



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CIENCIAS AMBIENTALES Y RIESGO

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**TRATAMIENTO PASIVO “*IN SITU*” PARA LA REMEDIACIÓN DEL DRENAJE
ÁCIDO DE MINA (DAM) EN TAXCO, GUERRERO, MEDIANTE EL USO DE
FILTROS DE ROCA CALIZA Y HUMEDALES ARTIFICIALES**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA:
DANIEL RAMOS PÉREZ**

**TUTOR PRINCIPAL:
DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM**

COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
DRA. ROCÍO JETZABEL ALCÁNTARA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

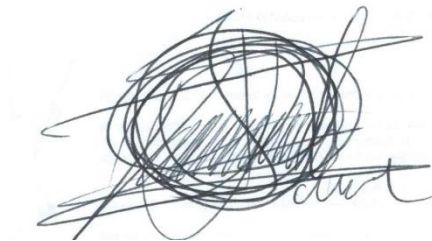
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CÓDIGO DE ÉTICA

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas y referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.”

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Daniel Ramos Pérez', is written over a large, dense, circular scribble of overlapping lines.

M en C. Daniel Ramos Pérez

Estudiante de doctorado, PCT, UNAM

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme culminar mis estudios de posgrado en tan prestigiosa institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los apoyos económicos recibido que permitieron llevar a cabo mis estudios doctorales (CVU 586679).

Al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, por el apoyo analítico brindado en sus diferentes áreas, indispensable para el desarrollo de este proyecto en especial a la Q.F.B Fabiola Vega García

A los miembros del Laboratorio de Geoquímica Ambiental que participaron en los análisis de este proyecto: al Dr. Gerardo Martínez Jardines, a M en C. Alicia Santa Silva, a Q. Astrid Ameyalli Vázquez Salgado y a Q.I .Inés Ramos Bautista.

Al Q. Rufino Lozano Santa Cruz por el apoyo analítico en el análisis por fluorescencia de rayos X.

Al M. en C. Javier Tadeo León por su apoyo en el análisis de elementos traza por ICP-OES de muestras seleccionadas.

Al Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera por el apoyo analítico en la determinación de elemental de muestras seleccionadas de tejido vegetal por ICP-OES.

Al Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental de la Facultad de Química por el apoyo analítico en la determinación de elementos traza durante gran parte del monitoreo que se llevó a cabo en este estudio.

Al Instituto de Geología, UNAM, que me ha permitido pertenecer a su comunidad durante los últimos 10 años, de cuyos integrantes he recibido un apoyo invaluable.

A los miembros del comité tutor que asesoraron este proyecto doctoral: Dra. Rocío Jetzabel Alcántara Hernández, Dr. Francisco Martín Romero y Dr. José Luz González Chávez.

AGRADECIMIENTOS A TÍTULO PERSONAL

Este proyecto se llevó a cabo gracias a la coordinación de los Laboratorios de Geoquímica Ambiental, de Fluorescencia de rayos X y de Espectroscopias atómicas de LANGEM que brindaron su valioso apoyo analítico para su culminación y a cuyos miembros agradezco profundamente.

Agradezco infinitamente a la Dra. Rocío Jetzabel Alcántara Hernández por su apoyo durante los momentos más difíciles del desarrollo de este proyecto. Sus consejos, sus palabras, las revisiones a profundidad de los escritos y el tiempo proporcionado para asesorarme fueron invaluable para llevar a buen término el presente proyecto de tesis doctoral.

Nuevamente, agradezco a la Dra. Alcántara Hernández, por el tiempo y la dedicación que me brindo en mi formación como doctor al acompañarme, en todo momento durante los procesos de redacción, envío y respuesta a editores del artículo científico publicado, sin los cuales no sería imposible la conclusión de este proyecto.

Agradezco los miembros de mi jurado que con esmero me apoyaron en la revisión y mejora del presente escrito.

Finalmente, a mi equipo de laboratorio que colaboró conmigo, todos, compañeros de vida, quienes me alentaron para que pudiera concluir con este trabajo, aún bajo las difíciles circunstancias de la pandemia por SARS-COV2 y quienes me apoyaron vencer el terror de terminar una decisión de vida que consideraré como un error , a Laura Cristóbal Legorreta, Alicia Santana Silva, Luis Peña Cruz, Leticia Hernández Isabel, Astrid A. Vázquez Salgado y J. Anaid Hernández Cano.

[...] ¿Qué es la vida? Una ilusión... Pedro Calderón de la Barca

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	18
Lista de Tablas.....	20
Abreviaturas y símbolos.....	22
Resumen.....	11
Abstract.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Generalidades.....	15
1.2 Sitio de estudio.....	17
1.2.1 Localización.....	17
1.2.2 Geología.....	18
1.2.3 Actividad minera en Taxco.....	19
1.2.4 Yacimientos minerales.....	19
2. Planteamiento del problema.....	20
3. Hipótesis.....	22
4. Objetivos.....	23
4.1 Objetivo general.....	23
4.2 Objetivos particulares.....	23
5. Marco teórico.....	24
5.1 La generación del Drenaje Ácido de Mina (DAM).....	24
5.2 Sistemas de tratamiento para el Drenaje Ácido de Mina (DAM).	29
5.2.1 Sistemas de tratamiento activo.....	31
5.2.2 Sistemas de tratamiento pasivo.....	32
5.2.3 Materiales con uso potencial en la remediación de EPTs del DAM... ..	42

5.3	Mecanismos que rigen la movilidad de los elementos presentes en el Drenaje Ácido de Mina.	48
5.3.1	Mecanismos de remoción de Fe.....	48
5.3.2	Mecanismos de remoción de Al.....	51
5.3.3	Mecanismos de remoción de As.....	51
5.3.4	Mecanismos de remoción de Cd	52
5.3.1	Mecanismos de remoción de Mn.....	52
5.3.2	Mecanismos de remoción de Zn.....	53
5.3.3	Mecanismos de remoción de metales por microorganismos fotosintéticos	54
5.3.4	Mecanismos de remoción de metales por <i>Arundo donax</i>	55
6.	Metodología	59
6.1	Muestreo y caracterización del Drenaje Ácido de Mina	59
6.1.1	Monitoreo de parámetros fisicoquímicos	60
6.1.2	Determinación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs).....	60
6.1.3	Determinación de iones mayoritarios.....	60
6.1.4	Determinación de comunidades microbianas asociadas al DAM	60
6.1.5	Caracterización de fases sólidas y minerales asociados a la generación del DAM	61
6.2	Caracterización de materiales de empaque	62
6.3	Diseño e implementación de sistemas de tratamiento	62
6.4	Muestreo y caracterización del DAM tratado.....	63
6.4.1	Monitoreo de parámetros fisicoquímicos	63
6.4.2	Caracterización composicional de flujos de salida.....	64
6.4.3	Evaluación de la eficiencia de remoción de EPTs	64
6.4.4	Evaluación del transporte de partículas.....	64

6.4.5	Caracterización de sedimentos y materiales después del proceso. ...	65
6.5	Efecto de los organismos de los humedales en la retención de EPT.....	65
6.5.1	Especies vegetales (<i>Arundo donax</i>)	66
6.5.2	Microorganismos en sistemas de remediación	67
7.	Resultados	68
7.4	El drenaje ácido de mina en Taxco, Guerrero.....	68
7.4.1	Caracterización del DAM producido en Taxco, Guerrero	68
7.4.2	Generación del DAM producido en Taxco, Guerrero.....	71
7.4	Caracterización de materiales de empaque de los sistemas de tratamiento	73
7.5	Evaluación de los sistemas de tratamiento del DAM.....	75
7.5.1	Caracterización de los sistemas de tratamiento del DAM.....	75
7.5.2	Eficiencia de remoción de los sistemas de tratamiento del DAM	88
7.5.3	Tiempo de vida útil de los sistemas de tratamiento del DAM	91
7.6	Mecanismos implicados en la remoción de EPTs del DAM	94
7.6.1	Sistemas de remediación abiótica	94
7.6.2	Sistemas de remediación biológica	107
8.	Análisis de resultados	114
8.4	El drenaje ácido de mina en Taxco, Guerrero.....	114
8.5	Evaluación de los sistemas de tratamiento del DAM.....	118
8.6	Materiales de empaque.....	120
8.7	Eficiencia de remoción de los sistemas de tratamiento del DAM	121
8.8	Tiempo de vida útil de los sistemas de tratamiento del DAM.....	125
8.9	Mecanismos implicados en la remoción de EPTs del DAM	125
8.9.1	Sistemas de remediación abiótica.	125

8.9.2	Sistemas de remediación biológica	131
9.	Conclusiones.....	139
10.	Perspectivas.....	141
11.	Referencias	144
	ANEXO A.1 Descripción del diseño de los sistemas de tratamiento de drenaje ácido de mina (DAM)	170
	ANEXO A2 Experimentos en laboratorio para el desarrollo de humedales para retención del Zinc previos a PP2.....	180
	ANEXO A3 Experimentos en laboratorio para evaluar la eficiencia de materiales en la retención del Zinc, Cadmio y Manganese para su implementación como basamentos en humedales artificiales (PP3)	188
12.	ANEXO A4 modificación de materiales y organismos usados en los sistemas de remediación.....	214

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del distrito minero de Taxco con los principales sitios, la distribución de residuos mineros (jales) y corrientes de agua superficial influenciadas (Modificado de Industrial Minera Mexico, 2017).	17
Figura 2. Mapa geológico de localización de los ensamblajes metamórficos Taxco y Taxco Viejo, Guerrero (Campa-Uranga et al., 2012).	18
Figura 3. Drenaje Ácido de Mina (DAM) procedente del Socavón 1412 en Taxco, Guerrero.	20
Figura 4. Potencial del ciclo del hierro, azufre y carbono basado en las capacidades metabólicas asociadas con los microorganismos generadores de DAM. Modificado de Baker & Banfield (2003)	27
Figura 5. Tecnologías de remediación abióticas y biológicas para el tratamiento de drenaje ácido de mina. Modificado de Johnson & Hallberg (2005)	31
Figura 6. Diagrama de log S en función de pH para los componentes principales de la roca caliza (calcita y dolomita).	44
Figura 7. Diagrama de distribución de especies del fosfato con respecto al pH. ...	47
Figura 8. Mecanismo de formación de complejos binucleares que rigen la adsorción de los sulfatos en oxihidróxidos de hierro.	50
Figura 9. Generación de DAM que desemboca en el socavón 1412.	59
Figura 10. Representación de los sistemas de remediación pasiva implementados para el tratamiento del DAM en Taxco, Guerrero.	63
Figura 11. Variabilidad en las principales características del DAM producido en el sistema de minas que desemboca en el socavón 1412 entre los años 2016-2019	70
Figura 12. Abundancia relativa de los dominios (a) y principales géneros microbianos presentes en el DAM.	73
Figura 13. Variación de la eficiencia de los sistemas de tratamiento desarrollados con respecto al tiempo. Del lado derecho se encuentra la evaluación de la fase abiótica con base en 3 filtros de roca caliza y sedimentadores (a, c, e) y del lado izquierdo la evaluación del sistema híbrido conjunto (b, d, f).	93

Figura 14. Concentración de Fe (a) y As (b) suspendido y soluble transportado a través del sistema de remediación abiótico.....	95
Figura 15. Tamaño de partículas transportadas en el DAM antes (a) y después de los procesos de sedimentación S1 (b)	96
Figura 16. Concentración elemental de los principales componentes de las fases sólidas generadas durante el tratamiento abiótico del DAM y el primer humedal (H) en PP2.	98
□Figura 17. Concentración de algunos de los elementos traza más importantes detectados en las fases sólidas generadas durante el tratamiento abiótico del DAM y el primer humedal (H).....	99
Figura 18 Variación del pH y Ca disuelto en los módulos de tratamiento del DAM (a) y la predicción de las especies solubles(b) y fases sólidas presentes (c)	100
Figura 19. Variación del pH y los principales EPTs (Fe, Al y Cu) disueltos en los módulos de tratamiento del DAM (a, b, c) y la predicción de las fases sólidas precipitadas a los valores de pH impuestos por la disolución de la caliza (d, e, f)	102
Figura 20. Variación del pH, Cd y Zn disuelto en los módulos de tratamiento del DAM (a, b) y la predicción de las especies solubles (c, d) y fases sólidas presentes (e, f).	104
<i>Figura 21.</i> Distribución de los principales EPTs captados por <i>Arundo donax</i> en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3	109
Figura 22 Principales géneros microbianos identificados en los módulos de tratamiento del sistema PP3.....	113
Figura A1.23 Muestreo de <i>Arundo donax</i> en humedales artificiales con soporte reactivo (PP3). Se observa una franja de reducción de color negra asociada a la presencia de paja de avena	177

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Características del DAM generado en distintos sitios del mundo	24
Tabla 2 Especies vegetales usadas para la fitorremediación de sitios impactados con DAM (Modificada de RoyChowdhury <i>et al.</i> , 2015).....	41
Tabla 3 pH de precipitación para diferentes hidróxidos metálicos contenidos en el DAM.	45
Tabla 4 Constantes de precipitación de fosfatos de elementos asociados al DAM	46
Tabla 5 Caracterización fisicoquímica y composicional del DAM generado en Taxco, Guerrero entre 2016-2018.....	69
Tabla 6. Caracterización geoquímica de los minerales generadores de DAM dentro del sistemas de minas que desembocan al socavón 1412	71
Tabla 7. Caracterización fisicoquímica y composicional de muestras de DAM colectadas dentro de la mina.....	72
Tabla 8 Caracterización de los materiales utilizados en los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3	74
Tabla 9 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación abiótica PP1	77
Tabla 10 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP2.....	81
Tabla 11 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP3.....	86
Tabla 12 Eficiencia de la remoción promedio de los principales EPTs mediante los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3.....	89
Tabla 13 Concentración final promedio de los principales EPTs en el DAM tratado por los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3	90
Tabla 14 Capacidad mensual de remoción de los principales EPT presentes en el DAM de Taxco, Gro. en los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3.....	91
Tabla 15 Composición y mineralogía de las fases sólidas formadas en el sistema PP1 *	97

Tabla 16 Composición y mineralogía de las fases sólidas formadas en el sistema PP2 abiótico y primer humedal (H).....	98
Tabla 17. Concentración de los principales EPTs en los distintos materiales utilizados para el desarrollo de los filtros del sistema PP3.....	106
Tabla 18 Distribución de los principales EPTs y factor de bioconcentración (BCF) para Arundo donax en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3	108
Tabla 19 Factor de translocación (TF) para los principales EPTs en Arundo donax en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3	110
Tabla 20 Concentración de los principales EPTs los tapetes microbianos presentes en cada módulo asociado de los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3	111

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

BCF	Factor de bioconcentración
CE	Conductividad eléctrica.
DAM	Drenaje ácido de mina.
DE	Desviación estándar.
DMT	Distrito Minero de Taxco.
DRX	Difracción de rayos X
Eh	Potencial redox del sistema con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno
EPTs	Elementos potencialmente tóxicos, se refiere a todo aquel elemento que puede representar un riesgo al medio ambiente o a la salud humana.
FAO	La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (<i>Food and Agriculture Organization</i>)
FRX	Espectrometría de fluorescencia de rayos X
LFF	Filtro de roca caliza inundado.
LMP	Límite máximo permisible
FRPZ	Filtro de roca fosfórica y zeolita.
NA	No aplica.
ND	No determinado.
OD	Oxígeno disuelto
PP1	Planta piloto 1 diseño únicamente con filtros de roca caliza y sedimentadores
PP2	Planta piloto 2 diseño híbrido con filtros de roca caliza, sedimentadores y humedales artificiales con basamento poco reactivo.
PP3	Planta piloto 3 diseño híbrido con filtros de roca caliza, sedimentadores y humedales artificiales con basamento reactivo.
T	Tapete microbiano.
TF	Factor de translocación
S	Sedimentadores.

RESUMEN

El drenaje ácido de mina (DAM) es uno de los problemas asociados a la minería más importantes, por sus características ácidas y alta concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT), que ponen en riesgo al medio ambiente.

En México, el problema de generación de DAM ha sido reportado en la zona minera de Taxco, Guerrero, a través del socavón 1412 desde 2007; encontrándose concentraciones importantes de EPTs entre los que destacan, Al, As, Cd, Cu, Ni y Zn. Aunque se han estudiado alternativas de tratamiento a nivel laboratorio, aún no existen registros de su implementación y remediación *in situ*.

En este trabajo de investigación se realizó una caracterización histórica del DAM generado en este sitio de Taxco a lo largo de 2 años y se implementaron sistemas de tratamiento pasivo *in situ*, mediante el uso de filtros inundados de rocas calizas del sitio, sedimentadores y probando el uso humedales artificiales con diferentes basamentos para la remoción de los principales EPTs.

Se encontró que el DAM presenta una elevada CE de 3.4 mS cm^{-1} y un pH bajo de 3.1, además de una concentración importante de EPTs como: Zn (539 mg L^{-1})>Fe (132.8 mg L^{-1})>Al (61.7 mg L^{-1})>Mn (47.5 mg L^{-1})>Cd (3.19 mg L^{-1})>Cu (2.14 mg L^{-1})>Ni (0.32 mg L^{-1})>As (0.12 mg L^{-1})>Pb (0.08 mg L^{-1})>Cr (0.06 mg L^{-1}). Esta concentración se incrementa entre los meses de octubre a noviembre debido a procesos microbiológicos, requiriendo de un sistema de tratamiento robusto para su manejo adecuado.

Los resultados de este estudio indican que, los sistemas de tratamiento pasivo implementados *in situ* son eficientes para remover elementos como Al y Fe con una eficiencia >99%, y Cu, con una eficiencia >96%, mediante fenómenos de precipitación de oxihidróxidos e hidroxisulfatos, promovido por el incremento de pH en los filtros de roca caliza. Sin embargo, elementos como el Cd, Ni y Zn se remueven en menor medida, con eficiencias de remoción entre 26 y 80%, principalmente mediante mecanismos de adsorción en los materiales, plantas y microorganismos presentes en los humedales. La remoción de estos elementos en

los humedales está en función del tipo de basamento, ya que, para el caso del Cd, se obtienen remociones más altas en presencia de un basamento reactivo formado por roca fosfórica, zeolita y paja de avena (80.7%), en comparación con un basamento poco reactivo (68.5%) asociado a las interacciones entre los microorganismos y *A. donax* en los humedales. Sin embargo, este efecto es contrario en elementos como el Mn, Ni y Zn, los cuales se remueven 0.77, 25.30 y 33.39%, respectivamente, en humedales con basamento reactivo, mientras usando un basamento poco reactivo se obtienen remociones de 21.64, 50.0 y 43.86%, respectivamente.

Finalmente, es importante establecer nuevas estrategias de mejora en los sistemas de remediación que permitan aumentar la remoción de elementos como Cd, Mn, Ni y Zn para una disposición ambiental segura del DAM en Taxco, Guerrero, incluyendo estrategias híbridas que contemplen estrategias de tratamiento abióticas y bióticas.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD) is one of the most important problems associated with mining activities due to its high acidity and high concentration of potentially toxic elements (PTE) that could negatively affect the environment.

In Mexico, AMD generation has been reported in the old mining area of Taxco since 2007 through the Socavon 1412 with an important concentration of PTE such as Al, As, Cd, Cu, Ni y Zn. Some treatment possibilities have been studied at the laboratory level, but there is not any report about *in situ* treatments.

In this study, we did a time-lapse characterization of AMD over two years and implemented an *in situ* passive treatment systems using limestone flooded filters (LFF), settling ponds, and constructed wetlands with reactive and non-reactive basements, for the removal of the main PTE.

The Taxco's AMD was characterized for a high EC of 3.4 mS cm^{-1} and a low pH value of 3.1, in addition to a high concentration of PTE such as: Zn (539 mg L^{-1})>Fe (132.8 mg L^{-1})>Al (61.7 mg L^{-1})>Mn (47.5 mg L^{-1})>Cd (3.19 mg L^{-1})>Cu (2.14 mg L^{-1})>Ni (0.32 mg L^{-1})>As (0.12 mg L^{-1})>Pb (0.08 mg L^{-1})>Cr (0.06 mg L^{-1}). These concentrations usually increase in October and November, reaching maximum values caused by microbiological processes, reason for which a proper robust treatment system is required.

According to this study, the passive treatment system developed for AMD treatment *in situ* showed a high removal efficiency for elements such as Al and Fe >99%, and Cu >96%, which could be attributed to the precipitation of oxyhydroxides and hydrosulfates due to increasing pH values promoted by limestone solubilization over three months.

However, other elements such as Cd, Ni, and Zn, were not removed efficiently and showed removal efficiencies values between 6-80%, which was occurred by adsorption mechanism in the materials, plants, and microorganisms in constructed wetlands, but this removal was affected by the type of basement in constructed

wetlands. The Cd showed a higher removal in the presence of a reactive basement of phosphate rock, zeolite, and oat straw (80.7%), compared to a non-reactive basement (68.5%) that could be associated to the interaction between microorganism and *A. donax* in those wetlands. Yet, this arrangement had the opposite effect for elements such as Mn, Ni, and Zn, which were removed with efficiencies of 0.77, 25.30 y 33.39%, respectively, in the wetlands with a reactive basement; while in a non-reactive basement, the removal values were higher with values of 21.64, 50.0 y 43.86%, respectively.

Therefore, it is essential to establish new strategies to improve remediation systems to increase the removal of Cd, Mn, Ni and Zn for proper disposal of AMD in the environment in Taxco, Guerrero, including hybrid strategies with abiotic and biotic treatments.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

En el distrito minero de Taxco (DMT), las actividades mineras caracterizadas por su producción de plata se remontan a épocas precolombinas, las cuales continuaron en la época colonial a partir de 1528, cuando se estableció el Real de Minas de Taxco, (Romero, 2004), sin embargo, actualmente las actividades en el sitio se encuentran inactivas (Servicio Geológico Mexicano, 2016).

A principios del siglo XXI, el complejo minero de Taxco constaba de varias minas subterráneas (San Antonio, Guerrero y Remedios) y una planta de flotación que producía concentrados de Zn, Pb y ciertas cantidades de Ag y Au, sin embargo, la actividad minera se suspendió desde julio de 2007 debido a una huelga (Grupo Mexico, 2007), lo cual ocasionó un serio problema de drenaje ácido de mina (DAM), el cual comenzó a salir del Socavón 1412, al pie de la presa de jales Guerrero, con un volumen máximo estimado de 820 galones min^{-1} . (3104 L min^{-1}) (Industrial Minera México, 2017).

Este fenómeno fue originado debido a la acumulación de agua subterránea infiltrada entre las rocas fracturadas de la montaña, la cual dejó de reciclarse en el proceso minero debido al paro de actividades (Romero, 2016).

Según investigaciones previas en el sitio, el DAM producido se caracteriza por un bajo valor de pH (pH 2.2- 2.9), un alto contenido de sulfatos (1470-5454 mg L^{-1}), metales pesados como Zn, Fe, Cu, Cd y Pb (Zn=3.0-859 mg L^{-1} , Fe= 5.5-504 mg L^{-1} , Cu=0.7-16.3 mg L^{-1} , Cd= 0.3-6.7 mg L^{-1} , Pb= 0.05-1.8 mg L^{-1}) y metaloides como As (As=0.002-0.6 mg L^{-1}) (Romero et al., 2010), por lo que su inadecuada disposición representa un grave riesgo al medio ambiente, que puede propiciar la acidificación y deterioro de la calidad del agua debido a su alta concentración de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (Favas et al., 2016, Lottermoser, 2007).

En el pasado, existen registros de que este DAM era vertido a los principales cuerpos de agua superficial de la zona como el río Cacalotenango y Río Taxco,

reportando al Zn como uno de los elementos que presentan un mayor riesgo ambiental debido a su movilidad al asociarse a las fases carbonatadas presentes en el sitio (Dotor-Almazán *et al.*, 2017; Espinosa & Armienta, 2007).

Actualmente se han desarrollado múltiples sistemas de remediación útiles para el manejo de DAM que pueden ser clasificados en pasivos o activos dependiendo del mantenimiento que requieran y abióticos o biológicos de acuerdo con su mecanismo de tratamiento (Favas *et al.*, 2016; Johnson & Halberg, 2005; RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Entre los sistemas de tratamiento, aquellos que son pasivos permiten un tratamiento *in situ* con un mantenimiento mínimo ocasionalmente (Taylor *et al.*, 2005) por lo que pueden ser una alternativa adecuada para la remediación del DAM en sitios poco accesibles o minas abandonadas.

Según información previa sobre el tratamiento del DAM generado en Taxco, Guerrero, se han aplicado estrategias de remediación pasivas en laboratorio, utilizando rocas calizas y lutitas calcáreas de la zona, resultando en una elevada eficiencia en la remoción de elementos como el Fe, Cd, As, Pb y Cu, pero baja en elementos como el Zn y Mn (Corrales-Pérez, 2015), sin embargo, hasta la fecha no existen registros de la implementación de sistemas de remediación *in situ* para el tratamiento de dicho DAM.

Por lo anterior, es importante llevar a cabo un estudio que permita la caracterización y la implementación de sistemas pasivos de remediación *in situ* del DAM generado en Taxco, Guerrero, que contribuyan a la remoción de los principales elementos potencialmente tóxicos con miras a un manejo y disposición adecuada del DAM.

1.2 SITIO DE ESTUDIO

1.2.1 Localización

El distrito minero de Taxco-Guerrero (**Figura 1**) se encuentra ubicado entre las provincias fisiográficas de la Faja Volcánica Transmexicana y la Sierra Madre del Sur. Se localiza en la región suroccidental del Estado de Guerrero, entre las coordenadas geográficas 18°31' a 18°34' latitud norte y 99°34' a 90°39' longitud oeste (Corrales-Pérez, 2015). La población de Taxco tiene orígenes precolombinos y es posible distinguir dos poblaciones: el indígena conocido como Taxco el Viejo y el español fundado en 1528, llamado Taxco el Nuevo (México-desconocido, 2017).

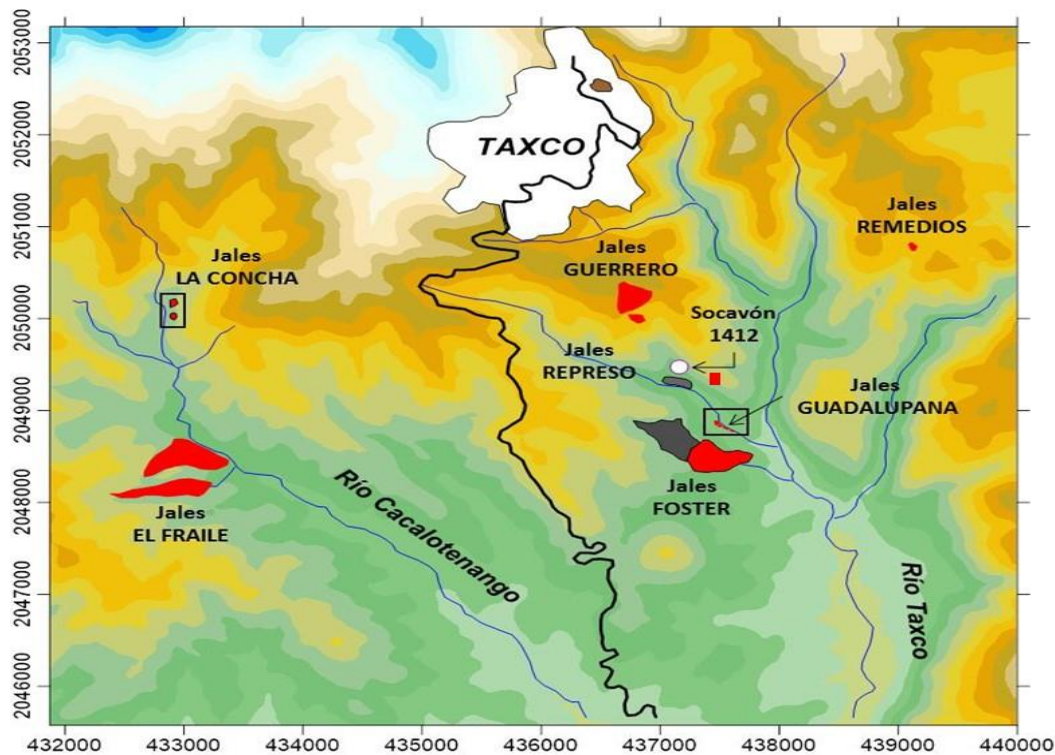


Figura 1. Ubicación del distrito minero de Taxco con los principales sitios, la distribución de residuos mineros (jales) y corrientes de agua superficial influenciadas (Modificado de Industrial Minera Mexico, 2017).

