



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
SUSTANCIAS Y RESIDUOS PELIGROSOS

**PRODUCCIÓN DE TECNOSUELOS A PARTIR DE RESIDUOS
MINERO-METALÚRGICOS DE MANGANESO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

LUIS FERNANDO PIÑÓN FLORES

TUTOR PRINCIPAL

DRA. MARGARITA EUGENIA GUTIÉRREZ RUIZ.(FACULTAD DE QUÍMICA).

COMITÉ TUTORAL

DR. ALFONSO DURÁN MORENO (FACULTAD DE QUÍMICA)
DR. FRANCISCO JAVIER CERVANTES CARRILLO (INSTITUTO DE
INGENIERÍA)

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, OCTUBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: (DR AGUIRRE GOMÉZ ARTURO)

SECRETARIO: (DRA. ROJAS VALENCIA MARÍA NEFTALÍ)

1 ER. VOCAL: (DR. CERVANTES CARRILLO FRANCISCO J.)

2 DO. VOCAL: (DR. DURÁN MORENO ALFONSO)

3 ER. VOCAL: (DRA. GUTIÉRREZ RUIZ MARGARITA EUGENIA)

LUGAR O LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

- LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE GEOGRAFÍA – UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS:

DRA. GUTIÉRREZ RUIZ MARGARITA EUGENIA

FIRMA

Índice

Contenido

Figuras.....	8
Tablas.....	10
Resumen	12
Introducción.....	15
Objetivos.....	16
Objetivo general	16
Objetivos particulares.....	16
Justificación.....	17
Hipótesis	18
1. Marco teórico.....	19
1.1 Minería.....	19
1.1.1 Generalidades	19
1.1.2 Procesos de explotación de minerales.....	20
1.1.3 Procesos de molienda y beneficio	21
1.1.4 Procesos de concentración	22
1.1.5 Procesos metalúrgicos.	22
1.1.6 Economía circular en la minería.....	23
1.2 El manganeso.....	25
1.2.1 Generalidades	25
1.2.2 Estado natural.....	25
1.2.3 Usos.....	25
1.2.4. Yacimientos minerales.....	26
1.2.5 Procesos de obtención.....	29
1.2.6 El Mn en el ambiente	29
1..2.7 Papel biológico del Mn.....	39
1.3 Suelos.....	41
1.3.1 Suelo	41
1.3.2 Propiedades físicas.....	43
1.3.3 Propiedades químicas.....	43

1.3.4 Características biológicas	43
1.3.5 Funciones del suelo.....	43
1.3.6 Fertilidad	44
1.4. Suelos modificados por la actividad humana	48
1.4.1 Suelos antropogénicos o antrosoles	48
1.4.2 Características generales de los tecnosuelos.....	49
1.4.3 Tecnosuelos de residuos de minas y construcción	51
1.4.4 Características de los residuos mineros.....	52
1.4.5 Casos de estudio	54
2. Zona de estudio	64
2.1 Generalidades	64
2.2 Ubicación, clima, hidrología, geología	64
2.3 Yacimiento de Mn	68
2.4 Proceso minero-metalúrgico	68
2.5 Impacto de los residuos metalúrgicos	69
3. Compostaje	70
3.1 Composta	70
3.2 Fases de compostaje.....	71
3.3 Técnicas aerobias para el tratamiento de composta.....	75
4. Metodología.....	78
4.1 Muestreo:	78
4.1.1 Preparación de sustratos: secados y tamizado.....	79
4.2. Caracterización de los residuos de Mn	79
4.2.1. Análisis de pH y conductividad eléctrica en laboratorio.....	79
4.2.2 Análisis de elementos totales en los residuos de Mn por Fluorescencia de rayos X (FRX).	79
4.2.3. Análisis de especies minerales por difracción de rayos X.....	79
4.2.4 Determinación de capacidad de intercambio catiónico.	80
4.2.5 Determinación de iones disponibles por cromatógrafo iónico.	80
4.2.6 Determinación de Carbono total (CT), Carbono Inorgánico (CI) y Carbono orgánico (COT).	81
4.2.7 Análisis de textura por el método de Bouyoucos	81
4.2.8 Análisis de potasio disponible por flamometría.	82
4.2.9 Análisis de fósforo disponible por el método Olsen.....	82
4.2.10 Análisis de fósforo quasi-total por digestión.	83

4.2.11	Análisis de nitrógeno disponible por colorimetría.....	83
4.2.12	Análisis de nitrógeno por metodología Kjeldahl.....	83
4.2.13	Análisis de nitrógeno soluble por cromatógrafo iónico.....	84
4.2.14	Análisis de capacidad de campo, punto de marchitez permanente y capacidad de retención de agua disponible.....	84
4.2.15	Determinación de clorofila por spad.	85
4.2.16.	Determinación de altura de aérea de la planta y largo de raíz.....	85
4.2.17.	Determinación de metales en hojas.	85
4.3.	Diseño factorial para la formación de tecnosuelos.	86
5.	Resultados y discusión.	90
5.1	pH y conductividad eléctrica.....	90
5.1.2	Contenido de carbonatos.....	93
5.2	Determinación de elementos en los residuos de Mn.	93
5.3	Determinación de las fases minerales en los residuos de Mn por difracción de rayos X.	100
5.4	Determinación de COT y materia orgánica (MO).....	102
5.5	Selección de los residuos para el experimento de invernadero	106
5.6	Análisis complementarios de los residuos seleccionados para el experimento de invernadero	107
5.6.1	Determinación de textura por el método de Bouyocos.	107
5.6.2	Cationes y aniones disponibles	109
5.6.3	Determinación de potasio disponible en solución de CaCl ₂ , BaCl ₂ y soluble en agua desionizada.	115
5.6.4	Determinación de fósforo “quasi-total” y fósforo disponible “Olsen”	117
5.6.5	Determinación de nitrógeno.....	121
5.6.6	Determinación de capacidad de campo, punto de marchitez permanente y capacidad de retención de agua disponible.....	127
5.7.	Síntesis de la caracterización general del suelo de referencia y residuos mineros.	128
6.	Experimento invernadero	130
6.1	Agroestabilización y fertilidad.....	130
6.1.1	pH y conductividad eléctrica.....	130
6.1.2	Determinación de clorofila.	132
6.1.3	Determinación de la altura de planta.	134
	134
6.1.4	Determinación del largo de raíz.....	135
6.1.5	Determinación de EPTs en hojas.....	136

6.2 Análisis estadístico del experimento invernadero utilizando software R. studio	138
6.2.1 Altura de planta	140
6.2.2 Largo de raíz.....	143
6.2.3 Clorofila.....	146
6.2.4 Concentración de Mn.....	148
7. Propuesta técnica de planta de composta	149
7.1 Generalidades	149
7.2 Selección y descripción del sitio.....	151
7.3 Descripción de la planta de composta.....	155
7.4 Especificaciones de los equipos	160
8. Conclusiones.....	164
Bibliografía.....	166
Apéndice 1. Métodos analíticos.....	196
Apéndice 2 Pruebas de ANOVA.....	203

Agradecimientos

A mis padres Patricia y José Luis que, junto con mis hermanos Luis, Alejandro y Francisco, me han brindado todas las herramientas y otorgado su apoyo incondicional para cumplir mis metas. Esto es gracias a todos ustedes, los amo con todo mi corazón.

A mi compañera y amiga Erika Silva, por creer y hacerme creer en mi

A mis amigos incondicionales que siempre me apoyaron y me impulsaron a seguir.

A la Universidad nacional Autónoma de México que me permitió llevar a cabo mis estudios desde la preparatoria hasta la maestría.

A la Dra. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz por su apoyo y guía en el desarrollo de la tesis, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo desde el servicio social.

Al Dr. Arturo Aguirre Gómez y el grupo de trabajo del Laboratorio de Investigación en Química Agrícola y Ambiental (LAIQAA): por su ayuda en el proyecto y asesoría en los análisis químicos.

A la Q.F.B Hilda Reyna Inés Roldan Armas, al M en C Alfredo Esaú Jiménez Ocampo y al Q.A Daniel Emmanuel Amaro Ramírez por su apoyo en los análisis experimentales y su capacitación en los equipos.

Al Biol. Jorge René Alcalá Martínez por su ayuda y realización de análisis experimentales.

A la Dra María Neftalí Rojas Valencia por su apoyo y asesoramiento en los análisis experimentales.

Al personal de Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) por permitirnos hacer uso de sus instalaciones.

Al grupo de trabajo del Laboratorio de Geoquímica Ambiental (LANGEM) de la UNAM: Dr. Francisco Martin Romero, al Dr. Luis Gerardo Martínez Jardines, a la Q. Anaid Hernández y a la M en C Alicia Santana por el apoyo en el trabajo experimental.

Al Dr Bruno Manuel Chávez Vergara y a todo el personal del Laboratorio de Biogeoquímica por el apoyo en el trabajo experimental.

A los miembros del jurado por sus observaciones y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Figuras.

Figura 1. Modelo de economía circular (Balboa y Somote , 2014)	17
Figura 2. Provincias metalogenéticas en México. (Servicio geológico mexicano, 2016)	20
Figura 3. Usos del manganeso (Datos: Servicio geológico mexicano, 2021)	26
Figura 4. Estratos u horizontes del suelo (Ortega,2016)	42
Figura 5. Cuadro de textura (Dorronso, 2013).....	45
Figura 6. Diagrama de descomposición de plantas y animales (Bolan et al.,2017).....	48
Figura 7. Correlación de pH y cuenta microbiana (Uzarowicz et al., 2020).....	55
Figura 8. Correlación de pH y actividad deshidrogenasa (Uzarowicz et al., 2020)	55
Figura 9. Correlación de pH y fertilidad, Santini et al., 2018	57
Figura 10. Correlación de TOC y grado de fertilidad (Ruiz et al.,2020).	58
Figura 11. Correlación de nitrógeno total y el grado de fertilidad (Santini et. al, 2020).	60
Figura 12. Correlación de CT y el grado de fertilidad (SANTINI ET. AL, 2020).....	60
Figura 13. Ubicación de la zona de estudio.....	65
Figura 14. Hidrología de la zona de estudio	66
Figura 15. Ejemplos de pilas de composta en montículo (arriba e izquierda) y en compostero (derecha).	70
Figura 16. Fases del proceso de compostaje y el aspecto de la materia orgánica	72
Figura 17. Disponibilidad de los nutrimentos para las plantas en función del pH en el intervalo de pH del suelo de referencia y de los residuos señalado con líneas rojas	90
Figura 18. Diagrama comparativo de los valores de conductividad eléctrica del suelo de referencia y residuos, y su clasificación con base en los efectos sobre el crecimiento de cultivos (Manual No. 60, USDA)	92
Figura 19. Porcentajes de macro-elementos totales en el suelo de referencia y residuos ..97	
Figura 20. Procesos de sucesión de la vegetación de acuerdo al desarrollo del suelo (tomado de https://bioteoria.wordpress.com/2015/10/18/ecological-succession/).....	98
Figura 21. Porcentajes relativos de elementos mayores, menores y vestigiales en los residuos	99
Figura 22. Concentración de MON en los residuos de Mn.....	106
Figura 23. Porcentaje de limos, arcillas y arenas de las muestras de residuos de Mn	108
Figura 24. Determinación de textura de los residuos de Mn.....	109
Figura 25. Tendencias de las concentraciones de los iones solubles en agua meteórica (pH=5.5) y en agua destilada (pH=7.0) en el suelo de referencia (SR) y residuos (SMn, PT y LMn)	111
Figura 26. Suma de cationes y aniones (promedio de mediciones de los extractos pH=5.5 y pH=7) en el suelo de referencia (SR) y residuos (SMn, PT y LMn)	112
Figura 27. Diagrama de barras con errores de la C.I.C calculada con base en la suma de cationes intercambiables y por diferencia entre el BaCl ₂ adicionado y el que permanece soluble.....	114
Figura 28. Comparación de K ⁺ disponible (soluble + intercambiable) por dos metodologías a) extracción con CaCl ₂ y determinación con flamometría, y b) extracción con BaCl ₂ y determinación con ICP-OES	116
Figura 29. . Tipos de compuestos de fósforo en el suelo y su disponibilidad para las plantas con relación al pH, concentración de Ca ²⁺ , OH, contenidos de óxidos de Fe y Al y potencial de óxido-reducción.....	118

Figura 30. Comparación de las concentraciones de fósforo total, “quasitotal” Y disponible “Olsen” en los residuos y suelo de referencia	120
Figura 31. Porcentajes de disponibilidad respecto al P total y al P pseudo-total en residuos y suelo de referencia	121
Figura 32. Comparación de los resultados de N total obtenidos en 3 laboratorios y calculado con base en el COT y MON.....	124
Figura 33. Nitrógeno disponible en residuos y suelo de referencia, cuantificado por cromatografía iónica y uv-vis.....	126
Figura 34. pH de los sustratos en el experimento de agroestabilización	131
Figura 35. Conductividad eléctrica en el experimento de agroestabilización.....	132
Figura 36. Clorofila en el experimento de agroestabilización	133
Figura 37. Altura de las plantas el experimento de agroestabilización.....	134
Figura 38. Altura de las plantas en el experimento de agroestabilización a lo largo de 21 días.....	135
Figura 39. Longitud máxima de raíz.....	136
Figura 40. Prueba Tukey de influencia de la Concentración de composta en la Altura de planta	140
Figura 41. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre la Altura de planta...141	
Figura 42. Prueba Tukey de la influencia de la con interacción con composta y tipo de sustrato sobre la Altura de planta.....	142
Figura 43. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre el largo de raíz	143
Figura 44. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre el largo de raíz	144
Figura 45. Prueba Tukey de la influencia de la interacción concentración de composta y tipo de sustrato sobre Largo de Raíz.....	145
Figura 46. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre la Clorofila	146
Figura 47. Prueba Tukey de la influencia de la interacción concentración de composta y tipo de sustrato sobre la clorofila	147
Figura 48. Composición de residuos sólidos urbanos en México 2013. Tomado de https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap7.html#tema1	150
Figura 49. Sitio propuesto para la planta de composta en la localidad de Tamala	151
Figura 50. Diseño del montículo que se utilizará para las pilas, donde a es el ancho y b es el largo (Tchobanoglous et al., 1994).....	152
Figura 51. Diseño de la forma del montículo propuesto.	152
Figura 52. Esquema de acomodo de las pilas de composta.....	153
Figura 53. Diagrama de flujo del proceso de compostaje	155
Figura 54. Modelación de la planta de composta propuesta.	156
Figura 55. Modelación de la zona de recepción de insumos, planta de trituración, maduración de la planta de composta propuesta.	157
Figura 56. Modelación de las oficinas, baños y lockers, laboratorio, cuarto de control, comedor y áreas de recreación de la planta de composta propuesta	158
Figura 57. Modelación de la zona de maduración y recepción de insumos	159
Figura 58. Balanza de pesaje.....	160
Figura 59. Criba de tambor rotatorio. Fuente: vibratorysieve.com	161
Figura 60. Separador magnético (imagen ilustrativa)	162
Figura 61. Pala cargadora (Tomada del Manual de Manitou,2017)	163

Tablas

Tabla 1. Métodos “4R” que conlleva la economía circular en minería (Golve et al., 2016)..24	
Tabla 2. Normativa internacional para el Mn31	
Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn32	
Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn33	
Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn34	
Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn35	
Tabla 3. Valores de referencia de Mn en aire publicados en la literatura internacional * ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 4. Tipos comunes artefactos reconocidos por US soil taxonomy. 2014..... ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 5. Terminología usada para describir artefactos50	
Tabla 6. Características generales de los residuos mineros en comparación con los suelos fértiles (Bolan et al., 2017)52	
Tabla 7. Características geológicas de los afloramientos ricos en Mn de la zona(Molina y Piñon , 2018).....67	
Tabla 8. Consideraciones importantes de diseño para el proceso de compostaje aerobio, (Tchobanoglous, 1994).73	
Tabla 9. Presencia de microorganismos según la etapa de compostaje (Ryckeboer et al., 2003)75	
Tabla 10. Origen de los residuos de Mn.....78	
Tabla 11. Clave de los experimentos de fertilidad89	
Tabla 12. Valores de pH y C.E. en suelos de referencia y residuos de Mn.....91	
Tabla 13, Contenido de carbonatos en los residuos de Mn93	
Tabla 14. Concentración, DPR y media (%) de elementos principales de los materiales utilizados para producir tecnosuelos.....94	
Tabla 15. Titanio y elementos esenciales para la vida, presentes en los materiales utilizados para elaborar tecnosuelos.....95	
Tabla 16. Elementos potencialmente tóxicos no esenciales, presentes en los materiales utilizados para elaborar tecnosuelos.....96	
Tabla 17. Límites para suelos agrícolas para metales y metaloides señalados en la NOM-147, y su comparación con los valores determinados en los residuos y en el suelo de referencia.....100	
Tabla 18. Fases minerales identificadas en la fracción cristalina de los residuos y el suelo de referencia101	
Tabla 19. Resultados de carbono orgánico total (COT) y Materia orgánica (MON).....103	
Tabla 20. Propiedades fisicoquímicas de las enmiendas orgánicas usadas en residuos mineros (Bolan, 2017)104	
Tabla 21. Ejemplos de enmiendas orgánicas en residuos mineros105	
Tabla 22. Cationes y aniones solubles en agua meteórica y en agua destilada110	
Tabla 23. Valores de C.I.C. calculados con base en la suma de cationes intercambiables y por diferencia entre el BaCl ₂ adicionado y la cantidad que permanece soluble.....113	
Tabla 24. Valores de la C.I.C. de las arcillas tipo, materia orgánica y suelos con diferente textura (Hang, 2009) y su clasisficación con base en la NOM 021114	

Tabla 25. Potasio total y soluble en el suelo de referencia y en los residuos seleccionados para el experimento de invernadero mediante la extracción con CaCl ₂ y lectura por flamometría	115
Tabla 26. Porcentaje de Potasio disponible con base en el total y “disponible” extraído con CaCl ₂	117
Tabla 27. Clasificación en clases con base en la concentración de K disponible en suelos (NOM-021)	117
Tabla 28. Concentraciones de P total, quasi-total y disponible, así como los % de disponibilidad respecto a los valores totales.	119
Tabla 29. Categorías de P en suelos de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-200)	121
Tabla 30. Datos de N total en el suelo de referencia y en los residuos reportados por tres laboratorios; los valores calculados con base en los % de COT y MON, y los intervalos de valores reportados para suelos de la zona de estudio por Quintero et al. (2019) y Rivera et al. (2013).	123
Tabla 31. Concentraciones de nitrógeno disponible determinado en cromatógrafo iónico y en uv-vis y el porcentaje de disponibilización con respecto al nitrógeno total	125
Tabla 32. Clasificación en clases con base en la concentración de N disponible en suelos (NOM-021)	126
Tabla 33. Capacidad de campo, punto de marchitez permanente y humedad aprovechable del suelo de referencia y residuos mineros.....	128
Tabla 34. Síntesis de la caracterización del suelo de referencia y residuos mineros	129
Tabla 35. Metales en las hojas del experimento de agroestabilización	137
Tabla 36. Variables de entrada en R.	139
Tabla 37. Prueba de anova para Altura de planta	140
Tabla 38. Prueba de Anova para Largo de raíz	143
Tabla 39. Prueba de Anova para clorofila.....	146
Tabla 40. Prueba de anova para la concentración de Mn	148
Tabla 41. Cuadro comparativo de pruebas de agroestabilidad	148
Tabla 42. Proyección de generación de residuos en el Municipio de Tamala hasta el año 2042	150
Tabla 43. Cálculo del volumen diario de residuos orgánicos que llegarían a la planta de composta.....	151
Tabla 44. Número de pilas diarias necesarias para la planta de composta en Tamala.	153
Tabla 45. Cálculo del área para el patio en la planta de composta.	155
Tabla 46. Características de la báscula para pesaje de la materia prima	160
Tabla 47. Características del trómel de 80mm (Catalogo de Henan , 2022).....	161
Tabla 48. Características del separador magnético	162
Tabla 49. Características de la pala cargadora	163

Resumen

El riesgo relacionado a las actividades minero-metalúrgicas depende del tipo de material, proceso de beneficio y vulnerabilidad del medio. Los residuos que se generan durante los procesos minero-metalúrgicos de manganeso en México son almacenados al aire libre. Estos residuos se clasifican como no peligrosos de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (NOM-141) ya que no son generadores potenciales de drenaje ácido, ni contienen concentraciones mayores a las permisibles de elementos tóxicos. Sin embargo, son una fuente potencial de contaminación del aire con partículas $PM_{2.5}$ ricas en manganeso (Mn) que representan un riesgo a la salud para las poblaciones expuestas, así como una fuente de impacto para los cuerpos de agua superficiales.

Como parte del esfuerzo que debe realizar este complejo industrial para lograr una minería sustentable basada en el modelo de economía circular, se realizó este estudio cuyo objetivo es desarrollar un método de producción de tecnosuelos a partir de los residuos, con el fin de reintegrarlos a la naturaleza como materiales fértiles que permitan el establecimiento de plantas vegetales de la región que deben desarrollarse bajo las condiciones climáticas del sitio, sin requerir mantenimiento, con el fin de lograr proteger el entorno y la salud de la población.

Cabe señalar, que la producción de tecnosuelos es un proceso que se diseña en forma específica para cada caso, con base en las características de los mismos. En este estudio se evaluaron ocho residuos de la minería de manganeso y un suelo de la región, como referencia. Se les midieron los siguientes parámetros físicos y químicos: pH, conductividad eléctrica (C.E), presencia de carbonatos, carbono orgánico total (COT), materia orgánica natural (MON), concentración total elemental por Fluorescencia de rayos X (FRX) y mineralogía por difracción de rayos X (DRX). Basándose en su composición y el grado de impacto asociado, se seleccionaron tres residuos para probarlos como materia prima de los tecnosuelos en un experimento en condiciones de invernadero: a) sedimentos de la presa (SMn), b) polvos del talud (PT) y c) lamas de manganeso (LMn). A estos materiales, adicionalmente, se les determinaron los siguientes parámetros complementarios: concentraciones totales y disponibles de P, N y K (macronutrientes), capacidad de intercambio catiónico (C.I.C); concentración soluble de cationes (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Mg^{2+} y Ca^{2+}) y aniones (F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-}); textura, capacidad de campo y punto de marchitez.

Los principales resultados indican que los residuos son neutros (pH 7.1-7.6) similarmente al del suelo de referencia (6.9.) Las C.E. varían de 97 a 2,740 $\mu S/cm$ mientras que la del suelo es 223 $\mu S/cm$. Los valores más altos corresponden a las muestras de polvos del talud (PT) y a los residuos de la separación física del $MnCO_3$. Ningún residuo se clasifica como salino y de acuerdo con sus pH, C.E., disponibilidad de macro y micronutrientes se les clasifica en los niveles aceptables para la agricultura. Todos los residuos que proceden de las minas de rodocrosita ($MnCO_3$) contienen carbonatos en concentraciones altas, mientras que los residuos del horno nodulizador y de la mina de MnO_2 , presentan altas cantidades de óxidos (DRX y prueba cualitativa).

El valor de MON calculado con base en el COT, para el suelo de referencia es de 7.92%, mientras en todos los residuos varía de 0.17 a 1.47%, valores cercanos al límite de detección. Los elementos identificados en concentraciones totales altas son: Al (0.58-2.9%), Fe (3.7 a 18.3%), Ca (2.39-14.7%), P (0.7-5%), K (0.1-2.8%) y Mn (0.1-34%). Las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos normados (As, Se, V, Tl, Hg, Cd, Cr⁶⁺, Pb, Ag y Ni) son menores al límite de detección y a los valores máximos permisibles (NOM-147), con excepción de As total en los tres residuos seleccionados (SMn, LMn y PT) que presentan valores de 29, 32 y 103 mg/kg respectivamente, siendo el máximo valor permisible de 22 mg/kg. Sin embargo, las mediciones complementarias realizadas en estos tres residuos indican que todas las concentraciones disponibles obtenidas con un extracto de BaCl₂ (0.01M) son menores a los límites de detección y a los valores máximos permisibles indicados en la NOM.147.

Los elementos extraídos con agua destilada pH=7 y agua meteórica, con concentraciones mayores a los límites de detección, son, en mg/kg: Na⁺ (8.4-90), K⁺(1 -268), Mg²⁺ (28-874), Ca²⁺ (149-7553), Cl⁻(4.3-154), F⁻ (2.25-32.6), NO₃⁻(21-51), PO₄³⁻ (3.4-5.1), SO₄²⁻(360-16,000). Los residuos presentan las siguientes texturas: arenosa (SMn), franco-arenosa (PT) y arcillosa (LMn). El suelo de la región presenta una textura franco-arenosa. La cantidad disponible de P (Olsen) varía de 6.66 a 15.70 mg/kg; y el K disponible de e 11 a 257 mg/kg. Los valores de N disponible son muy bajos, acordes con la prácticamente total ausencia de MON, que varía de 0.19 a 10.1 mg/kg. En el suelo de referencia es de 48.4mg/kg. La capacidad de campo de los tres residuos utilizados para el experimento (19-31%) son más bajas que la del suelo de referencia (81%.) y lo mismo se observa en la determinación del punto de marchitez, ya que en los residuos varía de 9 a 11% y en suelo es del 58%.

Se realizó un diseño factorial para un experimento invernadero de agroestabilización utilizando dos variables de entrada a) tipo de sustrato (SMn, PT y LMn y el SR) y b) nivel de composta añadido (0, 2.5 y 5%). Del mismo modo, se determinó el régimen de riego con base en la masa del sustrato y el porcentaje de agua aprovechable. En total se evaluaron 9 tratamientos y una prueba testigo, por triplicado. Se determinaron cinco variables de salida: pH, C.E., altura de planta, concentración de clorofila, largo de raíz y concentración de EPTs en hojas. La especie vegetal utilizada fue cebada que es una especie sensible a metales. Se realizaron determinaciones semanales por un periodo de 30 días de: altura de planta, pH, C.E y clorofila. Al término del experimento se evaluó el largo de raíz y se midió la concentración de metales en las partes áreas de las plantas.

El análisis estadístico utilizando el software R para el análisis de datos, indica que no hay diferencias significativas entre los sustratos utilizados, pero si entre los ensayos con diferentes porcentajes de composta (95% de confianza). Los mejores tratamientos del experimento de invernadero son los formados por sedimentos con manganeso (SMn) con la adición del 5% de composta y por lamas de manganeso (LMn) con 5% de composta, cuyos resultados son superiores, inclusive que los del suelo de referencia (SR).

Para contar con una fuente de materia orgánica, se diseñó una planta de elaboración de composta con base en el volumen de los residuos sólidos urbanos biodegradables de la población (319 kg/día), la cual asegura una fuente constante de MON y resuelve el manejo inadecuado de la basura en la zona.

En síntesis, a pesar de que los residuos contienen altas cantidades totales de Mn, su concentración soluble es despreciable, así como la de los elementos potencialmente tóxicos normados; además, los parámetros de fertilidad resultan adecuados, como mostró el experimento de invernadero en que se cultivó cebada durante 30 días. Por lo tanto, se concluye que conforman sustratos adecuados para elaborar tecnosuelos, con la salvedad de que carecen de nitrógeno, lo cual se puede compensar con la adición de composta que además aumenta la retención del agua, y mejora la disponibilidad del macro y micronutrientes. Sin embargo, es posible que se pueda omitir esta enmienda orgánica con la siembra de pastos leguminosos y en general vegetación pionera, considerando que en plazos mucho más largos se podrá lograr el establecimiento del ciclo biogeoquímico del nitrógeno.

En conclusión, la formación de tecnosuelos con residuos mineros conforma un paradigma de solución que resuelve simultáneamente dos problemas ambientales y cumple con el objetivo principal de la Norma Oficial Mexicana NOM-157- SEMARNAT-2009 cuyo meta, entre otras, es la valorización de los residuos.

Introducción

En los últimos años ha habido un notable aumento en el interés de los efectos de la exposición ocupacional y ambiental al manganeso (Mn), debido a que es un metal con importantes usos industriales, particularmente en aceros, pigmentos y baterías. El Mn utiliza aproximadamente el 90% de su producción mundial para la industria metalúrgica, el fosfato de manganeso, por ejemplo, se utiliza para la prevención de la corrosión del acero, sus sales se utilizan en pigmentos, los permanganatos de metales alcalinos y alcalinotérreos son potentes oxidantes utilizados principalmente para limpiar agua y el dióxido de manganeso se utiliza en pilas alcalinas de zinc-carbono.

El Mn por sus múltiples usos se le considera un elemento estratégico para el desarrollo económico de los países (Deyoung et al., 1984). Sin embargo, en altas dosis, especialmente cuando se encuentra formando partículas respirables puede causar daños neurológicos. Se ha reportado que obreros expuestos a altas concentraciones de Mn respirable, que laboran sin equipo de protección, han presentado desde síntomas leves de daños neurológicos hasta otros análogos a los producidos por la enfermedad de Parkinson, que se conoce como manganismo (Guilarte, 2010)

En el estado de Hidalgo, México se encuentra el distrito manganesífero de Molango que posee el yacimiento más importante de América del Norte y uno de los más grandes a nivel mundial (Okita, 1992). En esta región opera un complejo minero-metalúrgico formado por minas a cielo abierto (Naopa y Nonoalco) y subterránea (Coyoles), una planta con un horno único en su tipo a nivel mundial que produce nódulos de MnO a partir carbonatos y otra planta localizada al sur del distrito en un sitio llamado Nonoalco, en la que se elaboran bióxido de manganeso grado batería, bióxido de manganeso grado cerámico y óxido manganeso grado alimentario, que es utilizado como aditivo para la alimentación animal.

Todos los procesos antes mencionados generan residuos que contienen Mn y por sus altos volúmenes, se disponen a cielo abierto. La erosión eólica y/o hídrica dispersa parcialmente las partículas más finas en el ambiente, por lo que la empresa minera está apoyando proyectos para desarrollar alternativas viables de valorización de los residuos y/o su integración a los ciclos naturales. Especialmente, se busca valorizar los polvos que producen las emisiones de la chimenea que contiene partículas ricas en Mn, los cuales son depositados en un talud, ya que son percibidos por la población como las de mayor riesgo para su salud.

Hasta el momento, solamente se han encontrado alternativas para algunos de ellos, especialmente para los polvos de talud (PT), ya que contienen importantes concentraciones de Mn, lo que ha llevado a desarrollar un método para recuperar este elemento y, además, presentan capacidad de sorción por lo que han sido utilizados con éxito para el tratamiento de drenaje ácido (Molina y Piñon, 2019). Sin embargo, no se cuenta con una solución general que pueda aplicarse a todos los residuos, por lo que se consideró importante desarrollar un método de producción de tecnosuelos a partir de los diferentes residuos generados en el consorcio minero-metalúrgico.

Objetivos

Objetivo general

Desarrollar un método de producción de tecnosuelos a partir de los residuos generados por la industria minera de manganeso, con la adición de una enmienda orgánica para reintegrarlos a la naturaleza como materiales fértiles que permitan el establecimiento de plantas vegetales de la región, para evitar su dispersión y proteger la salud de la población.

Objetivos particulares

- Adecuar los métodos analíticos diseñados originalmente para suelos para su aplicación a residuos minero-metalúrgicos del manganeso, así como para las mezclas de residuos con suelos y sedimentos.
- Caracterizar física y químicamente los residuos metalúrgicos de manganeso seleccionados para el desarrollo de la metodología: polvos de talud (PT), lamas de manganeso (LMn) y sedimentos de presa (SMn), y determinar sus características edáficas de interés para la fertilidad (pH, capacidad de campo, punto de marchitez permanente, conductividad eléctrica, textura, capacidad de intercambio catiónico, disponibilidad de macro y micronutrientes, y elementos potencialmente tóxicos (EPT's)).
- Determinar el efecto de la capacidad de sorción de los residuos que contienen óxidos de Mn, en la biodisponibilidad de macro y micronutrientes y EPT's.
- Evaluar mediante un experimento factorial, las propiedades edáficas relacionadas a la fertilidad de diferentes mezclas de residuos con proporciones variables de composta.
- Seleccionar en el experimento factorial, las mejores mezclas para elaborar un tecnosuelo, con base en el crecimiento vegetal (tallo y raíz).

Justificación

En la región manganesífera de Hidalgo se almacenan a cielo abierto residuos que contienen partículas finas ricas en Mn que son dispersadas por la lluvia y afectan la calidad de los suelos, y la composición y color de los sedimentos del río Claro (Gutiérrez et al.,2020). Por otra parte, estas partículas pueden afectar la calidad del aire y son percibidas como fuente de daños potenciales a la salud, ya que se han publicado artículos que las asocian a problemas de aprendizaje, memoria y problemas motores, principalmente de los niños (Riojas et al., 2009).

Los estudios realizados en la zona de Molango no han sido concluyentes, sin embargo, considerando el principio precautorio, la empresa minero-metalúrgica está apoyando el desarrollo de tecnologías que permitan la reducción del riesgo ambiental. Preferentemente se pretende contar con soluciones “hechas a la medida” que resulten técnica y económicamente viables, y sean aplicables a todos los residuos, así como a sus mezclas con sedimentos de río y/o suelos. Como ya se comentó, una alternativa de solución que cumple con todos los requisitos antes mencionados es la producción de tecnosuelos, que son posibles de elaborar mezclando los residuos industriales con composta para lograr un nivel de fertilidad aceptable (Bolan et al.,2017).

La materia orgánica natural puede producirse mediante el composteo de los residuos generados por la población. Se incluyen las bases del diseño de una planta de composteo de residuos domésticos biodegradables para asegurar una fuente de materia orgánica natural y paralelamente resolver un problema ambiental de carácter social, que también impacta a los suelos y al río Claro.

Es importante hacer mención que la solución propuesta conforma un paradigma para el manejo de residuos mineros y desechos generados por las poblaciones asentadas en el área de influencia de las operaciones minero-metalúrgicas, basada en una visión de economía circular (Figura 1), Este tipo de método que permite la reintegración de los materiales a la naturaleza de materiales sin valor, antes o después de cualquier proceso de valorización, deben prevalecer en la minería sustentable y con responsabilidad social (Arroyo Morocho,2018).

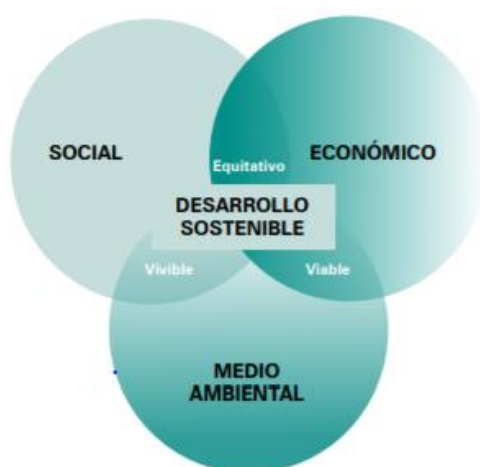


Figura 1. Modelo de economía circular (Balboa y Somote , 2014)

Hipótesis

Con base en los datos de la composición de los materiales residuales minero-metalúrgicos, y su contrastación con la fracción inorgánica del suelo, es posible elaborar tecnosuelos con residuos y una fuente de materia orgánica natural (humus), que sean fértiles y cumplan con las funciones generales de un suelo.

Los residuos en estudio presentan ventajas respecto a los generados en minas con yacimientos polimetálicos, ya que las concentraciones de EPT's -elementos controlados por la normatividad ambiental-, son prácticamente despreciables y, además, contienen arcillas, óxidos y oxi-hidróxidos con capacidad de intercambio iónico. La baja concentración de algunos nutrientes esenciales como nitrógeno se puede compensar con la adición de materia orgánica humificada (composta) producida con residuos municipales, la cual además mejora la textura edáfica y, en general, todas las propiedades físicas y químicas del tecnosuelo. Asimismo, las condiciones climáticas aseguran la implantación y crecimiento de plantas vegetales de la zona.

1. Marco teórico

1.1 Minería

1.1.1 Generalidades

La minería es una actividad que se remonta a la prehistoria. En la antigüedad y hasta hace unos años se explotaban los yacimientos superficiales pero con el paso del tiempo los minerales en la superficie prácticamente se han agotado y, en consecuencia, actualmente se explotan yacimientos profundos. Algunos por su limitada riqueza metalífera, o complejidad técnica, antes no podían ser explotados (Hartman y Mutmansky, 2002) pero los avances tecnológicos lo han hecho posible.

En México, el desarrollo de la minería se inició en la época prehispánica, en la que se explotaban, principalmente, minerales nativos de oro, plata y cobre, y algunos yacimientos superficiales de muy alta ley. Con la llegada de los europeos, aumentó la actividad minera que se convirtió en la principal actividad productiva, debido a los requerimientos constantes del sistema económico de Europa de metales preciosos, como la plata y oro. El número de yacimientos fue notoriamente mayor que en la época prehispánica. Por lo general, las vetas eran atacadas en la superficie y se les seguía hacia zonas más profundas. Además de ello, hubo avances tecnológicos importantes como los métodos de amalgamación que permitieron la recuperación de la plata de yacimientos de baja ley (Lang, 1999).

Con la guerra de independencia, la actividad minera decayó pues México se encontraba en constantes luchas internas, pero repuntó en la etapa porfirista, aunque volvió a decaer durante la revolución para volver a crecer en la época post-revolucionaria. En las últimas décadas se ha desarrollado en forma muy notoria, debido, como ya se comentó, a la disponibilidad de tecnologías muy avanzadas que permiten explotar prácticamente todo tipo yacimientos incluyendo aquellos de baja ley (Hartman y Mutmansky, 2002).

El beneficio se lleva a cabo mediante procesos físicos (gravimetría y magnetometría), o fisicoquímicos (flotación) o químicos (lixiviación). Entre los yacimientos más importantes de minerales concentrados mediante los procesos antes descritos, cabe destacar los depósitos epitermales de los distritos de Pachuca – Real del Monte, Fresnillo y Guanajuato, los pórfidos cupríferos de Cananea y La Caridad en Sonora, el skarn de San Martín en Zacatecas, el depósito de fluorita de Las Cuevas en San Luis Potosí y los depósitos de manganeso de Molango de Escamilla (Figura 2) (Secretaría de economía, 2021, Servicio geológico de Mexicano, 2021).

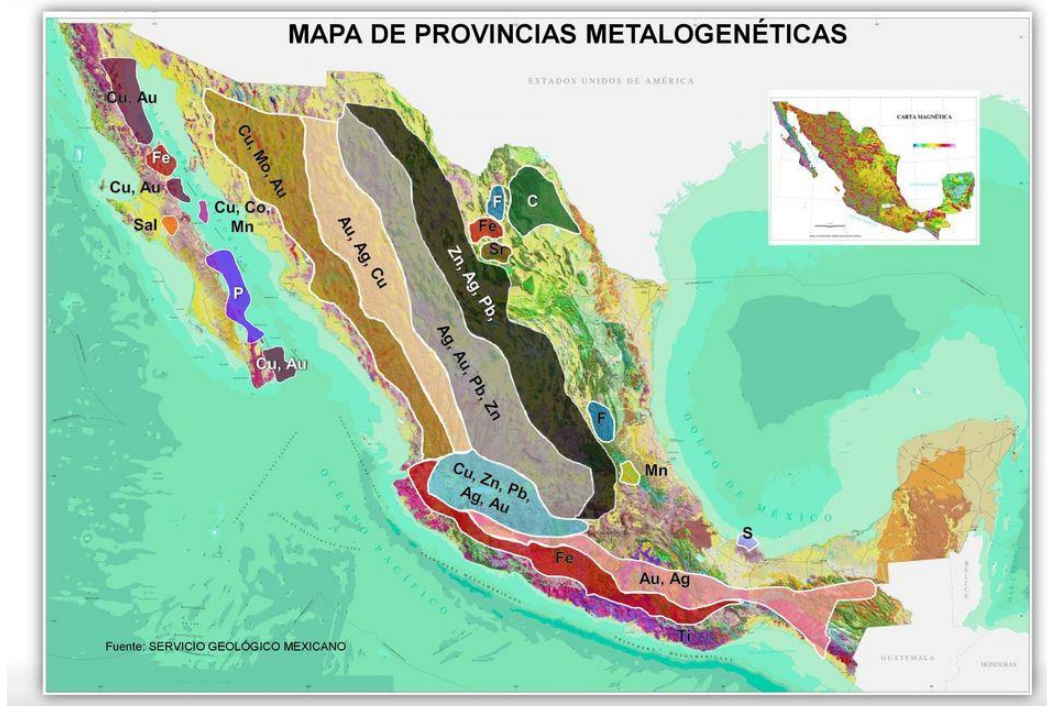


Figura 2. Provincias metalogénicas en México. (Servicio geológico mexicano, 2016)

1.1.2 Procesos de explotación de minerales

El minado y metalurgia de los metales consta de los siguientes pasos generales: (1) prospección y la exploración, (2) extracción del mineral, (3) separación y concentración del mineral, y (4) procesos de reducción química para obtener el metal en su estado elemental (López, 1994).

En la primera fase de la minería (prospección y exploración), se realiza un perfil geológico del subsuelo, y con ayuda de la geoestadística se determina la geometría que tiene el yacimiento mineral, se selecciona el sistema de explotación y se determina el tipo de material a beneficiar. Complementariamente, se determina los tipos de residuos que se generan. Con los datos obtenidos se llevan a cabo los estudios de pre-factibilidad y factibilidad, de manera de evaluar la viabilidad económica del proyecto, sus riesgos técnicos y financieros y las medidas ambientales requeridas. Toda la información generada permite determinar la solidez del proyecto.

Los sistemas de explotación de una mina se llevan a cabo a cielo abierto y/o subterránea. De acuerdo con los datos publicados la mayor parte de la minería se lleva a cabo a cielo abierto, para la cual se requiere, en primer término, realizar el descapote para eliminar el suelo, a las capas superiores de la roca y a la vegetación; mientras que la minería subterránea se basa en la construcción de túneles o galerías (socavones).

El mineral con valor extraído se denomina mena y al resto, sin valor económico se le llama ganga o estéril (López, 2003). En función del tamaño de las minas y de los volúmenes de materiales que se mueven, la generación de residuos mineros ha aumentado. En especial, la minería superficial maneja grandes cantidades de materiales, tanto de mineral como de estéril (Arroyo et al., 2004).

Además, una gran cantidad de impurezas que antes se distribuían entre el producto y los residuos, ahora se concentran en estos últimos. Especialmente, es el caso de los yacimientos polimetálicos, en los que la mayor parte de los elementos potencialmente tóxicos, como es el arsénico, se encuentran en los residuos, lo cual representa un aumento del riesgo potencial que éstos representan para el ambiente (Rodríguez y García, 2006).

A continuación, se describen los principales residuos generados en la etapa de extracción, algunos de los cuales son valorizables.

Tepetates

Los tepetates provienen de las obras de exploración y descapote. Estos materiales sin valor comercial son almacenados a cielo abierto o utilizados para relleno de socavones, rampas y contrapozos. Contienen bajas concentraciones de los minerales que son parte del yacimiento, por lo cual también presentan una baja concentración de sulfuros y, consecuentemente, no generan drenaje ácido, ni contienen elementos potencialmente tóxicos listados en la normatividad ambiental. Debido a estas características pueden ser valorizados ya sea como materiales de construcción, si su composición y textura son adecuadas, y hay centros de consumo relativamente cercanos, o pueden ser utilizados para elaborar tecnosuelos (López, 2003).

Terreros en desuso

Los terreros son residuos conformados por apilamientos de minerales de baja ley (SEMARNAT, 2011) que son sometidos a procesos de lixiviación mediante la adición de disolventes; aunque también pueden utilizarse otras sustancias coordinantes que se unen selectivamente al metal con valor comercial. En cualquier caso se forman especies solubles posibles de someterse a un proceso para separar el metal con valor y, posteriormente, poderlo enviar a refinación.

Estos residuos son clasificados como peligrosos por presentar un pH extremo, ácido o básico y/o contener especies tóxicas, como arsénico, selenio, cianuros libres o complejos coordinados débiles, etc. Algunos se confinan en presas de jales y otros se quedan en los terreros en desuso. La producción de tecnosuelos con estos materiales, es compleja, aunque hay reportes de que han sido utilizados para este fin (Lottermoser, 2010).

1.1.3 Procesos de molienda y beneficio

Posterior a la extracción del mineral se realiza la preparación mecánica de materiales, la cual inicia con la disminución del tamaño de partícula de los materiales por medio de procesos de trituración y molienda fina (seco y/o húmedo) con la finalidad de lograr producir partículas finas con una alta superficie de reacción que permiten llevar a cabo los procesos de separación (Coello-Velázquez y Tijinov, 2001).

En esta primera operación de molienda, en la mayoría de las ocasiones, no se generan grandes cantidades de residuos puesto que únicamente se reduce el tamaño del material, y los polvos finos de la molienda son recuperados. Sin embargo, pueden ser utilizados para producir tecnosuelos mediante técnicas que aseguren la reducción de la geo-disponibilidad de los EPT's a concentraciones que no representen un riesgo ambiental (Baykal, 2013).

1.1.4 Procesos de concentración

El siguiente paso es la concentración en la cual se separa la mena de la ganga. En los procesos físicos se utiliza una propiedad física exclusiva de la mena que no se presenta en la ganga, ya sea la densidad que es utilizada para la concentración gravimétrica de metales como el oro o el plomo, o el magnetismo que se utiliza para concentrar magnetita, la cual posteriormente es oxidada para formar óxidos de hierro trivalente que alimenta a los hornos siderúrgicos.

Los métodos físicos son relativamente simples y económicos (Concha, 2007) y los residuos que generan son relativamente fáciles de manejar. Generalmente, se disponen en depósitos al aire libre llamados tepetateras o en presas de jales, pues su composición es la misma que la de la roca, aunque ocasionalmente pueden representar un riesgo ambiental. Por ejemplo, cuando las partículas respirables son tóxicas, o cuando el yacimiento contiene impurezas de sulfuros que pueden formar drenaje ácido. Son materiales factibles de ser utilizados para la fabricación de tecnosuelos (Pérez y Mendoza 2007).

En los procesos donde es imposible hacer una concentración mineral física se deben de ocupar los procesos fisicoquímicos, donde se modifica la superficie de las partículas sólidas. Las condiciones se adaptan a las características del mineral de interés, incluyendo la geología del sitio (sulfuros, especies oxidadas y/o metálicas) y las características físicas y químicas del material de mena (tamaño y forma de partículas, mineralogía, contenido de reactivos, contenido de agua, contenido de oxígeno y pH) (SEMARNAT, 2007; Chica, 2012). En general, el proceso físico-químico más utilizado es el de flotación. Se basa en la modificación de la superficie de las partículas mediante su reacción con sustancias hidrofóbicas que facilitan su flotación, generalmente xantatos, que permiten su separación mecánica. Los materiales que no flotan son los que no tienen valor comercial que se encuentran como suspensión y conforman la cola del proceso. Estos residuos en suspensión, se les denominan en México, jales y en otros países relaves o colas, los cuales son almacenados en depósitos especialmente conocidos como presas o depósitos de jales (Habashi, 2017).

Las características de los jales de flotación varían de acuerdo con los elementos beneficiados, aunque la mayoría que provienen de yacimientos polimetálicos y, por lo tanto, contienen sulfuros e importantes cantidades de pirita, silicatos y carbonatos cuya granulometría depende de la liberación de la mena, pero en general son menores a los 2 mm. Asimismo, el contenido de humedad varía entre un 30-50% en el caso de jales convencionales y 8-10% en jales espesados. Es posible utilizar estos residuos para elaborar tecnosuelos, pero es necesario lograr la inertización de los EPT's y controlar la generación de drenaje ácido (Pellegrini et al., 2016).

1.1.5 Procesos metalúrgicos.

La obtención el elemento o compuesto con valor a partir del concentrado del beneficio se logra mediante dos procesos: pirometalurgia e hidrometalurgia. El primero se basa en el uso de hornos de calcinación, hornos de tostación y/u hornos de fusión para obtener y/o refinar metales mediante un proceso de oxidación-reducción que libera el metal en forma iónica y, posteriormente, lo reduce a su estado elemental. Este proceso genera polvos y escorias. Los polvos son generados durante por la separación mecánica o en los hornos durante la emisión de gases, o como partículas sólidas que se aglomeran dentro del horno (Habashi, 2017). Por su tamaño no pueden ser recirculados directamente al proceso lo que los convierte en residuos sin un potencial de valorización inmediato en el beneficio (Morales, 2006).

No obstante, ya hay ejemplos en que los polvos se lixivian con efluentes ácidos para recuperar cobre y metales preciosos (Alguacil y Simpson, 1996). Las características de los polvos pueden ser muy variables dependiendo la mineralogía del sitio, los procesos de separación previos y las transformaciones que se llevan a cabo. Sin embargo, en general, contienen una alta cantidad de óxidos de metales, por lo que de no ser reutilizados tienen que ser manejados con suma precaución. En el caso de la siderurgia, la composición es más favorable, pues están libres de EPT's y pueden ser utilizados para producir tecnosuelos, con la salvedad de que se requiere la adición de enmiendas orgánicas (Santini et al., 2018).

Las escorias, que es el material que flota en el líquido fundido en el que se concentra el metal con valor, contienen muy altas cantidades de sílice, y otros compuestos de metales y elementos de frontera que quedan atrapados en la red vítrea. Estos residuos (escorias) se definen como una fase de baja cristalinidad (solución sólida) que se forma durante la fundición, y contiene todas las especies del concentrado, con excepción del metal de interés (Dávila y Falcón, 2004), y se depositan al aire libre. Si no contienen sales solubles no representan un riesgo a la salud. Sin embargo, la tendencia actual es revalorizarlas reintegrándola al proceso de beneficio para extraer los valores en hornos de fusión y de conversión continua. Las escorias por su composición y tamaño de partícula no pueden ser utilizados para la elaboración de tecnosuelos (Hidalgo et. al., 2014; Valderrama et. al., 2018).

Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos, ya comentados como una opción para revalorizar terreros, se basan en la lixiviación de los metales presentes en materiales de baja ley, mediante la adición de disolventes, o de otros compuestos de coordinación con alta afinidad al metal, como es el caso de los cianuros con el oro. Los residuos son soluciones con más o menos concentración de sólidos finos (lodos). Estos residuos son mantenidos en el sistema cerrado y antes de ser dispuestos in situ, o en alguna otra área, requieren de un tratamiento, ya sea para neutralizar el pH, desactivar a las sustancias coordinantes, etc. Cuando es posible, se pueden desarrollar métodos para recuperar él o los elementos con valor comercial (Jones et al., 2013).

Los valores obtenidos en los procesos de lixiviación son sometidos a procesos electrolíticos para obtener el elemento puro. En estos procesos se generan lodos que son los residuos de los baños de proceso y enjuague de la deposición de metales en celdas galvánicas. La composición de estos lodos es variada y depende de las características particulares de los diferentes procesos utilizados por las empresas. Del mismo modo que las escorias, la tendencia es recuperar los valores que contienen los lodos. Debido a que son residuos líquidos con una compleja y peligrosa composición no son posibles de utilizar en la elaboración de tecnosuelos (Lombana, 2018).

1.1.6 Economía circular en la minería.

La economía circular es un modelo de producción y consumo que implica reutilizar, reparar, renovar y reciclar materiales, y productos existentes todas las veces que sea posible para revalorizarlo. De esta forma, el ciclo de vida de los productos se extiende (Cerdeja y Khalilova, 2016)

En la minería los procesos extractivos y de beneficio basan su operación en una economía lineal que desecha grandes volúmenes de residuos, los cuales generalmente no se reutilizan (Zamora et al., 2020). Sin embargo, debido al aumento en los precios de los metales tradicionales o al aumento de los requerimientos de metales estratégicos que se encuentran en cantidades vestigiales en algunos residuos, se están desarrollando tecnologías para su valorización.

Sin embargo, no todos los sitios de disposición poseen las concentraciones de metales para hacer su valorización, económicamente rentable. Por ello, otra de las opciones es rehabilitar estos sitios generando servicios ecológicos como sucede con la producción de tecnosuelos (Golev et al., 2017).

Los métodos de reducir, reusar, reciclar y reintegrar a la naturaleza los residuos denominados como las "4R", que ya son utilizados en la minería se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Métodos "4R" que conlleva la economía circular en minería (Golve et al., 2016)

Métodos	Descripción	Ejemplos en la industria
Reciclaje de circuito cerrado	Conserva el material y su calidad para múltiples ciclos de reciclaje.	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclaje de lubricantes, reacondicionamiento y reciclaje de equipos mineros • Reusó de agua de proceso mediante equipos de filtración
Infraciclaje	Reutilización del material estéril o tepetate como materia prima de relleno o creación de áreas verdes	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de residuos para rellenos de mina. • Uso de jales, terreros y residuos para formación de zonas verdes
Sobreciclaje	Convertir material en un nuevo producto de mayor valor y / o calidad.	<ul style="list-style-type: none"> • Presa de jales para extracción de metales • Terreros para recuperación de elementos y/o aditivos en suelos o industria de la construcción. <ul style="list-style-type: none"> • Uso de materiales calcáreos para neutralización en zonas de generación de drenaje ácido.
Simbiosis industrial	Uso de residuos mineros en otras industrias.	<ul style="list-style-type: none"> • Rocas para la industria del cemento
Servicios colectivos	Uso de productos usados para su reciclaje en otro lugar.	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclaje de llantas para creación de zapatos.

1.2 El manganeso

1.2.1 Generalidades

El manganeso (Mn) es un elemento transicional perteneciente al grupo VII, periodo 4 cuya configuración electrónica es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Presenta todos los estados de oxidación del II al VII, siendo los más importantes el II y el IV (Curia, 2010).

El Mn es el quinto metal más abundante en la corteza terrestre y, en relación con los de transición, ocupa el segundo lugar, solamente después del hierro (Fe) con el cual presenta gran afinidad, por lo que en la naturaleza se les encuentra combinados. Presenta una dureza de 5 en la escala de Mohs, aunque es quebradizo, recién cortado muestra una superficie plateada brillante y tiene una densidad de 7.2 g/cm^3 (Emsley, 2011).

El manganeso divalente Mn^{+2} es la forma más estable que hay en la corteza terrestre, en solución acuosa, neutra o ácida, existe como el ion hexaacuado $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, de color rosa muy pálido, que es resistente a la oxidación. Sin embargo, en medio básico se forma el hidróxido $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ que se oxida con mucha facilidad, aun con el aire. Asimismo, el manganeso Mn existe en la naturaleza en otros estados de valencia como Mn^{+3} y Mn^{+4} . El resto de los estados de oxidación Mn^{+5} y Mn^{+7} fueron descubiertos cuando se hizo reaccionar la pirolusita con hidróxido de sodio y/o potasio (Pearson y Greenway, 2005, Curia, 2010, Chesworth, 2018).

1.2.2 Estado natural

El Mn está presente en muchos minerales puesto que puede estar diseminado en rocas ígneas, sedimentarias y en suelos, formando parte de diversos minerales y con diferentes estados de oxidación.

Dada la importante variabilidad tanto en el número de oxidación del Mn como en el contenido en cationes, resulta difícil presentar una fórmula de composición para cada mineral. La mayoría de ellos son compuestos no estequiométricos en los cuales la cantidad de Mn puede variar dentro de ciertos límites. Cuando en un mineral el Mn pierde electrones pasa de Mn^{+2} o Mn^{+3} a Mn^{+4} , su estructura pierde estabilidad y forma una nueva fase.

El mineral principal en el que se presenta el manganeso en la naturaleza es la pirolusita el cual es un óxido de manganeso IV (MnO_2) que se encuentra la mayoría de los ambientes, pero también puede estar como rodocrosita que es un carbonato (MnCO_3) (Calvert, 1996), aunque es una especie menos común que puede ser convertida fácilmente en óxido, mediante procesos térmicos (Okita, 1992, Curia, 2010). Cabe mencionar que ésta es la especie más abundante en la zona de estudio. Otros óxidos de este elemento de importancia son: hausmannita (Mn_3O_4), birnesita ($\text{Mn}_7\text{O}_{13.5}\text{H}_2\text{O}$), bixbyita (Mn_2O_3), criptomelano ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), groutita $[\text{MnO}(\text{OH})]$, manganosita (MnO), y todorokita $[(\text{Mn}^{+2}, \text{Ca})\text{Mn}_{54}\text{O}_{111} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Pearson y Greenway, 2005, Curia, 2010).

1.2.3 Usos

El Mn utiliza aproximadamente el 90% de su producción mundial para la industria metalúrgica debido a la utilización de sus aleaciones, fundiendo los óxidos de manganeso (ley superior a 40%) con carbón y los metales respectivos (Figura 3). Las aleaciones de mayor valor económico e industrial del Mn son las que se forman con el hierro para la obtención de ferromanganeso alto carbón (74 a 76 % de Mn) y con el silicio para producir silicomanganeso (64 a 68 % de Mn).

Los compuestos ferromagnesianos, eliminan, como ya se comentó el oxígeno, generando una reducción en las vibraciones, remoción de impurezas, mayor fluidez y maleabilidad durante la etapa de laminación, así como mayor dureza y resistencia. (Coetsee, 2018)

Además del Mn grado metalúrgico, hay Mn grado químico (80% mínimo de bióxido de manganeso) que se utiliza como agente oxidante en procesos químicos tales como la producción de hidroquinona, cloro, bromo, yodo, compuestos químicos orgánicos, entre otros. Su acción oxidante poderosa es fácilmente controlable pudiéndose utilizar como biocida de la microfauna y microflora, como eliminador de malos olores y como agente para oxidar “metales pesados” y formar precipitados prácticamente insolubles (Medialdea y Díaz, 2005).

El Mn grado batería (aproximadamente de 44% de MnO_2), se utiliza en la fabricación de pilas secas, por el poder despolarizante que tiene durante el proceso de generación continua de energía eléctrica. De la misma forma, el óxido manganeso es utilizado como fertilizante en la agricultura ya que no quema la raíz de la planta y es absorbido fácilmente. Compuestos de manganeso de baja pureza se utilizan en la fabricación de vidrio y cerámica. Asimismo, la metilciclopentadienil tricarbonil manganeso es utilizado como aditivo en la gasolina para mejorar el octanaje, aunque su uso cada vez es más restringido (Sayre , 1963, Brito et. al, 2005).

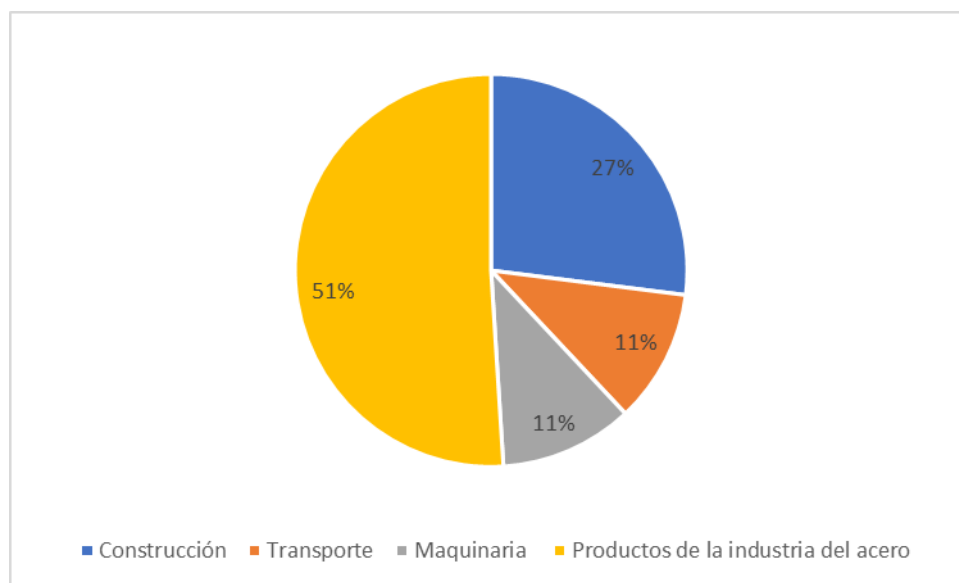


Figura 3. Usos del manganeso (Datos: Servicio geológico mexicano, 2021)

1.2.4. Yacimientos minerales.

La mineralogía del Mn es complicada y compleja de determinar, debido a la gran variedad de fases que comúnmente se encuentran y por la dificultad de utilizar los métodos macroscópicos de caracterización, ya que presentan muy baja cristalinidad, un tamaño de grano fino y las muestras se alteran fácilmente durante el transporte y preparación.

Respecto a los tipos de yacimiento de Mn, Rodríguez-Díaz et al., (2005), indican que, para entender la clasificación de los depósitos de Mn, deben ser consideradas algunas de sus características geológicas y geoquímicas, que a continuación se listan:

- I) El Mn se comporta análogamente al hierro, en su forma primaria está ligado a magmas básicos y de acidez media, y puede ser fraccionado y transportado mediante soluciones acuosas (hidrotermales). El intemperismo logra la separación y migración del elemento hasta que se sedimenta, debido a que el Mn es fácilmente soluble en aguas que contienen CO₂ (Roy, 1992).
- II) La precipitación de los óxidos e hidróxidos de Mn se produce en forma escalonada, precipitando primero las especies más inestables que dan lugar a especies más estables. (Rodríguez-Díaz et al., 2005).
- III) El comportamiento de las soluciones con concentraciones de Mn, presentes en ambientes naturales, está condicionado por los valores redox. Cuando el Mn se encuentra bajo condiciones reductoras y ácidas, forma especies solubles que se transportan en solución (Borchert, 1980).
- IV) Los depósitos más grandes y con altas concentraciones de Mn se localizan predominantemente en los fondos oceánicos (especialmente asociados a dorsales), más que en la superficie. La contribución hidrotermal de Mn en los depósitos submarinos es la causa principal de que se encuentre en concentraciones altas.
- V) Los procesos hidrotermales y sedimentarios que originan depósitos de Mn tienen lugar bajo diversos regímenes tectónicos y ambientes geoquímicos (Rodríguez-Díaz et al., 2005).
- VI) La actividad biológica oxida al Mn²⁺ y aumenta su velocidad de precipitación (Cowen et al., 1986).

Estas características permiten clasificar los yacimientos de acuerdo con las características genéticas y litológicas (Borchert, 1980). A continuación, se presenta la clasificación litológica de los yacimientos de manganeso que se base en las características generales de la mineralización y de la roca encajonante (Routhier, 1963; Fernández del Olmo, 1980 en Rodríguez-Díaz, 2005). Esta clasificación incluye las siguientes categorías, iniciando con la que aplica a la zona de estudio:

- I. Depósitos de óxidos y carbonatos de Mn en la base de series transgresivas con sílice dominante. Por ejemplo, el Distrito Molango en Hidalgo (Alexandri et al., 1985; Alexandri y Martínez, 1986; Okita, 1992).
- II. Depósitos de óxidos de Mn asociados a cambios de facies verticales en series transgresivas. Por ejemplo, Imini, en Marruecos (Routhier, 1963).
- III. Depósitos en formaciones carbonatadas. Por ejemplo, región de Dinamita en Durango, Buenavista en Guerrero, Guadalcázar en San Luis Potosí, y El Milagro en Coahuila (Rodríguez y Trask, 1948).
- IV. Depósitos en lutitas y en argilitas. Por ejemplo, región de La Colorada en Zacatecas (González- Reyna, 1956), y La Patrona en Guanajuato (Rodríguez y Trask, 1948).
- V. Tipo volcanosedimentario. Por ejemplo, Nsuta en Ghana (Mücke et al., 1999), y Autlán en Jalisco y Lucifer en Baja California Sur, México (Freiberg, 1983)

- VI. Filones con ganga dolomítica en rocas volcánicas. Por ejemplo, Los Borregos, Casa de Janos, Casas Grandes, Satevó, Los Órganos y 7 Tinajas en Chihuahua, y San Miguel el Alto y Mezcala en Jalisco (González-Reyna, 1956; Mapes, 1956).
- VII. Filones de ganga barítica en rocas volcánicas. Por ejemplo, Talamantes en Chihuahua (Rodríguez y Task, 1948).
- VIII. Filones intraplutónicos en granitos. Por ejemplo, Butte en Montana (E.U.A.), del Cretácico-Eoceno (Hewett et al., 1956 ; Park, 1956).
- IX. Cuerpos lenticulares pirometasomáticos en granitos. Por ejemplo, Hei Jun Lin y Tsalochiatu'n en China, del Precámbrico (Borchert, 1980).
- X. Cuerpos lenticulares periplutónicos en granitos. Por ejemplo, Grenfell en Nueva Gales del Sur (Australia), del Paleozoico (Hewett et al., 1956; Routhier, 1963).
- XI. Depósitos de silicatos manganesíferos en terrenos metamórficos (ricos en cuarzo). Ejemplos: Madhya Pradesh, Orissa y Bihar en India, Laiaiete y Minas Gerais en Brasil, y Jocabeni Sarul Domei en Rumanía (Hewett et al., 1956; Park, 1956).
- XII. Depósitos de silicatos manganesíferos en terrenos metamórficos (pobres en cuarzo). Ejemplos: Kisenge Kamata en la R.D. del Congo, y Amada (Serra Do Navio) en Brasil (Routhier, 1963).

En Molango la mineralización de carbonato de Mn se encuentra alojada en una secuencia sedimentaria marina del Jurásico Superior finamente laminada que forma la base de la facies Chipoco de la Formación Taman (Kimmeridgiano). El enriquecimiento de manganeso ocurre sobre un espesor estratigráfico total de aproximadamente 50 m y una longitud de más de 50 km a lo largo del rumbo que forma un material de bajo valor que sirve como indicador de los procesos de enriquecimiento de óxido de Mn supergénico (Okita, 1992).

