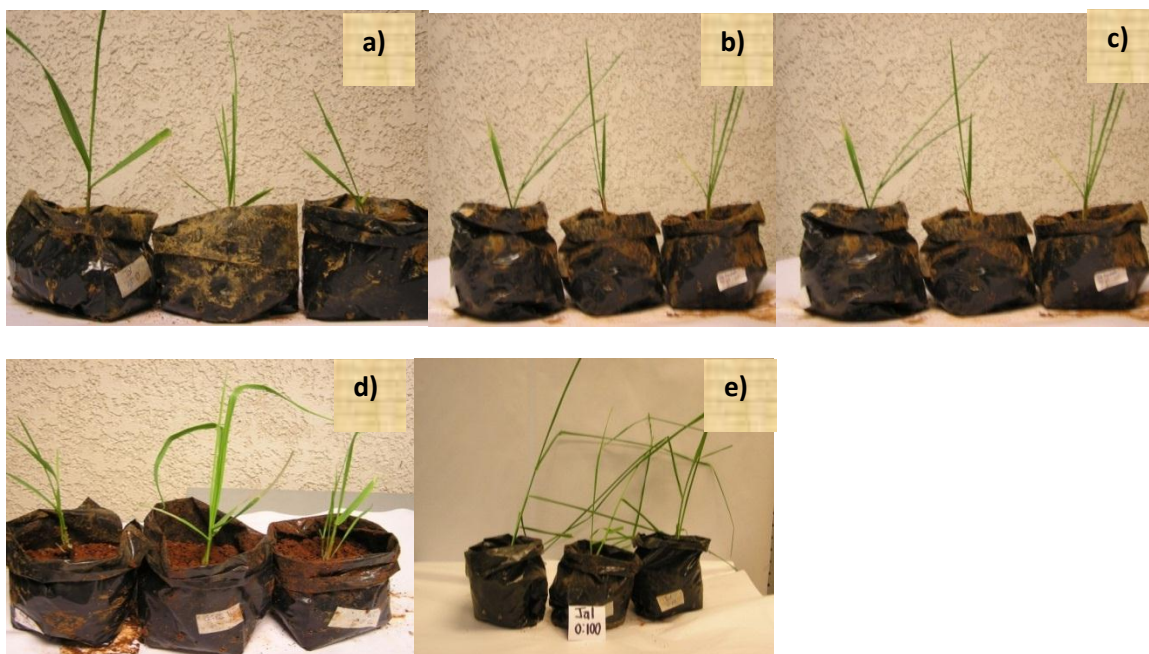
Figura 24. Curva de Calibración: a) Cd, b) Cu, c) Pb y d) Zn obtenidas mediante la técnica de ICP-OES