Debido a las actividades mineras del sitio se han generado una gran cantidad de residuos mineros históricos sobresaliendo las presas de jales. En la **Figura 1** se muestra la ubicación de las principales presas de jales y circulado en color rojo se

muestra la ubicación del socavón 1412, sitio en donde se identificó la salida del DAM presente en el complejo minero de Taxco.

1.2.2 Geología

Las rocas que afloran en el área se conforman por un área litológica representada de la base a la cima por rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas (**Figura 2**). El ensamble metamórfico que aflora en la ciudad de Taxco se extiende unos 3 km más allá de Tehuilotepec, al sur de la falla del Muerto. Los denominados formalmente Esquistos Taxco, afloran debajo de las calizas de la Formación Morelos, así como también subyacen a las turbaditas de la Formación Mezcala y los flujos continentales de ignimbritas terciarias. El ensamble consiste en depósitos de rocas metasedimentarias y metavolcánicas, con una foliación fina plegada, abundantes vetas de cuarzo policristalino y fracturas en red (Campa-Uranga *et al.*, 2012).

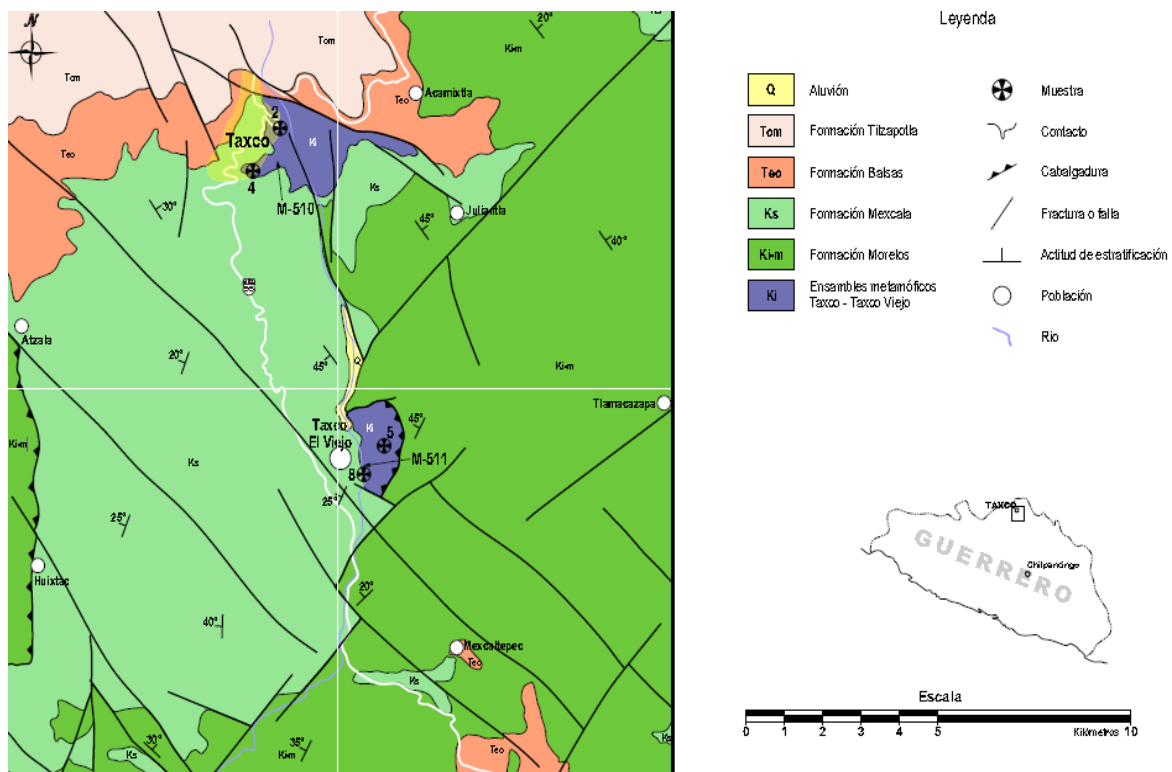


Figura 2. Mapa geológico de localización de los ensamblés metamórficos Taxco y Taxco Viejo, Guerrero (Campa-Uranga *et al.*, 2012).

1.2.3 Actividad minera en Taxco

El Distrito Minero de Taxco (DMT) se caracterizó históricamente por la producción de plata, aunque actualmente está inactivo (Servicio Geológico Mexicano, 2016).

Los datos indican que las actividades mineras se remontan a épocas precolombinas. En 1528, se estableció en el poblado de Tetelcingo un campamento minero que junto con los de Cantarranas y Tenango llegaron a formar hacia 1570 el Real de Minas de Taxco (Romero, 2004).

El complejo minero de Taxco constaba de varias minas subterráneas (San Antonio, Guerrero y Remedios) y una planta de flotación que producía concentrados de Zn, Pb y ciertas cantidades de Ag y Au. Sin embargo, la actividad minera se encuentra suspendida desde julio de 2007 debido a una huelga (Grupo Mexico, 2007).

1.2.4 Yacimientos minerales

En el DMT sobresalen dos tipos de yacimientos minerales metálicos de origen hidrotermal: vetas y mantos. El emplazamiento de vetas tiene una relación directa con el principal sistema de fracturas que afectó al DMT a inicios del Terciario, y la formación de mantos se favoreció cuando los fluidos mineralizantes interceptaron las capas de calizas de la Formación Morelos en el contacto de éstas con los esquistos de Taxco. Las principales minas que se han explotado en el DMT son la mina San Antonio, Jesús, Remedios, Pedregal y Guerrero.

Los minerales de mena de los yacimientos del DMT son esfalerita (ZnS) y galena (PbS); la proporción de esfalerita es de aproximadamente 11-11.5% y de galena es de 4%, y están asociados con pirita (FeS₂) que se encuentra en proporciones entre 10 y 15% (Romero, 2004).

En la actualidad, la zona de oxidación que fue rica en plata se encuentra agotada, sin embargo, aún existe plata procedente de los sulfuros primarios que está asociada en forma de galena argentífera y también es posible encontrarla como proustita, pirargita y freibergita (Romero, 2004).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el año 2007, después de que la actividad minera quedara suspendida en el distrito minero de Taxco a causa de una huelga, se produjo un serio problema de drenaje ácido de mina (DAM), el cual comenzó a salir del Socavón 1412, al pie de la presa de jales Guerrero (**Figura 3**).

Este fenómeno fue originado debido a la acumulación de agua subterránea infiltrada entre las rocas fracturadas de la montaña, la cual dejó de reciclarse en el proceso minero debido al paro de actividades (Romero, 2016).

Después de uno o dos años de inactividad, el DAM generado comenzó a salir de la bocamina con un volumen máximo estimado de 820 galones min^{-1} o bien 3104 L min^{-1} (Industrial Minera México, 2017).



Figura 3. Drenaje Ácido de Mina (DAM) procedente del Socavón 1412 en Taxco, Guerrero.

Según investigaciones previas en el sitio, el DAM producido presenta un bajo valor de pH (pH 2.2-2.9), y está enriquecido con: sulfatos (1 470-5 454 mg L^{-1}), metales pesados como Zn, Fe, Cu, Cd y Pb (Zn=3.0-859 mg L^{-1} , Fe= 5.5-504 mg L^{-1} , Cu=0.7-16.3 mg L^{-1} , Cd= 0.3-6.7 mg L^{-1} y Pb= 0.05-1.8 mg L^{-1}), y metaloides como As (As=0.002-0.6 mg L^{-1}) (Romero *et al.*, 2010).

En el pasado, este DAM era vertido a los principales cuerpos de agua superficial de la zona, como los ríos Cacalotenango y Taxco, en los que se ha reportado al Zn y Pb como aquellos que presentan un mayor riesgo ambiental por su movilidad al asociarse a las fases carbonatadas (Dotor-Almazán et al., 2017; Espinosa & Armienta, 2007).

Según información previa del tratamiento del DAM en el sitio, se han aplicado estrategias de remediación por neutralización con rocas calizas y lutitas calcáreas de la zona, con una elevada eficiencia en la remoción de elementos como el Fe, Cd, As, Pb y Cu, pero baja en elementos como el Zn y Mn (Corrales-Pérez, 2015).

El presente proyecto de investigación busca establecer el desarrollo de un tratamiento biogeoquímico pasivo para el control de los principales elementos potencialmente tóxicos presentes en el DAM generado en Taxco, Guerrero.

3. HIPÓTESIS

Para desarrollar un método biogeoquímico pasivo, eficiente bajo condiciones reales en campo, que permita la neutralización y remoción de elementos potencialmente tóxicos presentes en el DAM de Taxco, Gro., es posible utilizar las rocas calizas presentes en el sitio (Romero et al., 2011; Corrales-Pérez, 2015), que al disolverse permitirán un incremento en el pH del DAM, promoviendo la remoción de los principales elementos potencialmente tóxicos (Cravotta & Trahan, 1999); para mejorar la disolución de la calcita presente en las calizas y evitar su pasivación, es necesario mantenerlas inundadas a fin de incrementar la presión parcial de CO₂ del sistema (Hedin et al., 2010). Adicionalmente, se puede incrementar el tiempo de vida útil propiciando una precipitación secuencial selectiva de los principales EPTs (Fe, Al) (Macingova & Luptakova, 2012) mediante incrementos discretos en el pH y la implementación de sedimentadores para evitar la saturación del sistema (Clyde et al., 2016).

Además, en el caso de elementos que no pueden ser removidos eficientemente después del tratamiento con rocas calizas, es posible mejorar su remoción mediante el uso de humedales artificiales, en los cuales se puede implementar el uso de especies vegetales con potencial hiperacumulador, presentes en la región como es el caso de *Arundo donax* (Düřešová et al., 2014; Nsanganwimana et al., 2014). Además de que es posible modificar los soportes de los humedales mediante la adición de: i) materiales fosfatados como la roca fosfórica (Ouakibi et al., 2014) que permitiría la precipitación de algunos EPTs, ii) zeolitas (Motsi et al., 2011) que pueden promover la adsorción de algunos elementos y iii) el uso de sustratos orgánicos como la paja, que puede favorecer el desarrollo de microbiota sulfatorreductora que puede mejorar la remoción de estos elementos (Cohen, 2016).

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un método biogeoquímico *in situ* para el tratamiento pasivo del drenaje ácido de mina (DAM) en Taxco, mediante el uso combinado de un sistema modular de filtros geoquímicos de roca caliza y humedales artificiales.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar históricamente al drenaje ácido de mina (DAM) generado en el sistema minero del distrito de Taxco y que emerge a través del socavón 1412.
- Determinar la eficiencia del tratamiento de DAM *in situ* mediante el uso de filtros de roca caliza y sedimentadores.
- Comparar la eficiencia en el tratamiento del DAM asociada con el tipo de basamento utilizado para el desarrollo de humedales con *A. donax* para lograr la mejor remoción de los principales EPTs (Cd, Ni y Zn).
- Determinar la eficiencia del tratamiento de DAM *in situ* mediante el uso de filtros de roca caliza, sedimentadores y humedales con basamento reactivo conformado por roca fosfórica, zeolita, dolomita y paja de avena.
- Proponer los mecanismos que rigen la movilidad de los principales elementos potencialmente tóxicos presentes en el DAM durante su tratamiento con un sistema biogeoquímico compuesto de filtros de roca caliza y humedales.

5. MARCO TEÓRICO

5.1 LA GENERACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)

Las actividades minero-metalúrgicas a lo largo y ancho del mundo han producido cantidades abundantes de residuos ricos en minerales sulfurados con altos contenidos de metales y metaloides que, expuestos al oxígeno y al agua en condiciones ambientales, promueven la generación de lixiviados ácidos denominados como Drenaje Ácido de Mina (DAM).

La generación del DAM y los problemas que este conllevan son conocidos, sin importar que los procesos de extracción y beneficio de minerales en las actividades minero-metalúrgicas del sitio sean significativamente diferentes, ya que en general el DAM generado cumple con las características de poseer alta acidez (bajo pH), alta conductividad eléctrica y la presencia persistente de diversos EPTs (Akcil & Koldas, 2006; Sen & Johnson, 1999), como se observa en la **Tabla 1**:

Tabla 1 Características del DAM generado en distintos sitios del mundo

Localización	pH	CE (mS cm ⁻¹)	EPTs							F ⁻	SO ₄ ²⁻	Referencia
			Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn			
Taxco, México*	3.1	3.41	61.7	0.119	3.19	2.14	132.8	47.54	539	14.6	2 494	Este estudio
Zipaquirá, Colombia	3.3	2.896	ND	ND	ND	ND	164.4	29.2	14.3	ND	2 345	(Vasquez <i>et al.</i> , 2016)
Potosí, Bolivia	3.58	ND	12.4	ND.	ND	ND	69	17	546	<0.1	1 180	(Strosnider <i>et al.</i> , 2013)
Vermont, EUA	3.26	1.978	13	ND	0.0107	4.6	12.3	2.6	1.471	ND	1 200	(Balistrieri <i>et al.</i> , 2007)
Pennsylvania, EUA	2.9	ND	56	ND	ND	ND	167	9.8	ND	ND	2 200	(Hammarstrom <i>et al.</i> , 2003)
California, EUA	-2.5	ND	ND	340	211	4 760	124 000	23	23.5	ND	760 000	(Nordstrom <i>et al.</i> , 2000)
Haenam, Corea del Sur	3.14	2.17	24.4	<0.05	0.14	4.8	41.6	26.2	16.2	2.1	966.5	(Oh <i>et al.</i> , 2016)
Liangqiao, China	2.56	ND.	63.9	0.041	0.101	4.87	78.91	ND	25.96	ND	ND.	(Lin <i>et al.</i> , 2007)
Makum Coalfield, India	2.8	ND	12.4	ND	0.035	0.31	105.3	10.2	1.53	ND	2 297	(Equeenuddin <i>et al.</i> , 2010)
Kerman, Irán	3.23	ND	0.013	ND	0.018	0.350	192.51	30.93	2.075	ND.	3 185.6	(Shahabpour <i>et al.</i> , 2005)
Northumberland, Reino Unido	3.29	ND	97	ND	ND	ND	278	165	ND	ND	6 334	(Jarvis <i>et al.</i> , 2006)
Kemerovo, Rusia	1.67	11.9	27	8.6	0.520	4.7	2500	0.78	1.5	ND	ND	(Olenchenko <i>et al.</i> , 2016)
Mina La Poderosa España	2.4	6.50	ND	1.257	0.362	96.87	1052	3.707	60.51	ND	7532	(Torres <i>et al.</i> , 2018)
Cuenca del río Cobica, España	- 1.56	118	2400	741.916	2.524	339	59 513	2073	690	ND	186 707	(Sarmiento <i>et al.</i> , 2018)
Sudáfrica	1.65	ND	249	ND.	0.26	1.80	154	113	10.1	431	6 305	(Feng <i>et al.</i> , 2000)
Queensland, Australia	2.7	ND	780	ND	ND	44.54	253	71.58	21.97	ND	13 600	(Edraki <i>et al.</i> , 2005)

Croydon, Australia	3.9	ND	17.68	0.004	0.084	0.990	0.044	0.609	1.918	ND	ND.	(Parbhakar-Fox et al., 2014)
--------------------	-----	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----	-----	------------------------------

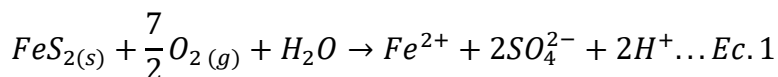
ND= Dato no disponible

El DAM asociado con minas subterráneas ha sido durante mucho tiempo considerado un riesgo ambiental serio, en cuyo caso, el contenido de pirita es la causa principal de la contaminación del agua.

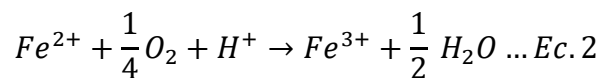
Cuando la pirita presente en las minas se expone al aire, es oxidada y en contacto con el agua del medio ambiente es capaz de generar ácido sulfúrico y Fe^{2+} (**Ec. 1**) que al reaccionar nuevamente con el oxígeno atmosférico se oxida produciendo Fe^{3+} (**Ec.2**), el cual, por una parte es capaz de oxidar de manera anaerobia a la pirita y otros sulfuros metálicos presentes (**Ec.4**), y por otra parte, puede hidrolizarse y precipitar en presencia de sulfato dando lugar a hidroxisulfatos y liberando más iones H^+ (**Ec.5 y 6**), generando una mayor acidez del sistema, dando lugar a un agua rojiza oscura con valores de pH menores a 2.5.

A continuación, se presentan las reacciones químicas que rigen el fenómeno de generación del DAM:

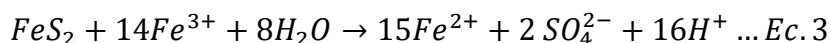
Oxidación de sulfuros (pirita) en medio aerobio por presencia de oxígeno (Akcil & Koldas, 2006):



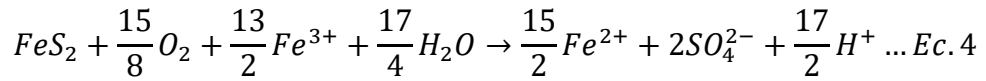
Oxidación del Fe^{2+} por oxígeno para la producción de Fe^{3+} como agente oxidante (Akcil & Koldas, 2006):



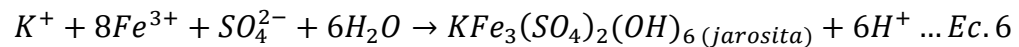
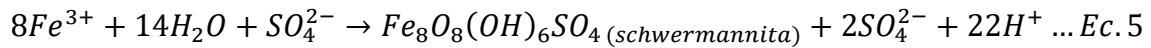
Oxidación de sulfuros (pirita) en medio anaerobio por Fe^{3+} :



Reacción de oxidación de sulfuros en medio aerobio y anaerobio para la generación de DAM:



Adicionalmente puede llevarse a cabo la hidrólisis y precipitación del Fe^{3+} y sulfatos, que dará lugar a un aumento en la concentración de H^+ , disminuyendo el pH y realimentando el proceso de generación de DAM como se muestra a continuación:



(Song *et al.* 2019)

Durante el proceso de generación del DAM se pueden observar, en general 3 etapas (Romero, 2004):

Etapa inicial: En la que predominan las reacciones de oxidación química (**Ec. 1 y 2**), donde los protones liberados son neutralizados por los minerales carbonatados, hidróxidos y aluminosilicatos, manteniendo condiciones desde neutras a básicas ($pH \geq 7$), propiciando la precipitación de minerales secundarios que controlan la movilidad de los Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) liberados durante la oxidación (Romero, 2004).

Etapa intermedia: En donde coexisten las reacciones de oxidación química y biológica, generando una mayor acidez, que agota los minerales con potencial de neutralización, el pH del drenaje disminuye entre 4.5 y 3.5, dando lugar al desarrollo de microorganismos acidófilos como *Gallionella ferruginea* y *Metallogenium symbioticum*, capaces de catalizar la oxidación del Fe^{2+} presente en la pirita (Walsh & Mitchell, 1972).

Etapa final: Predominan las reacciones de oxidación catalizadas biológicamente. Existe una elevada producción de protones, donde se alcanzan $pH < 3.5$, dando lugar al desarrollo de microorganismos acidófilos como: *Acidithiobacillus* spp., *Thiobacillus* spp. (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus caldus*), *Leptospirillum* sp. (*L. ferriphilum*, *L. ferrooxidans*), entre otros que son capaces de aportar el 75% del DAM producido (Edwards *et al.*, 2000).

Además de los microorganismos enunciados anteriormente, dependiendo de la temperatura del sistema de minas, se desarrollarán otros géneros microbianos como se muestra en la **Figura 4**.

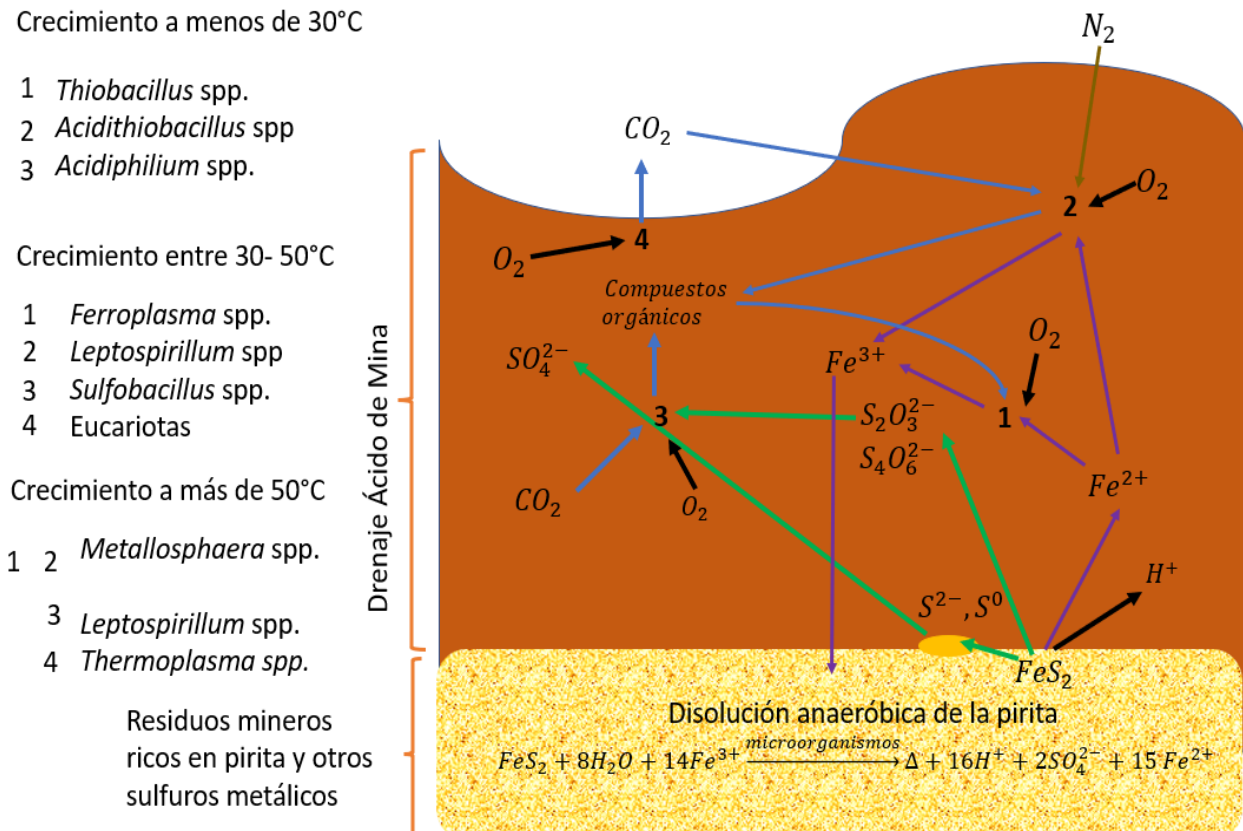


Figura 4. Potencial del ciclo del hierro, azufre y carbono basado en las capacidades metabólicas asociadas con los microorganismos generadores de DAM. Modificado de Baker & Banfield (2003)

La **Figura 4** muestra las reacciones de oxidación de sulfuros mediadas por los microorganismos. En la columna izquierda se encuentran los microorganismos capaces de desarrollarse, según su temperatura óptima de crecimiento. En el caso de microorganismos psicrótrofos (que crecen óptimamente a <30 °C) tenemos el desarrollo de los géneros *Thiobacillus* spp., *Acidothiobacillus* spp. y *Acidophilum* spp. Para aquellos de los mesófilos tenemos a los géneros *Ferroplasma* spp., *Leptospirillum* spp., *Sulfobacillus* spp., y algunos eucariotes como microalgas. En el caso de los termófilos tenemos a *Metallosphaera* spp., *Sulfobacillus* spp. y *Thermoplasma* spp.

Los factores químicos, físicos y biológicos son importantes para la determinación de la velocidad de generación del DAM, algunos de ellos son los siguientes:

- pH.
- Temperatura.
- Contenido de oxígeno.
- Actividad química del Fe^{3+} .
- Grado de saturación de agua (de los residuos sulfurados).
- Área superficial expuesta de los sulfuros metálicos.
- Actividad bacteriana.

5.2 SISTEMAS DE TRATAMIENTO PARA EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM).

Los sistemas de tratamiento utilizados para la remediación del DAM pueden dividirse en dos grandes rubros, dependiendo del tipo de procesos y materiales utilizados:

a) Tratamientos abióticos: aquellos que requieren únicamente la adición de un agente neutralizante inerte de origen inorgánico, como puede ser la adición de cal, roca caliza, amoníaco, etc.

b) Tratamientos biológicos: Son aquellos en los que se hace uso de los organismos vivos para generar alcalinidad e inmovilizar los metales presentes en el DAM. En estos últimos pueden incluirse tecnologías como el desarrollo de humedales y biorreactores (Johnson & Hallberg, 2005).

Estos sistemas, a su vez, pueden subdividirse de acuerdo con el mantenimiento requerido, en:

c) Sistemas de tratamiento activo: aquellos que requieren un mantenimiento constante mediante la adición de un agente neutralizante para el control del DAM. Se desarrollan mediante arreglos o equipos portables de tratamiento *in situ*. Los arreglos pueden incluir plantas de lodos de alta y baja densidad, reactores con adición de carbonatos, sistemas de reactores microbianos y plantas de cristalización.

d) Sistemas de tratamiento pasivo: aquellos que se diseñan para tener un mantenimiento mínimo (Johnson & Hallberg, 2005). Son los más adecuados para tratar DAM de baja acidez (<800 mg CaCO_3/L), bajos caudales (<50 L/s) y, por lo tanto, bajas cargas de acidez (<100 - 150 kg $\text{CaCO}_3/\text{día}$) (Taylor *et al.*, 2005).

Entre los sistemas de tratamiento pasivo se incluyen los siguientes: drenes de calizas oxigénicos abiertos, drenes de calizas anóxicos, pozos de desviación de calizas, camas de caliza pirolusita, humedales aerobios y anaerobios, sistemas de reducción y alcalinización, barreras permeables reactivas, camas de lixiviación de

escorias, microencapsulación/pasivación de sulfuros, cubiertas electroquímicas, sistemas de desplazamiento, gas redox y cubiertas productoras de alcalinidad (Taylor *et al.*, 2005).

Los sistemas de tratamiento pasivo convencionales incluyen aquellos que pueden ser utilizados por tiempos prolongados como: la construcción de humedales anaerobios y biorreactores sulfato-reductores. Los sistemas emergentes incluyen la fitorremediación.

La construcción de un sistema de tratamiento pasivo depende de varios factores como las características de las aguas, el caudal, el tamaño del área de construcción, la topografía local y el medio ambiente.

Existen numerosos sistemas de tratamiento que hacen uso de este tipo de procesos, como se observa en la **Figura 5**.