La zona de mineral de carbonato comprende los 1 a 10 m basales de la facies de Chipoco. El lecho de mineral de carbonato consiste en rodocrosita de grano fino y materia orgánica dispersa, magnetita y maghemita, pero generalmente sólo contiene huellas de pirita. Laminaciones finas y texturas coaguladas sugieren deposición en un ambiente marino restringido. El contenido de manganeso que es más alto en la base del intervalo mineralizado cae abruptamente a carbonatos ricos en Mn y luego disminuye gradualmente hacia arriba hasta alcanzar niveles de fondo (es decir, trazas de Mn en calcita).

Los estudios químicos y mineralógicos indican que la mineralogía predominante cambia hacia arriba desde la rodocrosita en la zona mineral, a carbonatos mixtos (mangano-calcita, kutnohorita, rodocrosita), y a mangano-calcita. Varios procesos geológicos y geoquímicos dieron como resultado la formación de carbonato de manganeso por la reducción diagenética temprana de óxidos de Mn a través de la oxidación de materia orgánica y sulfuro de hierro. Los óxidos de manganeso se concentraron en los márgenes de una cuenca estratificada disaeróbica a levemente anóxica y se convirtieron en un importante agente oxidante de la materia orgánica en la pila de sedimentos. Los efectos de las reacciones de oxidación de la materia orgánica incluyeron la producción de iones manganesos Mn^{+2} , la precipitación de $MnCO_3$, la oxidación del monosulfuro de hierro (precursor de la pirita) y la formación de óxidos de hierro.

Los dos últimos procesos explican la pirita anómalamente baja y el abundante contenido de magnetita en la zona del mineral. La variación vertical observada de la mineralogía del carbonato de manganeso y las composiciones minerales reflejan variaciones en las concentraciones de manganeso reducido en las aguas intersticiales.

1.2.5 Procesos de obtención

A pesar de ser uno de los elementos más abundantes dentro de la corteza terrestre, los depósitos de Mn son escasos y los minerales difíciles de recuperar. No obstante, actualmente existen diversas técnicas que permiten concentrar y aumentar su ley (Azañero et al., 2006).

Los procesos de beneficio varían de acuerdo con sus características físicas (tamaño de partícula, densidad, tamaño de liberación), químicas (especie química y ley) y económicas. Los depósitos con alta ley de Mn (>40%) son usualmente sujetos a procesos pirometalúrgicos, mediante una trituración primaria y posteriormente a un fundido a 1200 °C con carbón y CaO. El proceso de reducción debe generar una aleación con al menos 76% de Mn. Este proceso puede llevarse a cabo en un horno eléctrico o en un alto horno. Los minerales de baja calidad se procesan convencionalmente mediante tostación a 700 °C para reducir al Mn, seguida de una lixiviación hidrometalúrgica para producir dióxido de manganeso, manganeso electrolítico o dióxido de manganeso electrolítico (Šalák y Bureš 2001, Zhang y Cheng, 2007). Este proceso también puede llevarse a cabo vía hidrometalúrgica en presencia de un gas reductor siempre y cuando no haya presencia de óxidos en el mineral que agoten la solución lixivante (Gálvez 1980).

La pirolusita puede ser utilizada casi directamente con un proceso de beneficio muy simple. Se reduce con carbón en un horno y como contiene una gran cantidad de Fe, forma un hierro fundido blanco, el cual contiene 15 a 20% de Mn y 5% de carbón. Este material se utiliza en la producción de ferromanganeso (Perdomo-González, 2015).

Para la producción de nódulos de manganeso se aplica un proceso de calcinación del mineral con gases reductores como el SO₂, para llevar a cabo la reacción de reducción rápidamente a temperatura baja, y eliminar la mayor cantidad de impurezas. Sin embargo, en la zona de estudio no se utiliza SO₂, sino que el proceso de producción se lleva a cabo en un horno bajo condiciones de bajo oxígeno, para descomponer el MnCO₃ en nódulos de MnO y CO₂. El horno de nodulización es el único que hay el mundo para este fin, pero su estructura es similar a los hornos rotativos utilizados para los óxidos y carbonatos de zinc, o para el cemento. Los nódulos de manganeso que por sí solos, o bien como complemento de los minerales naturales de Mn de alta ley, sirven para fabricar ferroaleaciones (Autlán, 2021).

1.2.6 El Mn en el ambiente

El Mn es un elemento muy abundante en la corteza terrestre siempre está combinado con otros elementos formando óxidos, sulfuros, silicatos, carbonatos, etc., que son los componentes de distintos minerales antes descritos (Vasile Scăețeanu et al., 2013), que se encuentran en cuerpos de agua, suelo, aire, plantas, animales y, en consecuencia, en la mayoría de los alimentos (Ayala y Azcona, 2018).

Agua

El manganeso está naturalmente presente en el agua. Es común que el agua subterránea, el agua potable y el suelo contengan manganeso, especialmente cuando el agua entra en contacto con formaciones rocosas y otras fuentes de este elemento; por lo que los seres humanos continuamente están expuestos a concentraciones bajas. De acuerdo con normatividad internacional el Mn no representa una fuente de riesgo potencial en concentraciones de hasta 0.05 mg/L, que es el límite permisible en agua potable (ATSDR, 2012, Vasile Scătețeanu et al., 2013). En la Tabla 2 se presentan los valores de la normatividad internacional

El Mn es un oligoelemento y, está presente en el ambiente en concentraciones relativamente altas y en fracciones disponibles. Sin embargo, para poder considerar que los niveles son tóxicos se requiere de una exposición constante de largo plazo. E inclusive donde el agua contiene naturalmente manganeso, no hay reportes de toxicidad, posiblemente por la actividad de los procesos de eliminación natural de los seres vivos. En México este elemento sólo se encuentra normado en el agua potable (NORMA Oficial Mexicana 127, 2021, SEMARNAT, 2004, SEMARNAT, 2021, SEMARNAT, 2019), pero no en suelo, aire y agua superficial (Tabla 2).

Tabla 2. Normativa internacional para el Mn

MATRIZ	TERRITORIO DONDE SE APLICA	NORMA / LEY	CONCENTRACIONES	
Agua potable	Internacional	World Health Organization: Health-based	≤0.4 mg/L	
	Europa	European union quality of water intended for human consumption	≤0.05 mg/L	
	India	Indian Standard, DRINKING WATER — SPECIFICATION	≤0.1 mg/L	
	Australia	Drinking Water Guidelines	Health-based guideline 6 2011. Updated August 2018	0.1mg/L
				≤ 0.5 mg/L para evitar daños a la salud
				≤0.1 para evitar sabores desagradables
				≤ 0.05 es lo deseable
	Canadá	Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary	≤0.12 mg/L diaria	
			≤0.02 mg/L organolépticas k	
	Estados Unidos	Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories EPA	≤1mg/L de manera diaria por menos de 30 días	
			≤0.3 mg/L de manera diaria de por vida	
≤0.05 mg/L para percepciones organolépticas				
	National Secondary Drinking Water Regulations (NSDWRs)	≤0.05 mg/L		
México	NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994.	≤15 mg/L		
Descargas en cuerpos de agua	Reino Unido	England and Wales: new and updated standards to protect the water environment (2014)	≤0.123mg/L en fracción biodisponible en periodos mayores a 30 días	

Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn

MATRIZ	TERRITORIO DONDE SE APLICA	NORMA / LEY	CONCENTRACIONES
Agua irrigación	Nueva Zelanda	New Zealand GUIDELINES FOR FRESH & MARINE WATER QUALITY	≤0.2mg/Para un uso del suelo de más de 100 años
			≤10 mg/L Para un suelo de menos de 20 años de uso
Agua recreacional	Nueva Zelanda	New Zealand GUIDELINES FOR FRESH & MARINE WATER QUALITY	<100 mg/L
Agua para el ganado	Sudáfrica	South African Water Quality Guidelines Volume 6	0-10 mg/L no hay efectos negativos
			10-50 mg/L probabilidad baja de pérdida de peso pero casi imperceptible si a) El alimento es equilibrado b) La exposición es menor a 30 días
			> 50 Anemia y pérdida de peso inclusive en tiempos cortos de exposición.
Agua para agricultura	Sudáfrica	South African Water Quality Guidelines Volume 4	<0.02 mg/L Libre de riesgo para todas las especies animales, suelos y plantas
			0.02 - 10.0 mg/L límite máximo aceptable para textura fina y suelos neutros a alcalinos
			> 10 aceptable para tiempos máximos de riego de 30 días
Agua de lodos residuales	Europa	European Chemicals Agency (ECHA)	100mg/L Planta de tratamiento de lodos residuales PNEC
Sedimentos	Europa	European Chemicals Agency (ECHA)	PNEC 3.3 mg/Kg

Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn

MATRIZ	TERRITORIO DONDE SE APLICA	NORMA / LEY	CONCENTRACIONES
Agua dulce para especies acuáticas	Europa	European Chemicals Agency (ECHA)	Agua dulce PNEC: 0.034 mg/L
	Canadá	Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life	< 3.6mg/L por tiempo corto y una dureza de 50g/L
			< 0.43 mg/L por tiempo larga y una dureza de 50g/L
		Ambient Water Quality Guidelines for Manganese	Dosis crónica: 0.0044H+0.605 mg/L donde H es la dureza del agua Dosis letal: 0.01102H+0.54 mg/L donde H es la dureza del agua
	Estados Unidos	United States Environmental Protection Agency (National Academy of Sciences, 1973)	Para una dosis crónica
			0.6 con una dureza CaCO ₃ 0-24 mg/L
			0.7 mg/L con una dureza CaCO ₃ 25-49 mg/L
			0.8 mg/L con una dureza CaCO ₃ 50-74 mg/L
			0.9 mg/L con una dureza CaCO ₃ 75-99 mg/L
			1 mg/L con una dureza CaCO ₃ 100-125 mg/L
1.2 mg/L con una dureza CaCO ₃ 125-149 mg/L			
1.3 mg/L con una dureza CaCO ₃ 150-175 mg/L			
1.4 mg/L con una dureza CaCO ₃ 176-199 mg/L			
1.5 mg/L con una dureza CaCO ₃ 200-224 mg/L			
1.6 mg/L con una dureza CaCO ₃ 225-249 mg/L			
1.7 mg/L con una dureza CaCO ₃ 250-274 mg/L			
1.8 mg/L con una dureza CaCO ₃ 275-299 mg/L			
1.9 mg/L con una dureza CaCO ₃ 300-324 mg/L			

Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn

MATRIZ	TERRITORIO DONDE SE APLICA	NORMA / LEY	CONCENTRACIONES
Agua dulce para especies acuáticas	Estados Unidos	United States Environmental Protection Agency (National Academy of Sciences, 1973)	Para una dosis crónica 0.6 con una dureza CaCO ₃ 0-24 mg/L 0.8 mg/L con una dureza CaCO ₃ 25-49 mg/L 1.1 mg/L con una dureza CaCO ₃ 50-74 mg/L 1.4 mg/L con una dureza CaCO ₃ 75-99 mg/L 1.7 mg/L con una dureza CaCO ₃ 100-125 mg/L 1.9 mg/L con una dureza CaCO ₃ 125-149 mg/L 2.2 mg/L con una dureza CaCO ₃ 150-175 mg/L 2.5 mg/L con una dureza CaCO ₃ 176-199 mg/L 2.8 mg/L con una dureza CaCO ₃ 200-224 mg/L 3.1 mg/L con una dureza CaCO ₃ 225-249 mg/L 3.3 mg/L con una dureza CaCO ₃ 250-274 mg/L 3.6 mg/L con una dureza CaCO ₃ 275-299 mg/L 3.9 mg/L con una dureza CaCO ₃ 300-324 mg/L
Agua Marina	Europa	European Chemicals Agency (ECHA)	Agua marina PNEC 0.003 mg/L
	Sudáfrica	South African Water Quality Guidelines Volume 8	0.180 mg/L sin efecto en la población acuática
			0.370-1.3 mg/L efectos crónico
			> 1.3 dosis "aguda" (Acute Effect)
	Australia y Nueva Zelanda	GUIDELINES FOR FRESH & MARINE WATER QUALITY	Para la protección del % de especies en agua dulce
			99% 1200µg/L
			95% 1900 µg/L
90% 2500 µg/L			
			80% 3600 µg/L

Continuación de Tabla 2. Normativa internacional para el Mn

MATRIZ	TERRITORIO DONDE SE APLICA	NORMA / LEY	CONCENTRACIONES
Aire	Internacional	The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)	< 1mg/m ³ promedio en un trabajo de 8 horas
			< 3mg/m ³ por un tiempo máximo de 15 minutos
			< 10mg/m ³ mg/m ³ con equipo de protección como cubrebocas N95
			< 25 mg/m ³ con un respirador de aire de flujo continuo o filtro de partículas de alta eficiencia
			< 50 mg/m ³ respirador de aire de máscara completa con filtro N100
			< 500 mg/m ³ respirador con suministro de aire de demanda de presión
			500 mg/m ³ dosis letal
		Occupational Safety and Health Administration (OSHA)	≤ 0.2 mg/m ³ respirador con filtro tradicional
			≤ 0.5 mg/m ³ mascara completo con filtro clase N, R, o P para partículas finas
			≤ 1 mg/m ³ mascarilla clase N,R o P y un flujo de aire continuo]
		≤ 20 mg/m ³ con respiradores con PF mayor a 1000;	
Suelos	Australia	Australia CLASSIFICATION AND MANAGEMENT OF CONTAMINATED SOIL FOR DISPOSAL	Suelos no contaminados 500mg/Kg concentración total
			Suelos poco contaminados 5,000 mg/Kg concentración total. 25 mg/kg concentración lixiviable a pH 5
			Suelos contaminados, 25,000 mg/kg concentración total y 250 mg/kg concentraciones lixiviables a pH 5
	Europa	European Chemicals Agency (ECHA)	<3400 mg/Kg
Tanzania	Tanzania The Environmental Management (Soil Quality Standards) Regulations	< 1800 mg/kg	
Manganeso en agua, alimentos y suelos	Estados Unidos	EPA. United States Health effects support document for manganese	Se sugiere una exposición de acuerdo con IRIS RfD no mayor a 5mg/día incluyendo agua y suelo

Aire

El aire contiene niveles bajos de manganeso, de manera que al inhalar aire hay exposición a este elemento. La presencia de manganeso en el aire se debe a: a) emisiones de industrias que usan o manufacturan productos que contienen manganeso; b) emisiones de las actividades minero-metalúrgicas; c) emisiones del escape de automóviles y d) suelo sin protección rico en este metal. La inhalación de partículas está limitada por su tamaño. La fracción de mayor riesgo es la denominada respirable formada por $PM_{2.5}$, ya que llegan a los pulmones y puede pasar el Mn a la corriente sanguínea. En la Tabla 3 se presentan los valores de referencia internacionales para Mn en aire.

Tabla 3. Valores de referencia de Mn en aire publicados en la literatura internacional *

Nombre del valor de referencia	Duración	Valor de referencia (mg/m ³)	ug/m3	Efecto a la salud	Punto de partida	Índice	Estudio principal	Factor de incertidumbre (UF[1])	Notas sobre la derivación	Estatus de la revisión
CA-REL	8 horas	1.7 X 10 ⁻⁴ (Respirable; PM ₅)	0.17	Neurocomportamiento deteriorado: tiempo de reacción visual, coordinación mano-ojo, firmeza de la mano (Humanos)	0.51 mg/m ³	BMCL _{05-ADJ}	Roels et al. (1992)	Total =300 UF _{H-k} =10 UF _{H-d} =10	Duración ajustada de 5-días/semana a 7-días/semana	Final (OEHHA,2008)
					0.72 mg/m ³	BMCL ₀₅ (5-días/semana, media de 5.3 año)		UF _S =3		
	Crónica	9X10 ⁻⁵ (Respirable; PM ₅)	0.09	Neurocomportamiento deteriorado: tiempo de reacción visual, coordinación mano-ojo, firmeza de la mano (Humanos)	0.26 mg/m ³	BMCL _{05-ADJ}	Roels et al. (1992)	Total UF=300 UF _{H-k} =10 UF _{H-d} =10	Duración ajustada ^[2]	
					0.72 mg/m ³	BMCL ₀₅ (5 días/semana, media de 5.3 año)		UF _S =3		
Crónica ASTDR MRL	Crónica (>1 año)	3X10 ⁻⁴ (Respirable; PM ₅)	0.3	Funcionamiento anormal en pruebas de firmeza de mano, coordinación mano-ojo, o tiempo de reacción (Humanos)	0.033 mg/m ³	BMCL _{10-ADJ}	Roels et al. (1992)	Total UF=100 UF _H =10	Duración ajustada de 5-días/semana, 8-h/día a 7-días/semana, 24-h/día	Final (ASTDR, 2012)
					0.142mg/m ³	BMCL ₁₀		UF _{DB} =10		
RfC Crónica (IRIS)	Crónica	5X10 ⁻⁵ (PM ₅)	0.05	Deficiencias en la función neuroconductual	0.05 mg/m ³	LOAEL _{ADJ}	Roels et al. (1992)	Total UF=1000 UF _H =10 UF _I =10	Duración ajustada ²	FINAL (US,EPA, 1993)
					0.15 mg/m ³	LOAEL		UF _{DB} =10		
Salud Canadá RfC	Crónica	5X10 ⁻⁵ (Respirable; PM ₅)	0.05	Parámetros neuroconductuales de un estudio de trabajadores en aleaciones de manganeso	0.005 mg/m ³	BMCL _{05-ADJ}	Lucchini et al. (1999)	Total UF=100 UF _H =10	Duración ajustada de 5-días/semana, 8-h/día a 7-días/semana, 24-h/día	Final (Health Canada 2010 a, b)
					0.19 mg/m ³	BMCL ₀₅		UF _{DB} =10		
RoeOntario MOE Ambient Air Quality Criteria	Crónica-basado en un periodo de muestra de 24 horas	1.0 X 10 ⁻⁴ (PM _{2.5})	0.1	Parámetro neurológico de un estudio ocupacional, promedio de 5.3 años de exposición	0.030 mg/m ³	BMCL _{05-ADJ}	Roels et al. (1992)	Total UF=300 UF _H =10	Duración ajustada ² Valores para fracciones de tamaño más grande fueron basadas en efectos de PM _{2.5}	Final (MOE, 2011)
		2.0 X 10 ⁻⁴ (PM ₁₀)						0.2		
		4.0 X 10 ⁻⁴ (TSP)				0.4				
Guía WHO Health	Crónica (Promedio anual)	1.5X10 ⁻⁴ (PM ₅)	0.15	Neurotoxicidad en trabajadores adultos	0.007 mg/m ³	BMCL _{05-ADJ}	Roels et al. (1992)	Total UF=50 UF _H =10	Factor de 4.2 usado para convertir a exposición continua	
					0.03 mg/m ³	BMCL ₀₅		MF[4]=5		

(*) Cuadro tomado textualmente de Gutierrez-Ruiz Margarita^{1*}, Tavares Tania², Amaro-Ramírez Daniel¹, Perez-Manzanera Leticia¹, Cenicerós-Gómez Agueda E.¹ and Alexander Correa-Metrio³. A Critical Review of the Manganese Monitoring Studies in Communities of a Mining Region of Mexico: Advantages, Limitations and Future Needs (en via de publicación).

Continuación Tabla 3.

	Nombre del valor de referencia	Valor de referencia (mg/m ³)		lapso	Efecto a la salud	Punto de partida	Índice	Estudio principal	Factor de incertidumbre (UF)	Notas sobre la derivación	Estatus de la revisión
Respuesta de emergencia	PAC-3	1800 (Respirable)	1,800,000	1 h	NA	9000 mg/kg	Rata LD-50 in RTECS (NIOSH, 2009)	Marhold (1972)	NA	Valores de PAC y TEEL derivados mediante una aproximación del departamento de Energía (DOE, 2008)	Revisión Final 27 (DOE, 2012)
	PAC-2	5 (Respirable)	5000	1h	NA	Límite OSHA	NA		NA		
	PAC-1	3 (respirable)	3000	1h	NA	NIOSH STEL	NA		NA		
Ocupacional	Límite OSHA	5	5000	<15 minutos	Manganismo: astenia, insomnio, confusión mental; fiebre del humo del metal: garganta seca, tos, opresión en el pecho, disnea estertores, gripe-como fiebre; dolor en espalda baja; vomito, lasitud; daño al riñón	NR	NR	NR	NR	Adopción de previos ACGIH TLV	Final (2006)
	NIOSH STEL	3	3000	<10 minutos		Varios	NA		NA	Aproximación WOE	Final (NIOSH, 2007)

[1] UF (Uncertainty Factor) Factor de incertidumbre: UFH=Variabilidad inter-humana; UFL- Ajuste LOAEL a NOAEL; UFS-Ajuste de subcrónico a crónico, UFDB-Incertidumbre de la base de d;

[2] Duración ajustada de 5 días/semana a 7 días por semana y 10 m³ de aire inhalado para un día de 8 horas comparado con 20 m³ inhalados durante todo el día

[3] MOE denominado esto como un UF por "Vulnerabilidad del Desarrollo del Sistema Nervioso", esto fue denominado un factor de modificación en este documento para ser consistente con la aplicación por otras organizaciones

[4] Factor de modificación basado en el desarrollo de los efectos en niños pequeños "por analogía con el plomo donde los efectos neuroconductuales son encontrados en niños pequeños a niveles de plomo en sangre cinco veces más bajos que en adultos y apoyado por evidencias de otros estudios experimentales en animales

Suelo

En el suelo el Mn se distribuye entre la solución y la fase mineral, formada por el complejo químicamente activo inorgánico-orgánico. La cantidad total de este elemento depende de la composición de la roca madre de la cual deriva el suelo y de los procesos de retención de las escorrentías, mientras que su concentración disponible depende de las condiciones de pH, C.E, concentración de coloides, contenido de materia orgánica y humedad (Vasile Scăețeanu et al., 2013).

El manganeso disponible puede ser aprovechado por las plantas generando condiciones adecuadas para el crecimiento de la vegetación puesto que es fácilmente asimilable (Monge y Val, 1990). En el ámbito internacional la EPA, la Unión Europea, Chile, Canadá y Sudáfrica no cuentan con valores límites de Mn en suelo, enfocándose únicamente en el agua potable y superficial (Tabla 2). Por otro lado, Australia y Tanzania son países que si tienen medidas de control para el Mn en suelos. Los valores máximos permisibles son respectivamente, 25,000 mg/kg y 18,000 mg/kg (Tabla 2).

1..2.7 Papel biológico del Mn

Elemento esencial

El manganeso es un oligoelemento, presente en la materia viva que en concentraciones menores de 100 mg/día, ayuda al desarrollo del sistema óseo, activación de enzimas y en las funciones biocatalíticas en los seres humanos su déficit puede producir malformaciones. El manganeso tiene tres funciones metabólicas primarias: a) actúa como un activador de las enzimas gluconeogénicas piruvato carboxilasa e isocitrato deshidrogenasa, b) está involucrado en la protección de membranas mitocondriales a través del superóxido dismutasa de manganeso (Mn-SOD), que cataliza la dismutación de superóxidos; y c) activa la glicosiltransferasa, que está implicada en la síntesis del mucopolisacárido (Zlotkin SH, 1995).

Dosis requeridas y mecanismos de eliminación

La fuente más importante de Mn para la población general es la dieta, la ingesta media de Mn en comida varía de 2 a 9 mg/día. Aproximadamente 10 mg es la cantidad máxima de manganeso por día que el cuerpo humano puede absorber y eliminar sin afectaciones a corto y largo plazo, mediante procesos de absorción en el intestino delgado, de donde pasa al torrente sanguíneo, siendo el hígado el organismo regulador (Aschner et al., 2007). Con concentraciones menores de 2 mg/día de Mn el cuerpo humano empieza tener problemas en la piel, una disminución en el crecimiento de cabello y, en muchos casos, se sugiere que su deficiencia está relacionada con epilepsia, síndrome de Down y osteoporosis (Keen et. al, 1999).

Toxicidad del Mn en humanos

Así como la deficiencia de manganeso generan problemas en humanos, plantas y animales, las altas concentraciones de este elemento, generalmente relacionado a la inhalación, disminuye la formación de la hemoglobina y puede producir alteraciones neurológicas (Rioja et al., 2001, Carvalho et al., 2015, Ramírez y Cámara, 2018).

En los humanos, la toxicidad depende de la ruta de ingreso. Por la vía oral, el Mn entra al sistema digestivo y es controlado por el proceso homeostático del hígado. Sin embargo, cuando partículas menores a 2.5 micras son inhaladas, éstas pasan al pulmón y de ahí al torrente sanguíneo y al cerebro, saltando el sistema homeostático. Dependiendo de la frecuencia y dosis, el Mn puede causar daños al sistema nervioso central, generando trastornos neuropsiquiátricos y de coordinación (Weinhold, 2006, Elder, 2006, Aschner et al., 2007).

Aunque hay poca información sobre la exposición crónica a bajas concentraciones, se considera que los niños por estar en fase de crecimiento pueden sufrir alteraciones en el desarrollo del cerebro, generando cambios en el comportamiento, y en la capacidad de aprendizaje y memoria (Weiss, 2000)

Toxicidad del Mn en animales

En animales los problemas son similares, pues en pruebas realizadas en ratas se han observado alteraciones en el sistema nervioso. Presentan cambios en el comportamiento y reducción de la función reproductiva, inclusive puede disminuir la libido sexual. En roedores se han observado alteraciones en riñones y vías urinarias (Keen et al., 1999).

Toxicidad en plantas vegetales

En plantas las alteraciones que produce la toxicidad de Mn no son tan identificables debido a que los desórdenes varían ampliamente dependiendo de la especie de planta y los mecanismos de fitotoxicidad (EL-Jaoual y Cox, 1996).

Las plantas utilizan el Mn que se encuentra soluble o intercambiable, bioacumulándose en sus hojas o frutos que pueden ser consumidos por los seres humanos sin ser una causa reconocida de toxicidad. Es más común la deficiencia, inclusive en plantas que crecen en suelos ricos en Mn, ya que un pH alto reduce la fitodisponibilidad de este elemento.

El manganeso es absorbido vía radicular y transportado hacia el vástago de la planta, donde aparecen los síntomas de deficiencia y toxicidad (Horst, 1998). El exceso de Mn produce pequeñas manchas claras de color marrón oscuro en la punta de las hojas, inhibición del crecimiento de las hojas y distorsión de hojas jóvenes en expansión. (Graham et al., 2012). En concentraciones muy altas puede provocar una decoloración del color marrón de las raíces y un nulo o menor crecimiento de éstas.

1.3 Suelos

1.3.1 Suelo

La comprensión de la composición y comportamiento del suelo es de suma importancia para diseñar un método de producción de tecnosuelos con residuos, ya que se requiere proponer mezclas que simulen las propiedades y funciones de este material natural. A continuación, se presenta información básica de este material natural.

El suelo es un material formado por procesos progresivos de intemperismo físico y químico de la roca madre que se llevan a cabo bajo condiciones climáticas y topográficas específicas catalizados por microorganismos, con la participación de sustancias inorgánicas y orgánicas procedentes de animales y plantas.

El suelo, por lo tanto, no presenta una composición homogénea, inclusive los que derivan de la misma roca pueden ser diferentes, pero siempre presentan funciones análogas. En general, son materiales no consolidados en el que coexisten los tres estados de la materia (sólida, líquida y gaseosa) y contiene compuestos orgánicos e inorgánicos. En promedio el suelo contiene 45% de material mineral, 5% de materia orgánica, 25% de agua y 25% de aire (IUSS,2014, Howard, 2017). Estos compuestos forman un sistema biogeoquímico abierto y multicomponente que intercambia materia y energía con el entorno (Osman, 2012, Sposito, 2008),

El proceso de degradación del suelo que se deriva de la actividad humana es muy rápido, en cambio su formación es muy lenta, pues la fase inorgánica requiere de largos periodos para transformarse de partículas inertes a activas. El tamaño de las rocas disminuye por fenómenos de intemperismo físico (lluvia y vientos, cambios de temperatura) y, posteriormente, quedan sujetas a mecanismos de intemperismo químico y biológico. Los principales agentes de meteorización son el agua ácida por su contenido de CO₂, y residuos orgánicos provenientes de animales y plantas que forman humus y promueven la actividad microbiana. La disminución del tamaño de las partículas aumenta la superficie de reacción, favoreciendo los procesos de disolución-precipitación, y otra serie de reacciones, principalmente catalizadas por las enzimas de los microorganismos (Robert y Berthelin,1986).

En el suelo se observan horizontes o estratificaciones verticales, con diferente composición, producidos por la influencia de la solución que al transportarse arrastra diferentes compuestos (Figura 4).



Figura 4. Estratos u horizontes del suelo (Ortega,2016)

Las partículas de diferente tamaño producen poros que alojan la solución del suelo y aire rico en CO₂. La fracción sólida de tamaño menor a 2 μm es activa químicamente, y está formada por aluminosilicatos (arcillas), óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos, así como por sustancias orgánicas ricas en enlaces polares O-H y N-H (Bohn et al., 2002). Todos ellos presentan cargas que son compensadas con iones de signo contrario, formando en la superficie complejos de esfera externa (interacciones polares) y de esfera interna (enlaces químicos). Además, parte de estas partículas activas retienen sustancias con carga o sin carga mediante otros mecanismos como absorción, coprecipitación, oclusión, quelatación, precipitación, etc. La retención de agua y nutrientes asegura su reposición constante a la solución que los pierde por absorción radicular de las plantas. Asimismo, estos mecanismos ayudan a reducir en forma importante la disponibilidad las sustancias tóxicas, lo cual explica el que el agua se purifique al pasar por zonas ricas en arcillas (Osman, 2012)

Composición (físicas químicas y biológicos)

El suelo se forma de las rocas y la materia orgánica vegetal y animal, mediante procesos físicos, químicos y biológicos. La erosión hídrica y eólica y los cambios de temperatura permiten reducir el tamaño de las rocas, formando partículas más pequeñas con mayor superficie de reacción y acelerando el intemperismo químico de las mismas (fenómenos de disolución-precipitación), el cual es catalizado por los microorganismos. En promedio el suelo tiene 45% de materia mineral, 5% de materia orgánica, 25% de agua y 25% de aire. Sin embargo, la composición puede variar y con ello el tipo de suelo. (UISS, 2015, Howard, 2017).

1.3.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del suelo son características esenciales que determinan la calidad de este recurso, ya que no se pueden mejorar fácilmente (Huang y Summer, 2012). La calidad física del suelo está asociada con la eficiencia del uso del agua y los nutrientes (Navarro et al., 2008). No hay un parámetro que mida directamente la calidad física del suelo. La textura, estructura, densidad aparente, estabilidad de los agregados, infiltración, profundidad del suelo superficial, capacidad de almacenamiento del agua y conductividad hidráulica saturada son las características físicas del suelo que se han propuesto como indicadores (García y Sánchez 2012, Carter, 2002; Sánchez-Maranon et al., 2002; Dexter, 2004).

1.3.3 Propiedades químicas.

Las propiedades químicas determinan las interacciones que tienen entre sí los componentes del suelo y con la vegetación. Ellas intervienen en la calidad y disponibilidad del agua, la capacidad amortiguadora del suelo, y la disponibilidad de nutrientes para plantas y microorganismos. Las propiedades químicas más importantes del suelo son el carbono orgánico total, el carbono orgánico lábil, el pH, la conductividad eléctrica, la concentración total elemental, la cantidad de fosfatos intercambiables, la capacidad de intercambio iónica, los cambios en la materia orgánica, el nitrógeno total y mineralizable, y la fitodisponibilidad de nutrientes (García y Sánchez 2012, Martínez y Gallardo, 2017).

1.3.4 Características biológicas

Las propiedades biológicas están relacionadas con la cantidad de organismos vivos del suelo que controlan la infiltración de agua, la densidad mineral y el ciclo de nutrientes. Los microorganismos se asocian con la materia orgánica en el suelo para descomponerla en moléculas aún más pequeñas, reciclando los nutrientes y descomponiendo contaminantes orgánicos en sustancias más sencillas que se integran a los ciclos, todas actividades vitales para el desarrollo del suelo. La abundancia, la tasa de respiración, tasa de descomposición de nutrientes, tasa de descomposición de contaminantes y biomasa microbiana son considerados como marcadores importantes. Asimismo, indirectamente algunas características químicas del suelo como el porcentaje de carbono orgánico determinan la calidad biológica del suelo. (García y Sánchez 2012, Panpatte y Jhala 2019,).

1.3.5 Funciones del suelo

Las funciones del suelo son: a) retención y aportación de nutrientes a las plantas b) transporte de diferentes sustancias a la litósfera, hidrósfera y atmósfera c) hábitat de diferentes especies d) control del clima, ya que regula la cantidad de energía solar absorbida y la reflejada; e) retención de contaminantes y purificación del agua, y f) protección al subsuelo (Sposito, 2008; Mitchell et al., 2005).

El contenido de agua del suelo y sustancias con enlaces O-H y N-H de alta vibración permiten que el suelo actúe como un receptor y transmisor de energía solar. La energía proveniente del Sol puede ser absorbida por el suelo, difundida en la atmósfera o reflejada. De la energía absorbida por el suelo, parte penetra en el terreno, parte se utiliza en la evaporación del agua existente en el suelo y luego es transportada en la atmósfera en forma de calor latente y la última parte, viene cedida por contacto, a la atmósfera, que la distribuye en su interior mediante un mecanismo de convección turbulenta. La energía es utilizada para la fotosíntesis, evaporación, transpiración, reacciones químicas y funciones fisiológicas de los organismos del suelo (Fitzpatrick, 1980).

Los suelos son el segundo mayor sumidero de carbono del planeta, tan solo por detrás de los océanos. Son, por lo tanto, un elemento fundamental para poner freno a algunos de los efectos negativos del cambio climático (Swift, 2001). Pero únicamente pueden ofrecer este servicio ecosistémico cuando se trata de suelos sanos, ajenos a la acción del hombre o gestionados de manera sostenible y responsable.

La retención de carbono por parte del suelo se produce de la siguiente manera: la vegetación presente en el suelo capta el CO₂ atmosférico; pero cuando la planta muere, se incorporará al suelo en forma de carbono orgánico. Por lo que las plantas no sólo contribuyen a la retención de carbono en el suelo, además aportan sustancias que lo contienen, las cuales son convertidas a formas de alta estabilidad con buena capacidad de infiltración.

Los diferentes compuestos de los vegetales y animales que mueren o exudan son descompuestos y forman sustancias húmicas. Éstas son compuestos orgánicos refractarios, oscuros y de composición heterogénea, generados a través del metabolismo microbiano. La materia orgánica natural, está entre los materiales orgánicos más ampliamente distribuidos en el planeta (Stevenson 1994). Estas sustancias contribuyen a la vitalidad del suelo mediante el secuestro, movilización, oxidación o reducción de moléculas xenobióticas, y gases y metales vestigiales, muchos de los cuales son contaminantes.

Uno de los más importantes procesos de transformación es la mineralización, en que elementos presentes en el humus son degradados a compuestos inorgánicos de fácil asimilación. Cuando se transforma materiales nitrogenados en amonio se le conoce como nitrificación (Subbarao et al, 2015).

Del mismo modo, el suelo funciona como un amortiguador del pH, CE y concentración de iones en la solución. A continuación, se revisan estos conceptos con más detalle.

1.3.6 Fertilidad

La fertilidad del suelo es la piedra angular para determinar los servicios que puede ofrecer el suelo al ambiente. Desde el punto de vista agroquímico la fertilidad se define como la capacidad de proveer nutrientes del suelo a los cultivos (Panpatte y Jhala 2019). Mientras que la edafología lo define como una mezcla de materiales y orgánicos capaz de soportar la vida vegetal (Thompson, 2021).

La fertilidad de un suelo está determinada por varios factores individuales y la interacción entre ellos, para contar con las características físicas, químicas y biológicas necesarias para sustentar la vida y atenuar el efecto de los contaminantes abióticos y bióticos. Estos factores son:

Textura

La textura del suelo depende de la cantidad de arena, limos y arcillas que contiene. Los términos texturales se definen de una manera gráfica en un diagrama triangular que representa los valores de las tres fracciones (Porta et al.,2014, Weil y Brady, 2017). Hay varios modelos utilizados en los distintos sistemas de clasificación de suelos, pero el más aceptado por su sencillez, es el triángulo de texturas (Figura 5).

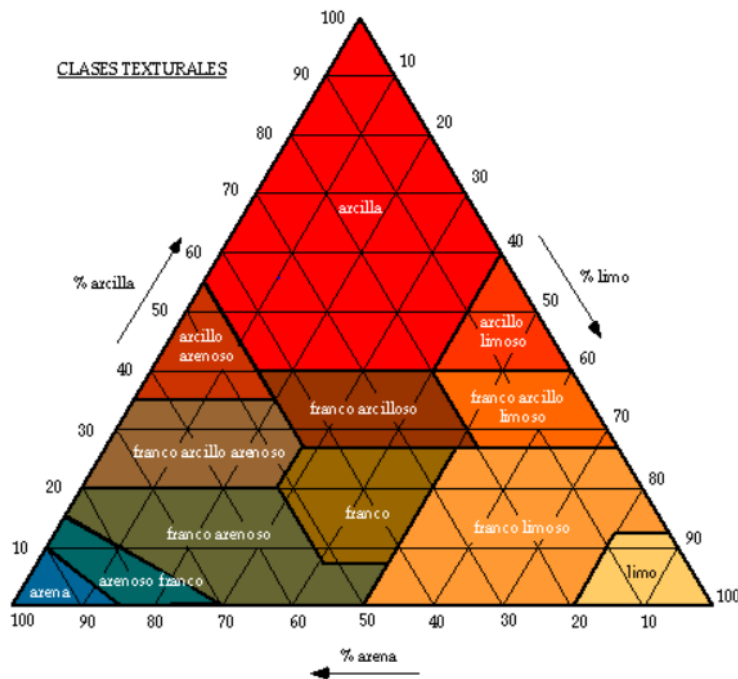


Figura 5. Cuadro de textura (Dorronso, 2013)

Los suelos arcillosos son muy activos desde el punto de vista químico, ya que adsorben iones y moléculas, floculan y migran, son ricos en nutrientes y retienen mucha agua. Presentan una buena estructura pero son impermeables y su nivel de aireación es muy bajo. Los suelos arenosos son inertes desde el punto de vista químico, carecen de propiedades coloidales y de reservas de nutrientes, físicamente no retienen el agua, pero, son muy permeables. Por último, los suelos limosos tienen nula estructuración, sin propiedades coloidales, son impermeables y mala aireación lo que limita el desarrollo microbiano y, por ende, el vegetal. Los suelos francos son una mezcla de las tres texturas en los suelos, generando un suelo equilibrado, pues presentan adecuados niveles de aireación, aporte de nutrientes, estructura, permeabilidad, etc. (Nemes y Rawls, 2004).

Permeabilidad

Es la propiedad que mide la facilidad de circulación del agua en el suelo, se dice que es permeable cuando contiene vacíos continuos, es decir que está condicionada básicamente por la textura y la estructura. Dependiendo el sitio geográfico del suelo se necesitará una estructura que necesite más o menos agua. (Angelone y Casaux, 2006).

Estructura del suelo

Es la propiedad que determina el arreglo de las partículas del suelo. Se debe entender por partículas, no solo las que fueron definidas como fracciones granulométricas (arena, arcilla y limo), sino también los agregados o elementos estructurales que se forman por la agregación de las fracciones granulométricas. Es mejor tener un suelo granular en función de la fertilidad puesto que tiene mayor contenido de arcillas necesarias para el intercambio catiónico. (Rucks et al., 2004)

pH

El pH controla muchos procesos químicos, afecta directamente la biodisponibilidad de los nutrientes a la materia microbiana y vegetal. El rango de pH óptimo para la mayoría de los suelos oscila entre 4 y 8 (Sims, 1986, Neina, 2019). Sin embargo, muchas plantas se han adaptado para crecer a valores de pH fuera de este rango. El aumento o disminución del pH del medio depende de varios factores, entre ellos, el pH del sustrato, la alcalinidad del agua, la actividad de cal, la acidificación por las raíces de la planta, y el uso de un fertilizante de reacción ácida o básica (Bárbaro y Mata, 2014)

Conductividad eléctrica.

Es la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica, tomando valores más altos cuando más fácil se mueve la corriente a través de este, es decir que, a mayor CE mayor es la concentración de sales. La C.E es una medición de la fuerza iónica de la solución y sumamente útil para explicar los problemas de suelos salinos y sódicos. Para una implantación de una capa vegetal es necesario reducir la fuerza iónica pues las células de las plantas pierden su agua y se deshidratan. Por lo tanto, se recomienda que la C.E de un sustrato sea baja. La C.E está relacionado con propiedades físico-químicas incluida, sales solubles, contenido de arcilla, temperatura, contenido de agua y materia orgánica. (Corwin y Lesch, 2005, Bárbaro y Mata, 2014)

Nutrientes

Los macronutrientes son elementos necesarios en cantidades abundantes para asegurar el crecimiento de la agricultura en el suelo. No obstante, la presencia en el suelo no garantiza por sí mismo la correcta absorción de nutrientes puesto que estos elementos deben encontrarse en formas biodisponibles, mediante la ayuda de microorganismos, que permitan su asimilabilidad por la vegetación.

Numerosos procesos afectan a la movilidad y retención de los elementos en el suelo, como ya fue comentado. Entre los parámetros principales están: pH, contenido en materia orgánica, textura y potencial redox. Asimismo, de manera indirecta las características de las plantas afectan la movilidad de los macronutrientes, especialmente a través de su sistema radicular que libera especies que facilitan la obtención de nutrientes. Los elementos N, C, P, S, Ca, K y Mg se clasifican como macronutrientes, pues son esenciales para todos los organismos. Por último, los elementos Fe, Cu, Mn, Zn, Co y Mo son considerados micronutrientes, ya que los requerimientos son muy bajos (Ulloa y Paz, 2001).

Materia orgánica

La materia orgánica en el suelo queda sujeta a la degradación microbiana proviene de diferentes fuentes, siendo las principales los remanentes vegetales, y los restos de animales y sus excreciones (Álvarez, 2001). Además, las células microbianas muertas sirven como fuente de carbono para las generaciones posteriores de la comunidad microbiana. La química de la materia orgánica es claramente compleja

La diversidad de los materiales vegetales representa para los microorganismos una variedad de sustancias física y químicamente heterogéneas. Los constituyentes químicos de los vegetales son, generalmente, divididos en siete amplias categorías: a) celulosa, b) hemicelulosa, c) lignina, d) fracción soluble en agua, e) fracción soluble en éter y alcohol, f) proteínas, y g) fracción mineral

Todos estos compuestos quedan sujetos al ataque bacteriano y forman la materia orgánica natural llamada humus. La visión más reciente de las sustancias húmicas, indica la asociación supramolecular en la cual diversas moléculas orgánicas, relativamente pequeñas y químicamente diversas forman clusters unidos por enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Un corolario de este modelo es el concepto de estructura micelar. Por ejemplo, el de un arreglo de las moléculas orgánicas en solución con grupos polares que forman regiones hidrofílicas exteriores que protegen del contacto con moléculas de agua, a los grupos de carácter hidrofóbico que se encuentran al interior (Sutton and Sposito 2005). En la Figura 6 se presenta el destino de la descomposición de los residuos de plantas y animales en el suelo.

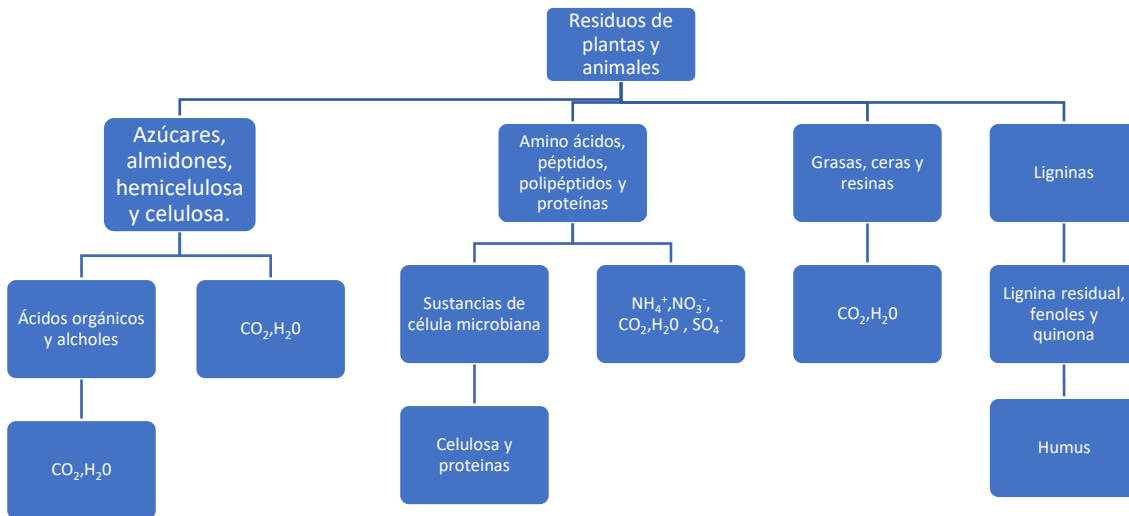


Figura 6. Diagrama de descomposición de plantas y animales (Bolan et al.,2017)

Cuando los compuestos orgánicos complejos se degradan y liberan a los elementos inorgánicos en formas simples se habla de mineralización. De los datos de campo, se puede demostrar que cerca del 2 al 5% del carbono presente en el humus puede ser mineralizado por año, pero los valores varían apreciablemente en diferentes localidades. Los principales factores que regulan la descomposición son el nivel de materia orgánica en el suelo, temperatura, humedad, pH, profundidad y aireación. Los microorganismos causan el cambio en E_h a condiciones reductoras mediante el consumo de O_2 y la liberación de productos reducidos. La tasa de descomposición depende de la cantidad de materia orgánica, exposición al aire y profundidad, así como de factores climáticos y edafológicos: humedad, temperatura, textura, y tipo de vegetación.

1.4. Suelos modificados por la actividad humana

1.4.1 Suelos antropogénicos o antrosoles

El Grupo IUSS (IUSS Working Group WRB, 2015) clasifica los suelos antropogénicos en dos grupos: antrosoles y tecnosoles. Los antrosoles son suelos formados o altamente modificados por la actividad humana durante largos periodos. Los suelos pueden provenir de cualquier material parental natural y comúnmente se localizan en zonas donde por siglos se han llevado a cabo actividades agrícolas.

Se definen los antroposoles con base en los horizontes a partir de la superficie del suelo con un espesor de al menos 50 cm. Estos horizontes pueden ser el resultado de la adición de material (Irragric, Hortic, Plaggic, Pretic, Terric Anthrosols) o del manejo *in situ* bajo anegamiento (Hidrágricos). A excepción de estos últimos, los antroposoles cubren áreas pequeñas. Muchos se han formado durante cientos o miles de años y algunos todavía son utilizados para fines agrícolas, pero las técnicas aplicadas en forma intensiva (arado, fertilización, agroquímicos) no conducen a la formación de estos suelos. Actualmente, el criterio para clasificar como antroposoles es más restrictivo y sólo se concede cuando las acciones humanas han tenido efectos sobre la génesis del suelo.

1.4.2 Características generales de los tecnosuelos

Un tecnosuelo o tecnosol también llamados suelos urbanos, mineros, etc., es un grupo de suelos de referencia que combina aquellos cuyas propiedades y pedogénesis están dominadas por su origen técnico. Contienen una cantidad significativa de artefactos que son materiales elaborados o extraídos por actividades humana (Khalil et al., 2013, Howard 2017). Asimismo, tienen algún revestimiento geotécnico o de algún otro material consolidado y relativamente continuo de origen industrial que presentan propiedades diferentes a la roca natural. Esta definición incluye residuos de minas, vertederos, lodos, cenizas volantes, pavimentos con sus materiales no consolidados subyacentes, suelos con geomembranas, etc. Las principales aplicaciones son su uso como enmienda de suelos agrícolas, para recuperar suelos degradados, para cubrir depósitos de residuos de todo tipo, incluyendo de la minería y para ser usados en zonas urbanas.

Se otorga la clasificación de tecnosol o tecnosuelo cuando el volumen de los artefactos es mayor al 20% en los 100 cm superiores de la primera capa del suelo de acuerdo con la base de referencia mundial del recurso suelo WRB (IUSS-WRB, 2014). Cuando un sitio se rellena superficialmente con un suelo normal (menos de 50 cm) se considera tecnosuelo (IUSS Working Group WRB, 2015).

Los artefactos son definidos como un objeto artificial con un tamaño mayor a 2mm. Se describen en términos de tipo, cantidad, redondez, forma, cohesión, penetrabilidad, persistencia y seguridad (Tabla 4 y Tabla 5).

Tabla 4. Tipos comunes artefactos reconocidos por US soil taxonomy. 2014

Materiales u objetos utilizados como artefactos	
Ceniza	Vidrio
Ladrillo	Metal
Fragmento de concretos	Papel
Carbón	Residuos mineros
Plástico	Caucho
Madera	Desechos (Rocas)

Tabla 5. Terminología usada para describir artefactos

Redondez del artefacto: redondez o afilamiento de los bordes	
Muy angular	Caras bien definidas con bordes muy afilados
Angular	Caras bien definidas con bordes afilados
Subangular	Caras planas con ligero redondeado en las orillas
Subredondeado	Caras planas con redondeado en las orillas
Redondeado	Semi Ausencia de caras planas con todas las orillas redondeadas
Bien redondeado	Ausencia de caras planas con todas las orillas bien redondeadas
Forma: de los ejes	
Elongado	Una de las 3 dimensiones (alto, largo o ancho) es tres veces más grande que las otras dos
Equidimensional	Alto largo y ancho son aproximadamente del mismo tamaño
Plana	Una dimensión es menor en una tercera parte a una de las otras, y la dimensión faltante es menor que 3 veces que la longitud del eje intermedio.
Irregular	Sin forma
Cohesión: capacidad de resistencia a la deformación	
Cohesivo	No se puede romper en fácilmente en piezas menores de 2 mm
No cohesivo	Se rompe en piezas de menos de 2 mm con la mano o trituración simple.
Penetrabilidad: resistencia a dejar pasar las raíces.	
Penetrable	Las raíces pueden penetrar a través o entre los artefactos
No penetrable	Las raíces no pueden penetrar a través o entre los artefactos
Persistencia: capacidad de decaimiento con el tiempo	
Persistente	Se espera que este intacto el artefacto ya en el suelo por un tiempo mayor a 10 años
No persistente	Susceptible a intemperismo, se espera alguna perdida en menos de 10 años
Seguridad: toxicidad a los seres humanos	
Inofensivo	No es una causa de daño para los seres vivos
Dañino	Potencial causa de daño para seres vivos

Generalmente los artefactos presentan mucha pedregosidad con poros muy gruesos lo que dificulta el abastecimiento de agua para las plantas limitando los servicios ecosistémicos que puede brindar al medio ambiente como el secuestro de carbono (Kay 1998, Brown y Naeth 2014, Watkinson et al., 2016). Del mismo modo, los tecnosuelos tienden a tener concentraciones muy bajas de materia orgánica y macronutrientes por lo que se necesitan enmiendas orgánicas que modifiquen la composición química y física para tener condiciones adecuadas y se puedan brindar los beneficios ecológicos de un suelo (Hafeez et al., 2012, Khalil et al., 2013, Huot et al., 2013).

La producción de estos suelos artificiales permite la valorización de los residuos, minimizando sus impactos negativos y la recuperación de suelos y sitios degradados, reintegrando a la naturaleza un material de sumo valor. Su elaboración no es simple, pues cada caso requiere de un estudio profundo para lograr que se reincorporen a un nuevo ciclo de vida, manteniendo un modelo ambiental y económicamente sostenible que favorece además la lucha contra cambio climático. (González, 2017)

1.4.3 Tecnosuelos de residuos de minas y construcción

Los suelos antropogénicos elaborados con base en residuos mineros o residuos de la construcción son de gran interés debido a los grandes y constantes volúmenes generados. La elaboración de tecnosuelos para la restauración de suelos mineros es un sistema utilizado en gran parte de los cierres parciales o totales de mina en los últimos años (Péña y Pérez, 2011, Getty y Morrison-Saunders 2020). No obstante, básicamente hasta el momento la mayor parte de los proyectos han utilizado algunos de los residuos que presentan una composición que permite considerarlos como pre-suelo, esto es un material similar a los producidos por el intemperismo de las rocas, y relativamente es sencillo transformarlo en suelo fértil. Estos materiales contienen bajos o nulos contenidos de sulfuros y de EPT's, por lo que no generan drenaje ácido (Karaca, 2018).

Sin embargo, hay estudios en los que se reportan métodos para minimizar el riesgo ambiental de los sulfuros polimetálicos (Guzmán, 2012, Molina, 2015, Cruz, 2017). Los residuos que contienen sulfuros tienden a oxidarse, generando acidez y liberan a los elementos potencialmente tóxicos (EPT's) que contienen, como el arsénico, plomo, cadmio, etc. por lo que su uso para producir tecnosuelos resulta muy complejo pues de no lograr la inmovilización de estos elementos y reducir la acidez, se puede afectar la calidad del suelo y del agua (Echevarria y Morel, 2015). Sin embargo, la cantidad de elementos tóxicos es variable, inclusive dentro de un mismo depósito, pues los residuos que han estado expuesto muchos años a los agentes climáticos, han sufrido mayores cambios químicos y físicos, y su contenido de EPT's puede ser comparativamente menor. Asimismo, en los depósitos más antiguos de zonas secas, que no han generado cubiertas impermeables, se han concentrado sales en la superficie por fenómenos de evapo-transpiración, y se dispersan por la acción del viento o lluvia (Bolan, 2017). En la Tabla 6 se presentan las características de los residuos mineros y se comparan con las de los suelos fértiles.

Tabla 6. Características generales de los residuos mineros en comparación con los suelos fértiles (Bolan et al., 2017)

Características	Suelo para agricultura	Estéril	Tepetate	Jal
Textura	Franco arenosa/ franco arcillosa	Gruesa (>4 mm)	Media (2-4 mm)	Fina (< 2 mm)
Estructura	Buena	Sin estructura	Débil a modera	Moderada a buena
Capacidad de retención de agua	Alta	Muy pobre	Moderada	Moderada a alta
Permeabilidad	Moderada	Muy rápida	Moderada	Baja
Encostramiento	En casos especiales	Rara	Común	Muy común
Densidad bruta	1.1-1.5 g/cm ³	> 1.9 g/cm ³	> 1.7 g/cm ³	1.4-1.8 g/cm ³
pH	5-8	NA	2-10	0-10
C.E.	0.2-2 dS/m	NA	2-12 dS/m	2-12 dS/m
Materia orgánica	Moderada	Muy baja	Baja	Baja
Contenido de nutrientes	Moderado	Muy baja	Muy baja	Muy baja
Metales	Sin metales	Contenido alto	Contenido alto	Contenido alto
Contaminantes orgánicos	No contienen	Contenido de bajo a medio	Contenido de bajo a alto	Contenido de bajo a alto
Comunidades microbianas	Ambiente propenso para su proliferación	Ambiente no propenso para su proliferación	Ambiente no propenso para su proliferación	Ambiente no propenso para su proliferación
Actividad enzimática	Ambiente de actividad enzimática	Ambiente no favorable a la actividad enzimática	Ambiente no favorable a la actividad enzimática	Ambiente no favorable a la actividad enzimática

1.4.4 Características de los residuos mineros

El hecho de que el material parental proporcione los principales materiales inorgánicos que forman el tecnosuelo, implica que éste influye en los siguientes parámetros edáficos: textura, acidez, contenido y composición mineral, cantidad y tipo de arcillas y contenido de sales solubles.

Sin embargo, la influencia de los materiales parentales está limitada por diversos factores específicos del sitio, especialmente los climáticos y por la naturaleza, propiedades y cantidad de los materiales adicionados. Los procesos pedogenéticos de los depósitos mineros son determinados por la mineralogía, química, tamaño de grano y porosidad de los materiales adicionales, pero la tasa de desarrollo se rige principalmente por factores heredados del material parental (Bini y Gaballo, 2006)

Para la elaboración de tecnosuelos, las propiedades edáficas importantes son:

Tamaño de partículas

Los residuos (material parental de los tecnosuelos mineros) pueden presentar una textura gruesa a muy fina, dependiendo la distribución del depósito y su historia. La presencia de fragmentos gruesos es omnipresente, como resultado del transporte artificial de material y la incorporación de materiales industriales, por lo que la textura del suelo sólo es parcialmente heredada del material parental. Los procesos de elaboración del tecnosuelo, puede involucrar la limpieza de la zona, la remoción de la vegetación, acumulación de material, compactación, remplazo del suelo original, etc., lo cual puede afectar drásticamente la agregación original del suelo (Wick et al., 2009).

Una textura gruesa reduce drásticamente las propiedades filtrantes del tecnosuelo, por lo que es necesario que haya partículas finas para mejorar la textura y obtener una buena compactación. (Yang y Zhang 2015). Por lo tanto, el tamaño de las partículas inorgánicas y la cantidad de materia orgánica son controles esenciales para la formación de una estructura adecuada, ya que en general en los tecnosuelos no hay agentes aglutinantes o que formen enlaces con el cuarzo (Yang y Zhang 2015)

Composición mineral

Los materiales parentales de los tecnosuelos son pobres, especialmente en nitrógeno, fósforo y potasio, y algunos también son deficientes en micronutrientes, La acumulación de metales en los tecnosuelos depende de la composición mineral del material parental pero también de las distancias a las que se encuentran, en caso de existir, fuentes potenciales de EPTs (Meseguer et al., 2009).

Compuestos orgánicos

La cantidad de materia orgánica natural (humus), en general, es muy baja. En algunos sitios la presencia de ganado aumenta la cantidad de residuos orgánicos y en otros, hay contaminantes especialmente de carácter persistente. En el caso de determinarse que el tecnosuelo está contaminado con sustancias orgánicas potencialmente tóxicas, o hay fuentes cercanas es necesario evaluar las rutas de transporte hídricas y eólicas, así como los fenómenos de volatilización, lixiviación, o difusión para evitar la afectación de las zonas aledañas (Xue et al., 2002).

pH y drenaje ácido

Los residuos mineros de zonas con yacimientos polimetálicos usualmente tienen grandes cantidades de sulfuros y metales, entre ellos los considerados de alta toxicidad. Debido a la oxidación de los sulfuros presentan pH ácido o pueden desarrollarlo, afectando la posibilidad de que haya un crecimiento vegetal sostenible.

En consecuencia, es necesario medir la capacidad de generación de drenaje ácido y controlar el valor del pH a través del tiempo. Este último es el parámetro más importante para el control de la generación del drenaje ácido y la disponibilidad de nutrientes, especialmente de micronutrientes (Qasim, 2015). Un pH menor a 4 o mayor a 9, limita la población microbiana y el proceso de humificación disminuye, por lo que muchas veces es necesario adicionar una mezcla de carbonatos y óxidos para neutralizar el ácido sulfúrico y formar sulfatos de calcio.

1.4.5 Casos de estudio

La “reclamación” de tierras mineras es un sistema utilizado en gran parte de los cierres parciales o totales de mina en los últimos años (Peña y Pérez, 2011, Getty y Morrison-Saunders 2020). Entre las técnicas utilizadas en los últimos años, sobresale la producción de tecnosuelos a partir de residuos mineros. En general, se han utilizado materiales con concentraciones de EPT's bajas y sin capacidad de generar drenaje ácido (DAM), ya que estos parámetros afectan la calidad del suelo y del agua (Echavarría y Morel, 2015).

Para determinar la viabilidad del tecnosuelo como sustrato para llevar a cabo la instalación de una cubierta vegetal se debe determinar los parámetros que determinan la fertilidad del suelo: pH, C.E., C.I.C., condiciones estructurales, y la concentración total y fitodisponible de nutrientes y elementos potencialmente tóxicos (Zanuzzi et al., 2009, Uzarowicz et al., 2011, Närhi, Paavo et al., 2012, Hattab et al., 2014, Wanat et al., 2014, Anawar et al., 2015, Qasim et al., 2015, Forján, 2017, Moreno et al., 2017, Pukish et al., 2018, Santini et al., 2018, Slukovskaya et al., 2017, Sun et al., 2018, Ribeiro et al., 2018, Borges et al., 2019, Forján et al., 2019, Foruvel et al., 2019, Tian et al., 2019, Ruiz et al., 2020, Trippe et al., 2021). Asimismo, es importante medir el desarrollo vegetal en el tecnosuelo. En general se recomienda medir la altura, la longitud de la raíz y el diámetro del tallo (Uzarowicz et al., 2011, Hattab et al., 2014, Wanat et al., 2014, Bolan et al., 2017, Forján, 2017, Moreno et al., 2017, Ribeiro et al., 2018, Santini et al., 2018, Župunski et al., 2018, Forján et al., 2019, Foruvel et al., 2019, Hussain et al., 2020, Martins et al., 2020, Ruiz et al., 2020, Trippe et al., 2021, Li et al., 2021).

En residuos con alto contenido de sulfuros y hierro, es necesario medir la capacidad de generación de drenaje ácido y controlar el valor del pH a través del tiempo. Este último es el parámetro más importante para el control de la generación del drenaje ácido y la disponibilidad de alimento, especialmente de micronutrientes (Qasim, 2015). De acuerdo con Uzarowicz et al., (2020) para la remediación de un depósito de jales rico en sulfuros de hierro y material arcilloso se requiere que el sustrato presente un pH igual o mayor a 4 para poder soportar la vida vegetal y sugieren, con base en la correlación de la acidez y fertilidad, medida como la actividad de la deshidrogenasa y la actividad microbiana, que valores cercanos a 7 son óptimos para lograr un buen desarrollo vegetal y fúngico. Los autores, reporta que un pH menor a 4 o mayor a 9, limita la población microbiana y el proceso de humificación disminuye (Figuras 7 y 8). Estos autores lograron el intervalo de pH óptimo adicionando una mezcla de carbonatos y óxidos para neutralizar el ácido sulfúrico y formar sulfatos. Para una mayor comprensión de los resultados de estos experimentos se calcularon los factores de correlación lineales entre las variables, considerando a todas muestras de diferentes horizontes, pero los resultados fueron bajos y no son estadísticamente significativos (r^2 de 0.22 y .020 respectivamente). Solamente cuando se utilizan los tres valores de las muestras del horizonte superior se determinan mejores valores de correlación, aunque el número de muestras es limitado

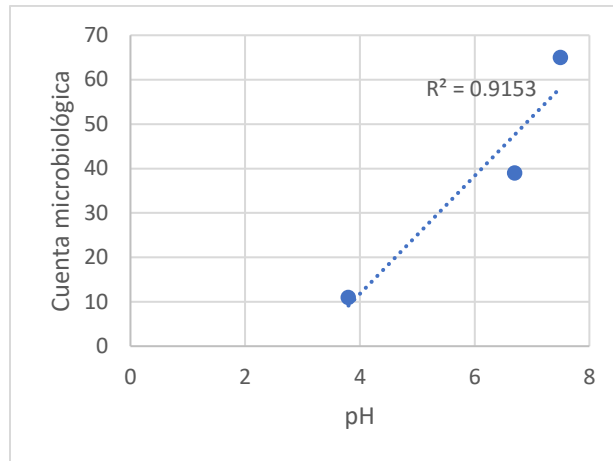


Figura 7. Correlación de pH y cuenta microbiana (Uzarowicz et al., 2020)

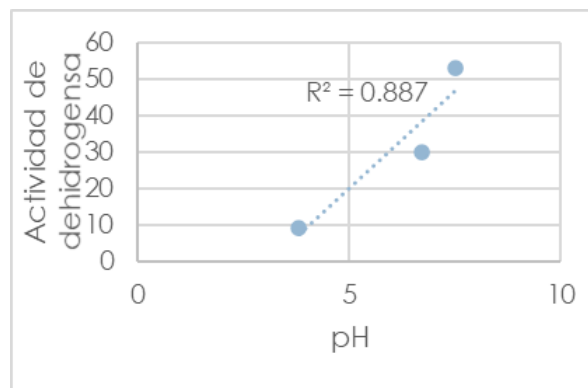


Figura 8. Correlación de pH y actividad deshidrogenasa (Uzarowicz et al., 2020)

Moreno et. al (2020) reportan experimentos para remediar un sitio con residuos mineros (jales) ricos en pirita y generadores potenciales de drenaje ácido. Utilizaron enmiendas orgánicas (estiércol de cerdo, residuos de jardinería, residuos sólidos municipales, residuos de mármol y una mezcla de ellos), logrando aumentar el pH de 3 a valores mayores de 5. El mejor resultado se obtuvo adicionando residuos de mármol y jardinería, lo cual se explica por qué el mármol está formado por carbonatos de calcio y magnesio. Inclusive se lograron valores básicos de (7.76-8.25). La actividad de la arylesterasa y el carbón procedente de la biomasa microbiana aumentaron, factores que relacionaron a la fertilidad de suelo indicaron condiciones adecuadas para la formación de un suelo fértil. Bajo condiciones de pH menores de 4 la actividad microbiológica se redujo un 70%.

Forjan et al. (2019) estudiaron la aplicación de dos enmiendas para suelos de una laguna de sedimentación de una mina de cobre. Las enmiendas fueron a) un producto industrial preparado con 60% de residuos de la planta de purificación, 10% residuos de aluminio, 5% ceniza, 10% de residuos de la agricultura y 5% arena, más un 10% de un componente patentado no reportado, b) biocarbón con la mezcla industrial c) Suelo fértil de plantío de mostaza d). Las pruebas fueron cuatro: 1) Residuo minero más mezcla industrial, 2) Residuo minero más biocarbón, 3) Residuo minero más mezcla industrial más carbón vegetal, 4) Residuo minero más suelo fértil de planta de mostaza 5) Residuo minero más biocarbón más suelo fértil de planta de mostaza 6) Residuo minero más mezcla industrial más suelo fértil 7) Residuo minero sin enmienda. A todos ellos se les midió por 11 meses parámetros de fertilidad y nutrientes y se les plantó materia vegetal.