**Anexo II. Largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare* L.)**

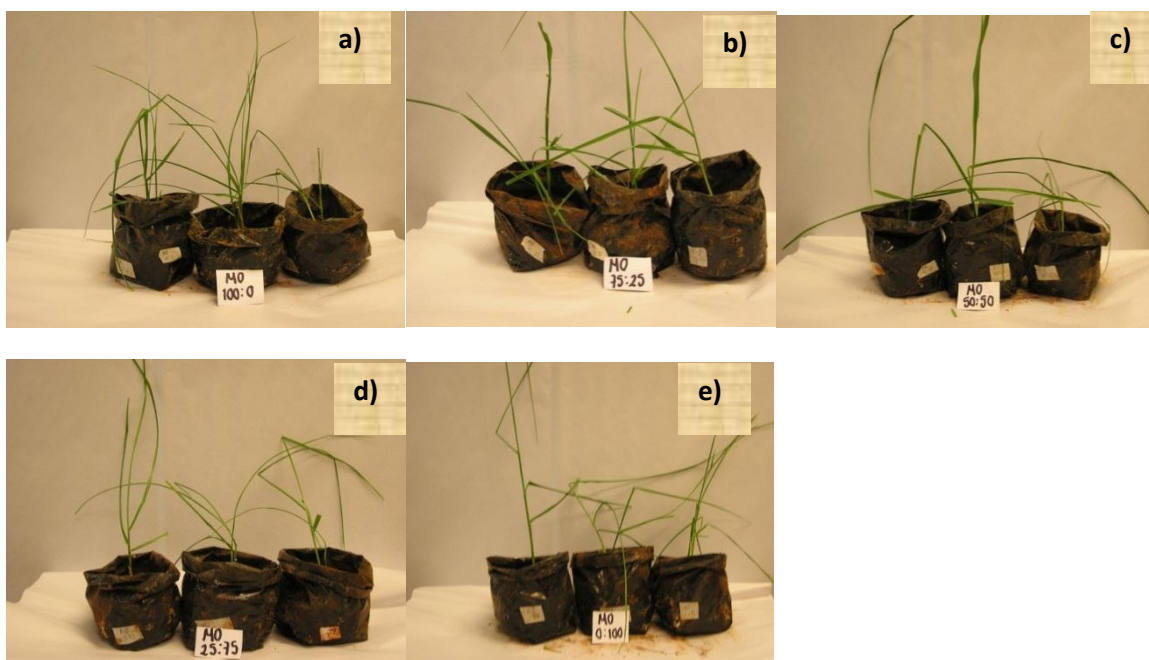


**Figura 25.** Largo de raíz de cebada (*Hordeum vulgare* L.) para las mezclas jal-suelo (JA 100:0; JB 75:25; JC 50:50; JD 25:75; JE 0:100); Jal-Suelo-PO<sub>4</sub> (PO<sub>4</sub>A 100:0; PO<sub>4</sub>B 75:25; PO<sub>4</sub>C 50:50; PO<sub>4</sub>D 25:75; PO<sub>4</sub>E 0:100); Jal-Suelo-MO (MOA 100:0; MOB 75:25; MOC 50:50; MOD 25:75; MOE 0:100), donde J es jal, A-E la proporción de jal adicionada (de 100 a 0%)

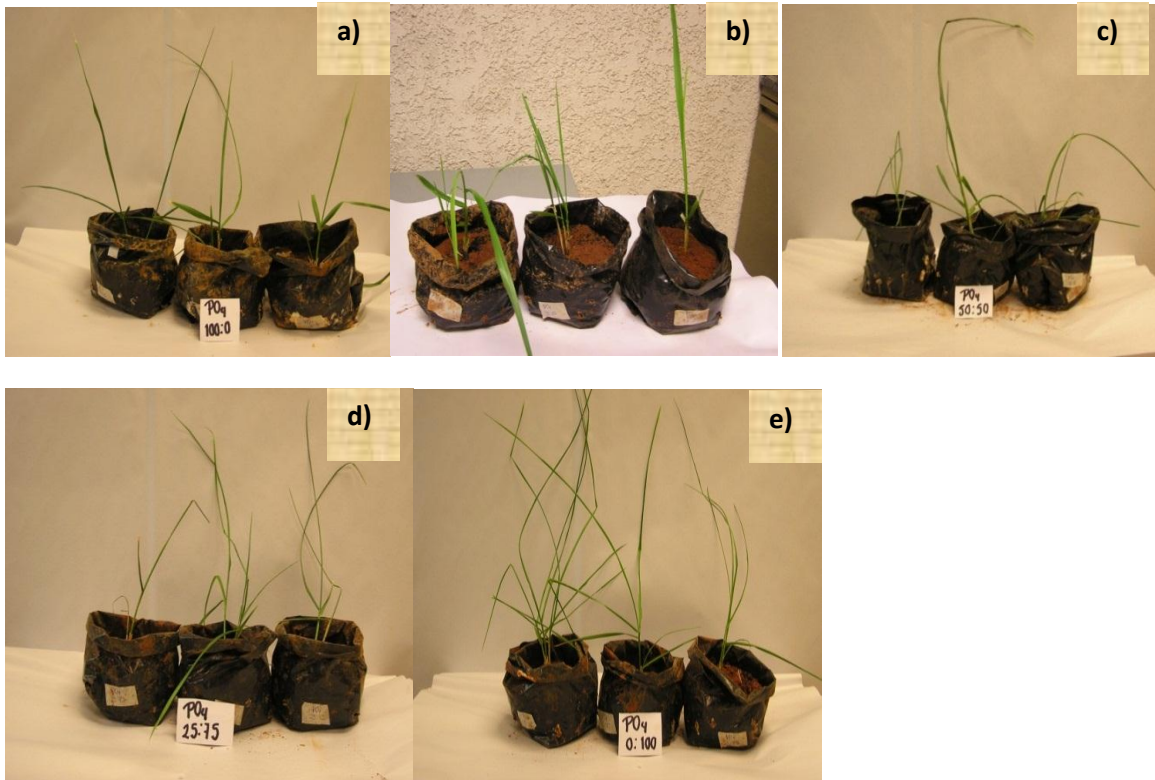
**Anexo III. Fotos de *Festuca arundinacea***



**Figura 26.** Fotos mezclas Jal encalado de *Festuca arundinacea* : a)JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100



**Figura 27.** Fotos de los mezclas de jal-materia orgánica adicionada como composta de *Festuca arundinacea*: a) JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100



**Figura 28.**Fotos de los mezclas de jal- fosfatos adicionado como fosfato monopotásico de *Festuca arundinacea* : ) JA 100:0; b) JB 75:25; c) JC 50:50; d) JD 25:75 y e)JE 0:100