Sin embargo, es necesario seleccionar adecuadamente el sistema de tratamiento que se debe utilizar para cada caso, ya que de ello dependerá la eficacia del sistema y el mantenimiento que deberá realizarse. Para ello deben considerarse el pH, caudal y la carga de metales pesados del DAM a tratar (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Algunas veces puede ser necesaria la adaptación de sistemas híbridos para cumplir con los estándares regulatorios antes de la descarga del DAM a los cuerpos de agua locales. Los costos de instalación de estos sistemas pueden ser caros y requieren de un monitoreo y mantenimiento periódico, además de generar una cantidad considerable de lodos, cuyos costos de remoción y disposición pueden ser altos (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

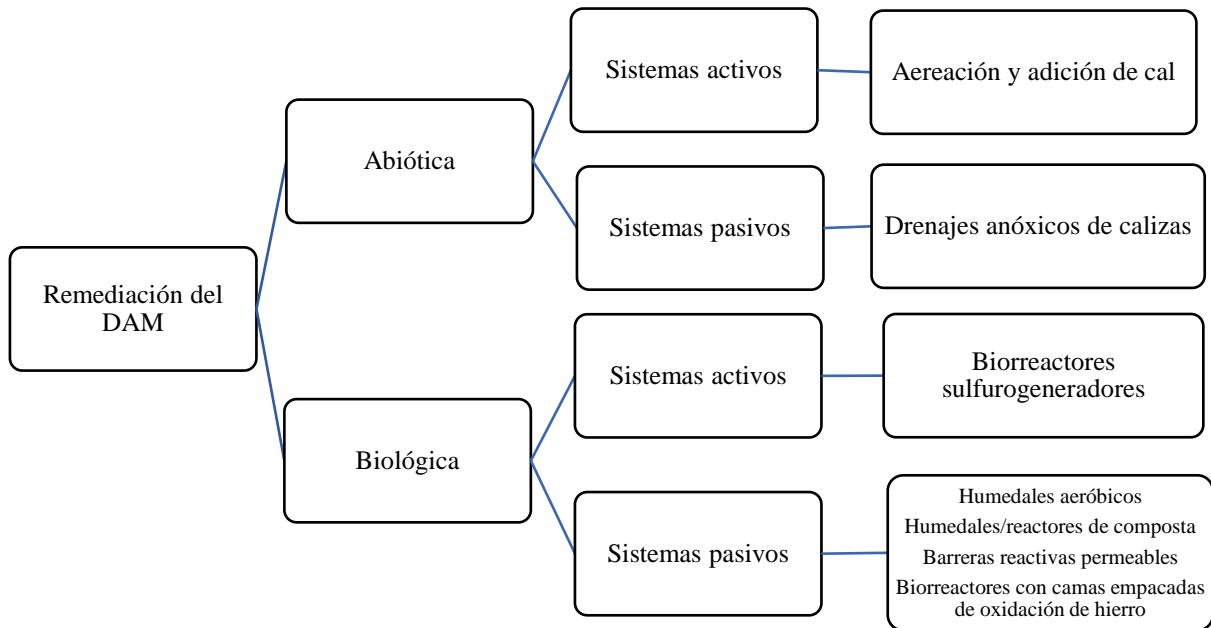


Figura 5. Tecnologías de remediación abióticas y biológicas para el tratamiento de drenaje ácido de mina. Modificado de Johnson & Hallberg (2005)

5.2.1 Sistemas de tratamiento activo

Los sistemas de tratamiento activo comúnmente utilizan la adición de varios agentes químicos, que neutralizan acidez y precipitan metales en el DAM. Algunos de los agentes químicos ampliamente utilizados son: roca caliza (CaCO_3), cal hidratada (Ca(OH)_2), sosa cáustica (NaOH), cenizas sódicas (Na_2CO_3), óxido de calcio (CaO), amoníaco (NH_3), óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2).

La eficiencia de cada una de ellas depende de factores como la particularidad del sitio (variación estacional), la carga diaria y concentración de metales en el DAM. Por tanto, una selección adecuada resulta de suma importancia para efectuar un tratamiento adecuado.

Algunas de las ventajas de los procesos de tratamiento activo son las siguientes: no se requiere de grandes instalaciones o construcciones, son procesos rápidos y efectivos, removiendo acidez y metales; además en general, tienen un bajo costo asociado con el manejo y disposición de lodos en comparación con los tratamientos pasivos (RoyChowdhury et al., 2015).

Sin embargo, el uso de tratamientos activos presenta ciertas desventajas como son: el requerimiento de la dosificación constante del agente químico seleccionado, un suministro de energía constante para un funcionamiento adecuado, un mantenimiento regular, por lo anterior, es muy difícil su implementación en sitios lejanos como las minas abandonadas (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

5.2.2 Sistemas de tratamiento pasivo

Los sistemas de tratamiento pasivo pueden clasificarse en dos grupos: convencionales y emergentes. A continuación, se describen brevemente sus características:

Los sistemas de tratamiento pasivo convencionales incluyen aquellos que pueden ser utilizados por tiempos prolongados como la construcción de humedales anaerobios y biorreactores sulfato reductores. Los sistemas emergentes incluyen la fitorremediación.

La construcción de un sistema de tratamiento pasivo depende de varios factores como: las características de las aguas, el caudal, el tamaño del área de construcción, la topografía local y el medio ambiente (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

A continuación, se presentan algunos de los principales sistemas de remediación pasiva del DAM que pueden ser utilizados.

5.2.2.1 Canales abiertos de calizas

Los canales abiertos de calizas (OLC, por sus siglas en inglés), son trincheras o piletas lineales llenas con roca caliza. El desempeño de estos canales depende de diferentes variables como: la pendiente, el pH, la velocidad del flujo, el espesor de los recubrimientos de las rocas calizas, entre otros.

Los OLC son más eficientes durante los primeros 4 a 6 meses de operación, sin embargo, su efectividad disminuye debido a la formación de películas que pasivan a la roca debido a la precipitación de hidroxisulfatos de Fe como la schwertmanita (Rose & Lourenso, 2000).

En cuanto a la eficiencia de lo OLC, son capaces de remover entre 4 y 69% de la acidez, 72% del Fe y 20% de Mn y Al del DAM. Generalmente se utilizan en combinación con otros sistemas de tratamiento pasivo.

Cabe resaltar que la mayor ventaja de este sistema es el bajo costo, pues no requiere mantenimiento, pero si una construcción apropiada (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

5.2.2.2 Camas de lixiviación de calizas

Las camas de lixiviación de calizas (LSB, por sus siglas en inglés) son piletas construidas que reciben las aguas del DAM sin alcalinidad y metales disueltos, estas camas de caliza son diseñadas para tener un tiempo de retención de al menos 12 h. Este tipo de tecnología se ha utilizado en Alabama y Tennessee (Skousen & Ziemkiewicz, 2005), y las capas pueden ser reabastecidas cuando sea necesario. (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

5.2.2.3 Camas de lixiviación de escorias

El sistema de camas de lixiviación de escorias (SLB, por sus siglas en inglés), utiliza una cama de escorias de acero fina, la cual debe estar libre de metales como Fe, Al y Mn.

Con los SLB, es posible producir una alcalinidad de 2 000 mg L⁻¹, que puede ser repuesta fácilmente (RoyChowdhury *et al.*, 2015), y se ha implementado en lugares como Mingo County, Preston County en Virginia del Oeste y en la cuenca de la vertiente del Racoon al sur de Ohio. Sin embargo, uno de los principales problemas de este sistema es la formación de gruesas capas de precipitados que limitan el flujo en las tuberías (Goetz & Riefler, 2014).

5.2.2.4 Drenes de calizas anóxicos

Los drenes de calizas anóxicos (ALD, por sus siglas en inglés), son sistemas subterráneos de calizas comúnmente de 30 m de longitud, 1.5 m de profundidad y 0-20 m de ancho, impermeables al aire y agua.

En los ALD, se introduce DAM previamente anóxico que reacciona con las calizas produciendo CO₂, el cual, al no poder escapar, aumenta la alcalinidad. En condiciones anóxicas la precipitación del hierro no ocurre, en estos sistemas es necesario establecer un pH de 6.0 ya que la precipitación de hidróxidos de Fe y Al pueden formar cubiertas de pasivación en la roca y el pH es un factor limitante especialmente para la precipitación del Fe.

Los ALD se usan comúnmente asociado a sistemas de tratamiento pasivo con humedales aerobios o anaerobios (RoyChowdhury *et al.*, 2015), y ha sido utilizado en Howe Bridge, Morrison y Buck Mountain en Pensilvania, demostrando ser efectivo en la producción de alcalinidad (Cravotta, 2003).

5.2.2.5 Tratamientos del DAM mediante biorreactores

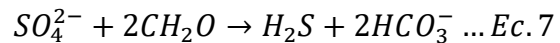
El uso de las bacterias sulfato reductoras para el control de los EPTs en aguas contaminadas ha sido ampliamente estudiado. Su importancia radica en las ventajas potenciales que representa la precipitación de estos elementos como sulfuros, ya que los lodos generados son más densos, el volumen generado es menor y los productos de solubilidad de estos compuestos son generalmente menores que los de sus respectivos hidróxidos (Jalali & Baldwin, 2000; Jong & Parry, 2006).

5.2.2.6 Biorreactores anaerobios sulfato reductores

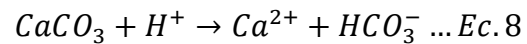
También se ha desarrollado el uso de biorreactores para el tratamiento del DAM mediante el uso de bacterias sulfato reductoras anaerobias de los géneros *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobacter* y *Desulfomaculum* (RoyChowdhury *et al.*, 2015). Estos biorreactores han demostrado una buena eficiencia en la

remoción de elementos como Fe, Cu, Cd, Mn y Zn (Zhang *et al.*, 2016), incluso en altas concentraciones (Bai *et al.*, 2013).

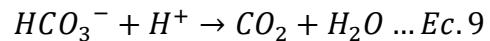
Estos biorreactores se componen de una capa rica en materiales orgánicos mezclados con caliza, a través de los cuales pasa verticalmente el DAM. La capa orgánica sirve de soporte para las bacterias sulfato reductoras, en esta capa el sulfato se reduce a ácido sulfhídrico y oxida a la materia orgánica produciendo bicarbonatos según la siguiente reacción:



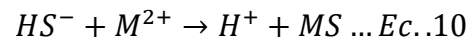
La reacción del DAM con las calizas causa su disolución, liberando bicarbonato y calcio, según la siguiente reacción:



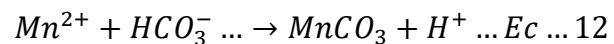
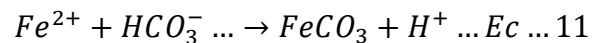
Una vez liberado el bicarbonato al medio rico en H^+ , continúa reaccionando con el H^+ , disminuyendo la concentración de H^+ y liberando CO_2 y H_2O , ayudando al proceso de neutralización como se muestra a continuación:



Por otra parte, en estos sistemas anaerobios la forma más común de precipitación es vía sulfuros, que se lleva a cabo según la siguiente reacción:



En donde M^{2+} representa metales divalentes como Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} , y MS representa el sulfuro metálico correspondiente. Además de que pueden precipitar en forma de hidróxidos o carbonatos, según se muestra en las siguientes reacciones:



La eficiencia de estos reactores depende de varios factores, sin embargo, la remoción de sulfatos depende del área superficial disponible y del tiempo de retención hidráulica. El mejor intervalo de pH para estos reactores se encuentra entre 5 y 8, sin embargo, también se han encontrado bacterias ácido-tolerantes a pH menores (2.8-3.5), con una menor remoción de sulfatos (14-35%) (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

5.2.2.7 Tratamiento de DAM vía humedales

Otra de las estrategias utilizadas para la remediación del DAM es la construcción de humedales que aprovechan el desarrollo de los ecosistemas formado por diversos organismos acidófilos, los cuales pueden ser aerobios o anaerobios (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

5.2.2.7.1 Tratamiento de DAM vía humedales aerobios

Los humedales aerobios son de aguas superficiales (profundidad <30 cm), que proveen tiempos de retención suficientes para oxidar y precipitar los hidróxidos metálicos presentes en el DAM.

Este tipo de humedales se ha utilizado en Cornwall, Inglaterra (Hallberg & Johnson, 2005), en estos casos también es posible utilizar especies vegetales como *Typha* sp., *Juncus* sp. y *Scirpus* sp., que regulan el flujo, estabilizan y acumulan metales pesados, mantienen la microbiota e incrementan el valor estético del sitio contaminado (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Los humedales en los que se utilizan especies vegetales se promueve la remoción de elementos potencialmente tóxicos del agua a través de mecanismos como: fitoextracción, fitovolatilización, y rizofiltración (rizoestabilización, rizoacumulación), entre otras.

En la fitoextracción, las plantas hiperacumuladoras toman los metales del sustrato del humedal y los captan en sus raíces y/o brotes; mientras que, en la fitovolatilización se favorece la volatilización de metales como el Hg.

Por otra parte, en la rizofiltración, las plantas absorben, adsorben o precipitan los metales en la rizosfera (zona de influencia de la raíz que en condiciones normales existe a causa de la liberación continua de metabolitos que sirven de sostén a la microbiota (López, 1991)). Los estudios han reportado que la retención de metales es mayor en las células del humedal que la captada en los tejidos vegetales.

Especies vegetales como *Typha latifolia*, *Scirpus validus*, *Phragmites australis* y *Oryza sativa* forman placas en la epidermis de la raíz por la producción de hidróxidos y óxidos metálicos, evitando la translocación de los metales en los tejidos de las plantas. Es común que estas placas se encuentren formadas por Fe, Al o Mn.

Este tipo de humedales son particularmente efectivos en la remoción de Fe, Al y Mn, los primeros dos son principalmente almacenados en la rizosfera, mientras que el Mn se distribuye en toda la planta (RoyChowdhury *et al.*, 2015). Además, también se ha reportado su utilidad en la remoción de metales como el Cu (Nyquist & Greger, 2009).

Finalmente, en este tipo de humedales, la cantidad de metales retenidos siempre será mayor que la de los metales extraídos en humedales aerobios con ausencia de especies vegetales, se ha reportado que este tipo de humedales tienen la capacidad de remoción de 69 kg Al año⁻¹, 8 089 kg Fe año⁻¹ y 130 kg Mn año⁻¹ (Karathanasis & Jonson, 2003). Además de más de 20 años de esperanza de vida. Sin embargo, para su implementación es necesario considerar que su eficiencia se encuentran la influencia del pH de entrada del fluido a tratar, ya que la eficiencia de estos sistemas decrece a pH menores a 5 (Karathanasis & Jonson, 2003).

5.2.2.7.2 Tratamiento de DAM vía humedales anaerobios

Los humedales anaerobios son construidos con sustratos ricos en materia orgánica, que proveen las condiciones reductoras, además de agentes neutralizantes como la roca caliza.

Frecuentemente, los humedales anaerobios son construidos de manera subterránea y desprovistos de vegetación para promover un ambiente anaerobio adecuado que permita su funcionamiento.

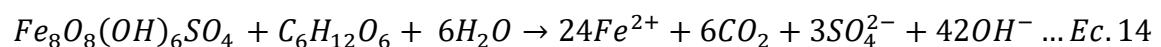
En este tipo de sistemas, la acidez neta del DAM es removida por la disolución de las calizas y el metabolismo de las bacterias hierro y sulfato reductoras (RoyChowdhury *et al.*, 2015). Este tipo de humedales son especialmente útiles para el manejo del Fe, Mn y Al, y han sido utilizados en la remediación de DAM al sureste de Ohio, EUA (Mitsch & Wise, 1998).

Para su implementación, primeramente, los sustratos son preparados con una mezcla de sustancias biodegradables, que pueden incluir abonos de diversas especies y/o compostas para mantener las comunidades microbianas que intervendrán en la remoción de los metales a tratar.

Algunas veces, los sistemas de humedales anaerobios pueden ser desarrollados como sistemas productores de alcalinidad y reductores (RAPS, por sus siglas en inglés), o por sistemas sucesivos productores de alcalinidad (SAPS, por sus siglas en inglés). En estos sistemas, el DAM primeramente fluye a través de una capa de composta que remueve el oxígeno disuelto y promueve la reducción del hierro y sulfato, para después pasar por una cama de grava de caliza que aporta alcalinidad. Para finalmente precipitar y retener los hidróxidos de hierro para que el agua tratada siga su curso hacia tanques de sedimentación o humedales aerobios (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Los mecanismos por los que se logra la remoción de los EPT incluyendo a los metales es diversa e incluyen mecanismos de precipitación y de sorción. La retención de metales por precipitación como óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfuros también sucede, sin embargo, se encuentra limitada por el tiempo y depende de la densidad y volumen de las celdas del humedal (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Sin embargo, para el caso de elementos como el hierro, es necesario considerar que puede existir una disolución reductiva de los oxihidróxidos presentes en forma de schwertmanita por bacterias como *Acidobacterium* spp, según se ha reportado por Coupland & Johnson (2008):



Por otra parte, también se generan mecanismos de sorción de metales, los cuales ocurren en los sustratos mediante reacciones de complejación e intercambio. Inicialmente entre el 50 y 80% de los metales removidos se debe a la sorción, la cual decrece con el tiempo por la saturación del sustrato.

La mayor desventaja de los humedales anaerobios es la disminución de su eficiencia con el tiempo. Se estima que la saturación de los sustratos ocurre entre 1-7 meses, por lo que es necesario añadir más materia orgánica. Además, el tiempo de vida del sistema se puede ver afectado si las plantas en la parte superior introducen sus raíces a las capas anaerobias, permitirán el ingreso de oxígeno que limitará las condiciones reductoras del humedal (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Este tipo de humedales anaerobios ha sido probado en la Mina de Wheal Jane en Cornwall, Inglaterra, e incluso se ha logrado implementar ambos sistemas, tanto instalaciones de humedales aerobios como anaerobios.

Para el caso de la Mina de Wheal Jane, el sistema estaba compuesto por una celda anóxica, un dren de calizas, cinco celdas aerobias, una segunda celda anóxica y un filtro de roca (Whitehead *et al.*, 2005). En general, este sistema fue capaz de remover Fe y sulfato entre 55 y 92% y entre 3 y 38%, respectivamente; además de remover otros metales como Cd, Cu y Zn, según la velocidad del flujo en el pretratamiento del DAM (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Sin embargo, es necesario reconocer que la eficiencia de estos sistemas de humedales anaerobio es variable. Los retos de los tratamientos vía humedales incluyen lo siguiente:

- i) Los efectos tóxicos del DAM en los organismos del humedal.
- ii) La disposición de la biomasa no viable o el exceso de biomasa que contiene a los EPTs.
- iii) La variación de las estaciones del año.

- iv) Las fallas catastróficas del sistema que ocurren debido al uso insuficiente del área de tratamiento.
- v) Una sobrecarga de EPTs y una inadecuada producción de alcalinidad.
- vi) Un ciclado inútil de hierro y azufre (Kaksonen & Puhakka, 2007).

Además, debe considerarse que estos sistemas suelen ser poco efectivos para la remoción de elementos como el manganeso (Song *et al.*, 2012).

5.2.2.7.3 Humedales de flujo vertical o barreras reactivas permeables (SAPS)

En estos sistemas, el DAM fluye a través de capas ricas en materia orgánica, seguida por una cama de roca caliza, antes de descargar al sistema de drenaje. Estos sistemas reducen el hierro férrico a hierro ferroso y eliminan el oxígeno disuelto, condiciones que favorecen la reducción de sulfatos y la precipitación de sulfuro de hierro. Una serie de tubos de drenaje se colocan debajo de las capas de roca caliza que llevan el agua a una pileta aerobia donde el ion ferroso residual se oxida y precipita. Este tipo de sistemas fueron probados en Howe Bride, PA, EUA, entre 1992-1993, en conjunción con un sistema de drenes anóxicos de calizas (ALD), demostrando tener potencial en el control del pH y del Fe (Kepler & McCleary, 1994).

5.2.2.8 Sistemas emergentes vía fitorremediación

Estos sistemas pueden ser acoplados a los sistemas de humedales artificiales, aprovechando el uso de las plantas y los microorganismos asociados para la descontaminación del agua (Barbosa *et al.*, 2015). La fitorremediación puede ser aplicada tanto a suelos como a aguas impactadas por el DAM, esta remediación envuelve dos mecanismos: fitoextracción y fitoestabilización.

En el proceso de fitoextracción, las especies vegetales extraen los elementos tóxicos de los sitios contaminados y los almacenan en su biomasa. Por otra parte, la fitoestabilización proveer de una cubierta vegetal a los suelos propensos a la erosión que se encuentran altamente contaminados, en condiciones en donde, con

una alta concentración de elementos potencialmente tóxicos, donde la remoción no es posible. La fitoestabilización es una buena alternativa para su inmovilización en la rizosfera, con lo cual se minimiza la exposición al ecosistema circundante, ya que los sistemas de raíces protegen a los suelos de la erosión y lixiviación (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

El éxito de la fitorremediación se encuentra en la selección apropiada de las especies vegetales hiperacumuladoras, que son aquellas que acumulan más de 0.1% de metales como Cu, Pb, Cd, Cr, Ni y Co, y/o 1% de elementos como Zn y Mn en masa seca.

Algunas de las especies vegetales utilizadas en la fitorremediación de sitios impactados con DAM descritas por RoyChowdhury (2015) son las siguientes:

Tabla 2 Especies vegetales usadas para la fitorremediación de sitios impactados con DAM (Modificada de RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Especies vegetales	Familia	Metales implicados	Ventajas
<i>Atriplex halimus</i> L.	<i>Amaranthaceae</i>	Cd, Zn	Tolerante a las sequías, previene la erosión
<i>Cichorium intybus</i>	<i>Asteraceae</i>	Pb	Acumula Pb en biomasa
<i>Cynodon dactylon</i>	<i>Poaceae</i>	Cd, Cu, Pb, Zn	Acumulación de metal, cobertura vegetal
<i>Cyperus alternifolius</i>	<i>Cyperaceae</i>	Cd, Cu, Mn, Pb, Zn	Ácido tolerante
<i>Thlaspi caerulescens</i>	<i>Brassicaceae</i>	Cd, Zn	Hiperacumulador de Cd y Zn
<i>Chrysopogon zizanioides</i>	<i>Poaceae</i>	Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn	Hiperacumulador de metal, tolerante al ácido, prevención de erosión del suelo y estabilización del suelo
<i>Thypha capensis</i>*	<i>Typhaceae</i>	Zn, Mn, Ni y Fe	Acumuladora de Fe y Zn en condiciones alcalinas. Absorción de Ni y Mn
<i>Arundo donax</i>	<i>Poaceae</i>		

*(Merwe *et al.*, 1990)

5.2.3 Materiales con uso potencial en la remediación de EPTs del DAM

5.2.3.1 *Uso de materiales carbonosos*

El uso de materiales carbonosos, con una fracción importante de carbono, han sido investigados para su aplicación el control de los EPTs presentes en el DAM, en su mayoría como fuentes de carbono para el desarrollo de microorganismos.

Estos materiales pueden ser más o menos lábiles, y por tanto disponibles para el desarrollo del microbiota presente en los sistemas de remediación. Por una parte, los materiales menos lábiles como la lignita, la turba y el biochar, funcionan como soporte de los microorganismos y como materiales sorbentes de los EPTs. Mientras que, los más lábiles como las compostas, paja, aserrín y demás residuos orgánicos, funcionan principalmente como fuente de carbono para los microorganismos sulfato reductores.

5.2.3.1.1 **Uso de materiales carbonosos no lábiles**

El uso de materiales poco lábiles para la remoción de EPTs en el DAM ha sido motivo de investigación, algunos de estos materiales son los siguientes:

- **Lignito**, se ha reportado con una gran capacidad de sorber los EPTs presentes en el DAM entre los que destacan Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Zn y Ca (Mohan & Chander, 2006).
- **Turba de *Sphagnum***, se ha reportado para la remoción de Fe y Mn en el DAM, obteniéndose buenas eficiencias para remoción de Fe mediante mecanismos de oxidación y precipitación y en menor medida sorción. Mientras que, para el Mn, el principal mecanismo es el intercambio iónico de la especie Mn^{2+} (Henrot & Wieder, 1990).
- **Biochar de residuos de pollo**, se ha demostrado una completa remoción de Fe, Al y Cu, además de una remoción del 99% para el As, 61% para Zn y 31% para Mn en experimentos en columnas, lo cual se encuentra asociado a la neutralización y sorción de los constituyentes tóxicos del DAM (Oh & Yoon,

2013). Por tanto, el uso de estos materiales en el tratamiento del DAM, puede ser una alternativa eficaz que promueva la remoción de los EPTs solubles.

5.2.3.1.2 Materiales carbonosos lábiles

El uso de materiales de origen orgánico puede ser utilizado con eficacia para el control de los EPTs presentes en aguas contaminadas como es el caso del DAM, ya sea por mecanismos directos, como son la sorción o precipitación o por mecanismos indirectos, los cuales pueden ser mediados biológicamente promoviendo el crecimiento de microorganismos que intervienen en la sorción o precipitación vía sulfuros de los EPTs contenidos en el DAM.

Algunas de las tecnologías que han sido desarrolladas para la remediación del DAM mediante el uso de materiales orgánicos son las siguientes:

- Uso de estiércol de pollo o ganado bovino y aserrín en experimentos en lotes y columnas, con eficiencias de remoción del 99.7-100% para Fe, 98.6-99.9% para Zn, 99.6-100% para Cu, 99.9- 100% para Cd, 98.7-100% para Ni y entre 64.7 y 100% para Mn. En este caso, se encontró que los fenómenos predominantes en los experimentos en lotes fueron la sorción y precipitación de hidróxidos, sin embargo, en columnas se observó adicionalmente la sulfato-reducción, promoviendo remociones considerables (Zhang & Wang, 2014).
- Planta piloto con el uso de una mezcla de composta de estiércol bovino, composta fúngica, aserrín y paja de arroz, con retenciones hidráulicas de 4 días, obteniendo eficiencias de remoción de 100% para Al, 68-92% para Fe, 49-61% para Mn (Song *et al.*, 2012).
- Uso de biorreactores de sustrato de soporte sólido compuesto por aserrín, paja y estiércol (Whitehead *et al.*, 2005).
- Biorreactores en lotes con mezclas de hojuelas de madera de maple, musgo de turbera, composta de hojarasca, composta de coníferas, estiércol de pollo y aserrín de coníferas y etanol. Encontrándose eficiencias de remoción de

100% de Fe, 99% para Mn, Cd y Ni y 94% para Zn, en el caso de las mezclas, pero baja reactividad en su uso independiente (Zagury *et al.*, 2006).

En todas ellas, se aprovechan los materiales orgánicos como fuentes de carbono para el desarrollo de microorganismos sulfato reductores, capaces de liberar H₂S al medio para lograr la precipitación de EPTs presentes en el DAM.

5.2.3.2 Uso de materiales carbonatados

Son los más ampliamente utilizados debido a la facilidad de su disposición en algunas zonas mineras, ya que muchas veces, este tipo de materiales forman parte de la roca encajonante. Entre estos materiales cabe destacar el uso de la roca caliza, compuesta principalmente por calcita, dolomita y otros minerales carbonatados como la magnesita, rodocrosita, etc. El uso de roca caliza ha sido ampliamente utilizado para el tratamiento de DAM a fin de aumentar el pH y lograr la precipitación de los elementos potencialmente tóxicos (EPTs) que están presentes en él. Sin embargo, una de las limitantes más importantes es la solubilidad de los componentes de la roca caliza, la cual puede componerse principalmente de minerales carbonatados como la calcita y la dolomita. Según estudios sobre la solubilidad de estos minerales, los valores de pK_{ps} son 8.48 para la calcita (Sass *et al.*, 1983) y 16.5 para la dolomita (Michalowski & Asuero, 2012).

A continuación, se presenta la gráfica de solubilidad en función de pH de los dos principales componentes de la roca caliza (**Figura 6.**):

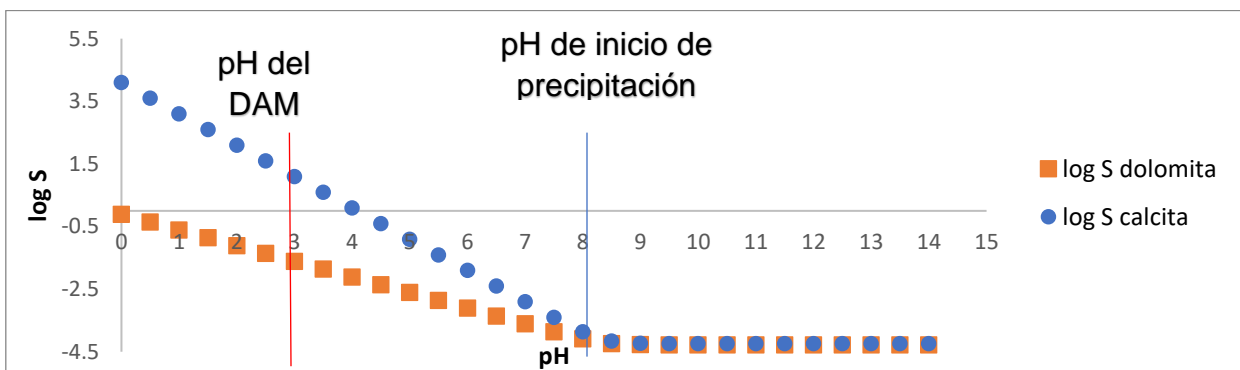


Figura 6. Diagrama de log S en función de pH para los componentes principales de la roca caliza (calcita y dolomita).