Los residuos con una acidez de 2.73 y sin capacidad de sostener vida vegetal fueron tratados eficientemente llegando intervalo de pH de 5.9-7.5, en el cual se observó una mayor cantidad de poblaciones microbiológicas. En pH menores al intervalo se encontraron indisponibilidad de nutriente que resultó en un crecimiento al menos 40% menor o inclusive sin la posibilidad de sostener material vegetal como en los tratamientos 2,4 y 7.

El pH no sólo es importante para mantener una concentración adecuada de macro y micronutrientes disponibles, sino también para reducir la disponibilidad de EPT's. Los macronutrientes se clasifican en primarios; nitrógeno, fósforo y potasio, y en secundarios; calcio, magnesio y azufre que representan del 0.1 a 5% del tejido vegetal. Mientras que los micronutrientes están presentes en bajas concentraciones: boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, cobalto, níquel y zinc, los cuales representan menos del 0.025% del tejido vegetal (Boroomand & Grouh, 2001). Los tecnosuelos formados con residuos mineros presentan deficiencias de varios nutrientes. En general las concentraciones de nitrógeno y potasio son muy bajas pues no hay fuentes de estos elementos. Además, cuando presentan pH extremos la disponibilidad de los metales se reduce a pesar de que estén presentes en concentraciones altas, como es el caso del calcio, magnesio y fósforo.

Slukovskaya et. al, (2017) estudiaron la disponibilidad de los elementos bajo diferentes condiciones de pH en suelos contaminados con jales de un yacimiento de Ni y Cu, generadores moderados de acidez (pH aprox. 4). Ellos utilizaron enmiendas minerales con residuos de carbonatos y minerales básicos ricos en Ca y Mg, con lo que se logró aumentar el pH a 6.3-8.1, la fitodisponibilidad de nutrientes aumento y la disponibilidad del Cu y Ni y otros metales se redujo, evitando su movilidad y, por lo tanto, la contaminación de la biota.

Otros tecnosuelos han sido elaborados a partir de residuos procedentes de canteras o depósitos de carbonatos, los cuales tienden a ser básicos y con macronutrientes no disponibles, siendo poco fértiles, como es el caso del estudio reportado por Santini et. al (2018). Estos investigadores estudiaron el comportamiento de residuos sólidos de la industria de bauxita, que por la adición de sosa presentan pH básicos. Las condiciones se mejoraron mediante la adición de enmiendas orgánicas (aguas residuales, residuos de jardinería y suelos arcillosos) con las cuales se logró reducir el pH inicial de los residuos de 9.9 a un rango de 6.65- 6.96, observando la correlación inversa del pH básico con el porcentaje de fertilidad (Figura 9).

Los protones provienen de la formación de ácidos húmicos durante el proceso de descomposición de la materia orgánica no humificada. Asimismo, la adición de arcillas ayuda a retener protones y evitar su presencia en la solución del suelo (Islam et al., 2018). El tecnosuelo producido pudo sostener el desarrollo de pasto bermuda, girasoles mexicanos y zonas con varias hierbas y pasto, y los autores lo proponen como un suelo fértil para la agricultura a largo plazo.

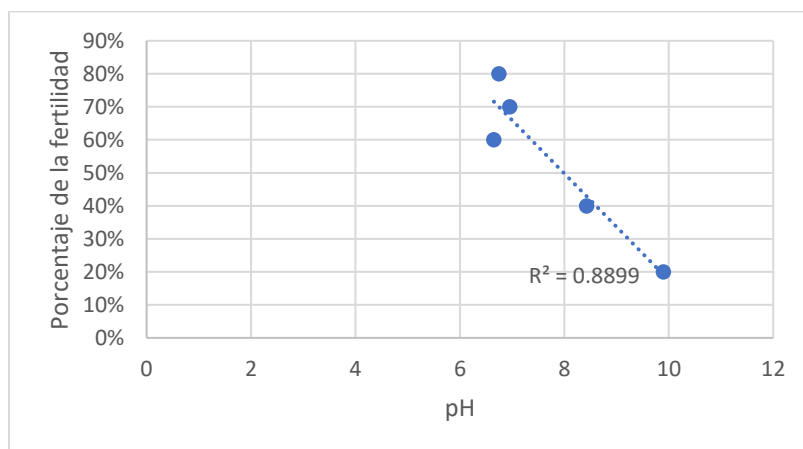


Figura 9. Correlación de pH y fertilidad, Santini et al., 2018

* El porcentaje de fertilidad este basado en el crecimiento vegetal de la zona en un rango de 10-20 años en el terreno minero recuperado.

Con base en los resultados antes mencionados, así como otros estudios publicados (Rabot et al., 2018, Bekmirzaev et al., 2021, Sun et al., 2018, Li et al., 2021) se concluye que el control del pH es determinante para la producción de suelos fértiles o con capacidad de crecimiento vegetal (Zanuzzi et al., 2009, Zornoza et al., 2012, Brown et al., 2016, Lebrun et al., 2018, Pukish et al., 2018, Borges et al., 2019, Tian et al., 2019, Smólczyński, 2020). Sin embargo, hay casos en que la fertilidad está limitada por otros factores, inclusive cuando el sustrato presenta pH cercanos a la neutralidad. Este es el caso, reportado por Ruiz et al. (2020), quienes prepararon un tecnosuelo con tepetate de rocas sedimentarias, limolita gris y lutita negra en Brasil, con características neutras de acidez. En este caso por no haber adicionado ningún mejorador rico en materia orgánica, la baja fertilidad se debió principalmente a deficiencias de nitrógeno, fósforo y potasio. No obstante, estos tecnosuelos obtenían materia orgánica de manera natural por las plantas cercanas y el excremento de animales teniendo un aumento en el carbono orgánico total y los nutrientes que no contenían los materiales originalmente utilizados. A lo largo del tiempo las condiciones fueron cada vez mejores debido a la germinación natural de la vegetación, añadiendo materia orgánica y pudiéndose sostener por sí mismo (Figura 10).

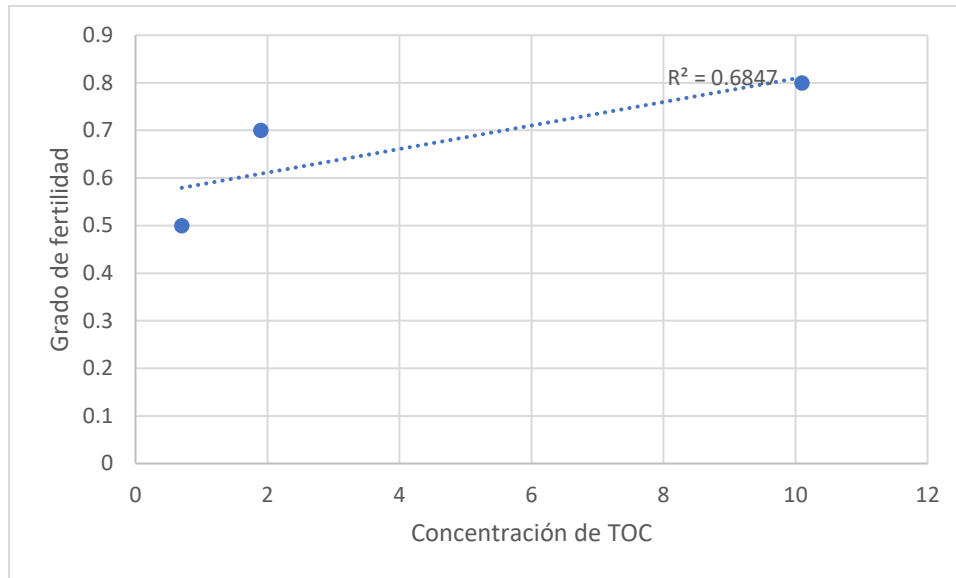


Figura 10. Correlación de TOC y grado de fertilidad (Ruiz et al.,2020).

*El grado de fertilidad es un factor cualitativo con base en un suelo de la zona y el crecimiento de las plantas a través de 2 años

De la misma forma Hattab et al. (2014) utilizaron como fuente de carbono orgánico enmiendas de aguas residuales “CSS” y residuos de madera fresca “RWC” para la formación de suelo utilizando residuos de la minería del acero. Las dos enmiendas orgánicas aumentaron la actividad microbiana, el TOC y los macronutrientes que mejoraron las propiedades físicas, químicas y biológicas del tecnosuelo pero las aguas residuales fueron las que generaron mayor cantidad de ácidos húmicos, los que ayudaron a inmovilizar las fracciones disponibles de Pb, Cu y Mo. Por el contrario, los residuos de madera que tienen más ligninas y menos carbono orgánico generaron menores cantidades de ácidos húmicos y mayores de fúlvicos dejando 13% más disponible al Zn y 8% más al As resultando potencial peligro de contaminación al ambiente por lo que se sugiere utilizar una enmienda orgánica conjunta o directamente de aguas residuales para casos donde se tenga Fe, Pb, Mo, Mn, Zn y Cu (Lozano et al., 1999).

Hay otros casos, como Zanuzzi et al., (2009) que estudiaron los residuos compuestos de diversos depósitos minerales polimetálicos con altos contenidos de Fe, Zn, Pb y sulfuros. Dado el alto potencial de generación ácida adicionaron una mezcla de material calcáreo con enmiendas orgánicas (biosólidos) para aumentar el pH y el contenido de carbono orgánico, generando un tecnosuelo funcional para el ecosistema. En este estudio se reporta un aumento del pH de 2.87 a valores mayores de 7, y una concentración de TOC de 2.5 g/kg de suelo. Se sugiere que el cambio de la estructura irregular a granular redondeada de las enmiendas fue debido a la actividad microbiana a lo largo de 24 meses, sospechando un ambiente propicio para el sostenimiento vegetal.

En otros estudios no solamente se reportan el efecto del pH y la cantidad de materia orgánica, sino que analizan la disponibilidad de nutrientes requeridos por la vegetación. Especialmente, los macronutrientes primarios son los más importantes para que la vegetación se desarrolle sanamente y sin deficiencias en la estructura plantar (Compton & Homann, 1997).

Foruvel et. al, 2018, utilizaron residuos finos de la construcción de plantas hidroeléctricas. En un caso estudiaron residuos depositados en sitios con suelos fértiles y en otro, depositados en zonas con poca materia orgánica y con contenido de carbonatos. Realizaron un experimento con ambos residuos y, con y sin adición de composta. Observaron el crecimiento de la biomasa generada a través de 18 meses. La composta procedía del tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, con un alto contenido de materia orgánica y nutrientes capaces de ser usados como enmienda o fertilizante en la recuperación de tierras y revegetación basados en las mejoras directas e indirectas de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo (Bolan et al., 2017). Los casos donde se tiene un suelo fértil con concentraciones iniciales de NPK (nitrógeno, fósforo y potasio) generaron mayor cantidad de biomasa a lo largo de los 18 meses en virtud del material preexistente. En todos los casos la composta mejoró las condiciones de fertilidad y la disponibilidad de macronutrientes, pero se mineralizó más rápido en los ambientes de suelo fértil debido a las condiciones anteriores de actividades microbianas.

En otros casos, donde los residuos tienen deficiencia de materia orgánica como es el caso de los residuos minero que contienen poco o nada de estos nutrientes, es común el uso de fertilizantes a base de "NPK" para desarrollar el crecimiento de la vegetación en la agricultura. Tal es el caso de Meyer 1980, el cual utilizó enmiendas en jales de asbestos de crisocola, su experimento consistió en 15 muestras las cuales son una combinación de muestra sin enmienda, enmienda de yeso, enmienda de arcillas básicas, en combinación con una mezcla de superfosfato (fertilizante hecho de roca fosforada) y nitrato de calcio en las siguientes proporciones a) sin mezcla de superfosfatos b) 2.5 t/ha c) 5 t/ha. Todos los experimentos que se utilizaron pudieron ser capaces de tolerar crecimiento vegetal, sin embargo, en los que no se agregó la mezcla de fertilizantes resultaron en un crecimiento de raíces y alturas de planta muy pobre en comparación con los que se les agregó fertilizantes debido a la fitodisponibilidad de macronutrientes generando crecimiento vegetal mayor al 200%. Este tipo de enmiendas con fertilizantes son muy eficientes, no obstante, en extensiones grandes de recuperación de suelos aumenta en gran medida los costos asociados por lo que se opta por enmiendas orgánicas que al degradarse adicionen estos elementos.

Santini et. al, 2020 reportan los resultados del estudio del comportamiento de tecnosuelos resultantes de la mezcla de residuos sólidos de la industria de bauxita con enmiendas orgánicas, con relación a la disponibilidad de N y CT. Estos investigadores determinaron una r^2 de 0.74 y 0.59 (Figuras 11 y 12) para las correlaciones entre las concentraciones totales de N y CT, procedentes de la materia orgánica adicionada, y la fertilidad del suelo medida con base en el crecimiento de las plantas. Las enmiendas adicionadas fueron a) aguas residuales b) aguas residuales y suelos arcillosos c) aguas residuales y residuos de jardinería, y d) esquistos triturados sin ninguna fuente de materia orgánica. La prueba en la que se adicionó únicamente esquistos triturados y el residuo sin enmiendas orgánicas presentaron concentraciones muy bajas de macronutrientes.

En cambio, el resto de las pruebas presentaron valores altos de nitrógeno que favorecieron la fertilidad del tecnosuelo. En la prueba en que se utilizaron residuos agrícolas se observó una mayor concentración de K, y presentaron las mejores condiciones de fertilidad para la vegetación.

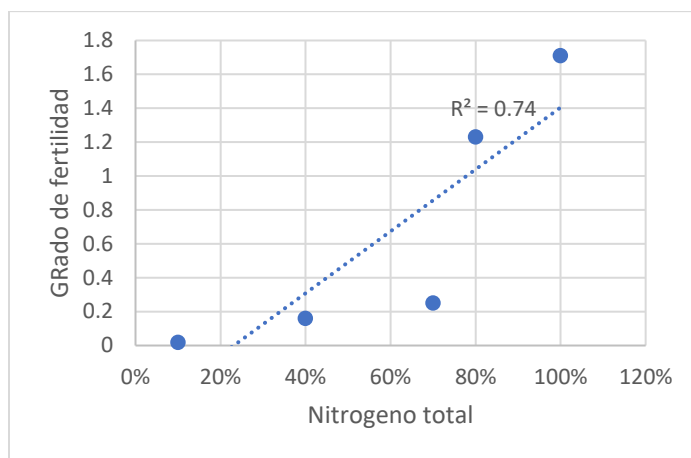


Figura 11. Correlación de nitrógeno total y el grado de fertilidad (Santini et. al, 2020).

El porcentaje de fertilidad este basado en el crecimiento vegetal de la zona en un rango de 10-20 años en el terreno minero recuperado*

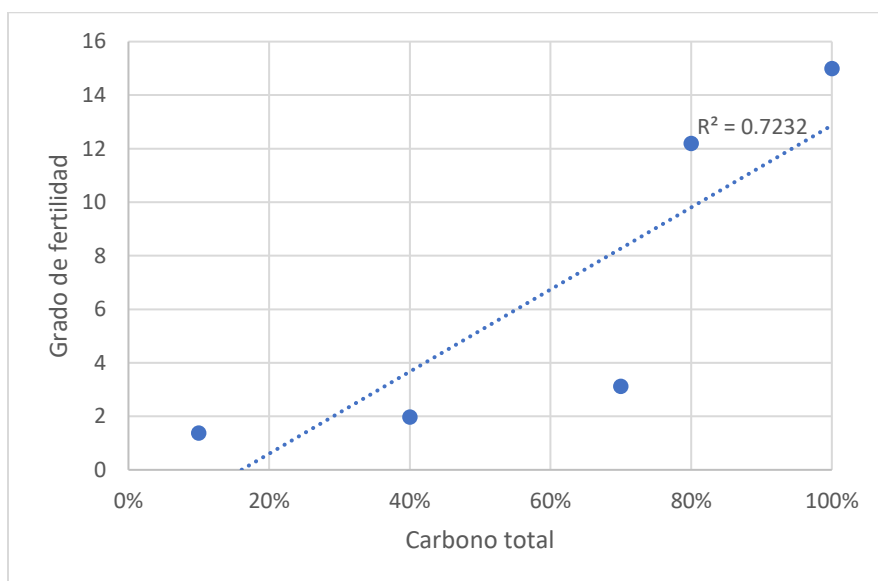


Figura 12. Correlación de CT y el grado de fertilidad (SANTINI ET. AL, 2020).

El porcentaje de fertilidad este basado en el crecimiento vegetal de la zona en un rango de 10-20 años en el terreno minero recuperado

Otra de las características importantes a considerar en la calidad de un tecnosuelo, especialmente con relación a su fertilidad, es la textura que se refiere al porcentaje de arenas, arcillas y limos en la fracción mineral del mismo (Kettler et al., 2001). Este parámetro físico es muy importante pues permite la presencia de aire y agua en el suelo, que influyen en las reacciones abióticas y bióticas del suelo.

Por ejemplo, aunque los suelos de textura arcillosa usualmente presentan una mayor acumulación de carbono orgánico también son los que más rápido lo pierden, mientras que los suelos francos lo conservan durante más tiempo (Lal, 2004). En general, los suelos francos se consideran óptimos para la agricultura.

Chodak y Niklinska, 2010 reportaron diferencias de fertilidad entre los residuos de una mina de carbón con textura arenosa y areno-franca depositados a la intemperie entre los años 1993-1997; los cuales, a partir de la década de 1990 fueron tratados con una mezcla de fertilizantes (60 kg de nitrógeno/ha, 70 kg de fósforo/ha y 60 kg de potasio/ha). Se instaló una capa vegetal y se estudió su evolución durante un año, y los suelos de textura areno-franca fueron los que presentaron los valores más altos de masa microbiana, respiración, deshidrogenasa y actividad ureasa debido a una mejora en retención y disponibilidad de nutrientes.

Wójcik and Krzaklewski, 2007, citado por Smólczyński et al., 2020, indican que el grado de fertilidad de los suelos con texturas francas son hasta un 83% mayor que suelos arenosos. Smólczyński et al., 2020, quienes analizaron en Polonia la fertilidad de diferentes suelos contaminados con polvos de la industria de agregados pétreos con texturas arenosa, areno-franca y franca-arenosa. Encontraron que los suelos franco-arenosos presentaron el mayor grado de humificación y, por ende, el más alto contenido de carbono orgánico y disponibilidad de nutrientes, y el mayor contenido de agua disponible, entre otros factores relacionados con la fertilidad.

No solamente la textura medida como el porcentaje de arena, limo y arcillo, sino en general la estructura del suelo es una propiedad de gran importancia para evaluar la fertilidad de una zona. Esta variable depende directamente de las condiciones climáticas de la zona, pues en etapas de sequía se pueden crear grietas o fallas a través del suelo (Bolan et al., 2017). Por el contrario, en épocas de alta humedad muy alta los poros se saturan afectando el nivel de aire en el suelo y por ende, se daña a la vegetación. En suelos tropicales con alta humedad y temperatura, para generar un medio homogéneo estable y capaz de soportar la vida con una estructura adecuada, se requiere de tiempo para que se desarrollen partículas en formas redondeadas, se integren las raíces a través de las expansiones y contracciones periódicas que ocurren por los cambios de humedad de la tierra de la planta, provocando una rehabilitación minera mucho más rápida (Ruiz et al., 2020)

Los residuos mineros contienen una cantidad variable de minerales solubles conductores de electricidad, principalmente asociados a óxidos de hierro y sulfuros metálicos de Cd, Pb, Cu, Zn etc. (Pérez-Martínez y Romero, 2015). Esta condición no favorece la fertilidad, dado que las células vegetales se desecan por el efecto osmótico, evitando el ingreso de nutrientes (Partida-Ruvalcaba et. al, 2006). Cuando los suelos salinos contienen carbonatos de sodio pueden transformarse a suelos salino-sódicos e inclusive sódicos los cuales no son aptos para la vegetación (Mercado et al., 2011) Por lo tanto, cuando un tecnosuelo presenta alta conductividad eléctrica debe asegurarse un buen drenaje. Uzarowicz et al., 2020 reportan un intervalo de C.E. de 1-3.3 dS/m, en el cual se desarrolla la vegetación. Por otro lado, Moreno et. al, 2020, informan un intervalo mayor de 3-4.7 dS/m e indican que las plantas se desarrollan, pero con síntomas de daño. En valores superiores de 5.9 dS/m el crecimiento vegetal decae súbitamente.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una medida de la capacidad de retener cationes en la superficie activa de arcillas y materia orgánica, y liberarlos cuando se reduce su concentración en la solución (Gardner et al., 2010). Sin embargo, en los residuos mineros la cantidad de arcillas y materia orgánica humificada es limitada y, por lo tanto, presentan baja CIC (Otero y Morales, 1998). La adición de enmiendas orgánicas no solamente aumenta la concentración de nutrientes, sino que aumenta la CIC de los residuos (Bolan et al., 2017). Forjan et al., 2019, estudiaron la aplicación de biocarbón y un producto industrial (Ver página 47). Para el caso del producto industrial y el suelo minero se aumenta la C.I.C. capacidad de intercambio hasta 21.5 meq/100g (cmol/kg), y en cuando se utiliza la mezcla de del producto industrial y biocarbón la C.I.C aumenta a 35.3 meq/100g.

Ruiz et al., 2020 determinaron las C.I.C en suelos creados a partir de materiales de roca sedimentaria, que presentaban deficiencias de MO y, por lo tanto, de nutrientes. Determinaron valores de 24.8 a 36.2 meq/100g, los cuales permiten una adecuada retención de nutrientes. Se germinaron plantas y a través del tiempo, éstas aumentaron la concentración de materia orgánica, permitiendo obtener mejores resultados que los de los suelos naturales del área, los cuales presentaron menores C.I.C (16.9-17.5 meq/100g).

Como se puede observar la plantación de materia vegetal es una técnica efectiva para aumentar la materia orgánica y mejorar la C.I.C. Con la instalación de plantas hiperacumuladoras, se logra una remoción de los mismos del suelo (Cunningham y Lee. 1995, Bolan, 2017, Min y Aoyama, 2007).

No obstante, en algunos casos las condiciones de los suelos minerales no son suficientes para poder realizar una plantación inmediata, por lo que se requiere por un lado elaborar un tecnosuelo y por otro, desarrollar vegetación (Gil-Loaiza et al., 2016. Lee et al., 2014). Tal es el caso reportado por Lebrun, et al., 2017, quienes estudiaron un suelo contaminando con altas concentraciones de Pb y As procedentes de una mina de plata-plomo. Utilizaron carbón vegetal como fuente de nutrientes, control de pH y para aumentar la C.I.C., y plantaron “*S. viminalis*” que se comporta como una hiperacumuladora de Pb, en especial en las raíces logrando un área con concentraciones permitidas para Pb.

Las técnicas combinadas de la creación de tecnosuelos y fitorremediación con plantas hiperacumuladoras es un excelente método para rehabilitar zonas mineras con residuos ricos en EPT's, siempre y cuando estas plantas acumuladoras puedan estar disponibles con facilidad y los costos no sean elevados puesto que en grandes extensiones se vuelve inviable (Raskin et al., 1997); y además, el destino de las plantas asegure que no se dispersen en el ambiente o puedan ser consumidas, por ejemplo que sean incineradas y las cenizas recicladas al proceso minero. Por consiguiente, es más sencillo en algunas ocasiones utilizar plantas de la zona de estudio, monitorear su crecimiento y asegurar que no tenga elementos potencialmente tóxicos fitodisponibles y/o bioacumulables en concentraciones peligrosas. Por ejemplo, es recomendable analizar los elementos totales y biomasa, en raíces y brazos de plantas crecidas en un tecnosuelos elaborados con jales y adicionados con enmiendas orgánicas e inorgánicas, con la finalidad de conocer los riesgos generados por una posible contaminación con metales (Trippe et al., 2021).

Otros investigadores han controlado sus experimentos utilizando parámetros más sencillos, como la altura de la planta, largo del tallo, largo de raíz y diámetro de planta (Foruvel et al., 2019, Slukovskaya et al., 2017, Forjan, 2017, Wanat et. al, 2014, Daws et. al, 2019, Närhi et al., 2012, ISO 11269-1, 2015) y con base en estos datos determinan si las condiciones prevalecientes en cada sitio son adecuadas para soportar la vida de especies vegetales específicas.

La literatura existente menciona algunas metodologías para determinar las características de la fertilidad en suelos naturales, en el caso de suelos mineros contaminados y recuperados a través de fitorremediación, se ha reportado que los parámetros agroquímicos a controlar son la altura de la planta, la fitodisponibilidad de nutrientes y EPT's con extractante DTPA, y cantidad de hojas y longitud de tallo de las plantas hiperacumuladoras (Martins et al., 2020, Wang et al., 2018, Min et al., 2007). Sin embargo, estos criterios se pueden aplicar cuando se utilizan plantas no hiperacumuladoras como es la cebada a manera de bioensayo para determinar la viabilidad de la germinación y la agroestabilización de suelos mineros contaminados con metales como Cu, Cd, Pb y Zn (Guzmán, 2012, Molina, 2015, Cruz, 2017).

2. Zona de estudio

2.1 Generalidades

La unidad minera se dedica a la exploración, extracción, beneficio, producción y venta de minerales de manganeso, teniendo operaciones principalmente en el distrito manganesífero de Molango en el estado de Hidalgo. Este distrito está constituido por 3 unidades mineras; a) Molango, b) Naopa y c) Nonoalco las cuales cubren un área de aproximadamente 1,200 kilómetros cuadrados, y que contienen los depósitos de mineral de manganeso de grado metalúrgico más importantes de Norteamérica y Centroamérica, según el U.S. Geological Survey (Summaries, 2014), que a su vez constituyen casi todas las reservas probadas de manganeso en México con base en los Informes Anuales 2013-2014 de la CAMIMEX.

Hoy en día las operaciones de Autlán están enfocadas en la industria siderúrgica (fabricación de nódulos y carbonatos de manganeso, ferromanganeso alto carbón, ferromanganeso refinado y silicomanganeso), las industrias de pilas secas, de cerámica, de micronutrientes para animales, y de fertilizantes los cuales se distribuyen no solo para el consumo nacional si no que se exportan a E.U.A., Asia, Sudamérica y Europa. (Autlán,2021).

2.2 Ubicación, clima, hidrología, geología

La localización del distrito manganesífero de Molango se encuentra al noreste del estado de Hidalgo, México en la región montañosa de la Sierra madre oriental cuyas coordenadas corresponden a 98° 40' 99" de longitud oeste y 20o 45´ a 21o00´ de latitud norte con respecto al meridiano de Greenwich y una altitud de a una altitud de 1350 msnm. (Figura 13)



Figura 13. Ubicación de la zona de estudio.

Como toda región tropical o subtropical, se presentan dos periodos claramente distinguibles, la temporada de lluvia que en distrito manganesífero de Molango presenta alta nubosidad y una temporada seca parcialmente nublada, en la que de febrero a marzo es templada y calurosa de marzo a junio, cuando se inicia la temporada de lluvia. Que termina generalmente en noviembre. De acuerdo con los registros históricos del Servicio Meteorológico Nacional la temporada más fría dura aproximadamente 4 meses, de finales de octubre a principios de febrero.

La probabilidad de lluvia en el Distrito Manganesífero de Molango varía considerablemente durante el año, de junio a octubre, temporada lluviosa, la probabilidad es de 41%, siendo la precipitación media anual de 800 mm. (Servicio Geológico Mexicano, 2014)

En la zona norte del estado de Hidalgo hay dos regiones hidrológicas principales denominadas “región hidrológica de Pánuco” y la “región hidrológica Tuxpan-Nautla”. El distrito manganesífero de Molango se encuentra dentro de la región hidrológica Pánuco. Los principales cuerpos de agua de esta región son los ríos: Claro, Amajac, Malila, Chichapan, Caxhuicacán; y el arroyo del Agua Fría, los manantiales de Xochico, El Chorro y Atlapachotl, la laguna de Atezca. Aunque hay muchos más cuerpos de agua menores en pueblos, rancherías y potreros. Los ríos desembocan en río Moctezuma el cual a su vez lo hace en el río Pánuco que cual llega al Golfo de México (Figura 14).

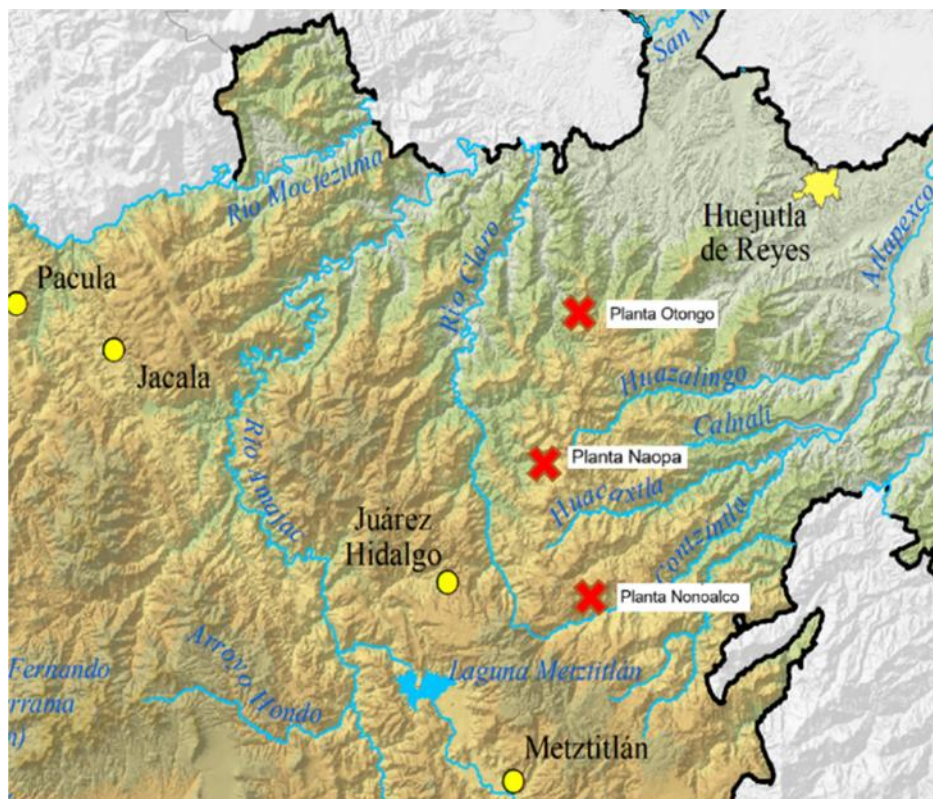


Figura 14. Hidrología de la zona de estudio

Se tienen identificados 4 distritos mineros en la república mexicana, uno de ellos es el Distrito Manganesífero de Molango donde existe el mayor yacimiento de manganeso en México, definido como de “Clase Mundial”, por su volumen, calidad y disponibilidad (Servicio Geológico Mexicano ,2014)

El yacimiento mineral está constituido por la “Formación Cahuascal” de edad Jurásica Media, la cual está compuesta de limolitas y areniscas de color rojizo, aflorando en pequeñas franjas al oriente centro y norte de Molango también conocida bajo el nombre de Tetzintla así como por las formaciones: “Tepéxic, Santiago, Chipoco y Pimienta”, conocidas en conjunto como Nonoalco y que se estiman son de edad Jurásica Tardía, que sobreyacen en contacto discordante a la formación Cahuascal aflorando en una franja que ocupa la parte central de Molango, de norte a sur, conformada por: calcarenitas, calizas arcillosas, calizas con bandas de pedernal y lutitas calcáreas, mismas que en su base conforman un importante yacimiento de lutitas y calizas manganesíferas en donde se identificaron 6 localidades con minerales de Mn las cuales tienen los nombres de Xicalango, Ayotetla, Naopa, Acoxcatlán, Acuatitla y Jalamelco (Azpetia Caballero, 2007), todas ellas concesionadas a la Compañía Minera.

Actualmente, en dichas localidades (Tabla 7) se encuentran en operación tres unidades mineras: Nonoalco, Naopa y Molango de donde se explota y beneficia Mn, esta última cuenta con el único horno de nodulización en el mundo, en el que se producen los nódulos de manganeso, los cuales sirven para fabricar ferroaleaciones.

Por otro lado, la unidad de Nonoalco es una mina de cielo abierto en donde se extrae bióxido de manganeso natural (MnO_2) principalmente. Dado que de la Unidad Minera de Naopa se extraen carbonatos en su mayoría, su mineral se envía tanto al horno de nodulización como a la industria siderúrgica, por lo que sus reservas resultan estratégicas para la producción total del distrito.

La concentración de Mn y su mineralización no es homogénea debido a la composición mineralógica del yacimiento, la parte sur (Nonoalco) está constituido en su mayoría por nsutita $(Mn^{2+})_x(Mn^{4+})_{1-x}(O)_{2-2x}(OH)_{2x}$, pirolusita (MnO_2), criptomelano $[K(Mn^{4+}, Mn^{3+})O_{16}]$, hausmanita (Mn_3O_4), y birnesita, con arcillas, hematita y limonita; mientras que en Tetzintla, se tiene manganocalcita ($MnCaCO_3$), kutnahorita $Ca(Mn, Mg, Fe)(CO_3)_2$, rodocrosita ($MnCO_3$) y calcita ($CaCO_3$) con minerales accesorios de arcilla, cuarzo, pirita, entre otros. A cada una de las zonas minerales se le da un tratamiento y beneficio diferente. En Molango se producen nódulos de óxido de manganeso (II) y carbonatos de manganeso, dióxido de manganeso grado batería, dióxido de manganeso grado cerámico y óxido manganeso (Andrade Salaverría, 2016), que se utilizan para la industria del acero, de baterías, cerámicas y alimentos

Tabla 7. Características geológicas de los afloramientos ricos en Mn de la zona (Molina y Piñon, 2018)

Localidad	Descripción
Ayotetla	Las rocas que afloran corresponden a calizas de la Fm. Santiago, en la parte basal, lutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco (mena de manganeso) y calizas plegadas de la Fm. Pimienta, que sobreyacen a toda la secuencia. Las lutitas y calizas manganesíferas presentan color negro a café oscuro, de estratificación delgada (0.2 a 0.5 cm) a masivas, intensamente plegadas, fracturadas y deleznales.
Naopa	Las rocas presentes en la mina son en su parte superior; areniscas y calizas de la Fm. Pimienta (con espesores de hasta 30 m) duras, consistentes y fracturadas, que sobreyacen a las lutitas, calizas y calcilutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, las cuales presentan estratificación delgada, color negro, poco consistentes y deleznales. El afloramiento es extenso, 1,000 m de largo, 200 m de ancho y 60 m de alto. La mina se llama Naopa y actualmente se compone de dos tajos a cielo abierto de carbonatos, en donde se tienen de 30 a 40 m de descapote con un espesor del manto de Mn de 8 a 12 m. El tajo mayor mide 700 m de largo, 180 m de ancho y 40 m de alto. El tajo menor tiene 450 m de largo, 200 m de ancho y 30 m de alto.
Acoxcatlan	En esta localidad afloran lutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, con estratificación muy delgada (0.5 a 0.3 m de espesor), con rumbo N45°W e inclinación de 25°SW. El afloramiento es extenso, con 200 m de longitud, 35 m de ancho y 4 m de alto, se le puede medir a lo largo de una loma. En estas lutitas manganesíferas se desarrolló un socavón, de aproximadamente 1,000 m de longitud que atraviesa transversalmente el cerro en la cota 1,130 msnm.
Acuatitla	Las rocas consisten de lutitas y calcilutitas manganesíferas de la Fm. Chipoco, de estratificación delgada, de color negro a café oscuro, intensamente fracturadas y cizalladas, con bajo grado de metamorfismo. La superficie de la concesión abarca 228 hectáreas. El afloramiento de lutitas manganesíferas tiene las dimensiones siguientes: 1,400 m de largo, 320 m de ancho y 10 m de alto, con un volumen potencial estimado es de 4'480,000 m ³ .

2.3 Yacimiento de Mn

Los minerales de manganeso están compuestos en su mayoría de óxidos, derivados directamente de óxidos directamente de los carbonatos siendo clasificados como un yacimiento epigenético, lo que representa un proceso geológico reciente de transformación secundaria de los sedimentos de manganeso producida por la oxidación y lixiviación de los afloramientos bajo condiciones favorables. (Alexandri et. Al, 1985).

Estos yacimientos epigenéticos están compuestos por dióxido de manganeso, predominando la nsutita, pirolusita, criptomelano, haumanita y birnesita todos ellos de color negro presentando arcilla interestratificada de color amarillo ocre, hematita y limonita con fracturas y cavidades. En promedio el mineral de interés contiene aproximadamente 40% de Mn, Fe 8.0%, SiO₂ 3%, Al₂O₃ 3%, Cao 1.0%, MgO 0.1 %.

En sus orígenes las rocas carbonatadas se lixiviaron con aguas meteóricas ácidas, que liberaron en soluciones iones: Mn⁺, Fe²⁺ y Mg²⁺. Al neutralizarse la acidez de las soluciones y encontrarse éstas en presencia de oxígeno, pueden precipitar el manganeso y también algo de hierro en forma de hidróxido, que finalmente puede cristalizar como óxido. Todas las condiciones locales favorecen este proceso; exceso de humedad, vegetación exuberante, confinamiento de circulación de las soluciones y gran permeabilidad de las capas superiores, en contraste con las rocas impermeables de la Formación Santiago. (Alexandri et. al, 1986).

2.4 Proceso minero-metalúrgico

Los minerales son extraídos de diversas unidades mineras, tanto subterráneas (Nonoalco y Molango) y a cielo abierto (Naopa). El mineral es transportado a un tamaño de partícula proveniente de la plantilla de la voladura de explotación (Aproximadamente 20 pulgadas) mediante camiones en Naopa y por bandas en Nonoalco y Molango siendo almacenado en tolvas, de donde se mueve por camiones a la planta de beneficio. Los minerales son triturados en quebradoras hasta $\frac{3}{4}$ de pulgada y seleccionados mediante cribas vibratorias, este material es alimentado al horno rotativo donde se calcinan para quitar toda la humedad, se reducen los carbonatos y óxidos de manganeso, y finalmente se aglomeran en piedras artificiales llamados nódulos de manganeso. Posteriormente, los nódulos se dejan enfriar para ser clasificados en una criba vibratoria y posteriormente trasladados a las plantas de ferroaleaciones de la empresa localizadas en diversos estados de la república mexicana.

Durante el proceso se generan partículas muy finas que mantienen las mismas características químicas que los productos más grandes (materia prima o nódulos), pero por sus dimensiones no pueden ser aprovechados lo que evita su recirculación al proceso, almacenándose así en el colector de polvos. Estos finos representan el 10% del producto final originando 1,000 T al día de material no aprovechable, siendo dispuestos en un talud de residuos al aire libre como destino final, pero sin tener un control completo en la dispersión hídrica o eólica de estos polvos, pudiendo ser considerados como contaminantes para las poblaciones expuestas (Comunicación verbal, Molango 2021) .

2.5 Impacto de los residuos metalúrgicos

El Mn es un elemento común en la corteza terrestre representando el 0.01% y teniendo concentraciones en un rango de 2 a 7,000 mg/kg con una media promedio en los suelos de 330 mg/kg (Vasile Scăețeanu et al., 2013, EPA, 2003). La presencia de este elemento es normal para los seres humanos y no genera un efecto tóxico en concentraciones menores a 10 mg/día (EPA, 2003). Asimismo, este elemento puede estar presente en concentraciones mayores en la naturaleza, pero de manera no disponible para los seres vivos, precipitado, estabilizado o sorbido, resultando en un riesgo por toxicidad muy bajo.

La principal vía de ingreso del Mn es la ingesta, la cual es producida por la sedimentación o deposición del transporte del metal a través del agua y el aire, contaminando sitios de cultivo donde el manganeso está presente en los alimentos. No obstante, cuando entra al cuerpo humano es posible su control mediante el sistema homeostático y desechado a través de las heces. (Clatempa, 2018).

La otra ruta principal es mediante la inhalación, siendo dependiente del tamaño de partícula para poder ser considerado como “respirable” cuando se encuentran en fracciones más finas a 2.5 P.M debido a que las partículas más gruesas pueden ser fácilmente eliminadas en el tracto digestivo. La fracción respirable es peligrosa a causa de la falta de barreras o procesos que eviten el transporte a través del sistema respiratorio y que van directamente al sistema nervioso del ser humano.

3. Compostaje

3.1 Composta

El compostaje de los residuos orgánicos es un proceso biológico (biooxidativo) que combina fases mesófilas y termófilas, sumamente eficaz en la descomposición y estabilización de la materia orgánica como consecuencia de las actividades metabólicas combinadas de una amplia gama de microorganismos, cuyo crecimiento está condicionado por la temperatura, el porcentaje de humedad y la concentración de oxígeno, así como la naturaleza variable del material que se va a transformar (Chen et al., 2011) (Figura 15). El compostaje es, por tanto, un proceso de transformación de materia orgánica por medio de acción microbiana; se puede definir como la mineralización y humificación parcial de las sustancias orgánicas mediante reacciones microbianas o como un proceso de descomposición biológica aerobia de la materia orgánica en condiciones controladas de temperatura, humedad y aireación, seguida por una estabilización y maduración del producto. Este proceso se realiza bajo condiciones óptimas durante un periodo determinado y relativamente corto (Iglesias, 2014)



Figura 15. Ejemplos de pilas de composta en montículo (arriba e izquierda) y en compostero (derecha).

3.2 Fases de compostaje

Durante el proceso de compostaje, se lleva a cabo una compleja sucesión de poblaciones de microorganismos capaces de degradar o descomponer la materia orgánica compleja. La descripción de los microorganismos que intervienen en el proceso de compostaje es compleja, debido a que las poblaciones y las comunidades varían continuamente en función de la evolución de la temperatura, disponibilidad de nutrientes, concentración de oxígeno, contenido de agua, pH, entre otros.

La temperatura es un indicador de la actividad microbiana anterior y, asimismo, un indicador de la tasa de actividad actual. El ambiente del compostaje se limita a sí mismo cuando la acumulación de calor es excesiva. A medida que se va elevando la temperatura, las poblaciones microbianas son reemplazadas por otras mejor adaptadas, y cada una de ellas posee una duración limitada. En el caso de realizarse una correcta y continua aireación, la fase termófila continúa hasta que la producción de calor es inferior a la disipación del mismo, debido al agotamiento de los compuestos fácilmente metabolizables (Laich, 2011).

Uno de los factores principales y determinantes del compostaje es la temperatura que conduce el desarrollo del proceso. Básicamente, se considera que el compostaje en óptimas condiciones puede dividirse en 4 fases (Figura 16):

- **Fase mesófila I inicial** (temperatura ambiental hasta los 45 °C): en esta etapa comienza la degradación de los compuestos más fácilmente biodegradables, como azúcares, grasas, almidón y proteínas, que tiene como consecuencia el aumento de la actividad microbiana y la elevación de la temperatura. Esta etapa puede durar desde horas hasta varios días.
- **Fase termófila** (45-70°C): a medida que se eleva la temperatura los organismos adaptados a temperaturas altas reemplazan a los organismos mesófilos. De esta manera, continúa la degradación de los compuestos más lábiles desarrollándose una actividad metabólica elevada que genera la prolongación de las altas temperaturas. En esta etapa comienza la degradación de los compuestos más complejos y resistentes por parte del microbiota termófilo. Debido a las elevadas temperaturas se produce la higienización del sustrato al eliminarse los patógenos, parásitos y semillas de malas hierbas. Esta etapa puede durar desde varios días a incluso meses dependiendo del tipo de residuo, las características del sistema y el control sobre el proceso.
- **Fase de enfriamiento o mesofílica II**: el agotamiento de los materiales fácilmente biodegradables conlleva la disminución de la actividad microbiana y, con ello, el descenso térmico hasta temperaturas ambientales, produciéndose la recolonización por parte del microbiota mesófilo con capacidad para degradar compuestos como la celulosa, hemicelulosa y otros polímeros. Esta fase puede durar desde varios días a semanas por eso, en ocasiones, la fase de enfriamiento y maduración se consideran como una única etapa del proceso.

- **Fase de maduración:** el material orgánico se estabiliza, predominando los procesos de degradación de los compuestos más recalcitrantes y la polimerización de sustancias similares al humus. Esta etapa del proceso suele requerir varias semanas o inclusive meses. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, las condiciones ambientales, el sistema de compostaje, las operaciones realizadas durante el proceso y la calidad de compost requerida, la duración del compostaje es variable y puede prolongarse desde los 3-4 meses hasta el año (Tchobanoglous, 1994).

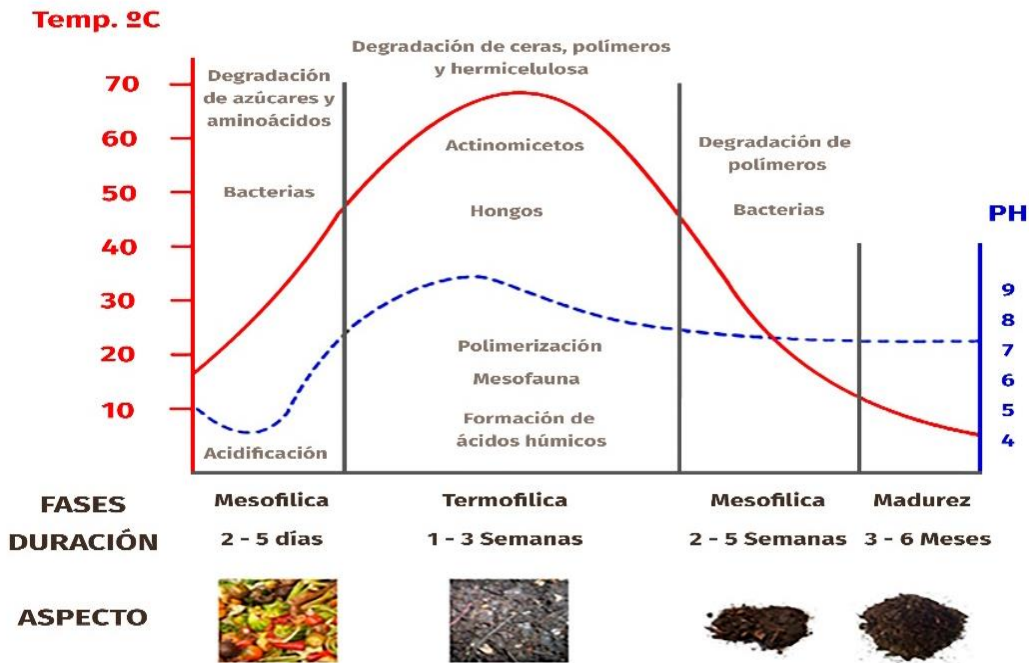


Figura 16. Fases del proceso de compostaje y el aspecto de la materia orgánica.

Una amplia diversidad de microorganismos conforma las poblaciones mixtas del proceso de compostaje. Las más importantes son bacterias, Actinomycetes y hongos filamentosos. Sin embargo, es importante mencionar que existen factores relacionados con el sustrato y otros parámetros de la composta que puedan limitar el desarrollo del microbiota particular en cada fase siendo los principales (Villar, 2017):

- Espacio libre y tamaño de la partícula del residuo orgánico.
- Humedad
- Relación C/N
- Temperatura
- pH
- Oxígeno

Asimismo, se deben considerar una mezcla de varios factores para asegurar que se tenga una descomposición adecuada de la materia orgánica y un tiempo de madurez de la composta corto. Las consideraciones más importantes se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Consideraciones importantes de diseño para el proceso de compostaje aerobio, (Tchobanoglous, 1994).

Característica	Observaciones
Tamaño de partícula	Para obtener resultados óptimos el tamaño de los residuos sólidos debería estaré entre 25 y 27 mm
Relación carbono-nitrógeno (C/N)	Las relaciones carbono-nitrógeno iniciales (por masa) de entre 25 y 50 son óptimos para el compostaje aerobio. Con relaciones más bajas se emite amoniaco. También se impide la actividad biológica con relaciones más bajas. Con relaciones más altas, el nitrógeno puede ser un nutriente limitante.
Mezcla y siembra	El tiempo de compostaje puede reducirse mediante la siembra como residuos sólidos parcialmente descompuestos, aproximadamente del 1 al 5 % en peso. También pueden añadirse fangos de aguas residuales a los residuos sólidos preparados. Cuando se añaden los fangos, el contenido de humedad final es la variable fundamental.
Contenido en humedad	El contenido de humedad debería estar entre el 50 y el 60 % durante el compostaje. El valor optimo parece ser el 55%.
Mezcla/ volteo	Para prevenir el secado, encostramiento y la canalización de aire, el material que está comportándose debería ser mezclado o volteado regularmente o cuando sea necesario. La frecuencia de la mezcla o volteo dependerá del tipo de compostaje.
Temperatura	Para obtener mejores resultados, la temperatura debería mantenerse entre 50 y 55 °C durante los primeros días y entre 55 y 60 °C para el resto del periodo de compostaje activo. Si la temperatura sube por encima de 66 °C la actividad biológica se reduce significativamente.
Control de patógenos	Si se lleva a cabo correctamente, se pueden destruir todos los patógenos, hierbas malas y semillas, durante el compostaje. Para conseguir esto, la temperatura debe mantenerse entre 60 y 70 °C durante 24 horas.
Requisitos de aire	El aire con por lo menos el 50 % de la concentración de oxígeno inicial restante debería llegar a todas las partes del material que esta compostándose para conseguir resultados óptimos, especialmente en los sistemas mecánicos.
Control de pH	Para lograr una descomposición aerobia optima, el pH debería permanecer en el rango de 7 a 7.5. Para minimizar la perdida de nitrógeno en la forma de gas amonio, el pH no debería sobrepasar un valor de 8.5.
Grado de descomposición	El grado de descomposición puede estimarse mediante la medición de la bajada final de temperatura, el grado de la capacidad de autocalentamiento, la cantidad de materia orgánica descomponible y resistente en el material compostado, la subida del potencial redox, la absorción de oxígeno.
Necesidad de terreno	Las necesidades de terreno para una planta con una capacidad de 50 t/d serán de 6,000 a 8,000 m ² . El área de terreno necesario para una planta mayor será con relación a t/d.

Las bacterias son las más numerosas en el proceso de compostaje, y constituyen entre el 80% y el 90% de los microorganismos existente en el compost. Se trata de un grupo de gran diversidad metabólica, que utilizan un amplio rango de enzimas que degradan químicamente una gran variedad de compuestos orgánicos. La cuantificación de las bacterias aerobias totales representa, de alguna manera, un índice de actividad biológica. Dentro de este tipo de microorganismos, se puede destacar el grupo de las Pseudomonas. No obstante, si la temperatura es superior a 70°C se produce la muerte de la mayoría de las bacterias pudiendo permanecer en el sustrato los hongos en forma esporulada y especies de bacterias Gram-negativas Thermus

La participación de los Actinomycetes durante el proceso de modificación de la materia orgánica del compost es relevante, debido a la capacidad enzimática para degradar compuestos orgánicos complejos (celulosa, lignina, etc.). Asimismo, muchas de las especies que participan en este proceso son tolerantes a las temperaturas que alcanza el compost durante el proceso de degradación aeróbica. Por tal motivo, es un grupo de microorganismos abundante en la composta, y es importante conocer su evolución y abundancia durante la utilización del mismo como sustrato de siembra. Asimismo, poseen la capacidad de regular el microbiota rizosférica a través de la producción de antibióticos y otros compuestos.

Los hongos filamentosos constituyen un grupo muy amplio. Estos pueden estar implicados durante el proceso de compostaje, participando en la degradación aeróbica de la materia orgánica debido a su alta capacidad lignocelulolítica. Asimismo, se encuentran en el suelo como parte de la microbiota normal, implicados en procesos de degradación y solubilización de compuestos orgánicos complejos y compuestos inorgánicos.

En términos generales, las poblaciones de microorganismos que participan varían entre sí en; el rango de temperatura en el que actúan, los sustratos que utilizan, la tolerancia al pH y el oxígeno demandado (Tabla 9). En esta sucesión de microorganismos, cada población se adecúa al ambiente creado por la población anterior. La sucesión de estas poblaciones generalmente se asocia a la temperatura (Ryckeboer et al., 2003)

Tabla 9. Presencia de microorganismos según la etapa de compostaje (Ryckeboer et al., 2003)

Microorganismos	Etapas del compostaje			N° especies
	Mesofílica 20 °C-40 °C	Termofílica 40 °C-70 °C	Mesofílica 70 °C-20 °C	
Bacterias				
Mesófilas	10 ⁸	10 ⁶	10 ⁶	6
Termófilas	10 ⁴	10 ⁹	10 ⁹	1
Actinomicetes				
Termófilos	10 ⁴	10 ⁸	10 ⁵	14
Hongos				
Mesófilas	10 ⁶	10 ³	10 ⁵	18
Termófilas	10 ³	10 ⁷	10 ⁶	16

3.3 Técnicas aerobias para el tratamiento de composta

- Pilas o montículos.

La técnica de compostaje en pilas se trata de uno de los métodos más antiguos para la elaboración de composta. Consiste en formar pilas cuyas dimensiones se encuentran, los más grandes, entre 2.44 y 3.05 m de alto y 6.1 y 7.6 m de ancho y, los más pequeños, entre 1.83 y 2.13 m de alto y 2.27 y 2.88 m de ancho. Entre las variables que se controlan en esta técnica se encuentran el tamaño de partículas [entre 2.54 y 7.62 cm (una y tres pulgadas)], la humedad (Entre 50 y 60%), el tiempo de aireación (una o dos veces a la semana durante cuatro o cinco semanas), un pH (5-8) y la temperatura (ligeramente arriba de 55°C). Cuando la pila alcanza la temperatura mencionada, se pueden dejar en reposo durante tres o cuatro semanas más para su maduración (Tchobanoglou, 1994).

La técnica tiene diversas variables dependiendo el grado de mecanización, la cantidad de material a tratar, el tiempo que se requiere de maduración de composta y terreno disponible. Entre las subvariantes mencionadas se encuentran:

- Pilas estáticas

Las pilas estáticas son montículos que no se agita o se le adiciona aire por todo el proceso de compostaje. No descompone todos los tipos de materiales orgánicos por lo que solo se pueden adicionar materiales de descomposición sencilla como residuos de comida, residuos de jardines y lodos, ya que las características de este permiten que la convección natural de aire se vea limitada sólo en una pequeña parte del volumen total de la pila (Docampo, 2013, Dick et al., 2000)

- Pilas estáticas aireadas

La pila de fermentación es estática y en su formación se ha dispuesto un sistema mecánico de ventilación por tuberías perforadas o por un canal empotrado en la solera. Las tuberías se conectan con un ventilador que asegura la entrada de oxígeno y la salida de CO₂. Esta ventilación puede hacerse por succión o inyección de aire o bien, mediante sistemas alternantes de succión e inyección. Las pilas aireadas son sometidas a la inserción de tubos por donde se adiciona el aire y se llevan a cabo de manera más rápida la descomposición de la materia orgánica. (Docampo, 2013, Negro et al., 2000)

- Con volteo mecánico

Son pilas dispuestas en filas de forma triangular que se agitan mecánicamente o girando periódicamente para adicionar O₂. Esta técnica de compostaje se caracteriza por el hecho de que la pila se remueve periódicamente para homogeneizar la mezcla y su temperatura, a fin de eliminar el excesivo calor, controlar la humedad y aumentar la porosidad de la pila para mejorar la ventilación. Después de cada volteo, la temperatura desciende del orden de 5 o 10 °C, subiendo de nuevo en caso de que el proceso no haya terminado. La frecuencia del volteo depende del tipo de material, de la humedad y de la rapidez con que deseamos realizar el proceso, siendo habitual realizar un volteo cada 6-10 días. Normalmente se realizan controles automáticos de temperatura, humedad y oxígeno para determinar el momento óptimo para efectuar el volteo. Es muy usual que los volteos se lleven a cabo con una simple pala cargadora, recogiendo y soltando del material para posteriormente reconstruir la pila. Sin embargo, para materializar esta técnica de compostaje, existe maquinaria específicamente diseñada para conseguir un mezclado del compost de máxima eficiencia (Docampo, 2013, Tchobanoglou, 1994)

- Biorreactor

Los biorreactores son receptáculos cerrados en los cuales el sustrato se va introduciendo y este se descompone en su interior gradualmente, se pueden controlar de mejor manera las condiciones ambientales propicias para el crecimiento de microorganismos que se cultivan como: temperatura, pH, oxigenación, concentración de gases (O₂/CO₂), presión, agitación, entre otras (Ruiz et al., 2007). Los biorreactores permiten obtener compost maduro en tiempos más cortos que el resto de los sistemas, lo cual reduce los tiempos de residencia del material, sin embargo, necesitan de un costo de inversión mucho mayor a las pilas (Negro et al., 2000)

- **Lombricomposta**

Es el proceso de biooxidación y estabilización del material orgánico bajo condiciones controladas a través de la acción conjunta de especies específicas de lombriz y microorganismos bajo temperaturas mesofílicas. El producto de la lombricomposta es un fertilizante de alta calidad que provee nutrientes de manera soluble, con concentraciones altas de nitrógeno, fósforo y magnesio. Asimismo, tiene alta población microbiológica benéfica y libre de patógenos.

Para el proceso de compostaje se necesita un contenedor cerrado con reducción de partícula y mezcla a mano es el sistema con mejores resultados. Puede tenerse un contenedor fijo (construido de ladrillo) o temporal (madera, materiales compuestos, plástico). Conviene calcular las dimensiones basándose en un 70% de la producción máxima de residuos a utilizar, y una zona de almacén alternativo para suministros máxima de materia prima. También es recomendable que el contenedor tenga tapa con orificios para permitir la aireación, si bien puede taparse con plástico negro a fin de conservar la humedad y aislar la luminosidad

La temperatura y la humedad son los factores ambientales más importantes en los sistemas de elaboración de lombricomposta. Al consumir materia orgánica, los microorganismos producen calor que puede acumularse en el contenedor debido a que los mismos materiales actúan como aislantes al ambiente. La temperatura ideal dentro del composteo es de entre 20°C y 25°C, aunque las lombrices pueden sobrevivir en un rango de 5°C a 35°C. Es importante un ambiente húmedo para prevenir la deshidratación de la lombriz y ayudarla a su desplazamiento en el sustrato (Mendoza y Mendoza, 2018).

La maduración la composta producida por las lombrices luego de 16 semanas, aunque a las seis semanas el producto es suficientemente estable como para ser utilizado en jardines exteriores donde el proceso de descomposición continuará sin ningún impacto ambiental negativo (Mina, 2014).

4. Metodología

4.1 Muestreo:

Con el fin de evaluar y clasificar los residuos minero-metalúrgicos a utilizar, se lleva a cabo un muestreo para diversos residuos precedentes da lo largo del proceso de explotación y beneficio de las diferentes unidades mineras que se tienen en la región. Las muestras son obtenidas con base en su cantidad y disposición, tomando aquellas que son consideradas como residuos para la empresa debido a sus características fisicoquímicas.

Las muestras compuestas están formadas por una mezcla de al menos cinco muestras individuales de 1 kg de peso en puntos seleccionados a juicio de experto siendo la muestra de “Polvos residuales de la planta metalúrgica (talud)”. La muestra compuesta del talud fue la que se preparó con más muestras individuales tomadas en 20 puntos, debido a la dimensión del sitio de disposición (12 taludes de 10 metros de altura). Las muestras colectadas se describen en la Tabla 10, todas ellas fueron almacenadas en bolsas de plástico de calibre 40, etiquetadas y enviadas al laboratorio de Biogeoquímica Ambiental para su caracterización.

Tabla 10. Origen de los residuos de Mn

Muestra	Clave	Descripción de la muestra
Suelos de referencia	SR	Suelos de la zona manganesífera sin afectaciones, con materia orgánica presente y vegetación.
Sedimentos de la presa Tlaltepingo (0-5cm)	SMn 0-5	Sedimentos de la presa Tlaltepingo superficiales (0-5cm). en la zona directa de deposición.
Sedimentos de la presa Tlaltepingo (5-35cm)	SMn 5-35	Sedimentos de la presa Tlaltepingo superficiales (5-35 cm) en la zona lejana a la deposición.
Sedimentos de la presa Tlaltepingo mezclados	SMn	Sedimentos de la presa Tlaltepingo mezclados
Polvos residuales de la planta metalúrgica (talud)	PT	Residuos mineros del proceso de nodulización que por su tamaño de partícula es inviable su reincorporación al proceso y
Residuos de la separación física del MnCO ₃ en la mina	RN	Residuo minero de la unidad Naopa depositado al aire libre
Residuos de la separación física del MnCO ₃ en la mina	RN+S	Residuo minero de la unidad Naopa depositado y cubierto con suelo de despalme para rehabilitación de suelo.
Lamas de la unidad Nonoalco	LMn	Residuos mineros de la unidad Nonoalco (Lamas) que por su tamaño de partícula fino es inviable su recuperación metalúrgica
Azolve de derrames de la tubería de la planta de Nonoalco	A-No	Azolve de la unidad Nonoalco tomado a lo largo del proceso de beneficio.

4.1.1 Preparación de sustratos: secados y tamizado

Una vez obtenidas las muestras se secaron a temperatura ambiente en charolas. Estas fueron cubiertas con plásticos para evitar su contaminación con polvo. Se homogenizaron por el método de cuarteo en cantidades suficientes para los experimentos. Una parte se pasó por un tamiz de malla 10 para obtener al menos 1 kg de muestra para los análisis físicos. Finalmente se utilizó una muestra fina de malla 200 para los análisis químicos de acuerdo con la NMX-AA-132-SCFI-2016 (Secretaría de Economía, 2016)

4.2. Caracterización de los residuos de Mn

4.2.1. Análisis de pH y conductividad eléctrica en laboratorio.

El pH es un parámetro determinante para evitar la generación de drenaje ácido y proliferar la fertilidad del sustrato. La determinación del pH en los residuos de Mn se llevó a cabo en un potenciómetro marca Thermo, modelo 720, con un sensor para compensar la temperatura siguiendo el método EPA 9045D, usando una relación masa de muestra y agua desionizada de 1:3 y agitación orbital por 1 hora. La calibración del equipo se realizó en tres valores, utilizando materiales de referencia certificados, en el Apéndice 1 se describe el procedimiento analítico a detalle.

La conductividad eléctrica se determinó siguiendo el mismo método utilizado para determinar pH. Se utilizó un conductímetro Corning modelo 441 calibrado con dos puntos, el primero correspondió a la lectura del aire y el segundo al valor obtenido con un estándar de 12.88 mS/cm, siguiendo el método EPA 9040C (ver el Apéndice 1).

4.2.2 Análisis de elementos totales en los residuos de Mn por Fluorescencia de rayos X (FRX).

Para la determinación de elementos se utilizó el método de espectrometría de fluorescencia de rayos X debido a que es un método rápido, preciso y sencillo. La preparación de las muestras es simple y solamente se requiere de una pequeña porción para realizar el análisis. (Beckhoff, B. 2006).

Este método se basa en la cuantificación de la energía de la radiación liberada durante las transmisiones de los electrones en los átomos. La determinación es llevada a cabo en un analizador portátil de rayos X Olympus DP6000 mediante el procedimiento de la EPA 6200. El equipo utiliza los materiales de referencia certificados "blanco", NIST Montana 2710a y Montana 2711a. Cada muestra se analizó en modo suelos con tres intensidades durante 60 segundos y en modo geoquímico con tres intensidades por 80 segundos. Los análisis se llevaron a cabo por duplicado utilizando ambos modos (Apéndice 1).

4.2.3. Análisis de especies minerales por difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es un método no destructivo y apropiado para materiales sólidos como metales y minerales en fase cristalina puesto que se basa en el acomodo de átomos específico de cada mineral (Ozols, 2009).

La determinación de la mineralogía se realizó en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus en el instituto de Geología en el laboratorio de Geoquímica-ambiental, UNAM. La medición se efectuó en un intervalo angular de 5° a 55° con un escaneo de 100 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto. Cada muestra se analizó por duplicado y la identificación se llevó a cabo con el software X-Powder utilizando una base de datos certificada (Apéndice 1).

4.2.4 Determinación de capacidad de intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C) es una medida de cantidad de cargas negativas presentes en las superficies de los minerales y de los componentes orgánicos del suelo (arcilla, materia orgánica o sustancias húmicas). Representa la cantidad de cationes que las superficies pueden retener (Ca, Mg, Na, K, NH_4 etc.). La unidad internacional que se utiliza para representar la C.I.C es cmol/kg . Sin embargo, desde el punto de vista de fertilidad de suelos la unidad es meq/100 g ambas son equivalentes, pero en vista que el presente trabajo está enfocado en tecnosuelos se utilizó esta última (Ross y Ketterings, 1995).

Para la determinación se pesó 5 ± 0.01 g de muestra y se adicionó una solución extractora de BaCl_2 0.01M, con un tiempo de agitación de 6 h. Este método es una variación del método de Hendershot y Duquette, 1986 y Gilman and Sumpter 1986, pues las muestras contienen carbonatos de Ca, Mn y Mg y puede ocurrir una precipitación de carbonatos de Ba (Apéndice 1).

4.2.5 Determinación de iones disponibles por cromatógrafo iónico.

Los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en el suelo permiten la acumulación y disponibilidad de sustancias nutritivas necesarias para el crecimiento y desarrollo de las plantas, tales como: nitratos, amonio, fósforo, potasio, calcio, entre otros. Los elementos esenciales son retenidos por arcillas, materia orgánica e inclusive co-precipitados lo que evita que se pierdan por lixiviación (Cepeda Dovala 2002).

La fase acuosa del suelo, en o debajo de la capacidad de campo en donde ocurren las reacciones químicas del suelo, es la que contiene los nutrientes solubles. La composición de la solución del suelo varía según el contenido de humedad y el método de obtención de muestras. Los cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y NH_4^+) y los aniones (NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-}), son los dos solutos dominantes en casi todas las soluciones de suelo (Helmke, 2000). Los solutos provienen principalmente de reacciones de intercambio, de su desorción de los minerales o de la materia orgánica natural (Foth y Ellis, 1997). Para poder hacer la diferencia de los iones solubles, intercambiables y disponibles (solubles e intercambiables) se realizó una extracción con agua meteórica simulando el agua de lluvia; y complementariamente se llevó a cabo una extracción con agua destilada a $\text{pH}=7$ para determinar la solubilidad de los iones principales bajo las condiciones de pH del suelo y residuos.