## 10. REFERENCIAS

- Adriano, D. C., (1986). *Elements in the Terrestrial Environment*. Springer Verlag.
- Adriano, D.C., W.W. Wenzel, J. Vangronsveld, and N.Bolan. (2004). Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*. 122,121-142.
- Aguirre, G.A (1995). *Electrochemical studies of cadmium, copper, Lead and zinc complexation in synthetic and soil solutions*. Doctoral thesis, Cornell University, US, 268p.
- Aguirre, G.A. (2001). *Química de suelos ácidos, templados y tropicales*. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, México, pp.273.
- Akabzaa, T. M., Armah, T. E. K., & Baneong-Yakubo, B. K. (2007). Prediction of acid mine drainage generation potential in selected mines in the Ashanti metallogenic belt using static geochemical methods. *Environmental Geology*, 52, 957–964.
- Albasel, N., Cottenie, A. (1985). Heavy metals uptake from contaminated soils as affected by peat, lime and chelates. *Soil Sci Soc Am J*.49, 386–390.
- Alexander, M. (1994). *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, San Diego. 302 pp.
- Alloway, B.J. (2013). Bioavailability of elements in soil. In: Selinus, O. (Eds.), *Essentials of Medical Geology*. Springer, Dordrecht, pp. 351-373.
- Alloway, B.J., (1995). "Heavy metals in soils". Chapman & Hall, London.
- 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.
- Amery, F., Degryse, F., Cheyns, K., De Troyer, I., Mertens, J., Merckx, R., & Smolders, E. (2008). The UV-absorbance of dissolved organic matter predicts the fivefold variation in its affinity for mobilizing Cu in an agricultural soil horizon. *European Journal of Soil Science*.59 (6), 1087–1095.
- Amini, M., Khademi, H., Afyuni, M., Abbaspour, K.C. (2005). Variability of available cadmium in relation to soil properties and landuse in an arid region in central Iran. *Water, Air, and Soil Pollution* 162, 205–218.
- Armienta, M.A., Rodríguez,C.R., Ongley, L.K., Brust,H., Morales, F. Aguayo, A., Cruz, O., Ceniceros, N.(2007). Origin and fate of arsenic in a historic mining area of México. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*. 9,473- 498.
- Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H. (2001).The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México: *Environ.Geol*.40, 571-581.

Ashworth, D.J., Alloway, B.J. (2008). Influence of dissolved organic matter on the solubility of heavy metals in sewage-sludge-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*.39, 538-550.

ASTDR (2009). Agencia para sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades. Atlanta, E.U.A. disponible en línea:<https://www.atsdr.cdc.gov/es>.

Atkins, P., Jones, L (1997). *Chemistry –Molecules, Matter and Change*, 3 rd. W.H.Freeman, New York.

Baham, J. and Sposito,G. (1986). Proton and metal complexation by water-soluble ligands extracted from anaerobically digested sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 15,239-244.

Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Frind, E.O. (2000).Modeling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site: *J. Contam. Hydrol.* 41, 23-47.

Baker. J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M., Reeves R.D. (1994). The possibility of *in situ* heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Res. Conserv. Recycling* 11, 41–49.

Balistrieri,L.S., Box, S.E., Bookstrom, A.A., and Ikramuddin M. (1999). Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene mining district. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3347-3353.

Barančíková, G., Madaras, M., Rybár, O. (2004). Crop contamination by selected trace elements. *Journal of Soils and Sediments* 4, 37–42.

Basta N.T., Ryan J.A., Chaney R.L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* 3, 49–6.

Beata, D.B (2015). Effect of pH and soil environment. *International Journal of Chemical and Biochemical Research*.vol. 5-pp.1-15.

Bradl, H.B. (2005).*Heavy Metals in the Environment*. University of Applied Sciences Trier Neubrucke, Germany. Elsevier Academic Press.

Bingham, J.M. (1984). Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation, in Jambor, J.L., Blowes, D.W. (eds), *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes: Waterloo, Ontario, Canada*, Mineralogical Association of Canada, Short course Series.22, 103-132.

Bjerrum,N. (1936).*Inorganic Chemistry*, 3 rd Danish ed. Heinemann, Londres, Reino Unido.

Bodek,I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., and Rosenblatt, D.H. (1988). *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods*, Pergamon Press, Elmsford, NY.