En la Figura 4, se observa que los componentes principales de la roca caliza se encontrarán solubles al valor de pH impuesto por el DAM y podrían neutralizar hasta el pH impuesto por la solubilidad del material alrededor de 8.5, según lo indicado en la Ecuación 7.

Según lo reportado, la precipitación de hidróxidos metálicos puede ser el principal mecanismo de retención de los elementos potencialmente tóxicos durante la neutralización con caliza, considerando que, en el DAM procedente de Taxco, Guerrero, se presentan elementos problemáticos como Ca, Fe, Al, Mn, Cd y Zn. Los valores de pH de precipitación para los hidróxidos correspondientes se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3 pH de precipitación para diferentes hidróxidos metálicos contenidos en el DAM.

Especie química	K_{ps}	pH de inicio de precipitación	Especie química	K_{ps}	pH de inicio de precipitación
Fe(OH)₂**	15.1	9.07	Al(OH)₃ amorfo**	32.34	6.03
Fe(OH)₃**	38.6	4.47	Mn(OH)₂**	12.72	9.86
Fe(OH)₃ amorfo*	45.54	2.73	Zn(OH)₂ amorfo**	15.68	8.87
FeOOH goethita*	41.98	3.62	Cd(OH)₂ reciente**	13.6	9.57
FeOOH lepidocrocita*	43.39	3.27	Al(OH)₃ amorfo**	32.34	6.03

Valores tomados de * (Lindsay, 1988) y ** (Ringbom, 1979)

5.2.3.3 Uso de materiales fosfatados

La precipitación de los elementos potencialmente tóxicos en agua mediante el uso de fosfatos es un proceso que se ha desarrollado ampliamente para limitar su movilidad ambiental, algunos de los mecanismos utilizados son los siguientes:

- Inclusión-coprecipitación de Zn, Cd y Ca en oxihidróxidos de hierro, mediada por fosfatos incrementando su selectividad en el siguiente orden $Ca < Cd < Zn$ (Kuo, 1986).
- Precipitación de Cd, Ca, Cu, Pb y Zn (pH 4, 6 y 8) con fosfatos mediante la adición de fosfatos solubles procedentes de cenizas de combustión de residuos municipales (Crannell *et al.*, 2000) o biochar.
- Precipitación de oxalato de zinc en presencia de $Zn_3(PO_4)_2$, mediado por la presencia de hongos filamentosos como *Aspergillus niger* (Sayer & Gadd, 2001).
- Inmovilización de Zn, Pb y Cd vía precipitación de fosfatos metálicos de baja solubilidad, mediante el uso de harina de hueso (Sneddon *et al.*, 2006).

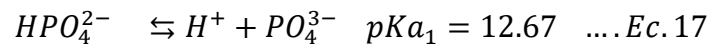
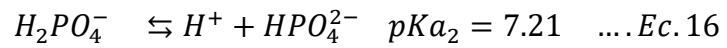
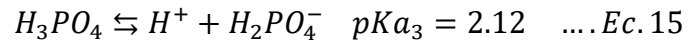
Aunado a eso, se debe considerar que el fosfato es uno de los principales macro nutrimentos necesarios para el desarrollo de la vida.

En cuanto a la eficiencia de estos mecanismos de precipitación se puede atribuir a las constantes de solubilidad tan bajas que presentan los fosfatos de estos elementos, las cuales se muestran en la **Tabla 4**:

Tabla 4 Constantes de precipitación de fosfatos de elementos asociados al DAM

Especie química	K _{ps}	pK _{ps}	Referencia
$Ca_5(PO_4)_3F$	8.60×10^{-61}	60.1	(MacCann, 1968)
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	2.82×10^{-29}	28.6	(Cole & Jackson, 1949)
$FePO_4 \cdot 2H_2O$	3.7×10^{-27}	26.4	(Nriagu, 1972)
$Zn(H_2PO_4)_2$	4.3×10^{-12}	11.4	(Nriagu & Moore, 1984)
$Cd_5(H_2PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	4.00×10^{-26}	25.4	(Chuckhlanstsev & Alyamovskaya, 1961)

Sin embargo, es necesario considerar que la solubilidad de los fosfatos de estos elementos está determinada por las constantes de disociación de las especies en disolución acuosa y su predominio en función del pH, las cuales se presentan a continuación:



Por lo tanto, en disolución acuosa es necesario considerar los intervalos del predominio de las especies protonadas del fosfato con respecto al pH, lo cual se muestra en el diagrama de predominio de especies a continuación (Figura 7):

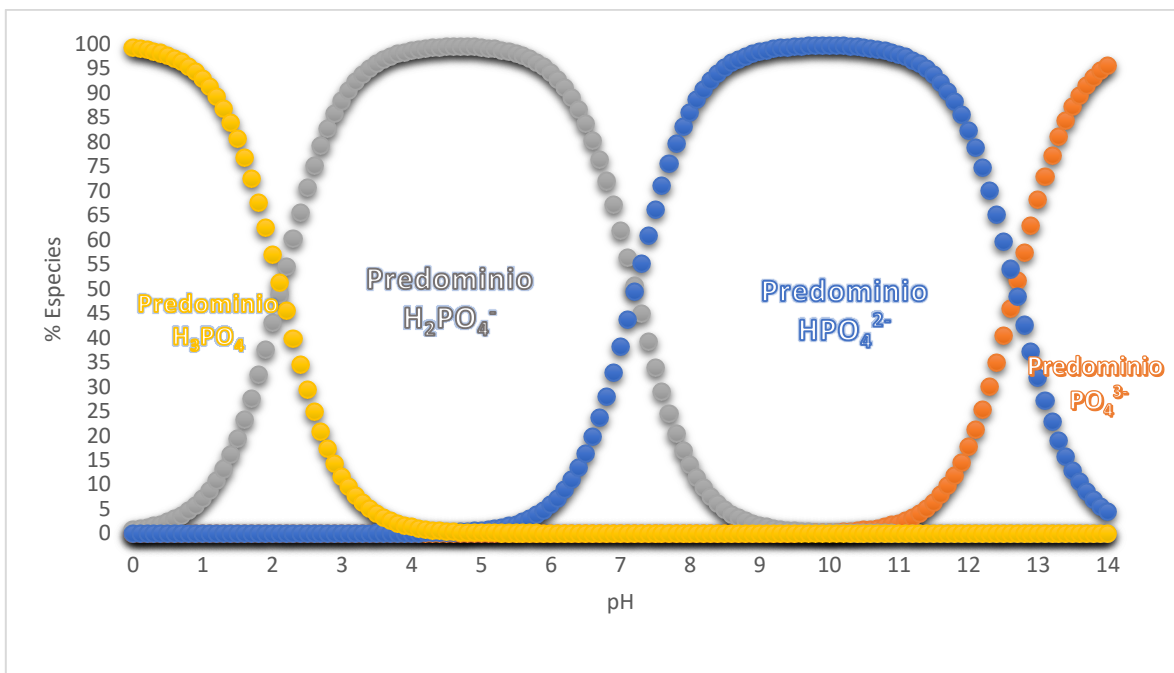


Figura 7. Diagrama de distribución de especies del fosfato con respecto al pH.

5.3 MECANISMOS QUE RIGEN LA MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA.

Los sistemas convencionales de tratamiento pasivo se encuentran, en general, basados en la disolución de la caliza o una combinación de disolución de caliza y la actividad de bacterias sulfato reductoras.

Debido a lo anterior, usualmente su aplicación se encuentra limitada al tratamiento de DAM con concentraciones bajas o intermedias, ya que, en DAM con concentraciones de Al y Fe elevadas, se promueven obstrucciones, pérdida de reactividad y permeabilidad en la caliza, además de que el pH de disolución de la caliza es insuficiente para la precipitación de metales divalentes como Cu, Zn y Mn (Rötting *et al.*, 2008).

Por otra parte, el desarrollo de sistemas de tratamiento pasivo multietapas ha permitido un tratamiento eficiente de corrientes de DAM altamente contaminado con elementos como el Al, Fe y Zn, como es el caso de la planta piloto construida en Monte Romero al norte de la Península Ibérica (Macías *et al.*, 2012).

5.3.1 Mecanismos de remoción de Fe

El hierro es uno de los elementos más abundantes e importantes en el DAM. Uno de los aspectos más importantes en cuanto a este elemento es su estado de oxidación, ya que puede presentarse como Fe^{2+} en su estado reducido, o Fe^{3+} en su estado oxidado. Es común que en el DAM este elemento se encuentre como Fe^{3+} . La oxidación y la subsecuente precipitación del hierro en disolución es uno de los procesos más importantes en el tratamiento del DAM (Hove *et al.*, 2008).

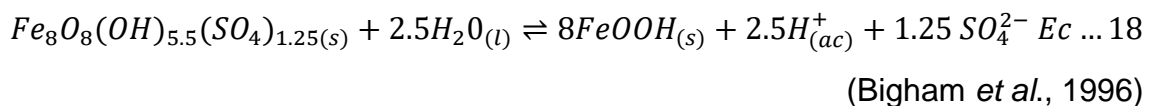
Cabe destacar que, durante los procesos de neutralización del DAM, los valores de pH altos promueven velocidades de oxidación altas que dan lugar a velocidades de nucleación altas, lo que a su vez facilita la formación de partículas finas (Hove *et al.*, 2007).

Por otra parte, la operación a bajos valores de pH brindan una mejor separación debido a la formación de partículas más grandes, aunque pueden ser menos estables químicamente (Hove *et al.*, 2008).

Adicionalmente, a valores bajos de pH, como los presentes en el DAM, se produce la precipitación de hierro en forma de ferrihidrita, schwertmanita, jarosita y goethita, minerales que se caracterizan por tener una alta superficie específica, y que juega un papel importante en el transporte y atenuación de elementos traza (Kim, 2015).

Ya que, se ha demostrado que una de las fases dominantes que controlan la actividad, tanto de los elementos mayoritarios como los minoritarios, en aguas sulfato ácidas es la schwertmanita (Bigham *et al.*, 1996), un mineral poco cristalino con la siguiente fórmula ideal $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$, pero que puede variar dependiendo de la saturación de sus sitios en la superficie con sulfatos hasta $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)_{1.75}$.

En general, la schwertmannita es relativamente inestable y sufre una hidrólisis gradual convirtiéndose en goethita según la siguiente reacción:



Uno de los mecanismos de retención de metales traza es mediante la adsorción de éstos en la superficie de los minerales de hierro formados. Se sabe que la cristalinidad de los óxidos y oxihidróxidos de hierro tiene una fuerte influencia en la adsorción de cationes como Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} , ya que aquellos que presentan una estructura poco cristalina son capaces de adsorber una mayor cantidad de estos elementos a valores de pH más bajos, sobre todo en minerales como la goethita y hematita (Okasaki *et al.*, 1986), aunque, las propiedades de adsorción de los precipitados en drenaje ácido de mina (DAM) difiere de las de los oxihidróxidos de hierro (III) puros como la goethita, schwertmanita y ferrihidrita.

Por ejemplo, la adsorción de Cu y Zn sobre los oxihidróxisulfatos de hierro está limitada por dos factores: La formación de complejos ternarios entre la superficie de

los óxidos, el sulfato adsorbido y el ion metálico, así como la formación de precipitados mediados por bacterias.

Por otra parte, en el caso del Cd su adsorción se encuentra mediada por la presencia de sulfatos y se requieren valores de pH más elevados (Webster *et al.*, 1998).

Además, aniones como los sulfatos, arseniatos y selenatos pueden ser adsorbidos sobre la superficie de estos óxidos. Para el caso de la adsorción de sulfatos, ésta se lleva a cabo mediante la formación de complejos binucleares estables en las condiciones del DAM en los oxihidróxidos de hierro amorfos formados en el DAM a valores de pH entre 2.8 y 3.2. Sin embargo, a pH neutro se lleva a cabo la desorción, y entre el 33 y 50% de los sulfatos adsorbidos son liberados pero que en presencia del ion bicarbonato puede promover la liberación de casi el 60% (Rose & Ghazi, 1997).

La adsorción del sulfato en general se ha estudiado en otras superficies de óxidos e hidróxidos como la goethita (-FeOOH), akaganeita (-FeOOH), lepidocrocita (FeOOH) y hematita y se ha reportado que se forman complejos binucleares como se indica en la **Figura 8**:

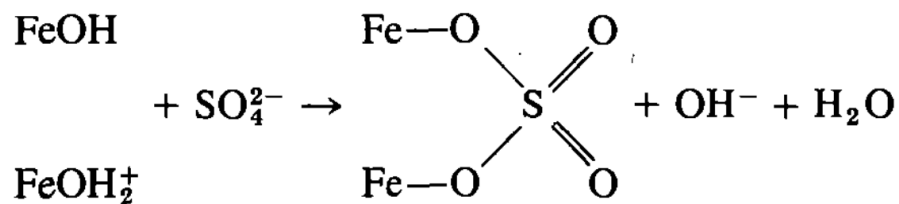


Figura 8. Mecanismo de formación de complejos binucleares que rigen la adsorción de los sulfatos en oxihidróxidos de hierro.

Sin embargo, debe considerarse que la adsorción de sulfatos sobre la superficie de los oxihidróxidos de hierro, inhiben su crecimiento, lo cual puede ser una herramienta útil para el control de la precipitación del hierro en las plantas de tratamiento del DAM (Diz *et al.*, 1999).

Por lo anterior y debido a que la superficie de las partículas más pequeñas de oxihidróxidos de hierro presentan áreas superficiales mayores capaces de adsorber elementos traza (Aston & Chester, 1973), es posible inferir que la precipitación de estos compuestos permitirá mejorar sustancialmente la remoción de metales traza del DAM durante su tratamiento.

5.3.2 Mecanismos de remoción de Al

En cuanto al aluminio soluble presente en el DAM, se ha encontrado que su retención es controlada por mecanismos de precipitación a valores de pH mayores a 5.0, se promueve la formación de precipitados blancos, los cuales pueden estar formados principalmente por minerales como la hidrobasaluminita ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}5\text{H}_2\text{O}$), jurbanita ($\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), lo cual es un factor importante en el control de la concentración de aluminio soluble y de los elementos traza que pueden ser retenidos mediante mecanismos de sorción y coprecipitación en estos minerales (Kim, 2015).

Además, otros compuestos como es el caso de los hidróxidos amorfos de aluminio pueden formar geles, y adsorber de manera eficiente al As (V) a valores menores que el pH del punto isoeléctrico (Anderson *et al.*, 1976), además de promover la adsorción de diversos cationes divalentes ha sido reportado, con el siguiente orden de selectividad: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Mg} > \text{Sr}$ (Kinniburgh *et al.*, 1976).

Por otra parte, también se ha reportado que la alúmina es capaz de adsorber elementos como el cadmio mediante la formación de complejos de esfera externa y complejos mononucleares (Brown & Parks, 1995).

5.3.3 Mecanismos de remoción de As

Uno de los principales mecanismos de remoción de As del DAM es mediante la sorción en los oxihidróxidos formados por la precipitación de los óxidos y oxihidróxidos de hierro.

Tal es el caso de la adsorción de As en schwertmanita que ha demostrado adsorber As y cuya adsorción de As(V) es mayor a valores bajos de pH, mientras que, a valores altos se favorece la adsorción de As (III), (Burton *et al.*, 2009).

En general, los mecanismos de adsorción del As en estas superficies en del DAM envuelven fenómenos como: el intercambio de ligandos con la adsorción superficial y estructural de sulfatos, ya que, en el caso del As (V), se ha reportado la formación de complejos de coordinación monodentados y bidentados con As (V) (Fukushi *et al.*, 2004).

Por otra parte, se ha encontrado que, en la estructura de los hidroxisulfatos como la jarosita, es posible la incorporación de arseniatos en su estructura mediante una sustitución de sulfatos por arseniatos.

Adicionalmente, si se considera que, en la mayoría de los sistemas de tratamiento pasivo del DAM, su neutralización se realiza mediante el uso de calizas ricas en calcita, es posible que la calcita cumpla con una función muy importante en la solubilidad y transferencia del As en el agua, ya que, en intervalos de pH entre 6 y 11, el As puede ser incorporado a la estructura de la calcita principalmente como As (V), sin embargo, esto también sucede con As (III) (Renard *et al.*, 2015).

5.3.4 Mecanismos de remoción de Cd

En cuanto a la remoción de Cd en sistemas de aguas residuales mediante el uso de calcita, se ha encontrado que los mecanismos de remoción son principalmente la precipitación de CdCO_3 , seguido por la adsorción de Cd (II) mediante intercambio con Ca a pH= 6.0 (Garcia-Sanchez & Alvarez-Ayuso, 2002).

5.3.1 Mecanismos de remoción de Mn

El Mn es un elemento comúnmente presente en el DAM cuya especie predominante es Mn(II), que es altamente soluble pero que puede ser oxidado a sus formas menos solubles de Mn(III) y Mn(IV), condiciones altas de Eh-pH con un tiempo suficiente pueden favorecer su remoción en coloides o como material particulado y al contrario, bajos valores de Eh-pH pueden promover la disolución reductora de los oxihidróxidos de Mn incrementando la concentración de Mn soluble y la liberación de elementos traza adsorbidos en ellos (Neculita & Rosa, 2019)

De acuerdo con Hedin *et al.* (1994) las reacciones de oxidación abiótica del Mn^{2+} es muy lenta a valores de pH<8 pero puede ser catalizada cuando el pH>6 por acción

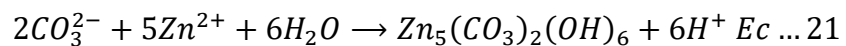
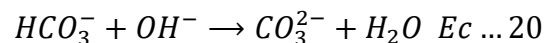
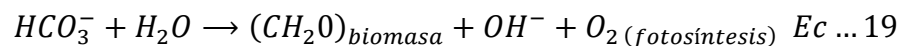
microbiana. Diferentes organismos son capaces de oxidar al Mn incluyendo bacterias, algas, levaduras y hongos ya sea por un mecanismo de oxidación directo o indirecto, además varios procesos biológicos son efectivos en la oxidación y precipitación de oxihidróxidos de Mn, incluyendo la catálisis microbiana, fotosíntesis y algunas reacciones enzimáticas (Neculita & Rosa, 2019).

5.3.2 Mecanismos de remoción de Zn

En cuanto a la remoción de zinc, se ha reportado que en el caso con presencia de hidrosulfatos de hierro como la jarosita, puede llevarse a cabo mediante sustitución isomórfica (Elgersma *et al.*, 1993).

Por otra parte, en sistemas en donde existe la presencia de calcita, la remoción de Zn se lleva a cabo a pH=6.0 principalmente mediante la precipitación de este elemento en minerales como la hidrocincita $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (García-Sánchez & Álvarez-Ayuso, 2002).

Así mismo, en aguas residuales de mina casi neutras y pobres en hierro, también se ha identificado la producción de este mineral de manera biológica debido a la acción biológica de fotosintéticos como la microalga *Chlorella* sp. y la cianobacteria *Scytonema* sp., según las siguientes reacciones químicas y biológicas:



De manera adicional, la presencia de algunos de los polisacáridos producidos por estos microorganismos es capaces de remover al Zn^{2+} y otros metales, junto con el carbonato producido durante la fotosíntesis. Este fenómeno causa una sobresaturación local con respecto a las fases carbonatadas, favoreciendo la precipitación de la hidrocincita (García-Sánchez & Álvarez-Ayuso, 2002).

5.3.3 Mecanismos de remoción de metales por microorganismos fotosintéticos

De acuerdo con la mayoría de los estudios sobre la remoción de metales mediante la biota acuática, la actividad de los iones libres refleja la actividad química que determina las reacciones de los metales con los sitios de unión superficial biológicamente activos. Este modelo es llamado Modelo de la Actividad del Ion Libre (FIAM, *free Ion Activity Model*, por sus siglas en inglés) (Campbell (1995)). Sin embargo, cuando el pH no es constante, el simple conocimiento de la concentración del ion libre es insuficiente para predecir la respuesta biológica a la exposición del metal, por tanto, se desarrolló un modelo que considera el efecto de la competencia del metal libre en función del pH. Este modelo es llamado el Modelo de Ligantes Bióticos (BLM, *Biotic Ligand Model*, por sus siglas en inglés).

Para el caso de algas verdes como *Chlamydomonas reinhardtii* se ha estudiado ampliamente la adsorción de metales como el Cd y Mn, y se han reportado los valores de las constantes de estabilidad para la competencia con H^+ y Ca^{2+} . Siendo para el manganeso $K_{Mn}=10^{4.20}$ y $K_{Ca}=10^{3.71}$, y para el cadmio $K_{Cd}=10^{4.19}$ y $K_{Ca}=10^{4.76}$; encontrando que para el protón, esta constante es despreciable, ya que no es dependiente del pH (Francois *et al.*, 2007). Aunado a esto, esta especie se caracteriza por la adsorción y uso de Cu en su metabolismo, importante en el desarrollo del aparato fotosintético y en el mecanismo de asimilación de N (Castruita *et al.*, 2011).

De la misma manera, *Chlamydomonas variabilis* es capaz de adsorber Fe (II) y Mn (II) sobre la superficie de las células, independientemente del pH. Sin embargo, en cuanto a la absorción y el flujo de éstos dentro de la célula, un incremento en acidez disminuye la absorción del metal (Schenck *et al.*, 1988).

Por otra parte, otras asociaciones de microorganismos como los tapetes de cianobacterias han demostrado tener una elevada tolerancia (100 mg L^{-1}) para elementos como el Zn y Mn, y una eficiencia en la remoción de esos elementos con valores de 96 y 85%, respectivamente, con 3 h de tiempo de retención (14 mg L^{-1} de cada elemento).

En general, el mecanismo de remoción relacionado con elementos como el Zn y Mn, envuelve la creación de ambientes microquímicos en la superficie de los tapetes que generan los procesos microbianos, ya que con las condiciones de aumento de oxígeno durante el periodo de fotosíntesis, se crea un ambiente favorable para la precipitación de óxidos metálicos, en especial, de Mn (II); ya que en condiciones oxidantes se promueve la formación de MnO₂, que a su vez puede proveer una superficie activa para la sorción de otros metales (Bender *et al.*, 1994).

5.3.4 Mecanismos de remoción de metales por *Arundo donax*

Arundo donax L, llamada también caña común, pertenece a la familia de las gramíneas (*Poaceae*), subfamilia *Arundinoideae*, y su género es uno de las más grandes del mundo.

La parte aérea de la caña está formada por tallos erectos de altura entre 5 y 6 m, huecos y segmentados, con nudos cada 20 cm y un diámetro de 2 cm, constituidos por fibras lignificadas que le confieren estabilidad mecánica y le permite soportar condiciones de déficit hídrico. Tanto tallos como hojas poseen un contenido elevado de sílice, debido a la presencia de células silíceas asociadas con los haces vasculares en la capa epidérmica.

La parte subterránea está constituida por un rizoma carnoso que actúa como reserva de carbohidratos. El rizoma es, a su vez, el órgano perenne y el responsable de la producción de nuevos tallos. Se localiza a una profundidad variable entre 5 y 15 cm, pero puede llegar a los 40-50 cm. Del rizoma, parten raíces fibrosas capaces de penetrar hasta 1 m el suelo. El rizoma se expande horizontalmente a lo largo de un eje y se ramifica al alcanzar áreas de sustrato libres de competencia (Deltoro-Torro *et al.*, 2012).

Estas plantas han demostrado tener un gran potencial en la fitorremediación y como un potencial biomonitor de la contaminación con elementos traza en aguas y sedimentos. De acuerdo con Ceotto & Di-Candilo (2010), algunas de las ventajas que presenta esta especie son las siguientes:

1. Elementos como el C y N no son desviados a los órganos de almacenamiento

2. Ausencia de la viabilidad de las semillas, por lo que no representa un carácter invasivo.

Sin embargo, algunas de las limitaciones asociadas a estos organismos son las siguientes:

1. Su cultivo a gran escala puede ser un reto.
2. Su principal método de propagación vía rizoma puede ser poco práctico y caro (Ceotto & Di-Candilo, 2010).

Otro de los aspectos más importantes en el uso de esta especie es que posee una alta capacidad de rizofiltración, que promueve la remoción de elementos como el Cd y Zn en disolución, pero debe considerarse que su eficiencia puede ser afectada por parámetros fisicoquímicos como la velocidad de flujo, el pH, la intensidad de luz y el fotoperiodo y la temperatura, además de:

- a) La masa de la planta, principalmente en términos de la altura y superficie específica de su sistema radicular.
- b) El estado fisiológico de las plantas.
- c) La especiación de los metales (Dürešová *et al.*, 2014).

Por otra parte, existen estudios en los que se ha demostrado la tolerancia a altas concentraciones (100 mg L^{-1}) de metales solubles como el Cd y Ni, dando a conocer su potencial en la fitorremediación de esta especie (Papazoglou, 2007).

Otros estudios previos, han demostrado que para el caso de *A. donax*, cultivada en suelos contaminados, la acumulación de metales como el Zn, Cr y Pb, se lleva a cabo principalmente en las raíces y rizomas, y no son translocados a las partes superiores de la planta (Barbosa *et al.*, 2015). En contraposición, estudios realizados en cultivos hidropónicos con hasta 1 mg L^{-1} de As, demostraron su potencial en la fitorremediación, encontrando que este elemento se puede translocar en las partes superiores de la planta (Mirza *et al.*, 2010).

También se ha reportado a *Arundo donax* como un buen candidato para procedimientos de fitoextracción de metales como Zn, Pb y Cd presentes en minas abandonadas en Ingurtosu, Sardinia, Italia (Barfieri *et al.*, 2011).

En ensayos de campo para suelos contaminadas con Pb, Zn y Cd, se encontró la absorción de 26.95, 106.99 y 2.92 mg kg⁻¹ de cada uno, respectivamente, con potenciales de fitoextracción de 0.54, 1.43 y 0.080 mg kg⁻¹, respectivamente (Kos *et al.*, 2003).

Por otra parte, estudios que evalúan el efecto de Pb, Zn, Cu y Cd han demostrado que estos elementos se encuentran distribuidos principalmente en los tejidos radiculares mostrando una estrategia de exclusión para la tolerancia de estos elementos. Sin embargo, también pueden ser acumulados dependiendo del valor de pH y la concentración de nutrientes como el N y P (Deng *et al.*, 2004). A una mayor concentración de fósforo y nitrógeno en el medio, se afecta negativamente la absorción de estos elementos, lo cual se atribuye, en el caso del fósforo a la disminución de la biodisponibilidad de elementos como Zn, Cu y Cd, debida a las reacciones químicas de la rizosfera. Ya que, el P tiene una fuerte tendencia a absorber metales, mientras que, en el caso del N se atribuye a un efecto de dilución, ya que se genera mejor biomasa en condiciones ricas en N (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

El Zn es el único metal que, en las macrofitas, exhibe un claro patrón de incremento en la acumulación con un incremento en la concentración en sedimentos (Cardwell *et al.*, 2002). Por otra parte, se ha encontrado que bacterias como *Bacillus* sp., *B. megaterium* y *B. cereus* tienen un rol importante en la rizosfera de *A. donax*, promoviendo la absorción de metales como el Cd (Chinnathambi *et al.*, 2016).

Sin embargo, también el uso de la biomasa de *A. donax* ha sido reportado como un mecanismo de control de metales traza en el DAM, ya que, la absorción de elementos como el Cu, Cd, Ni, Pb y Zn en la biomasa seca y molida de estos organismos ha demostrado muy buenas retenciones con capacidades de sorción

(Q máximas) de 256.41,172.41,147.05 y 106.38 mg g⁻¹, respectivamente (Song *et al.*, 2014).

Por otra parte, el uso de hojas molidas de *Arundo donax* como biosorbente, se han reportado con eficiencias de remoción de Cd del 92% en disoluciones con 20 mg L⁻¹ a pH =5.5. Este proceso de absorción se lleva a cabo de manera rápida y con un tiempo de contacto de 2 h (Ammari, 2014). Por otra parte, experimentos en cultivos hidropónicos han encontrado una tasa de remoción entre 0.12 y 0.15 mg-Cd día⁻¹ planta, el cual es concentrado en el rizoma con un efecto en el aumento de la producción de glutatión (GSH). (Segahashi *et al.*, 2011).

6. METODOLOGÍA

6.1 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Se tomaron periódicamente muestras de 1 L del DAM generado dentro del socavón 1412 entre los años 2016-2018 con la finalidad de identificar el comportamiento del sistema de generación de DAM. Adicionalmente, se tomaron muestras dentro de la mina de las principales vertientes de generación de DAM: San Antonio (DAM-1), Babilonia (DAM-2) y la mezcla de ambas (DAM-Mix), como se observa en la **Figura 9**.