En la extracción con agua meteórica se pesaron 5 g de la muestra de suelo o residuo y se adiciona 50 mL de una solución extractora agua- CO_2 a un $\text{pH}= 5.5 \pm 0.2$ en un agitador axial por 18 horas a 29 ± 2 rpm (SEMARNAT, 2003). Consecuentemente, se filtra utilizando jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Millipore de tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. Del mismo modo, se hace con agua destilada a un $\text{pH}= 7.0 \pm 0.2$.

Posteriormente, se llevó a cabo una determinación en un cromatógrafo de iones Metrohm 883 Basic IC Plus con un detector de conductividad. Para el análisis se utiliza una columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo con grupos carboxílicos Metrosep C4 250/4.0 con una fase móvil compuesta de ácido oxálico con HNO₃. Para ver el procedimiento a detalle ver apéndice 1.

4.2.6 Determinación de Carbono total (CT), Carbono Inorgánico (CI) y Carbono orgánico (COT).

El carbono orgánico total (COT) es la cantidad de carbono derivado de la descomposición de las plantas, el crecimiento bacteriano y las actividades metabólicas de los organismos vivos, o de compuestos químicos (Eyherabide et. al, 2014)

La medición del carbono orgánico total se realiza indirectamente tomando la diferencia entre el CT y el CI mediante una reacción catalítica en un equipo II-LIA-PSE-02-B22 en las instalaciones del Instituto de Ingeniería, UNAM. Todos los análisis fueron llevados por duplicado y con material certificado. Para ver el procedimiento completo consultar el Apéndice 1.

4.2.7 Análisis de textura por el método de Bouyoucos

Para el análisis de distribución de tamaño de partículas en suelos, comúnmente se emplean los métodos de Bouyoucos y de la pipeta. El método de Bouyoucos tiene la ventaja de dar resultados similares a los del método de la pipeta dentro de un tiempo razonable, sin necesidad de pretratar las muestras ni de largos períodos de reposo, evitando el pesaje exacto de pequeñas cantidades de sustancia coloidal (Norambuena & Vera, 2002)

La determinación de textura en los residuos de Mn se llevó a cabo con el método de Bouyoucos (Manual interno de LABQA). La materia orgánica se destruye con agua oxigenada y los carbonatos con ácido clorhídrico a temperatura de ebullición. Posteriormente se realizó la dispersión de partículas finas en probetas de 1 L con la ayuda de un mezclador eléctrico y una solución de metasilicato y oxalato de sodio. Una vez dispersadas las partículas se hizo una lectura con el hidrómetro a los 40 segundos y 2 horas después con la finalidad de determinar el porcentaje de arcillas, arenas y limos aplicando las siguientes ecuaciones.

$$\% \text{ de limos y arcillas} = \frac{La - Lb}{\text{Peso del suelo seco}} * 100$$

$$\% \text{ arcillas} = \frac{Lc - Ld}{\text{Peso del suelo seco}} * 100$$

$$\% \text{ de arenas} = 100 - \% \text{ de limos y arcillas}$$

$$\% \text{ de limos} = \% \text{ de limos y arcillas} - \% \text{ de arcilla}$$

Donde:

La= Lectura del hidrómetro tomada a los 40 segundos

Lb= Lectura del hidrómetro para el blanco, tomada a los 40 segundos

Lc= Lectura del hidrómetro tomada a las 2 horas.

Ld= Lectura del hidrómetro para el blanco, tomada a las 2 horas.

Una vez obtenidas las lecturas de las muestras y los blancos, se utilizó el triángulo de textura para determinar su textura específica (Figura 5). Los fundamentos completos de este método, se presenta en el Apéndice 1.

4.2.8 Análisis de potasio disponible por flamometría.

La determinación de potasio disponible se lleva a cabo con una extracción de cloruro de calcio y una agitación axial de 2 horas. Posteriormente, se toma una alícuota de 5 mL y se añade 0.8 mL de cloruro de cesio para catalizar la reacción y pasar a un equipo de flamometría de emisión Corning-EEL, donde se atomiza la muestra en una llama de alta temperatura para excitar los átomos. Esta radiación es aislada de otras radiaciones emitidas por los átomos y se mide la intensidad, por espectroscopía de emisión de llama (Cruz, 2017). Para el procedimiento completo ver el apéndice 1.

4.2.9 Análisis de fósforo disponible por el método Olsen.

La evaluación de la concentración de disponible de fósforo se lleva a cabo por colorimetría con una previa extracción de bicarbonato de sodio. El método de Olsen consiste en una solución de molibdato de amonio y el tartrato de antimonio y potasio que reaccionan en medio ácido con el ortofosfato para formar un heteropoliácido -ácido fosfomolibdico-que es reducido por ácido ascórbico a un complejo azul de molibdeno intensamente coloreado; sólo las formas de ortofosfato forman dicho color azul en esta prueba, posteriormente se registra las absorbancias obtenidas en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 880 nm (Olsen, et. al, 1954, Olsen et. al, 1982, Khan et. al, 2018) En el apéndice 1 se ve el proceso completo.

4.2.10 Análisis de fósforo quasi-total por digestión.

La determinación de fósforo total se llevó a cabo por especialistas técnicos en el instituto de Ingeniería por el método EPA 365.1 que comprende la adición molibdato de amonio, tartrato de potasio y antimonio en el medio ácido con ácido ascórbico para formar un complejo de antimonio-fósforo- molibdato. Posteriormente, se lleva una digestión con ácido sulfúrico y persulfato de amonio donde se forma ortofosfato generando un color azul intenso donde es leído por colorimetría a 660nm.

4.2.11 Análisis de nitrógeno disponible por colorimetría.

Para el caso de N, se utiliza una variación del método de Temminghoff y Houba, 2004 para la determinación de nitratos, nitritos y amonio disponible por colorimetría. La muestra de residuo se pasó por una extracción de cloruro de calcio, una digestión de ácido sulfúrico + ácido salicílico+ catalizador. Consecuentemente, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se agregó peróxido de hidrogeno hasta que alcanzó un color translucido a una temperatura de 280 °C. Posteriormente, se determinó la concentración de N por colorimetría, mediante el registro de absorbancias obtenidas del espectrofotómetro visible con celdas de una longitud de paso de luz de 660 mm (Baethgen et al., 1989, Guzmán, 2012, Molina, 2015, Cruz, 2017).

4.2.12 Análisis de nitrógeno por metodología Kjeldahl.

El nitrógeno orgánico representa entre el 85 y el 95% del N total del suelo. Esta fracción está compuesta por 20-40% de aminoácidos, 5-10% de amino-azúcares y 1-2% de bases púricas y pirimídicas. Las restantes formas son difíciles de identificar e integran las moléculas del humus, y su contenido es generalmente menor al 10% del total. Las raíces de las plantas toman el nitrógeno desde el suelo principalmente como iones disueltos de nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+). El NO_3^- , la especie más importante para la fertilidad es muy móvil en el suelo y, por lo tanto, fácil de perderse por lavado ya que es un anión con muy baja adsorción y no forma sales insolubles. El NH_4^+ es absorbido preferencialmente por los microorganismos y por algunos vegetales El NH_4^+ intercambiable no supera el 2% del N total.

La determinación de N orgánico utiliza el método Kjeldahl (Bremmer, 1965) que comprende de una digestión con ácido sulfúrico y una mezcla de sales que facilitan tanto la oxidación de la materia orgánica como la conversión de todas las formas de nitrógeno en NH_4^+ . Posteriormente, se hace una destilación con hidróxido de sodio para formar amoniaco que es recogido en un volumen conocido de ácido bórico. Al mismo tiempo, se hace este proceso en un blanco y mediante la diferencia de los resultados se determina la cantidad de ácido que reacciona con el NH_4^+

Una vez llevado a cabo el proceso analítico se calcula la concentración de nitrógeno con la siguiente formula:

$$\text{Nitrogeno (\%)} = \frac{(T - B) * N * 1.4}{S}$$

Donde:

T = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en la muestra

B = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en el blanco

N = normalidad exacta del ácido sulfúrico

S = peso de la muestra de suelo

4.2.13 Análisis de nitrógeno soluble por cromatógrafo iónico

La determinación sigue la misma metodología que para la capacidad de intercambio iónico leyendo el catión NH₄⁺ y para los aniones NO₂⁻ y NO₃⁻ se determina mediante una columna de alcohol polivinílico con grupos de amonio cuaternario, modelo Metrosep A Supp 4 250/4.0 con una fase móvil de Na₂CO₃ y NaHCO₃ con supresión química. Para el método a detalle ver el apéndice 1.

4.2.14 Análisis de capacidad de campo, punto de marchitez permanente y capacidad de retención de agua disponible.

El servicio ambiental más importante que brinda el suelo a los seres humanos es la “provisión”, siendo el hogar de una diversa cantidad de organismos y, brindando humedad y nutrientes a cultivos comestibles. Por ello, la humedad es uno de los parámetros base en la fertilidad de un suelo.

La capacidad de campo (CC) es el contenido de agua que se retiene en un suelo después de ser saturado con agua (Lambers y Pons,1998). La capacidad de campo representa la cantidad de agua máxima que un suelo puede tener debido a que ya no puede fluir por gravedad más agua.

El punto de marchitez permanente (PMP) es el contenido de agua de un suelo que ha perdido toda su agua a causa del cultivo y, por lo tanto, el agua que permanece en el suelo no está disponible para el mismo. En esas condiciones, el cultivo está permanentemente marchito y no puede revivir cuando se le coloca en un ambiente saturado de agua (Montengro y Malagón, 1990)

La capacidad de retención de agua disponible (CRAD) está determinada por la diferencia obtenida al comparar la capacidad de campo y el punto de marchitez permanente, este parámetro es utilizado para determinar la cantidad ideal de agua que se debe utilizar en los cultivos (Silva, 2020).

La determinación de CC y PMP se realizó por especialistas técnicos en el Instituto de Geología mediante el método de la placa y la membrana de presión. Las muestras de suelo se sometieron a 0.33, 0.5, 1.5, 5, 10 y 15 atmósferas Para determinar la capacidad de retención de agua disponible se estimaron mediante la diferencia entre los datos de capacidad de campo (0.33 bar) y el punto de marchitez permanente (15 bar) (Klute & Dirksen, 1986)

4.2.15 Determinación de clorofila por spad.

La fotosíntesis es el parámetro bioquímico más importantes en las plantas, este es cuantificado mediante la clorofila siendo un indicador de la salud de la planta y por ende, la posible fertilidad del suelo con el vegetal plantado. Existen algunas metodologías para llevar a cabo la medición (extracción con acetona a 80% o con N, N-dimetilformamida (Moran,1982)) pero son técnicas muy caras, destructivas y que necesitan mucho tiempo. Por ello, la metodología a utilizar consiste en un detector de clorofila “SPAD 502 Plus chlorophyll meter” el cual determina mediante el choque de dos placas la cantidad de clorofila en una hoja. Este método es más rápido, barato y no destructivo, además tiene una buena correlación $r=0.93$ (Konica Minolta, 2021, Bullock y Anderson , 1998). Además, el SPAD cuantifica la clorofila en caso de haber una disminución a causa de clorosis por una falta de Fe o Mn. (Samdur, et al., 2000).

4.2.16. Determinación de altura de aérea de la planta y largo de raíz.

El largo de la parte foliar de la planta determina el crecimiento de planta a través del tiempo como resultado de una buena absorción de nutrientes, agua y energía del sol. Del mismo modo, el largo de la raíz es una las variables más importantes en los experimentos de agro estabilidad. De hecho, es la variable con mejor correlación línea con la fertilidad, esta variable es el resumen de los procesos bioquímicos entre el sustrato y la planta. (Guzmán, 2012, Torre et al., 2013, Molina, 2015, Cruz, 2017). Estas variables son importantes de considerar debido a las propiedades de sorción que tienen los óxidos y carbonatos de manganeso, que podrían evitar la disponibilidad de nutrientes y con ello la inhibición de la fertilidad.

El largo de la parte foliar se determina directamente en la planta utilizando una regla y un vernier con la finalidad de ser lo más preciso posible. La determinación se lleva a cabo una vez por semana empezando desde el día 7 hasta el día 28, teniendo un crecimiento continuo.

Para la determinación del largo de raíz se debe realizar una extracción de la raíz retirando el sustrato de la manera más cuidadosa posible tratando de no romper la raíz y una posterior limpieza con agua desionizada. Aun mojada la raíz se extiende sobre un papel milimétrico donde se determina la longitud con la raíz totalmente extendida de cada una de las raíces y se toma en cuenta la más larga.

4.2.17. Determinación de metales en hojas.

Para la cuantificación se limpiaron las raíces con agua destilada y agua desionizada. Posteriormente, se utiliza el método señalado por la Norma Oficial Mexicana NOM147-SEMARNAT-SSA1-2004 que establece los procedimientos para determinar concentraciones de elementos en suelos contaminados, y la digestión se realizó basándose en el EPA 3052 (Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices). Se adiciona todas las hojas disponibles y se pesan 0.2 g de cada experimento factorial, utilizando una balanza analítica, OHAUS con una sensibilidad de ± 0.0001 g. Posteriormente, se lleva a cabo la digestión en un liner de teflón adicionando 1 mL de peróxido de hidrógeno y aproximadamente 40 min después 3 mL de ácido nítrico (HNO_3), dejando reposar toda la noche. Consecuentemente, se lleva a cabo la digestión en un horno de microondas X por 15 min. Posteriormente, se filtraron las muestras con papel filtro Whatman punto 42 y se aforaron a un volumen de 10 mL con agua acidificada al 2%.

Las muestras se leyeron en un espectrofotómetro óptico de emisión atómica acoplado a un plasma de inducción (ICPOES), marca Agilent Technologies 5100 (ver en el Apéndice 1 el procedimiento a detalle)

4.3. Diseño factorial para la formación de tecnosuelos.

El diseño de experimentos es el proceso en el cual se plantean los experimentos que se van a realizar con base en los resultados que se necesitan obtener y los recursos disponibles (insumos, tiempo, personal, costos), maximizando la cantidad de información que se puede obtener para simplificar los análisis estadísticos posteriores y la interpretación de resultados. (Napolitano, 2010) Para realizar un buen diseño distintos autores han descrito fases a seguir, las cuales están enfatizadas dependiendo del propósito de cada autor, Douglas C. Montgomery (2007) sugiere 7 fases:

1. Reconocimiento y formulación del problema
2. Selección de los factores y niveles. Los factores son las variables que pueden tener un efecto sobre la variable de respuesta y los niveles son el número de alternativas o ajustes para cada factor.
3. Selección de las variables de respuesta. Estas se refieren a la información que se obtiene con el experimento realizado.
4. Selección del diseño experimental
5. Realización del experimento
6. Análisis de datos
7. Conclusiones y recomendaciones

Para que un experimento pueda catalogarse como un buen experimento, las conclusiones de este deben tener validez, precisión y amplio cubrimiento. Para cumplir con estas condiciones el experimento debe llevarse a cabo teniendo en cuenta los tres principios básicos: repetición, aleatorización y control del error experimental (Fernández, 2020).

- Repetición: Un mayor número de repeticiones dará una mayor precisión en las estimaciones, el objetivo de realizar repeticiones será obtener una medida de variabilidad.
- Aleatorización: Este es uno de los principios más discutidos en la literatura, sus objetivos son varios: eliminar el sesgo en la estimación de medidas, dar validez a la estimación del error experimental, generar independencia de los errores experimentales, dar robustez al análisis.
- Control del error experimental: Este proceso evita el efecto de los factores conocidos sobre los resultados de un experimento, factores que pueden interferir con el objeto de estudio o que no permiten observar adecuadamente los efectos bajo estudio.

Para determinar si la generación de tecnosuelos con los materiales de Mn sea una opción sostenible y útil como variante en la valorización de residuos de acuerdo con la NOM-157- SEMARNAT-2009, se realizó un diseño de experimento tomando en cuenta los factores que afectarían directamente al proceso siendo estos tres: El tipo de sustrato, la concentración de la enmienda orgánica (composta) y la humedad del sustrato. Cada uno de los factores tiene diferentes niveles: El tipo de sustrato tiene 3: Lamas de Mn (LMn), sedimentos de presa (SMn), polvos de talud (PT), la concentración de la enmienda orgánica 3: .0%, 2.5% y 5%. La humedad del sustrato solo tiene un nivel dejando siempre su humedad a la mitad de la capacidad de campo y punto de marchitez de cada tratamiento.

Los experimentos de agroestabilización utilizan plantas indicadoras que estiman el efecto o el potencial de un sustrato para poder sostener la vida vegetal. En el caso de los tecnosuelos de Mn se utiliza una planta de cebada debido a sus características sensibles a los metales pudiendo comprobar el estado nutricional del suelo, asimismo, su periodo de cosecha es corto lo que permite en poco tiempo generar los resultados necesarios. (ISO-11269-I, 1993; CEPA, 2008; OCDE, 2004:EPS 2007, Guzmán, 2012, Núñez, 2017).

Diseño factorial = 3 matrices (Lamas de Mn (LMn), sedimentos de presa (SMn), polvos de talud (PT), 1 tipos de riego (agua dulce) , 1 regímenes de riego (3 veces a la semana) , 3 dosis de composta (Sin composta, 2.5% y 5%) y 3 repeticiones = 27 (Tabla 11). A ellos se agregarán un control de suelo fértil de la región (SR) con las mismas condiciones de riego por triplicado. La preparación de las muestras se realiza utilizando con el sustrato correspondiente (SMn, LMn, PT o SR) y se llevan a cabo de acuerdo con los siguientes pasos (Guzmán, 2012):

- Homogenizar el sustrato

Preparar las mezclas con la cantidad de composta correspondiente para los tratamientos en cantidades suficientes para 3 réplicas en cartuchos abiertos de 4 cm de diámetro con un largo de 25 cm a manera que las raíces de las plantas (posteriormente plantada) puedan crecer libremente en el caso que haya germinación (Guzmán, 2012).

- Dejar reposar por 5 días el sustrato con la concentración de composta correspondiente
- Se germinan semillas de cebada al 3 día del reposo con la finalidad de que estén ya germinadas al 5 día de reposo.
- Se extraen aproximadamente 5 cm del sustrato correspondiente y se trasplantan 6 semillas de cebada germinadas a una profundidad entre 3-4 cm.
- Se añade el sustrato extraído y se añade la cantidad de agua determinada con base en la media entre la capacidad de campo y punto de marchitez.
- Se distribuyen de manera homogénea en el espacio del invernadero y se dejaron crecer por 30 días.

Las variables de respuesta fueron determinadas con base en la bibliografía de las variables más importantes para determinar la fertilidad de suelos. Se mide el pH y C.E a lo largo de los 30 días del experimento de agroestabilización, al igual que la clorofila y la altura de la planta. Una vez llegado el día de cosecha (día 30) se mide el largo de raíz y se determina los metales en las hojas de la planta. Asimismo, el experimento se lleva a cabo por triplicado y con un control (Suelo de referencia (SR)) para poder determinar la repetibilidad y el control experimental.

Tabla 11. Clave de los experimentos de fertilidad

Matrices	Adición de composta	Regímenes de riego	Repeticiones
SR	Sin adición	3 veces por semana	1
			2
			3
SMn	Sin adición	3 veces por semana	1
			2
			3
	2.5% de composta		1
			2
			3
	5% de composta		1
			2
			3
LMn	Sin adición	3 veces por semana	1
			2
			3
	2.5% de composta		1
			2
			3
	5% de composta		1
			2
			3
PT	Sin adición	3 veces por semana	1
			2
			3
	2.5% de composta		1
			2
			3
	5% de composta		1
			2
			3

5. Resultados y discusión.

5.1 pH y conductividad eléctrica.

Todos los residuos minero-metalúrgicos presentan valores de pH cercanos a la neutralidad, que varían entre 7.1 y 7.6, con una media y una mediana de 7.2. Son valores adecuados para el crecimiento vegetal, pues los macros y micro nutrientes están disponibles como se muestra en la Figura 17 (Zanuzzi et al., 2009, Coroza et al., 2012, Brown et al., 2016, Lebrun et al., 2018, Pukish et al., 2018, Rabot et al., 2018, Sun et al., 2018, Borges et al., 2019, Tian et al., 2019, Smólczyński, 2020, Bekmirzaev et al., 2021, Li et al., 2021).

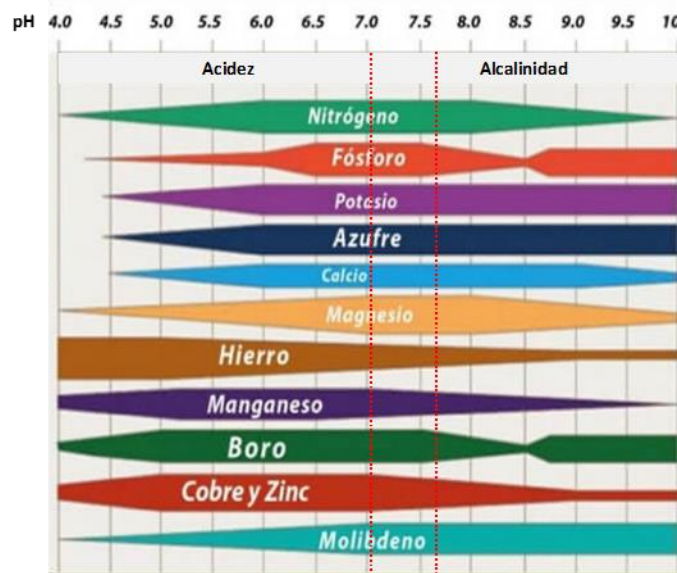


Figura 17. Disponibilidad de los nutrientes para las plantas en función del pH en el intervalo de pH del suelo de referencia y de los residuos señalado con líneas rojas

La C.E. del suelo de referencia es $223 \mu\text{S}/\text{cm}$ lo que indica una baja concentración de sales solubles, como se espera para los suelos de zonas montañosas y con alta precipitación pluvial, como es el área de estudio. Los residuos mineros presentan valores de conductividad eléctrica más altos, con un intervalo de 97 a $2,740 \mu\text{S}/\text{cm}$, una media de 774 y una mediana de $170 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 12). Los valores más altos ($> 2000 \mu\text{S}/\text{cm}$) corresponden a los residuos del proceso de separación física de la mina de Naopa (RN) y a los polvos residuales de la planta nodulizadora (PT). Con la excepción de estos dos últimos residuos que se clasifican como ligeramente salinos, el resto son calificados como no salinos (Figura 18)

Tabla 12. Valores de pH y C.E. en suelos de referencia y residuos de Mn

Muestra	Clave	pH	C.E. (µs/cm)
Suelo de referencia.	SR	6.9	223
Sedimentos de la presa Tlaltepingo (0-5cm).	SMn 0-5	7.1	134
Sedimentos presa Tlaltepingo (5-35 cm)	SMn 5-35	7.2	164
Sedimentos de la presa Tlaltepingo mezclados	SMn	7.3	97
Polvos residuales de la planta metalúrgica (talud)	PT	7.2	2740
Residuos de la separación física del MnCO ₃ en la mina Naopa	RN	7.6	2260
Residuos separación física del MnCO ₃ Naopa + suelo	RN+S	7.1	514
Lamas de la unidad Nonoalco	LMn	7.3	177
Azolve de derrames tubería de la planta de Nonoalco	A- No	7.5	106
Media *		7.3	774
Mediana*		7.2	170.5
Valor máximo*		7.6	2740
Valor mínimo*		7.1	97

(*) datos estadísticos sin incluir el suelo de referencia

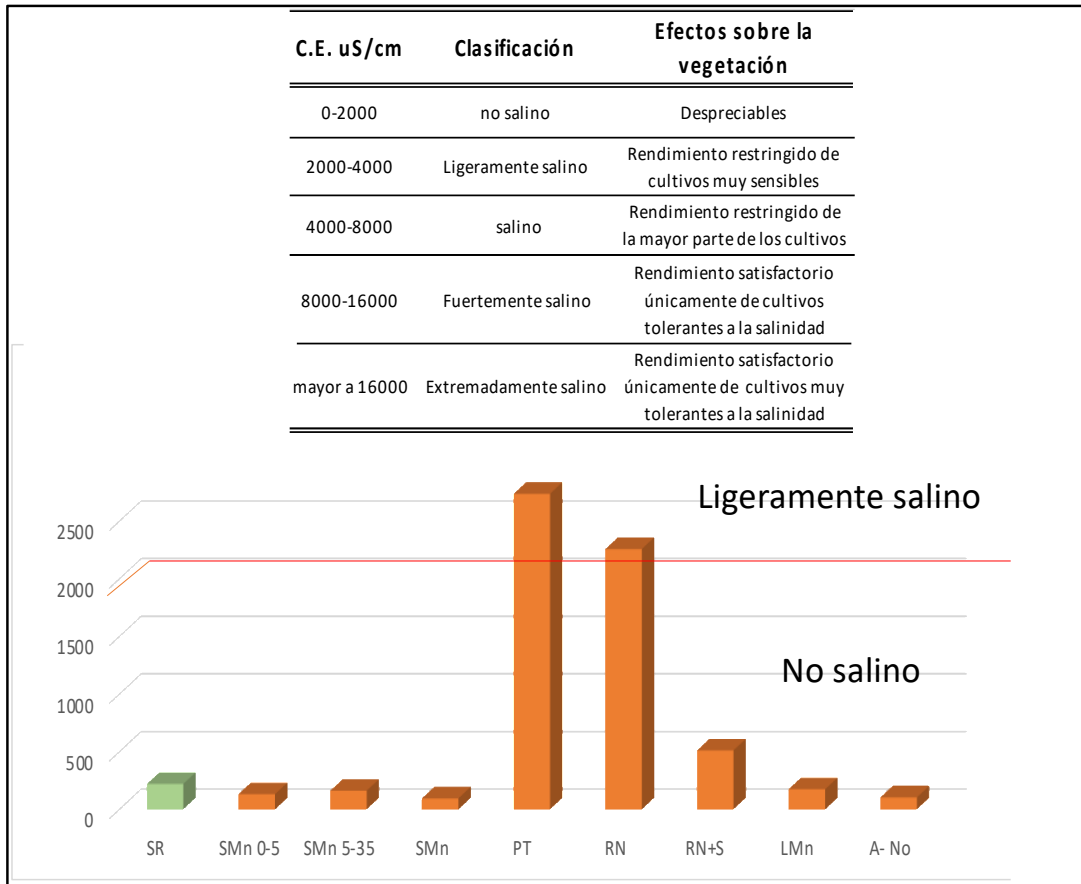


Figura 18. Diagrama comparativo de los valores de conductividad eléctrica del suelo de referencia y residuos, y su clasificación con base en los efectos sobre el crecimiento de cultivos (Manual No. 60, USDA)

Los residuos de la presa Tlaltepingo (SMn (0-35), SMn 0-5-Sup y SMn 5-35) presentan menores valores de C.E., inclusive que el suelo de referencia (Figura 18). Estos bajos valores se explican por el constante lavado del agua del río y la lluvia. En consecuencia, todos los residuos desde el punto de vista de su salinidad son aptos para la producción de tecnosuelos fértiles (Moreno et. al, 2020, Uzarowicz et al., 2020). Los materiales que presentan los valores más altos (PT y RN) solamente podrían causar cierta deshidratación de las células vegetales de cultivos muy sensibles (Othaman et al., 2020). La C.E. está linealmente relacionado con la fuerza iónica ($C.E \mu S/cm = 6.2 \cdot 10^4 \times I \text{ mol/L}$), por lo que valores bajos de C.E. aseguran un equilibrio iónico adecuado entre la solución del suelo y el líquido intercelular, evitando que las células vegetales se dessequen ya que las raíces de las plantas no pueden absorber agua cuando la fuerza iónica de la solución en el exterior de las células es mayor que la interna, creando una presión osmótica desfavorable. Esto se conoce como el efecto osmótico o de déficit de agua de la salinidad (potencial osmótico= $-C.E. \times 0.4$).

El que los residuos no presenten alta C.E. es una ventaja sobre la mayoría de los residuos mineros altamente salinos aunque, en general, en estos la conductividad está relacionada a su contenido de sulfatos de calcio que tienen un menor efecto sobre las plantas, que las sales de sodio o boro las cuales inducen a la sequía fisiológica, obstaculizando su germinación y crecimiento temprano (División de agricultura y recursos naturales, Universidad de California, 2022)

5.1.2 Contenido de carbonatos

Los carbonatos se determinaron cualitativamente adicionando HCl concentrado y observando el grado de la efervescencia producido por el CO₂ liberado. Los resultados obtenidos indican que los carbonatos están presentes en concentraciones altas en todos los residuos que proceden de las minas de rodocrosita (MnCO₃), mientras que los residuos del horno nodulizador y mina de MnO₂, con altas cantidades de óxidos, presentan reacciones débiles indicando concentraciones bajas (Tabla 13). Cabe mencionar, que los carbonatos de Mn no aumentan el pH como sucede con los carbonatos de calcio, ya que son notoriamente menos solubles, y el Mn es un metal blando que se hidroliza débilmente, aunque en suficiente grado para neutralizar los oxhidrilos liberados por la hidrólisis de los carbonatos (Perrin, 1962, Vodyanitskii, 2009).

Tabla 13, Contenido de carbonatos en los residuos de Mn

Muestra	Reacción con HCl (prueba cualitativa de la concentración de carbonatos)
Suelo de referencia (SR)	Muy baja (efervescencia muy leve)
Sedimentos de presa (SMn)	Alta (efervescencia fuerte)
Sedimentos medios (SMn-P)	Alta (efervescencia fuerte)
Sedimentos superficiales (SMn-Sup)	Muy alta (efervescencia violenta)
Lamas de la unidad Nonoalco (LMn)	Muy baja (efervescencia débil a nula)
Residuos mineros de Mn rehabilitados (RR)	Muy alta (efervescencia violenta)
Residuos mineros de Mn sin rehabilitar (RSR)	Muy alta (efervescencia violenta)
Polvos del talud (PT)	Media baja (efervescencia muy leve)
Azolve del proceso metalúrgico (ZMn)	Muy baja (efervescencia débil a nula)

5.2 Determinación de elementos en los residuos de Mn.

En las Tablas 14, 15 y 16 se presentan las concentraciones totales de los elementos identificados por FRX en los materiales minero-metalúrgicos y en el suelo de referencia. En la Tabla 14 se presentan los elementos más abundantes y en la Tabla 15 los que presentan menores cantidades y finalmente en la Tabla 16, aquellos con concentraciones vestigiales.

Los elementos principales en los residuos son: Mn, Fe, Al, Ca, P y K, todos ellos esenciales para la vegetación, con excepción del Al.

Tabla 14. Concentración, DPR y media (%) de elementos principales de los materiales utilizados para producir tecnosuelos

Claves	Mn (L.D.= 77 mg/kg)				Fe (L.D. 20 mg/kg)				Al (LD = 3 mg/kg)				Ca (L.D.=35 mg/kg)				P (L.D.= 120 mg/kg)				K (L.D.= 50 mg/kg)			
	conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)	conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)	conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	media (%)
SR	73,412	- 3.44	74,697	7.5	94,730	- 2.55	95,955	9.6	11,299	- 7.13	11,717	1.2	11,175	- 7.09	11,586	1.2	16,704	0.84	16,635	1.7	12,349	- 1.27	12,428	1.2
	75,983				97,181				12,135				11,997				16,565				12,506			
SMn 0-5	70,405	- 1.13	70,805	7.1	62,423	- 1.28	62,826	6.3	17,149	- 4.82	17,573	1.8	146,827	0.19	146,685	14.7	16,385	- 8.55	17,117	1.7	14,684	- 0.76	14,740	1.5
	71,205				63,229				17,996				146,544				17,848				14,796			
SMn 5-35	236,035	- 0.46	236,574	23.7	132,831	0.78	132,316	13.2	11,649	- 6.43	12,037	1.2	133,328	- 0.73	133,814	13.4	39,316	- 1.98	39,708	4.0	6,304	- 0.67	6,325	0.6
	237,113				131,801				12,424				134,299				40,101				6,346			
SMn	106,224	- 5.66	109,318	10.9	75,285	- 1.71	75,933	7.6	14,218	- 11.31	15,070	1.5	136,499	- 1.58	137,587	13.8	21,939	- 3.93	22,378	2.2	12,969	- 2.02	13,102	1.3
	112,412				76,580				15,922				138,674				22,818				13,234			
PT	289,782	0.88	288,517	28.9	157,939	0.32	157,689	15.8	7,925	1.74	7,857	0.8	115,021	0.74	114,598	11.5	49,051	6.79	47,440	4.7	1,350	- 0.66	1,355	0.1
	287,251				157,439				7,788				114,174				45,828				1,359			
RN	4,624	3.34	4,548	0.5	38,255	0.73	38,117	3.8	29,770	7.14	28,744	2.9	56,993	1.44	56,585	5.7	6,720	3.71	6,847	0.7	24,223	2.42	23,933	2.4
	4,472				37,978				27,718				56,176				6,974				23,643			
RN+S	1,201	1.09	1,195	0.1	38,657	4.88	37,737	3.8	25,618	- 5.77	26,379	2.6	94,746	- 0.10	94,792	9.5	7,334	1.19	7,378	0.7	27,696	0.87	27,576	2.8
	1,188				36,816				27,139				94,837				7,422				27,455			
LMn	277,928	- 0.73	278,948	27.9	229,954	- 0.48	230,505	23.1	13,821	- 10.61	14,595	1.5	24,216	2.41	23,928	2.4	47,635	4.95	46,484	4.6	5,746	0.51	5,732	0.6
	279,967				231,056				15,369				23,640				45,332				5,717			
A- No	336,809	- 2.16	340,495	34.0	178,786	- 5.51	183,855	18.4	5,617	- 7.65	5,841	0.6	77,250	- 3.22	78,514	7.9	50,422	- 2.55	51,074	5.1	1,267	2.07	1,254	0.1
	344,180				188,923				6,064				79,777				51,726				1,241			

Tabla 15. Titanio y elementos esenciales para la vida, presentes en los materiales utilizados para elaborar tecnosuelos

Claves	S (L.D.= 50 mg/kg)			Ti (L.D.=10 mg/kg)			Cu (L.D.= 6 mg/kg)			Zn (L.D.= 3)			Mo (L.D. = 2 mg/kg)			V (L.D.=10 mg/kg)			Cr (L.D. = 9 mg/kg)		
	conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (%)	conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. (mg/kg)	DPR (*)	media (mg/kg)
SR	1,523	7.85	0.15	2,448	2.74	0.25	12	-	12.00	78	7.04	80.95	-	-	-	54	0.62	53.50	<LD	-	-
	1,408			2,516			12			84			-			53			<LD		
SMn 0-5	2,516	11.46	0.27	4,570	4.06	0.45	8	2.53	7.90	118	3.62	114.83	7	14.46	6.68	79	-	79.00	<LD	-	-
	2,822			4,388			8			122			6			79			<LD		
SMn 5-35	8,625	2.88	0.88	2,980	2.25	0.30	<LD	-	-	203	4.71	198.33	14	8.83	13.22	44	8.63	42.50	<LD	-	-
	8,877			3,047			<LD			194			13			41			<LD		
SMn	3,940	3.99	0.40	3,862	1.58	0.38	9	5.71	9.00	134	6.71	139.00	9	0.38	8.85	67	2.94	68.00	<LD	-	-
	4,101			3,801			9			144			9			69			<LD		
PT	64,339	4.50	6.29	1,530	2.64	0.16	<LD	-	-	218	10.63	207.00	18	7.49	18.70	-	-	-	<LD	-	-
	61,508			1,571			<LD			196			19			-			<LD		
RN	14,136	1.93	1.43	3,766	0.24	0.38	<LD	-	8.00	175	5.28	170.50	8	11.32	7.95	122	3.60	119.35	72	5.00	69.50
	14,411			3,775			8			166			8			117			67		
RN+S	11,776	0.03	1.18	3,256	0.03	0.33	15	6.45	15.50	215	5.74	209.00	11	31.69	9.15	96	0.62	96.60	67	6.00	68.00
	11,773			3,255			16			203			8			97			69		
LMn	1,483	6.47	0.14	3,473	1.10	0.35	<LD	-	-	131	2.32	129.50	<LD	-	-	106	9.01	111.00	<LD	7.00	-
	1,390			3,435			<LD			128			<LD			116			<LD		
A- No	2,319	2.62	0.23	1,461	1.66	0.14	<LD	-	-	122	10.12	128.50	8	43.56	10.10	62	1.63	61.50	<LD	8.00	-
	2,259			1,437			<LD			135			12			61			<LD		

Tabla 16. Elementos potencialmente tóxicos no esenciales, presentes en los materiales utilizados para elaborar tecnosuelos

Claves	Pb (L.D.= 4 mg/kg)			As (L.D.= 3 mg/kg)			Rb (L.D.= 2 mg/kg)			Sr (L.D.= 2 mg/kg)			Y (L.D.= 2 mg/kg)			Zr (L.D.= 2 mg/kg)			Nb (L.D.= 1)		
	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)	Conc. mg/kg	DPR (*)	media (mg/kg)
SR	10	- 15.34	10.43	32	0.84	31.93	40	1.25	40.05	317	1.57	319.17	17	7.63	17.92	1,141	2.04	#####	6	13.17	5.32
	11			32			40			322			19			1,118			5		
SMn 0-5	12	41.32	10.08	16	9.06	16.55	37	-	36.60	403	1.97	407.00	21	0.63	21.13	280	13.21	300.17	19	3.45	18.35
	8			17			37			411			21			320			18		
SMn 5-35	33	-	33.33	52	2.72	52.75	24	2.39	23.72	267	1.13	265.50	16	4.10	15.45	162	3.23	165.00	12	5.83	11.43
	33			53			23			264			15			168			11		
SMn	15	- 19.12	16.73	29	5.14	29.83	35	4.05	35.42	346	0.96	347.67	18	3.63	18.37	342	3.88	335.17	22	0.77	21.78
	18			31			36			349			19			329			22		
PT	65	- 4.51	66.50	104	0.97	103.50	22	7.06	21.25	228	3.02	231.50	10	8.37	10.75	81	2.44	82.00	9	8.16	9.80
	68			103			21			235			11			83			10		
RN	34	2.67	33.65	21	3.46	20.25	124	1.39	122.65	158	2.01	159.20	30	0.33	30.05	416	1.43	419.00	11	5.77	10.40
	33			20			122			161			30			422			10		
RN+S	47	-	47.20	21	6.36	20.45	129	3.71	126.65	159	1.01	158.10	32	9.30	30.10	325	5.37	316.50	13	11.24	13.35
	47			20			124			157			29			308			14		
LMn	32	- 17.14	35.00	34	9.15	32.80	22	1.77	22.60	316	3.73	322.00	20	4.19	19.10	148	8.41	154.50	8	2.63	7.60
	38			31			23			328			19			161			8		
A- Nb	26	- 20.69	29.00	24	1.67	23.90	14	4.55	13.20	437	7.91	455.00	18	5.28	17.05	209	7.82	217.50	6	3.33	6.00
	32			24			13			473			17			226			6		

Los elementos principales en los residuos son: Mn, Fe, Al, Ca, P y K, todos ellos esenciales para la vegetación, con excepción del Al. En general las más altas concentraciones corresponden a Fe y Mn, con excepción de los residuos de la concentración gravimétrica de $MnCO_3$, que presenta valores bajos para todos los elementos determinados, aunque su concentración de Ca es similar a la de las lamas y azolve, aunque mayor que la del SR. La concentración más alta de Ca se determinó en los sedimentos de la presa y en el suelo de referencia (Tabla 14).

En conclusión se pueden clasificar a los elementos en tres grupos que pueden observarse en la Figura 19: a) bajas concentraciones de Al, K y P (todas las muestras), b) bajas concentraciones de todos los elementos (residuos RN y RN+S que provienen de la concentración de $MnCO_3$), c) altas concentraciones de Fe, Mn y Ca (todas las muestras con excepción de Fe y Mn en RN y RN+S y bajo Ca, en LMn). La cantidad de P es ligeramente mayor en los residuos que en el suelo de referencia (SR). Estos resultados son los esperables con base en la composición y génesis de los minerales de manganeso de la región de estudio (Madondo et al., 2020, Reyes et al., 2021).

La importancia de que los residuos contengan los elementos antes mencionados es que son esenciales para el crecimiento vegetal por lo tanto son benéficos en lugar de tóxicos, con excepción del Al. El que se encuentren en altas concentraciones no representa un riesgo de fitotoxicidad pues su disponibilidad es muy baja, ya que en un ambiente neutro son poco solubles. El Mn puede ser tóxico en suelos ácidos e inundados, pues se forma Mn^{2+} soluble que puede ser absorbido a través de las raíces, (Blamey et al., 2017). Sin embargo, los residuos presentan un pH y pe neutro y oxidante, respectivamente por lo que el Mn está formando especies insolubles (Sección 5.3). De acuerdo a Gutiérrez-Ruiz (2018) las medianas de concentración en agua meteórica en los residuos en estudio, en mg/kg, son Al = 2.5, Fe =1.3 y Mn = 2.0, que incluye la fase soluble y las partículas coloidales menores a $0.45 \mu m$. Estos resultados son suficientemente bajos para afirmar que, si los tecnosuelos se mantienen en un ambiente rico en aire y con pHs cercanos a 7, el Al y Mn no representarán riesgo de toxicidad para las especies vegetales.

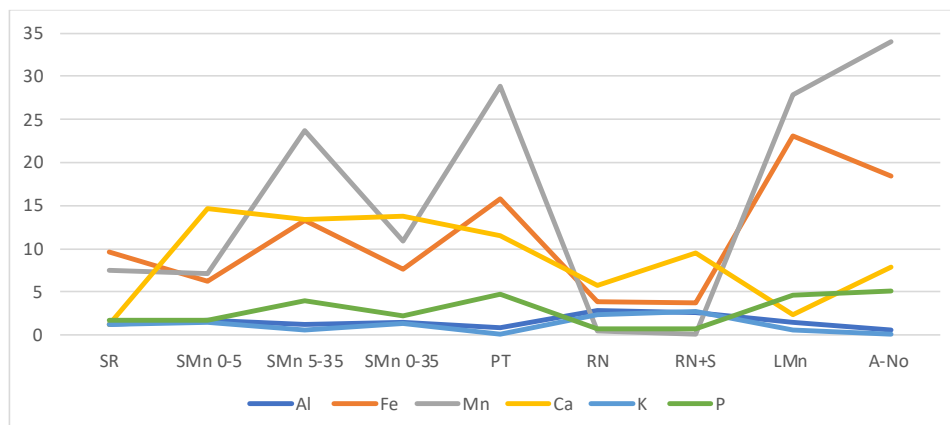


Figura 19. Porcentajes de macro-elementos totales en el suelo de referencia y residuos

Las concentraciones de fósforo y potasio en los residuos, que son dos de los más importantes macronutrientes de las plantas, aunque bajos son suficientes para su desarrollo, con la excepción de los residuos generados durante la separación física de los carbonatos en la mina de Naopa (RN), que son pobres en P y en casi todos los nutrientes, incluyendo a la muestra que contiene a este residuo adicionado con suelo de descapote (NR+S) (Figura 19). Sin embargo, si se implanta vegetación pionera que puede crecer con pocos nutrientes, inicia el proceso de sucesión que puede culminar en una comunidad clímax rica en MON (Figura 20).

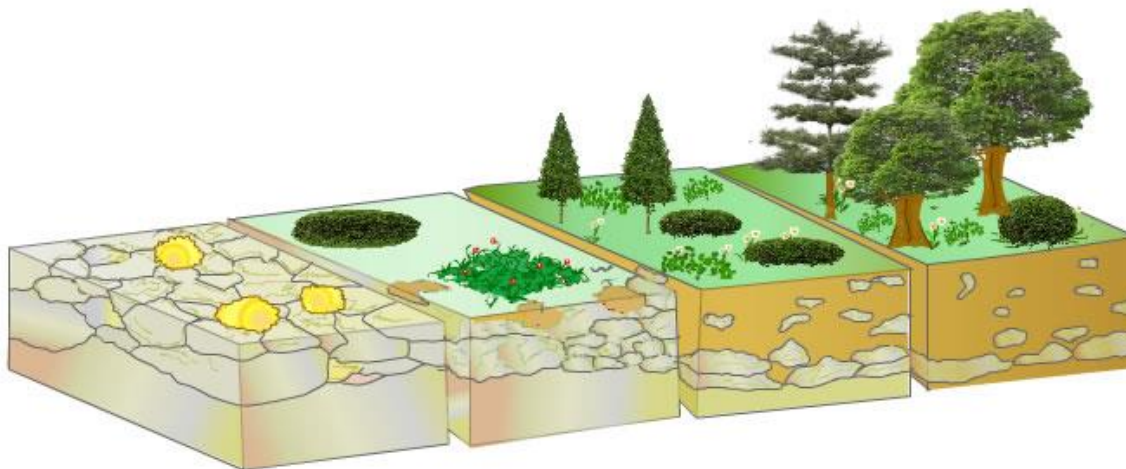


Figura 20. Procesos de sucesión de la vegetación de acuerdo al desarrollo del suelo (tomado de <https://bioteoria.wordpress.com/2015/10/18/ecological-succession/>)

En la Figura 21 se comparan las concentraciones totales de los diferentes elementos, incluyendo los que se encuentran debajo de los límites de detección como es el Co (<9 mg/kg) y Se (<2 mg/kg), que son elementos esenciales, y el Cd (<9 mg/kg), Sb(<13 mg/kg), Ag(< 2 mg/kg), que no tienen una función vital conocida; así como del resto de los elementos vestigiales Pb, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb que son potencialmente tóxicos pero sus concentraciones son mayores a los límites de detección (Tabla 15). La suma de todos estos elementos representa el 0.0001 %, y los elementos menores (S, Ti, Cu, Zn, Mo, V y Cr) el 3.9999% del total de la composición elemental, mientras que los macro-elementos conforman el 96% del total.

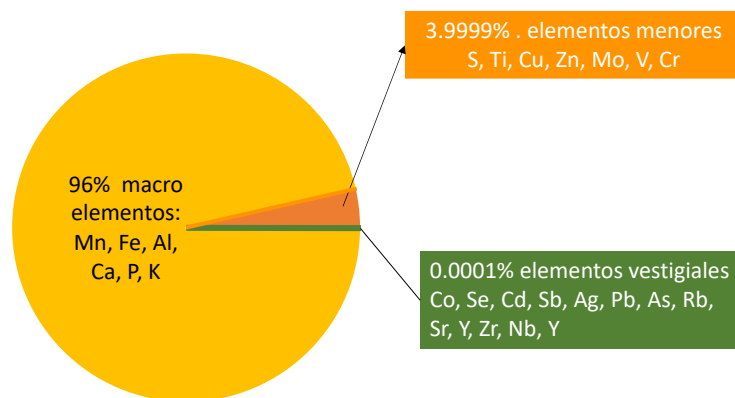


Figura 21. Porcentajes relativos de elementos mayores, menores y vestigiales en los residuos

Los polvos de nodulización (PT) y los residuos de la separación física de la mina de Naopa (RN) son los que presentan mayor concentración de azufre. En los PT, este elemento está en forma de sulfatos, mientras que en los RN se encuentra como pirita (Autlán, 2017). Cabe mencionar que el riesgo de que el azufre forme drenaje ácido a partir de la pirita no es significativo, pues por una parte las concentraciones del azufre S son relativamente muy bajas (0.2 a 1.4 %) por el H_2SO_4 que pudiera formarse es despreciable y, además, hay materiales básicos como los carbonatos u óxidos que en presencia de un ácido lo neutralizan. En el caso del PT donde la concentración de azufre es mayor (6%), este elemento debido a las altas temperaturas del horno se debe encontrar formando sulfatos.

En la Tabla 17 se presenta la comparación de los límites de elementos potencialmente tóxicos para suelos agrícolas señalados por la NOM-147, con los valores determinados en los residuos. Se infiere que la mayor parte de los elementos normados no representan un peligro de toxicidad para la fauna y flora edáfica, ya que, o no se identificaron o se encuentran por debajo de las concentraciones máximas recomendadas. Únicamente para el caso del As, V y Pb, se requiere que algunos de los residuos se diluyan con otros residuos que presentan más bajas concentraciones de estos elementos o se les añada enmiendas orgánicas, para reducir sus cantidades hasta alcanzar valores por debajo de los límites máximos recomendados.

Tabla 17. Límites para suelos agrícolas para metales y metaloides señalados en la NOM-147, y su comparación con los valores determinados en los residuos y en el suelo de referencia.

Elementos	Concentraciones de referencia totales para uso agrícola (NOM-147)	Suelo de referencia	Promedio del total de residuos	Valor máximo	Valor mínimo	Muestras que se recomienda diluir con otros residuos o enmiendas
Arsénico	22	32	55.21	103.50	29.83	SMn, PT y LMn
Talio	5	N.I	N.I			
Mercuri	23	N.I	N.I			
Cadmio	37	<9	<9			
Vanadio	78	53	59.67	111.00	129.50	LMn
Berilio	150	N.I	N.I			
Cromo hexavalente	280	N.I	N.I			
Selenio	390	<2	<3			
Plata	390	<2	<3			
Plomo	400	11	39.41	66.50	16.73	
Niquel	1600	N.I	N.I			
Bario	5400	N.I	N.I			

N.I No identificado

5.3 Determinación de las fases minerales en los residuos de Mn por difracción de rayos X.

Las fases minerales identificadas en los residuos y en el suelo de referencia se presentan en la Tabla 18. La técnica de difracción de rayos X (DRX) solamente identifica minerales cristalinos con concentraciones mayores a 100 mg/kg, por lo que aquellos compuestos que se encuentran en bajas concentraciones o en formas minerales amorfas no se registraron. Ciertas muestras contienen más amorfos que otras, como el suelo de referencia ya que una gran parte de los coloides que conforman la fracción arcillosa son formados por procesos de disolución-precipitación catalizados por microorganismos; y los polvos del proceso de nodulización, que se formaron a altas temperaturas.

Entre las fases que claramente se pudieron identificar en el suelo de referencia se encuentran algunas micas y cuarzo (Tabla 18), aunque de acuerdo con los análisis de FRX (Tabla 14,15 y 16) también contiene macro y micronutrientes esenciales para vida vegetal. Los residuos del proceso físico de concentración de carbonatos de manganeso (RN), mezclados o no con suelo de descapote presentan señales que también corresponden a micas y cuarzo, y más débiles de carbonatos de manganeso y pirolusita.

Los sedimentos de la presa de Tlaltepingo, contienen carbonatos y óxidos de Mn y posiblemente de Fe pues este elemento tiene gran afinidad con el Mn (Vodyanitskii, 2009), calcita, dolomita y cuarzo, pero no se observan señales de arcillas. Los PT contienen principalmente óxidos de Mn (muestra 1, Tabla 18), incluyendo manganosita que es el producto del horno de nodulización; también se observaron señales de carbonatos de Mn (muestras 2 y 3) y en todas las muestras analizadas se identificó la presencia de cuarzo y calcita.

Tabla 18. Fases minerales identificadas en la fracción cristalina de los residuos y el suelo de referencia

Fases minerales cristalinas identificadas	Formula	Porcentaje relativo										
		Suelo de referencia	Sedimentos de la presa Tlaltepingo (0-5 cm)	Sedimentos de la presa Tlaltepingo (5-35 cm)	Sedimentos de la presa Tlaltepingo (0-35 cm) mezclados	Polvos del talud (Subproducto del Horno de Nodulización de MnO con granulometría menor a 1/4)				Residuos de la separación física del MnCO3 en la mina Naopa	Residuos de la separación física del MnCO3 en la mina Naopa con adición de suelo de descapote	Lamas de la unidad Nonoalco (LMn)
						SR	SMn 0-5	SMn-5-35	SMn			
<i>Banisterita</i>	(Ca,K,Na)(Mn2+,Fe2+)10(Si,Al)16O38(OH)8 · nH2O					4.1				6.3		
<i>Bimesita</i>	(Na,Ca)0.5(Mn4+,Mn3+)2O4 · 1.5H2O					3.6						
<i>Bixbyita</i>	Mn3+2O3			12.2	15	4.7						
<i>Galaxita</i>	Mn2+Al2O4					29.1		29.1	9.8			
<i>Hausmanita</i>	Mn3O4		17.6			31.8						
<i>Kutnohorita magnésiana</i>	CaMn2+(CO3)2				17.4							
<i>Manganocalcita</i>	(Ca,Mn)CO3			17.9	16							
<i>Manganosita</i>	MnO								2.5			8.3
<i>Óxido de manganeso</i>	Mn2+3O3											32.1
<i>Pirolusita</i>	Mn4+O2		12.6	12.8						14.2	1.6	
<i>Rodocrosita</i>	MnCO3		18.6	15.3	4.2		15.3	31.6			6	
<i>Rodonita</i>	(Mn2+)SiO3				17.6							
<i>Teforita</i>	Mn2(SiO4)								9.5			
<i>Todorokita</i>	(Na,Ca,K,Ba,Sr)1-x(Mn,Mg,Al)6O12 · 3-4H2O					4.5	2.2					12.6
<i>Calcita</i>	CaCO3		22.6	17.9	16.1	13	7.3	11.8		7.8	19.1	
<i>Cuarzo</i>	SiO2	25.2	14	12.1	7.6	10.5	18.6	14.5	9	42.4	47.9	47
<i>Dolomite</i>	CaMg(CO3)2		14.6	12.7	6							
<i>Illita -montmorilonita</i>	K0.65Al2.6[Al0.65Si3.35O10](OH)2	15.3							33.7		13	
<i>Lizardite</i>	Mg3(Si2O5)(OH)4											
<i>Moscovita</i>	KAl2(AlSi3O10)(OH)2	43.5								38.2	13.4	

En el caso del polvo del horno de nodulización se analizaron cuatro muestras debido a la heterogeneidad del material. La diferencia en composición se debe a que los polvos se colectan en diferentes momentos del proceso térmico, por lo que el grado de descarbonatación es variable. Las señales identificadas corresponden a barnisterita, birnesita, bixbyta, hausmanita, manganosita, teforita, cuarzo, calcita e ilita (Tabla 18). La identificación de ilita-montmorillonita en una sola muestra puede deberse a que la materia prima del proceso térmico es rodocrosita (carbonatos de manganeso), que es un mineral que contiene aluminosilicatos. Incluso se puede observar la presencia de arcillas en la muestra RN+S que es el material del rechazo de la separación física de la rodocrosita al que se le añadió suelo de descapote. Las lamas contienen carbonatos y, en mayor proporción, óxidos de manganeso y cuarzo. La ausencia de hidróxidos de Mn en los suelos, como lo muestran los resultados de DRX, se explica por el pobre grado de hidrólisis del Mn(II) (Perri, 1962)

El manganeso se encuentra en los residuos en tres estados de oxidación: Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} , que cuyas especies han sido identificadas en los suelos, aunque el principal mineral es carbonato de Mn divalente. Los fosfatos forman las sales insolubles de Mn^{2+} que precipitan, por lo que es muy importante evaluar la concentración de fósforo disponible en los residuos (Hundal et al., 2019). Bajo condiciones oxidantes y pH superior a 8, el Mn^{2+} se oxida a Mn^{4+} , por lo que en suelos en ambientes oxidantes y alcalinos predominan el Mn^{4+} y, en ocasiones, el Mn^{3+} . Ambas especies forman óxidos sólidos, generalmente amorfos (Millaleo et al., 2010; Herndon & Brantley, 2011). El MnO_2 y el $MnCO_3$ presentan muy baja fito-disponibilidad (Gómez & Ruiz, 2014), lo que explica que se observen signos foliares de deficiencia en los cultivos, especialmente en cítricos, a pesar de que los suelos de la región de estudio son muy ricos en Mn total. Sin embargo, estos signos foliares pueden deberse a una deficiencia de Fe inducida por la gran afinidad del Mn presente en los suelos, como se lo planteó Gile (1916) desde inicios del siglo pasado. La materia orgánica natural que se adicionará a los residuos puede producir condiciones reductoras inclusive a pH neutro; no obstante, no se esperan condiciones de reducción del Mn pues simultáneamente al aumento de MON también se incrementa la población de bacterias, hongos y algas que catalizan la oxidación del Mn(II) a Mn III y IV, formando óxidos. Además, se va a cuidar que las zonas en las que se realiza la reforestación en tecnosuelos tengan un drenaje eficiente y, en términos generales, se va a recomendar realizar evaluaciones de la fitodisponibilidad de los nutrientes a lo largo de al menos un año.

En conclusión, los óxidos y carbonatos identificados en los residuos no van a ser una fuente de Mn soluble.

5.4 Determinación de COT y materia orgánica (MO).

El COT es una de las variables de mayor importancia para los suelos debido que proviene de la materia orgánica natural (MON) de los suelos. Para calcular este último parámetro con base en el COT se aplica la siguiente ecuación empírica basada en datos de análisis de diversas muestras de humus (NOM 021 RECNAT,2000).

$$\% \text{ de materia orgánica} = \% \text{ COT} * 1.724$$

El suelo de referencia contiene MON en un porcentaje de 4.59 % de COT que representa un 7.92% de MON, lo cual se considera un valor muy alto (Figura 22). En contraste, los residuos presentan concentraciones muy bajas. El que presenta mayor concentración es el RN+S de 1.47%, que proviene del suelo del descapote que se le añadió, en el resto los porcentajes son mucho menores. Inclusive los residuos de la presa (SMn, SMn5-35 cm y SMn 0-5cm) que están en contacto con sedimentos del río, presentan valores de COT: 0.31, 0.47 y 0.10 % que corresponden a 0.53, 0.80 y 0.17 % de MON, respectivamente. El resto presentan valores que varían de 0.19 a 0.6 % de COT que corresponden a 0.33 a 1.03% de MON. De acuerdo con la norma NOM-021-RECNAT-2000, los valores de COT de los residuos caen dentro del intervalo muy bajo o bajo, lo cual indica una deficiencia casi total de nitrógeno, por lo que para lograr que los residuos sean fértiles se requiere adicionarles materia orgánica (Tabla 19).

Tabla 19. Resultados de carbono orgánico total (COT) y Materia orgánica (MON)

Material	COT (%)	MO (%)
SR	4.59	7.92
SMn 0-5	0.10	0.17
SMn 5-35	0.47	0.80
SMn	0.31	0.53
PT	0.60	1.03
RN	0.40	0.68
RN+S	0.85	1.47
LMn	0.19	0.33

La ausencia de MON limita o inhibe la actividad biológica resultando en una tasa de disponibilidad de nutrientes muy baja para la biota del lugar (Torn et al., 2005). Para poder rehabilitar residuos mineros es necesario la adición de un tipo de enmienda, las enmiendas orgánicas han sido encontradas exitosas en muchos casos de rehabilitación debido a su disponibilidad local, costos bajos y facilidad en las aplicaciones prácticas (Gardner et al. 2010, Sopper 1992, Stolt et al., 2001). Los diferentes tipos de desechos biológicos incluyen, entre otros, biosólidos, aserrín y hojarasca, lodos aguas residuales, desechos sólidos municipales, desechos de jardín, composta, estiércol y biocarbón derivado de desechos biológicos.

Como se puede observar en las Tablas 20 y 21 el uso de enmiendas orgánicas mejora las condiciones en residuos mineros, especialmente en la concentración y disponibilidad de nutrientes. Consecuentemente, empieza la etapa de rehabilitación con la pedogénesis en los residuos mineros por la actividad microbiológica.

En el caso de los residuos de Molango no se tiene un problema con el pH, la C.E ni metales tóxicos. Sin embargo, la pobre cantidad de macronutrientes hace necesario el uso de ellos siendo la composta una alternativa sostenible, barata para la población de la zona y que agrega las características que necesitan los residuos mineros de manganeso (MON, CIC y macronutrientes)

Tabla 20. Propiedades fisicoquímicas de las enmiendas orgánicas usadas en residuos mineros (Bolan, 2017)

Material	pH	C.E (cm/dm)	CIC (meq/100 g)	COT (%)	N (g/kg)	P (g/kg)
Composta	4-9	1.3-36	29-236.3	7.7-60.1	1.3-30.2	0.4-16.2
Estiercol	6.3-9.1	1.9-7.3	NA	42.7-72	1.8-35.8	9.4-42.3
Lodos	4.8-7.8	0.27-16	18-33	28.1-48.4	6.8-65	5.2-48.6
Biocarbón	4.5-12	0.05-1.05	0.06-61.1	31-98	0.6-34.7	0.02-30.1
Residuos de jardinería	5.2-7.7	NA	NA	41-52.6	4.3-25.5	0.3-3.7

Tabla 21. Ejemplos de enmiendas orgánicas en residuos mineros

Material	Tipo de jal	Duración	Mejoras en los residuos mineros	Impacto en la vegetación	Referencia
Estiércol, composta y biosólidos	Pb/Zn/Cu	4 meses	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de NPK, • Disminución de la fracción disponible de Pb, Zn y Cu 	Mayor cobertura vegetal y rendimiento de peso seco	Chiu et al. (2006)
Composta y estiércol	Pb/Zn	1 año	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de pH y TOC 	Sistema radicular más profundo y mayor rendimiento de peso seco	Ye et al. (2000)
Residuos sólidos urbanos orgánicos	Pb/Zn	3 meses	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de TOC y NPK. • Disminución de C.E, metales totales y disponibles 	Mayor cobertura vegetal y rendimiento de peso seco	Shu et al. (2002)
Biosólidos	CU	3 años	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de retención de agua, C.E, CIC, TOC y actividad microbiológica 	Aumentar la producción de biomasa; cubierta vegetal	Gardner et al. (2012)
Madera	Polimetálico	48 horas	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento CO y metales disponibles 	No disponible	Munksgaard and Lottermoser (2010)
Composta de hongos	Pb/Cu	6 meses	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de condiciones físicas y químicas 	Aumentara el rendimiento de peso seco	Jordan, Mullen, and Courtney (2008)
Lodos residuales de la industria del papel	Au	6 años	<ul style="list-style-type: none"> • Descomposición lenta 	n disponible	Cousins et al. (2009)
Biosólidos	Cu	10 años	No disponible	Crecimiento de hierbas nocivas	Borden and Black (2011)

Cabe considerar que, aunque lo más conveniente es lograr un nivel de 3 a 3.5% de MON, en la práctica, no es necesario llegar a esos porcentajes, considerando que las fuentes de MON son muy limitadas. Se puede añadir valores de 1.5% implementando vegetación prácticamente pionera que requiere de menos nitrógeno, la cual según crece, se reproduce y muere genera lentamente un incremento de la MON, que aporta nutrientes, especialmente de nitrógeno, lo cual permite el desarrollo de especies vegetales superiores y generar un sistema que por sí mismo se sostenga la vegetación y no se necesite el uso constante de fuentes de materia orgánica.

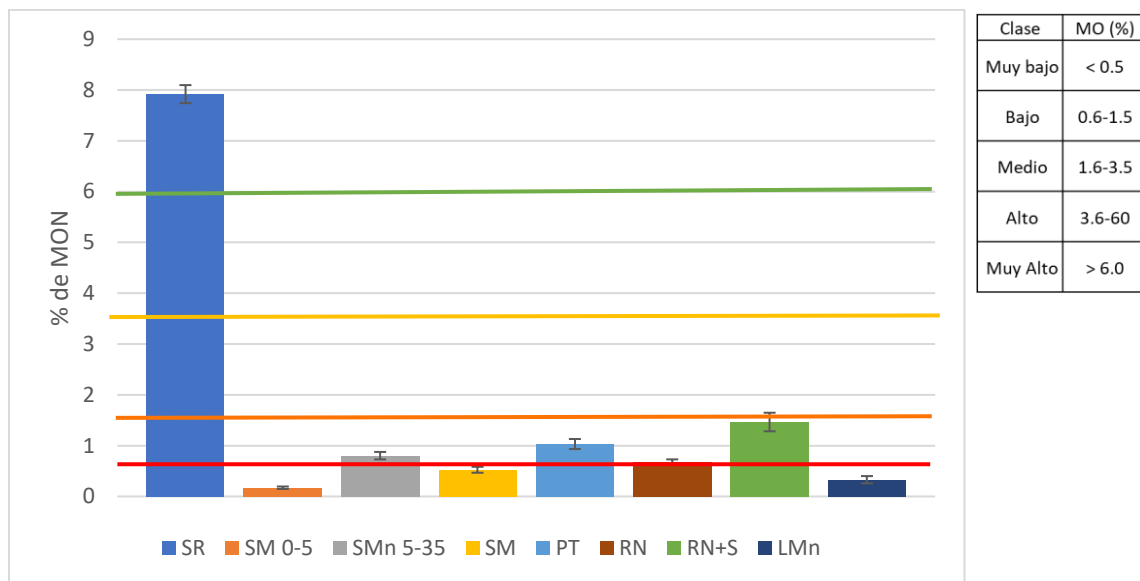


Figura 22. Concentración de MON en los residuos de Mn

5.5 Selección de los residuos para el experimento de invernadero

La selección de los residuos para llevar a cabo el experimento de invernadero se basó en los requerimientos de la empresa minera para el control de los impactos más significativos:

- a) Sedimentos de la presa Tlaltepingo (SMn). Conforman la principal fuente de contaminación del río Claro, pues presentan una mayor concentración de Mn que los suelos de referencia (109,318 mg/kg). Su pH es de 7.09 y la conductividad eléctrica de 134 $\mu\text{s}/\text{cm}$ (no salinos); con un muy bajo % de materia orgánica. La concentración de EPT's es baja y con la adición de MON podrá aumentar, así como la concentración de nitrógeno. Complementariamente las concentraciones de As y V se reducirán hasta valores menores al límite señalado en la NOM-147.