- Bolan, N.S., Adriano, D.C., Mani, A.P. y Duraisamy, A. (2003b). Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime compost. *Plant Soil*. 251, 187-198.
- Bravin, M. N., Martí, A.L., Clairotte, M., Hinsinger, P. (2009). Rhizosphere alkalization: a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant and Soil*. 318, 257-268.
- Brown, S. L., Chaney, R. L., Angle, J. S., & Ryan, J. A. (1998). The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 27, 1071–1078.
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, McGrath, S., Colpaert, J., and Vangronsveld, J. (2005). An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb and Zn in situ. *Environ. Pollut.* 138, 34-45.
- Brümmer, G., J. Gerth and U. Herms. (1986). Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 14, 382-39.
- Buekers, J., Van Laer, L., Amery, F., Van Buggenhout, S., Maes, A., & Smolders, E. (2007). Role of soil constituents in fixation of soluble Zn, Cu, Ni and Cd added to soils. *European Journal of Soil Science*. 58, 1514–1524 [Article].
- Cao, X., A. Wahbi, L. Ma, B. Li and Y. Yang. (2009). Immobilization of Zn, Cu and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* 164, 555-564.
- Cavallaro, N. and M. B. McBride. (1980). Activities of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in soil solutions as affected by pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 729-732.
- CEPA (2008). California Environmental Protection Agency. Soil toxicity and bioassessment test methods for ecological risk assessment. Office of Environmental Health Hazard Assessment. EEUU.
- Chardon, E.S., Bosbach, D., Bryan, N.D., et al. (2008). Reactions of the feldspar surface with metal ions: Sorption of Pb(II), U(VI), and Np(V), and surface analytical studies of reaction with Pb(II) and U(VI). *Geochim. Cosmochim. Acta*. 72, 288–297.
- Chen, Z. S., Lee, G.J., 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.
- Clemente, R., Walker, D.J., Bernal, M.P. (2004). Uso de enmiendas orgánicas en la fitorrecuperación de suelos contaminados por metales pesados. CEBAS-CSIC, Murcia, España.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI), (1999). Monografía Geológica-Minera del Estado de Guerrero. Consejos de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México.

Covelo, E., Andrade, M., Vega, F. (2004). Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 1–8.

Csuros, M and C. Csuros. (2002). *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, United State.

Davis, R. D., y Beckett, P. H. T. (1978). Upper critical levels of toxic elements in plants .2. Critical levels of copper in young barley, wheat, rape, lettuce and ryegrass, and of nickel and zinc in young barley and ryegrass. *New Phytologist*. 801, 23–32.

De Gennaro, B., Collela, A., Aprea, P., & Colella, C. (2003). Evaluation of an intermediate silica sedimentary chabazite as exchanger for potentially radioactive cations. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61, 159–165.

Degryse, F., Smolders, E., y Parker, D. R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – A review. *European Journal of Soil Science*, 60, 590–612.

Dold B. y Fontbote L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.* 74, 3-55.

Du Laing, G., Vanthuyne, D. R. J., Vandecasteele, B., Tack, F. M. G., & Verloo, M. G. (2007). Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution*, 147, 615–625.

Duffus, J.H. (2002). "Heavy Metals"-A Meaningless Term (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 74, 793-807.

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. Canada.

EU. (2008). European Union risk assessment report. Voluntary risk assessment of copper, copper II sulphate pentahydrate, copper(I)oxide, copper(II)oxide, dicopper chloride trihydroxide. [http://echa.europa.eu/chem\\_data/transit\\_measures/vrar\\_en.asp](http://echa.europa.eu/chem_data/transit_measures/vrar_en.asp).

Evanko, C.R. and Dzombak, D. (1997). Remediation of metals-contaminated soils and ground water. *Ground water remediation technologies analysis center*, Pittsburg USA. Pp 1-48.

Evans, L.J. (1989). Chemistry of Metal Retention by Soils, *Environ. Sci. Tech.*, 23, 1046-1056.

Förstner, U. and Muller, G. (1974). *Schwermetalle in Flüssen und seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag. 225, 83 Abb., 59 Tab

Galán, H.E. y Romero, B.A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la sociedad Española de Mineralogía*. 10, 48-60



Gaspar, S., Schmidt B., Sumálan R., Moiscu A. (2011). Researches regarding the effect of ash from thermal power station on growth and development of *Festuca arundinacea* plants. Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology. 15, 123- 125.

Geebelent, W., Adriano, D.C., D. van der Lelie, Mench. M., Carleer. R., Clijster. H., and Vangronsveld. J. (2002). Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment induced immobilization lead in soils. *plantaSoil*.249, 217-228.

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. *ExPhil. Revista chilena de Historia Natural*

Goldbol, D.L., Hutrerman, A. (1985). Effect of zinc, cadmium and mercury on root elongation on *Picea abies* (Karst).seedlings and the significance of these metals to forest die-back. *Environmetal Pollution*. 38,375-381.

Gomes, P.C., Fontes, M.P., da Silva, A.G., de SMendonça, E., Netto, A.R. (2001). Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1115–1121.

González, E.B (2007). Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental. “Fitoextracción en un suelo contaminado con metales pesados mediante pastos”. UAM-Azcapotzalco, México.

Grafe M., Singh B., Balasubramanian M. (2007). Superface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 315:21–32.