Para el análisis de EPTs solubles, las muestras fueron filtradas por membranas de 0.45 μm y acidificadas con HNO_3 concentrado hasta un $\text{pH} \leq 2$ y analizadas por ICP-OES. Para la determinación de elementos mayoritarios las muestras fueron filtradas por membranas de 0.45 μm . Finalmente, para algunas muestras seleccionadas se realizó el análisis de totales sin filtrar, únicamente acidificando con HNO_3 concentrado hasta un $\text{pH} \leq 2$.

Adicionalmente, con la finalidad de identificar el posible transporte del Fe en forma de partículas coloidales, se colectó una muestra representativa (sin filtrar ni acidificar) de DAM antes del proceso de neutralización (S1). Todas las muestras fueron preservadas en refrigeración a 5 °C hasta su análisis.

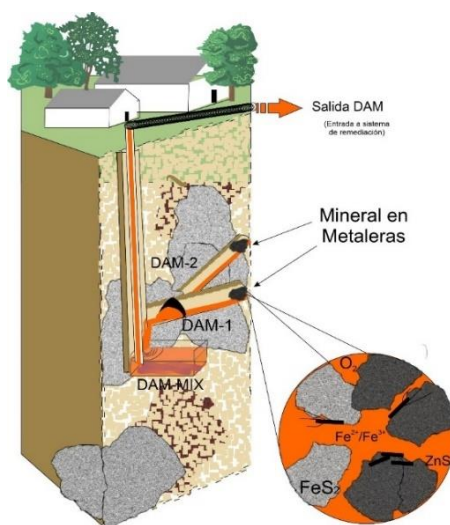


Figura 9. Generación de DAM que desemboca en el socavón 1412.

6.1.1 Monitoreo de parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de óxido-reducción (Eh), temperatura y oxígeno disuelto (OD), fueron medidos en campo. Para su medición se utilizó una sonda multiparamétrica marca HANNA modelo HI 9829. La sonda fue calibrada antes de ser utilizada con disoluciones de calibración trazables al NIST de pH 4, 7 y 10 marca Orion en el caso de pH. Para la CE se utilizó una disolución de calibración $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ marca Orion, y para el Eh se utilizó la disolución de Zobell.

6.1.2 Determinación de elementos potencialmente tóxicos (EPTs).

Se determinó la concentración de Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por ICP-OES según las longitudes de onda especificadas en la normatividad mexicana (SEMARNAT, 2007), en un equipo Marca Agilent Technologies Modelo 5100 con un modo de lectura dual, equipado con un nebulizador concéntrico con un flujo de 0.07 L/min . Un flujo del plasma de 12 L min^{-1} y un flujo auxiliar de 1.7 L min^{-1} , en todos los casos se utilizó Ar de alta pureza marca Infra.

6.1.3 Determinación de iones mayoritarios.

El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de iones Metrohm 883 Basic IC Plus con un detector de conductividad. Para el análisis de cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , se utilizó una columna empacada con una fase estacionaria de sílica gel modelo Metrosep C4 250/4.0 con una fase móvil compuesta de HNO_3 y ácido oxálico. En el caso de los aniones F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} se utilizó una columna de polivinilalcohol con grupos de amonio cuaternario modelo Metrosep A Supp 4 250/4.0 con una fase móvil de $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ con supresión química.

6.1.4 Determinación de comunidades microbianas asociadas al DAM

Se tomaron muestras por triplicado de 1 L del DAM generado dentro de la mina en la vertiente proveniente de San Antonio, Babilonia y la mezcla de ambas, las cuales fueron refrigeradas hasta su análisis. Cada muestra fue filtrada por membrana de

0.22 μm . Los filtros se recuperaron con los microorganismos presentes y se les aplicó un proceso de extracción del material genético mediante el kit Power DNA Soil (Mobio) acorde a las indicaciones del fabricante. El ADN extraído fue amplificado por PCR (fragmentos 16S rRNA) y secuenciado por Illumina MiSeq para su identificación. Las secuencias 16S rRNA obtenidas fueron analizadas mediante el programa QIIME2 y comparadas mediante una base de datos de Silva (Pérez-Ramos et al., 2022).

Las secuencias generadas están depositadas en la base de libre acceso del NCBI BioSample metadata (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/biosample/>) con los números SAMN25336287, SAMN25336288 y SAMN25336289 (BioProject PRJNA801253).

6.1.5 Caracterización de fases sólidas y minerales asociados a la generación del DAM

Se colectaron muestras del mineral presente dentro de la mina (metaleras) con la finalidad de identificar los componentes principales. Los materiales fueron secados a 40 °C, triturados, molidos en un molino de anillos concéntricos con vial de óxido de zirconio.

Para los componentes mayoritarios como SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cl , S , SO_3 , éstos fueron determinados en muestra fundida con tetraborato de litio, usando una concentración del 10% de muestra en base seca. La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando 1 g de muestra a 950 °C durante dos horas, y calculando la diferencia de masa en porciento. El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro secuencial Rigaku primus II de WD-FRX equipado con tubo de Rh.

Por otra parte, para la determinación de elementos traza como As, Cd, Cu, Mn, Pb y Zn se hizo por P-FRX en un equipo Thermo Niton XL3t ultra con ánodo de Ag. La medición se realizó por triplicado, y la precisión y exactitud se evaluó mediante el uso de los materiales de referencia SRM 2711, SRM 2710^a, cumpliendo con una exactitud 80-100%.

El análisis de la mineralogía asociada se realizó en muestras en polvo molidas en mortero de ágata y se utilizó un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus. La medición se realizó en un intervalo angular de 5 a 55° con un escaneo mínimo de 50 exposiciones con una fuente de radiación de cobalto. La identificación se llevó a cabo con ayuda del software X Powder Ver. 2010.01.35 PRO con una base de datos PDF2.

6.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE EMPAQUE

Los materiales utilizados en el empaque se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) para determinar la mineralogía y espectrometría de fluorescencia (FRX) y la composición de acuerdo con la sección 3.6.

En el caso de los humedales se tomaron muestras de las principales capas que los formaban y de los materiales antes del proceso para realizar una comparación. Los materiales fueron secados a 40 °C, triturados, molidos en un molino de anillos concéntricos con vial de óxido de zirconio.

6.3 DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO

Se desarrollaron 3 sistemas de tratamiento del DAM, conformados por 9 módulos de proceso que incluyeron filtros de rocas calizas (LFF), intercalados con módulos de proceso de sedimentación (S), y en el caso de los sistemas híbridos PP2 y PP3, se implementaron humedales artificiales (H). Cada módulo se colocó en serie con un flujo constante de DAM impulsado por gravedad.

El sistema PP1 es un sistema totalmente abiótico, mientras que, los sistemas PP2 y PP3 son sistemas híbridos con una sección abiótica (compuesta por filtros de caliza y sedimentadores) y otra biológica conformada por humedales con diferentes basamentos como se muestra en la **Figura 10**. La descripción a detalle de cada uno de los módulos se encuentra en el **Anexo A1**, las bases para el diseño y uso de los principales materiales utilizados en los sistemas se muestran en los **Anexos A2** y

A3. Las imágenes de los sistemas implementados se muestran en las **Figuras A1.1** y **A1.2**

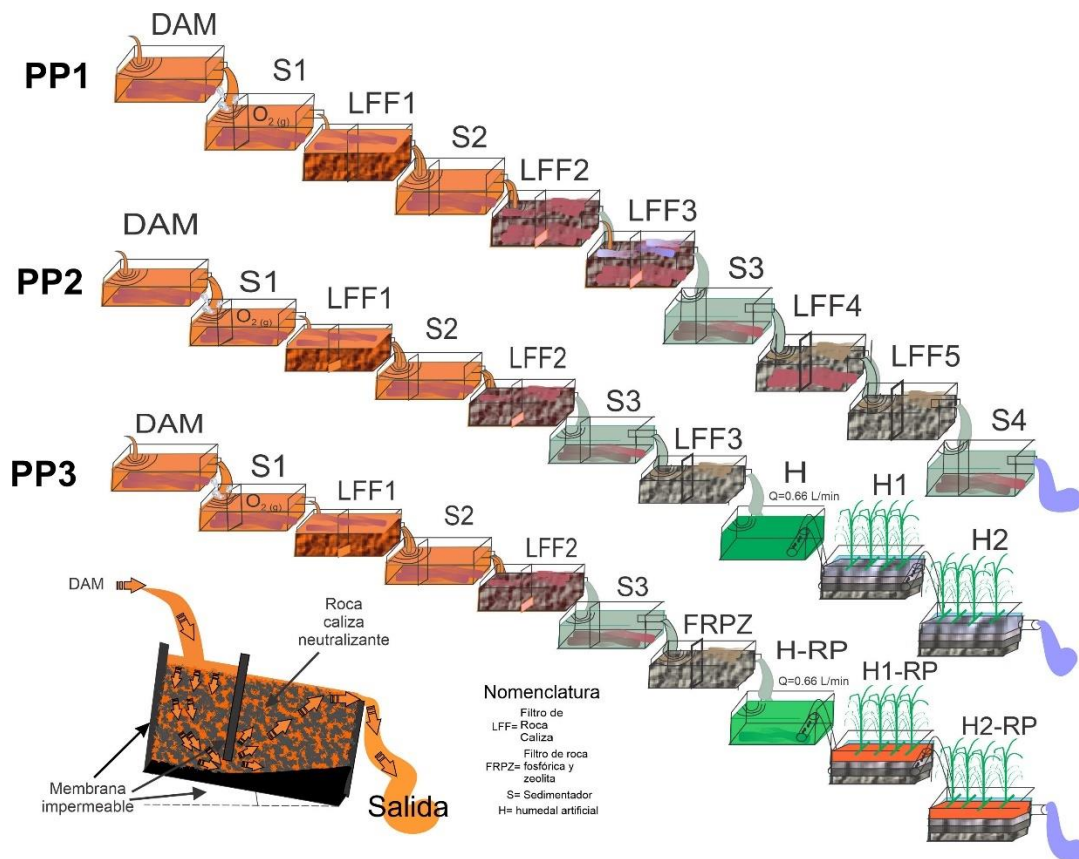


Figura 10. Representación de los sistemas de remediación pasiva implementados para el tratamiento del DAM en Taxco, Guerrero.

6.4 MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL DAM TRATADO

6.4.1 Monitoreo de parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial de óxido-reducción (Eh), temperatura y oxígeno disuelto (DO), fueron medidos en campo en muestras colectadas de 1 L para cada una de las piletas de tratamiento del DAM de acuerdo con lo expuesto en la sección 6.1.1.

6.4.2 Caracterización composicional de flujos de salida

Para llevar a cabo la caracterización de los flujos de salida de cada uno de los módulos de cada uno de los sistemas de tratamiento, se realizó la determinación de EPTs y iones mayoritarios de acuerdo con los expuesto en las secciones 6.1.2 y 6.1.3

6.4.3 Evaluación de la eficiencia de remoción de EPTs

La eficiencia del sistema de remediación se evaluó mediante la siguiente expresión.

$$\%ER_{EPT-módulo} = \left[\frac{[EPT]_{S1} - [EPT]_{módulo}}{[EPT]_{S1}} \right] \times 100 \dots Ec. 22$$

Donde, % $ER_{EPT-módulo}$ = eficiencia de remoción del EPT a evaluar para el módulo o sección a evaluar

$[EPT]_{S1}$ = concentración del EPT a evaluar al inicio del proceso (a la salida de S1).

$[EPT]_{módulo}$ = concentración del EPT a evaluar a la salida del módulo o sección a evaluar.

6.4.4 Evaluación del transporte de partículas

Con la finalidad de evaluar el transporte del Fe y As en el sistema de filtros de roca caliza (LFF), se realizó la determinación de la concentración transportada en suspensión mediante la diferencia de la concentración total y soluble, como se indica en la siguiente ecuación:

$$[Fe, As]_{sus} = [Fe, As]_{total} - [Fe, As]_{sol} \dots Ec. 23$$

Donde, $[Fe, As]_{sus}$ = concentración de Fe o As transportada en suspensión.

$[Fe, As]_{total}$ = concentración de Fe o As determinada en las muestras sin filtrar, únicamente acidificadas.

$[Fe, As]_{sol}$ = concentración de Fe o As determinada en las muestras filtradas por membrana de 0.45 μm y acidificadas.

Adicionalmente, se realizó el análisis de tamaño de partícula en muestras de DAM y del módulo S1 sin filtrar ni acidificar, utilizando un analizador de partículas de difracción laser Microtrac. Se consideró un índice de refracción de 1.33 de la Krausite $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ya que presenta una composición similar a la de otros hidrosulfatos de hierro como la schwertmannita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$ o la jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6$, que fueron identificados en los sedimentos. Cada medición se realizó por triplicado con un tiempo de análisis de 90 s.

6.4.5 Caracterización de sedimentos y materiales después del proceso.

Después de terminada la prueba se colectaron las fases sólidas generadas en cada uno de los módulos de proceso. Para el sistema PP1 se tomó una muestra única al final del ensayo, y para los sistemas PP2 y PP3 se realizó un monitoreo semanal durante el tiempo del experimento. La composición fue determinada por P-FRX y la mineralogía por DRX de acuerdo con lo expuesto en la sección 6.1.5

6.4.5.1 Modelación hidrogeoquímica de la precipitación de los principales EPTs presentes en el DAM mediante la adición de caliza

Para llevar a cabo la modelación hidrogeoquímica de los procesos llevados a cabo en el sistema de neutralización con roca caliza, se utilizaron los promedios de la concentración promedio del DAM. La modelación consistió en una simulación de la neutralización del DAM con caliza desde $\text{pH}=2.5$ hasta $\text{pH}=8.0$ en un sistema abierto con intercambio de CO_2 atmosférico. Para esta simulación se utilizó en software PHREEQC Versión 3.0 (Parkhurst & Appelo, 2013) con la base de datos WATEQ4F.

6.5 EFECTO DE LOS ORGANISMOS DE LOS HUMEDALES EN LA RETENCIÓN DE EPT

El muestreo de los organismos presentes en el sistema de biorremediación se llevó a cabo después del periodo de operación de los sistemas con humedales artificiales con soportes o basamentos poco reactivos (PP2) y reactivos (PP3).

6.5.1 Especies vegetales (*Arundo donax*)

Para los humedales artificiales (H1 y H2, RP-H1 y RP-H2) se tomaron 6 muestras de *Arundo donax*, ubicadas 2 al inicio, 2 en medio y 2 al final del módulo. Para el caso del humedal 2, se tomaron 2 muestras, una al inicio y otra al final. Las muestras fueron lavadas con jabón neutro Extran y agua desionizada y después fueron enjuagadas con EDTA pH=6.0, fueron seccionadas en 4 submuestras: Rizoma (tallo subterráneo), raíces (estructuras de nutrición subterráneas), tallos y hojas. Cada sección fue secada independientemente a 40 °C por 7 días. Después, la concentración de Zn y Mn presente en cada sección fue determinada por P-FRX de acuerdo con lo abordado en la sección 6.1.5.

Para evaluar la posible bioconcentración y translocación de los principales EPTs presentes en el DAM, se calcularon los factores de bioconcentración y translocación según el siguiente algoritmo:

$$BCF_A = \frac{C_F}{C_W} \quad \dots\dots\text{Ec.24}$$

BCF_A = Factor de bioconcentración en la sección "A"

C_F =Concentración del elemento evaluado en organismo acuático (*Arundo donax*) [mg kg⁻¹]

C_W = Concentración soluble del elemento evaluado (Beek, 2000). [mg L⁻¹]

$$TF_A = \frac{C_A}{C_W} \quad \dots\text{Ec. 25}$$

TF_A = Factor de translocación en la sección "A"

C_A = Concentración de EPT en la sección "A" [mg kg⁻¹]

C_W = Concentración en las raíces [mg kg⁻¹] (Wai Mun *et al.*, 2008).

6.5.2 Microorganismos en sistemas de remediación

6.5.2.1 Identificación de comunidades microbianas

Se tomaron de cada uno de los módulos, muestras de 1 L del agua tratada, las cuales fueron refrigeradas hasta su análisis. Las muestras fueron filtradas por membrana de 0.22 μm . A los filtros con los microorganismos presentes se les aplicó un proceso de extracción del material genético, el cual fue amplificado por PCR y secuenciado por Illumina MiSeq para su identificación mediante el uso del gen 16S rRNA. Las secuencias obtenidas fueron analizadas mediante QIIME2 y comparadas mediante una base de datos de Silva (Ramos-Pérez et al., 2022).

6.5.2.2 Microorganismos de vida sésil (Tapetes microbianos) y libre

Para evaluar el efecto de los microorganismos en la remoción de los EPTs, se determinó su concentración por ICP-OES. Se tomaron de cada uno de los módulos, muestras de los tapetes microbianos que se encontraron flotando a las orillas de cada uno de los módulos, las cuales fueron secadas, molidas y la concentración elemental fue determinada por ICP-OES de acuerdo con lo abordado en la sección 6.1.2.

Para el caso en el que no se encontraron tapetes como el caso del humedal de homogeneización del sistema PP2 (H), se tomó una muestra de 1 000 mL de DAM tratado del módulo H. En laboratorio se realizó la observación microscópica en fresco y tinción de Gram, después, la muestra fue filtrada por membrana de 0.45 μm , lavada con EDTA pH=6.0, 2 veces y secada a 40 °C por 7 días. Después fue digerida en microondas con HNO₃ y H₂O₂. La concentración fue determinada por ICP-OES.

7. RESULTADOS

7.4 EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN TAXCO, GUERRERO

Para el desarrollo de un sistema de tratamiento para el DAM de la zona de Taxco, se consideró relevante conocer su composición y variación con respecto al tiempo, a fin de prevenir posibles dificultades asociadas al diseño de éste. Para lo cual se realizó el seguimiento desde el 03/03/2016 hasta el 17/08/2018.

7.4.1 Caracterización del DAM producido en Taxco, Guerrero

De acuerdo con la información del monitoreo y caracterización del DAM producido por el sistema de minas de Taxco y que desemboca en el socavón 1412 en Taxco, Gro., entre los años 2016-2018 (**Tabla 5**). Se observó que el DAM generado a lo largo de dos años se ha caracterizado por tener una alta CE con un promedio de 3.4 mS cm^{-1} , un bajo valor de pH promedio de 3.1, un dominio del sulfato ($2\,494 \text{ mg L}^{-1}$), Ca^{2+} (198 mg L^{-1}) y Mg (196 mg L^{-1}) como iones mayoritarios principales y la presencia persistente de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) como el Zn, Fe, Al, Mn, Cd, Cu, Ni, As, Pb, Cr y Ba.

Al ordenar de manera descendiente la concentración promedio de los EPTs presentes en el DAM se tiene que: Zn (539 mg L^{-1})>Fe (132.8 mg L^{-1})>Al (61.7 mg L^{-1})>Mn (47.5 mg L^{-1})>Cd (3.19 mg L^{-1})>Cu (2.14 mg L^{-1})>Ni (0.32 mg L^{-1})>As (0.12 mg L^{-1})>Pb (0.08 mg L^{-1})>Cr (0.06 mg L^{-1})>Ba (mg L^{-1}), por lo que el Zn, Fe y Al pueden considerarse como los más problemáticos debido a su elevada concentración.

Por otra parte, al comparar la concentración promedio de los EPT con los valores de los límites máximos permisibles de acuerdo con la legislación mexicana establecida en la NOM-001-SEMARNAT-1996 y aquellos recomendados por la FAO para su uso en agua de riego (**Tabla 5**), se tiene que las concentraciones de Zn, Fe y Al además, superan los límites permisibles, al igual que otros elementos como el Cd y el Cu, pero elementos como el Cr, Ba y Pb no representan un riesgo, ya que su concentración promedio en el DAM es menor que los límites permisibles dados por SEMARNAT y las recomendaciones de la FAO para aguas de riego.

Tabla 5 Caracterización fisicoquímica y composicional del DAM generado en Taxco, Guerrero entre 2016-2018.

Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos		EPT (mg L ⁻¹)											Iones presentes (mg L ⁻¹)						
	CE (mS cm ⁻¹)	pH	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
<i>n</i>	367	357	113	113	100	113	113	113	108	113	113	113	113	119	117	119	118	130	127	130
Promedio	3.4	3.1	61.7	0.12	0.06	3.19	0.06	2.14	132.8	47.5	0.32	0.08	539	29	12	196	198	14.6	43	2 494
DE	1.3	0.6	32.6	0.22	0.03	1.45	0.07	2.91	157.6	29.7	0.13	0.10	221	21	9	70	63	7.7	23	963
Máximo	8.6	5.3	186	1.36	0.34	8.55	0.39	18	886.5	172.5	0.83	0.45	1335	174	37	453	389	48.5	189	6 295
Mínimo	1.0	1.7	22.5	0.01	0.01	1.15	0.01	0.32	1.9	17	0.13	0.01	212	7	0.02	105	116	4.3	19.6	930
FAO*	ND	ND	5.0	0.10	ND	0.01	0.10	0.20	5.0	0.20	0.20	ND	2.0	ND	ND	ND	ND	1.0	ND	ND
SEMARNAT*	ND	ND	ND	0.2	ND	0.2	1	4	ND	ND	2	0.5	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND= No disponible, *Concentración máxima recomendada por la FAO para agua de riego (Pescod, 1992), *Límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para aguas promedio mensual para descargas en ríos, uso en riego agrícola NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1997). Para el análisis de datos con valores menores al límite de detección, se utilizó la expresión LD/√2, de acuerdo con lo reportado por Verbovsek (2011), de la misma manera todas las veces que se calcula este estadígrafo en el documento. Las bases de datos del monitoreo utilizadas para la determinación de estos valores se encuentran en el anexo IV.

Por otra parte, considerando la variación de los parámetros fisicoquímicos de pH, CE y composición de EPT en el DAM generado en Taxco, Gro entre los años 2016-2018, se observa una variación anual persistente en la que los valores máximos de CE y concentración de EPTs se presentan entre los meses de octubre a noviembre (**Figura 11 a, c y d**) que parecen estar vinculados a los meses que siguen a la época de lluvias en la región (**Figura 11 b**), lo cual implica que el diseño del sistema de remediación debe desarrollarse tomando en cuenta un periodo de mayor carga de EPTs y acidez que le permita soportar la alimentación durante los meses alrededor de la temporada de lluvias en la región.

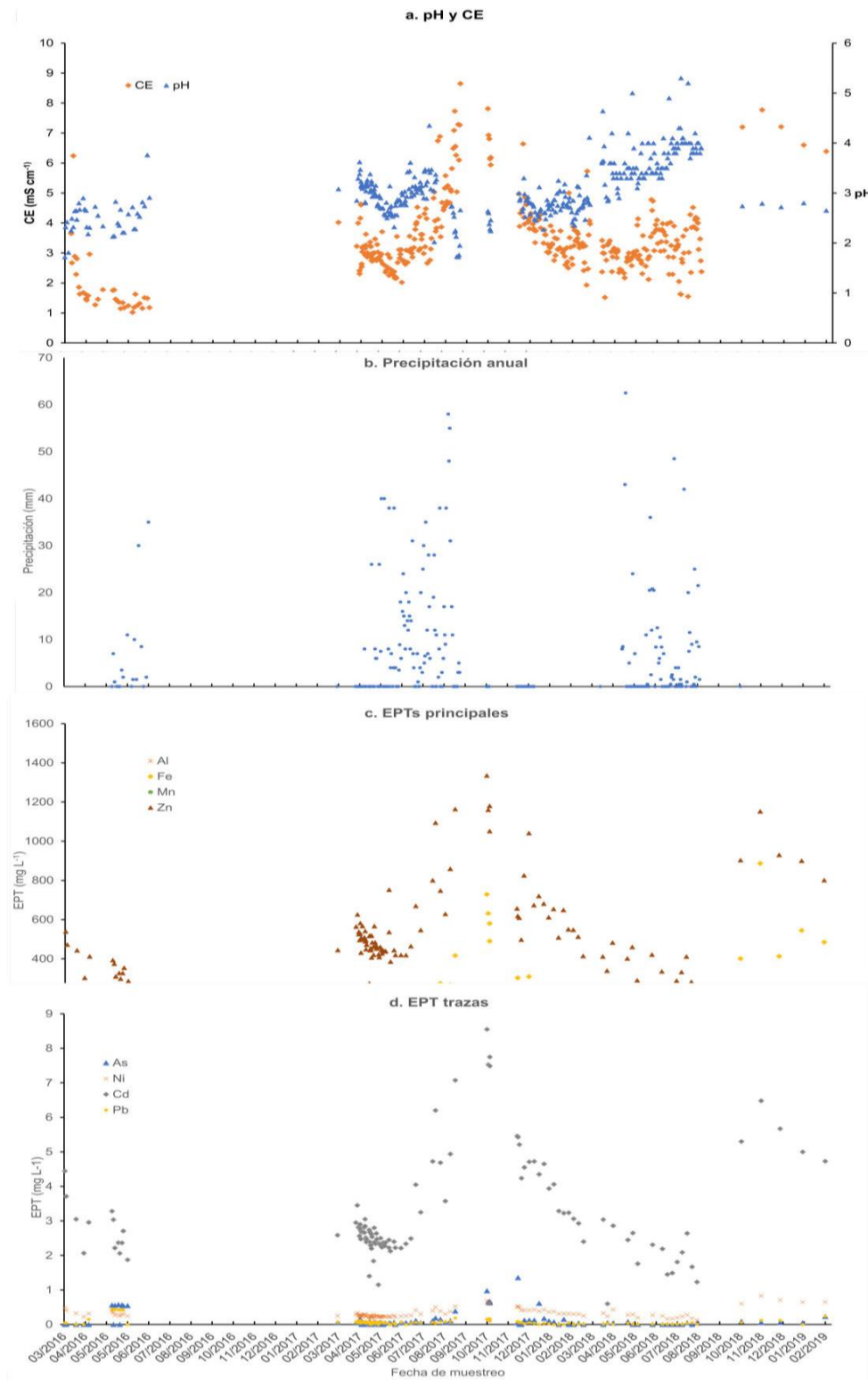


Figura 11. Variabilidad en las principales características del DAM producido en el sistema de minas que desemboca en el socavón 1412 entre los años 2016-2019

* Los valores de precipitación diaria fueron obtenidos de la estación 12169 Taxco de Alarcón (CONAGUA-DGE, 2020)

7.4.2 Generación del DAM producido en Taxco, Guerrero.

Los resultados de la caracterización geoquímica de los minerales de las metaleras presentes dentro del sistema de minas que da origen al DAM que emana de socavón 1412, muestran una elevada riqueza en minerales sulfurados entre los que destaca la pirita (FeS_2), la esfalerita (ZnS) y la wurtzita (ZnS) asociados a una alta concentración de Fe (9.01-24.7%) y Zn (6.2-7.78%) (**Tabla 6**), lo que es consistente con las elevadas concentraciones de Fe ($61.71\text{-}837.77 \text{ mg L}^{-1}$), Zn ($497.19\text{-}565.95 \text{ mg L}^{-1}$) y sulfatos ($2\ 925\text{-}30\ 093.6 \text{ mg L}^{-1}$) presentes en el DAM (**Tabla 7**).

Adicionalmente, se observa la presencia de EPT como el As, Cd, Cu, Pb y Ni presentes en los minerales dentro del sistema de minas que en menor medida que pueden estar vinculados a los minerales sulfurados predominantes y que son heredados al DAM.