- b) Polvos del horno de nodulización (PT), residuos que se encuentran depositados en un talud al aire libre y requieren ser forestados para evitar su dispersión eólica y/o hídrica, ya que representan un riesgo de toxicidad por inhalación de partículas $PM_{2.5}$ con alto contenido de Mn. Los PT son materiales con una concentración baja de MON (1.03%) y de arcillas, y una C.E. de 2,740 $\mu\text{s/cm}$ que corresponde a valores superiores a los reportados en la literatura para suelos fértiles, (Zanuzzi et al., 2009, Uzarowicz et al., 2011, Närhi, Paavo et al., 2012, Hattab et al., 2014, Wanat et al., 2014, Anawar et al., 2015, Qasim et al., 2015, Forján, 2017, Moreno et al., 2017, Pukish et al., 2018, Santini et al., 2018, Slukovskaya et al., 2017, Sun et al., 2018, Ribeiro et al., 2018, Borges et al., 2019, Forján et al., 2019, Foruvel et al., 2019, Tian et al., 2019, Ruiz et al., 2020, Trippe et al., 2021). Además, contienen una concentración de As superior al nivel señalado por la norma NOM-147 para suelos agrícolas.
- c) Lamas de Mn (LMn) que se encuentran depositadas al aire libre en la zona de Nonoalco y están sujetas a la erosión hídrica. Presentan un pH de 7.29 y una C.E de 177 $\mu\text{s/cm}$ (residuos no salinos), y muy baja concentración de MON (menor a 0.5%). Sin embargo, presenta los más altos niveles de P.
- d) Suelo de referencia que sostiene una rica vegetación típica de la zona, por lo que conforma un patrón para evaluar la fertilidad de los tecnosuelos una vez que se le ha añadido MON. Este material se colectó en la zona de influencia. Presenta un pH neutro (6.9), una C.E. de 181 $\mu\text{s/cm}$ (baja) y una concentración de Mn de 74,687 mg/kg.

5.6 Análisis complementarios de los residuos seleccionados para el experimento de invernadero

5.6.1 Determinación de textura por el método de Bouyococ.

La textura se determinó en los tres residuos seleccionados y en el suelo de control (Figuras 23 y 24). El suelo (SR) contiene 15.77% de arcillas, 15.77 % de limos y 68.46% de arenas lo que da una textura franca arenosa, la cual es muy adecuada para la zona pues es una región de alta lluvia, pues la presencia de arena evita que el suelo se anegue.

En los residuos, la fracción arcillosa es pobre y no está formada por arcillas, como ya se discutió anteriormente, sino por partículas de tamaño menor a 2 micrómetros de otros minerales (Tabla 18). Únicamente, las lamas de Nonoalco presentan una cantidad importante de arcillas, inclusive más alta que la del suelo de referencia (Figura 23), aunque de acuerdo con el análisis de DRX (Tabla 18), no son aluminosilicatos sino óxidos de Mn hidrato de fórmula estructural muy compleja con diferentes cationes (Cazañas et al., 1998)

La muestra de SMn de la presa Tlaltepingo contiene una alta cantidad de arenas (89.46%), y menor proporción de limos (6.76%) y arcillas (3.78%), por lo que se clasifica como de textura arenosa (Figura 24). Este tipo de material presenta muy alta permeabilidad, por lo que no permite el almacenamiento suficiente de agua en los poros del suelo, y en consecuencia, de nutrientes (Chaudahari et. al, 2013).

Finalmente, el residuo PT es el que tiene el mejor balance de limos (34.68%), arcillas (9.19) y arenas (56.13) de las 4 muestras, pudiendo alcanzar una textura franca que es la ideal para el desarrollo de vegetación en suelos (Nemes y Rawls, 2004, Plante et. al, 2006, Gutiérrez 2020).

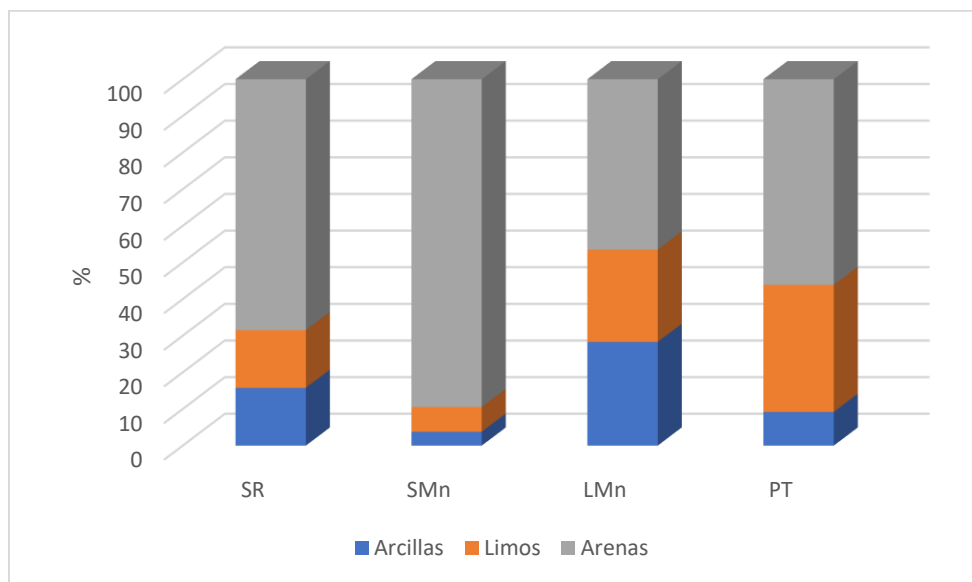


Figura 23. Porcentaje de limos, arcillas y arenas de las muestras de residuos de Mn

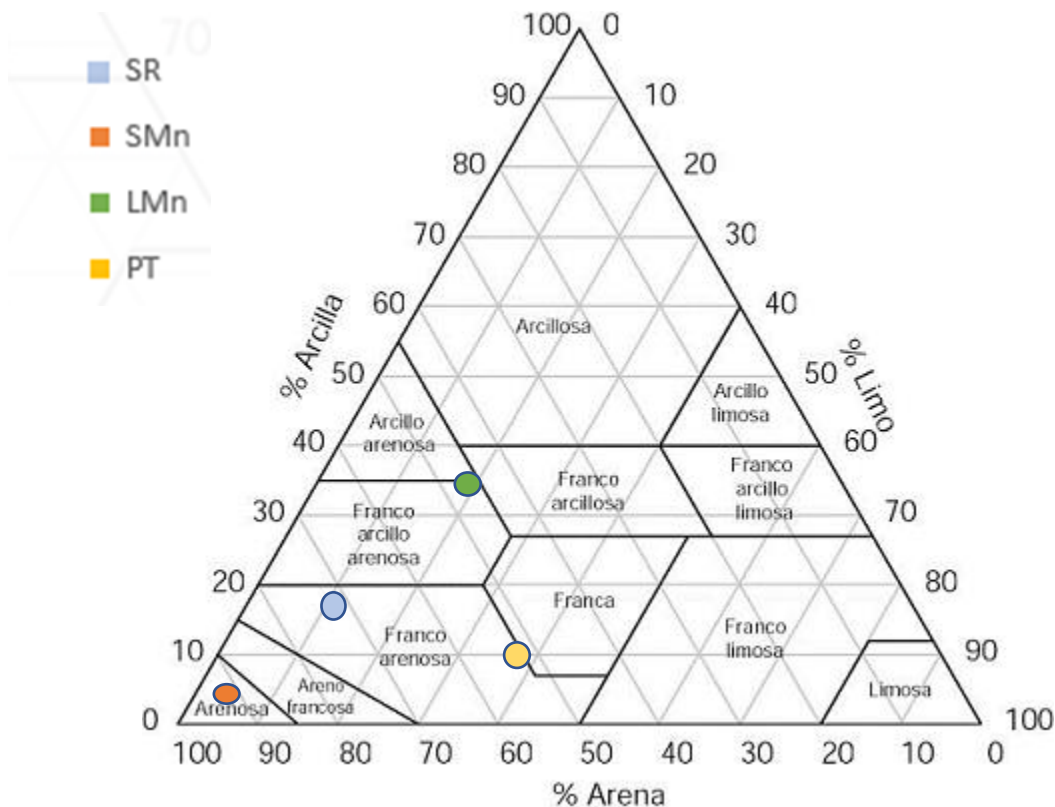


Figura 24. Determinación de textura de los residuos de Mn

5.6.2 Cationes y aniones disponibles

Los cationes y aniones disponibles se refieren a los iones solubles y a los adsorbidos en la fracción sólida de tamaño menor a 2 μm , que pueden liberarse bajo las condiciones ambientales y ser absorbidos por las raíces de las plantas. Los iones que forman el complejo de intercambio están unidos a coloides que presentan carga opuesta que los retienen por enlaces débiles en que puede haber moléculas de agua entre ambas cargas (esfera externa). En las arcillas domina la carga negativa que retiene cationes y en los óxidos de Fe/Al/Mn, la carga positiva que retiene aniones. Mayores detalles del método se presentan en la Sección (4.2.5) y Apéndice 1.

En el caso de este estudio, en que se analizan las fracciones solubles e intercambiable de los iones en residuos y un suelo de referencia, los resultados requieren de una interpretación específica, pues la composición de los minerales es diferente a la de un suelo y no contienen la fracción orgánica.

8.6.2.1. Fracción soluble

La fracción soluble se midió utilizando dos métodos: determinando la cantidad soluble de iones extraídos con agua meteórica que simula el agua de lluvia (agua saturada con CO_2 a $\text{pH} = 5.5 \pm 0.2$) y mediante una extracción con agua destilada a $\text{pH} = 7$, que es el pH de los residuos. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 22.

En el caso del suelo de referencia, los iones solubles corresponden a los que se encuentran en la solución edáfica, pero en los residuos durante la extracción pueden liberarse iones retenidos débilmente en los sólidos o por la disolución parcial de los óxidos, sulfatos y carbonatos que contienen cationes y aniones ocluidos, sorbidos o coprecipitados, lo que explica que el residuo PT rico en óxidos (PT) es el que libera más iones especialmente Ca^{2+} y SO_4^{2-} .

Tabla 22. Cationes y aniones solubles en agua meteórica y en agua destilada

Unidad	meq/100g	Na^+	NH_4^+	K^+	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	suma cationes	suma aniones
		1:10 sólido/agua meteórica, pH 5.5													
LD		0.008	0.006	0.001	0.004	0.002	0.005	0.009	0.008	0.004	0.005	0.004	0.005		
LQ		0.024	0.019	0.013	0.004	0.005	0.014	0.011	0.012	0.005	0.018	0.006	0.006		
SR	Promedio	0.06	0.01	0.12	0.004	0.82	2.83	0.005	0.06	0.002	3.32	0.018	0.31	3.84	3.71
	DPR (%)	-33.68	-128.57	-0.83	0.000	6.43	8.19	0.000	6.86	0.000	2.32	-8.55	2.67		
SMn	Promedio	0.08	0.003	0.03	0.004	0.45	0.45	0.04	0.02	0.002	0.04	0.005	0.78	1.02	0.89
	DPR (%)	-12.92	0.00	5.83	0.000	8.42	0.91	7.32	20.98	0.00	41.37	0.000	7.17		
PT	Promedio	0.38	0.01	0.69	0.004	7.25	26.13	0.17	0.42	0.002	0.001	0.005	33.44	34.46	34.04
	DPR (%)	-4.55	-120.00	-0.07	0.000	-1.11	-3.42	1.23	6.05	0.000	0.000	0.000	-1.03		
LMn	Promedio	0.04	0.00	0.00	0.004	0.32	1.02	0.03	0.01	0.002	0.09	0.016	0.88	1.38	1.03
	DPR (%)	11.24	0.00	-12.50	0.000	0.79	-3.30	0.00	2.30	0.000	18.01	-3.85	-1.14		
		1g:5mL sólido/agua, pH 7.0													
LD		0.004	0.003	0.000	0.001	0.001	0.003	0.005	0.004	0.002	0.002	0.002	0.003		
LQ		0.012	0.009	0.006	0.002	0.003	0.007	0.006	0.006	0.002	0.009	0.003	0.003		
SR	Promedio	0.032	0.001	0.094	0.002	0.684	2.425	0.002	0.058	0.003	3.053	0.008	0.297	3.24	3.42
	DPR (%)	55.290	0.000	11.685	0.000	-3.472	-7.649	0.000	33.779	-21.277	-6.112	56.446	-8.502		
SMn	Promedio	0.076	0.003	0.022	0.002	0.456	0.422	0.026	0.022	0.001	0.049	0.003	0.765	0.98	0.87
	DPR (%)	-12.303	120.000	14.663	0.000	0.639	6.771	-4.040	-12.579	0.000	41.374	0.000	-3.322		
PT	Promedio	0.339	0.001	0.573	0.002	5.716	12.961	0.106	0.466	0.001	0.001	0.003	18.711	19.59	19.29
	DPR (%)	-4.293	0.000	-1.881	0.000	6.750	3.663	-2.494	-1.212	0.000	0.000	0.000	5.737		
LMn	Promedio	0.039	0.001	0.003	0.002	0.236	1.001	0.017	0.020	0.001	0.074	0.003	0.852	1.28	0.97
	DPR (%)	-34.903	0.000	-18.182	0.000	-0.883	0.815	1.527	-27.368	0.000	21.133	0.000	2.079		

En la Figura 25 se muestra que las tendencias y concentraciones de los iones extraídos con agua destilada a pH=7 son similares a las obtenidas con agua meteórica a pH=5.5, aunque consistentemente son ligeramente menores. En ambos extractos solamente son importantes las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- y SO_4^{2-} . Es notorio la gran cantidad de sulfatos solubles en los residuos del horno de nodulización (PT) respecto al resto de las muestras, lo cual se explica por las condiciones de formación del yacimiento de Molango en que se llevó a cabo la reducción diagenética de los óxidos de manganeso, mediante la oxidación de la materia orgánica y el sulfuro de hierro (Okita, 1992) Adicionalmente, las condiciones del horno de nodulización favorecen la oxidación de los sulfuros remanentes. Cabe mencionar que el riesgo de que el azufre forme drenaje ácido no es significativo, pues por una parte las concentraciones del azufre son relativamente muy bajas (0.2 a 1.4 %) y la mayor parte del azufre está en forma de sulfatos.

El comportamiento de todos los iones solubles medidos en ambos extractos, son similares con picos de mayor concentración en los residuos PT, con excepción de los fosfatos y nitratos cuyas cantidades solubles son bajas en todas las muestras, aunque las mayores concentraciones de estos aniones las presenta el suelo de referencia

Dada la composición de los residuos se esperaba la presencia de Mn^{2+} soluble en ambos extractos, pero las cantidades son despreciables (alrededor del límite de detección) (Tabla 22), lo que indica una muy baja solubilidad de los carbonatos de Mn, que son el principal componente del yacimiento. Por ende, se puede desprestigiar una contaminación al ambiente por Mn.

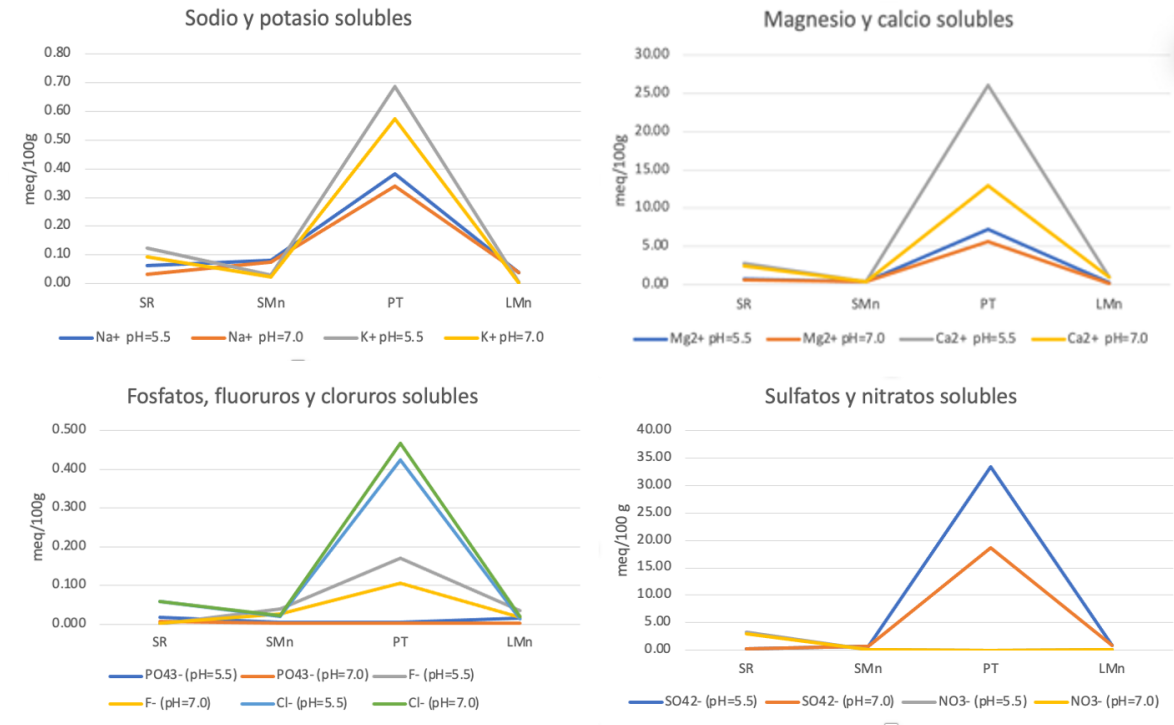


Figura 25. Tendencias de las concentraciones de los iones solubles en agua meteórica (pH=5.5) y en agua destilada (pH=7.0) en el suelo de referencia (SR) y residuos (SMn, PT y LMn)

En la Figura 26 se presentan las sumas de cationes y aniones calculadas a partir de los promedios de los dos métodos utilizados. Las pequeñas diferencias entre ambos posiblemente estén relacionadas con el error del método (Tabla 22) y a que no se midieron los bicarbonatos que en el equilibrio ronda los 0.11 meq/100g, lo cual reduce la suma de aniones.

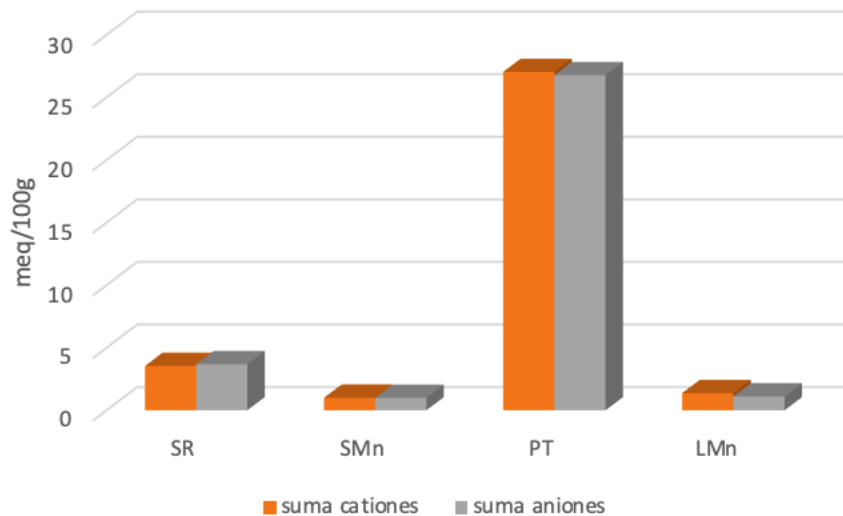


Figura 26. Suma de cationes y aniones (promedio de mediciones de los extractos pH=5.5 y pH=7) en el suelo de referencia (SR) y residuos (SMn, PT y LMn)

Por otro lado, se determinaron las concentraciones solubles de elementos potencialmente tóxicos mediante una extracción de BaCl_2 0.1M para su posterior lectura en ICP-OES el procedimiento completo se encuentra en la sección 4.2.4 y Apéndice 1. Se detectaron que los elementos reportados como EPTs por la NOM 147 en concentraciones solubles se encuentran por debajo del límite de detección: Ag(LD=0.01), As(LD=0.05), Be(LD=0.01), Cd(LD=0.01), Ni(LD=0.01), Pb(LD=0.10), Se (LD=0.05), Tl(LD=0.05) y V (LD=0.01) lo que representa que ninguno de los elementos que superaban los límites de concentraciones totales o cercanos a los normados por la NOM 147 para suelos agrícolas, se consideran como una fuente potencial de contaminación. En el caso específico del As este tiene concentraciones al menos 10 veces por debajo de lo que pide la norma.

5.6.2.2. Fracción intercambiable

Esta fracción incluye únicamente a los iones retenidos en la superficie sólida por interacciones electrostáticas débiles, que pueden ser liberados por procesos de intercambio con la solución o directamente de los coprecipitados en carbonatos y otros minerales (Filgueiras et al., 2002). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es un indicador importante de la fertilidad de un suelo, porque muestra su habilidad para retener y liberar tres importantes nutrientes de las plantas: calcio, magnesio y potasio.

La C.I.C. se midió por dos métodos: sumando los cationes intercambiables (sin considerar los solubles) y por diferencia entre la cantidad de Ba añadido como solución de BaCl_2 0.01M, y el recuperado en la solución después de una agitación de 5 horas. Los resultados obtenidos se muestran en el Tabla 23 y en la Figura 27, donde se muestra la similitud de los dos grupos de valores. Los datos presentan varianzas iguales de acuerdo a la prueba F para varianza de dos muestras ($F=1.493007773$, y valor crítico para F una cola 9.276628153. Apéndice 2)

Los materiales analizados incluyendo el suelo de referencia son neutros por lo que el pH no es un factor determinante en la C.I.C, pues disminuye con la acidez. Sin embargo, la textura si influye. Ya que los valores más altos corresponden a los materiales más finos (franco-arcilloso y franco) (Tabla 23).

La C.I.C. del suelo de referencia es de 16.14 meq/100g, y se clasifica dentro de la categoría “clase media” de la NOM 021 de fertilidad de suelos (Tabla 24). Los residuos presentan valores aceptables similares a los del suelo de referencia, con excepción de los sedimentos con una textura arenosa (SMn) localizados a la orilla del río, cuyo C.I.C. de 12.84 meq/100 g y, por lo tanto, se clasifica en la clase baja (Tabla 24). Sin embargo, el pH neutro y las porciones de materia orgánica, provenientes de plantas y residuos animales de las zonas aledañas que al humificarse forman ácidos fúlvicos y húmicos que presentan valores de 200 a 400 meq/100 g (cmol/kg), los cuales le imparten suficiente capacidad para soportar vida vegetal (Tabla 24) (NOM-021, SHARMA et al., 2015).

Los residuos PT y LMn presentan valores de 17.89 y 19.99 respectivamente, mayores que los de SR. Estos datos son congruentes con sus texturas (franca y franca arcillosa). Ambos residuos se clasifican con base en sus valores de C.I.C. en la “clase media” y se consideran capaces de soportar la vida vegetal, desde el punto de vista de la fase mineral.

Tabla 23. Valores de C.I.C. calculados con base en la suma de cationes intercambiables y por diferencia entre el BaCl₂ adicionado y la cantidad que permanece soluble

Muestra	Suma de cationes int (0.01 BaCl ₂)	% Error	C.I.C. por diferencia	% Error	pH	Textura
SR	13.47	3.38	16.1	0.8	6.9	franco arenosa
SMn	10.39	0.07	12.8	2.5	7.3	arenosa
PT	19.29	3.84	20.0	0.2	7.2	franca
LMn	13.91	1.03	17.9	0.9	7.3	franco-arcillosa

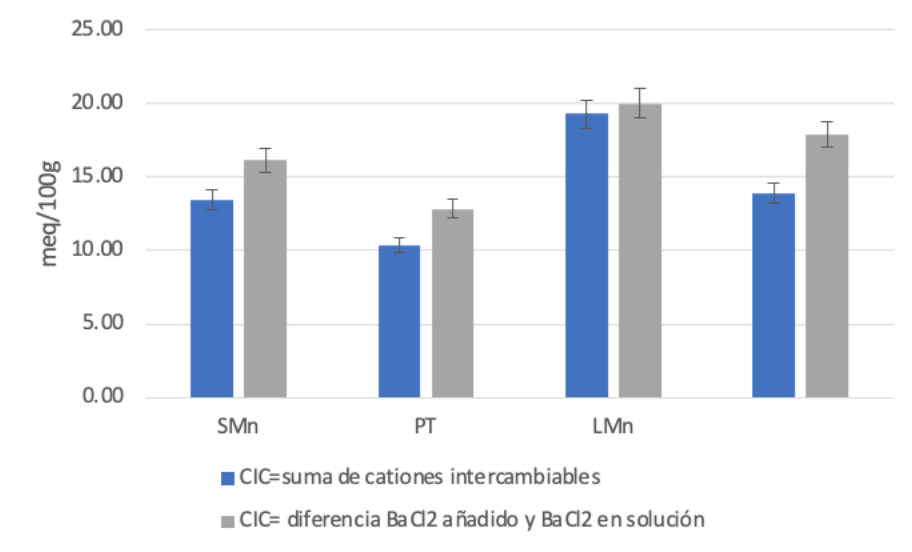


Figura 27. Diagrama de barras con errores de la C.I.C calculada con base en la suma de cationes intercambiables y por diferencia entre el BaCl₂ adicionado y el que permanece soluble

Tabla 24. Valores de la C.I.C. de las arcillas tipo, materia orgánica y suelos con diferente textura (Hang, 2009) y su clasificaci3n con base en la NOM 021

Material	CIC.(meq/100 g)	Clase	CIC (meq/100 g)
Caolinita	3-15	Muy alta	>40
Illita	15-40	Alta	25-40
Montmorillonita	80-100	Media	15-25
Materia orgánica	200-400	Baja	5-15
Suelo arenoso	1-5	Muy baja	>5
Suelo franco	5-10		
Suelo franco arcilloso	15-30		
Suelo arcilloso	>30		

En resumen, las concentraciones de cationes y aniones disponibles más altas se observan en el suelo de referencia y en los polvos de talud, lo cual es lo esperado basándose en la cantidad de arcillas en el suelo y de óxidos en los polvos de talud ambos materiales con altas capacidades de retenci3n.

5.6.3 Determinación de potasio disponible en solución de CaCl₂, BaCl₂ y soluble en agua desionizada.

El potasio es un macronutriente esencial para la vegetación que toma parte en la activación de más de 60 enzimas que participan en diferentes procesos metabólicos, como la fotosíntesis. Es clave para el crecimiento, y para la fructificación, maduración y calidad de los frutos. La fracción soluble contiene muy baja concentración, pues entre el 90 al 98% del K total está en formas minerales generalmente abundantes, pero no asimilables por las plantas (Rehm y Schmitt, 2002 y García y Quinke, 2012). Es un elemento afectado por el pH donde la máxima disponibilidad se da en suelos ligeramente ácidos a neutros (5.5-7) y va disminuyendo en suelos básicos (Fotyma y Labetowicz, 2013). La concentración del K⁺ en la solución se mantiene en equilibrio, ya que los iones absorbidos radicalmente son repuestos por del retenido en el complejo intercambiable. Cabe mencionar que el K⁺ tiende a retenerse en posiciones interlaminares de las arcillas (fijado), el cual también puede pasar a la solución, aunque a velocidad muy lenta (INTAGRI. 2017).

Como los materiales analizados son residuos que no contienen materia orgánica, el K inorgánico es la fuente más importante de este elemento. Por lo tanto, para evaluar su disponibilidad con relación al total (Fotyma y Labetowicz, 2013), se consideró necesario complementar las determinaciones de K soluble (agua desionizada a pH 7), y el recuperado mediante 2 metodologías a) Extracción con una solución de BaCl₂ (0.01M) y una cuantificación por ICP-OES (Sección 4.2.4 y Apéndice 1.). b) Extracción con una solución de CaCl₂ (0.01M) y cuantificación en un espectrómetro de flama (Sección 4.2.8 y Apéndice 1.). Los resultados se muestran en el Tabla 25.

Tabla 25. Potasio total y soluble en el suelo de referencia y en los residuos seleccionados para el experimento de invernadero mediante la extracción con CaCl₂ y lectura por flamometría

Muestra	K total (mg/kg)	K soluble en agua destilada pH=7 (mg/kg)	K intercambiable, extraído con CaCl ₂ , 0.01M (mg/kg)	K “disponible”= soluble + extraído con CaCl ₂ (mg/kg)	K “disponible”= soluble + intercambiable con BaCl ₂ (mg/kg)
SR	12,428	36.8	147	184	157.2
SMn	12,102	8.53	50.6	59.1	44.1
PT	5,732	223	33.7	257	230.9
LMn	1,355	1.10	9.90	11.0	22.0

En la Figura 28, en la que se presenta la comparación de los valores obtenidos de K^+ soluble y el K^+ intercambiable medido mediante extracciones con $CaCl_2$ y $BaCl_2$. Se puede observar que las cantidades recuperadas con $BaCl_2$ son siempre ligeramente menores, con excepción de las lamas, aunque en todos los casos las diferencias son pequeñas. Los resultados por ambos métodos presentan una correlación del 0.99% y la prueba de F indica que sus varianzas son iguales ($F=0.08$, valor crítico=4.6). El K^+ soluble es siempre menor indicando la retención en minerales no solubles, aunque en el caso de los polvos el total de K^+ es prácticamente soluble.

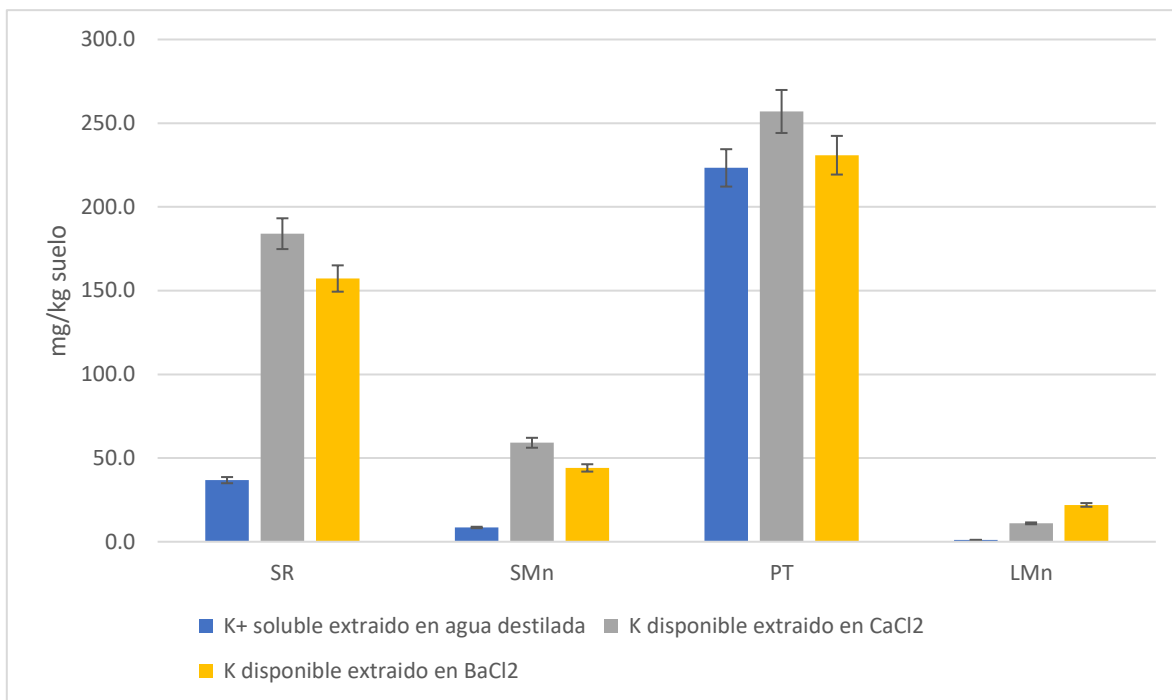


Figura 28. Comparación de K^+ disponible (soluble + intercambiable) por dos metodologías a) extracción con $CaCl_2$ y determinación con flamometría, y b) extracción con $BaCl_2$ y determinación con ICP-OES

El suelo de referencia de la zona de estudio presenta un porcentaje disponible de K^+ respecto a su concentración total medida por FRX de 1.48, valor que corresponde al intervalo reportado para suelos por Lalitha y Dhakshinamoorthy (2014). Los sedimentos de la presa (SMn) y las lamas (LMn) presentan porcentajes de K^+ disponible muy bajos (0.49 y 0.81, respectivamente). Estos valores indican que la mayor parte de este elemento se encuentra como o retenido en minerales refractarios prácticamente insolubles, pues sus concentraciones totales son altas (1,400 a 12,400 mg/kg). En el caso de los polvos residuales (PT) la mayor parte se encuentra como óxidos o sales solubles, pues la concentración total es la más baja, pero el porcentaje de disponibilidad es el más alto de todos, lo cual se explica pues son residuos formados a altas temperaturas y un medio básico (Tabla 26).

Tabla 26. Porcentaje de Potasio disponible con base en el total y “disponible” extraído con CaCl₂

Muestra	K total (mg/kg)	K “disponible”= soluble + extraído con CaCl ₂ (mg/kg)	% K disponible
SR	12428	184	1.48
SMn	12102	59.1	0.49
PT	5732	257	4.48
LMn	1355	11.0	0.81

Con base en la NOM-021 que clasifica a los suelos por su contenido de K intercambiable (Tabla 27), el suelo de referencia se clasifica en la clase de concentración media, y los residuos SMn y los LMn en la clase muy baja. Los polvos del horno de nodulización (PT) en la clase alta para la metodología con CaCl₂ y en el límite superior de la clase media para la metodología de BaCl₂. El % de K disponible respecto al total varía de 0.19 en las lamas a 19% en los polvos residuales.

Tabla 27. Clasificación en clases con base en la concentración de K disponible en suelos (NOM-021)

Clase	K intercambiable (mg/kg)
Muy bajo	< 78 mg/kg
Bajo	78-117
Medio	117-234
Alto	> 234

5.6.4 Determinación de fósforo “quasi-total” y fósforo disponible “Olsen”

El P se encuentra en toda la planta y, especialmente, en los tejidos jóvenes y órganos de reserva (Fernández, 2007). Su deficiencia afecta a la formación de estructuras vegetales como tallos y raíces; por lo que se le considera uno de los nutrientes críticos para la fertilidad del suelo (Khasawneh, 1980). Es importante tener concentraciones altas de este elemento especialmente en suelos de terrenos agrícolas, donde las pérdidas de P por erosión de partículas de suelo son altas, así como por arrastres en el agua de escurrimiento y por la remoción de la biomasa de las cosechas.

El P es absorbido en forma de ortofosfato mono y diácido. Esta última especie química se favorece a pH ligeramente ácido, pero bajo esas condiciones también se promueve su adsorción y fijación en arcillas (directamente o mediante puente de calcio) directamente o en óxidos de hierro y aluminio que presentan carga positiva, lo cual reduce su disponibilidad.

Dado que la vegetación absorbe el P de la solución y la concentración es muy baja, es muy importante su reposición. La cantidad disuelta conforma el factor intensidad, mientras que la disponible, el factor capacidad. Para tener altos estos dos factores se requiere no solamente un pH de alrededor de 7 sino que el suelo tenga un contenido adecuado de arcilla y de materia orgánica (Larsen,1967, Rojas, 2002).

El fósforo total se reporta en la Tabla 28 e incluye en su gran mayoría a compuestos refractarios. El P que conforma la fracción que bajo las condiciones ambientales, puede estar disponibles para las plantas, está formada por la fracción intercambiable, ortofosfatos inorgánicos, polifosfatos y compuestos orgánicos de este elemento (Figura 29). La disponibilidad depende del pH, pE y concentración de compuestos de Fe y Al, así como otras formas insolubles. bajo ciertas condiciones (intemperismo acelerado, liberación de agentes coordinantes de las raíces, etc.) algunos de los compuestos pueden pasar lentamente a la solución y ser asimilado por las plantas (Rojas, 2006, Boschetti, 2012).

En la mayoría de los ecosistemas, se había considerado que el fósforo (P) contenido en moléculas orgánicas complejas (fosfonatos) era inaccesible para la biota, con lo cual se limitaba la productividad en los ecosistemas con poca disponibilidad de P (oligotróficos). Sin embargo, actualmente se ha reconocido la importancia de las bacterias en liberar el P contenido en estas moléculas” (Tapia-Torres y García Oliva, 2013). Esta es la razón por la cual, en los estudios de fertilidad de suelos, se le denomina “total”, aunque en este documento se le nombra como “quasi-total” para poder distinguirlo del que corresponden a la concentración total medida por FRX y que son minerales todavía más refractarios. El fósforo disponible en la solución es el que está en la solución del suelo y la planta puede absorber de la solución edáfica.

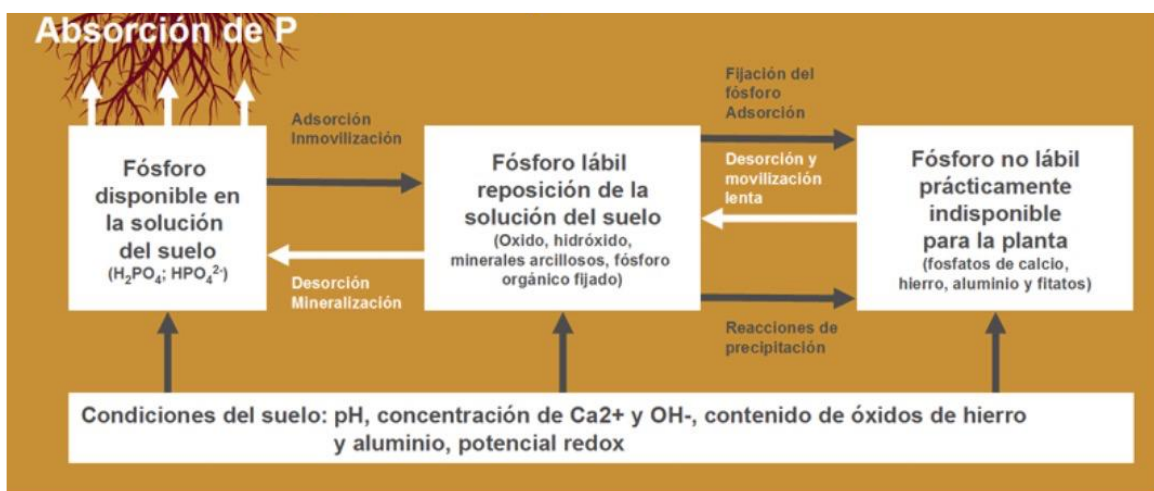


Figura 29. . Tipos de compuestos de fósforo en el suelo y su disponibilidad para las plantas con relación al pH, concentración de Ca^{2+} , OH^- , contenidos de óxidos de Fe y Al y potencial de óxido-reducción. Tomado de http://www.ks-minerals-and-agriculture.com/eses/fertiliser/advisory_service/nutrients/phosphorus.html

La determinación del P “quasi-total” se llevó a cabo mediante una digestión con ácido sulfúrico y persulfato de amonio (Sección 4.2.10). Mientras que la concentración de P disponible se determinó por el método de Olsen específico para suelos neutros y básicos (Sección. 4.2.9). La cuantificación en ambos casos se llevó a cabo mediante la técnica espectrofotometría UV-visible.

En la Tabla 28 se presenta los valores de P total, quasi-total” y el P disponible cuantificados por espectrofotometría UV visible; así como los porcentajes de disponibilidad respecto al total y al quasi-total. En la Figura 30 se comparan gráficamente las concentraciones, rompiendo la escala por la gran diferencia entre ellas.

Tabla 28. Concentraciones de P total, quasi-total y disponible, así como los % de disponibilidad respecto a los valores totales.

Muestra	P total FRX (mg/kg)	P "quasi total" (mg/kg)	P soluble agua (mg/kg)	P disponible “Olsen” (mg/kg)	% de disponibilidad respecto al P total	% de disponibilidad respecto al P "quasi-total"
SR	16635	1440	17.55	32.09	0.193	2.228
SMn	22378	960	1.70	6.66	0.030	0.693
PT	47440	970	1.70	8.26	0.017	0.851
LMn	46484	770	5.20	15.70	0.034	2.039

En los residuos de la minería y metalurgia del Mn, el P total es abundante como se muestra en el Tabla 28 y Figura 30, mientras que la cantidad quasi-total es notoriamente más baja que la total y la disponible “Olsen” mucho menor, el pH que presentan los residuos, alrededor de la neutralidad (6.9-7.3) favorece la presencia de este elemento en formas de algunos compuestos su disponibilidad. El valor más alto de P “quasi-total” se determinó en el suelo de referencia cuya concentración es de 1,440 mg/kg. Asimismo, en los residuos SMn y LMn se determinaron concentraciones de 960 y 970 mg/kg. En forma general todos los residuos alcanzan los valores reportados para suelos agrícolas de Chile (Matula, 2011), siendo el más bajo el de los polvos de talud que es de 770 mg/kg, aunque el total es alto (47,440 mg/kg).

Respecto al P disponible, los valores para los residuos están en el rango de 6.66 a 15.7 mg/, intervalo de valores más bajos que los del suelo de referencia, el cual presenta una concentración de 32.08 mg/kg. Los residuos tienen valores bajos a pesar de tener valores de P muy altos debido a la presencia de carbonatos y óxidos de Al y Fe en las muestras, los cuales tienen una gran afinidad al P reduciendo su disponibilidad para las plantas, en especial en los residuos PT y SMn (Howarth, 1998, Ferdie y Fourqurean, 2004).

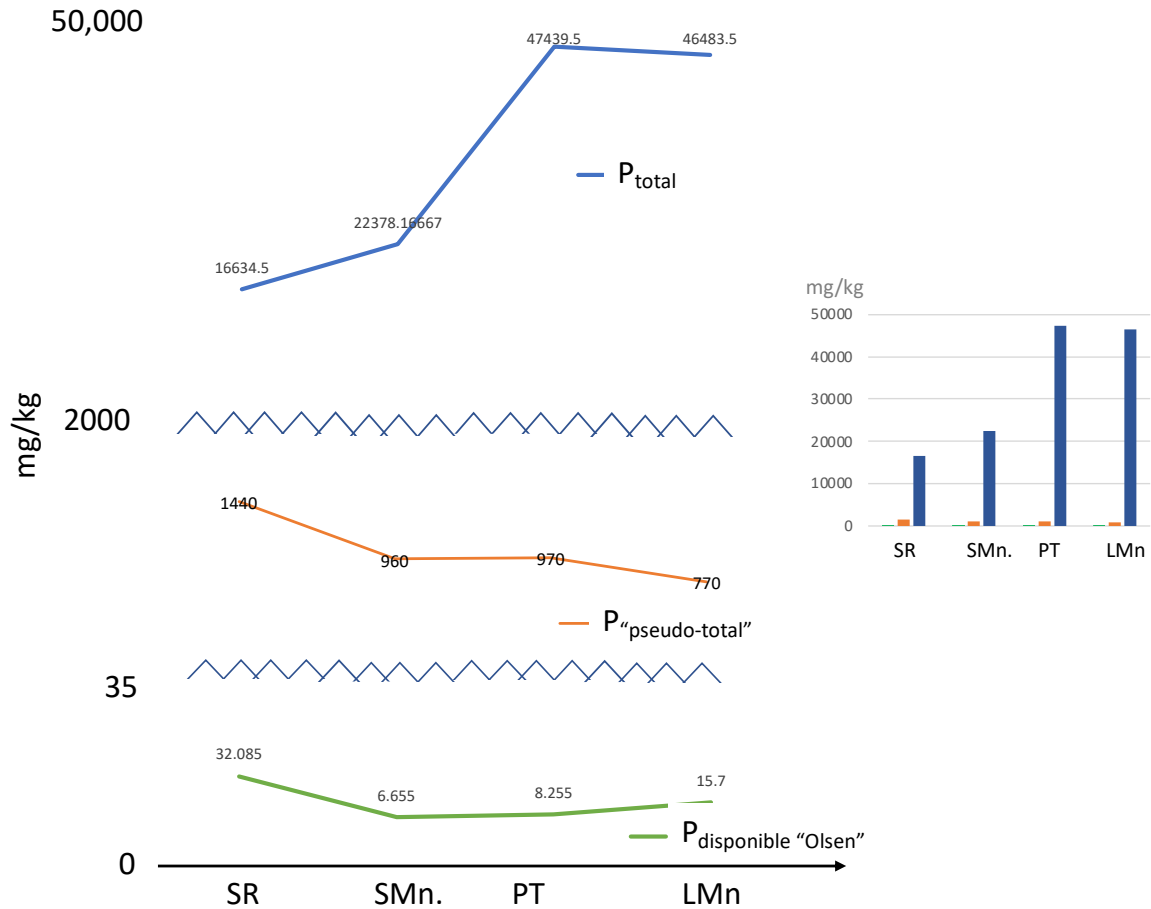


Figura 30. Comparación de las concentraciones de fósforo total, “quasitotal” Y disponible “Olsen” en los residuos y suelo de referencia

Las relaciones entre los porcentajes de disponibilidad respecto al P_{total} y respecto al P_{“quasi-total”} de los residuos y suelo de referencia, presentan comportamientos diferentes (Figura 31). Cuando se calcula respecto al valor total, los porcentajes son bajos, ya que varían de 0.017 a 0.034 y no se ve una diferencia notable entre ellos, solamente el suelo que tiene un valor de 0.193 que se distingue ligeramente. En cambio, los porcentajes de disponibilidad respecto al P_{“quasi-total”} son más altos y presenta diferencias notables. Los índices más altos corresponden al suelo de referencia y la muestra LMn, mientras que los otros dos residuos presentan valores bajos.

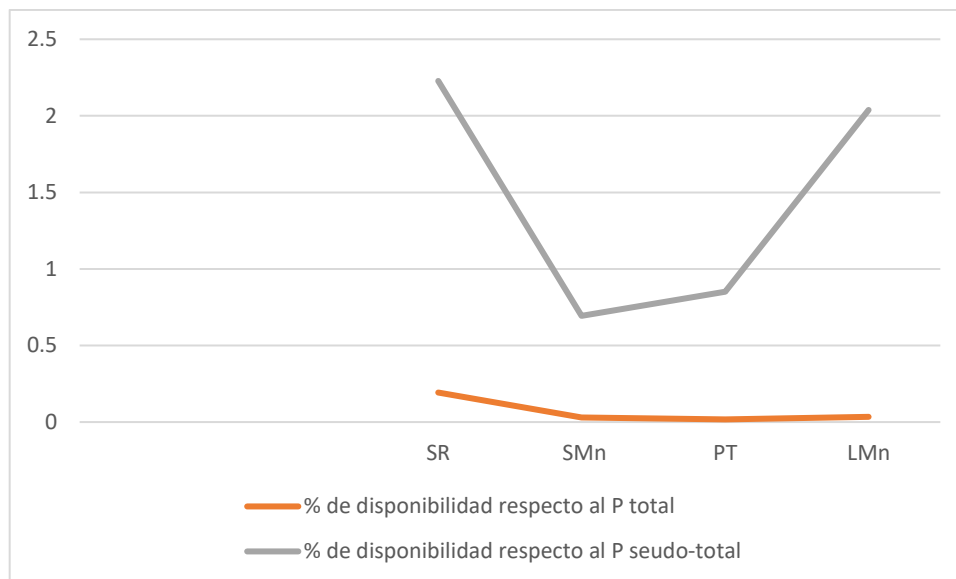


Figura 31. Porcentajes de disponibilidad respecto al P total y al P pseudo-total en residuos y suelo de referencia

Por sus cantidades de P disponible el residuo LMn al igual que el SR se clasifican en la clase alta fertilidad (Sanzano,2006). Los residuos de SMn y PT contienen 6.66 y 8.26 mg/kg de P disponible “Olsen” respectivamente lo cual los clasifica en la clase media (Tabla 29).

Tabla 29. Categorías de P en suelos de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-200)

Clase	P Disponible Olsen (mg /kg)
Baja	< 5.5
Media	5.5 – 11
Alta	> 11

5.6.5 Determinación de nitrógeno

5.6.5.1 Nitrógeno total.

El nitrógeno es un elemento esencial para todos los seres vivos y especialmente importante para la producción agrícola (Martinez y Glantini, 2018). En los suelos, el nitrógeno se encuentra en diversas formas que pueden ser o no asimilables por las plantas, cuyas raíces absorben principalmente las especies solubles que son nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+). Las formas orgánicas representan entre el 85 y el 95% del N total del suelo. Esta fracción está compuesta por 20-40% de aminoácidos, 5-10% de amino-azúcares y 1-2% de bases púricas y pirimídicas.

Las restantes formas son difíciles de identificar y son parte del humus, y su contenido es generalmente menor al 10% del total y en muy pequeñas cantidades y difíciles de detectar. El nitrógeno también se encuentra en el suelo formas gaseosas (N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , N_2), aunque no son importantes desde el punto de vista de la fertilidad del suelo, en el que es el nitrato la especie más importante. Sin embargo, es un anión con muy baja adsorción y no forma sales insolubles por lo que es muy móvil en el suelo y, por lo tanto, fácil de perderse por lavado. El NH_4^+ se retiene en el complejo de intercambio pero en cantidades que no superan el 2% del N total, y es absorbido preferencialmente por los microorganismos y por algunos vegetales.

El suelo se enriquece por fijación biológica de nitrógeno atmosférico, deposiciones de especies de nitrógeno de la atmósfera y aportes de nitrógeno de las plantas, residuos animales y fertilizantes; y lo pierde de la solución por reducción de los nitratos, volatilización de amoníaco, lixiviación de nitratos, absorción radicular, y fijación de iones amonio en arcillas. La transformación del nitrógeno en el suelo se da por degradación bioquímica de las proteínas y otros compuestos nitrogenados en aminoácidos y aminas, y su transformación en amonio; nitrificación, u oxidación bioquímica del amonio a nitrato; síntesis proteicas de los microorganismos del suelo, a partir de los compuestos que se originan en el transcurso de los anteriores procesos (Inmovilización o reorganización) (Benimeli et al. s/f).

Los métodos para la determinación de nitrógeno orgánico se han desarrollado para suelos y plantas, pero no hay métodos reportados para residuos mineros los cuales contienen una gran concentración de sulfuros o de carbonatos y óxidos. Este último es el caso de los residuos de Mn, que presentan altos potencial de oxidación y capacidad de sorción (Molina y Piñon 2019).

El nitrógeno total se determinó por el método de Kjeldahl que consiste en una digestión con ácido sulfúrico a una temperatura de entre 350 y 380°C para convertir al N orgánico en amoníaco (NH_3) gaseoso que es arrastrado con vapor de agua a un recipiente con solución de ácido bórico [H_3BO_3] al 2-4%, reteniéndose cuantitativamente como iones amonio solvatados, que son valorados mediante una titulación ácido base con ácido sulfúrico estandarizado (Sección 4.2.11 y Apéndice 1).

Dada la complejidad de las matrices se realizaron las determinaciones Kjeldahl en tres laboratorios, y complementariamente se calculó la cantidad esperable de nitrógeno total con base en el COT, utilizando la ecuación (1) reportada por Majid Rashidi and Mohsen Seilsepour (2009) y con base en la ecuación (2) reportada en (Gros y Domínguez, 1992) que utiliza el valor del % de MON:

:

$$\%N_{total} = 0.026 + 0.067 \% C_{orgánico\ total} \dots\dots\dots(1)$$

$$\%N_{total} = \frac{\% MON}{20} \dots\dots\dots (2)$$

Los resultados se presentan en el Tabla 30.

Tabla 30. Datos de N total en el suelo de referencia y en los residuos reportados por tres laboratorios; los valores calculados con base en los % de COT y MON, y los intervalos de valores reportados para suelos de la zona de estudio por Quintero et al. (2019) y Rivera et al. (2013):

Muestra	N total Kjeldhal INTERTEK (mg/kg)	N total Kjeldahl Instituto de Ingeniería (mg/kg)	N total Kjeldhal Instituto de geología (mg/kg)	N total calculado a partir de COT(mg/kg)	N total calculado a partir de MON (mg/kg)	N total reportado por Quintero et al. (2019) para suelos de la misma región (mg/kg)	N total reportado por Rivera et al. (2013) para suelos y residuos de la misma región (mg/kg)
SR	8782	4315	4440	3338	3959	5600-9000	2000-3000
SMn	885	518	830	464	263		
PT	1781	531	280	661	516		
LMn	1368	1041	400	388	165		200-400

*Quintero et al. (2009) Reporta diversos tipos de suelos a lo largo de la zona de Molango

** Rivera et al. (2013) reportan suelos de Nonoalco y residuos de la unidad minera.

En la Figura 32 se puede observar que todos los resultados de N_{total} obtenidos con excepción de los datos del laboratorio Intertek exhiben tendencias similares ($F= 0.048$ y Valor crítico= 3.49). El suelo de referencia presenta valores notablemente más altos que el resto de los residuos, lo cual es esperable en función de la materia orgánica que contiene que, como se comentó en párrafos anteriores, es la fuente más importante de este elemento, y no está presente en los residuos (Tabla 30 y Figura 32).

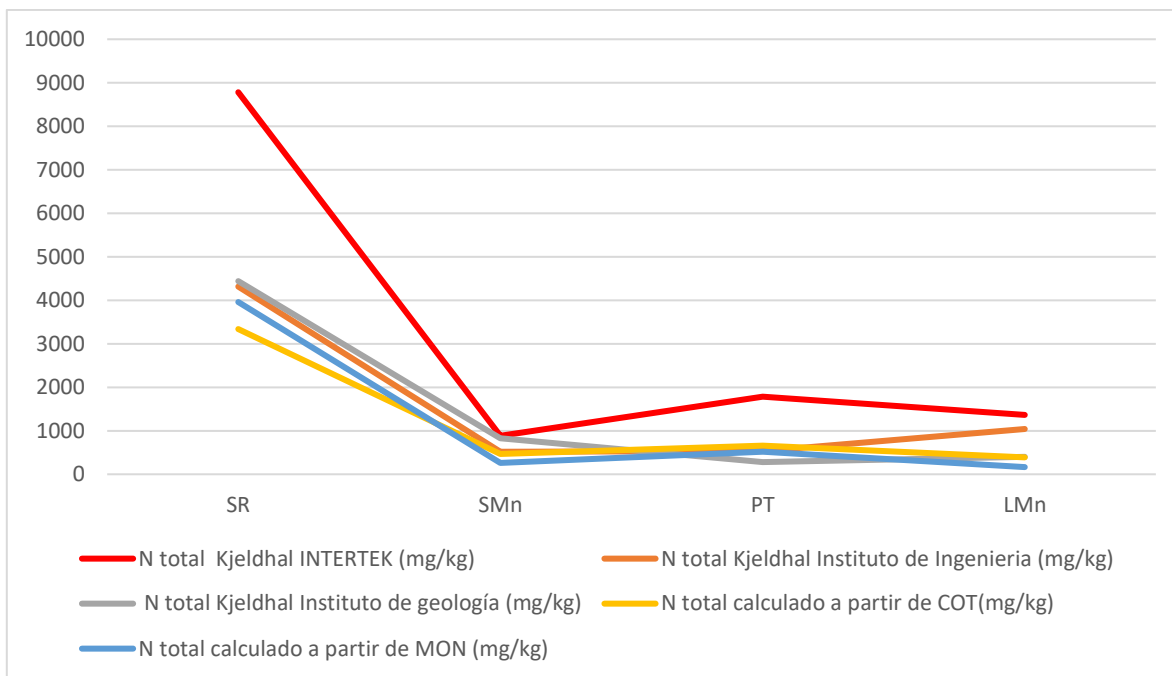


Figura 32. Comparación de los resultados de N total obtenidos en 3 laboratorios y calculado con base en el COT y MON

5.6.5.2 Nitrógeno disponible

Las formas solubles de N en el suelo amonio (NH_4^+), nitritos (NO_2^-) y nitratos (NO_3^-) se denominan N disponible pues las plantas pueden absorberlas vía radicular. Estas especies se determinaron utilizando dos métodos, el primero de Temminghoff y Houba (2004) modificado, que consiste en una extracción con solución de cloruro de calcio 0.01M, digerida con ácido sulfúrico + ácido salicílico; adicionada con peróxido de hidrógeno, determinando las especies de nitrógeno por espectroscopia UV visible; y el segundo método, basado en una extracción con una solución de agua desionizada a $\text{pH}=7.0 \pm 0.2$, cuantificando directamente las formas solubles del nitrógeno por cromatografía iónica. Los métodos se describen a en los apartados 7.2.10, 7.2.12 y en el Apéndice 1. Los resultados se presentan en la Tabla 31.

Tabla 31. Concentraciones de nitrógeno disponible determinado en cromatógrafo iónico y en uv-vis y el porcentaje de disponibilización con respecto al nitrógeno total

Muestra	Nitrógeno soluble en agua destilada pH=7.0 determinado por Cromatografía en Inst. geología (mg/kg)	Nitrógeno disponible (Colorimetría). LABQA. (mg/kg)	Nitrógeno disponible (Colorimetría). LIEM FES Cuautitlán (mg/kg)
Suelos de Referencia	48.4±28.78	32.16±4.04	32.0.84
Sedimentos de la presa Tlaquepingo Mn	6.7 ±2.78	24.16±0.22	29.00±4.64
Polvos de Talud	0.19± 0.01	7.35±0.12	11.30±1.52
Lamas de Mn de Nonoalco	10.1±2.1	16.12±0.3	19.50±2.84

El suelo de referencia contiene los valores más altos de N disponible (formas solubles inorgánicas), y hay diferencias entre los resultados obtenidos por UV y los determinados por cromatografía iónica, que dada la compleja matriz se consideran los valores más aceptables.

Los residuos mineros de Mn presentan valores notablemente menores lo cual es esperado por sus bajas concentraciones de MON y de N total (Figura 22 y 32). Con base en las categorías establecidas en la NOM-021 (Figura 33 y Tabla 32), los resultados del SR corresponden a la categoría de valores altos, por el contrario, los residuos SMn corresponden a valores muy bajos (6.7 mg/kg) pero son más altos que los de PT (0.19 mg/kg) ya que se encuentran a la orilla del río y reciben MON de los alrededores. Del mismo modo, es el residuo que tiene mejores porcentajes de disponibilidad respecto al N total (0.81%) que de acuerdo con Tisdale et al. (1985) es un porcentaje menor del considerado aceptable para suelos, que es de 1 a 4%. El residuo LMn presenta un valor de 10.1 mg/kg y un porcentaje respecto al total de 2.53 que se clasifican como bajos.

Es esencial que los residuos se les adicione de MON para que puedan ser fértiles, pues sin nitrógeno no pueden sustentar vegetación (Hssink,1992). El suministro de nitrógeno (N) es el principal factor limitante en la mayoría de los esquemas de recuperación de residuos mineros. Examinar la dinámica del N puede ser especialmente importante para comprender las restricciones observadas en la recuperación que limita el éxito de la reforestación (Sneha Kumari, Subodh Kumar Maiti, 2022).

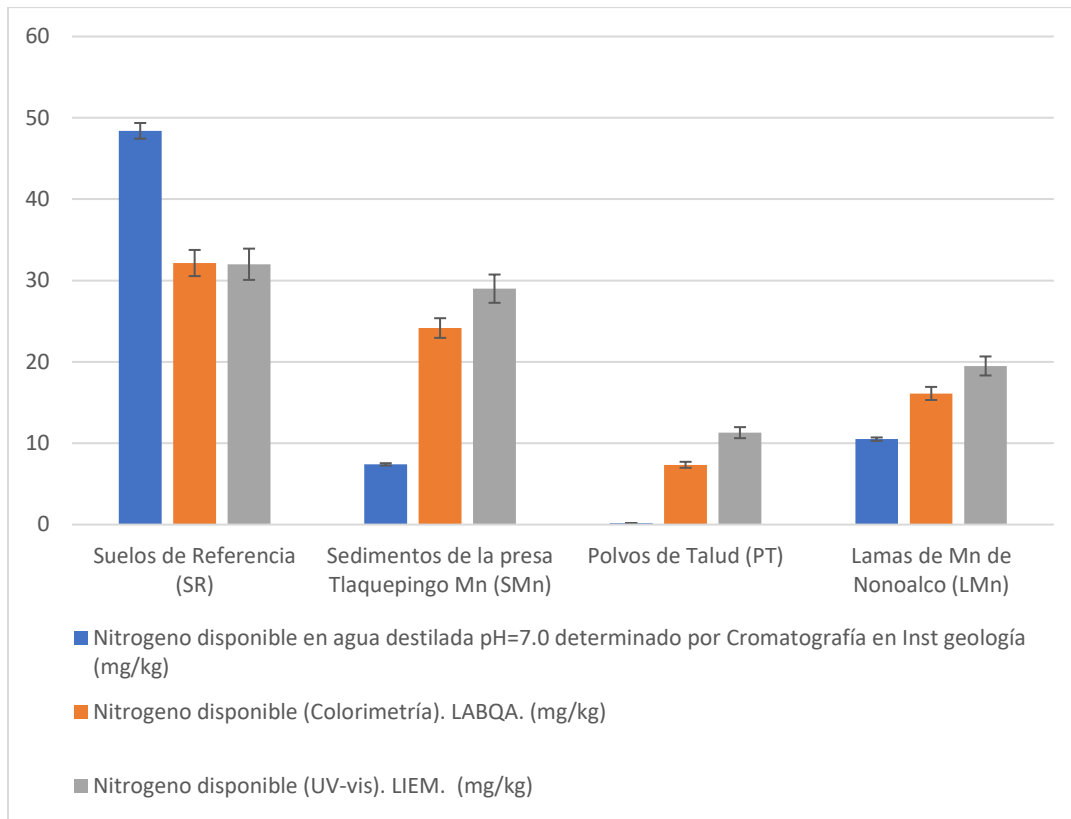


Figura 33. Nitrógeno disponible en residuos y suelo de referencia, cuantificado por cromatografía iónica y uv-vis.

Tabla 32. Clasificación en clases con base en la concentración de N disponible en suelos (NOM-021)

Clase	N (mg/kg)
Muy bajo	0-10
Bajo	10 - 20
Medio	20 - 40
Alto	40- 60
Muy alto	> 60

5.6.6 Determinación de capacidad de campo, punto de marchitez permanente y capacidad de retención de agua disponible.

Cuando un suelo recibe mucha agua, los poros se llenan completamente lo que se conoce como punto de saturación. Con el tiempo, una parte del agua de saturación se pierde por gravedad hasta que se alcanza el punto de equilibrio, en que parte de los poros están llenos de agua y otros de aire, el cual se conoce como Capacidad de Campo, y representa la cantidad máxima de agua que puede ser retenida en un suelo en contra de la fuerza de la gravedad. Al igual que el punto de saturación, depende de la composición y textura, y se expresa en % de masa de suelo seco. En términos de tensión, el valor de capacidad de campo se obtiene, generalmente, cuando se aplica al suelo una presión de -33 kPa. Buena parte del agua retenida puede ser absorbida por la vegetación, pero se llega a un punto extremo en que, aunque hay pequeñas cantidades de agua remanente, las plantas no pueden absorberla pues las moléculas de agua están unidas a componentes del suelo con una energía de enlace suficientemente alta para que no se libere. Este estado se conoce como punto de marchitez permanente. En la práctica se le define como el punto en el que las hojas de las plantas se marchitan y no son capaces de recuperarse cuando se satura el suelo con agua durante una noche. El valor de este parámetro se puede obtener aplicando al suelo una presión de -1500 kPa. La diferencia entre la capacidad de campo y el punto de marchitez representa la fracción de agua útil para el cultivo que se denomina humedad aprovechable (HA). En cada sustrato la humedad aprovechable es diferente ya que como se comentó dependen de su textura y composición, por ejemplo, los suelos de textura fina tienen límites más amplios de agua disponible que los suelos de textura gruesa. La capacidad de campo, el punto de marchitez permanente y la humedad aprovechable permiten determinar el régimen de riego.

La capacidad de campo (CC) y el punto de marchitez permanente (PMP) del suelo de referencia (SR) son las más altas con un promedio de 80.98% y 58.20% (Tabla 33) . La humedad aprovechable que es el agua disponible para la vegetación resulta de 22.77% (g/100g de suelo), valor esperable para una muestra rica en materia orgánica. En los residuos los valores son más bajos.

Para los PT y LMn las CC son de 20.70% y 20.02% respectivamente, del mismo modo sus PMP son mucho menores de 8.80% y 9.71%. Estos resultados son congruentes con la baja concentración de materia orgánica y la prácticamente total ausencia de arcillas, pues las partículas finas corresponden principalmente a óxidos. El agua disponible para estos sustratos es de 11.93% y 10.31% respectivamente, lo que representa una disminución importante del volumen de agua que se requiere adicionar con respecto a los suelos de referencia y una menor disponibilidad para las plantas. Los sedimentos de la presa Tlaltepingo (SMn) tiene una CC de 30.84% que es 50% mayor a los otros dos residuos, pero el PMP es de 10.26% que es muy cercano a los otros dos residuos. Sin embargo, la humedad aprovechable es del 20.38% que es el más alto de los residuos y cercano a del suelo de referencia.

Con base estos datos (Tabla 33), se calculó la cantidad de agua necesaria a cada muestra para mantener la capacidad de campo. La frecuencia del riego se estableció cada tres días, periodo en el que se consumía menos del 50% del agua disponible para las plantas (diferencia entre CC y PMP).