Gutiérrez, M.G., Romero, F.M y González, G.H. (2007).Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Revista Mexicana de CienciasGeológicas*.24, 170-184.

Guzmán Rangel G. (2012). Estrategias para la remediación de sitios contaminados con Cu, Cd, Pb y Zn aplicando tratamientos químico-agronómicos a jales minero-metalúrgicos y suelos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional de México, Cuautitlán Izcalli, Edo. Méx, México 123p.

Harter, R.D., Naidu, R. (2001). An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils scientific contribution no. 2012 from the New Hampshire Agricultural Experiment Station. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 597–612.

He, Z.L., X.E. Yang and P.J. Stoffella. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment.*J.Trace Elem. Med. Boil*.19, 125-140.

He, Z.L., Zhou, Q.X., Xie, Z.M.(1998). “Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil”.*Chinese Environmental Science Press, Beijing*.

Hernández, R.G, M.L. y Padilla, C.C.M. (2010). Tesis de Licenciatura. Movilidad ambiental de metales en residuos mineros de la región de Zimapán Hidalgo. Facultad de Química, UNAM.

Hesketh, A. H., Broadhurst, J. L., Bryan, C. G., van Hille, R. P., & Harrison, S. T. L. (2010). Biokinetic test for the characterization of AMD generation potential of sulfide mineral wastes. *Hydrometallurgy*, 104, 459–464.

Houba, V.J.G., Walinga, I and 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.

Hutchinson, S.L., M.K. Banks and A.P. Schwab (2001). Phytoremediation of aged petroleum sludge: effect of inorganic fertilizer. *J. Environ. Qual.* 30, 395- 403.

Impellitteri, C.A.(2005). Effects of pH and phosphate on metal distribution with emphasis on As speciation and mobilization in soil from a lead smelting site. *Sci Total Environ.* 345,175-190.

Inskeep, W. P. and Baham, J. (1983). Competitive complexation of Cd(II) and Cu(II) by water-soluble organic ligands and Na-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47.1109-1115.

ISO, 11269. (1993). Determination of the effects of pollutants on soil flora - Method for the measurement of inhibition of root growth. International Organization for Standardization. Ginebra, Suiza.

Jacquat, O., Voegelin, A., and Kretzschmar, R. (2009). Local coordination of Zn in hydroxyinterlayered minerals and implications for Zn retention in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 73, 348–363.

Jacquat, O., Voegelin, A., Villard, A., Marcus, M. A., & Kretzschmar, R. (2008). Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 72, 5037–5054.

Jambor, J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailing and their oxidation products. In; Jambor, J.L. and Blowea, D.W. (Eds). Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste. Mineralogical Association of Canada. Nepean, V.22, p.59-102.

Jiang, H.M., Yang, J.C., Zhang, J.F., (2007). Effects of external phosphorus on the cell ultrastructure and the chlorophyll content of maize under cadmium and zinc stress. *Environmental Pollution.* 147, 750–756.

Johnson R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., and Jambor, J.L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *J. Contam. Hydrol.* 41, 49-80.

Jung, M.C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea: *Appl. Geochem.* 16, 1369-1375.

Kabata-Pendias, A. and Krakowiak, A. (1995). Soils parameters as a base for the calculation of background Heavy metal status, *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Wilkens, R.-D., Forstner, U., and Knochel, A., eds., 1, 398.

Kabata-Pendias, A., and Sadurski, W. (2004). Trace elements and compounds in soil. In E. Merian, M. Anke, M. Ichnat, & M. Stoepler (Eds.), *Elements and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance* (2nd Ed.). New York: Wiley-VCH.

Kersten, M., and U.Förstner (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.*18, 121-130.

Khan, M., Jones, D. (2008). Chemical and organic immobilization treatments for reducing phytoavailability of heavy metals in copper-mine tailings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science.*171, 908-916.

Kirk G. Scheckela,T, James A. Ryana , Derrick Allena , Ninnia V. Lescano. (2005). Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations. *Science of the Total Environment* 350.261 – 272.

Kirkham,M.B. (1977). Trace elements in sludge on land: effect on plants, soils, and ground water. In: Loehr, R.C. (Ed.), *Land as a WasteManagement Alternative*. Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan, pp. 209–247.

Kukier, U., Peters, C.A., Chaney, R.L., Angle, J.S., Roseberg, R.J.(2004). The effects of pH on metal accumulation in two Alyssum species. *Journal of Environmental Quality.*33, 2090–2102.

Kumpiene ,J.A. Lagerkyist and C.Maurie.(2015).Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendements –A review. *Waste Manage.*28,215-225.

Kumpiene, J., A. Lagerkyist and C. Maurie.( 2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb y Zn in soil using amendements- A review. *Waste Management.* 28,215-225.

Kuo, S. and Baker,A.S. (1980). Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44,969-974.

LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C. (1994).*Hazardous Waste Management*,McGraw Hill, New York.

Lamb, D.T., Ming, H., Megharaj, M., Naidu, R. (2009). Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 171, 1150–1158.

Lebourg, A., T. Sterckeman, H. Cieselski, and N. Proix. (1996). Intéret de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie, EDP Sciences.* 16:201-215.

LGPGIR (2007).Ley General Para la 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.

- Li Z., Shuman L.M. (1996). Heavy metal movement in metal contaminated soil profiles. *Soil Sci.* 161:656–666.
- Lide, R.D.(1997).*Handbook of Chemistry and Physics*.CRC Press.78<sup>th</sup> edition. Boca Raton, F.L, 212 pp.
- Lin, Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden: *Sci. Total Environ.* 198, 13-31.
- Lin, Z. (1997). Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden. *Environmental Geology*, 30, 152–162.
- Lin, Z., & Herbert, R. B. (1997). Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna, Sweden. *Environmental Geology*, 33, 1–12.
- Lindsay, W. L., y Norvel, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil. Sci.Soc.AM.Proc.*42-428.
- Liu X, Gao Y, Sardar K, Duan G, Chen A, Ling L, Zhao L, Liu Z, Wu. X. (2008). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on contaminated sites and their potential accumulation capacity in Heqing, Yunnan. *J Environ Sci.* 20, 1469–1474.
- Lorenz, K., Reuter, F. W., and Sizer, C. (1974).The mineral composition of triticales and triticales milling fractions by X-ray fluorescence and atomic absorption, *Cereal Chem.* 51, 534.
- Lottermoser, G. B. (2007). *Mine wastes: characterization, treatment, environmental impacts*. Berlin: Springer.
- Machand,E.A. (2002).Minerals and mine drainage. *Water Environment Research.* 74, 1-27.
- Mark Farrell Davey L. Jones. (2010). Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil *Journal of Hazardous Materials* 175 575–582.
- Menzies, N. W., Donn, M. J., & Kopittke, P. M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable metals in soils. *Environmental Pollution.* 145, 121–130.
- Michaud, A. M., Bravin, M. N., Galleguillos, M., & Hinsinger, P. (2007). Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant and Soil.* 298(1–2), 99–111.
- Mc Lean, E.O. (1982). Soil pH and Lime Requirement. In A.L.Page, et al., *Methods of Soil Analysis*.SSSA, Madison W.I, USA.
- McBride, M. B. and Blasiak,J.J. (1979). Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43,866-870.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, NY. 406 p.

- McGowen, S.L., Basta, N.T. and Brown, G.O.. (2001). Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 30,493– 500.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N. (2000). Soil testing for heavy metals. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 31, 1661– 1700.
- Melamed R, Cao X, Chen M, Ma LQ. (2003). Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci Total Environ:* 305.117– 27.
- Méndez M., Armienta, M.A (2003). Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. *Geofísica International.* 42,131-140.
- Mengel, K., Kirkby, E.A.(2001). Principles of Plant Nutrition, Fifth ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands. 849 pp.
- Modabberi, S., Alizadegan, A., Mirnejad, H., & Esmaeilzadeh, E. (2013). Prediction of AMD generation potential in mining waste piles, in the Sarcheshmeh porphyry copper deposit, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment.* 185, 9077–9087.
- Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., and Jambor J.L. (2004). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment: *Appl. Geochem.* 20, 639-659.
- Monje,R. (2000). Manejo de césped con bajo consumo de agua. Editorial junta de Andalucía, Comunidad Europea, Consejería de agricultura y pesca, España.
- Morel, F.M.M. y J.G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. Wiley-Interscience N.Y. chapter 6: complexation.
- Moreno, T.R., L.Barbanson and A.D.Coreño. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) Del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. *Minería y Geología.* 25 (2), 1-31.
- Nadal, R. P and Aguirre,G. A. (2014). Desarrollo agronómico y cinética nutrimental de cationes inorgánicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ ) en extractos celulares de *Brassica juncea* cultivada en suelos y jales mineros de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* (en revisión).
- Nadal, R.P and Aguirre, G.A (2014). *Brassica Juncea* Exposed to Soil-Mine Tailing Based Multimetallic Concentration Gradient: Part I Plant Productivity Indices and Relevant Heavy Metals Absorption: Revista: *Plant and soil* : Estatus: En arbitraje en Journal of soil and plant (en revisión)
- Nadal, R.P and Aguirre, G.A. (2014). *Brassica Juncea* Exposed to Soil-Mine Tailing Based Multimetallic Concentration Gradient: Part II: Nutrimental Mineral Cation and Anion Absorption. Revista: *Plant and soil*: Estatus: En arbitraje en Journal of soil and plant. (En revisión).