Tabla 6. Caracterización geoquímica de los minerales generadores de DAM dentro del sistemas de minas que desembocan al socavón 1412

MT-RO		MT-RG1	MT-RO		MT-RG1
Componentes mayoritarios (%)			Elementos traza (mg kg^{-1})		
SiO_2	10	28.6	As	1 280	245
Al_2O_3	2.15	4.71	Cd	1 030	1 070
Fe_2O_3	9.01	24.7	Cu	578	1 874
MnO	0.856	1.02	Pb	3 302	548
MgO	1.54	2.64	Ni	9	11
CaO	41.6	9.58	Mineralogía		
Na_2O	<0.03	<0.03	Calcita		Pirita
K_2O	0.35	0.619	Cuarzo		Cuarzo
P_2O_5	0.016	0.035	Esfalerita		Piroxenos (Hedenbergita)
S	3.06	5.4			Wurtzita
Zn*	6.2%	7.78%			Esfalerita
PXC	17.3	4.16			

*La concentración del Zn se encuentra expresada en % y puede ser considerada como un componente mayoritario

Tabla 7. Caracterización fisicoquímica y composicional de muestras de DAM colectadas dentro de la mina

Muestra	Parámetros fisicoquímicos				EPT (mg L ⁻¹)								Iones presentes (mg L ⁻¹)						
	CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	DO (mg L ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Fe	Fe (II)	Mn	Ni	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
DAM-1	12.92	630	2.13	2.15	567.17	7.84	34.99	837.77	7.83	212.96	3.572	1 696.31	110.4	83.9	644.37	604.5	12.87	92.8	11 327.5
DAM-2	8.38	550	2.13	2.32	191.71	<0.027	12.94	504.33	6.03	130.16	1.353	5 565.95	259.4	160.9	1 556	585.8	145.35	661.5	30 093.6
DAM-Mix	3.91	693	2.13	2.25	53.09	<0.027	4.45	61.79	0.85	41.14	0.408	497.19	26.7	<0.14	211.28	237	7.17	22.9	2 925

Con respecto a la abundancia relativa de las especies microbianas presentes en las muestras de DAM dentro del sistema de minas, se encontró que los organismos del dominio Bacteria predominan en el sistema (>90%) sin embargo, también existe presencia del dominio Archea (<10%) (**Figura 12a.**).

Cabe destacar que entre los microorganismos más abundantes del dominio Bacteria presentes en el DAM ordenados de mayor a menor fueron los siguientes *Acidithiobacillus* (35-59%)> *Leptospirillum* (12-23%)> *Ferritrophicum* (11-40%), este último, no se encontró presente en la muestra de DAM-2 (**Figura 12b.**)

Por otra parte, los representantes del dominio Archea encontrados en el DAM fueron principalmente *Cuniculiplasma* (0.65-4.6%), *Ferroplasma* (0.22-0.5%) y algunos de la clase Thermoplasmata (0.97-5.1%) (**Figura 12b**)

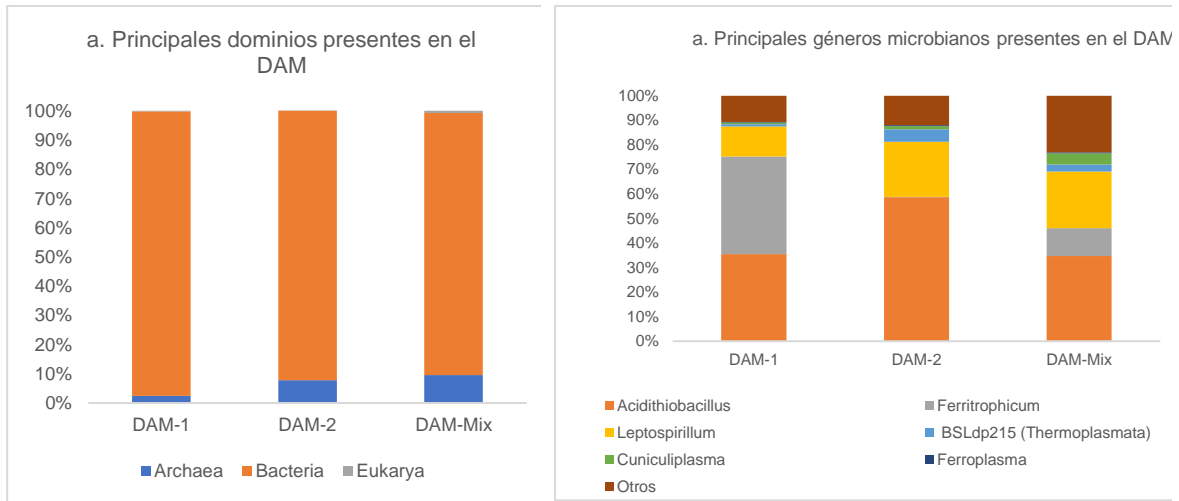


Figura 12. Abundancia relativa de los dominios (a) y principales géneros microbianos presentes en el DAM

7.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE EMPAQUE DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO

La caracterización de los materiales utilizados para el empaque de los sistemas de tratamiento de DAM puede verse en la **Tabla 8**.

En general se observa que la roca caliza autóctona del lugar, utilizada en los filtros de caliza de los sistemas de remediación, se caracteriza por estar compuesta principalmente por minerales carbonatados como la calcita y dolomita, los cuales son útiles para llevar a cabo la neutralización del DAM, sin embargo, cabe mencionar que presentan trazas de elementos como el As, Cu y en mayor proporción Mn (167 mg kg^{-1}) que podrían liberarse durante el proceso de neutralización.

En cuanto al soporte de los humedales, el soporte poco reactivo usado para PP2 se observa que se encuentra formado principalmente de minerales silicatados como cuarzo y plagioclasas con trazas de Zn, As, siendo el Mn el más abundante (323 mg kg^{-1}).

Por otra parte, los soportes de los humedales del sistema PP3, aunque son diversos en general son ricos en calcio y silicio. Para el caso de la roca fosfórica se detectó la presencia de minerales como la hidroxiapatita y la fluorapatita, mientras que para

la dolomita utilizada en realidad se encontró que era una mezcla de calcita y dolomita, por otra parte, para la zeolita se confirmó la presencia de zeolita clinoptilolita con cuarzo y otros filosilicatos. En general para los cuatro componentes utilizados se encontraron trazas importantes de Zn (43.13-101.51 mg kg⁻¹), As (8.57-68.9 mg kg⁻¹) y para el caso de la zeolita se encontraron concentraciones importantes de Mn en la zeolita (232 mg kg⁻¹).

Tabla 8 Caracterización de los materiales utilizados en los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3

Filtros abióticos		Humedales soporte inerte	Humedales soporte reactivo			
Roca caliza		Roca volcánica	Roca fosfórica	Dolomita	Zeolita	Paja de avena
Elementos mayoritarios (%)						
CaO	50.13	1.32	43.16*	32.16*	5.53*	ND
MgO	3.37	ND	0.043*	18.36*	2.51*	ND
SiO ₂	3.18	ND	10.005*	27.49*	49.79*	ND
FeO	1.37	2.59	0.961*	0.121*	2.01*	ND
Al ₂ O ₃	0.836	ND	3.283*	3.061*	9.42*	ND
Na ₂ O	<0.01	ND	0.507*	ND	1.8*	ND
K ₂ O	0.08	2.55	0.061*	0.886*	2.17*	ND
P ₂ O ₅	0.02	ND	31.075*	0.426*	ND	ND
LOI	40.8	ND	ND	17.07*	ND	ND
Elementos traza (mg kg⁻¹)						
As	8.4	12.6	68.9	8.57	51.6	<8
Cd	<12	<12	<12	<12	<12	<12
Cu	32.3	21.5	40.36	<30	30.6	<30
Mn	167	323	ND	ND	232	<85
Pb	<13	14.2	17.06	<13	<13	<13
Zn	29	91	101.51	43.13	57.3	86.36
Mineralogía						
Calcita	Cuarzo	Mica o Illita	Calcita	Zeolita clinoptilolita	NA	
Dolomita	Plagioclasas intermedias	Hidroxiapatita Fluorapatita Filosilicatos	Dolomita Cuarzo Filosilicatos	Cuarzo Filosilicatos		

ND= no disponible, NA= no aplica (debido a la naturaleza de la muestra), * Valores tomados del certificado proporcionado por el proveedor.

7.5 EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DEL DAM

7.5.1 Caracterización de los sistemas de tratamiento del DAM

Los resultados de la caracterización del sistema de remediación usando filtros de roca caliza y sedimentadores **PP1** en la **Tabla 9**, muestran un incremento gradual en el pH promedio desde valores de 2.5 ± 0.4 hasta 7.1 ± 0.3 al final del proceso, con una disminución considerable de la CE desde $2.7 \pm 1.0 \text{ mS cm}^{-1}$ hasta valores de $0.6 \pm 0.1 \text{ mS cm}^{-1}$, posiblemente vinculada a la neutralización de los protones de los principales y una disminución importante de los principales EPTs presentes en el AMD de Taxco Guerrero.

La concentración de Al del DAM disminuye desde un promedio de 55.5 mg L^{-1} hasta valores de 0.02 mg L^{-1} , después de ser tratado por dos filtros de roca caliza (LFF1 y LFF2) y tres procesos de sedimentación (S1, S2 y S3) cumpliendo con las recomendaciones de la FAO para agua de riego.

La concentración de As se mantiene en general con un promedio de 0.3 mg L^{-1} a lo largo de todo el sistema PP1, lo cual sugiere que no existe un control adecuado de este elemento.

El Cd se remueve pobremente en el tratamiento, pero alcanza a disminuir desde un promedio de 3.22 mg L^{-1} hasta valores promedio de 1.27 mg L^{-1} al final del sistema teniendo la mayor disminución en el cuarto filtro de roca caliza (LFF4) en donde alcanza su valor mínimo, sin embargo, supera las recomendaciones de la FAO y de la SEMARNAT para aguas de riego (**Tabla 5**).

La concentración de Cu disminuye en el DAM desde 2.6 mg L^{-1} hasta valores promedio de 0.07 mg L^{-1} después del tratamiento con tres filtros de roca caliza (LFF1, LFF2 y LFF3) y tres procesos de sedimentación (S1, S2, S3 y S4) alcanzando las recomendaciones de la FAO para aguas de riego.

La concentración promedio de Fe en el DAM disminuye desde 50.1 mg L^{-1} hasta valores de 0.33 mg L^{-1} , después del tratamiento con un filtro inundado de roca caliza

(LFF1) y posterior sedimentación (S2) y continúa disminuyendo hasta 0.01 mg L^{-1} al final del sistema cumpliendo con las recomendaciones de la FAO para aguas de riego (**Tabla 5**).

El Mn disminuye ligeramente su concentración promedio en el DAM durante el tratamiento con filtros de roca caliza y sedimentadores desde 42.3 mg L^{-1} hasta 36.5 mg L^{-1} al final del sistema, sin embargo, supera las concentraciones de este elemento recomendadas por la FAO para aguas de riego (**Tabla 5**) lo cual implica que el sistema no es adecuado para remover este elemento del DAM.

De la misma manera, el Ni disminuye ligeramente su concentración desde 0.38 mg L^{-1} hasta 0.24 mg L^{-1} al final del sistema, encontrándose por encima de la concentración recomendada por la FAO para este elemento en aguas de riego.

Por último, el Zn disminuye su concentración poco a poco a lo largo del sistema de tratamiento PP1 desde una concentración de 424.7 mg L^{-1} hasta alcanzar valores promedio de 217 mg L^{-1} , insuficiente para alcanzar las recomendaciones de la FAO y SEMARNAT para este elemento.

Tabla 9 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación abiótica PP1

Módulo	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos		EPT (mg L ⁻¹)							
		CE (mS cm ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
S1	N	52	56	21	21	21	21	21	21	21	21
	Promedio	2.7	2.5	55.5	0.19	3.22	2.6	50.1	42.3	0.38	424.7
	DE	1.0	0.4	11.8	0.27	0.57	1.0	25.9	8.0	0.07	70.5
	Máximo	4.2	4.8	73.6	0.58	4.97	5.1	98.9	59.7	0.59	612.4
	Mínimo	1.0	2.0	33.3	0.01	2.32	1.4	11.9	30.7	0.28	310.2
LFF1	n	54	58	21	21	21	21	19	21	21	21
	Promedio	2.1	4.9	16.8	0.21	3.04	1.20	14.50	42.5	0.37	409.9
	DE	1.1	0.9	17.2	0.27	0.54	0.80	29.48	8.4	0.07	72.1
	Máximo	4.0	6.8	50.2	0.57	4.66	3.09	83.04	60.4	0.59	604.5
	Mínimo	0.6	2.8	0.1	0.01	2.21	0.03	0.01	30.3	0.27	302.4
S2	n	54	58	22	22	22	22	22	22	22	22
	Promedio	2.0	5.1	16.7	0.21	2.99	1.15	0.33	42.3	0.37	402.1
	DE	1.1	1.1	17.6	0.27	0.66	0.83	0.62	7.6	0.06	79.9
	Máximo	5.8	6.9	54.4	0.57	4.88	3.05	2.14	61.6	0.55	621.0
	Mínimo	0.6	3.1	0.1	0.01	1.41	0.03	0.01	31.3	0.28	233.4
LFF2	n	53	57	22	22	22	22	20	22	22	22
	Promedio	1.9	6.0	6.9	0.18	2.77	0.64	0.22	40.9	0.33	368.2
	DE	1.1	0.9	11.9	0.26	0.60	0.65	0.39	11.4	0.09	101.8
	Máximo	3.5	7.6	36.1	0.57	3.77	1.65	1.39	62.1	0.53	546.9
	Mínimo	0.5	3.8	0.0	0.01	0.63	0.03	0.01	1.2	0.01	4.2

Tabla 9 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación abiótica PP1 continuación.

Proceso	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos		EPT (mg L ⁻¹)							
		CE (mS cm ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
S3	n	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10
	Promedio	0.8	6.9	0.02	0.34	2.46	0.33	0.13	39.9	0.28	303.2
	DE	0.2	0.3	0.00	0.28	0.29	0.27	0.20	4.9	0.03	29.0
	Máximo	1.3	7.2	0.02	0.57	3.00	0.55	0.54	47.3	0.33	353.9
	Mínimo	0.4	6.3	0.02	0.01	1.96	0.03	0.01	29.5	0.23	253.5
LFF3	n	19	19	10	10	10	10	10	10	10	10
	Promedio	0.7	6.8	0.02	0.34	2.35	0.28	0.40	38.3	0.27	294.4
	DE	0.1	0.4	0.0	0.28	0.31	0.27	0.73	5.9	0.03	26.7
	Máximo	1.0	7.4	0.02	0.56	2.94	0.54	1.76	46.3	0.31	339.5
	Mínimo	0.4	5.8	0.0	0.01	1.89	0.03	0.01	29.1	0.22	259.1
S4	n	18	18	10	10	10	10	4	10	10	10
	Promedio	0.7	7.0	0.02	0.44	2.07	0.07	0.52	37.1	0.26	260.0
	DE	0.2	0.3	0.0	0.23	0.39	0.16	1.00	6.2	0.04	32.9
	Máximo	1.0	7.5	0.02	0.58	2.62	0.52	2.02	45.8	0.33	304.7
	Mínimo	0.5	6.5	0.0	0.01	1.31	0.03	0.01	26.9	0.21	206.7
LFF4	n	16	16	8	8	8	8	8	8	8	8
	Promedio	0.7	7.0	0.02	0.42	1.33	0.03	0.01	34.8	0.24	210.1
	DE	0.1	0.3	0.0	0.25	0.43	0.00	0.01	6.2	0.03	34.7
	Máximo	0.8	7.6	0.02	0.58	1.93	0.03	0.03	42.6	0.28	255.6
	Mínimo	0.5	6.5	0.0	0.01	0.92	0.03	0.01	28.5	0.20	157.9
LFF5	n	17	17	9	9	9	9	9	9	9	9
	Promedio	0.6	7.1	0.02	0.31	1.27	0.03	0.01	36.5	0.24	217.1
	DE	0.1	0.3	0.00	0.28	0.50	0.00	0.00	5.7	0.03	20.6
	Máximo	0.9	7.7	0.02	0.56	1.90	0.03	0.01	44.1	0.29	252.9
	Mínimo	0.4	6.7	0.0	0.01	0.32	0.03	0.01	28.3	0.21	190.3

Los resultados de la caracterización del sistema de remediación usando filtros de roca caliza, sedimentadores e incluyendo la acción de humedales artificiales con basamento poco reactivo **PP2** en la **Tabla 10.**, muestran un incremento gradual en el pH promedio desde valores de 2.8 ± 0.3 hasta 6.2 ± 0.8 al final del proceso con una disminución considerable de la CE desde 3.7 ± 1.2 mS cm^{-1} hasta 2.8 ± 0.8 mS cm^{-1} , una disminución en el potencial redox (Eh) desde 746.8 ± 54.4 mV hasta 481.9 ± 105.3 mV, una aumento paulatino del OD en la sección abiótica desde 2.5 ± 0.8 mg L^{-1} , y una disminución en la biológica desde un máximo de 3.9 ± 1.6 mg L^{-1} hasta valores promedio de 1.5 ± 1.1 mg L^{-1} , además de una disminución importante de los principales EPTs presentes en el AMD de Taxco, Guerrero.

La concentración de Al del DAM disminuye desde un promedio de 59.9 mg L^{-1} hasta valores de 9.3 mg L^{-1} , después de ser tratado en la fase abiótica con tres filtros de roca caliza (LFF1, LFF2 y LFF3) y tres procesos de sedimentación (S1, S2 y S3) y continúa disminuyendo hasta valores de 0.3 mg L^{-1} , después del tratamiento biológico con humedales (H, H1 y H2) alcanzando los valores recomendados para agua de riego de acuerdo con la FAO.

La concentración de As disminuye desde un promedio de 0.06 mg L^{-1} hasta valores de 0.02 mg L^{-1} después del primer sedimentador (LFF1).

El Cd se remueve parcialmente en el tratamiento, pero alcanza a disminuir desde un promedio de 3.10 mg L^{-1} hasta valores promedio de 2.67 mg L^{-1} al final del sistema abiótico con rocas calizas y continúa disminuyendo hasta valores de 1.10 mg L^{-1} , al finalizar el sistema biológico, teniendo en esta sección la contribución más importante en su abatimiento, sin embargo, aún se encuentra fuera de las concentraciones recomendadas por la FAO y de la SEMARNAT (**Tabla 5**).

La concentración de Cu disminuye en el DAM desde 2.72 mg L^{-1} hasta valores promedio de 1.02 mg L^{-1} después del tratamiento abiótico con tres filtros de roca caliza (LFF1, LFF2 y LFF3) y tres procesos de sedimentación (S1, S2, S3 y S4) y continúa disminuyendo durante la fase biológica hasta niveles de 0.10 mg L^{-1} , alcanzando las recomendaciones de la FAO para aguas de riego.

La concentración promedio de Fe en el DAM disminuye desde 99.05 mg L⁻¹ hasta valores de 0.23 mg L⁻¹, después del tratamiento con un filtro inundado de roca caliza (LFF1) y posterior sedimentación (S2) y continúa disminuyendo hasta 0.13 mg L⁻¹ al final del sistema cumpliendo con las recomendaciones de la FAO.

El Mn disminuye ligeramente su concentración promedio en el DAM durante el tratamiento con filtros de roca caliza y sedimentadores desde 51.3 mg L⁻¹ hasta 47.2 mg L⁻¹ al final del tratamiento abiótico (hasta LFF3), y alcanza su mínimo de 32.5 mg L⁻¹, durante el tratamiento en el humedal H1, sin embargo, vuelve a incrementarse en el segundo humedal, lo cual sugiere que este elemento se libera a partir del material de soporte del que está hecho el basamento del humedal (**Tabla 8**), por lo que al final no logra cumplir con las recomendaciones de la FAO.

Por otra parte, el Ni disminuye su concentración promedio ligeramente durante el tratamiento abiótico, desde 0.28 mg L⁻¹ hasta 0.23 mg L⁻¹, y posteriormente, continúa disminuyendo de manera importante durante el tratamiento biológico alcanzando concentraciones al final del sistema de 0.14 mg L⁻¹, cumpliendo con la concentración recomendada por la FAO para este elemento en aguas de riego para este elemento.

En cuanto al Zn, la concentración disminuye en la fase abiótica del tratamiento desde un promedio de 581.8 mg L⁻¹ hasta alcanzar valores promedio de 480.3 mg L⁻¹, y continúa abatiéndose hasta alcanzar valores promedio de 326.6 mg L⁻¹, al final de la fase biológica del tratamiento, pero no logra disminuir hasta los límites establecidos para agua de riego.

En cuanto al comportamiento de los aniones presentes en el DAM, se observa que el sulfato disminuye su concentración promedio desde 2 297 mg L⁻¹ hasta 1810 mg L⁻¹, al igual que el fluoruro que disminuye de 9.38 mg L⁻¹ hasta 7.76 mg L⁻¹, al final del tratamiento. En contraposición el Ca²⁺ se incrementa de 177 mg L⁻¹ hasta 388 mg L⁻¹, sin embargo, otros iones como el Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Cl⁻, no presentan variaciones importantes en su concentración durante el tratamiento.

Tabla 10 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP2

Módulo	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos				EPT (mg L ⁻¹)								Iones presentes (mg L ⁻¹)						
		CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	OD (mg L ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
S1	n	133	134	115	120	23	23	23	23	23	23	23	23	89	89	89	89	89	89	89
	Promedio	3.7	746.8	2.5	2.8	59.9	0.06	3.10	2.72	99.05	51.3	0.28	581.8	26.0	11.6	184	177	13.67	42	2 297
	DE	1.2	54.4	0.8	0.3	31.5	0.11	1.99	2.98	126.03	34.8	0.11	280.4	21.2	10.1	54	37	4.81	24	754
	Máximo	7.3	894.9	4.9	4.2	165.0	0.53	9.33	10.76	562.50	153.8	0.56	¹ 551.3	135.2	45.3	435	326	32.95	142	6 972
	Mínimo	2.0	474.4	0.9	1.7	1.0	0.01	0.19	0.40	1.38	9.2	0.09	380.0	0.2	0.0	116	131	0.09	0	1 410
LFF1	n	133	134	122	120	23	23	23	23	23	23	23	23	89	89	89	89	90	90	90
	Promedio	3.5	713.9	2.6	3.3	48.3	0.02	3.16	2.40	30.69	52.0	0.28	568.6	26.5	15.3	182	254	12.93	45	2 245
	DE	1.1	80.9	0.8	0.7	27.9	0.02	1.74	2.70	46.37	32.8	0.09	260.2	22.1	43.4	51	84	3.66	35	697
	Máximo	7.1	878.0	5.5	5.9	130.0	0.05	8.75	9.84	191.25	155.0	0.54	¹ 338.8	166.6	410.8	454	558	20.82	290	6 211
	Mínimo	1.9	381.5	0.8	2.3	7.1	0.01	2.00	0.43	0.50	28.5	0.20	375.3	0.2	0.0	122	143	0.09	0	1 341
S2	n	131	133	123	118	23	23	23	23	23	23	23	23	87	87	87	87	87	87	87
	Promedio	3.5	712.8	2.8	3.4	46.2	0.03	2.99	2.33	26.27	50.1	0.27	549.2	25.4	10.7	180	250	12.85	40	2 246
	DE	1.1	76.4	0.7	0.8	27.8	0.02	1.74	2.70	43.09	29.5	0.10	236.9	17.9	9.6	47	73	4.09	17	664
	Máximo	7.1	1043.3	5.0	5.9	131.3	0.08	8.16	9.84	175.00	130.0	0.53	¹ 283.8	106.8	45.9	421	466	25.03	110	5 675
	Mínimo	1.9	432.4	1.0	2.3	0.0	0.01	0.21	0.05	0.01	26.5	0.09	352.3	0.2	0.0	124	157	0.09	0	1 437
LFF2	n	129	131	122	116	23	23	23	23	23	23	23	23	87	87	87	87	87	87	87
	Promedio	3.4	609.2	2.8	4.4	28.8	0.02	2.89	1.80	3.84	49.4	0.25	530.9	24.6	10.3	179	332	11.03	43	2 193
	DE	1.1	87.3	0.7	0.9	23.9	0.01	1.61	2.26	8.61	28.6	0.09	231.8	20.3	8.6	46	85	5.74	21	625
	Máximo	7.2	827.0	4.1	6.7	95.0	0.05	7.73	8.41	36.25	128.8	0.50	¹ 173.8	129.5	38.4	418	584	24.78	147	5 145
	Mínimo	1.8	405.5	1.3	2.3	0.1	0.01	1.21	0.09	0.01	23.3	0.15	303.5	0.2	0.0	120	203	0.09	24	1 255
S3	n	128	129	121	115	23	23	23	23	23	23	23	23	85	85	85	85	85	85	85
	Promedio	3.3	588.8	3.0	4.6	27.0	0.02	2.83	1.75	4.34	47.4	0.25	509.5	23.1	12.8	178	333	11.52	42	2 192
	DE	1.0	95.8	0.7	0.9	23.2	0.02	1.45	2.22	10.29	24.9	0.09	201.2	17.0	41.1	43	83	5.07	18	619
	Máximo	7.1	809.0	4.2	6.9	96.3	0.08	7.03	8.46	46.25	113.8	0.48	¹ 086.3	113.3	380.3	362	521	24.04	127	4 847
	Mínimo	1.8	338.5	1.4	2.5	0.2	0.01	1.63	0.06	0.01	22.5	0.16	292.0	0.2	0.0	111	180	0.09	23	1 381

Tabla 10 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP2 continuación.

Módulo	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos				EPT (mg L ⁻¹)								Iones presentes (mg L ⁻¹)						
		CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	OD (mg L ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
LFF3	n	125	127	119	112	23	23	23	23	23	23	23	23	84	84	84	84	84	84	84
	Promedio	3.3	517.9	3.2	5.5	9.3	0.02	2.67	1.02	0.23	47.2	0.23	480.3	22.2	8.0	176	385	9.38	40	2 167
	DE	1.0	92.0	0.8	0.8	19.4	0.01	1.44	1.83	0.34	25.5	0.09	219.9	15.6	6.4	44	77	6.08	17	600
	Máximo	6.8	780.8	5.7	7.1	78.8	0.05	6.81	7.30	1.33	115.0	0.46	1 035.0	104.8	24.9	385	573	21.01	120	4 654
	Mínimo	1.5	232.1	0.9	2.8	0.02	0.01	1.10	0.01	0.01	24.8	0.11	212.5	0.2	0.0	108	242	0.09	20	1 333
H	n	109	111	96	97	23	23	23	23	23	23	23	23	64	64	63	64	65	65	65
	Promedio	3.0	504.0	3.9	5.6	5.9	0.01	2.11	0.60	0.39	40.1	0.19	399.7	19.5	12.5	153	344	7.43	33	2 022
	DE	0.9	80.9	1.6	0.7	16.7	0.01	1.19	1.15	0.67	26.3	0.08	204.7	8.9	15.9	52	76	6.13	16	635
	Máximo	6.2	751.2	7.5	7.1	76.3	0.05	5.70	4.55	2.13	127.5	0.43	1 093.8	66.0	106.8	381	565	20.16	72	4 301
	Mínimo	1.4	330.2	0.9	3.7	0.02	0.01	0.06	0.01	0.01	1.2	0.01	192.8	0.2	0.0	16	183	2.46	10	308
H1	n	108	110	101	96	23	23	22	23	23	23	23	23	60	60	59	60	60	60	60
	Promedio	2.7	476.0	1.7	6.3	0.25	0.02	1.41	0.13	0.17	32.5	0.14	290.1	17.5	9.5	129	337	7.52	32	1 746
	DE	0.9	84.8	0.9	0.3	0.33	0.01	1.01	0.29	0.20	34.8	0.08	285.9	10.1	5.1	47	91	6.12	15	570
	Máximo	5.5	790.6	6.0	7.6	1.38	0.05	4.79	1.36	0.64	176.0	0.38	1 450.2	54.5	25.0	341	658	17.08	57	3 673
	Mínimo	1.3	278.8	0.6	5.5	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.1	0.01	1.0	0.2	0.0	8	173	2.24	13	505
H2	n	103	108	93	95	23	23	23	23	23	23	23	23	59	59	58	59	60	60	60
	Promedio	2.8	481.9	1.5	6.2	0.25	0.02	1.10	0.10	0.13	40.2	0.14	326.6	20.0	10.6	138	388	7.76	33	1 810
	DE	0.8	105.3	1.1	0.8	0.34	0.01	1.21	0.28	0.22	44.7	0.08	362.2	11.6	4.3	50	105	6.23	16	589
	Máximo	5.6	790.6	6.4	7.6	1.38	0.05	4.79	1.36	0.88	176.3	0.38	1 450.2	54.5	25.0	341	658	18.03	59	3 673
	Mínimo	1.3	84.8	0.6	0.3	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.1	0.01	1.0	0.2	0.0	8	91	2.01	7	505

Finalmente, los resultados de la caracterización del sistema de remediación usando filtros de roca caliza, sedimentadores e incluyendo la acción de humedales artificiales con basamento reactivo **PP3** en la **Tabla 11**, permiten observar, de manera similar a los sistemas PP1 y PP2, un incremento gradual en el pH promedio desde valores de 3.0 ± 0.5 hasta 7.1 ± 0.3 al final del proceso, una ligera disminución considerable de la CE desde 3.7 ± 0.8 mS cm^{-1} hasta 3.5 ± 0.8 mS cm^{-1} , una disminución importante en el potencial redox (Eh) desde 776.9 ± 60 mV hasta 463.0 ± 91.5 mV, y una disminución importante de los principales EPTs presentes en el AMD de Taxco, Guerrero.