Los volúmenes de agua adicionadas variaron para cada recipiente dependiendo de la masa de material que contenían y de los valores de CC y PMP de los mismos. El grado de evaporación fue prácticamente constante a lo largo de los 31 días que duro el experimento

Tabla 33. Capacidad de campo, punto de marchitez permanente y humedad aprovechable del suelo de referencia y residuos mineros

Muestra	Clave	Capacidad de campo	Punto de marchitez permanente	Humedad aprovechable	Porcentaje promedio de agua disponible para la vegetación	Masa de material (suelo /residuo) contenido en los recipientes
		CC	PMP	HA		
		%	%	%	%	g
Suelos de referencia	SR-1	80.48	57.98	22.5	22.77	92.3
	SR-2	80.11	56.42	23.69		89.7
	SR-3	82.34	60.21	22.13		89.1
Sedimentos de la presa Tlaltepingo mezclados	SMn-1	31.02	11.32	19.7	20.58	209.7
	SMn-2	30.86	8.33	22.53		202.6
	SMn-3	30.65	11.15	19.5		196.8
Polvos residuales de la planta metalúrgica (talud)	PT-1	20.72	8.88	11.84	11.91	159.4
	PT-2	20.7	8.78	11.92		152.1
	PT-3	20.69	8.73	11.96		155.6
Lamas de la unidad Nonoalco	LMn-1	19.87	9.89	9.98	10.31	124.5
	LMn-2	20.43	9.92	10.51		120.7
	LMn-3	19.76	9.32	10.44		115.2

5.7. Síntesis de la caracterización general del suelo de referencia y residuos mineros.

En resumen, con base en los resultados de la caracterización (Tabla 34), el SR presenta una textura franco arenosa, un pH = 6.9 y una C.E. de 223 uS/cm. Su contenido de MON es alto (7.9%) y, en consecuencia, los niveles de nutrientes básicos (N, P, K) son adecuados.

La muestra de sedimentos (SM) es un sustrato industrial con capacidad de sustentar vida vegetal, (Tabla 34). Su textura es arenosa lo que reduce la retención de agua y nutrientes, pero el pH es neutro y la C.E. baja, y los niveles de macro y micronutrientes son adecuados, con excepción del nitrógeno. Para asegurar la fertilidad de este material, es recomendable la adición de una fuente de MON, como es la composta.

Las LMn tienen una textura excelente para poder retener nutrientes y agua, la dificultad en este sustrato es la capacidad de mineralización de la materia orgánica debido a la concentración baja de oxígeno e infiltración del agua. El pH, C.E., contenido de micronutrientes y fósforo es considerado apto para su uso como material parental para tecnosuelos. No obstante, la falta de potasio, nitrógeno y materia orgánica lo vuelven un material incierto por sí mismo para formar el tecnosuelo.

Por último, los PT tienen una textura ideal para la fertilidad debido a su balance de agua y nutrientes, pero también para la mineralización de materia orgánica. No obstante, su C.E. es ligeramente mayor de lo que se considera óptimo al igual su pobre cantidad de nitrógeno que puede ser determinante para que no se desarrolle la vida vegetal. Por lo cual, es necesario el uso de composta.

Tabla 34. Síntesis de la caracterización del suelo de referencia y residuos mineros

Muestra	Textura	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	C.I.C. ($\text{meq}/100\text{g}$)	MON(%)	N_{disponible} (*) (mg/kg)	P^{Olsen} (mg/kg)	K⁺ disponible(mg/kg)	Micro-nutrientes	Mn (%)
SR	Franco arenosa	223	6.9	16.1	7.92	48.4	32	184	Fe= 9.6%, Ca=1.16%, Cu 12 mg/kg , Zn=7.04 mg/kg ,	7.5
SMn	Arenosa	134	7.3	12.8	0.52	6.7	6.7	59	Fe= 62.8%, Ca= 14.7%, Cu= 7.9 mg/kg , Zn= 115 mg/kg	7.1
PT	Franca	2,740	7.2	20	1.03	0.19	8.3	257	Fe =15.8%. Ca= 11.5%, Cu= 3 mg/kg , Zn = 207	28.9
LMn	Franco arenosa	177	7.3	17.9	0.33	10.1	15.7	11	Fe=.23% Ca=. 2.3% Cu=3 mg/kg , Zn =130 mg/kg	27.9

6. Experimento invernadero

Se llevó a cabo un experimento de invernadero en un periodo de 30 días. Se utilizaron 4 sustratos: suelo de referencia de la zona de estudio (SR), sedimentos de río mezclados con residuos de mina (SMn), polvos del horno de nodulización (PT) y lamas de la planta de producción de MnO₂ (LMn). Se prepararon los recipientes y se sembró cebada que es una especie de rápido crecimiento y sensible a la toxicidad de los elementos potencialmente tóxicos. El régimen de riego se estableció como se comentó en la sección 5.6.5. Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado. Se hicieron determinaciones semanales de los parámetros de fertilidad seleccionados para el control del experimento: pH y C.E. del suelo, y altura de la planta y clorofila. Al término del periodo del experimento (día 30), se colectaron las partes aéreas y las raíces, y separadamente se pesaron y se digirieron con H₂O₂ y HNO₃ (Sección 4.2.16, apéndice 1) y los EPTs se cuantificaron Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por ICP-OES.

6.1 Agroestabilización y fertilidad.

6.1.1 pH y conductividad eléctrica.

Los valores de pH y conductividad eléctrica determinados semanalmente se presentan en la Figura 34. El pH se mantuvo estable en todas las muestras durante el periodo del experimento. La adición de composta a los sustratos no alteró el valor de pH, ya que la materia orgánica es un material amortiguador y su pH es 6.8 similar al de los sustratos utilizados (Figura 34).

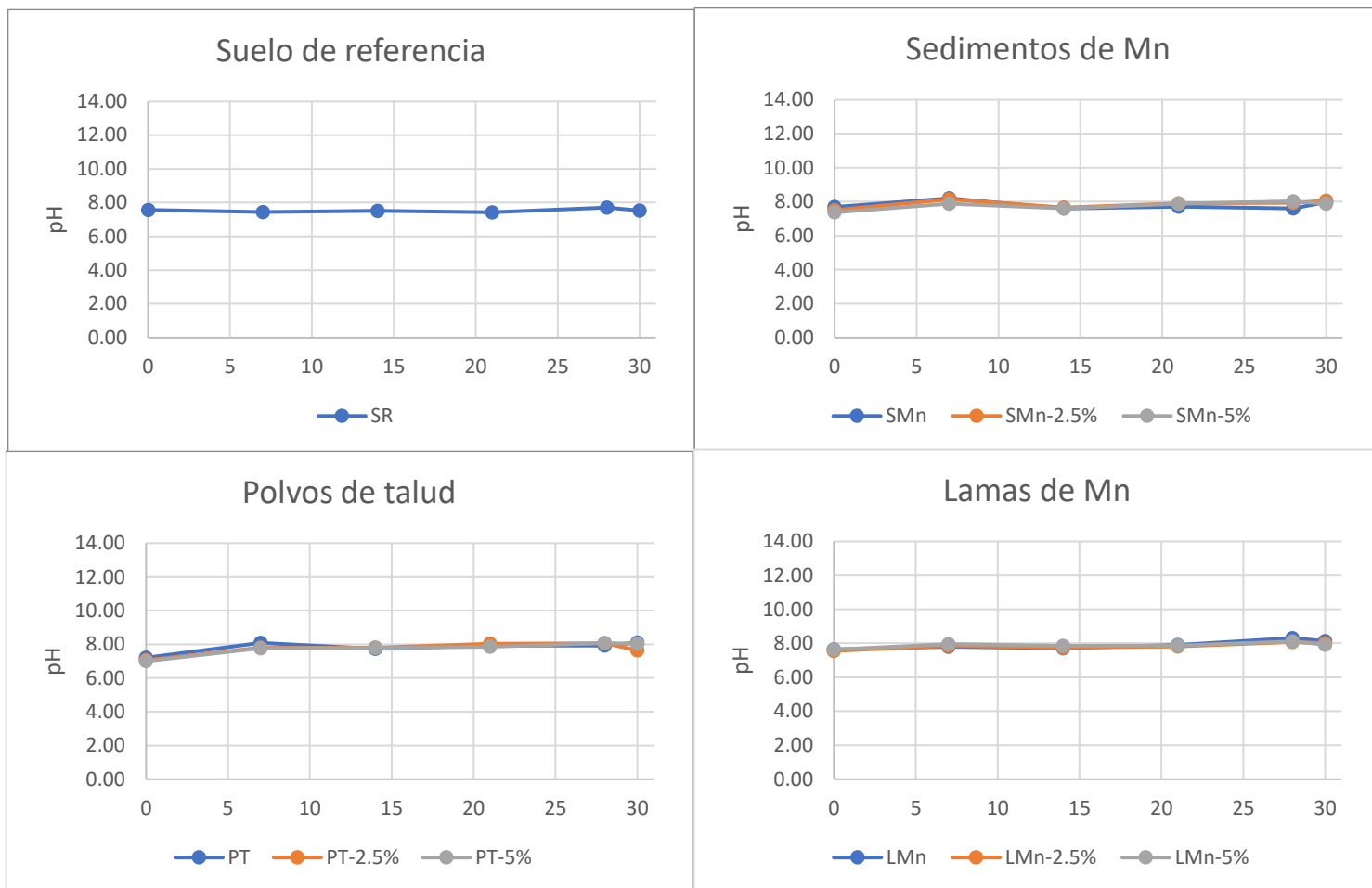


Figura 34. pH de los sustratos en el experimento de agroestabilización

La conductividad eléctrica medida directamente en el suelo de los recipientes varió ligeramente y con excepción de la muestra PT, el resto presentó valores bajos. El sustrato PT presentó valores más altos que el resto de los materiales ($2000 \mu\text{S}/\text{cm}$) que corresponden al límite inferior del intervalo “ligeramente salino” de la escala de salinidad de Lafarga & Melado (2006). Es importante mencionar que durante el riego no hubo pérdidas de sales por drenaje. Esta muestra cuando se le añadió 2.5% composta presentó un valor de $900 \mu\text{S}/\text{cm}$ y con la adición de 5% composta de $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$. En el transcurso del experimento se observó un ligero aumento (Figura 35), que puede deberse a pequeñas variaciones en la cantidad de agua disponible en los periodos de riego. En ningún caso, la salinidad representa un obstáculo para el crecimiento de la vegetación en este sustrato.

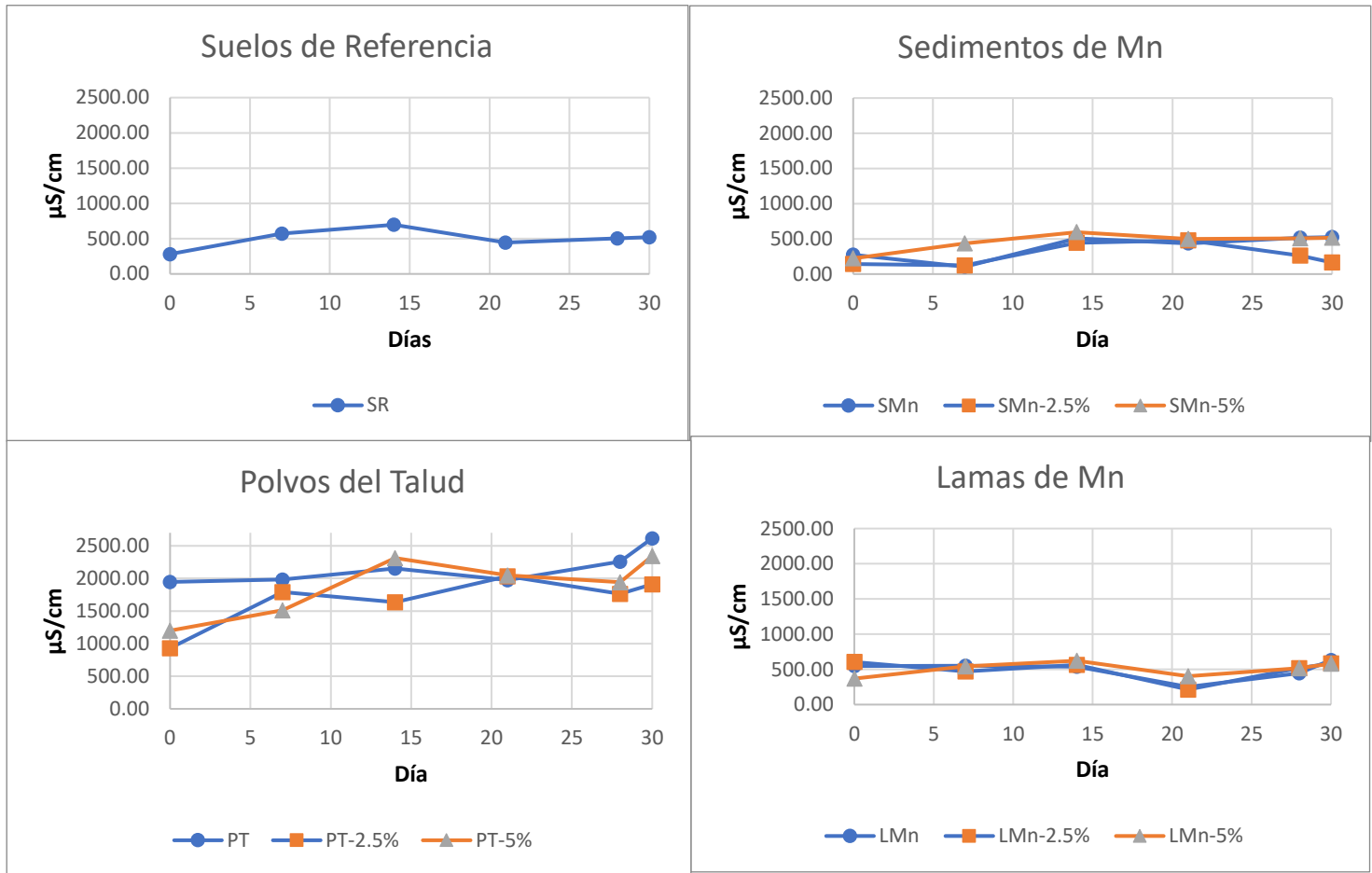


Figura 35. Conductividad eléctrica en el experimento de agroestabilización.

6.1.2 Determinación de clorofila.

La medición de la clorofila permite evaluar la salud de la planta. Los resultados promedio a lo largo de los 30 días del experimento se muestran en la Figura 36. La estabilidad en la concentración de clorofila a lo largo del tiempo, indica una correcta absorción de nutrientes y agua en todos los sustratos probados con o sin adición de MON, aunque posiblemente en estos últimos el N provenga de la reserva de la semilla y con el tiempo podrían mostrar síntomas de deficiencia.

En el suelo de referencia el valor inicial fue de 22.94 spad y el final de 26.35. Los otros sustratos SMn y LMn presentaron concentraciones similares de clorofila con un ligero aumento al final del experimento: SMn:22.30-25.47 spad y LMn: 20.77-25.49 spad. En el caso de las lamas con adición de un 5% de MON se observa un valor inicial más alto que el residuo y de la misma muestra con 2.5% de MON. Sin embargo, al final del experimento los niveles son similares (Figura 36). La muestra de PT presentó concentraciones de clorofila iniciales de 22.32 y terminó en un valor de 26.45 que es ligeramente mayor al del resto de los residuos y similar al del suelo de referencia. Con la adición de MON no se observa un aumento notable en la clorofila, en los 30 días del experimento. Posiblemente las diferencias se presentarían en un más largo plazo.

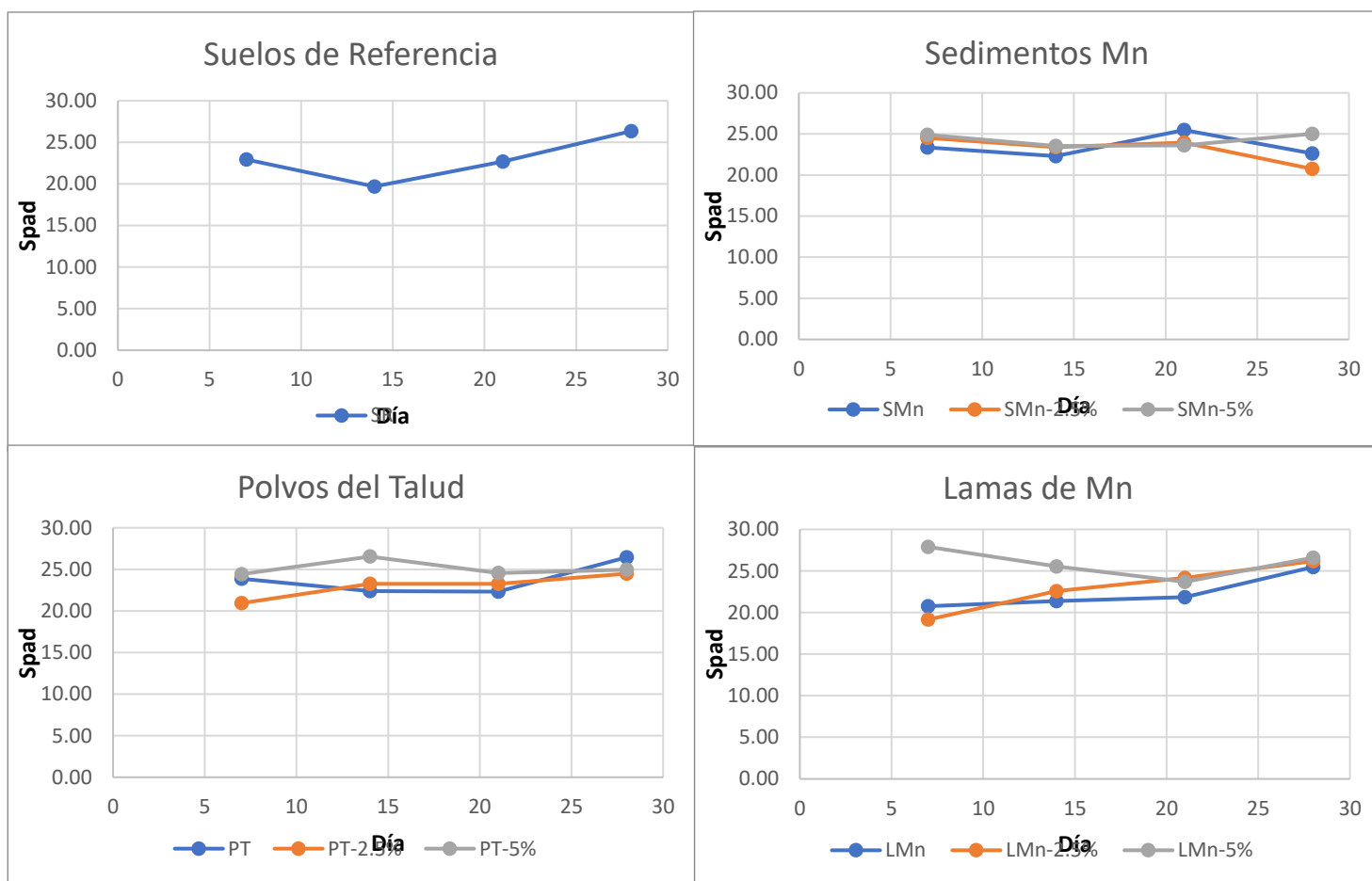


Figura 36. Clorofila en el experimento de agroestabilización

6.1.3 Determinación de la altura de planta.

La altura de la planta fue relativamente similar en todos los sustratos con o sin la adición de composta. Los datos que se presentan son los promedios de 6 mediciones por recipiente, con tres repeticiones por cada tratamiento. En los primeros 7 días, cuando la planta utiliza los nutrientes de la semilla, se produjo el mayor y más rápido crecimiento, aunque las muestras con adición de MON crecieron más. Sin embargo, en los siguientes 30 días las diferencias fueron menores pues todas las muestras presentaron un tamaño similar que aumentó ligeramente. Sin adición de MON, en el SR la altura fue de 20.8 cm, en SMn de 22.94, en el PT de 22.72 y en LMn de 24.17 cm (Figura 37). Cuando se añadió un 5% de composta el valor de la altura final aumentó, siendo el mayor la muestra de sedimentos: SMn= 27.75, PT= 25.56 y LMn =25.97 cm. En la Figura 38 se presentan las gráficas de las alturas a través del tiempo. La significancia estadística de las diferencias se presenta en la sección 6.2.

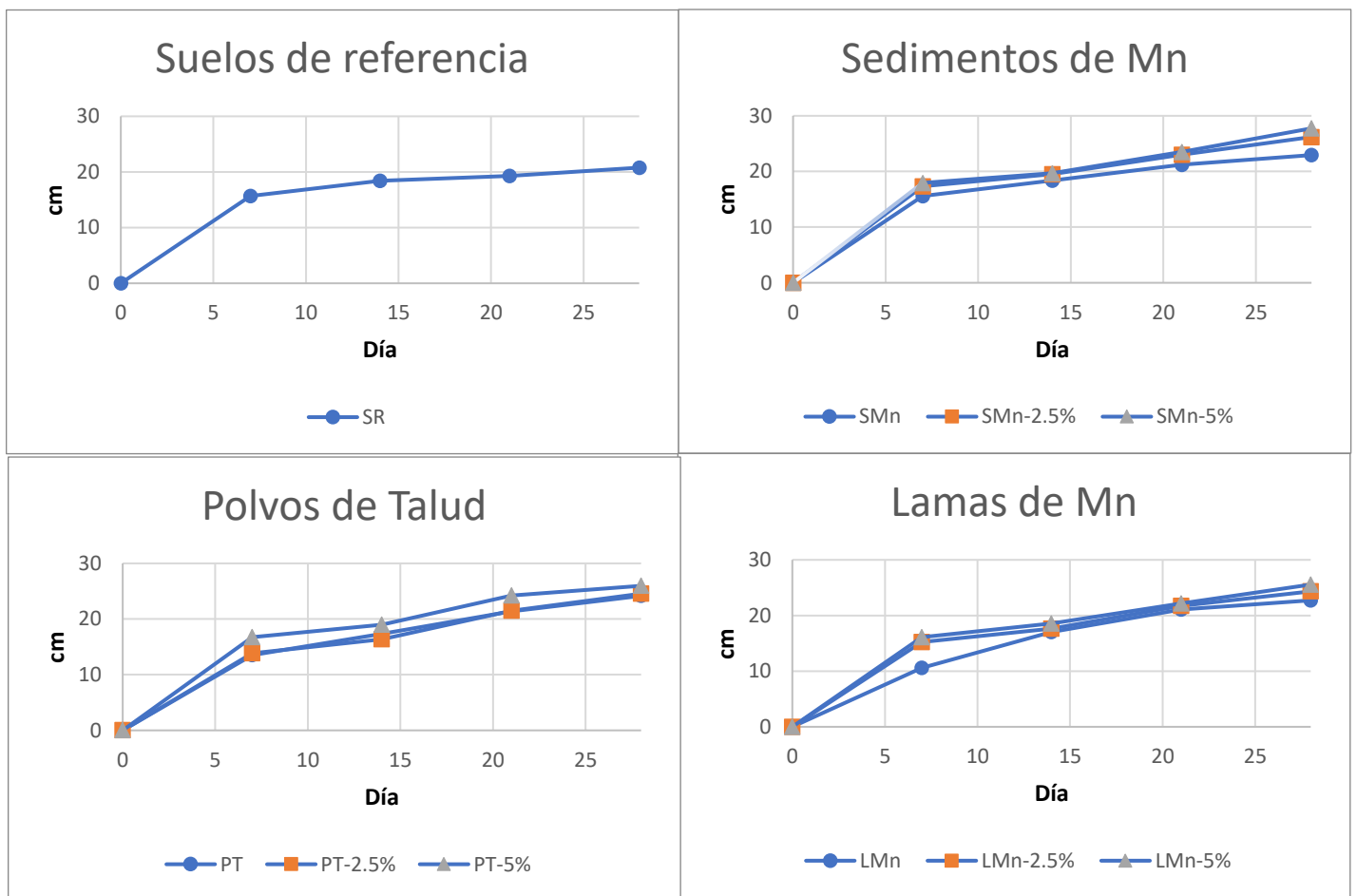


Figura 37. Altura de las plantas el experimento de agroestabilización

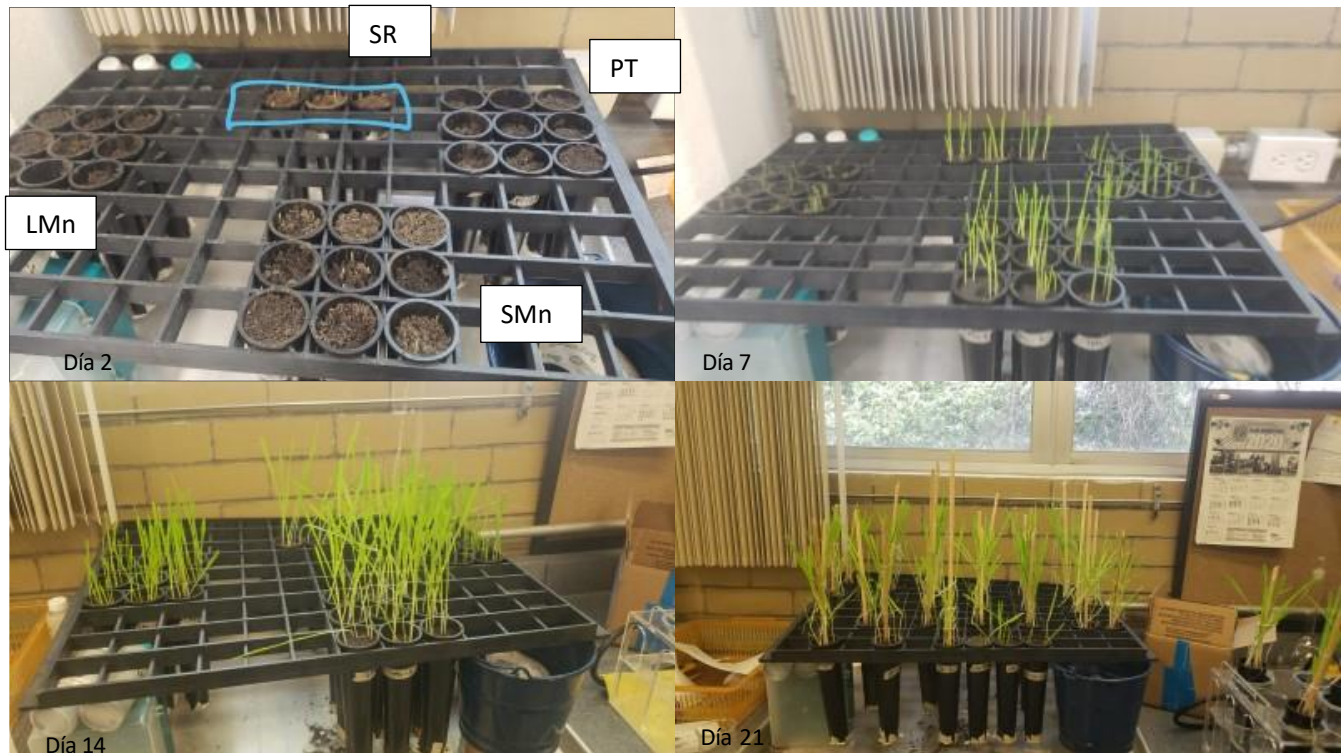


Figura 38. Altura de las plantas en el experimento de agroestabilización a lo largo de 21 días.

6.1.4 Determinación del largo de raíz.

El largo de raíz es un indicador de toxicidad. Al final del experimento, el suelo control (SR) presentó una longitud de raíz máxima de $19 \text{ cm} \pm 1 \text{ cm}$. Cualquier diferencia significativa de las muestras con adiciones de MON respecto a las no adicionados puede asociarse al mejoramiento de las condiciones edáficas de la enmienda (composta) (Chaney et al., 2000).

Sin adición de MON, el valor de la longitud de la raíz de la muestra SMn fue de $18.33 \pm 4.93 \text{ cm}$, similar al del SR. Con la adición de la composta la longitud de la raíz fue mayor. Con la adición de 2.5% fue de $19.83 \pm 2.36 \text{ cm}$ y con 5% de $23.67 \pm 1.89 \text{ cm}$. Los datos para las lamas (LMn) son similares (Figura 39). Cuando se añade 5% se llega a un valor de 21.67. Los polvos del talud no presentan raíces tan largas como el resto de las pruebas, ya que, en todos sus casos, inclusive con la adición de un 5% de composta se obtiene un valor máximo de $18.83 \pm 1.26 \text{ cm}$ (Figura 39).

El tamaño de raíz es un indicador de toxicidad, pero no puede relacionarse directamente a la fertilidad y menos cuando es un experimento realizado en cartuchos durante 30 días. Sin embargo, puede interpretarse conjuntamente con los otros parámetros de fertilidad, ya que, si existe una relación entre la estructura del suelo y el crecimiento de las plantas, en particular de sus raíces, Los sistemas que privilegian el crecimiento de las raíces son mejores opciones para alcanzar la sustentabilidad agrícola (Sutil de Oliverira-Pessoa et al., 2018) como en este caso son los sustratos con 5% de composta.

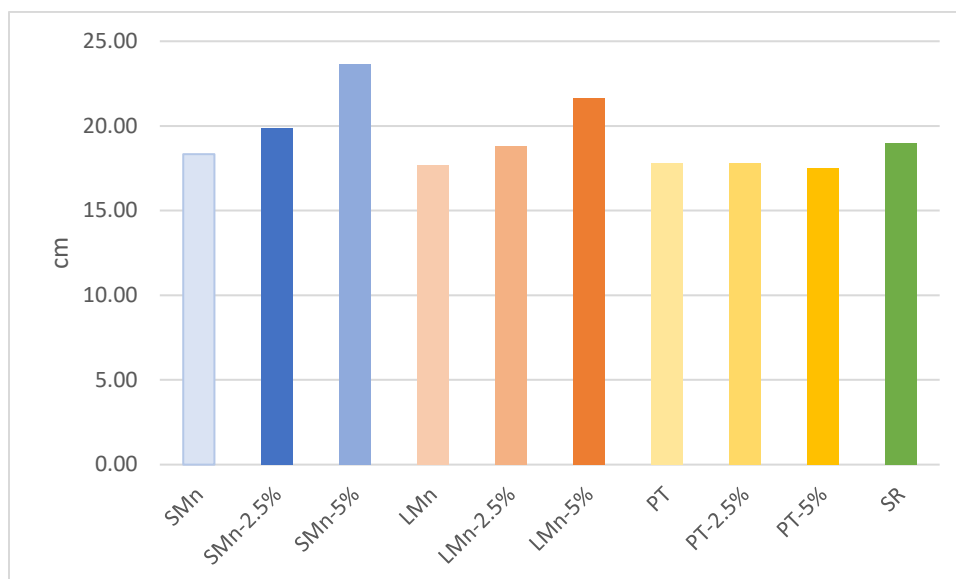


Figura 39. Longitud máxima de raíz

6.1.5 Determinación de EPTs en hojas.

Se determinó la concentración de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Pb y Zn en las hojas de la planta para evaluar el posible riesgo toxicológico asociado a estos elementos presentes en los residuos.

Los metales determinados en mayor concentración fueron Al, Fe y Mn, lo que aporta cierta evidencia de que se encuentran en polvo adherido a las hojas y no absorbidos por raíz y trasladados a las hojas (Tabla 35), y que no son liberados con el lavado con agua (Apéndice I). El Al solamente está soluble en suelos con pH ácido y los materiales estudiados presentan pH neutros; y además, las concentraciones de los sustratos con adición de composta presentan valores más bajos, posiblemente debido a la dilución de los residuos.

La concentración de Mn en las hojas varía de 120 a 583 mg/kg, con una media de 309 mg/kg. Estos valores son similares a los valores reportados para hojas de los árboles de la misma zona por Amaro y Torres (2018) que es de 166.50 a 2165 mg/kg, donde se presentan imágenes de MEB donde aparecen las partículas adheridas y a los informados por Becerril et al., (2012) de hasta 440.7 mg/kg en hojas de plantas en el poblado de Nonoalco. Se han reportado toxicidad de Mn en plantas cuando los suelos presentan concentraciones mayores de 400mg/kg (Sela, 2019). En la zona de estudio el Mn se encuentra como carbonatos de muy baja solubilidad lo que se confirmó cuando se realizaron extracciones con agua meteórica, agua destilada pH= 7, solución de CaCl₂ (0.01M) en donde las concentraciones estuvieron por debajo del límite de detección. Inclusive las hojas de árboles de cítricos de la zona de estudio presentan síntomas de deficiencia de Mn (comunicación personal con el Dr. Arturo Aguirre-Gómez).

Respecto al hierro, se presentan valores entre 27.9-357 mg/kg con una media de 218 mg/kg, intervalo de valores mayores a las concentraciones típicas en plantas de 60-160 mg/kg (Nova et al., 2014) dependiendo de la planta. Sin embargo, la toxicidad del hierro en las plantas no es tan común como la deficiencia. En suelos ácidos o inundados donde este elemento está disponible, el Fe puede ser tóxico para las plantas (Mitra et al., 2009)., pero las condiciones de pE de los tecnosuelos indican que están aireados y su pH es neutro. Además los carbonatos y los óxidos de hierro son insolubles (Morel and Hering, 1993).

Los elementos listados en la NOM-147 cuya concentración en el suelo debe controlarse (As, Cd, Ni, Cr y Pb) se determinaron en todos los tratamientos por debajo del límite de detección (LD). Solamente en el caso de la muestra LMn, el Cr se detectó en concentraciones arriba del del LD, alrededor de 1 mg/kg.

En resumen, el experimento de invernadero mostró que los elementos potencialmente tóxicos no representan un riesgo de toxicidad para la vegetación, pero respecto a la fertilidad a largo plazo no da información suficiente. Es de esperarse que con el tiempo la vegetación decaiga en función de las concentraciones de nitrógeno disponible, por lo que es importante llevar a cabo la revegetación utilizando plantas nativas y la adición de semillas de una mezcla de pastos leguminosos lo que permitirá limitar las pérdidas de nitrógeno y asegurar su recuperación. Otras opciones como la adición de fertilizantes no logran activar completamente el ciclo biológico del nitrógeno, y resultan más convenientes el uso de materiales biológicos ricos en nitrógeno. Las enmiendas orgánicas fácilmente descomponibles muestran un potencial inmediato para recuperar el N del suelo, pero los efectos pueden limitarse a un corto plazo en comparación con enmiendas más recalcitrantes. En el caso de Molango se recomienda utilizar composta y las aguas residuales domésticas, o realizar ensayos en campo directamente sobre los sustratos, permitiendo que el agua lixivie para observar si se logra una recuperación directa de los sustratos sin enmiendas orgánicas, con base a cultivos fijadores de nitrógeno (Kumari and Kumar, 2022)

Tabla 35. Metales en las hojas del experimento de agroestabilización

Etiqueta	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Pb	Zn
LCP (mg/L)	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.1	0.1	0.05	0.01
SR	204.86	<LD	<LD	<LD	10.98	171.21	198.81	<LD	<LD	<LD	71.03
SMn	205.69	<LD	<LD	<LD	11.87	283.02	499.12	<LD	<LD	<LD	60.55
SMn-2.5	182.62	<LD	<LD	<LD	20.62	357.16	372.52	<LD	<LD	<LD	53.76
SMn-5	166.06	<LD	<LD	<LD	14.41	150.04	239.07	<LD	<LD	<LD	42.35
LMn	125.22	<LD	<LD	1.14	13.58	206.52	374.94	<LD	<LD	<LD	67.47
LMn-2.5	121.45	<LD	<LD	0.98	23.55	217.50	135.71	<LD	<LD	<LD	52.79
LMn-5%	52.80	<LD	<LD	0.82	2.47	195.07	120.03	<LD	<LD	<LD	55.17
PT	214.40	<LD	<LD	<LD	17.79	232.09	583.95	<LD	<LD	<LD	50.78
PT-2.5%	255.85	<LD	<LD	<LD	17.76	345.14	441.47	<LD	<LD	<LD	35.07
PT-5%	36.04	<LD	<LD	<LD	13.06	27.94	126.51	<LD	<LD	<LD	48.21

6.2 Análisis estadístico del experimento invernadero utilizando software R. studio.

Se utilizó para el análisis de los datos un programa estadístico “R. studio”, que es un *software* de código abierto con una interfaz sencilla y capaz de generar gráficas y datos rápidamente (Verzani, 2011). El programa lleva a cabo el proceso de exploración, transformación y examinación de datos para identificar tendencias y patrones que discriminen valores importantes para respaldar la toma de decisiones.

Para aplicar este *software* es necesario seleccionar las variables de entrada que interfieren en el proceso y determinar las variables de salida. En el caso del estudio de los tecnosuelos con residuos de manganeso se seleccionaron 2 variables de entrada; la primera es el tipo de sustrato (suelo de referencia, sedimentos de Mn, lamas de Mn y polvos de talud) y la segunda es la concentración de composta añadida con respecto al peso del sustrato (0%, 2.5% y 5%). Una vez seleccionadas las variables de entrada, se determinaron las variables de salida, que fueron la altura de planta, nivel de clorofila, largo de raíz y Mn en hojas. Estas variables de salida se estudiaron de manera independiente para poder determinar qué efecto tienen las variables de entrada sobre cada una de las de salida.

El análisis estadístico permitió determinar el efecto individual de las variables de entrada antes señaladas y el efecto de la interacción conjunta de las mismas.

Con los datos de las pruebas por triplicados se llevaron a cabo las pruebas de ANOVA mediante un análisis multivariante de varianza (por ser dos variables de entrada) y la prueba Tukey con la finalidad de poder hacer comparaciones múltiples entre los diversos niveles, con un nivel de confianza del 95%.

El “*Test HSD (Honestly-significant-difference) de Tukey*” es una prueba de comparaciones múltiples. Permite comparar las medias de los niveles “t” de un factor después de haber rechazado la hipótesis nula de igualdad de medias en la variable de salida mediante su ANOVA (Abdi & Williams, 2010). En la prueba Tukey se muestra un gráfico con líneas rectas que pueden estar: a) desplazadas a la izquierda sin cruzar con 0 (diferencia significativa negativa), b) intersecadas en algún punto con 0 (sin diferencia significativa); y c) desplazadas a la derecha sin cruzar con 0 (diferencia significativa positiva).

En la Tabla 36 se presentan las variables de entrada “tipo de sustrato” y “concentración de composta” así como las pruebas realizadas.

Tabla 36. Variables de entrada en R.

Tipo de sustrato	Concentración de composta	Repeticiones
Suelos de referencia (SR)	0% de composta (sin adición)	1
		2
		3
Sedimentos de la presa Tlaquepingo (SMn)	0% de composta (sin adición)	1
		2
		3
	2.5% de composta	1
		2
		3
	5% de composta	1
		2
		3
Lamas de Mn (LMn)	0% de composta (sin adición)	1
		2
		3
	2.5% de composta	1
		2
		3
	5% de composta	1
		2
		3
Polvos de Talud (PT)	0% de composta (sin adición)	1
		2
		3
	2.5% de composta	1
		2
		3
	5% de composta	1
		2
		3

6.2.1 Altura de planta

La primera variable de salida que se tomó en cuenta fue la altura de la planta. La prueba de ANOVA se rechaza con el 99.9% de confianza para la variable “concentración de composta” y con 99% de confianza para la variable “Tipo de sustrato” como se ve en la Tabla 37.

Tabla 37. Prueba de ANOVA para Altura de planta

Variable	Df	Sum Sq	Media Sq	F value	Pr(>F)
Tipo de sustrato	3	93.73	31.244	10.49	0.000134
Concentración de composta	2	39.13	19.565	6.569	0.005306
Residuales	24	71.48	2.978		

Una vez rechazada la hipótesis nula, para determinar si alguna de las dos variables o las dos tienen un efecto significativo (>95%) en el crecimiento positivo o negativo de la planta se utilizó la prueba Tukey. Se puede ver que la variable “concentración de composta” no interseca con 0 cuando se usa un 5% de composta con relación al 0% lo que significa tiene una diferencia significativa positiva, es decir va a haber un mayor crecimiento de la planta con al menos el 95% de seguridad si se agrega 5% de composta en lugar de 0% (Figura 40). Por el contrario, no se encontró que con el 95% de seguridad si habrá un mayor crecimiento de la planta cuando se agrega un 2.5% de composta con relación al 0%, así como la comparación entre el 2.5% y 5% debido a que las líneas intersecan con 0. Lo que sugiere que al escalar el proyecto haya una adición de al menos el 5% de composta para asegurar que habrá alturas mayores con un 95% de probabilidad.

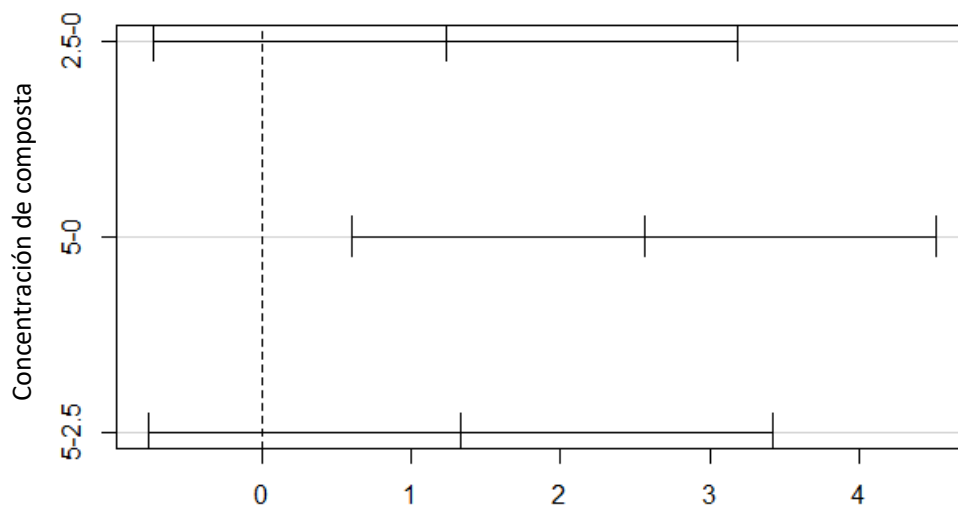


Figura 40. Prueba Tukey de influencia de la Concentración de composta en la Altura de planta

La segunda variable de entrada analizada para el crecimiento de la planta es el tipo de sustrato. En la Figura 41 se comparan todas las muestras entre sí, siendo el suelo de referencia el valor control. Se observa que al comparar SR con LMn no hay una diferencia significativa en la altura de la planta. Es decir, que el crecimiento será estadísticamente comparable en los residuos en las LMn como en los suelos de referencia.

Sin embargo, se identificaron diferencias significativas (negativa) entre los SR con SMn y los SR con PT. Demostrando, en estos casos que con al menos 95% de confianza, el crecimiento fue mejor en los residuos SMn y PT que el suelo de referencia SR.

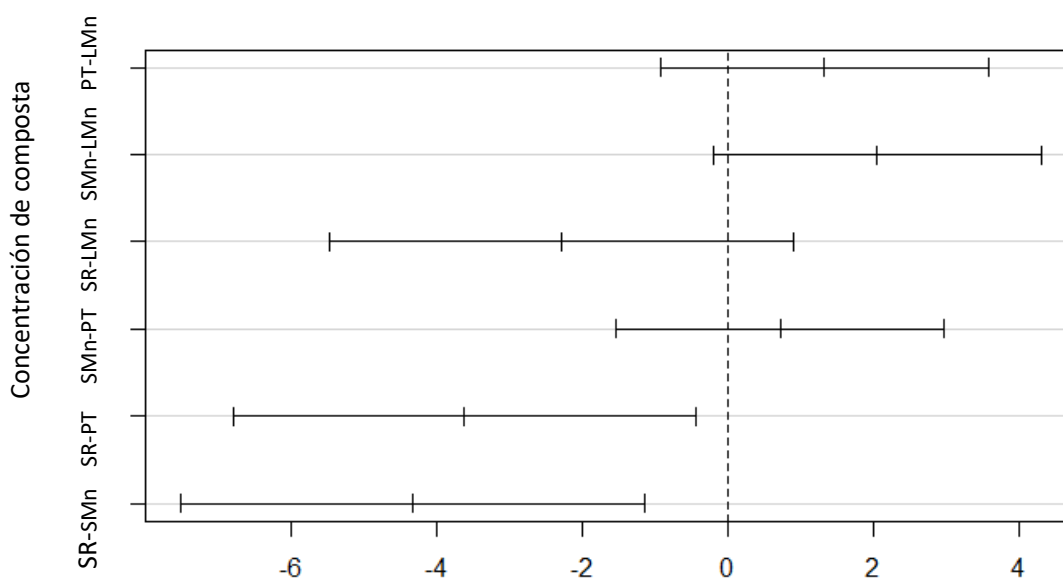


Figura 41. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre la Altura de planta

El análisis de las variables de entrada sin considerar interacción entre ellas (una variable a la vez), muestra la afectación a las variables de salida, en forma independiente de cada variable de entrada. Sin embargo, para determinar la influencia conjunta de ambas variables de entrada se realizó una prueba Tukey con interacción. En el Figura 42 sólo se presentan las tres diferencias significativas positivas al considerar SR-SMn 2.5% NOM identificadas:

Cuando se considera la composta y tipo de sustrato conjuntamente, las diferencias entre los tratamientos se presentan a continuación: SR vs SMn con 2.5% de composta (flecha roja), SR vs SMn con 5% composta (flecha azul) y SR vs PT con 5% de composta (flecha morada).

La adición de 2.5% de MON indica que únicamente los sedimentos de manganeso (SMn) presentan un mejor rendimiento que el SR, en cambio, con la adición de 5% de MON, el SMn y el PT dan mejores resultados que el SR. Indicando que el residuo PT requiere de mayor cantidad de MON que el SMn para superar al suelo de referencia.

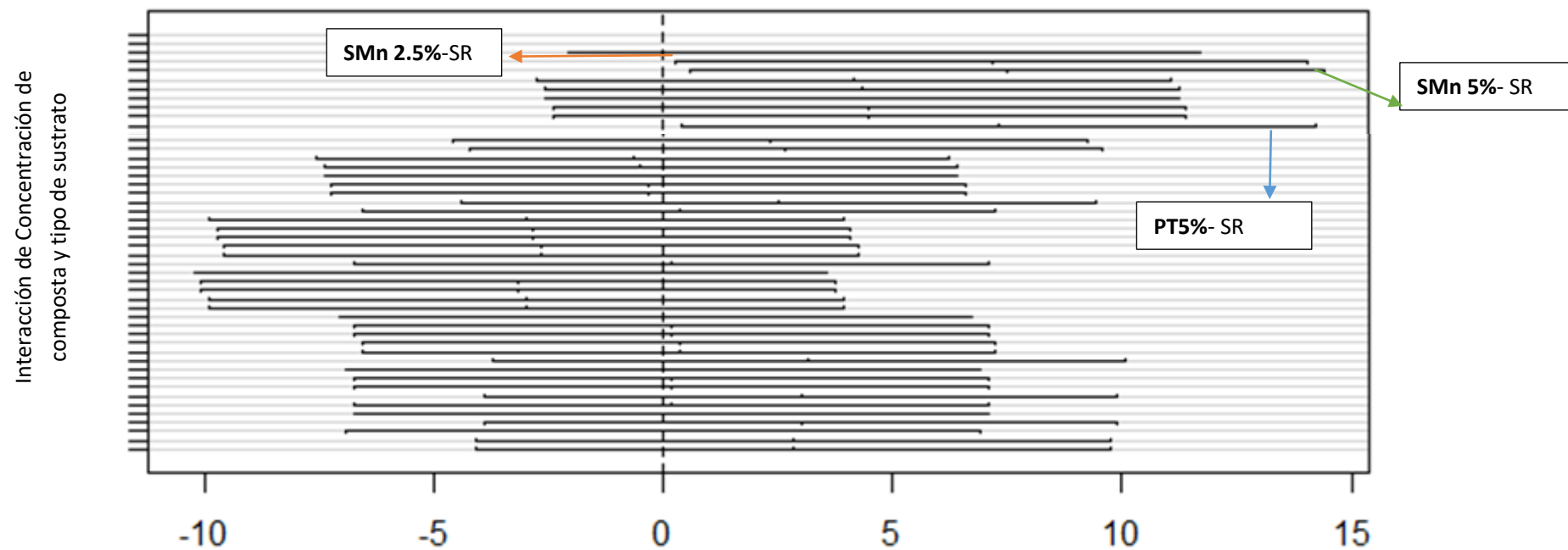


Figura 42. Prueba Tukey de la influencia de la con interacción con composta y tipo de sustrato sobre la Altura de planta

6.2.2 Largo de raíz

La siguiente variable de salida fue el largo de raíz. La prueba de ANOVA para ésta se rechaza para la variable concentración de composta, con un 99.9% de confianza. Lo que indica que, si hay un efecto en el largo de raíz, de las diferentes adiciones de MON. Sin embargo en el caso del “tipo de sustrato” la hipótesis no se rechaza, lo que indica que considerando únicamente a esta variable, no hay una diferencia significativa en el largo de raíz en los diferentes residuos (Tabla 38).

Tabla 38. Prueba de ANOVA para Largo de raíz

Variable	Df	Sum Sq	Media Sq	F value	Pr(>F)
Tipo de sustrato	3	14.42	4.81	1.879	0.1656
Concentración de composta	2	87.46	43.73	17.094	4.69x10 ⁻⁵
Tipo de sustrato: Concentración de composta	4	30.65	7.66	2.995	0.0434
Residuales	20	51.17	2.56		

Para determinar si la “concentración de composta” afecta positiva o negativamente al largo de raíz se realizó una prueba Tukey. Se observa que en este caso, si hay una diferencia significativa entre el 5% y 0% y entre el 5% y el 2.5% de composta adicionada.

Cuando se utiliza 5% de composta todos los tratamientos presentan una longitud de raíz mayor que las pruebas con 0% y 2.5% de composta adicionada. Por otro lado, como se observa en los resultados de la prueba ANOVA no influye el tipo de sustrato en el largo de raíz (Figura 43 y 44).

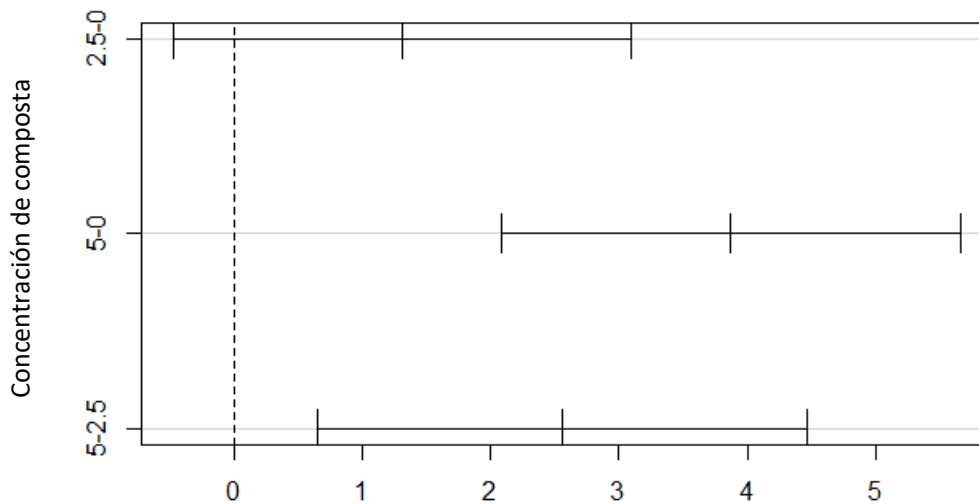


Figura 43. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre el largo de raíz

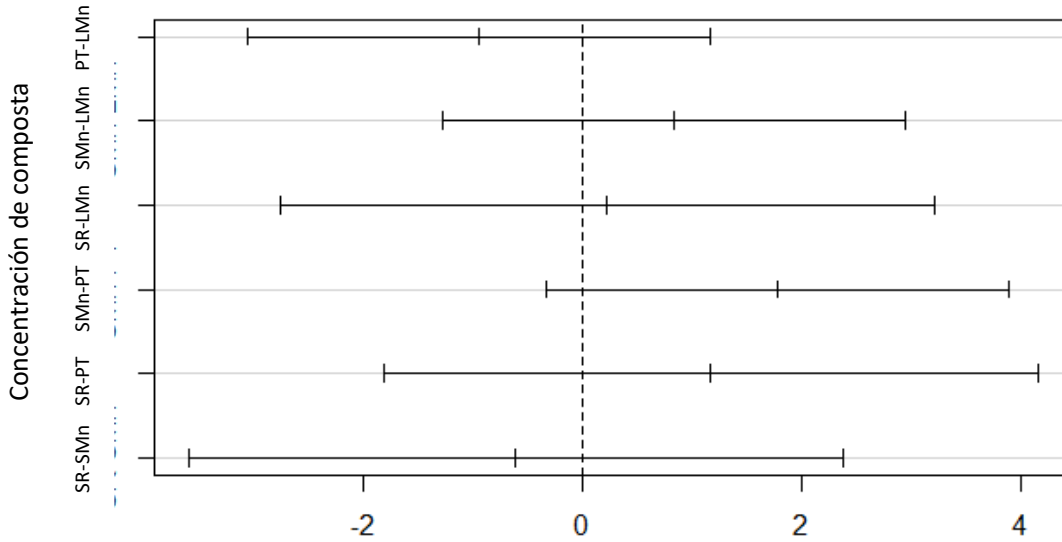


Figura 44. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre el largo de raíz

Sin embargo, cuando se considera la interacción de las dos variables, hay diferencias significativas positivas en algunos tratamientos (Figura 45): a) las plantas que crecieron en LMn con 5% composta presentaron una longitud de raíz significativamente mayor que SMn y LMn sin adición de composta

El mejor tratamiento considerando el largo de raíz respecto al efecto de la concentración de composta y el tipo de sustrato, resultó ser el SMn con 5% de composta, ya que presenta diferencias significativas con un 95% de confianza con todos los tratamientos. Utilizando LMn y PT. Solamente en el caso que se reduce el nivel de confianza al 90%, resulta que el SMn con 5% de composta es mejor que el SR (flecha morada Fig. 45). Es decir que con un 90% de probabilidad, el residuo SMn cuando se le añade 5% de composta funciona mejor que el suelo testigo que naturalmente contiene 7.91% de materia orgánica

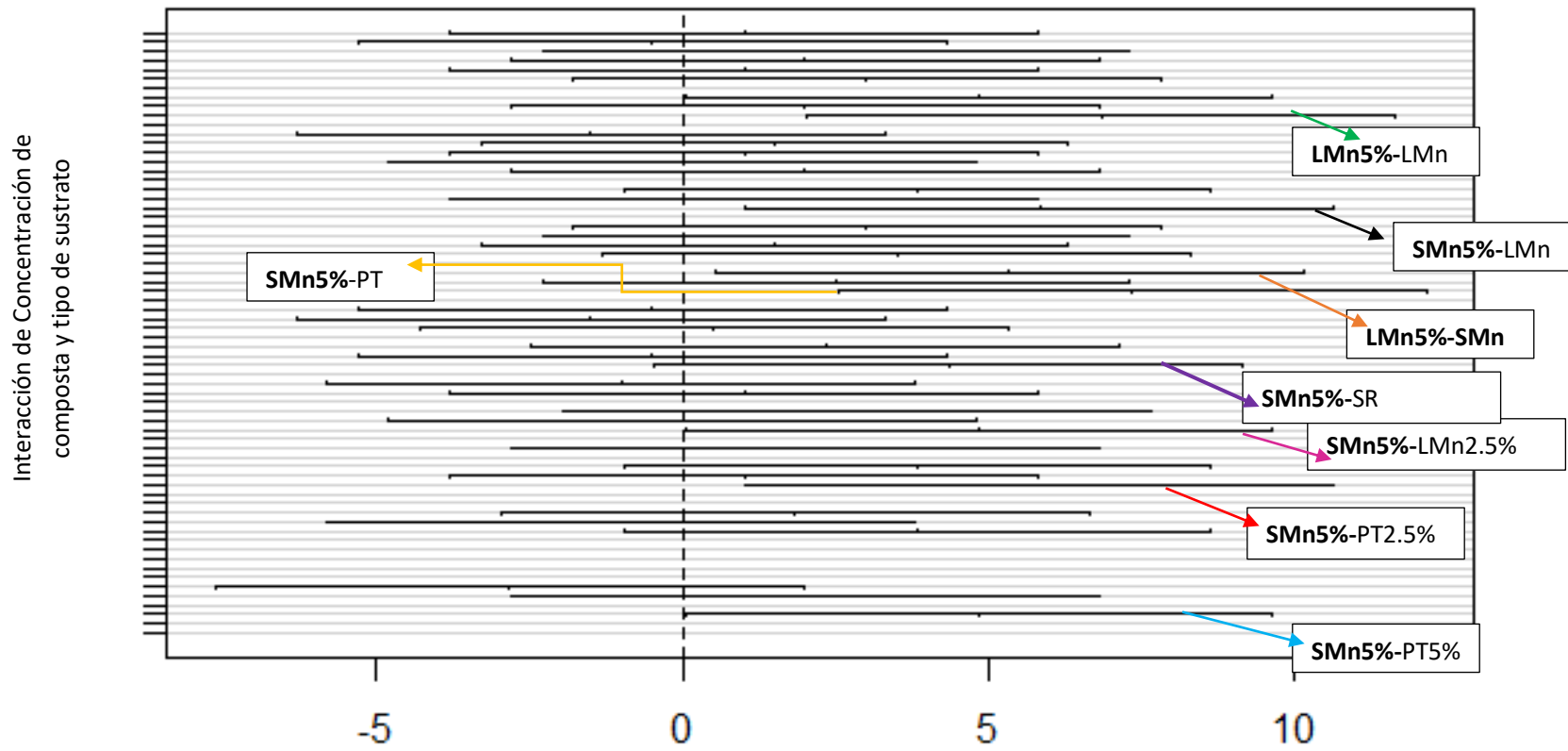


Figura 45. Prueba Tukey de la influencia de la interacción concentración de composta y tipo de sustrato sobre Largo de Raíz

6.2.3 Clorofila.

La siguiente variable de salida que se evaluó fue la clorofila. La prueba de ANOVA indica que la variable “concentración de composta” es la que presenta una diferencia significativa, mientras que el tipo de sustrato no tiene un efecto en esta variable (Tabla 39)

Tabla 39. Prueba de ANOVA para clorofila

Variable	Df	Sum Sq	Media Sq	F value	Pr(>F)
Tipo de sustrato	3	33.85	11.28	1.731	0.192923
Concentración de composta	2	180.39	90.19	13.834	0.000169
Tipo de sustrato: Concentración de composta	4	148.04	37.01	5.677	0.003205
Residuales	20	130.39	6.52		

La prueba Tukey para la variable “concentración de composta” muestra que una adición del 5% de composta produce un aumento significativamente mayor de clorofila que cuando los porcentajes de adición son del 2.5 y 0% (Figura 46).

Considerando conjuntamente la concentración de composta y el tipo de sustrato se observa que, en las pruebas con diferencias significativas, la adición de composta mejora el contenido de clorofila (LMn 5% y SMn 5% respecto a SMn sin adición de composta y PT 2.5%). Los resultados se presentan en la Figura 47.

Cuando se reduce el nivel de confianza de 95 a 94.2% el residuo LMn con 5% de composta, la clorofila es significativamente mayor que la del suelo de referencia SR. Los demás tratamientos no presentan diferencias con el SR (Figura 47).

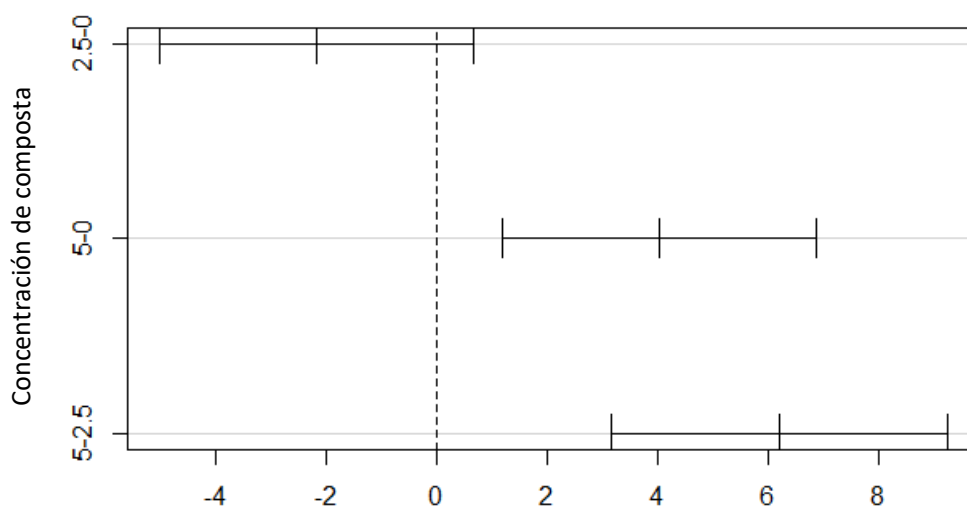


Figura 46. Prueba Tukey de la influencia del Tipo de sustrato sobre la Clorofila

Interacción de Concentración de
composta y tipo de sustrato

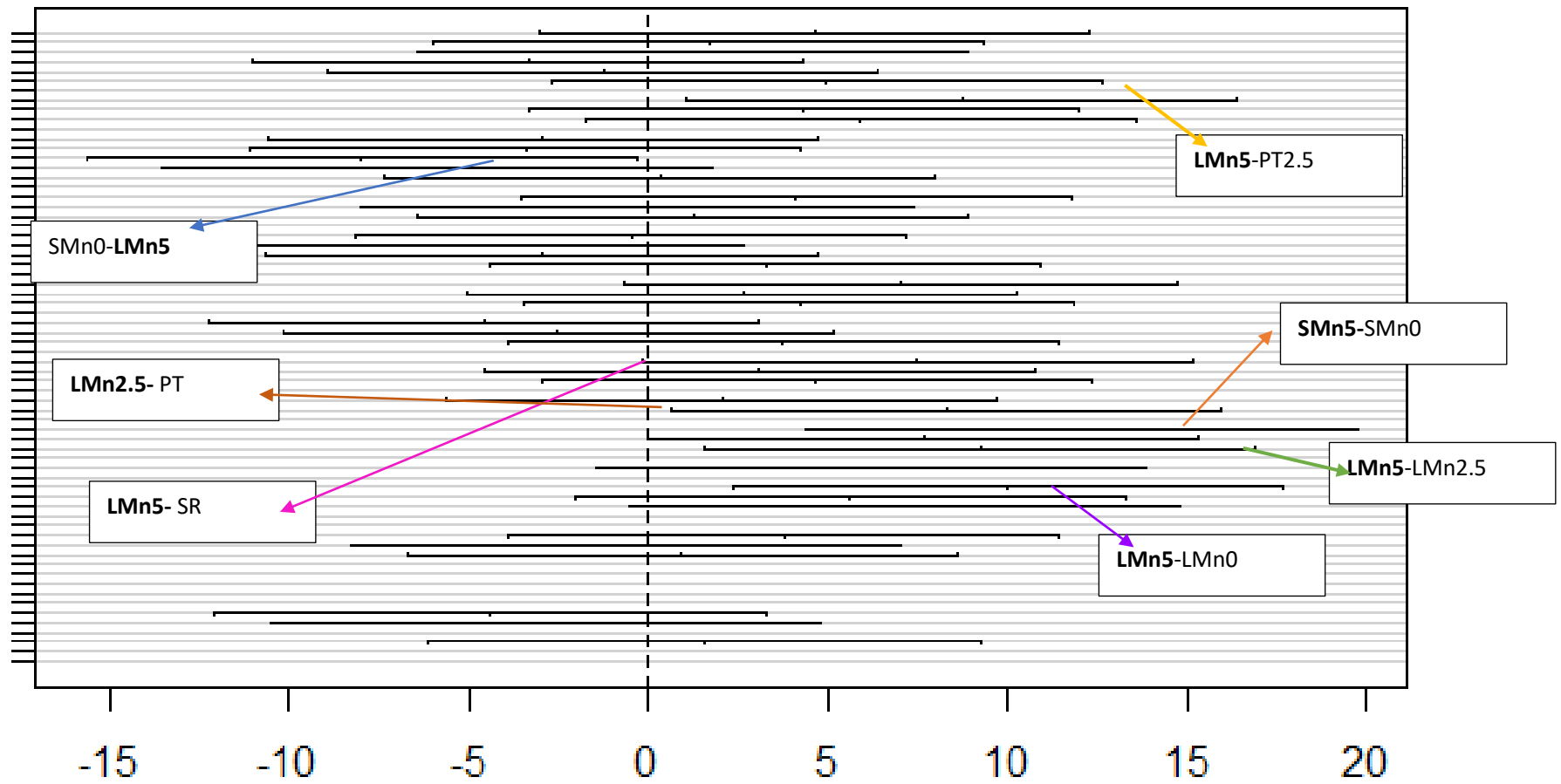


Figura 47. Prueba Tukey de la influencia de la interacción concentración de composta y tipo de sustrato sobre la clorofila

6.2.4 Concentración de Mn.

La última variable de salida considerada fue la concentración de Mn final en la parte aérea de la planta una vez terminado el tiempo de cosecha. Los resultados de la prueba de ANOVA indican que no hay diferencias significativas entre esta variable de salida y las variables de entrada, consideradas en forma independiente o conjunta (Tabla 40).

Tabla 40. Prueba de ANOVA para la concentración de Mn

Variable	Df	Sum Sq	Media Sq	F value	Pr(>F)
Tipo de sustrato	3	719823	239941	0.947	0.436
Concentración de composta	2	741102	370551	1.463	0.255
Tipo de sustrato: Concentración de composta	4	71134	17783	0.07	0.99
Residuales	20	5064967	253248		

Todas las variables, se realizó un cuadro comparativo en el cual se pueden deducir algunas condiciones necesarias para estimar tratamientos o experimentos exitosos en el escalamiento del proyecto (Tabla 41). Primeramente, se

Como resultado del análisis de todos los resultados de este apartado estadístico, se observa que la composta es el factor determinante para la elaboración de tecnosuelos y, que entre mayor sea la adición de composta mayor será el nivel de fertilidad (Figura 42, 45 y 47). Se concluye que ningún tipo de sustrato presenta ventajas determinantes sobre otro, pero adicionando un 5% de composta los SMn presentan el mejor rendimiento para altura de planta, largo de raíz, y el segundo valor en clorofila. Los residuos con la más baja calificación son los PT, sin embargo, adicionando algún tipo de enmienda orgánica cualquiera de los sustratos estudiados es aptos para sustentar vegetación.