Naidu, R., Bolan, N.S., Kookana, R.S., Tiller, K.G.(1994). Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 419–429

Navarro-Aviño, J.P., Aguilar, A., López-Moya, J.R.(2007). Aspectos Bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados. *Revista Científica y Técnica de Ecología y Medio Ambiente.* 16, 10-25.

Neaman, A., Reyes, L., Trolard, F., Bourrié, G., Sauvé, S. (2009). Copper mobility in contaminated soils of the Puchuncaví valley, central Chile. *Geoderma.* 150, 359-366.

Nolan, A.L., McLaughlin, M.J. & Mason, S.D. (2003b). Chemical speciation of Zn, Cd, Cu and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science & Technology.* 37, 90–98.

Norma Mexicana Oficial. 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 de una propiedad.

Nugraha, C., Shimada, H., Sasaoka, T., Ichinose, M., Matsui, K., et al. (2009). Waste rock characteristics at tropical coal mine area: a case study of PT. Kaltim Prima Coal, Indonesia. *International Journal of JCRM.* 5, 77–82.

Núñez Balderas L.V. (2017). Agroestabilización de residuos mineros y suelos contaminados con alto contenido de metales pesados. Tesis de Maestría. Colección de Posgraduados. Montecillo, Texcoco, Edo. de México. 105 p.

OCDE (2004). Guideline for Testing Chemical. Terrestrial plant Test: Seedling emergence and Seedling Growth Test 2008-227. Organisation for Economic Cooperation and Development, 21p. París, Francia.

Ownby D.R., Galvan, K.A, Lydy, M.J. (2005). Lead and zinc bioavailability to *Eisenia fetida* after phosphorus amendment to repository soils. *Environmental Pollution.* 136, 315-321.

Peganova S., Edler K. (2004). Zinc. In: *Elements and Their Compounds in the Environment*, 2nd edn., eds. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoepler. 1203–1239, Wiley-VCH, Weinheim.

Perez S.C., Martínez S.M.J., Martínez L.S. (2016). Influence of waterborne Arsenic on nutritive and potentially harmful elements in gilthead seabream (*Sparus aurata*). *Environmental monitoring and assessment.* Vol.188, 620-629.

Perrin, D.D. (1979). Stability constants of metal-ion complexes, Part B. Organic ligands. IUPAC chemical data series No.22. Pergamon press. Oxford

Pickering, W. F. (1989). The competing roles of dissolution, sorption and complex formation in element mobilization, in *Weathering: Its Product and Deposits*, Vol. 1, Processes, Augustithis, S. S., ed., Theophrastus Publ., Athens, 259.

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.

Qian, J., Shan, X., Wang, Z., & Tu, Q. (1996). Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fraction of soil. *Science of the Total Environment*, 187, 131–141.

Quevauviller P, Rauret G, Muntau H, Ure AM, Rubio R, Lopez-Sanchez JF, (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' J Anal Chem*.349, 808– 14.

Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T. & Zouboulis, A.I. (2005). In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification. *J Hazard Mater* 117, 41–53.

Raisanen, M. L., Kauppila, P. M., & Myohanen, T. (2010). Suitability of static tests for acid rock drainage assessment of mine waste rock. *Bulletin of the Geological Society of Finland*. 82, 101–111.

Ramos-Arroyo, Y.R y Siebe-Grabach, C.D. (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

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.

Romero, F.M y Gutiérrez, M.R (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.

Romero, F.M., Armienta, M.A., and González-Hernández G., (2007). The Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México: *Appl.Geochem*.22, 109–127.

Romero, F.M., Armienta, M.A.Gutiérrez, M.R y Villaseñor, G. (2008). Factores Geológicos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int.Contam.Ambient*. 24,43-54.

Saria, L., Shimaoka, T., & Miyawaki, K. (2006). Leaching of heavy metals in acid mine drainage. *Waste Management Research*, 24, 134–140.

Sauve, S., McBride, M. B., Norvell, W. A., & Hendershot, W. H. (1997). Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: Effects of copper level, pH and organic matter. *Water, Air, and Soil Pollution*. 100, 133–149.

Schecher, W.D. y D.C. McAvoy (1991). *Mineql+*: A chemical equilibrium program for personal computers. Users manual, v.2.1. The Procter & Gamble Co. Cincinnati. Also published in: Schecher, W.D y D.C. McAvoy (1992).

Scheckel, K.G., Ryan, J.A. (2004). Spectroscopic speciation and quantification of Pb in phosphate amended soils. *J Environ Qual.* 33.1288–95.

Schnoor, J., (1997). Phytoremediation : Groundwater Remediation Technologies Analysis Center Technology Evaluation Report TE.98,01-37.

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

SEMARNAT (2004). 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 (2004). 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 del 2007, 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 (2008). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Programa Nacional de Remediación de Sitios Contaminados, 2008. México.