La concentración de Al del DAM disminuye desde un promedio de 85.9 mg L^{-1} hasta valores de 5.1 mg L^{-1} , después de ser tratado en la fase abiótica con dos filtros de roca caliza y uno de roca fosfórica y zeolita (LFF1, LFF2 y FRPZ) y tres sedimentadores (S1, S2 y S3) y continúa disminuyendo hasta valores de 0.4 mg L^{-1} , después del tratamiento biológico con humedales de basamento reactivo (H1-RP), alcanzando los valores recomendados para agua de riego de acuerdo con la FAO, cabe destacar que este sistema de tratamiento PP3 se desarrolló durante los meses con una mayor carga de contaminantes en el DAM (octubre a noviembre) manejando una concentración entre 1.2 a 1.5 veces mayor a la que se tenía prevista.

La concentración de As disminuye desde un promedio de 0.13 mg L^{-1} hasta valores de 0.02 mg L^{-1} después del primer sedimentador (LFF1) de manera similar que en el sistema PP2.

El Cd se remueve parcialmente en el tratamiento, pero alcanza a disminuir desde un promedio de 4.85 mg L^{-1} hasta valores promedio de 3.87 mg L^{-1} al final del sistema abiótico con el filtro rocas calizas, fosfórica y zeolita (FRPZ) y continúa disminuyendo hasta alcanzar un valor promedio de 0.96 mg L^{-1} , al finalizar el sistema biológico, teniendo en esta sección un mayor abatimiento, sin embargo, aunque se logró una importante mejora, su concentración aún se encuentra fuera de las concentraciones recomendadas por la FAO y de la SEMARNAT para aguas de riego (**Tabla 5**).

La concentración de Cu disminuye en el DAM desde 3.2 mg L⁻¹ hasta valores promedio de 0.5 mg L⁻¹ después del tratamiento abiótico con tres filtros de roca caliza, fosfórica y zeolita (LFF1, LFF2 y FRPZ) y tres procesos de sedimentación (S1, S2, S3 y S4) y continúa disminuyendo durante la fase biológica hasta niveles de 0.1 mg L⁻¹, alcanzando las recomendaciones de la FAO para aguas de riego.

La concentración promedio de Fe en el DAM disminuye desde 186.1 mg L⁻¹ hasta valores de 3.9 mg L⁻¹, después del tratamiento abiótico con y continúa disminuyendo durante las dos primeras secciones del sistema biológico HH-RP y H1-RP hasta 1.13 mg L⁻¹, sin embargo, durante el paso del DAM por el último humedal (H2-RP) la concentración promedio vuelve a incrementarse hasta 3.2 mg L⁻¹, que aunque es mayor a la encontrada durante los tratamientos PP1 y PP2, logra cumplir con las recomendaciones de la FAO para aguas de riego para este elemento.

El Mn aumenta ligeramente su concentración promedio en el DAM durante el tratamiento con filtros de roca caliza y sedimentadores desde 61.7 mg L⁻¹ hasta 71.5 mg L⁻¹ al final del tratamiento abiótico, y vuelve a disminuir durante el tratamiento biológico alcanzando concentraciones promedio de 66.6 mg L⁻¹, lo cual sugiere que este elemento se libera a partir del material de soporte de roca caliza (**Tabla 8**), por lo que al final no logra cumplir con las recomendaciones de la FAO.

Por otra parte, el Ni disminuye su concentración promedio ligeramente durante el tratamiento desde 0.44 mg L⁻¹ hasta 0.33 mg L⁻¹, muy cercana a la concentración recomendada por la FAO para este elemento en aguas de riego para este elemento.

En cuanto al Zn, la concentración disminuye en la fase abiótica del tratamiento desde un promedio de 732.9 mg L⁻¹ hasta alcanzar valores promedio de 488.2 mg L⁻¹, al final del tratamiento, sin embargo, no logra disminuirse la concentración hasta los límites establecidos para agua de riego.

En cuanto al comportamiento de los aniones presentes en el DAM, se observa que el sulfato disminuye su concentración promedio desde 3 888 mg L⁻¹ hasta 3 392 mg L⁻¹, al igual que el fluoruro que disminuye de 21.0 mg L⁻¹ hasta 13.5 mg L⁻¹, al final del tratamiento. En contraposición el Ca²⁺ se incrementa de 292 mg L⁻¹ hasta 564

mg L⁻¹, sin embargo, otros iones como el Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Cl⁻, no presentan variaciones importantes en su concentración durante el tratamiento.

En general, se observó que el sistema de filtros inundados de roca caliza (LFF) y humedales artificiales con basamento reactivo (H) es capaz de remover elementos como el Al, As, Fe y Cu por debajo de las concentraciones máximas permisibles para descargas de aguas como aguas de riego dadas por la SEMARNAT y las recomendadas para aguas de riego por la FAO, sin embargo, aún con las mejoras implementadas en la sección biológica del tratamiento, las concentraciones de algunos elementos en el DAM tratado como el Cd, Ni y Zn exceden límite máximos permisibles dados por la SEMARNAT para descarga y uso de estas aguas para riego agrícola, lo cual puede estar vinculado a la alta carga de EPT que manejó el sistema debido a su implementación durante los meses críticos en los que el DAM presenta concentraciones más elevadas de estos elementos.

Tabla 11 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP3.

Módulo	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos				EPT (mg L ⁻¹)								Iones presentes (mg L ⁻¹)						
		CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	OD (mg L ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
S1	n	204	85	83	205	20	17	20	20	20	20	20	20	27	27	27	26	27	27	27
	Promedio	3.7	776.9	1.3	3.0	85.9	0.13	4.85	3.2	186.1	67.1	0.44	732.9	29.2	11.2	296	292	21.0	41	3 888
	DE	0.8	60.0	1.4	0.5	33.5	0.19	1.82	2.8	178.3	30.8	0.13	261.7	9.4	11.3	80	41	11.4	15	1 243
	Máximo	7.8	901.1	8.2	5.0	165.0	0.60	9.08	10.0	602.5	140.0	0.71	1 356.3	60.8	44.5	482	393	49.4	74	6 894
	Mínimo	2.2	647.0	0.0	2.2	46.3	0.01	2.44	1.5	25.0	41.3	0.25	508.8	18.1	0.0	198	243	12.7	24	2 472
LFF1	n	204	85	83	205	19	17	19	19	19	19	19	19	26	26	26	26	26	26	26
	Promedio	3.5	692.0	1.5	4.4	50.2	0.11	4.8	2.5	60.0	71.0	0.45	770.7	25.2	9.2	304	460	21.6	43	3 651
	DE	0.8	110.8	1.4	0.7	33.0	0.18	1.88	2.4	81.4	31.5	0.13	266.5	5.8	7.1	84	79	12.5	15	997
	Máximo	7.4	876.1	5.9	6.0	127.5	0.53	9.16	8.7	222.5	143.8	0.71	1 387.5	42.6	27.4	489	586	51.2	75	6 290
	Mínimo	2.1	260.4	0.0	2.7	0.3	0.01	3.13	0.4	0.5	43.8	0.31	532.5	16.0	0.0	211	339	11.2	29	2 592
S2	n	203	84	82	204	19	17	19	19	19	19	19	19	26	26	26	26	26	26	26
	Promedio	3.4	677.1	5.2	4.5	46.2	0.03	4.84	2.4	36.0	70.0	0.45	762.6	28.6	9.9	310	475	20.0	39	3 583
	DE	0.8	102.9	31.5	0.7	26.1	0.02	1.86	2.3	64.0	31.8	0.14	267.8	11.1	9.7	78	77	10.3	12	895
	Máximo	7.3	827.4	287.0	5.7	115.0	0.08	8.81	8.4	205.0	143.8	0.70	1 380.0	72.3	28.0	486	601	47.9	72	5 717
	Mínimo	2.1	254.9	0.0	2.8	6.2	0.01	3.11	1.0	0.3	42.5	0.31	515.0	19.0	0.0	234	362	11.3	26	2 106
LFF2	n	203	84	82	204	19	17	19	19	19	19	19	19	26	26	26	26	26	26	26
	Promedio	3.4	616.7	3.5	5.2	23.4	0.02	4.81	1.7	25.1	69.7	0.42	749.5	26.9	11.3	304	485	21.3	43	3 509
	DE	0.8	108.8	14.5	0.9	19.9	0.01	1.82	1.6	50.1	32.8	0.15	280.4	6.6	13.8	82	62	12.7	22	837
	Máximo	7.8	798.8	132.0	7.5	55.0	0.05	8.85	7.1	165.0	146.3	0.73	1 391.3	43.6	66.9	491	580	47.2	99	5 502
	Mínimo	2.0	279.5	0.0	3.4	1.2	0.01	3.19	0.3	0.1	43.8	0.18	511.3	19.3	0.0	199	324	11.2	0	2 439

Tabla 11 Caracterización fisicoquímica y composicional del sistema de remediación híbrido PP3 continuación

Proceso	Estadígrafo	Parámetros fisicoquímicos				EPT (mg L ⁻¹)								Iones mayoritarios (mg L ⁻¹)						
		CE (mS cm ⁻¹)	Eh (mV)	OD (mg L ⁻¹)	pH	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
S3	n	202	83	81	203	19	17	19	19	19	19	19	19	25	25	25	25	25	25	25
	Promedio	3.4	602.1	2.0	5.4	19.6	0.02	4.60	1.5	19.8	70.3	0.43	750.9	29.2	8.7	294	503	18.6	39	3 514
	DE	0.9	100.7	1.8	0.9	17.2	0.01	1.82	1.5	40.8	34.4	0.16	296.4	13.5	11.3	84	72	10.0	13	729
	Máximo	7.8	756.0	7.8	7.4	55.0	0.05	8.76	6.8	120.0	146.3	0.74	1 393.8	81.3	39.7	482	618	48.5	73	5 495
	Mínimo	1.9	270.3	0.0	3.5	0.4	0.01	1.64	0.3	0.1	23.8	0.15	267.5	17.0	0.0	118	327	11.7	24	2 607
FRPZ	n	191	82	80	192	19	17	19	19	19	19	19	19	24	24	24	24	24	24	24
	Promedio	3.5	565.4	1.6	5.9	5.1	0.02	3.87	0.7	5.6	71.5	0.40	687	71.8	28.8	315.0	522.7	16.6	39.9	3 495
	DE	0.9	102.5	1.4	0.8	8.3	0.01	1.09	0.5	12.2	35.1	0.13	228	112.1	16.8	79.4	44.5	8.7	10.8	659
	Máximo	8.3	755.7	5.3	7.6	32.5	0.05	6.70	1.6	38.8	163.8	0.75	1326	552.1	69.2	480.2	584.8	42.0	72.1	5 282
	Mínimo	1.9	264.3	0.0	4.5	0.2	0.01	2.10	0.2	0.1	42.5	0.26	429	18.5	12.9	224.3	429.2	10.2	30.7	2 794
HH-RP	n	198	79	77	199	16	16	16	16	16	16	16	16	21	21	21	21	21	21	21
	Promedio	3.4	549.4	1.9	6.3	5.9	0.03	3.76	0.5	6.7	68.5	0.38	685	83.3	32.2	303	518	15.3	36	3 388
	DE	0.9	92.5	1.8	0.8	14.9	0.01	0.71	0.4	21.2	26.1	0.09	131	105.9	20.9	62	77	6.7	12	532
	Máximo	7.6	742.2	5.7	7.7	60.0	0.06	4.81	1.2	85.0	130.0	0.59	911	362.6	86.6	446	570	39.4	57	4 607
	Mínimo	1.8	276.1	0.0	4.5	0.1	0.01	2.61	0.1	0.0	37.5	0.26	491	22.7	0.0	182	211	10.7	0	2 347
H1-RP	n	195	76	74	196	16	16	16	16	16	16	16	16	21	21	21	21	21	21	21
	Promedio	3.5	468.1	1.3	6.9	0.6	0.02	2.26	0.1	1.3	68.7	0.36	588	110.0	44.1	315	548	15.2	35	3 386
	DE	0.9	98.8	1.2	0.4	1.0	0.02	0.95	0.1	1.3	21.5	0.10	159	110.0	18.3	66	43	6.8	10	471
	Máximo	7.7	700.0	5.2	8.0	3.6	0.08	3.58	0.6	3.7	135.0	0.63	928	455.8	90.6	495	621	38.6	51	4 885
	Mínimo	2.0	284.3	0.0	5.5	0.1	0.01	0.96	0.0	0.1	45.0	0.25	361	27.1	20.6	257	447	10.0	0	2 771
H2-RP	n	177	73	71	178	15	15	15	15	15	15	15	15	21	21	21	21	21	21	21
	Promedio	3.5	463.0	0.9	7.1	0.4	0.02	0.96	0.1	1.1	66.6	0.33	488	164.3	58.6	313.9	564.2	13.5	39.9	3 392
	DE	0.9	91.5	1.2	0.3	0.7	0.02	0.46	0.2	1.9	16.5	0.08	125	136.4	11.7	63.3	60.7	5.4	9.1	644
	Máximo	7.3	697.1	6.5	8.0	2.7	0.05	1.74	1.0	7.1	110.0	0.51	711	616.5	88.1	454.0	691.0	23.6	58.6	4 644
	Mínimo	2.1	261.2	0.0	6.5	0.1	0.01	0.13	0.0	0.0	51.3	0.24	281	18.3	42.2	140.9	438.4	0.1	21.8	1 401

7.5.2 Eficiencia de remoción de los sistemas de tratamiento del DAM

Los resultados de la eficiencia de remoción de los EPT en los distintos sistemas evaluados durante esta investigación (**Tabla 12**) demostraron que los tres sistemas de remediación tuvieron capacidad para remover eficientemente del DAM Al, Fe y Cu a valores >90%, mientras que muestran una remoción parcial de elementos como As, Mn, Ni y Zn.

En el sistema PP1 compuesto únicamente por filtros de roca caliza y sedimentadores intercalados se logró remover el 99.96% del Al en el DAM utilizando tres filtros de roca caliza, para el Fe se logró una remoción de 99.56% usando un filtro de roca caliza mejorando muy poco al agregar más filtros hasta valores de 99.98%, además, para el Cu se obtuvo una eficiencia de 98.85% mediante el uso de 5 filtros de caliza.

Para el caso del sistema PP1 elementos como el Cd, Mn, Ni y Zn, alcanzaron valores de remoción de 60.56, 13.71, 36.84 y 48.8%, respectivamente.

Por otra parte, el sistema híbrido implementado con filtros de rocas calizas y humedales con basamento poco reactivo PP2, también logró remover eficientemente Al, Cu y Fe con eficiencias de salida de 99.58, 98.32 y 99.87%, respectivamente, teniendo su contribución más importante durante el proceso de tratamiento abiótico con filtros de roca caliza. El Fe se removió a valores >90% en el segundo filtro (LFF2), mientras que el Al alcanzó estos valores después del tercer filtro (LFF3), pero el Cu fue removido hasta en un 89.23% del Cu al salir del tercer filtro (LFF3).

En el caso del sistema híbrido de remediación PP2 elementos como el Cd, Mn, Ni y Zn se removieron con eficiencias de 64.52, 21.64, 50.0 y 43.86%, respectivamente.

Por último, para el sistema híbrido modificado colocando un soporte reactivo a los humedales PP3, se logró remover eficientemente Al, Cu y Fe con eficiencias de salida de 99.51, 96.92 y 99.41%, respectivamente, aun cuando las concentraciones iniciales de estos elementos durante el tratamiento aumentaron entre 1.5-2 veces las concentraciones de entrada utilizadas en PP1 y PP2 asociado a la variación

natural en el aumento de la carga de EPT del DAM como se mencionó en sección 7.4.1.

Por otra parte, para PP3, los elementos como Cd, Mn, Ni y Zn se removieron con eficiencias de 81.92, 0.77, 25.3 y 33.39%, respectivamente.

Tabla 12 Eficiencia de la remoción promedio de los principales EPTs mediante los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3

Sistema	Módulo	% Remoción							
		Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
PP1	LFF1	69.73	0.00	5.59	53.85	71.06	0.00	2.63	3.48
	LLF2	87.57	0.00	13.98	75.38	99.56	3.31	13.16	13.30
	LFF3	99.96	0.00	27.02	89.23	99.20	9.46	28.95	30.68
	LFF4	99.96	0.00	58.70	98.85	99.98	17.73	36.84	50.53
	LFF5	99.96	0.00	60.56	98.85	99.98	13.71	36.84	48.88
PP2	LFF1	19.37	63.14	0.00	11.76	69.02	0.00	0.00	2.27
	LFF2	52.00	66.67	6.77	33.82	96.12	3.70	10.71	8.75
	LFF3	84.41	66.67	13.87	62.50	99.77	7.99	17.86	17.45
	HH	90.21	83.33	31.94	77.94	99.61	21.83	32.14	31.30
	H 1	99.58	66.67	54.52	95.22	99.83	36.65	50.00	50.14
	H 2	99.58	66.67	64.52	98.32	99.87	21.64	50.00	43.86
PP3	LFF1	41.54	15.38	1.03	21.88	67.76	0.00	0.00	0.00
	LFF2	72.76	84.62	0.82	46.88	86.51	0.00	4.55	0.00
	FRPZ	94.06	84.62	20.21	84.38	96.99	0.00	9.09	6.19
	HH-RP	93.13	76.92	22.47	84.38	96.40	0.00	13.64	6.52
	H1-RP	99.30	84.62	53.40	96.88	99.30	0.00	18.18	19.72
	H2-RP	99.51	81.92	80.22	96.92	99.41	0.77	25.30	33.39

*La remoción fue calculada utilizando como referencia la concentración promedio en el flujo de salida de cada uno de los módulos de proceso comparados con la concentración de entrada del DAM después de S1, por considerarse que en este punto se lograba obtener un DAM homogéneo.

Tabla 13 Concentración final promedio de los principales EPTs en el DAM tratado por los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3

Sistema	EPTs (mg L ⁻¹)							
	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
PP1	0.02	0.31	1.27	0.03	0.01	36.5	0.24	217
PP2	0.21	0.02	0.98	0.04	0.11	35.7	0.14	289
PP3	0.4	0.02	0.96	0.10	1.1	66.6	0.33	488
FAO	5.0	0.10	0.01	0.20	5.0	0.20	0.20	2.0
SEMARNAT	ND	0.2	0.2	4	ND	ND	2	10

*Concentración máxima recomendada por la FAO para agua de riego (Pescod, 1992), *Límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para aguas promedio mensual para descargas en ríos, uso en riego agrícola NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1997).

En cuanto al potencial que presentan los sistemas implementados para el tratamiento del DAM en Taxco, Gro, se puede observar que el tratamiento PP3 mostró una mayor capacidad mensual para el tratamiento de elementos con el Al, As, Cu, Cd y Fe, logrando remover mensualmente 26.04, 0.04, 0.40, 0.82, y 58.0 kg respectivamente, sin embargo, su capacidad para el tratamiento del Zn es menor que la de los sistemas PP1 y PP2.

Cabe destacar que la implementación de soportes reactivos en los humedales en PP3 demostró una mayor capacidad en el tratamiento de

El sistema PP2 fue el mejor para el tratamiento del Zn y Ni, removiendo 34.05 y 0.017 kg respectivamente, con la mayor contribución durante la sección abiótica.

El sistema biológico PP3 demostró el doble de capacidad para el tratamiento del Cd (0.11 kg mes⁻¹) comparado con el sistema PP2 (0.05 kg mes⁻¹), para el caso del Cu mostró una capacidad tres veces mayor (0.09 kg mes⁻¹) que la de PP2 (0.03 kg mes⁻¹) y fue 1.6 veces mejor en la remoción del Zn (7.07 kg mes⁻¹) con respecto a PP2 (4.44 kg mes⁻¹). Solo el sistema biológico de PP2 logró remover Mn.

Tabla 14 Capacidad mensual de remoción de los principales EPT presentes en el DAM de Taxco, Gro. en los sistemas de remediación PP1, PP2 y PP3

EPTs	PP1	PP2			PP3		
	Abiótico total	Abiótico	Biológico	Total	Abiótico	Biológico	Total
		kg mes ⁻¹					
Al	8.09	14.76	0.26	15.02	23.57	2.47	26.04
As	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	0.04
Cd	0.28	0.13	0.05	0.17	0.29	0.11	0.40
Cu	0.37	0.50	0.03	0.52	0.73	0.09	0.82
Fe	7.31	28.83	0.00	28.83	52.65	5.35	58.00
Mn	0.85	1.20	0.20	1.40	0.00	0.01	0.01
Ni	0.020	0.015	0.003	0.017	0.012	0.003	0.015
Zn	30.28	29.61	4.44	34.05	13.24	7.07	20.32

El cálculo considera el caudal y las concentraciones removidas para cada uno de los elementos analizados. El caudal para PP1 fue de 3.33 L min⁻¹, mientras que el caudal para PP2 y PP3 fue de 6.66 L min⁻¹ para la fase abiótica y 0.66 L min⁻¹ para la fase biológica.

7.5.3 Tiempo de vida útil de los sistemas de tratamiento del DAM

A fin de estimar el tiempo de vida útil de los sistemas de tratamiento, el monitoreo de la eficiencia de remoción de los principales EPTs asociados al DAM con respecto al tiempo se realizó el monitoreo de los sistemas de tratamiento propuestos como se muestra en la **Figura 13**, en la cual, se puede apreciar que el sistema PP1 mantiene una alta eficiencia en la remoción de Al y Fe, sin embargo, otros elementos como el Cu disminuyen en la parte abiótica de 3 conformada por 3 LFF a partir del día 10 (**Figura 13a.**), sin embargo, la adición de 2 filtros extras, permite la recuperación de la eficiencia al final del proceso (**Figura 13b.**), por otra parte, elementos como el Zn y el Cd disminuyen su eficiencia de remoción con respecto al tiempo en la totalidad del sistema alcanzando la estabilidad a partir del día 15 en la que su eficiencia de remoción se estabiliza aproximadamente en 40% hasta el día 30.

De manera similar en el sistema PP2 abiótico (**Figura 13c.**) se puede observar que la eficiencia en la remoción de Fe se mantiene por arriba del 90% por más de cuatro

meses, sin embargo, la eficiencia en la remoción de Al decae después de 1.5 meses hasta alcanzar valores cercanos al 50%, lo mismo sucede para el Cu, sin embargo, el proceso de decaimiento de la remoción se da a partir de los 20 días de proceso. Esta eficiencia es posible recuperarla y mantenerla por más de 120 días mediante la adición de una sección biológica, la cual también incrementa la eficiencia de remoción de Cd y Zn, la cual tiene un comportamiento general de decaimiento conforme avanza el tiempo, sin embargo, es capaz de mantener los valores de eficiencia de remoción de estos elementos por encima del 40% hasta por 120 días (**Figura 13d.**). Por tanto, tomando en cuenta el sistema abiótico de PP2 con 3 LFF, con respecto a la remoción de Cu y Al, se puede afirmar que para asegurar una remoción de estos elementos por arriba del 50%, sin que afecte a la sección biológica, es necesario realizar un proceso de limpieza o regeneración de LFF antes de 1.5 meses, en cuanto a la sección biológica, tomando como referencia la remoción de Zn y Cd, se puede observar que se llegan a valores mínimos de remoción después del día 120 (**Figura13d.**), lo cual debe estar regulado por la capacidad de *A. donax* y demás organismos de absorber los contaminantes e inmovilizarlos, por lo cual puede ser necesario realizar un remplazo de las especies vegetales en los humedales para recuperar la eficiencia de remoción de estos elementos.

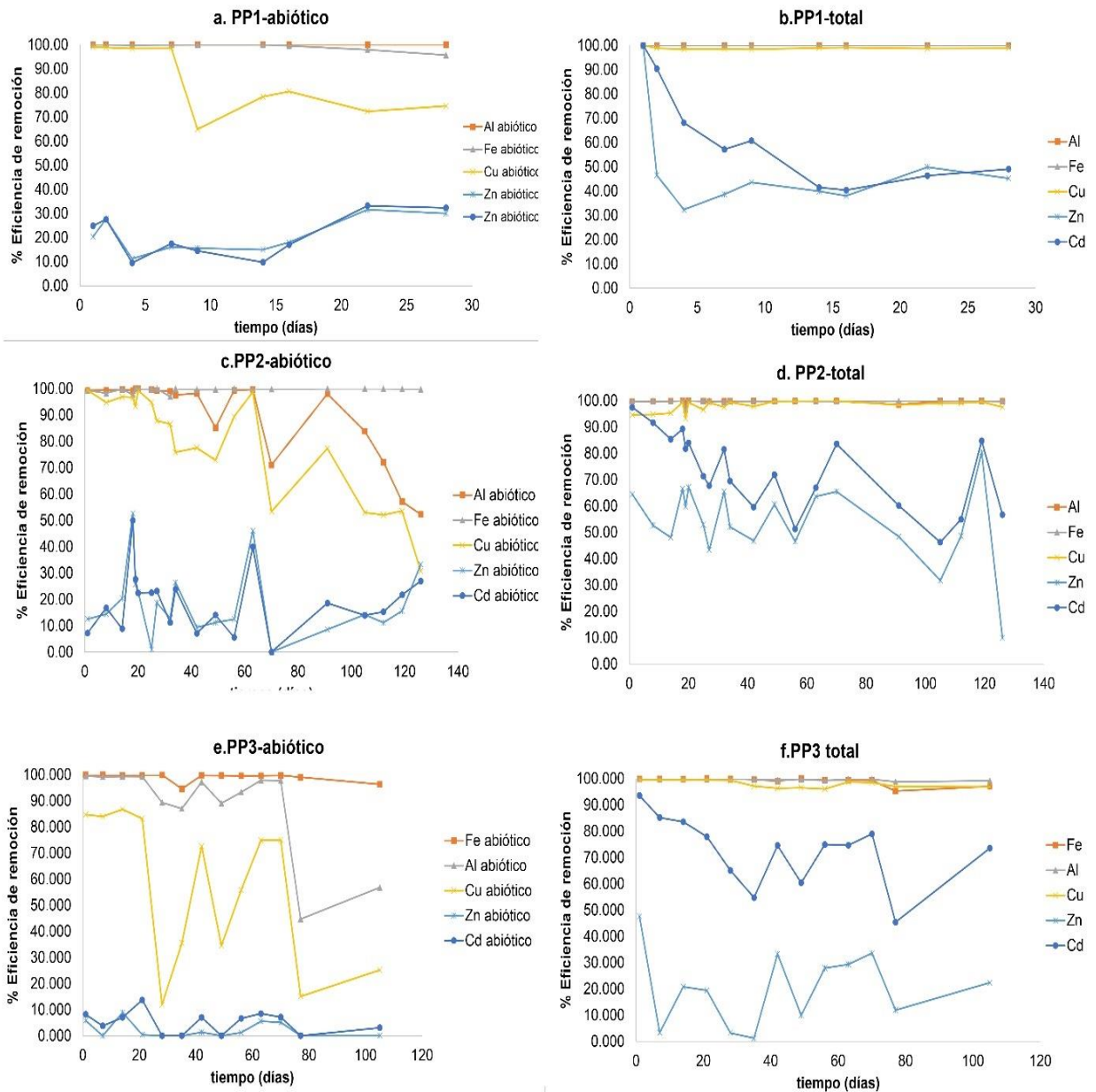


Figura 13. Variación de la eficiencia de los sistemas de tratamiento desarrollados con respecto al tiempo. Del lado derecho se encuentra la evaluación de la fase abiótica con base en 3 filtros de roca caliza y sedimentadores (a, c, e) y del lado izquierdo la evaluación del sistema híbrido conjunto (b, d, f).

7.6 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA REMOCIÓN DE EPTS DEL DAM

7.6.1 Sistemas de remediación abiótica

En esta sección se consideran los resultados del sistema abiótico implementado con base de filtros de caliza (LFF) y sedimentadores (S).