Tabla 41. Cuadro comparativo de pruebas de agroestabilidad

Variable de salida	Diferencias significativas debido a Concentración de composta	Diferencias significativas debido a Tipo de sustrato	Diferencias significativas debido a Concentración de composta en interacción con Tipo de sustrato	Tratamiento estadísticamente mejor.
Altura de planta	Si	Si	Si	SMn 5% y PT5%
Largo de raíz	Si	No	Si	SMn-5%
Clorofila	Si	No	Si	LMn5%
Concentración de Mn en partes foliares	No	No	No	-

7. Propuesta técnica de planta de composta

7.1 Generalidades

A continuación se presenta una propuesta técnica para implementar una planta de composta en la zona de estudio, con el fin de contar con una fuente de materia orgánica que es esencial para asegurar la elaboración de los tecnosuelos.

Para el desarrollo de un sistema de gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) la principal dificultad está en el desconocimiento de la composición química, esta composición es variable y depende de la zona de generación para conocer el nivel de mezcla que hay en los tipos de residuos de la zona (Llorens et. al, 2007). En este caso de estudio la fracción que será valorizada es la fracción orgánica, la cual está constituida por residuos de origen orgánico, como restos de alimentos y comida, excremento, residuos de la agricultura y poda de árboles.

Se recomienda que la fracción orgánica de los residuos se separe *in situ*, en contenedores específicos para residuos orgánicos y que no se mezclen con otro tipo de residuos puesto que la presencia de materiales inertes como plásticos, envases o inclusive pinturas o residuos peligrosos hace muy compleja la separación y, en muchas ocasiones, la vuelve inviable. Aunque se ha mejorado mucho en la separación inicial, todavía suelen llegar los residuos orgánicos a las plantas de tratamiento con un elevado contenido en materiales inertes y para separar esta fracción, se puede utilizar máquinas trituradoras en la cual la parte inorgánica (que es más pesada) se recoge en el fondo, recuperándose en la parte de arriba la fracción orgánica biodegradable.

La composición de la fracción orgánica depende de las características geográficas de la zona, especialmente de la condición económica de la población. En los países con menores ingresos dominan los de composición orgánica, mientras que en los países con mayores ingresos los residuos son principalmente inorgánicos, con una cantidad importante de productos manufacturados (Acurio et al., 1997). México ha estado migrando hacia una composición con una menor predominancia de residuos orgánicos: en la década de los años 50, el porcentaje de residuos orgánicos oscilaba entre 65 y 70% de su volumen, mientras que en 2012 esta cifra se redujo a 52.4% (Figura 48)

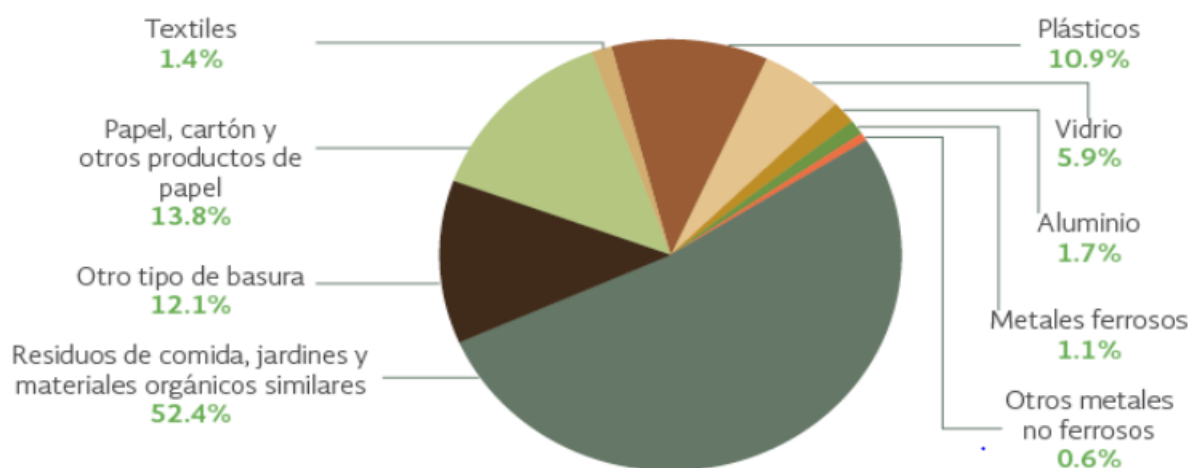


Figura 48. Composición de residuos sólidos urbanos en México 2013. Tomado de <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap7.html#tema1>

Específicamente para los poblados del estado de Hidalgo se considera una cantidad de generación de desechos sólidos urbanos de 0.65 kg per cápita y de ellos el 57% se le considera como fracción orgánica (Gobierno del estado de Hidalgo, 2011). En la provincia manganésifera, el porcentaje de cobertura de recolección de residuos sólidos urbanos es aproximadamente del 39.4% (Macías et al., 2018), por lo que el resto o se deposita en tiraderos a cielo abierto o se quema.

Para poder calcular el tamaño de la planta, equipos e insumos necesarios se debe proyectar la densidad de población de la zona a 20 años con el propósito de tener un sitio e infraestructura aprovechable por al menos este lapso. Las proyecciones se realizaron con base en los datos de población del año 2020 reportados por INEGI y considerando una tasa de aumento de población para las localidades del estado de Hidalgo, de 2.3% anual (Tabla 42) (Inegi, 2020, Gobierno del estado de Hidalgo, 2011).

Tabla 42. Proyección de generación de residuos en el Municipio de Tamala hasta el año 2042

Año	Población mujeres (hab)	Población de hombre (hab)	Población total (hab)	Residuos totales generados (Kg/día)	Residuos orgánicos (46.42%) (Kg/día)
2005	318.00	319.00	637.00	414.05	236.01
2010	357.00	352.00	709.00	460.85	262.68
2020	410.00	373.00	783.00	508.95	290.10
2021	419	382	801	520.66	296.77
2022	429	390	819	532.63	303.60
2027	481	437	918	596.77	340.16
2032	539	490	1029	668.63	381.12
2037	603	549	1153	749.14	427.01
2042	676	615	1291	839.34	478.43

*La generación de residuos considerada por habitante de 0.65 kg kg/día/habitante en zonas (SEMARNAT, 2020)

7.2 Selección y descripción del sitio

En la localidad de Tamala situado en el Municipio de Tehuacán de Guerrero en el estado de Hidalgo se tiene un terreno disponible de 5600 m² con las coordenadas 21° 00' 12.17" N, 98° 47' 55.92" W y una altitud de 334.357 m (Figura 49). En esta localidad se plantea replicar el modelo realizado por la minera en la Colonia Guadalupe, donde habitan los empleados de la mina, basado en la separación de la basura y la venta de los materiales reciclables (latas, plásticos, cartón, etc.).



Figura 49. Sitio propuesto para la planta de composta en la localidad de Tamala

El predio para la construcción de la planta de composta está localizado a 550 metros del poblado de Tamala, suficientemente cerca para facilitar la recolección y transporte de la basura, pero cumpliendo con la distancia mínima a una población, señalada en la NOM-082-SEMARNAT-2003. El cálculo del volumen de los residuos se presenta en la Tabla 43.

Tabla 43. Cálculo del volumen diario de residuos orgánicos que llegarían a la planta de composta

Cálculo del volumen diario de residuos.		
	Tamala	Unidades
Cantidad de residuos esperados	319	Kg/día
Peso volumétrico de los residuos	600	kg/m ³
volumen diario de residuos	0.53231662	m ³ /día
10% extra	0.05323166	m ³ /día
suma volumen diario + 10% extra	0.58554828	m ³ /día

*Peso volumétrico tomado del libro Tchobanoglous et al., 1994.

El diseño propuesto para la planta de composta es por pilas, y la aireación se realiza de forma mecánica semanalmente con el fin de que en 90 días se logre el proceso de compostaje. En las Figuras 50 y 51, se observa la forma de la pila a diseñar.

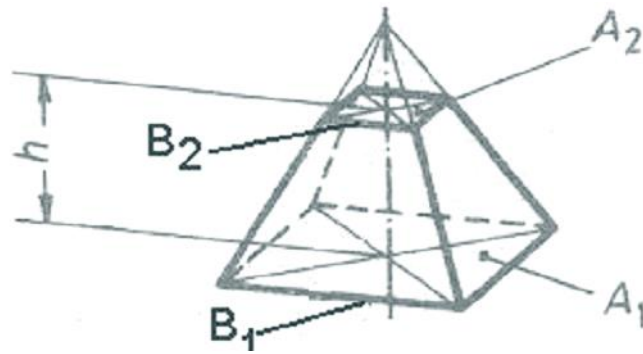


Figura 50. Diseño del montículo que se utilizará para las pilas, donde a es el ancho y b es el largo (Tchobanoglous et al., 1994)

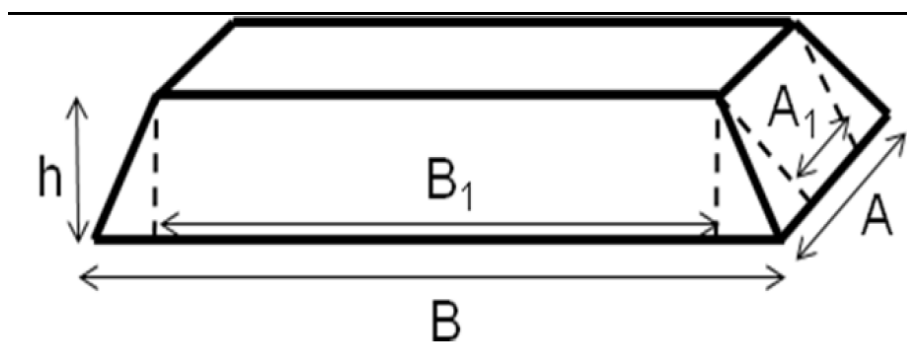


Figura 51. Diseño de la forma del montículo propuesto.

Para el cálculo del volumen de las pilas es necesario usar la fórmula descrita a continuación. En este caso, se supone una altura de 0.80 metros, longitud con talud de 9 m y ancho de la pila con talud de 2 m.

$$V = \frac{h}{6} [ab + (a + a_1)(b + b_1) + a_1b_1]$$

Donde:

b = longitud de talud (3+ b_1 m).

a =ancho de pila con talud (2 m).

a_1 =ancho sin talud (0.75m).

h =altura de la pila (0.80 m).

b_1 = longitud de la pila sin talud (6m).

$$V = 8.5 \text{ m}^3$$

Una vez calculado el volumen de la pila, se divide el volumen total de generación de basura biodegradable, entre este valor, con el fin de determinar cuántos días son necesario para lograr el volumen de basura requerido por la pila de composta (Tabla 44).

Tabla 44. Número de pilas diarias necesarias para la planta de composta en Tamala.

Cálculo de pilas por día para planta de Ecatepec de Morelos	
Vol. Total/ vol. Por pila	8.5 m ³
Número de pilas	0.068888033
Días de recolección por pila	14

Para el cálculo del área del terreno se considera las dimensiones de la pila teórica calculada anteriormente, que tiene 6 m de largo, 2 m de ancho y 0.80 m de alto, con un volumen de 0.0688 m³. El espacio entre pilas es de 3 metros tanto a lo largo como a lo ancho y debe ser colocada 1 pila cada 14 días. En la Figura 52 se muestra el acomodo entre pilas propuesto estimando que la composta tarda aproximadamente 90 días (3 meses) en estar terminada.

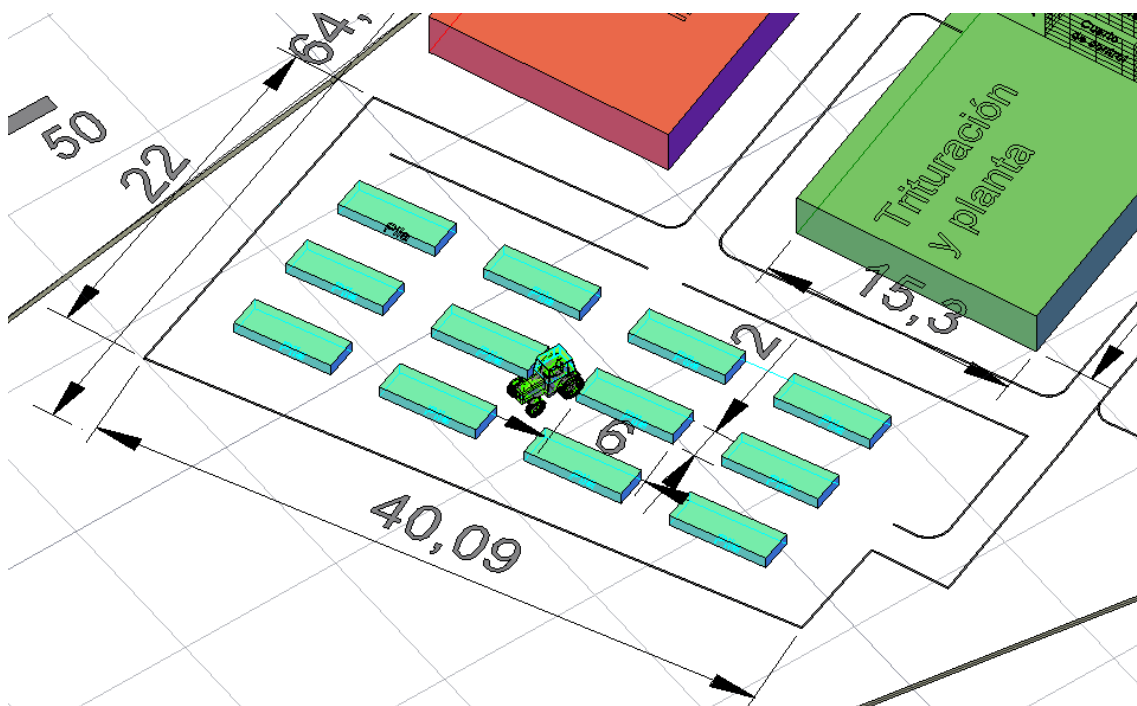


Figura 52. Esquema de acomodo de las pilas de composta

Para obtener el valor del área necesaria para tratar los residuos orgánicos generados en Tamala se deben utilizar las siguientes fórmulas para realizar los cálculos:

- **Cálculo de largo del terreno**

$$LT=(NP)(AP)+(NE)(L)$$

Donde:

LT = largo del terreno en metros

AP = ancho de la pila en metros

NP = número de pilas

NE = número de espacios

L = longitud de los espacios en metros

- **Cálculo de ancho del terreno**

$$ANT=(NP)(LP)+(NE)(L)$$

Donde:

ANT= ancho del terreno en metros

LP = largo de la pila en metros

- **Cálculo del área**

$$AT=(LT)(ANT)$$

AT = área del terreno en metros cuadrados

LT = largo del terreno en metros

ANT= ancho del terreno en metros

En la Tabla 45 se muestran los valores usados para el cálculo del área y el valor del área total necesaria para la planta de composta propuesta en la localidad de Tamala.

Tabla 45. Cálculo del área para el patio en la planta de composta.

Variable	Valor
LT (Largo de terreno, m)	18
NP (número de pilas)	3
AP (Ancho de Pila, m)	2
NE (Numero de espacios)	4
L (Longitud, m)	3
ANT (ancho del terreno, m)	39
LP (Largo de la pila, m)	9
AT (Área del terreno, m ²)	702
AT + área de maniobra (m ²)	712
AT (Área del terreno, ha)	0.070200

7.3 Descripción de la planta de composta

En el siguiente diagrama de flujo (Figura 53) se muestra el proceso para la elaboración del compostaje desde la recepción de los residuos orgánicos hasta el empaquetado del producto terminado.

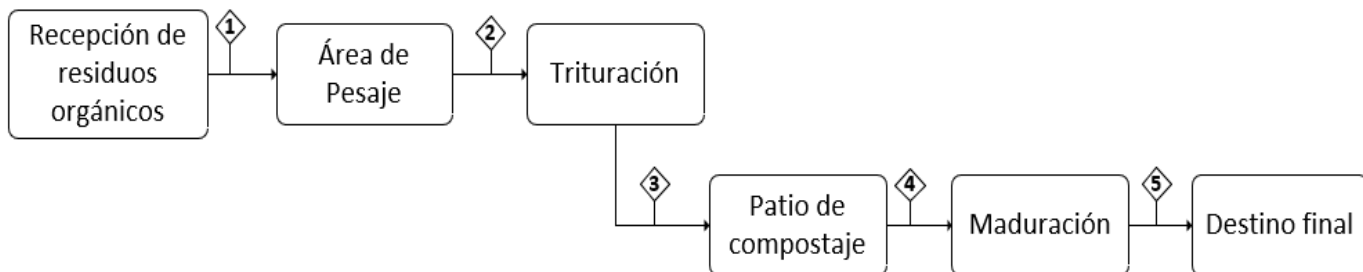


Figura 53. Diagrama de flujo del proceso de compostaje

La planta de compostaje se reparte en varias zonas de trabajo para que los equipos e instalaciones puedan ser ubicados dentro del terreno.

- Zona de oficinas y personal.
- Zona de proceso.
- Zona de almacenaje.
- Zona de equipos auxiliares.

Además, estas zonas deben ser accesibles para personal y el transporte, por ello, deben construirse vías de acceso para los vehículos permitiendo que circulen sin ocasionar problemas (Figura 54)

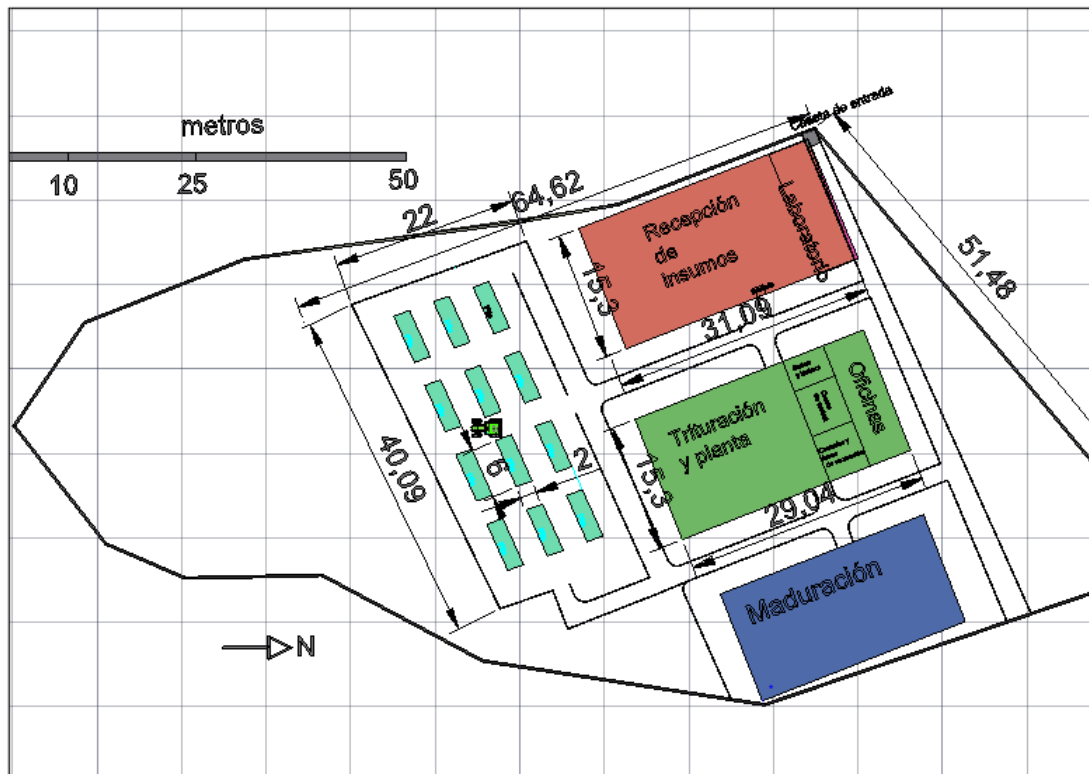


Figura 54. Modelación de la planta de composta propuesta.

- Patio

El patio de la planta de composta es el lugar destinado para el almacenamiento de la composta mediante pilas (color cian en el mapa). En el cual se tienen 12 pilas distribuidas a través de un terreno de 29 m de ancho por 22 m de largo. El terreno está diseñado con las condiciones necesarias para evitar inundaciones, con canaletas o acequias diseñadas para la conducción del agua de lluvia o del exceso de humedad en las pilas. Las pilas están dispuestas de manera que se puedan pasar a través de ellas con caminos de 3 metros de distancia, lo cual es suficientemente ancho para que puedan pasar los equipos. El patio de almacenamiento está localizado de manera estratégica en el terreno para contener la mayor cantidad de pilas posibles, pero también para estar a distancias adecuadas a la zona de recepción de insumos, trituración de planta y maduración. (Figura 54).

- Recepción de insumos

Esta área está diseñada para ser el almacén de los productos necesarios para la operación de la planta de composta. En esta área se recibirán los combustibles, repuestos de las maquinarias, tierra, material químico, material para aseo, maquinaria, insumos para el laboratorio, etc. En la entrada de la recepción de insumos se tiene una báscula donde se podrá pesar la cantidad específica de materia orgánica que entrará a la planta de composta y la que será necesaria tratar, esta zona cuenta con medidas de 29.04 metros de largo por 15.3 metros de ancho, está conectada con los caminos principales de la entrada para poder llegar de manera directa lo que reduciría los traslados y tiempos. Del mismo modo, está a escasos 8 metros de la planta de trituración que es el proceso inicial para el tratamiento de la composta lo que ahorra gastos de combustible y transportación (Figura 55)

- Laboratorio

El laboratorio está diseñado para poder llevar los análisis de calidad de la composta y poderla vender de acuerdo con sus características físicas y químicas. El laboratorio se propone con unas dimensiones de 15.3 m de largo por 5 m de ancho lo cual sería suficientemente amplio para las necesidades de equipos y personal.

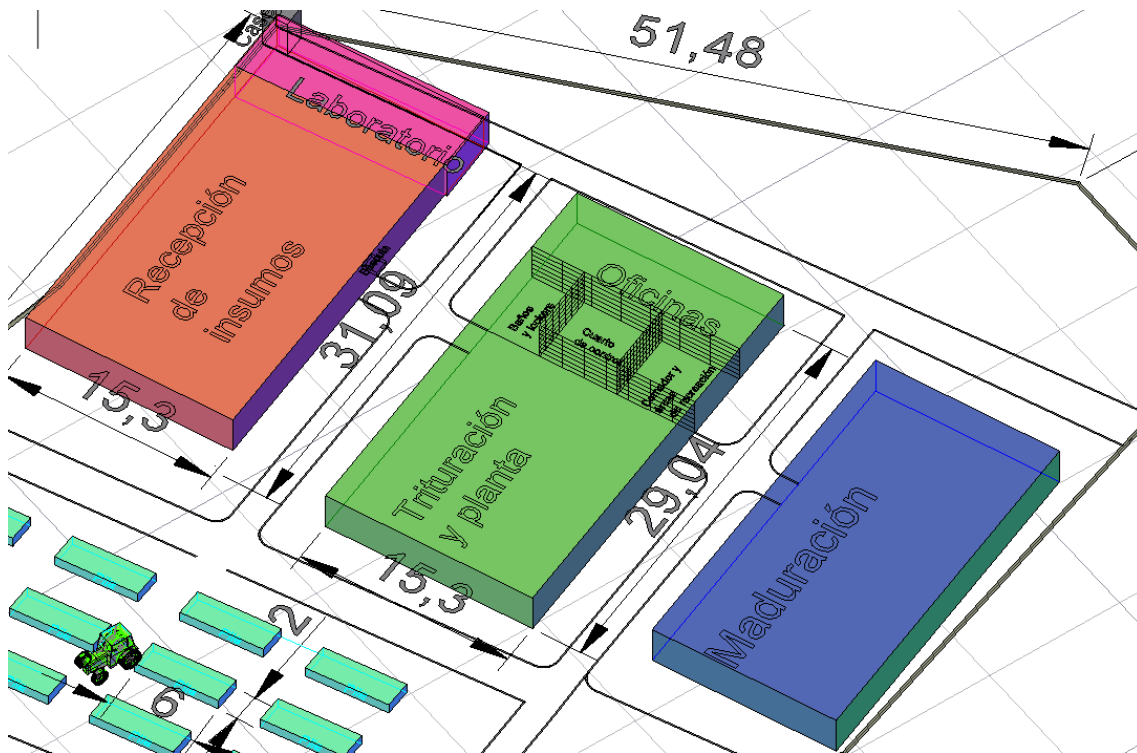


Figura 55. Modelación de la zona de recepción de insumos, planta de trituración, maduración de la planta de composta propuesta.

- Oficinas y cuarto de control

Las áreas para el personal se proponen ubicarlas detrás de la planta de trituración y composta, ya que es la que cuenta con más personal y que requiere supervisión constante.

Asimismo, las oficinas y cuarto de control deben construirse en una posición estratégica para poder desplazarse de manera rápida a cualquier otra parte de la planta de composta. Las oficinas tienen unas dimensiones de 5.12 m de largo por 15.3 m, mientras que el cuarto de control que sirve como la zona de supervisión y control de maquinaria en la zona de trituración, se planea tenga 5.1 m de largo por 5.3 de ancho (Figura 55)

- Baños, lockers comedor y áreas de recreación.

Estas áreas están destinadas para brindar mayores comodidades al personal y cubrir sus necesidades con el fin de tener una buena percepción y una satisfacción del personal en pro de un buen ambiente de trabajo. El comedor y áreas de recreación tienen un dimensionamiento propuesto de 5.1 m de largo por 5.0 m de ancho, mientras que la zona de sanitarios y lockers 5.1 m de largo por 5.0 de ancho (Figura 56).

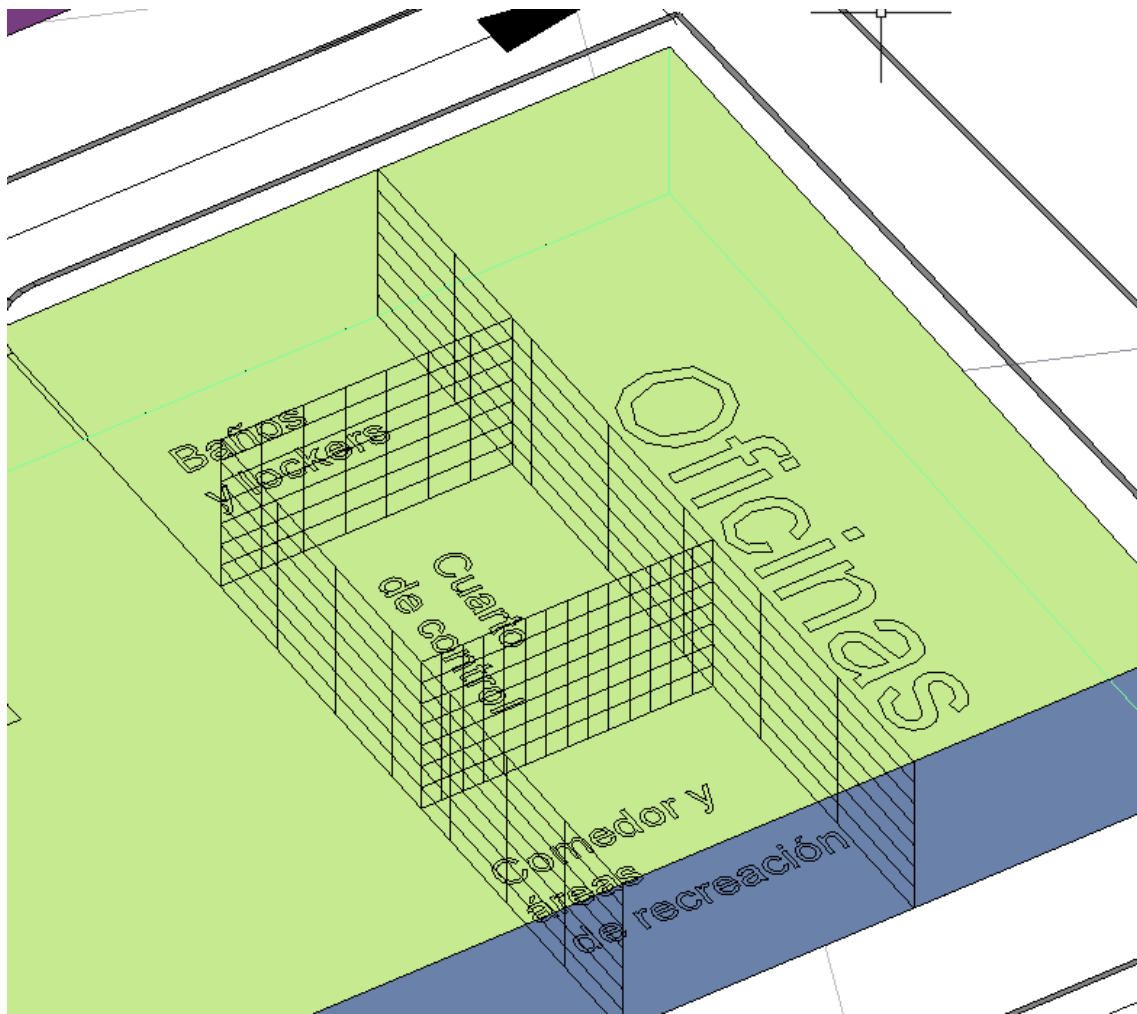


Figura 56. Modelación de las oficinas, baños y lockers, laboratorio, cuarto de control, comedor y áreas de recreación de la planta de composta propuesta

- Área de trituración

El propósito de la trituración es reducir el volumen del material a compostar, ya que el manejo del material es más fácil una vez que se reducen estos.

Un volumen más pequeño también afecta a la estructura de la pila; así que, el grado de trituración puede ser utilizado para controlar el volumen de aire requerido por las bacterias para la descomposición aeróbica. Otro propósito de la trituración es proporcionar una gran superficie para los microorganismos en la pila. Esta zona de trituración tiene una superficie de 18.7 m de largo, por 15.3 de ancho. (Figura 56).

- Zona de maduración

Esta fase de la producción de la composta tiene una gran importancia; ya que cierta macro fauna (2-20 mm) se favorece con un descenso de la temperatura, siendo la responsable de la transformación estructural y biológica de los materiales de base de la composta. La duración exacta del proceso de compostaje depende de muchos factores, y por eso es difícil medirla con precisión; las condiciones climáticas, la frecuencia del mezclado, así como el tipo de materiales incorporados, influyen en la duración del proceso. La composta que ha pasado por la fase mesofílica y termofílica se transporta a este sitio de maduración, en la cual la temperatura se reduce aproximadamente 20°C.

Esta zona tiene 25.8 m de largo por 13.4 m de ancho. (Figura 57) cubierta. Las pilas se colocan separadamente sobre el suelo directo; ya que no supone ningún riesgo de contaminación para el medio y todas las caras se dejan totalmente abiertas para asegurar la aireación de las pilas.

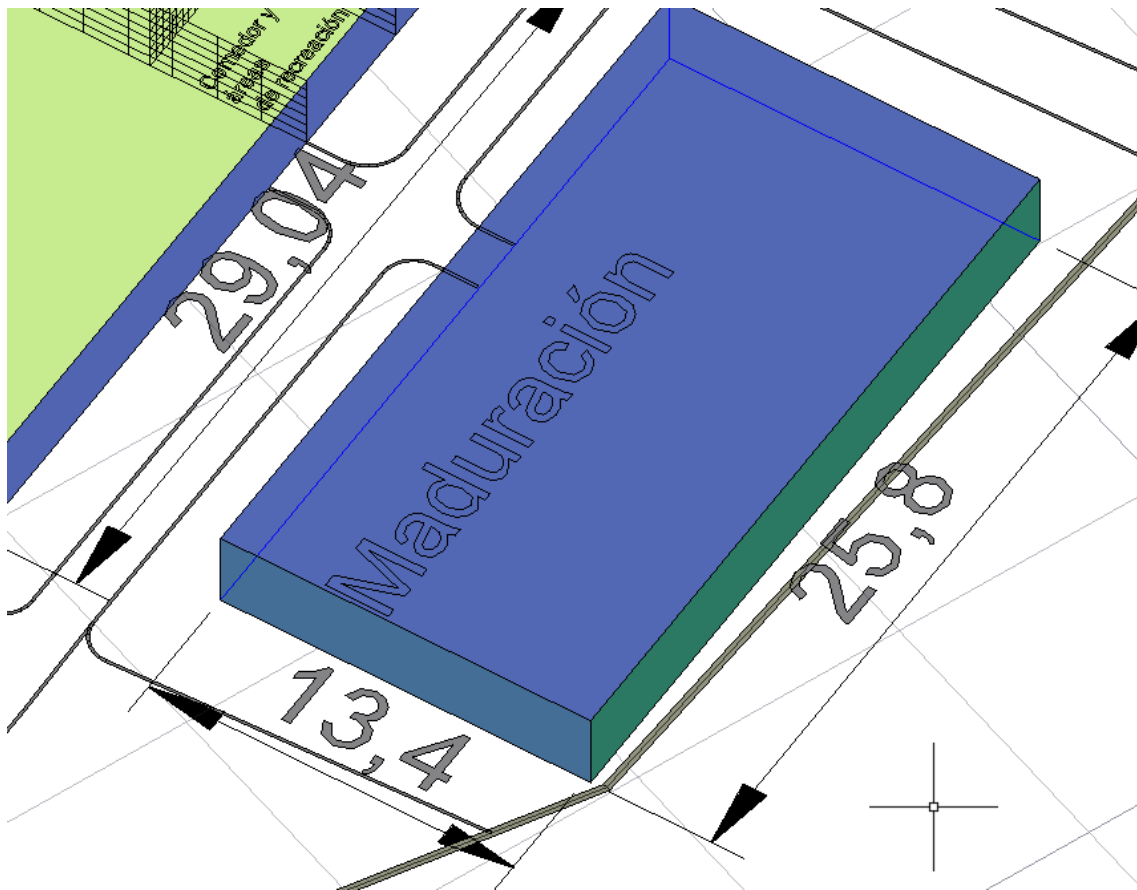


Figura 57. Modelación de la zona de maduración y recepción de insumos

7.4 Especificaciones de los equipos

En este apartado se describen los equipos necesarios desde el comienzo del proceso para la producción de composta.

- Pesaje de la materia prima.

Después de que el camión recoja la materia prima de los contenedores ubicados en el municipio, éste llega a la planta y debe ser pesado en una báscula de bajo perfil para piso con una capacidad de hasta 1133 kilos (Catalogo Uline, 2022)

La báscula es de tipo puente electrónica sobresuelo sin foso y tiene un visor alfanumérico indicador de peso con impresora, teclado y programa de gestión de camiones; su funcionamiento será con tecnología electrónica digital (Tabla 46 y Figura 58).

Tabla 46. Características de la báscula para pesaje de la materia prima

Características báscula	
Dimensiones (LxA) (m)	0.61x0.61
Capacidad máx. (tn)	1.13
Precisión (kg)	± 0.022
Tipo de plataforma	Metálica



Figura 58. Balanza de pesaje

- Pretratamiento.

En esta etapa se eliminan todos aquellos materiales no composteables presentes en la corriente principal de la materia prima de la entrada a la planta de compostaje. Los equipos que se necesitan en el pretratamiento, teniendo en cuenta la composición de los residuos en la entrada, son:

Trómel de 80 mm de malla.

En este equipo, se eliminan todos aquellos residuos mayores de 80 mm de tamaño, que es el tamaño de la malla del trómel de cribado, donde se retiene la materia orgánica biodegradable.

Esta criba consta de: motor eléctrico, un reductor de velocidad, tambor rotatorio, un marco de la máquina, una cubierta de sello y orificios de alimentación y descarga de materiales. su instalación se planea con cierto ángulo de inclinación, para que, junto con la rotación, los materiales de la superficie vuelquen y se muevan, de manera que aquellos que no consigan pasar a través de la malla se descargan por el extremo final del tambor, mientras que los que sí lo hacen se recolectan y continúan el proceso (Tabla 47 y Figura 59).



Figura 59. Criba de tambor rotatorio. Fuente: vibratorysieve.com

Tabla 47. Características del trómel de 80mm (Catalogo de Henan , 2022).

Características trómel de 80mm	
Modelo	GS1030
Dimensiones (ØxL) (m)	1x3
Luz de malla (mm)	80
Capacidad (ton/día)	672
Velocidad rotación (rpm)	18
Potencia (kW)	7.5

- **El separador magnético**

El separador magnético, que se compone de una cinta horizontal magnética situada encima de la cinta por la que circulan los residuos, atrae a la fracción férrica y la descarga posteriormente en un troje (Figura 60). La función de este separador es doble:

- Recuperación de un material valioso (hierro), que se venderá posteriormente.
- La eficacia de separación de estos equipos es del 80 %.
- Corriente de residuos entrante en el separador magnético 15,61 t/h.

Las características del separador magnético seleccionado se muestran en la Tabla 48.

Tabla 48. Características del separador magnético

Separador magnético	
Modelo	ODEP de overband con electroimán
Dimensiones (LxAxH)	2220 x 1005 x 620 mm
Potencia del motor (kW)	2.7
Eficacia de separación de férricos:	80%



Figura 60. Separador magnético (imagen ilustrativa)

- **Palas cargadoras**

Su función es la de transportar el material de un lugar a otro de la planta. La pala tiene una generación de ruido baja y sirve para transportar directamente la materia prima o el producto de un punto a otro de la planta (Tabla 49 y Figura 61).

Tabla 49. Características de la pala cargadora

Pala cargadora	
Modelo	Manitou 850R
Dimensiones (LxAxH) (m)	1.9x0.90x1.89
Potencia motora (kW)	17.80
Velocidad de avance (km/h)	9
Capacidad de la pala(kg)	0386



Figura 61. Pala cargadora (Tomada del Manual de Manitou,2017)

8. Conclusiones.

- Todos los residuos minero-metalúrgicos presentan valores de pH cercanos a la neutralidad, las conductividades eléctricas indican valores bajos o medios de sales solubles, las capacidades de intercambio catiónico de los residuos son similares a los del suelo de referencia, con excepción de los sedimentos SMn cuya textura es arenosa.
- Los elementos principales presentes en los residuos son Mn, Fe, Al, Ca, P y K, todos ellos esenciales para la vegetación, con excepción del Al.
- El riesgo de formación de drenaje ácido no es significativo pues las concentraciones del azufre en los residuos son bajas y la mayor parte de este elemento está en forma de sulfatos.
- Respecto a los métodos analíticos utilizados, solamente se presentaron problemas en la cuantificación de nitrógeno y la capacidad de intercambio catiónico. Las modificaciones que se aplicaron a los métodos permitieron superar las limitaciones identificadas, que están relacionadas con la complejidad de las matrices.
- La capacidad de campo (CC) y el punto de marchitez permanente (PMP) del suelo de referencia (SR) son significativamente más altas que las de los residuos. Se considera que la adición de MON ayudará a proveer de nitrógeno a los residuos y aumentar la retención del agua, así como mejorar la disponibilidad de los macro y micronutrientes. El pH, la C.E., disponibilidad de macro y micronutrientes se encuentran en niveles aceptables para la agricultura.
- La alta capacidad de sorción de los óxidos de Mn presentes en los residuos no afecta la disponibilidad de nutrientes para las plantas, en un periodo de 30 días.
- Las pruebas estadísticas indican que la variable de concentración de composta es la que presenta diferencias significativas en las variables de fertilidad. Mientras que el tipo de sustrato no tiene un efecto significativo.
- Los sistemas que privilegian el crecimiento de las raíces son mejores opciones para alcanzar la sustentabilidad agrícola, que es el caso de los sustratos a los que se añadió 5% de composta. Con 95% de confianza, el crecimiento en los residuos SMn y LMn con la adición del 5% de composta produce mejores resultados que el suelo de referencia.
- Los carbonatos están presentes en concentraciones altas en todos los residuos que proceden de las minas de rodocrosita ($MnCO_3$), mientras que los residuos del horno nodulizador y mina de MnO_2 , muestran altas cantidades de óxidos. A pesar de contener altas concentraciones de Mn, no son una fuente de Mn soluble ni de elementos potencialmente tóxicos, y tampoco retienen en forma irreversible a los micro nutrientes, como lo indican los análisis de elementos solubles y disponibles, así como los resultados del experimento de invernadero con una duración de 30 días.
- Los tecnosuelos no representan un riesgo para la flora y fauna edáfica, cuerpos de agua y aire, pues las concentraciones totales y geodisponibles (en agua meteórica) se encuentran en cantidades menores o cercanas a sus límites de detección, y a las concentraciones genéricas de los elementos potencialmente tóxicos señaladas en la NOM-147.

- Los resultados de este estudio indicaron que todos los residuos minero-metalúrgicos conforman un material parental capaz de sostener vegetación sensible a metales (cebada).
- La elaboración de tecnosuelos utilizando residuos mineros que son fuente de contaminación del aire y agua, cumple con la Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009 que promueve la valorización de los residuos a través de nuevos procesos, métodos y tecnologías que sean económica, técnica y ambientalmente factibles.
- De implementarse el sistema integral diseñado, que contempla la producción de composta a partir de desechos sólidos urbanos, y su uso para elaborar tecnosuelos fértiles con los residuos en la región manganesífera de Molango, se resolverían conjuntamente el manejo de los residuos industriales, y los generados por la población, con un costo ambiental menor respecto a las opciones tradicionales (confinamiento y tratamiento térmico) , conformando una valiosa herramienta para enfrentar los desafíos del desarrollo sostenible.

Bibliografía

- Aburto, V. M. L. (2003). Fundamentos para la explotación de minas. Pp 20-55
- Agegnehu, G., Bass, A. M., Nelson, P. N., & Bird, M. I. (2016). Benefits of biochar, compost and biochar–compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 543, 295-306.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el registro de enfermedades (ATSDR). (Octubre de 2012). Manganese. Resumen de Salud Pública. Estados Unidos de América.
- Akcil, A., and Koldas, S. (2006). Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14(12-13), 1139-1145
- Alexandri Jr, R., Force, E. R., Cannon, W. F., & Spiker, E. C. (1985). Sedimentary manganese carbonate deposits of the Molango District, Mexico. *Geol. Soc. Am., Abstr. Programs;(United States)*, 17(CONF-8510489-).
- Alexandri, R.R., Martínez, V.A. (1986): Geología del distrito manganesífero de Molango, Hidalgo. En: Salas, G.P. (Ed.), *Geología Económica de México*. Fondo de Cultura Económica. México, 401-408.
- Alguacil, F. J., Magne, L., Navarro, P., & Simpson, J. (1996). Tratamiento hidrometalúrgico de los polvos de fundición de cobre. Desarsenificación de las disoluciones de lixiviación. *Revista de metalurgia*, 32(6), 400-407.
- Álvarez Huguez Matías Ignacio (2016), “Interacción agua/roca y controles fisicoquímicos sobre el procesamiento de minerales en las celdas de flotacion: efecto de iones aluminio, calcio y magnesio”, Universidad de Chile, 4-15
- Álvarez Sánchez, J. (2001). Descomposición y ciclo de nutrientes en ecosistemas terrestres de México. *acta zoológica mexicana (N.S.)*, 11-27. <https://doi.org/10.21829/azm.2001.8401843>
- Anawar, H. M., Akter, F., Solaiman, Z. M., y Strezov, V. (2015). Biochar: an emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes. *Pedosphere*, 25(5), 654-665. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)30046-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)30046-1)
- Andrade Salaverría, Juan C.: “Manganese y sus aleaciones, Departamento de estudios Económicos”. 7 de julio 2016.
- Angelone, S., Garibay, M. T., y Casaux, M. C. (2006). Permeabilidad de suelos. Universidad Nacional de Rosario, 1-39.
-

- Anteproyecto de norma Nom-087-ECOL-1995 “Clasificación y los requisitos para la separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos biológico-infecciosos”. Secretaría de Salud, PUMA, LAFQA, Instituto de Geografía, UNAM. México, D.F. Mayo.
- Ardejani FD, Baafi EY, Shafaei SZ. Modelling of groundwater recovery process for prediction of land settlement in surface mines. *Int J Mining Reclam Environ*. 2007;21:271-81.
- Arroyo Morocho, F. R. (2018). La economía circular como factor de desarrollo sustentable del sector productivo. *INNOVA Research Journal*, 3(12), 78-98. <https://doi.org/10.33890/innova.v3.n12.2018.786>
- Arroyo, Y. R. R., Ledesma, R. M. P., & Grabach, C. D. S. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2), 268-284.
- Aschner, M., Guilarte, T. R., Schneider, J. S., & Zheng, W. (2007). Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicology and applied pharmacology*, 221(2), 131-147. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2007.03.001>
- Autlan (2021), Unidad Molango negocios, revisado el 03-junio-2021 <https://www.autlan.com.mx/negocios/autlan-manganeso/unidad-molango>
- Autlan, 28 de Febrero 2021, Procesos minero metalúrgicos de la empresa Autlan (sesión 1), CDMX, MX.
- Awotwi, Alfred, Geophrey K Anornu, Jonathan Arthur Quaye-ballard, Thompson Annor, Isaac Kwadwo, Samuel N Odai, Emmanuel Arhin, and Charles Gyamfi. 2021. “Soil & Tillage Research Impact of Post- Reclamation of Soil by Large-Scale , Small-Scale and Illegal Mining on Water Balance Components and Sediment Yield : Pra River Basin Case Study.” *Soil & Tillage Research* 211 (January 2020): 105026. <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105026>.
- Ayala, R. R., & Azcona-Cruz, M. I. (2018). Efectos tóxicos del manganeso. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 22(2), 71-75.
- Azañero Ortiz, Ángel, Núñez Jara, P., Lovera Dávila, D., León Delgado, E., Fernández, S., Arias Arce, V., Aramburú Rojas, V., Orihuela, L., Chancasanampa, J., & Cordova, R. (2006). Flotación y concentración de minerales de manganeso: MnO₂. *Revista Del Instituto De investigación De La Facultad De Minas, Metalurgia Y Ciencias geográficas*, 9(18), 7–16. <https://doi.org/10.15381/iigeo.v9i18.411>
- Balboa, C. H., y Somonte, M. D. (2014). Economía circular como marco para el ecodiseño: el modelo ECO-3. *Informador técnico*, 78(1), 82-90.

- Barbaro, L., Karlanian, M. y Mata, D. (2014). Importancia del pH y la Conductividad Eléctrica (CE) en los sustratos para plantas, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Argentina.
- Barrera, J., Suárez, D., & Melgarejo, L. M. (2010). II. Análisis de crecimiento en plantas. *Melgarejo, LM, Romero, M., Hernández, S., Barrera, J., Solarte, ME, Pérez, V., Rojas, A., Cruz, M. Moreno, L., Crespo, S. y Perez, W.(2010). Experimentos de fisiología vegetal. Charlies impresores Ltda.: Colombia.*
- Baykal, G. (2013). Mechanics of manufactured soil using powder wastes. Proc. 18th ICSMGE.
- Beckhoff, B., Kannigjeer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. (2006) Handbook of Practical X-ray Fluorescent Analysis
- Bekmirzaev, Gulom, Baghdad Ouddane, Jose Beltrao, Mukhamadkhon Khamidov, Yoshiharu Fujii, and Akifumi Sugiyama (2021). Effects of Salinity on the Macro- and Micronutrient Contents of a Halophytic Plant Species (*Portulaca Oleracea* L.). *Land* 10 (5): 481. <https://doi.org/10.3390/land10050481>
- Blaylock MJ, Salt DE, Dushenkov S, Zakharova O, Gussman C, Kapulnik Y, Ensley BD, Raskin I (1997) Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ Sci Technol* 31:860–865
- Bohn, H. L., Myer, R. A., O'Connor, G. A. (2002). *Soil chemistry*. John Wiley & Sons. 130-138.
- Bolan, N. S., Kirkham, M. B., & Ok, Y. S. (2017). Spoil to soil: mine site rehabilitation and revegetation. CRC Press.
- Borchert, H. (1980): Geology and Geochemistry of Manganese. En Varentsov, I. M., y Grasselly G.Y. (Eds), 2° Simposio Internacional sobre Geología y Geoquímica del Manganese, Australia. UNESCO. Hungría, 45-60
- Borges, Silvano R., Rafael S. Santos, Dener M.S. Oliveira, Ivan F. Souza, Ernst E.J. Verburg, Laisa G. Pimentel, Rogério S. Cruz, and Ivo R. Silva. (2019). Practices for Rehabilitating Bauxite-Mined Areas and an Integrative Approach to Monitor Soil Quality. *Land Degradation and Development* 30 (7): 866–77. <https://doi.org/10.1002/ldr.3273>
- Boroomand, N., & Grouh, M. S. H. (2012). Macroelements nutrition (NPK) of medicinal plants. *J. Med. Plants Res*, 6, 2249-2255.
- Boschetti, N. G. (2012). Dinámica de las fracciones orgánicas e inorgánicas del fósforo del suelo y su disponibilidad para las plantas (Doctoral dissertation, Universidade da Coruña).

- Chaudhari, P. R., Ahire, D. V., Ahire, V. D., Chkravarty, M., & Maity, S. (2013). Soil bulk density as related to soil texture, organic matter content and available total nutrients of Coimbatore soil. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 3(2), 1-8.
- Chen, L., de Haro Marti, M., Moore, A., & Falen, C. (2011). The composting process. *Dairy Manure Compost Production and Use in Idaho*, 2, 513-532.
- Chesworth, W. (1991). Geochemistry of Micronutrients. In *Micronutrients in Agriculture*, J.J. Mortvedt (Ed.). <https://doi.org/10.2136/sssabookser4.2ed.c1>
- Chica, L., Ospina, M. y Bustamante, O. (2012). Uso de CFD para la simulación de procesos mineralúrgicos de concentración gravimétrica. *Prospect10* (1): 85-96
- Chodak, M., & Niklińska, M. (2010). Effect of texture and tree species on microbial properties of mine soils. *Applied Soil Ecology*, 46(2), 268-275.
- CLATEMPA, R. R. (2018). Efecto de la exposición ambiental a manganeso sobre la praxia motora en escolares residentes del distrito minero de Molango, Hidalgo, México ESCUELA DE SALUD PÚBLICA DE MÉXICO (Doctoral dissertation, INSTITUTO NACIONAL DE SALUD PÚBLICA).
- Claudio Bini, Silvia Gaballo (2006). Pedogenic trends in anthrosols developed in sulfidic mine spoils: A case study in the Temperino mine archaeological area (Campiglia Marittima, Tuscany, Italy). *Quaternary International* 156–157 (2006) 70–78 <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.05.033>
- Coello-Velazquez, A. L., & Tijinov, O. N. (2001). Molienda de minerales multicomponentes: Modelo integro-diferencial para la valoración de la energía. *Minería y Geología*, 18(3-4), 5.
- Coetsee, T. (2018). MnO reduction in high carbon ferromanganese production: practice and theory. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5), 351-358. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459618>
- Compton, J. E., Cole, D. W., & Homann, P. S. (1997). Leaf element concentrations and soil properties in first-and second-rotation stands of red alder (*Alnus rubra*). *Canadian Journal of Forest Research*, 27(5), 662-666.
- Concha, H. (2007). Estudio de la concentración gravimétrica de minerales auríferos en un Jig de Laboratorio. Trabajo de grado Universidad del valle). Recuperado de <http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893875/1/CB0343306.pdf>.
- Corwin, D. L. y Lesch, S. M. (2005). Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. *Computers and electronics in agriculture*, 46(1-3), 11-43. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2004.10.005>

- Cowen, J.P., Massot, G. J., Baker, E. T. (1986): Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, 322: 169-171.
- Cruz Ruiz Elizabeth (2017), Efecto del encalado, abonado y fertilización de jales mineros ácidos sobre la biodisponibilidad química y bioacumulación de Cu, Cd, Pb, y Zn en *Festuca arindinacea*, Universidad Nacional Autónoma de México, México. Tesis de maestría.
- Cunningham, S.D., and C.R. Lee. 1995. Phytoremediation: Plant-based remediation of contaminated soils and sediments. In *Bioremediation*, edited by H.D. Slipper and R.F. Turco, pp. 145–156. Madison, WI: Soil Science Society of America Inc.
<https://doi.org/10.2136/sssaspecpub43.c9>
- Curia, M. V. (2010). Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-OV (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- Dávila, D. L., Arce, V. A., & Falcón, R. C. (2004). La valoración de las escorias metalúrgicas como recursos industriales. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 7(13), 26-30.
- Daws, M.I., Standish, R.J., Koch, J.M., Morald, T.K., 2013. Nitrogen and phosphorus fertilizer regime affect jarrah forest restoration after bauxite mining in Western Australia. *Appl. Veg. Sci.* 16, 610–618.
- Dexter, A. R. (2004). Soil physical quality: Part I. Theory, effects of soil texture, density, and organic matter, and effects on root growth. *Geoderma*, 120(3-4), 201-214.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.09.004>
- DeYoung, J. H., Sutphin, D. M., & Cannon, W. F. (1984). International strategic minerals inventory summary report: Manganese. Department of the Interior, US Geological Survey.
- División agricultura y recursos naturales de la universidad de California, Recuperado el 8 de mayo de 2022, de
https://ucanr.edu/sites/Salinity/SalinityManagement/Effect_of_soil_salinity_on_crop_growth/Crop_salinity_tolerance_and_yield_function/.
- Docampo, A. D. R. (2013). Compostaje y compost. *Revista INIA-Nº*, 35, 64.
- Dorronso F, C. F. (2013). Manejo del suelo para la agricultura del siglo XXI. In *Control de la degradación y restauración de suelos*. 231-244
- Echevarria, G., & Morel, J. L. (2015). Technosols of mining areas. *Tópicos em Ciência do Solo*, 9, 92-111.
- Elder, A. Gelein, R. Silva, V. Feikert, T. Opanashuk, Lisa. Carter, J. Potter, R. Maynard, A. Ito, Y. Finkelstein, J. Oberdörster, G. (2006). Translocation of Inhaled Ultrafine

Manganese Oxide Particles to the Central Nervous System. *Environmental Health Perspectives*. 114(8). Disponible en: <http://ehp03.niehs.nih.gov/article/info:doi/10.1289/ehp.9030> [Consultado el 06 marzo 2021)

- El-Jaoual, T., & Cox, D. A. (1998). Manganese toxicity in plants. *Journal of Plant Nutrition*, 21(2), 353-386. <https://doi.org/10.1080/01904169809365409>
- Eloussaief, M., & Benzina, M. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 753-757.
- Emsley, J. (2011). Manganese. Recuperado el 16 de 01 de 2013, de <http://www.rsc.org/periodictable/element/25/ma>
- Ent, A M, Estudios Economi, C O S En, Estados Unid, Estados Un, Baja Califo, Estados Unidos, et al. 1968. "Manganeso y Sus Aleaciones" 1.
- Eyherabide, M., Sainz Rozas, H. R., Barbieri, P. A., & Echeverría, H. E. (2014). Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelos.
- [F. Pax C. Blamey](#), [Brigid A. McKenna](#), [Cui Li](#), [Miaomiao Cheng](#), [Caixian Tang](#), [Haibo Jiang](#), [Daryl L. Howard](#), [David J. Paterson](#), [Peter Kappen](#), [Peng Wang](#), [Neal W. Menzies](#), [Peter M. Kopittke](#) (2017) Manganese distribution and speciation help to explain the effects of silicate and phosphate on manganese toxicity in four crop species. *New Phytologist*. [Volume 217, Issue 3](#) p. 1146-1160. <https://doi.org/10.1111/nph.14878>
- Perrin, D.D. (1962) The hydrolysis of Mn(II) J. Chem. Soc., 2197-2200.
- FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Meeting, & World Health Organization. (2006). Safety evaluation of certain contaminants in food (Vol. 82). Food & Agriculture Org.
- Ferdie, M., & Fourqurean, J. W. (2004). Responses of seagrass communities to fertilization along a gradient of relative availability of nitrogen and phosphorus in a carbonate environment. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2082-2094. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2082>
- Fernández Bao Sheila (2020). Diseño de experimentos: Diseño Factorial. IçUniversidad Politecnica de Catlunya, Tesis de Maestría.
- Fernández, M. T. (2007). Fósforo: amigo o enemigo. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 41(2), 51-57.
- FitzPatrick, E. A. (1980). *Soils. Their formation, classification and distribution*. Longman..

- Forján Castro, Rubén. 2017. Recuperación de Suelos de Mina Combinando La Aplicación de Enmiendas Elaboradas Con Residuos Con La Fitoremediación. Universidad de Vigo, España. Tesis de Doctorado
- Forján, Rubén, Alfonso Rodríguez-Vila, and Emma F. Covelo. (2019). Increasing the Nutrient Content in a Mine Soil Through the Application of Technosol and Biochar and Grown with Brassica Juncea L. *Waste and Biomass Valorization* 10 (1): 103–19. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0027-6>
- Foth, H.D., Ellis, B.G. 1997. Soil Fertility. Second edition. United State of America. CRC press. 289p.
- Fotyma, M., Ochal, P., & Łabętowicz, J. (2013). Potassium in soils of glacial origin. *Soil Processes and Current Trends in Quality Assessment. Intech Open*, 205-228.
- Fourvel, G. J., Vidal-Beaudet, L., Le Bocq, A., They, F., Brochier, V., & Cannavo, P. (2019). Fertility of Technosols constructed with dam sediments for urban greening and land reclamation. *Journal of Soils and Sediments*, 19(8), 3178-3192. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2077-1>
- Freiberg, D.A. (1983): Geologic setting and origin of the Lucifer manganese deposit, Baja California Sur, Mexico. *Economic Geology*, 78: 931-943. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.78.5.931>
- Galende, María A., José M. Becerril, Oihana Barrutia, Unai Artetxe, Carlos Garbisu, and Antonio Hernández. 2014. “Field Assessment of the Effectiveness of Organic Amendments for Aided Phytostabilization of a Pb-Zn Contaminated Mine Soil.” *Journal of Geochemical Exploration* 145: 181–89. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.06.006>.
- Gálvez Flores, J. (1980). Panorama actual de la Hidrometalurgia. Los nodulos de manganeso. *Anales de la Universidad de Murcia. Ciencias*.
- García, Y., Ramírez, W., & Sánchez, S. (2012). Indicadores de la calidad de los suelos: una nueva manera de evaluar este recurso. *Pastos y forrajes*, 35(2), 125-138.
- García, Y., Ramírez, W., & Sánchez, S. (2012). Indicadores de la calidad de los suelos: una nueva manera de evaluar este recurso. *Pastos y forrajes*, 35(2), 125-138.
- Gardner, W. C., Broersma, K., Naeth, A., Chanasyk, D., & Jobson, A. L. (2010). Influence of biosolids and fertilizer amendments on physical, chemical and microbiological properties of copper mine tailings. *Canadian Journal of Soil Science*, 90(4), 571-583. <https://doi.org/10.4141/cjss09067>
- Ge Y, Murray P, Hendershot WH 2000: Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107, 137–144.

- Getty, R., & Morrison-Saunders, A. (2020). Evaluating the effectiveness of integrating the environmental impact assessment and mine closure planning processes. *Environmental Impact Assessment*.
<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2020.106366>
- Ghorbel-Abid, I., Galai, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2010). Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. *Desalination*, 256(1-3), 190-195.
- Gillman, G.P. and E.A. Sumpter. 1986. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.* 24:61-66.
- Gil-Loaiza J, White SA, Root RA, Solis-Dominguez FA, Hammond CM, Chorover J, Maier RM (2016) Phytostabilization of mine tailings using compost-assisted direct planting: translating greenhouse results to the field. *Sci Total Environ* 565:451–461.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.168>
- Gobierno del estado de Hidalgo, 2011. Programa Estatal para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos Sólidos Urbanos y de Manejo Especial. 55-60.
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/187459/Hidalgo.pdf>
- Gobierno del estado de Molango (2020), Plan municipal de desarrollo Molango de Escamilla, pp21-44
- Golev, A., Lebre, E., & Corder, G. (2016). The contribution of mining to the emerging circular economy. *AusIMM Bulletin*, (Dec 2016), 30-32.
- Gómez-Miguel, V. D., & Ruiz, V. S. (2014). *El Manganeseo y la Viticultura: una revisión*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Centro de Publicaciones.
- Gonzáles Paloma, 2017. Natural soils or tecnosoils? Recuperado de <https://blog.cartif.es/en/natural-soils-or-tecnosoils/> 24 octubre 2021.
- González-Reyna, J. (1956): *Riqueza Minera y Yacimientos Minerales de México*. 3ª ed. Banco de México S.A. Departamento de Investigaciones Industriales. México, 215-227.
- Graham, R. D., Hannam, R. J., & Uren, N. C. (Eds.). (2012). *Manganese in Soils and Plants: Proceedings of the International Symposium on 'Manganese in Soils and Plants' Held at the Waite Agricultural Research Institute, The University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August 22–26, 1988 as an Australian Bicentennial Event* (Vol. 33). Springer Science & Business Media.
- GROS, A. Y DOMÍNGUEZ, A., 1992. *Abonos guía práctica de la fertilización*. 8va. edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 450 p.
- Guilarte, T. R. (2010). Manganese and Parkinson's disease: a critical review and new findings. *Environmental health perspectives*, 118(8), 1071-1080.

- Gutiérrez Ruiz, Margarita E., Macías Guzmán, Paloma 1999, "Sistemas Integrales de Valorización de Desechos". *Rev. Panorama Ambiental*, Vol. 4, No. 1, AIDIS-Puerto Rico. pp. 21-27. Diciembre.
- Gutierrez-Ruiz Margarita^{1*}, Tavares Tania², Amaro-Ramírez Daniel¹, Perez-Manzanera Leticia¹, Cenicerós-Gómez Agueda E.¹ and Alexander Correa-Metrio³. A Critical Review of the Manganese Monitoring Studies in Communities of a Mining Region of Mexico: Advantages, Limitations and Future Needs
- Gutierrez-Ruiz Margarita, Application of simulated lung fluid analysis to evaluate the influence of mining and metallurgical processes on the respiratory bioaccessibility of manganese – bearing soils and wastes. 9th Ibero-American congress on contamination and environmental toxicology. CICTA 2021. Blumenau-SC-Brasil. November 29th 2021.
-
- Gutiérrez-Ruiz, M., Parrot, J.F., Ramírez-Núñez, C. *et al.* Tridimensional spatial distribution of manganese in a river impacted by metallurgical activity and mining. *Environ Sci Pollut Res* **28**, 3494–3505 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10727-x>
- Guy Sela (2019). El manganeso en las plantas. <https://croipaia.com/es/blog/manganeso-en-las-plantas/>
- Guzmán Rangle G. (2012), Estrategia para la remediación de sitios contaminados con Cu, Cd, Pb y Zn aplicando tratamientos químico-agronómicos a jales minero-metalúrgicos y suelos, Universidad Nacional Autónoma de México, México. Tesis de maestría.
- Habashi, F. (2017). Principles of EXTRACTIVE METALLURGY: Pyrometallurgy.
- Hafeez, F., Martin-Laurent, F., Bguet, J., Bru, D., Cortet, J., Schwartz, C., Morel, J.L., Philippot, L., 2012a. Taxonomic and functional characterization of microbial communities in technosols constructed for remediation of a contaminated industrial wasteland. *J. Soils Sediments*. 12, 1396-1406. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11368-012-0563-4>
- Hartman, H. L., & Mutmanský, J. M. (2002). Introductory mining engineering. John Wiley & Sons (2 edición), Editorial Willey
- Hassink, J. (1992). Effects of soil texture and structure on carbon and nitrogen mineralization in grassland soils. *Biology and Fertility of Soils*, 14(2), 126-134.
- Hattab, N., M. Soubrand, R. Guégan, M. Motelica-Heino, X. Bourrat, O. Faure, and J. L. Bouchardon (2014). Effect of Organic Amendments on the Mobility of Trace Elements

- in Phytoremediated Techno-Soils: Role of the Humic. *Environ Sci Pollut Res* **21**, 10470–10480 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2959-8>
- Helmke, P.A. 2000. The Chemical composition of Soils. In: E. Malcom (ed) Handbook of Soil Science. Sumer RCC press LLC. United State of America. pB22 - B23
 - Henan, 2022. Catalogo de productos Tomado de <https://spanish.alibaba.com/product-detail/trommel-para-la-venta-para-planta-300009192896.html>
 - Henry JA, Dicks SE 1987: Association of urban temperatures with land use and surface materials. *Landscape Urban Plan.*, 14, 21–29. Do
 - Herndom, E.M. & Brantley, S.L. 2011. Movement of manganese contamination through the Critical Zone. *Applied Geochemistry*, 26: 40–43.
 - Hewett, D.F., Crittenden, M.D., Pavlides, L., De Huff, G.L. Jr. (1956): Manganese deposits of the United States. Symposium del Manganeso XX Congreso Geológico Internacional. México, 169-203
 - Hidalgo, N., Diaz, A., Bazán, V., & Sarquís, P. (2014). Mejora en la recuperación de Au y Ag mediante cianuración en escorias de fundición. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(1), 23-29.
 - Horst, W. J. (1988). The physiology of manganese toxicity. In *Manganese in soils and plants* (pp. 175-188). Springer, Dordrecht.
 - Howard, J. (2017). *Anthropogenic soils* (Vol. 231). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
 - HOWARTH, R. W. 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 19:89–110
 - Huang, P.M., Li, Y., & Sumner, M.E. (Eds.). (2012). *Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts*, Second Edition (2nd ed.). 1-26. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b11268>
 - Huot, H., Simonnot, M. O., Watteau, F., Marion, P., Yvon, J., De Donato, P., & Morel, J. L. (2014). Early transformation and transfer processes in a Technosol developing on iron industry deposits. *European journal of soil science*, 65(4), 470-484.
 - Huot, H., Simonnot, M.O., Marion, P., Yvon, J., De Donato, D., Morel, J.L., 2013. Characteristics and potential pedogenetic processes of a Technosol developing on iron industry deposits. *J. Soils Sediments*. 13. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0513-1>
 - Hussain, Z., Alam, M., Khan, M.A. *et al.* (2020). Bioaccumulation of potentially toxic elements in spinach grown on contaminated soils amended with organic fertilizers and their subsequent human health risk. *Arab J Geosci* **13**, 945. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05938-y>

- Iglesias, J. E. (2014). Aspectos físico- químicos, bioquímicos y microbiológicos del proceso de compostaje. Evaluación de la calidad. Unidad temática 4.- Métodos y parámetros para evaluar la madurez del compost. Universidad miguel Hernández. España.
- Ing. Agr. María Florencia Benimeli; Lic. Adriana Plasencia, Ing. Agr. M.Sc. Roberto D. Corbella; Ing. Agr. Dorkas Andina Guevara, Ing. Agr. M.Sc. Agustin Sanzano; Ing. Agr. M.Sc. Francisco A. Sosa, Ing. Agr. Juan Fernández de Ullivari. EL NITRÓGENO DEL SUELO. Cátedra de Edafología, Facultad de Agronomía y Zootecnia, Universidad Nacional de Tucumán. www.edafologia.com.ar. www.edafologia.org (29 agosto 2022)
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2010). Censo de Población y Vivienda 2020.
- INTAGRI. 2017. Fijación de Potasio en el Suelo. Serie Suelos Núm. 31. Artículos Técnicos de INTAGRI. México. 3 p. Extraído de <https://www.intagri.com/articulos/suelos/fijacion-de-potasio-en-el-suelo>
- Islam, M. A., Morton, D. W., Johnson, B. B., Mainali, B., & Angove, M. J. (2018). Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. *Journal of water process engineering*, 26, 264-280. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.018>
- IUSS Working Group WRB: World Reference Base for Soil Resources 2014, Update 2015. *World Soil Resources Reports 106*, FAO, Rome 2015. [ISBN 978-92-5-108369-7](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.018).
- IUSS, W. (2014). World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports No. 106*. *Exp. Agric*, 46, 457-469.
- Iván A. Reyes 1,2 , Mizraim Flores 3,* , Elia G. Palacios 4 , Hernán Islas 1, Julio C. Juárez 5 , Martín Reyes 5, Aislinn M. Teja 5 and Cristóbal A. Pérez (2021). Kinetics of the Thermal Decomposition of Rhodochrosite Minerals 11, 34. <https://doi.org/10.3390/min11010034> <https://www.mdpi.com/journal/minerals>
- Johnson, B. D., and Halberg, B. k. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*.
- Jones, P. T., Geysen, D., Tielemans, Y., Van Passel, S., Pontikes, Y., Blanpain, B., ... & Hoekstra, N. (2013). Enhanced Landfill Mining in view of multiple resource recovery: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 55, 45-55.
- Joseph Madondo, Carles Canet, Eduardo Gonzalez-Partida, Augusto Antonio
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2-4), 143-149.