SEMARNAT (2009). Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Cuyo objetivo es establecer los elementos y procedimientos que se deben considerar al formular y aplicar los planes de manejo de residuos mineros, con el propósito de promover la prevención de la generación y valorización de los residuos. *Diario Oficial de la Federación*, 4 de diciembre del 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 del 2010. México.

SEMARNAT (2011). Norma Oficial Mexicana NOM-120-SEMARNAT-2011, 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 del 2011. México.

Seuntjens, P., Nowack, B., Schulin, R. (2004). Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands. *Plant and Soil* 265, 61–73.

Shi, Z., L. Erickson (2001). Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 87.99-116.



Sillen, L.G. y Martell A.E (1964). Stability constants of metal-ion complexes. Special publication No.17. The chemical Society. Burlington House. London.

Singh, P.K.,Tewari, R.K. (2003). Cadmium toxicity induced changes in plant water relations and oxidative metabolism of *Brassica Juncea* L. plants. Journal of Environmental Biology. 21,107-112

Smith, R.M. y Martell A.E (1964). Critical stability constants. Volumes I, II, V, and VI:2<sup>nd</sup> supplement. Plenus Press. N.Y

Smith, L.A., Means, J.L., Chen, A., Alleman, B., Chapman, C.C., Tixier, J.S., Jr., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., and Royer, M.D. (1995). Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Smith,S.R.(2009). A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. Environ. Int.32.142-156.

Sonmez, S. (2007). Effects of copper applications to soil on growth and mineral contents of tomato plants. Asian J. Chem. 19.2151–2160.

Spark, D.L. (1989). Environmental Soil Chemistry. Academic Press, .Second Edition Academic Press, San Diego, USA, 210pp.

Spark, D.L. (1989). Kinetics of Soil Chemical Processes. Academic Press, San Diego, USA, 210pp.

Sposito, G., (1989). "The chemistry of soils". Oxford University Press. New York.

Sposito,G. (2008). The Chemistry of Soils.2a.Illustrada Oxford University Press. EEUU

Stahl, R.S and James, B, R. (1991). Zinc sorption by B horizon soils as a function of pH. Soil Sci. Soc. Am.J.55, 1592-1597.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., y Bisson,M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry.

Tovar M.R., Barbanson, L., Coreño A.O. (2009). Neoformación mineralógica en residuos mineros (jales) del distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. Minería y Geología.25, 2.

Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. and Griepink, B. (1993a). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. Int. J. Environ. Anal. Chem. 51, 135–151.

Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. and Griepink, B. (1993b). Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification (EUR Report 14763 EN). Commission of the European Communities, Luxembourg.

Van Deuren, J., Z. Wang, Z. y J. Ledbetter. (1997). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3ª Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.

Vega F.A., Covelo E.F., Vazques J.J., Abdrade L. (2007). Influence of mineral and organic components on copper, lead and zinc sorption by acid soils. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*42,2167–2173.

Velasco, T. J. A., De la rosa, P. D. Solórzano, O. G. y Volke, S. T. L. (2004). 'Evaluación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales'. Dirección General del Centro de Investigación y Capacitación Ambiental, SEMARNAT.

Violante, A. ( 2013). Elucidating mechanisms of competitive sorption at the mineral/water interface. *Adv. Agron.* 118, 111–176.

Volke, S.T y Velasco, T.J. A y De la Rosa, P.D.A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativa para su remediación. Instituto Nacional de Ecología, México.

Weber, F. A., Voegelin, A., & Kretzschmar, R. (2009). Multi-metal contaminant dynamics in temporarily flooded soil under sulfate limitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 73(19), 5513–5527.

Westall, J.C., Zachary J.L. y Morel F.M. (1976). MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Civil engineering technical note 18. Cambridge, M.A. Massachusetts Institute of Technology

Xu, P., Wang, Z. (2013). Physiological mechanism of hypertolerance of cadmium in Kentucky bluegrass and tall fescue: Chemical forms and tissue distribution. *Environmental and Experimental Botany.*96, 35– 42

Yang, X-E., Jin, X-F., Feng, Y., Islam, E. (2005). Molecular mechanism and genetic and genetic basis of heavy metal tolerance/hyperaccumulation in plants. *Journal of International Plant biology.*47, 1025-1035.

Yarón B., Calvet R., Prost R. (1996). *Soil Pollution: Processes and Dynamics*. Springer-Varlag. Alemania.

Young, S.D., Tye, A., Carstensen, A., Resende, L. & Crout, N. (2000). Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science*, 51, 129–136.

Zhou L.X., Wong J.W.C. (2003). Behavior of heavy metals in soils: effect of dissolved organic matter. In: *Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soil*, ed. H.M. Selim, W.L. Kingery, 245–269, Lewis Publ., Chelse, MI.