- Kalinski ME, Karem WA, Little LM. Estimating hydrocompression potential of mine spoils from a site in eastern Kentucky using dry unit weight and moisture content. *Int J Mining Reclam Environ.* 2010;24:350-362
- Karaca, O., Cameselle, C., & Reddy, K. R. (2018). Mine tailing disposal sites: contamination problems, remedial options and phytocaps for sustainable remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(1), 205-228. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9453-y>
- Kay, B.D., Lal, R., Kimble, J.M., Follett, R.F., Stewart, B.A (1998). Soil structure and organic carbon: a review. In: *Soil Processes and the carbon Cycle* CRC Press, Boca Raton, FL., 169-197.
- Keen, C. L., Ensunsa, J. L., Watson, M. H., Baly, D. L., Donovan, S. M., Monaco, M. H., & Clegg, M. S. (1999). Nutritional aspects of manganese from experimental studies. *Neurotoxicology*, 20(2-3), 213-223.
- Kelly, C. N., Peltz, C. D., Stanton, M., Rutherford, D. W., & Rostad, C. E. (2014). Biochar application to hardrock mine tailings: soil quality, microbial activity, and toxic element sorption. *Applied Geochemistry*, 43, 35-48.
- Kettler, T. A., Doran, J. W., & Gilbert, T. L. (2001). Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3), 849-852. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.653849x>
- Khalil, A., Hanich, L., Bannari, A., Zouhri, L., Pourret, O., & Hakkou, R. (2013). Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *Journal of Geochemical Exploration*, 117-129.
- Khan, S. U., Flower, T. H., Khan, Q. U., Khakwani, A. A., Sayal, O. U., & Bakhsh, I. (2018). Comparison of suitable extractants used in soil phosphorus testing on different soils. *JAPS: Journal of Animal & Plant Sciences*, 28(2).
- Khasawneh chairman, E.C. Sample, E.J. Kamprath. 1980. The role of phosphorus in agriculture. American Society of Agronomy, Inc. Crop Science of America, Inc. Soil Science Society of America, Inc. DOI: 10.2134/1980.roleofphosphorus
- Klute, A., & Dirksen, C. (1986). Hydraulic conductivity and diffusivity: Laboratory methods. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, 5, 687-734.
- Krummelbein J, Horn R, Raab T, Bens O, Huttel RF. Soil physical parameters of a recently established agricultural recultivation site after brown coal mining in Eastern Germany. *Soil Till Res.* 2010;111:19-25

- La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (2012), revisada el 03-Junio-2021 <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=102&tid=23>
- Lafarga, R. A., & Melado, V. U. (2006). Nuevas técnicas para la medida rápida y sencilla de la salinidad del suelo. *Surcos de Aragón*, (98), 30-34.
- Laich, F. (2011). El papel de los microorganismos en el proceso de compostaje. Jornada Técnica: Fertilidad y Calidad del Suelo. Experiencias de fertilización orgánica en platanera. Instituto Canario de Investigaciones Agrarias. Pp1-7
- Lalitha, M., & Dhakshinamoorthy, M. (2014). Forms of soil potassium-a review. *Agricultural reviews*, 35(1).
- Lam, L. M. M., Bernal, M. A. P., & Acosta, G. T. (2018). La Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos desde una perspectiva territorial en el Estado de Hidalgo y sus municipios.
- Lang, Mervyn, F. (1999). Azoguería y amalgamación. Una apreciación de sus esencias químico-metalúrgicas, sus mejoras y su valor tecnológico en el marco Científico de la época colonia. *LLULL*, vol. 22: 655-673
- Larsen, S. (1967). Soil phosphorus. *Advances in agronomy*, 19, 151-210.
- Lèbre, É., Corder, G., & Golev, A. (2017). The role of the mining industry in a circular economy: a framework for resource management at the mine site level. *Journal of Industrial Ecology*, 21(3), 662-672.
- Lebrun, Manhattan, Florie Miard, Romain Nandillon, Nour Hattab-Hambli, Gabriella S. Scippa, Sylvain Bourgerie, and Domenico Morabito. (2018). Eco-Restoration of a Mine Technosol According to Biochar Particle Size and Dose Application: Study of Soil Physico-Chemical Properties and Phytostabilization Capacities of *Salix Viminalis*. *Journal of Soils and Sediments* 18 (6): 2188–2202. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1763-8>.
- Lee SH, Ji W, Lee WS, Koo N, Koh IH, Kim MS, Park JS (2014) Influence of amendments and aided phytostabilization on metal availability and mobility in Pb/Zn mine tailings. *J Environ Manag* 139:15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.019>
- Leocimara Sutil de Oliveira-Pessoa Paes, Marcelo Ricardo de Lima, Glaciela Kaschuk, Fabiane Machado-Vezzani (2018). Desarrollo de las raíces como indicador de la sustentabilidad del suelo de los sistemas de cultivo en el Bioma de la Mata Atlántica. *cultrop* vol.39 no.2 La Habana
- Li, D., Yin, N., Xu, R. *et al*. (2021). Sludge amendment accelerating reclamation process of reconstructed mining substrates. *Sci Rep* **11**, 2905). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81703-9>

- Li, Dan, Ningning Yin, Ruiwei Xu, Liping Wang, Zhen Zhang, and Kang Li. 2021. "Sludge Amendment Accelerating Reclamation Process of Reconstructed Mining Substrates." *Scientific Reports* 11 (1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81703-9>.
- Li, M. S., and S. X. Yang. 2008. "Heavy Metal Contamination in Soils and Phytoaccumulation in a Manganese Mine Wasteland, South China." *Air, Soil and Water Research* 1: 31–41.
- Li, Wentao, Junde Qin, and Yaolin Yi. 2021. "Carbonating MgO for Treatment of Manganese- and Cadmium-Contaminated Soils." *Chemosphere* 263: 128311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128311>.
- Li, Wentao, Junde Qin, and Yaolin Yi. 2021. "Carbonating MgO for Treatment of Manganese- and Cadmium-Contaminated Soils." *Chemosphere* 263: 128311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128311>.
- Lombana Torres, L. M. (2018) Variables influyentes en el proceso de lixiviación para la recuperación de metales contenidos en lodos galvánicos. *Semilleros: Formación Investigativa*. 4(1), 93-104 Retrieved from <http://hdl.handle.net/20.500.11839/7739>
- López Aburto Victor Manuel (1994), *Apuntes de procesos de concentración de minerales*, Facultad de ingeniería.
- López Aburto Victor Manuel (1994), *Manual para la selección de métodos de explotación de minas*, Facultad de ingeniería, 58-61
- López Aburto, Víctor Manuel (2003) *Fundamentos para la explotación de minas*. México, UNAM, Facultad de Ingeniería.
- Lora, R. (1994). Factores que afectan la disponibilidad de nutrientes para las plantas. *Fertilidad de suelos, diagnóstico y control*, 418.
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental impacts*. Springer Verlag. Berlin.
- Lozano Cerezo, M. L., Fernández Marcos, M. L., & Álvarez Rodríguez, E. (1999). Heavy metals in mine soils amended with sewage sludge. *Land degradation & development*, 10(6), 555-564. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-145X\(199911/12\)10:6<555::AID-LDR355>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-145X(199911/12)10:6<555::AID-LDR355>3.0.CO;2-O)
- Macías Guzmán Paloma, Nagel Bertram y Gutiérrez Ruiz, Margarita E (1999). "Tecnologías tradicionales y de punta para el manejo de residuos peligrosos. Un análisis económico". *Memorias Simposio "Implicaciones económicas en el manejo de los residuos peligrosos"*. PUMA-UNAM, Semarnat- Concamin. 7 y 8 de septiembre. 11 páginas.
- Manitou, 2017. *Catalogo de productos Tomado de*

- Mapes, E. (1956): El manganeso en México. Symposium del Manganeso XX Congreso Geológico Internacional. México, 35-75.
- Martínez-Lagos, Josué y Gallardo A., Richard (2017) Factores que determinan la fertilidad del suelo [en línea]. Osorno: Ficha Técnica INIA Remehue. no. 9. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.14001/66837> (Consultado: 3 agosto 2021).
- Martins, W. B. R., Lima, M. D. R., Junior, U. D. O. B., Amorim, L. S. V. B., de Assis Oliveira, F., y Schwartz, G. (2020). Ecological methods and indicators for recovering and monitoring ecosystems after mining: A global literature review. *Ecological Engineering*, 145, 105707. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.105707>
- Masciandaro, G., Macci, C., Peruzzi, E., & Doni, S. (2018). Soil carbon in the world: ecosystem services linked to soil carbon in forest and agricultural soils. In *The Future of Soil Carbon* (pp. 1-38). Academic Press.
- Matula, J. (2011). Relationship between phosphorus concentration in soil solution and phosphorus in shoots of barley. *Plant, Soil and Environment*, 57(7), 307-314.
- Medialdea, J. M., Arnáiz, C., & Díaz, E. (2005). Permanganato potásico: un potente y versátil oxidante. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID-*, 37(430), 129.
- Meena, V. S., Maurya, B. R., Verma, J. P., & Meena, R. S. (Eds.). (2016). *Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture* (Vol. 331). New Delhi: Springer.
- Mendoza Juárez, D. C., & Mendoza Juárez, M. D. (2018). *Producción de lombricomposta a partir de la recuperación de desechos sólidos en Acatzingo* Tesis de licenciatura.
- Meseguer, S., Sanfeliu, T. & Jordán, M.M. (2009). Classification and statistical analysis of mine spoils chemical composition from Oliete basin (Teruel, NE Spain). *Environ Geol* **56**, 1461–1466. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1241-0>
- MEXICANA, S. G. “La riqueza minera de México” de Jenaro González Reyna (c ón ed tada por el Banco de Méx co en 1944), la “Carta y provincias metalogenéticas de la República Mexicana” de Gu llermo P. Salas (ed tado por el Consejo de Recursos M nerales en 1975), el volumen espec al
- Mexicano:https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1313COAR0001_01.PDF
- Meyer, D R, and Canberra City. (1980). *Environmental Pollution (Series A)*. 287–98.
- Millaleo, R., Reyes, M., Ivanov, A.G., Mora, M.L. & Alberdi, M. 2010. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 10, 4: 476-494.

- Min, Y., Meizhen, T., & Aoyama, I. (2007). Accumulation and uptake of manganese in a hyperaccumulator *Phytolacca americana*. *Minerals Engineering*, 20(2), 188-190.
- Min, Yuan, Tie boqing, Tang Meizhen, and Isao Aoyama. (2007). "Accumulation and Uptake of Manganese in a Hyperaccumulator *Phytolacca Americana*." *Minerals Engineering* 20 (2): 188–90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.06.003>.
- Mina, A. L. (2014). *Manual de Lombricomposta*. Guanajuato.
- Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (Vol. 3). New York: John Wiley & Sons.
- Mitra, G.N., Sahu, S.K., and Nayak, R.K. 2009. Ameliorating effects of potassium on iron toxicity in soils of Orissa [diapositiva]. International Symposium, OAUT, Bhubaneswar, Orissa, India.
- Molina Granados G. M (2015), Dinámica de acumulación de Cu, Pb y Zn en plantas de *Tagetes erecta* y tolerancia del cultivo a suelos contaminados con jales mineros, Universidad Nacional Autónoma de México, México. Tesis de licenciatura.
- Molina Reyes M.A Y Piñon Flores L. F (2019), Utilización de un residuo proveniente de una planta nodulizadora de $MnCO_3$ para el manejo de drenaje ácido, Universidad Nacional Autónoma de México, México. Tesis de licenciatura.
- Monge Pacheco, E., & Val Falcón, J. (1990). Revisión actualizada del papel de los oligoelementos en plantas superiores. I. Manganeso.
- Monterrosa, C. A. A. (1998). *Caracterización de las propiedades de intercambio catiónico en dos suelos cafetaleros de Puerto Rico*. University of Puerto Rico, Mayaguez (Puerto Rico).
- Morales Soto, A. (2006). Caracterización de polvos de fundición de cobre y establecimiento de rutas de procesamiento. Universitat de Barcelona.
- Morel, F. M. M., and J. G. Hering. 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc., New York City, NY.
- Moreno-Barriga, F., Díaz, V., Acosta, J. A., Muñoz, M. Á., Faz, Á., & Zornoza, R. (2017). Organic matter dynamics, soil aggregation and microbial biomass and activity in Technosols created with metalliferous mine residues, biochar and marble waste. *Geoderma*, 301, 19-29. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.04.017>
- Napolitano, H. (2010). Diseño de experimentos. *Journal Article*.
- Närhi, P., Räsänen, M. L., Sutinen, M. L., & Sutinen, R. (2012). Effect of tailings on wetland vegetation in Rautuvaara, a former iron–copper mining area in northern Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 116, 60-65. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.03.005>

- Navarro Bravo, A., Figueroa Sandoval, B., Martínez Menes, M., González Cossio, F., & Osuna Ceja, E. S. (2008). Indicadores físicos del suelo bajo labranza de conservación y su relación con el rendimiento de tres cultivos. *Agricultura técnica en México*, 34(2), 151-158.
- Negro MJ, Villa F, Aibar J, Alarcón R, Ciria P, Cristóbal MV, DeBenito A, García Martín A, García Muriedas G, Labrador C, Lacasta C, Lezaún JA, Meco R, Pardo G, Solano ML, Torner C, Zaragoza C, 2000. "Producción y Gestión del Compost". Informaciones técnicas del departamento de agricultura de la dirección general de tecnología agraria. Gobierno de Aragón. Nr. 88, Zaragoza
- Neina, D. (2019). The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation", *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2019, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2019/5794869>
- Nemes, A., & Rawls, W. J. (2004). Soil texture and particle-size distribution as input to estimate soil hydraulic properties. *Developments in soil science*, 30, 47-70. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(04\)30004-8](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(04)30004-8)
- Norambuena, P., Luzio, W., & Vera, W. (2002). Comparación entre los métodos de la pipeta y Bouyoucos y su relación con la retención de agua en ocho suelos de la zona altiplánica de la provincia de Parinacota, Chile. *Agricultura técnica*, 62(1), 150-157.
- Norambuena, P., Luzio, W., & Vera, W. (2002). Comparación entre los métodos de la pipeta y Bouyoucos y su relación con la retención de agua en ocho suelos de la zona altiplánica de la provincia de Parinacota, Chile. *Agricultura Técnica*, 62(1), 150-157.
- Nova, J., Pimentel, A., Adames, A., Contreras, F., Pujols, A., Jiménez, F., & Mella, J. (2014). Hierro y zinc en el suelo y su expresión en el grano de arroz. *Rev Agropecu For*, 3(1), 39-46.
- Nuñez Balderas L.V. (2017). Agroestabilización de residuos mineros y suelos contaminados con alto contenido de metales pesados. Tesis de Maestría. Colecio de Posgraduados. Montecillo, Texcoco, Edo. de México.105 p.
- Nyssen J, Vermeesch D. Slope aspect affects geomorphic dynamics of coal mining spoil heaps in Belgium. *Geomorphology*. 2010;123:109-21
- Okita, P. M. (1992). Manganese carbonate mineralization in the Molango District, Mexico. *Economic Geology*, 87(5), 1345-1366. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1345>
- Olsen, S. R. (1954). Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (No. 939). US Department of Agriculture.
- Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). Phosphorus in AL Page,(Ed). *Methods of Soil Analysis. Part2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Mongraphs*, 9(2).

- Ortega Mirando Graciela (2016). Horizontes del suelo. Recuperado de <https://www.abc.com.py/edicion-impres/suplementos/escolar/horizontes-del-suelo-1493877.html>
- Osman, K. T. (2012). Soils: principles, properties and management. Springer Science & Business Media.
- Osorio, N. W. (2012). pH del suelo y disponibilidad de nutrientes. *Manejo Integral del Suelo y Nutrición Vegetal*, 1(4), 1-4
- Otero, L., Sastriquez, F. O., & Morales, M. (1998). Participación de la arcilla y la materia orgánica en la capacidad de intercambio catiónico de vertisoles de la provincia Granma. *Terra Latinoamericana*, 16(3), 189-194.
- Othaman, N. C., Isa, M. M., Murad, S. A. Z., Harun, A., & Mohyar, S. N. (2020, January). Electrical conductivity (EC) sensing system for paddy plant using the internet of things (IoT) connectivity. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2203, No. 1, p. 020005). AIP Publishing LLC.
- Ouhadi, V. R., & Deiranlou, M. (2011, September). A proposed modification to barium chloride method for CEC measurement of calcareous clayey soils. In *2011 International Conference on Electrical and Control Engineering* (pp. 5691-5694). IEEE.
- Ozols, A. (2009). Aplicaciones de la difracción de rayos X. Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
- Pan N, Hou Z, Chen W 2012: Study on soil enzyme activities and microbial biomass carbon in greenland irrigated with reclaimed water. *Environ*.
- Panpatte, D. G. y Jhala, Y. K. (2019). Soil Fertility Management for Sustainable Development. Springer. 43-69. ISBN 978-981-13-5904-0 (eBook) <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5904-0>
- Paolini Gómez, J. E. (2018). Actividad microbiológica y biomasa microbiana en suelos cafetaleros de los Andes venezolanos. *Terra Latinoamericana*, 36(1), 13-22.
- Park, C.F. Jr. (1956): On the origin of manganese. 20th International Geol. Congress Sympos. Manganese, México, I: 75-98.
- Partida-Ruvalcaba, L., de Jesús Velázquez-Alcaraz, T., Acosta-Villegas, B., & Angulo-Gaxiola, C. E. (2006). Extractos vegetales y su efecto en la conductividad eléctrica de dos suelos salinos y de soluciones. *Terra Latinoamericana*, 24(1), 83-89.
- Pavez, O. (2005). Apuntes de concentración de minerales II. Universidad de Atacama. Chile.
- Pearson, G. F., & Greenway, G. M. (2005). Recent developments in manganese speciation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(9), 803-809.

- Pellegrini, S., García, G., Peñas-Castejon, J. M., Vignozzi, N., & Costantini, E. A. (2016). Pedogenesis in mine tails affects macroporosity, hydrological properties, and pollutant flow. *Catena*, 136, 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.027>.
- Peña, J. M. M., y Pérez, Y. S. (2011). La reinserción laboral tras el cierre de minas: una vía para lograr el desarrollo sustentable en la minería. *Minería y Geología*, 27(4), 64-87.
- Perdomo-González, L. (2015). Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales. *Minería y Geología*, 31(2), 95-112.
- Pérez González, E., Santos Rodríguez, F., & Coto García, E. (2009). Homeostasis del magnesio: Etiopatogenia, clínica y tratamiento de la hipomagnesemia. A propósito de un caso. *Nefrología (Madrid)*, 29(6), 518-524.
- Pérez, A. y Mendoza, J. (2007). Mesa vibradora para concentración de metales auríferos. 8o Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica. Cuzco, Perú
- Pérez-Martínez, I., & Martín Romero, F. (2015). Uso de parámetros indirectos para la evaluación de la contaminación de suelos por metales pesados en una zona minera de San Luis Potosí, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(1), 01-12.
- Perrin, D. D. (1962) The hydrolysis of Mn(II) *J. Chem. Soc.*, 2197-2200.
Yu. N. Vodyanitskii (2009). Mineralogy and Geochemistry of Manganese: A Review of Publications *Eurasian Soil Science*, Vol. 42, No. 10, pp. 1170–1178.
- Plante, A. F., Conant, R. T., Stewart, C. E., Paustian, K., & Six, J. (2006). Impact of soil texture on the distribution of soil organic matter in physical and chemical fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1), 287-296.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Poch, R (2014). Edafología: uso y protección de suelos Edición 4 Mundi-Prensa. 153-164
- Power, J. F., DICK, W. A. C., & KASHMANIAN, R. M. (2000). *Land application of agricultural, Industrial, and municipal by products* (No. 631.4 B2815I Ej. 1 012560). DICK, WARREN A.,.
- Prajapati, K., & Modi, H. A. (2012). The importance of potassium in plant growth—a review. *Indian Journal of Plant Sciences*, 1(02-03), 177-186.
- Pukish, A., Adamenko, Y., & Coman, M. (2018). PEDOLOGICAL PROCESSES IN TECHNOSOILS. *Scientific Bulletin Series D : Mining, Mineral Processing, Non-Ferrous Metallurgy, Geology and Environmental Engineering*, 32(1), 73-79.
- Qasim, B., Motelica-Heino, M., Bourgerie, S., Gauthier, A., & Morabito, D. (2016). Rhizosphere effects of *Populus euramericana* Dorskamp on the mobility of Zn, Pb and

Cd in contaminated technosols. *Journal of soils and sediments*, 16(3), 811-820.

<https://doi.org/10.1007/s11368-015-1270-8>

- Qin, Q., Wang, Q., Fu, D., & Ma, J. (2011). An efficient approach for Pb (II) and Cd (II) removal using manganese dioxide formed in situ. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 68-74.
- Rabot, E., M. Wiesmeier, S. Schlüter, and H. J. Vogel (2018). Soil Structure as an Indicator of Soil Functions: A Review. *Geoderma* 314 (June 2017): 122–37. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.11.009>.
- Ramírez O. Antonio y Cámara Hurtado Maria M. (2018). Los oligoelementos en la naturaleza. In *Anales de la Real Academia de Doctores de España* (Vol. 16, No. 1, pp. 155-159).
- Raskin, I., Smith, R. D., & Salt, D. E. (1997). Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Current opinion in biotechnology*, 8(2), 221-226. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(97\)80106-1](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(97)80106-1)
- Rengifo, C. H. A. (1974). Comparacion de cinco metodos para determinar capacidad de intercambio cationico en suelos alcalinos. *Acta Agronómica*, 24(1-4), 66-92.
- Ribeiro, Rafael Almeida, Tereza Cristina Giannini, Markus Gastauer, Marcelo Awade, and José Oswaldo Siqueira (2018). Topsoil Application during the Rehabilitation of a Manganese Tailing Dam Increases Plant Taxonomic, Phylogenetic and Functional Diversity. *Journal of Environmental Management* 227 (April): 386–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.060>.
- Rioja, A. A., Bacaicoa, J. S. M., Comunian, L. O., & de Guinea, A. Z. O. (2001). Manganeso, oligoelemento esencial. *Boletín de la Sociedad Española de Hidrología Médica*, 16(3), 143-146. <https://doi.org/10.23853/bsehm.2001.0511>
- Riojas Rodríguez, H., Rodríguez, Y., Rosas, I., Siebe, C., Jazcilevic, A., Paz, F., & Catalán, M. (2009). Exposición a manganeso de la población residente en un distrito minero (México)-fase II: informe final.
- Robert, M. y Berthelin, J. (1986). Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*, 17, 453-495. <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub17.c12>.
- Rodrigues, Romain, Stéphanie Betelu, Stéfan Colombano, Theodore Tzedakis, Guillaume Masselot, and Ioannis Ignatiadis. 2020. In Situ Chemical Reduction of Chlorinated Organic Compounds. .
- Rodríguez C.J., Trask, P. Jr. (1948): Los Yacimientos de Manganeso de la República Mexicana. Comité Directivo para la Investigación de los Recursos Minerales de México,

en colaboración con el Geological Survey U.S. Department of the Interior. México, 14-41 y 118-121.

- Rodríguez, R., & García-Cortés, Á. (2006). Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Instituto Geológico y Minero de España.
- Rodríguez-Díaz, A. A., Villaseñor-Cabralc, M. G., Canetd, C., Prol-Ledesmad, R. M., & Camprubíe, A. (2005). Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales. *Boletín de mineralogía*, 16(1), 33-43.
- Rodriguez-Diaz, Fernando Nuñez-Useche (2020). GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE MOLANGO MN DEPOSITS: CONSTRAINTS ON GENESIS. Conference: JpGU-AGU Joint Meeting 2020 At: Tokyo, Japan
- Rojas Barrera María Fernanda, Caracterización de los tecnosuelos del parque ecológico ciutlahuac y el riesgo de la movilidad de metales pesados hacia el ambiente.
- Rojas, C. (2002). Disponibilidad del fósforo y su corrección. Serie Actas-Instituto de Investigaciones Agropecuarias.
- Rojas, W. (2006). Interpretación de la disponibilidad de fósforo en los suelos de Chile. Serie Actas-Instituto de Investigaciones Agropecuarias.
- Ross, D. S., & Ketterings, Q. (1995). Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. *Recommended soil testing procedures for the northeastern United States*, 493(101), 62.
- Routhier, P. (1963): Les gisements Metalliferes Géologie et Principes de Recherches. Tom I y II, Masson el Cie, 24-68.
- Roy, S. (1992). Environments and processes of manganese deposition. *Economic Geology* 1992;; 87 (5): 1218–1236. doi: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1218>
- RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of acid mine drainage-impacted water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131-141.
- Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. Universidad de la República: Facultad de agronomía. Montevideo, Uruguay.
- Ruiz, Francisco, Fabio Perlatti, Daniel P. Oliveira, and Tiago O. Ferreira. (2020). Revealing Tropical Technosols as an Alternative for Mine Reclamation and Waste Management. *Minerals* 10 (2): 110. <https://doi.org/10.3390/min10020110>.
- Ruíz-Leza, H. A., Rodríguez-Jasso, R. M., Rodríguez-Herrera, R., Contreras-Esquivel, J. C., & Aguilar, C. N. (2007). Diseño de biorreactores para fermentación en medio sólido. *Revista Mexicana de ingeniería química*, 6(1), 33-40.

- Ryckeboer J., Mergaert J., Vaes K., Klammer S., De Clercq D., Coosemans J., Insam H., Swings J. (2003). A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. *Ann. Microbiol.*, 53: 349-410.
- Šalák, A., Selecká, M., & Bureš, R. (2001). Manganese in ferrous powder metallurgy. *Powder Metallurgy Progress*, 1(1), 41-58.
- Samdur, M. Y., Singh, A. L., Mathur, R. K., Manivel, P., Chikani, B. M., Gor, H. K., & Khan, M. A. (2000). Field evaluation of chlorophyll meter for screening groundnut (*Arachis hypogaea* L.) genotypes tolerant to iron-deficiency chlorosis.
- Sánchez-Maranon, M., Soriano, M., Delgado, G., & Delgado, R. (2002). Soil quality in Mediterranean mountain environments: effects of land use change. *Soil Science Society of America Journal*, 66(3), 948-958.
- Santamaria, A. B., & Sulsky, S. I. (2010). Risk assessment of an essential element: manganese. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73(2-3), 128-155.
- Santini, T. C., & Fey, M. V. (2018). From tailings to soil: long-term effects of amendments on progress and trajectory of soil formation and in situ remediation in bauxite residue. *Journal of Soils and Sediments*, 18(5), 1935-1949.
<https://doi.org/10.1007/s11368-017-1867-1>
- Sanzano, A. (2006). El fósforo del suelo. *Química del suelo*. [Fecha de acceso 6 de Abril de 2013]. URL disponible en: <http://www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas/Fosforo%20del%20Suelo.pdf>.
- Sayre, E. V. (1963). The intentional use of antimony and manganese in ancient glasses. In *Advances in glass technology. Part 2: history papers and discussions of the technical papers of the VI International Congress on glass* (pp. 263-282).
- Schaetzl R. J. y Anderson S. *Soils: Genesis and Geomorphology*. 2005. Cambridge Uni. Press.
- Schulz D. Recultivation of mining waste dumps in the Ruhr area, Germany. *Water Air Soil Pollut.* 1996;91:89-98.
- Secretaria de economía (2016). NMX-AA-132-SCFI-2016 Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra. CDMX: Norma Mexicana
- Secretaría de economía, avance de guías y protocolos para una minería sustentable. Consultado 8 de junio de 2021 en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/471814/Relaciones_con_la_Comunidad_en_el_Sector_Minero_-_Gu_a_de_Mejores_Practicas.pdf

- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2009, NORMA Oficial Mexicana que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros (NOM-157-SEMARNAT-2009): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 30 de agosto de 2006, p. 85.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2011, NORMA Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011, Que establece los criterios para clasificar a los Residuos de Manejo Especial y determinar cuáles están sujetos a Plan de Manejo (NOM-161-SEMARNAT-2011): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 1 de febrero de 2013.
- Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, 1996, NORMA Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-ECOL- 1996): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 06 de enero de 199
- SEMARNAT (2019). NORMA Oficial Mexicana NOM-172-SEMARNAT-2019, Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud. Diario oficial de la federación.
- SEMARNAT (2021). NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Diario oficial de la Federación.
- Semarnat. (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación
- Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Renat, J. C., Watteau, F., Villemin, G., & Morel, J. L. (2010). Early pedogenic evolution of constructed Technosols. *Journal of Soils and Sediments*, 10(7), 1246-1254.
- Servicio Geológico Mexicano (2013). Obtenido de Servicio Geológico
- Servicio Geológico Mexicano. "Carta Geoquímica Molango, F14-D51, Hgo., Esc. 1: 50,000." (2016). Servicio Geológico Mexicano. (2014). Panorama Minero en el Estado de Hidalgo. México: Secretaria de Economía.
- Servicio Geológico Mexicano. (05 de Marzo de 2021). Análisis por elemento: Manganeso (Mn). Obtenido de Servicio Geológico Mexicano
- Servicio Geológico Mexicano. (2014). Panorama Minero en el Estado de Hidalgo. México: Secretaria de Economía

- Sharma, A., Weindorf, D. C., Wang, D., & Chakraborty, S. (2015). Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). *Geoderma*, 239, 130-134.
- Silva Julca Ronald Christian (2020). Capacidad de retención del agua disponible en suelos agrícolas de acuerdo a la textura y al contenido de materia orgánica, transecto Huaura-Mazo. Universidad católica sede Sapientiae, Lima , Perú. Tesis de licenciatura.
- Sims, J. T. (1986). Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc. *Soil Science Society of America Journal*, 50(2), 367-373. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000020023x>
- Slukovskaya, M. V., I. P. Kremenetskaya, L. A. Ivanova, and T. N. Vasilieva. (2017). Remediation in Conditions of an Operating Copper-Nickel Plant: Results of Perennial Experiment. *Non-Ferrous Metals* 43 (2): 20–26. <https://doi.org/10.17580/nfm.2017.02.04>.
- Smólczyński, S., Orzechowski, M., Kalisz, B., & Krupiński, K. (2020). Selected properties of reclaimed mine soils in the area of a former gravel mine in north-eastern Poland. *Soil Science Annual*, 71(1), 66-75.
- Sneha Kumari | Subodh Kumar Maiti (2022). Nitrogen recovery in reclaimed mine soil under different amendment practices in tandem with legume and non-legume revegetation: A review. *Soil use and management*. DOI: 10.1111/sum.12787
- Sneha Kumari, Subodh Kumar Maiti (2022). Nitrogen recovery in reclaimed mine soil under different amendment practices in tandem with legume and non-legume revegetation: A review. *Soil use and management*. <https://doi.org/10.1111/sum.12787>
- Soil Survey Staff, (2010). *Keys to Soil Taxonomy* (11th ed.), USDA, National Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE (2010)
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford university press.
- Stępniewska, Hanna, Łukasz Uzarowicz, Ewa Błońska, Wojciech Kwasowski, Zuzanna Słodczyk, Daria Gałka, and Anna Hebda. 2020. "Fungal Abundance and Diversity as Influenced by Properties of Technosols Developed from Mine Wastes Containing Iron Sulphides: A Case Study from Abandoned Iron Sulphide and Uranium Mine in Rudki, South-Central Poland." *Applied Soil Ecology* 145 (April 2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.08.011>.
- Stevenson F. J (1994) *Humus Chemistry: Genesis, composition, Reactions*. Segunda edición. Department of agronomy, University of Illinois. 2-19
- Subbarao, G. V., Yoshihashi, T., Worthington, M., Nakahara, K., Ando, Y., Sahrawat, K. L., y Braun, H. J. (2015). Suppression of soil nitrification by plants. *Plant Science*, 233, 155-164.

- Substances.” *Environmental Science and Pollution Research* 21 (17): 10470–80.
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-2959-8>.
- Sun, Wei, Bin Ji, Sultan Ahmed Khoso, Honghu Tang, Runqing Liu, Li Wang, and Yuehua Hu. (2018). An Extensive Review on Restoration Technologies for Mining Tailings. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (34): 33911–25.
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-3423-y>.
- Sutton R, Sposito G. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science & Technology*. DOI: 10.1021/es050778q
- Swift, Roger S.. SEQUESTRATION OF CARBON BY SOIL. *Soil Science*: November 2001 - Volume 166 - Issue 11 - p 858-871
- Tchobanoglous et al. (1994). *Gestión integral de residuos sólidos Volumen II*. Editorial McGraw-Hill. Primera edición. España.
- Thomas, G. W., & Hipp, B. W. (1968). Soil factors affecting potassium availability. *The role of potassium in agriculture*, 269-291.
- Thompson, L. M. (2021). *Los suelos y su fertilidad*. Reverté.
- Tian, Tao, Wen shun Ke, Feng Zhu, Qiong li Wang, Yu zhen Ye, Ying Guo, and Sheng guo Xue. (2019). Effect of Substrate Amendment on Alkaline Minerals and Aggregate Stability in Bauxite Residue. *Journal of Central South University* 26 (2): 393–403.
<https://doi.org/10.1007/s11771-019-4011-0>.
- Tisdale, S. L., Nelson, W. L., & Beaton, J. D. (1985). *Soil fertility and fertilizers*. Collier Macmillan Publishers.
- Toy TJ, Griffith JJ. Changing surface-mine reclamation practices in Minas Gerais, Brazil. *Int J Mining Reclam Environ*. 2001;15:33-51.
- Trippe, K. M., Manning, V. A., Reardon, C. L., Klein, A. M., Weidman, C., Ducey, T. F., ... & Johnson, M. G. (2021). Phytostabilization of acidic mine tailings with biochar, biosolids, lime, and locally-sourced microbial inoculum: Do amendment mixtures influence plant growth, tailing chemistry, and microbial composition?. *Applied Soil Ecology*, 165, 103962. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2021.103962>
- Uline 2022.m Catalogo de productos Tomado de
https://es.uline.mx/BL_2212/Standard-Low-Profile-Floor-Scales
- Ulloa Guitián, M., Abreu, C. A., & Paz González, A. (2001). Disponibilidad de macro-y micronutrientes en un suelo de cultivo de Mabegondo (A Coruña). *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña*. 2001. Vol. 26, 243-254
- US Geological Survey (USGS). (2014). *Mineral commodity summaries 2014*.

- USDA, NRCS (2003) Keys to soil taxonomy, 9th edn. United States Department of Agriculture. Government Printing Office, Washington, DC
- Uzarowicz, Ł., Wolińska, A., Błońska, E., Szafranek-Nakonieczna, A., Kuźniar, A., Słodczyk, Z., & Kwasowski, W. (2020). Technogenic soils (Technosols) developed from mine spoils containing Fe sulphides: Microbiological activity as an indicator of soil development following land reclamation. *Applied Soil Ecology*, 156, 103699.
- Uzarowicz, Łukasz. (2011). Technogenic Soils Developed on Mine Spoils Containing Iron Sulfides in Select Abandoned Industrial Sites: Environmental Hazards and Reclamation Possibilities. *Polish Journal of Environmental Studies* 20 (3): 771–82.
- Valderrama, L., Gonzalez, M., Santander, M., & Zazzali, B. (2018). Recuperación de cobre contenido en escoria de cobre mediante flotación. *HOLOS*, 5, 40-50.
- Valdivieso, A. L., Amaya, A. I., Rangel, S. O., & Bahena, M. J. L. R. (1999) CONCENTRACION GRAVIMETRICA CENTRIFUGA DE ORO Y PLATA. SU IMPLEMENTACION EN EL CIRCUITO DE MOLIENDA DE MINERA EL PILON. XXIII Convención AIMMGM, Acapulco, Gro. Octubre 20-23
- van der Ent, A., Baker, A. J., Reeves, R. D., Chaney, R. L., Anderson, C. W., Meech, J. A., ... & Mulligan, D. R. (2015). Agromining: farming for metals in the future?.
- Vangronsveld, J., J. V. Colpaert, and K. K. Van Tichelen. 1996. "Reclamation of a Bare Industrial Area Contaminated by Non-Ferrous Metals: Physico-Chemical and Biological Evaluation of the Durability of Soil Treatment and Revegetation." *Environmental Pollution* 94 (2): 131–40. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(96\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00082-6).
- Vasile Scătețeanu, G., Ilie, L., & Călin, C. (2013). An Overview on Manganese in Nature. *Chemical Science International Journal*, 3(3), 247-263. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2013/3748>
- Villar, C. I. (2017). Estudio de la dinámica microbiana durante la fase de maduración del compostaje de residuos orgánicos. Vermicompostaje como alternativa de tratamiento. Tesis de doctorado. Universidad de Vigo. España.
- Wanat, Nastasia, Emmanuel Joussein, Marilyne Soubrand, and Jean François Lenain (2014). Arsenic (As), Antimony (Sb), and Lead (Pb) Availability from Au-Mine Technosols: A Case Study of Transfer to Natural Vegetation Cover in Temperate Climates. *Environmental Geochemistry and Health* 36 (4): 783–95. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9596-5>
- Wang, D., Sowlat, M. H., Shafer, M. M., Schauer, J. J., & Sioutas, C. (2016). Development and evaluation of a novel monitor for online measurement of iron, manganese, and chromium in ambient particulate matter (PM). *Science of the Total Environment*, 565, 123-131. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2016.04.164](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.164)

- Wang, Jun, Qingyu Cheng, Shengguo Xue, Manikandan Rajendran, Chuan Wu, and Jiaxin Liao (2018). Pollution Characteristics of Surface Runoff under Different Restoration Types in Manganese Tailing Wasteland. *Environmental Science and Pollution Research* 25 (10): 9998–10005. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1338-2>.
- Wang, Jun, Xinghua Luo, Yifan Zhang, Yanhong Huang, Manikandan Rajendran, and Shengguo Xue. 2018. "Plant Species Diversity for Vegetation Restoration in Manganese Tailing Wasteland." *Environmental Science and Pollution Research* 25 (24): 24101–10. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2275-9>.
- Watkinson, A. D., Lock, A. S., Beckett, P. J., Spiers, Graeme (2016). Developing manufactured soils from industrial by products for use as growth substrates in mine reclamation. *The journal of the society for ecological restoration* DOI: 10.1111/rec.12464
- Weil, R. R.; Brady, N. C. (2017). *The Nature and Properties of Soils*. 15th ed. Pearson. 41-54
- Weinhold, Bob. (2006). Ultrafines' Quick Neurological Hit: Particles Take a Direct Route to the Brain. *Environmental Health Perspectives*.114:A486-A486. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1552008/> [Consultado 06 marzo 2021]
- Weiss B. Vulnerability of children and the developing brain to neurotoxic hazards (2000). *Environ Health Perspect*; 108 (Suppl. 3):375–81. <https://doi.org/10.1289/ehp.00108s3375>
- Wick AF, Stahl PD, Ingram LJ, Vicklund L 2009: Soil aggregation and organic carbon in shortterm stockpiles. *Soil Use Manage*. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00227.x>
- Williams DJ. Management of solid wastes. In: Mulligan DR, editor. *Environmental management in the australian minerals and energy industry*. Sydney: UNSW Press/Association with Australian Minerals and Energy Environment Foundation, 1996. p.157-88.
- Wiszniewska, A., Hanus-Fajerska, E., MUSZYŃSKA, E., & Ciarkowska, K. (2016). Natural organic amendments for improved phytoremediation of polluted soils: a review of recent progress. *Pedosphere*, 26(1), 1-12.
- X. CAZAÑAS, J.C. MELGAREJO, P. ALFONSO, A. ESCUSA, S. CUBA (1998). Un modelo de depósito vulcanogénico de manganeso del arco volcánico. Paleógeno de Cuba: el ejemplo de la región Cristo-Ponupo-Los Chivos. *ACTA GEOLOGICA HISPANICA*, v. 33 (1998), nº 1-4, p. 239-276
- Xue Q, Liang B, Liu XL 2002: Progress on organic contaminant transport and transform in soil. *Soil Environ. Sci.*, 11(1), 90–93.

- Yang JL, Zhang GL, Zhao YG, Zhao WJ, He Y, Ruan XL 2006: Effect of compaction on soil water characteristics— a case study of Nanjing, English summary.
- Yang, J. L., & Zhang, G. L. (2015). Formation, characteristics and eco-environmental implications of urban soils – A review, *Soil Science and Plant Nutrition*, 61:sup1, 30-46, DOI: [10.1080/00380768.2015.1035622](https://doi.org/10.1080/00380768.2015.1035622)
- Yellishetty M, Mudd GM, Shukla R. Prediction of soil erosion from waste dumps of opencast mines and evaluation of their impacts on the environment. *Int J Mining Reclam Environ*. 2013;27:88-102
- Yu, Fangming, Yi Li, Furong Li, Chunming Li, and Kehui Liu. 2019. “The Effects of EDTA on Plant Growth and Manganese (Mn) Accumulation in *Polygonum Pubescens* Blume Cultured in Unexplored Soil, Mining Soil and Tailing Soil from the Pingle Mn Mine, China.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 173 (February): 235–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.086>.
- Yu. N. Vodyanitskii (2009). Mineralogy and Geochemistry of Manganese: A Review of Publications *Eurasian Soil Science*, Vol. 42, No. 10, pp. 1170–1178. DOI: 10.1134/S1064229309100123
- Yuan Min, Tie boqing, Tang Meizhen, Isao Aoyama. (2007). Accumulation and uptake of manganese in a hyperaccumulator *Phytolacca americana*, *Minerals Engineering*, Volume 20, Issue 2, pp188-190. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.06.003>
- Yunuen Tapia-Torres y Felipe García-Oliva (2013). La disponibilidad del fósforo es producto de la actividad bacteriana en el suelo en ecosistemas oligotróficos: Una revisión crítica. *Terra Latinoam* vol.31 no.3
- Zamora, G., Hinojosa, O., & Blanco Vino, W. (2020). Beneficios económicos de la aplicación de la economía circular en la etapa del cierre ambiental de sitios de almacenamiento de residuos mineros en operaciones a cielo abierto. *Revista de Medio Ambiente y Minería*, 5(2), 3-10.
- Zanuzzi, A., Arocena, J.M., van Mourik, J.M., Faz, A., 2009. Amendments with organic and industrial wastes stimulate soil formation in mine tailings as revealed by micromorphology. *Geoderma* 154, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.09.014>
- Zamoski, R. J., and Burau, R. G. (1988). Sorption and sorptive interaction of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide. *Soil Science Society of America Journal*, 52(1), 81-87.
- Zhang, W., & Cheng, C. Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 137-159.

- Zhao Y-G, Zhang G-L, Zepp H, Yang J-L 2007: Establishing a spatial grouping base for surface soil properties along urban–rural gradient—a case study in Nanjing, China.
- Zhao, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G. (2016). New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied microbiology and biotechnology*, 100(15), 6509-6518.
- Zlotkin, S. H., Atkinson, S., & Lockitch, G. (1995). Trace elements in nutrition for premature infants. *Clinics in perinatology*, 22(1), 223-240.
- Zornoza, R., Moreno-Barriga, F., Acosta, J. A., Muñoz, M. A., & Faz, A. (2016). Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere*, 144, 122-130.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.046>
- Župunski, Milan, Slobodanka Pajević, Danijela Arsenov, Nataša Nikolić, Andrej Pilipović, and Milan Borišev. 2018. “Insights and Lessons Learned From the Long-Term Rehabilitation of Abandoned Mine Lands-A Plant Based Approach.” *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation*, 215–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812986-9.00013-0>

Apéndice 1. Métodos analíticos

Determinación de pH y conductividad eléctrica

La determinación de pH se realiza conforme al método 9045D de la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos de Norteamérica (US-EPA) para suelos y residuos. Para realizar la determinación de pH. Se calibra el potenciómetro marca Thermo a tres puntos, empezando con un estándar Orion de pH 7.00, estándar Orion con un pH 4.01 y finalmente un estándar Orión con un pH 10.01. La pendiente debe quedar en el intervalo comprendido entre 92%-102% para asegurar la calibración del potenciómetro dentro de los estándares del laboratorio.

La determinación en sólidos se realiza de la siguiente manera:

- Pesar 20.00 +/- 0.01 g de muestra en un frasco de vidrio de 50 mL y se agrega 20 mL de agua desionizada.
- Se mantienen los frascos en agitación durante 5 min a 240 rpm, y una vez transcurrido este tiempo, se deja reposar por al menos una hora para permitir sedimentar a los sólidos y posteriormente se procede a medir el pH.

Entre cada lectura de muestra se debe de limpiar el electrodo con agua desionizada y secarlo con ayuda de un papel absorbente.

Como controles de calidad las muestras se leen en lotes de 10 muestras con un duplicado y al final del lote se realiza la determinación de un estándar de pH 7 diferente al utilizado en la calibración, el valor de pH no debe variar +/- 0.05 unidades de pH.

La determinación de C.E. se realiza utilizando el mismo tratamiento de la muestra que se indica en la determinación de pH siguiendo el método EPA 9040C, se utiliza un conductímetro marca Corning modelo 441 que se calibró a dos puntos, el primer punto es al aire y el segundo un estándar de 12.88 mS/cm . Los controles de calidad siguen las mismas reglas del pH, un duplicado y una medición del estándar cada 10 muestras.

Determinación de fluorescencia de rayos X para determinar elementos (metales y micronutrientes).

La determinación de elementos totales por fluorescencia de rayos X se realiza siguiendo el método EPA6200 que consiste en los siguientes pasos:

1. La muestra seca y tamizada a través de malla #60
2. Se coloca en un contenedor de polietileno de 31.00 mm para el análisis cuidando que el contenedor con la muestra esté lleno por los menos tres cuartos de su capacidad y cubriéndolo con una pantalla Mylar de 2.5 μ m para el análisis.
3. Se utiliza un equipo portátil de fluorescencia de rayos X marca Olympus DP-6000 validado para determinaciones cuantitativas en el LABQA.

Como controles de calidad se pasan los estándares de suelo Montana 2711 y los materiales de referencia NIST2710a y NIST2711a. Todas las muestras se realizaron por duplicado y por cada lote de 10 muestras se pasan los estándares.

Determinación de especies minerales por Difracción Rayos X

La identificación de las especies minerales se lleva a cabo en XRD-XRF TERRA, Olympus mediante la cual consistió en los siguientes pasos:

- 1- Se homogenizó la muestra de residuos
- 2- Se tomaron dos fracciones por muestra, la fracción fina (menor a 100 mallas) y la fracción de 10 mallas que se molió una fracción más gruesa.
- 3- Se toman dos microgramos de cada muestra y se introducen en el equipo.
- 4- Se programa para una exposición de 100 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto, en un intervalo angular de 5° a 55°
- 5- Se identifican las fases minerales con el software XPower Ver. 2010.02.35 PRO que contienen una base de datos certificada.

Determinación de C.I.C por cromatógrafo iónico

La determinación se lleva a cabo mediante una variación del método de Hendershot y Duquette, 1986 y Gilman and Sumpter 1986 para suelos con un contenido de carbonatos de calcio bajo. Por ende, para las muestras de los residuos de Mn no podrían ser utilizados de manera directa debido a que la concentración original de 0.1 M de BaCl₂ tendría interferencias con la solubilidad de la fracción de la calcita (Ouhadi y Deiranlou,2011). Se decidió por disminuir la concentración y aumentar el tiempo de agitación a 6 horas.

Los pasos para la determinación son los siguientes:

- Poner 5 g +/- 0.01 g de muestra.
- Añadir 50 mL de solución extractora de BaCl₂ 0.01M y agitar en un lixiviador orbital durante 6 h
- Filtrar utilizando jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 µm.
- Determinar los iones por ICP-OES, en un equipo Agilent Technologies 5100, donde es necesaria la creación de una curva de calibración a partir de una solución estándar con concentraciones de 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 mg/L.

Determinación de cationes y iones disponibles por cromatógrafo iónico

- Poner 5 g +/- 0.01 g de muestra.
- Añadir 50 mL de solución extractora ya sea a) agua-CO₂ a un pH de 5.5 o b) agua desionizada pH 7.0
- Agitar en un lixiviador axial a 29+/-2 rpm durante 18 h

- Filtrar utilizando jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 μm .
- Determinar los iones por cromatografía de iones. Para la determinación se utiliza una a columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo con grupos carboxílicos Metrosep C4 250/4.0 con una fase móvil compuesta de ácido oxálico con HNO_3 .

Determinación de carbono orgánico total.

1. Preparar las capsulas de muestras con un lavado en ácido sulfúrico 2M por 10 min. Lavar con agua corriente por varios minutos y luego pasar por agua destilada.
2. Calentar la capsula seca en una mufla por 20 min a 900 oC
3. Secar y homogenizar las muestras.
4. Pesar 2 microgramo de muestra y añadirlo a la capsula.
5. Preparar una curva de calibración de 0-30 mg de carbono.
6. Determinar mediante la oxidación catalica la cantidad de carbono total (CT) mediante la ignición a 900 °C, un flujo de oxígeno de 500 mL/min y una presión de 200kPa.
7. Determinar el Carbono Inorgánico (CI) a la temperatura es a 200 °C, un flujo de oxígeno de 500 mL/min y una presión de 200kPa
8. Una vez obtenido los resultados de CT y CI se hace una resta para obtener el valor del carbono orgánico total.

$$CT - CI = COT$$

Determinación de textura

La determinación de la textura se lleva a cabo por el método de Bouyoucos con el hidrómetro. La determinación se realiza de la siguiente manera:

- Pesar 55 g de suelo seco al aire y colocarlo en un vaso de precipitado de 240 ml.
- Adicionar 20mL de la solución de peróxido de hidrógeno para destruir la materia orgánica. Se debe agregar poco a poco la muestra para evitar que se proyecte materia.
- Colocar el vaso en un baño de agua a temperatura de ebullición.
- Evaporar la mayor parte de H_2O_2
- Agregar 20 ml adicionales de peróxido y se evapora hasta que seque, en el mismo baño o si se prefiere, en estufa.
- De ese suelo, pesar 50 g \pm 0.01 g y colocarlo en el vaso del mezclador eléctrico.

- Agregar 5 ml de metasilicato de sodio y la misma cantidad de oxalato de sodio, más la cantidad necesaria de agua destilada hasta llegar al volumen de la segunda marca del vaso.
- Agitar durante 15 minutos en el mezclador eléctrico.
- Verter el contenido del vaso a una probeta de 1000 ml y aforar al volumen con agua destilada o agua de la llave.
- Simultáneamente hacer un blanco tomando una probeta de 1000 ml, añadir la misma cantidad de reactivo dispersante, aforar al volumen y seguir todas las indicaciones al igual que las muestras.
- Agitar durante un minuto con el émbolo de acero.
- Tomar la lectura con el hidrómetro a los 40 segundos (L_a). Cuidadosamente para no disturbar la suspensión, y así mismo, registrar la temperatura.
- Registrar las mismas mediciones para el blanco.
- Tomar la lectura adicional a las dos horas (L_c), así como su temperatura; al mismo tiempo los datos del blanco (L_d). Por cada grado arriba de 20°C se agrega a la lectura 0.2 y por cada grado debajo se restan 0.2.
- Por cada 10 muestras se realiza un duplicado como control de calidad.
- Se determina el porcentaje de limos, arcillas y arenas
- Realizar la clasificación textural del suelo con ayuda del triángulo de textura (Figura 7)

Determinación de potasio disponible.

La determinación de K se llevó a cabo con una extracción de cloruro de calcio para una posterior lectura por flamometría. El proceso que se llevó a cabo se describe a continuación:

1. Se pesaron 5 ± 0.01 g de la muestra
2. Se preparó una solución extractante de cloruro calcio 0.01 M y se agregaron 50 mL.
3. Se agitó por 2 horas en un agitador axial
4. Se dejó reposar por 30 minutos y se tomaron 5 mL del extracto.
5. Se preparó una solución madre de 60mg/L de cloruro de potasio.
6. Para la curva de calibración los estándares estaban conformados de 0,0.5, 0.10, 0.15, 0.20 o 0.25 mL de la solución de cloruro de potasio + 0.5 mL de CaCl_2 0.1 M+ 1 mL de cloruro de cesio+0.8 mL de ácido clorhídrico en un matraz aforado a 10 mL.
7. Se realizó la curva de calibración con una pendiente de 0.99%
8. Se midió las concentraciones de la muestra con 5 mL del extracto de la muestra + 0.5 mL de CaCl_2 0.01 M+ 1 mL de cloruro de cesio+0.8 mL de ácido clorhídrico en un matraz aforado a 10 mL.

Determinación de fósforo disponible por el método Olsen.

El fósforo disponible será determinado mediante la extracción del fósforo intercambiable con NaHCO_3 0.5M por el método Olsen. Los pasos fueron los siguientes:

- Se pesaron 2.5 g de muestra
- Se agregaron 50 mL de una solución extractante de bicarbonato de sodio 0.5 M a un pH de 8.5
- Se agitó por 30 minutos y se dejó reposar por 1 hora.
- Se preparó una solución estandar de fosfatos con KH_2PO_4 de 4 mg/L de para crear una serie de 0-2 mg/L
- Se preparó una solución mezcladora con 50 mL de H_2SO_4 4M, 15 mL de NH_4 -molibdato al 4%, 30 mL de ácido ascórbico 1.75%, 5 mL de tartarato-KSb 0.275% y 200 mL de agua destilada.
- Se mezcló 3 mL de la solución estandar con 3 mL, se agitó y se dejó reposar 1 hora donde se alcanzó un color azul.
- Se midió por Uv-vis y se registró las absorbancias a una longitud de onda de 880nm.

Determinación de fósforo quasi-total.

La determinación de fósforo total se utiliza el método EPA 365.1 que comprende la adición molibdato de amonio y tartrato de potasio y antimonio en el medio ácido con ácido ascórbico para formar un complejo de antimonio-fósforo- molibdato. Posteriormente, se lleva una digestión con ácido sulfúrico y persulfato de amonio donde se forma ortofosfato generando un color azul intenso donde es leído por colorimetría a 660nm.

Determinación de nitrógeno disponible por colorimetría.

Para el caso de N , se utilizará el método de determinación de nitratos por espectrofotometría, con una previa solución de cloruro de calcio 0.1 M, una digestión con ácido sulfúrico y ácido salicílico, para una posterior lectura del extracto. (Walinga et al., 1995). El proceso fue el siguiente:

1. Se pesaron 5 \pm 0.01 g de la muestra
2. Se preparó una solución extractante de cloruro calcio 0.01 M y se agregaron 50 mL.
3. Se agitó por 2 horas en un agitador axial
4. Se dejó reposar por 30 minutos y se tomaron 10 (Se debió agregar menos, presuntamente 3.3 mL) mL del extracto.
5. Se preparó una solución digestora compuesta de 18mL de agua, 6 gramos de ácido salicílico y 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.
6. Se añadió al extracto 3.3 mL de la solución extractante y a los 10 mL del extracto.

7. Se calentó la nueva solución a 180 °C por una hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente.
8. Se añadieron 10 gotas de peróxido de hidrógeno y se calentó a 280 °C hasta que alcanzó un color negro todas las muestras.
9. Se dejó enfriar y se agregaron 10 gotas de peróxido de hidrógeno para volver a calentar a 280 °C, este proceso se realizó hasta que la muestra quedó de un color translúcido.
10. Se aforó a 50 mL con agua desionizada.
11. Se preparó una solución de 110 g de ácido salicílico en 105 mL de hidróxido de sodio y se aforó a 250 mL con agua destilada (solución I). Consecuentemente, se preparó una solución de nitrógeno de 50 mg en 100 mL de agua (solución II) y finalmente 100 mL de solución de EDTA al 4% (Solución III).
12. Se mezcló 50 mL de la solución I, 100 mL de la solución II y 5 mL de la solución III para crear la solución mezcladora 1.
13. Se preparó una solución buffer con 13.35 g de $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua y una solución de hipoclorito de sodio 0.2 M. Se mezclaron 200 mL de la solución buffer con 50 mL de la solución de hipoclorito para crear la solución mezcladora 2.
14. Se preparó una solución de 2500 mg/L de N.
15. Se preparó los estándares con una mezcla de 4.5 mL de ácido sulfúrico y 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 o 0.6 mL de la solución de N en un matraz de 100 mL para crear una curva de 0-15 mg/L.
16. Se tomaron 0.2 mL de estándar o muestra y se agregaron 3 mL de la solución mezcladora 1, se agitó y se dejó reposar 1 minuto. Se agregaron 5 mL de la sustancia mezcladora 2, se volvió a agitar y se dejó en reposo durante dos horas donde se creó un color azul.
17. La lectura se realizó mediante UV- con celdas de una longitud de onda de luz a 660 nm.

Análisis de nitrógeno total por metodología Kjeldahl.

La metodología Kjeldahl permite determinar el nitrógeno orgánico en sus diversas formas (NO_2 , NO_3 , NH_4^+ , etc). Los pasos son los siguientes:

1. Pesar un 1 g de muestra y colocarlo en un matraz Kjeldahl seco para empezar la digestión.
2. Agregar 2 gramos de una mezcla de catalizadores al matraz (sulfato de potasio (K_2SO_4) y sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en proporción 10:1)
3. Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado
4. Poner a calentar en el digestor a una temperatura media, hasta que la muestra se torne clara. La temperatura debe ser regulada de modo que los vapores de ácido sulfúrico se condensan en el tercio inferior del cuello del matraz Kjeldahl.
5. Hervir la muestra por una hora a partir de ese momento.
6. Una vez terminada la digestión, apagar el digestor y tapar con un frasco los matraces para dejar enfriar.

7. La destilación inicia con la adición de 25 mL de agua desionizada y agitación hasta una disolución completa.
8. Transferir el líquido a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Colocar de 5 a 6 perlas de ebullición
9. Adicionar 3 granallas de zinc- Añadir 15 ml de una solución de hidróxido de sodio 10 N, sosteniendo el matraz inclinado de modo que se deposite en el fondo.
10. Prepara una solución indicadora de 750 ml de agua desionizada 20 g de ácido bórico (H_3BO_3), calentar hasta la disolución del ácido. Agregar 20 mL de una mezcla de indicadores (: 0.099 g de verde de bromocresol y 0.066 g de rojo de metilo disueltos en 100 ml de alcohol etílico al 96%).
11. Ajustar el pH de la solución a 5 con hidróxido de sodio 0.1N.
12. Aforar la solución indicadora a 1L
13. Colocar 10 mL de la solución indicadora en un vaso de precipitado a la salida del aparato de destilación.
14. Conectar el flujo de agua e iniciar la destilación. Destilar hasta que el volumen alcance la marca de 20 ml en el vaso de precipitados de 50 ml.
15. Una vez alcanzado dicho volumen, retirar el matraz y apagar el aparato.
16. Titular el nitrógeno amoniacal con la solución de ácido sulfúrico 0.01 N hasta que vire de verde a rosado fuerte.
17. Realizar un blanco siguiendo los pasos anteriormente mencionados.
18. Calcular la concentración de nitrógeno, sustituyendo en la siguiente formula:

$$\text{Nitrogeno (\%)} = \frac{(T - B) * N * 1.4}{S}$$

Donde:

T = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en la muestra

B = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en el blanco

N = normalidad exacta del ácido sulfúrico

S = peso de la muestra de suelo

Análisis de nitrógeno soluble por cromatógrafo iónico

- Poner 5 g +/- 0.01 g de muestra.
- Añadir 50 mL de solución extractora de agua-CO₂ y agitar en un lixiviador axial a 29+/-2 rpm durante 18 h
- Filtrar utilizando jeringas de filtración comerciales (Swinnex Filter Holder of Polypropylene), con membranas Millipore de tamaño de poro de 0.45 µm.
- Determinar el NH₄ utilizando un cromatógrafo de iones con una a columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo con grupos carboxílicos Metrosep C4 250/4.0 con una fase móvil compuesta de ácido oxálico con HNO₃.

- Determinar los aniones NO₂ y NO₃ se determina mediante una columna de alcohol polivinílico con grupos de amonio cuaternario, modelo Metrosep A Supp 4 250/4.0 con una fase móvil de Na₂CO₃ y NaHCO₃ con supresión química

Determinación de metales por ICP-OES en raíces

Para las muestras sólidas es necesario realizar una digestión ácida en parrilla de calentamiento la cual consistirá en los siguientes pasos:

- Pesar 0.2000 +/- 0.0001 g de muestra en recipientes de teflón resistentes a ácidos, en la balanza analítica. Añadir 1 mL de ácido nítrico, 5 mL ácido fluorhídrico y 4 mL de ácido clorhídrico en un recipiente de teflón
- Se calienta en una parrilla a 120 °C por el tiempo necesario hasta que se solubilice el sólido
- Una vez finalizada la digestión se dejó enfriar las muestras a temperatura ambiente y posteriormente fueron filtradas con papel Wattman No. 42 para retirar los sólidos sobrantes si los hubiera.
- Se afora la muestra en matraces de 25 mL con agua acidificada al 2% con HNO₃
- Se dejan enfriar las muestras a temperatura ambiente y se comprueba que no haya formación de sólidos para poder ser llevadas a ICP-OES
- Se aforaron la muestra en matraces de 25 mL con agua acidificada al 2% con HNO₃ y se trasvasan a un frasco para su posterior análisis en el laboratorio

Para la determinación de la concentración de metales, la muestra digerida es introducida en el ICP-OES, en un equipo Agilent Technologies 5100, donde es necesaria la creación de una curva de calibración a partir de una solución estándar con concentraciones de 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10 mg/L.

Apéndice 2 Pruebas de ANOVA.

Análisis de varianza de un factor para los 5 métodos de de Nitrógeno

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
N total Kjeldhal INTERTEK (mg/kg)	4	12816	3204	13962556.67
N total Kjeldhal Instituto de Ingenieria (mg/kg)	4	6404.5	1601.125	3331490.396
N total Kjeldhal Instituto de geología (mg/kg)	4	5950	1487.5	3930091.667
N total calculado a partir de COT(mg/kg)	4	4850.9872	1212.7468	2019707.972

N total calculado a partir de MON (mg/kg) 4 4903.0902 1225.77255 3343130.546

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	11074281.3	4	2768570.33	5.520662861	0.72201466	3.05556828
Dentro de los grupos	79760931.7	15	5317395.45			
Total	90835213.1	19				

Análisis de varianza de un factor para los 4 métodos de de Nitrógeno

RESUMEN

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
N total Kjeldhal Instituto de Ingenieria (mg/kg)	4	6404.5	1601.125	3331490.396
N total Kjeldhal Instituto de geología (mg/kg)	4	5950	1487.5	3930091.667
N total calculado a partir de COT(mg/kg)	4	4850.9872	1212.7468	2019707.972
N total calculado a partir de MON (mg/kg)	4	4903.0902	1225.77255	3343130.546

ANÁLISIS DE VARIANZA

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	448797.978	3	149599.326	0.047399982	0.985646834	3.49029482
Dentro de los grupos	37873261.7	12	3156105.15			
Total	38322059.7	15				
Total	90835213.1	19				