7.6.1.1 Transporte y remoción de Fe y As

Para llevar a cabo esta evaluación se tomó como modelo el sistema PP2 con base en 3 filtros de roca caliza (LFF1, LFF2, LFF3) y tres sedimentadores (S1, S2, S3) monitoreado por 133 días (n=23).

Como se muestra en la **Figura 14a.**, el Fe, como uno de los elementos más abundantes del DAM, se encuentra presente tanto en forma soluble como en forma particulada $>0.45 \mu\text{m}$.

En general el promedio del Fe soluble en el DAM es de 85 mg L^{-1} , mientras que el de Fe suspendido es de 43 mg L^{-1} , por lo que el Fe suspendido contribuye con una tercera parte del Fe presente en el DAM.

La concentración de Fe suspendido es abatida principalmente por los procesos de sedimentación del primer sedimentador (S1), disminuyendo desde 43 hasta 1.4 mg L^{-1} y propiciando la reducción del Fe soluble desde 85 hasta 66 mg L^{-1} , lo cual evita la saturación de primer filtro de roca caliza mejorando la vida útil de los filtros de roca caliza.

Por otra parte, el As también se presenta de manera semejante a Fe en DAM, tanto en forma soluble y suspendida (**Figura 14b.**), sin embargo, para este caso la mayor concentración se encuentra distribuida en forma suspendida con un promedio de 0.11 mg L^{-1} , mientras que únicamente 0.04 mg L^{-1} se encuentran presentes en forma soluble, cabe destacar que para este elemento la función del sedimentador (S1) es esencial, ya que disminuye la concentración de ambos por debajo de 0.02 mg L^{-1} .

Sin embargo, es necesario considerar que aún después de filtrar las muestras por un poro de $0.45 \mu\text{m}$ para la determinación de solubles, existe una fracción menor que se transporta en forma de nanopartículas desde el DAM hasta la salida de S1

(Figura 15.), debido a que el tiempo de sedimentación no es suficiente para la sedimentación de este tipo de partículas que tienen la capacidad de seguir transportándose por el sistema.

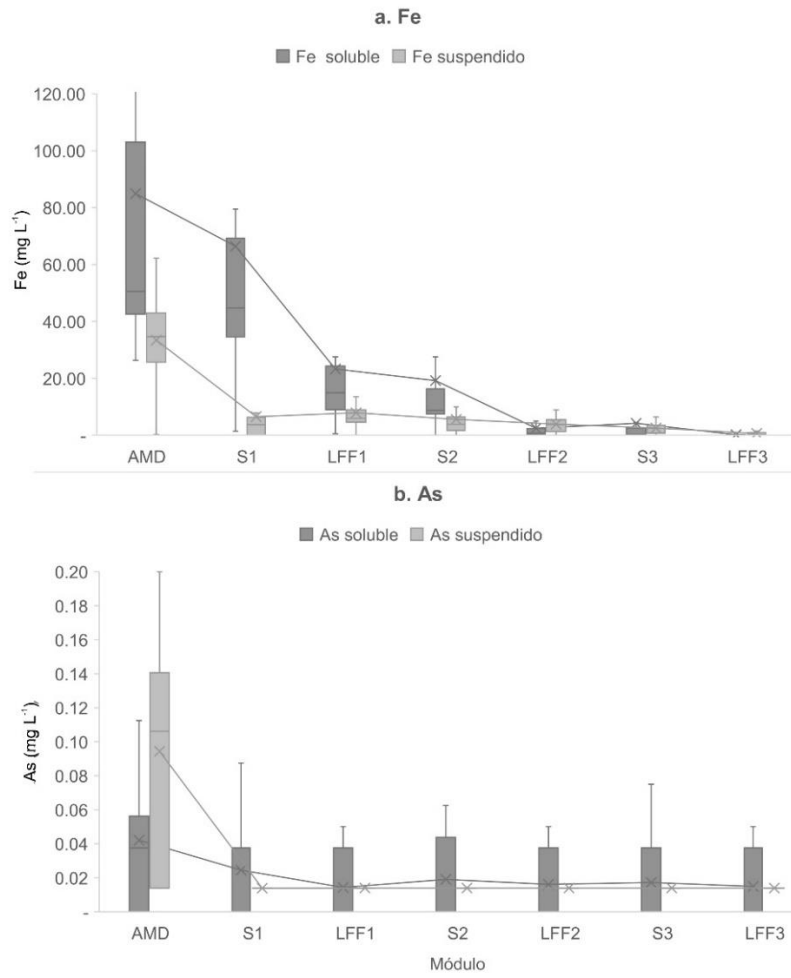


Figura 14. Concentración de Fe (a) y As (b) suspendido y soluble transportado a través del sistema de remediación abiótico.

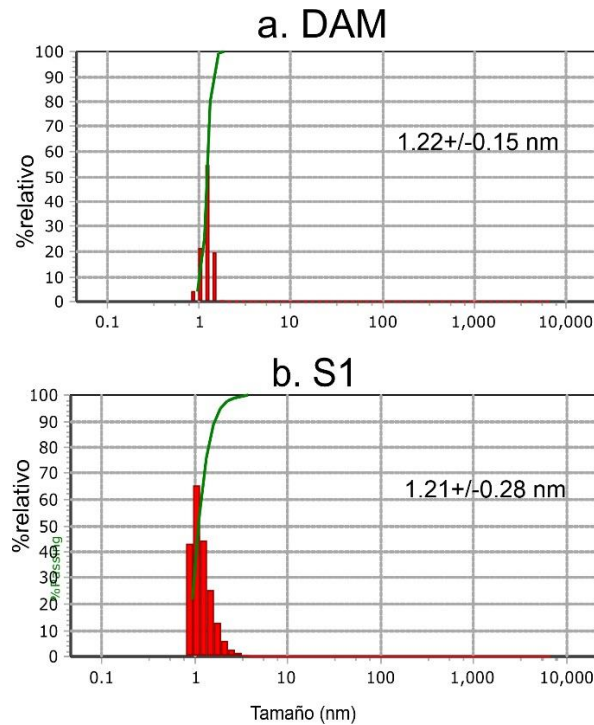


Figura 15. Tamaño de partículas transportadas en el DAM antes (a) y después de los procesos de sedimentación S1 (b)

7.6.1.2 Fases sólidas generadas en los sistemas de tratamiento.

La precipitación es uno de los principales fenómenos que rige la remoción de los elementos del DAM a través de los procesos de neutralización llevados a cabo en el sistema abiótico **PP1** por la solubilización de la roca caliza presente en los filtros, lo que da lugar a la formación de diversas fases sólidas como se muestra en la **Tabla 16**.

En general, el DAM arrastra desde el interior de la mina algunos minerales ricos en hierro en forma de hidroxisulfatos y oxihidróxidos como la jarosita y la goethita, que a su vez son el vehículo para el transporte de otros elementos traza como el As, Cu y Mn. La presencia de fases de estas fases persiste desde el módulo S1 hasta S2, sin embargo, a partir de S1 se logran percibir fases minerales de sulfato de aluminio, conforme el pH aumenta al pasar por los filtros de caliza se precipitan minerales ricos en zinc como es el caso de la zincowoodwardita, que persiste a partir del filtro de roca caliza 2 (LFF2) con mayor o menor abundancia, pero incrementándose la cantidad de Zn en las fases sólidas desde 18.11 hasta un máximo de 34.46%

Tabla 15 Composición y mineralogía de las fases sólidas formadas en el sistema PP1 *

Módulo	Elementos mayoritarios (%)			Elementos traza (mg kg ⁻¹)				Mineralogía
	Fe	Ca	Zn	Cu	As	Cd	Mn	
DAM	26.57	0.44	3.11	860	930	115	1 821	Cuarzo, jarosita, goethita
S1	29.22	0.50	2.83	680	450	147	1 418	Cuarzo, jarosita, goethita, alunógeno
LFF1	39.64	0.12	1.60	980	212	35	1 161	Cuarzo, jarosita, goethita, alunógeno
S2	22.47	0.96	1.98	580	217	< 12	1 357	Cuarzo, jarosita, goethita, alunógeno
LFF2	6.95	1.74	18.11	2 930	125	74	1 687	Zincowoodwardita, cuarzo, yeso
S3	3.49	2.10	34.46	5 360	109	85	1 586	Zincowoodwardita, cuarzo, goethita
LFF3	4.69	0.83	16.25	2 780	183	51	4 057	Zincowoodwardita, yeso, cuarzo, filosilicatos tipo chamosita
S4	5.47	4.13	22.06	2 270	223	29	3 981	Zincowoodwardita, cuarzo, goethita
LFF4	6.62	2.44	33.28	2 750	351	218	13 894	Zincowoodwardita, yeso, filosilicatos tipo chamosita
LFF5	6.96	1.34	16.36	920	322	165	15 336	Cuarzo, filosilicatos tipo chamosita

Las fases sólidas presentes en el sistema PP2 fueron similares a las detectadas en el sistema PP1. Las fases sólidas presentes en el DAM y sedimentadas en S1 estaban conformadas principalmente por Fe que contenía altas concentraciones de Zn (0.33-0.44%), As (1299-1589 mg kg⁻¹) y Mn (1387-2027 mg kg⁻¹) asociado en minerales poco cristalinos de hierro característicos como la schwertmanita, la zincocopiapita y jarosita, los cuales se detectaron en los módulos S1, LFF1, S2, LFF2 y S3. En LFF2 se nota un incremento en las fases sólidas rico en Al correspondiente a la presencia de alunógeno y de Zn (**Figura 17**) correspondiente a la formación de zincowoodwardita woodwardita. Cabe destacar que el Al y Zn de este mineral aparecen sobre todo vinculado a los filtros de roca caliza y en menor medida a los sedimentadores. Por otra parte, a partir de LFF3 comienza a detectarse la presencia de yeso junto con un aumento de entre 2.15-2.70% de Ca, y finalmente en el módulo de tratamiento H, se observa un incremento en la concentración de zinc (16.62%) y fósforo (11.39%) que da lugar a la formación de la hopeita.

Durante el tratamiento en los últimos dos módulos LFF3 y H1 se observa en la **Figura 17**, un enriquecimiento en elementos traza como el Cu (3 487-4 444 mg kg⁻¹) y Mn (2 809-20 219 mg kg⁻¹) cabe destacar que en este último módulo se detectó existe la presencia de microorganismos fotosintéticos formando tapetes microbianos.

Tabla 16 Composición y mineralogía de las fases sólidas formadas en el sistema PP2 abiótico y primer humedal (H)

Módulo	Elementos mayoritarios %											Elementos traza mg kg ⁻¹				Mineralogía
	Al	Fe	Ca	S	Si	Zn	P	Mg	Na	K	F	As	Cd	Cu	Mn	
DAM	0.178	38.61	0.25	5.57	0.221	0.41	0.099	0.235	0.030	0.024	0.06	1 589	16	74	2 027	
S1	0.237	39.55	0.27	5.400	0.222	0.33	0.108	0.211	0.037	0.028	0.06	1 299	22	91	1 387	
LFF1	2.954	34.13	0.37	4.840	0.538	0.95	0.041	0.374	0.052	0.042	0.06	367	26	643	1 340	
S2	0.429	39.09	0.42	6.020	0.381	0.48	0.045	0.350	0.030	0.056	0.06	560	31	107	1 578	
LFF2	10.532	27.50	0.74	5.410	0.612	3.24	0.040	0.404	0.208	0.027	0.06	145	49	1 189	1 567	
S3	2.921	23.26	0.57	5.490	0.384	3.87	0.025	0.368	0.030	0.030	0.248	155	17	1 125	2 210	
LFF3	14.284	8.68	2.15	5.180	0.944	10.77	0.007	0.314	0.341	0.024	0.577	107	27	3 487	2 809	
H	0.203	2.59	2.70	0.033	0.860	16.62	11.390	0.645	0.000	0.187	0.383	68	620	4 444	20 219	

No fue posible coleccionar fases sólidas en H1 y H2 debido a que no se presentaron precipitados en las secciones superficiales de los humedales entre 5-10 cm.

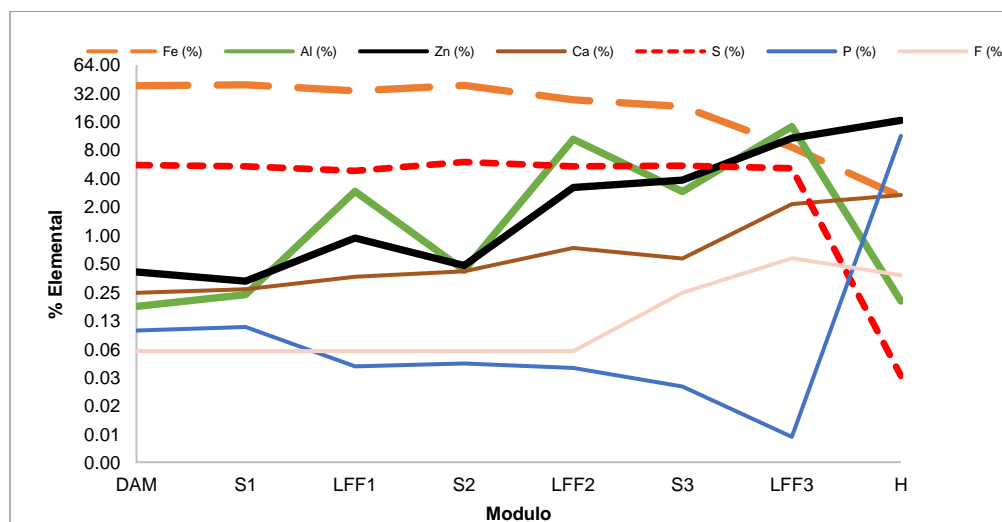
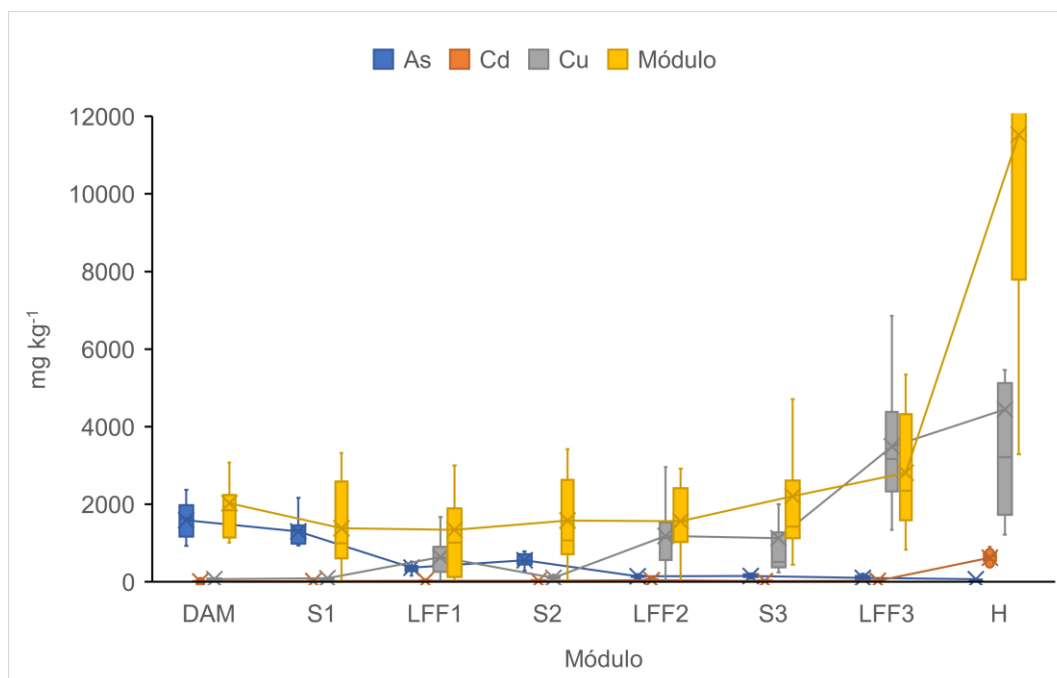


Figura 16. Concentración elemental de los principales componentes de las fases sólidas generadas durante el tratamiento abiótico del DAM y el primer humedal (H) en PP2.



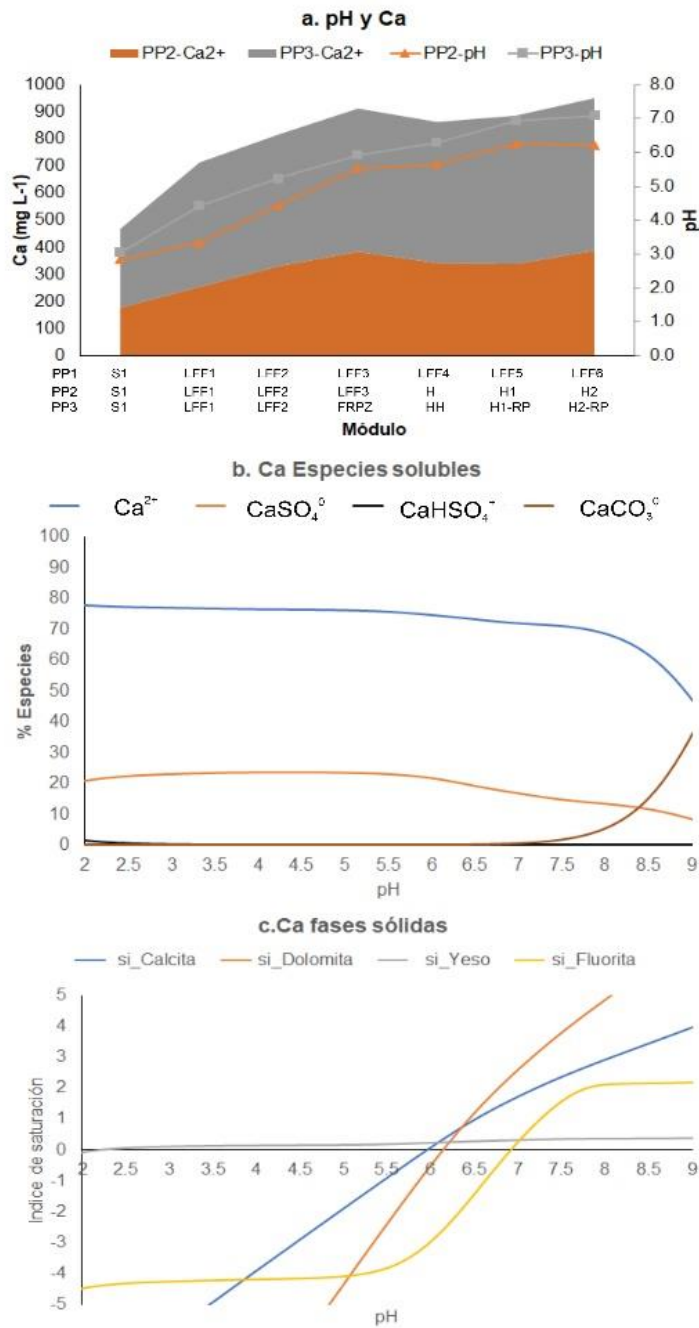
□ Figura 17. Concentración de los algunos de los elementos traza más importantes detectados en las fases sólidas generadas durante el tratamiento abiótico del DAM y el primer humedal (H).

7.6.1.3 Modelación hidrogeoquímica de la precipitación de los principales EPTs presentes en el DAM mediante la adición de calcita

Uno de los principales fenómenos aplicados para la remediación del DAM es el uso de la roca caliza, cuya fase mineral principal es la calcita, la cual, al disolverse para neutralizar los protones del DAM, aumenta el pH y libera al medio Ca^{2+} (véase Ec.6). En el DAM de Taxco, la disolución está limitada por el efecto del ion común y el efecto salino. A

De acuerdo con los resultados obtenidos de Ca^{2+} en los diferentes sistemas PP1, PP2 y PP3 (Tablas 9, 10 y 11) se observa un aumento progresivo en su concentración vinculado al aumento del pH (Figura 18a.) hasta llegar a un máximo alrededor de valores entre 6.0 y 7.0, que de acuerdo a los sistemas de modelación se debe principalmente a la presencia de Ca^{2+} y de un complejo sin carga CaSO_4^0 (Figura 18b.) y justamente es a valores alrededor de 6.0 cuando se llega a la saturación de minerales como la calcita y dolomita por lo que a las condiciones del

DAM ya no es posible seguir disolviendo estos minerales para aprovechar su poder de neutralización (**Figura 18c**).



de

Figura 18 Variación del pH y Ca disuelto en los módulos de tratamiento del DAM (a) y la predicción de las especies solubles(b) y fases sólidas presentes (c)

Por otra parte, debido al aumento del pH proporcionado por la disolución de la calcita (CaCO_3) presente en la roca caliza utilizada como agente neutralizante en los tres sistemas (PP1, PP2 y PP3), se promueve la precipitación fraccionada de los principales EPTs presentes en el DAM de Taxco.

El Fe que precipita desde pH muy bajos como los existentes originalmente en el DAM (**Figura 19a.**) dando lugar a minerales como la escorodita, jarosita y goethita, estos últimos dos confirmados mediante el análisis de DRX (**Tablas 16 y 17**), pero especialmente se observa a pH de 3.4 la saturación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo (**Figura 19d.**) que coincide con el pH de mayor abatimiento de Fe en LFF1 para los tres sistemas.

Por otra parte, el Al disminuye su concentración poco a poco en las sección abiótica de los tres sistemas de remediación, lo cual sucede desde valores muy ácidos (<3.5) como los detectados en LFF1, que de acuerdo al sistema de modelación propicia su precipitación como alunita, para después al incrementarse entre 4.0-4.5 como en LFF2, dar lugar a la precipitación de otros minerales como como la jurbanita, gibsita, basaluminita y diásporo, para finalmente al alcanzar sus valores mínimos de concentración en LFF3 o FRPZ con valores de pH entre 5.0 y 6.0 (**Figura 19b.**) donde se logre la precipitación de este elemento como un hidróxido amorfo que no es posible detectar adecuadamente por DRX.

Por otra parte, el Cu disminuye su concentración en el DAM tratado gradualmente hasta alcanzar a llegar a un mínimo en LFF5 o durante el primer humedal (**Figura 19c.**), sin embargo, de acuerdo con el sistema de modelación hidrogeoquímica, este elemento no presenta especies que puedan precipitar a pH <6.5 por lo que su remoción en LFF1 y LFF2 no se lleva a cabo mediante precipitación por lo que las fases predichas como la tenorita y la malaquita no fueron detectadas mediante el análisis de DRX en ninguno de las fases sólidas formadas durante el tratamiento del DAM (**Figura 19f.**).

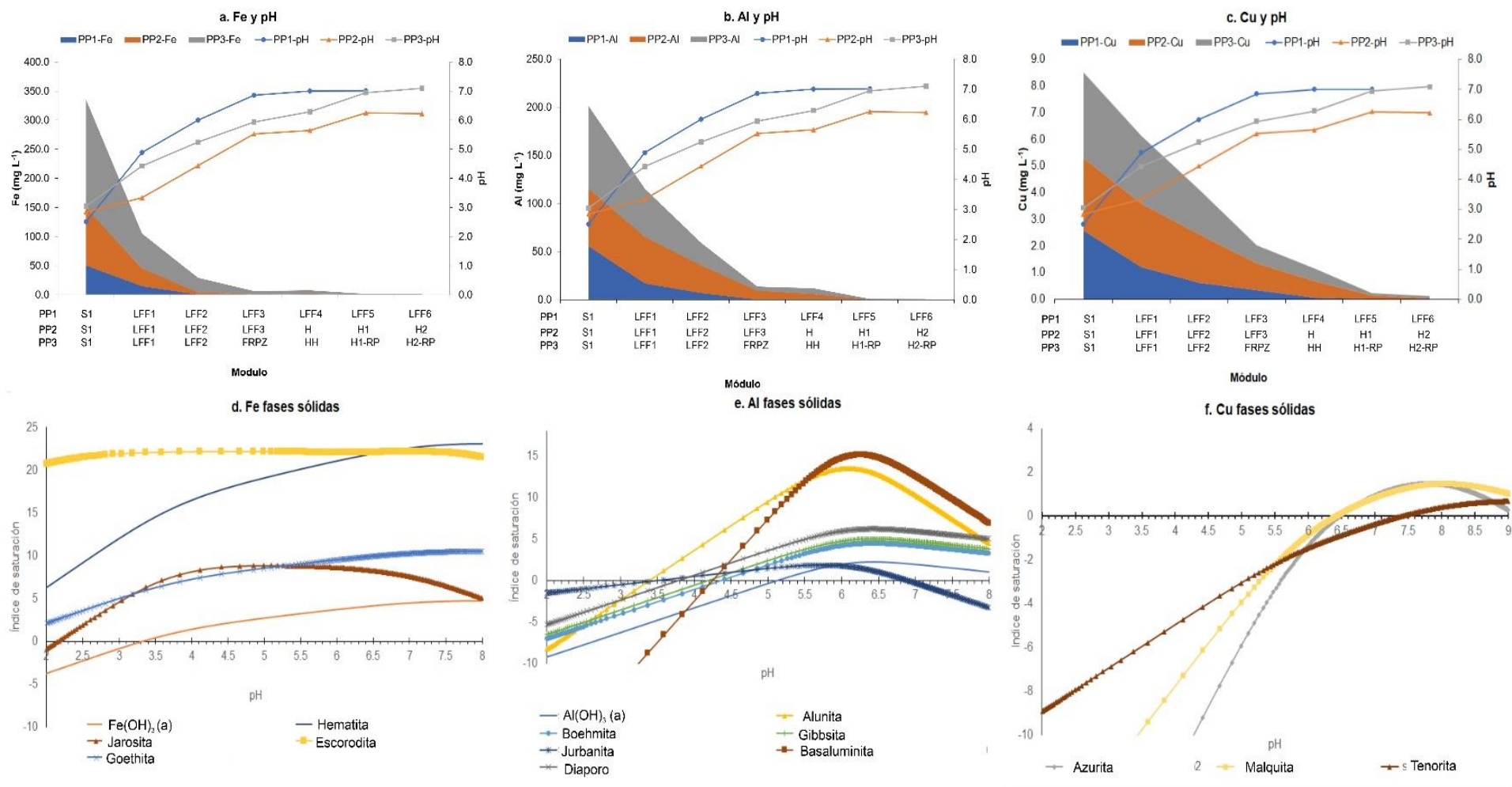


Figura 19. Variación del pH y los principales EPTs (Fe, Al y Cu) disueltos en los módulos de tratamiento del DAM (a, b, c) y la predicción de las fases sólidas precipitadas a los valores de pH impuestos por la disolución de la caliza (d, e, f)

Aunque algunos de los EPTs presentes en el DAM pueden ser abordados mediante la precipitación de distintas fases sólidas, hay otros elementos que no pueden ser explicados mediante este fenómeno, tal es el caso del Zn y Cd, a continuación, se presentan los resultados de variación de pH y del Zn y Cd disueltos junto con la predicción de las especies solubles presentes en el DAM después de la neutralización y las fases sólidas generadas en función del pH alcanzado con la disolución de calizas.

Por una parte, en todos los sistemas de remediación probados, el Zn permanece soluble en todo el intervalo de pH alcanzado por la neutralización con calizas, debido a que a valores de pH <5, el 20% se encuentra formando un complejo neutro con sulfatos $ZnSO_4^0$ que evita su precipitación, mientras que a valores de pH entre 5.0-7.5 forma otro complejo de hasta el 40% de abundancia con el ion bicarbonato $ZnHCO_3^+$ y finalmente a valores de pH >7.0 predomina un complejo con carbonatos, por lo cual este elemento se mantiene en la disolución y no puede ser removido vía precipitación en los minerales como la smithsonita y la zincita (**Figura 20a,c,e.**), lo cual es confirmado por la ausencia de estos componentes en el análisis por DRX.

De la misma manera el Cd, bajo las condiciones de pH y concentraciones del sistema de remediación presenta siempre una proporción <20% formando un complejo sin carga con sulfatos ($CaSO_4^0$) que limitará su disponibilidad para reacciones de precipitación hasta valores de pH cercanos a 8.5, y además a valores pH>5.5 se forma otro complejo adicional con bicarbonatos $CdHCO_3^+$ que mantiene más del 40% del Cd indisponible para la precipitación, adicionalmente aunque el sistema predice la saturación de la otavita a pH>5.8, similares a las encontradas en LFF5, no se detectó su presencia por DRX (**Tabla 16**)

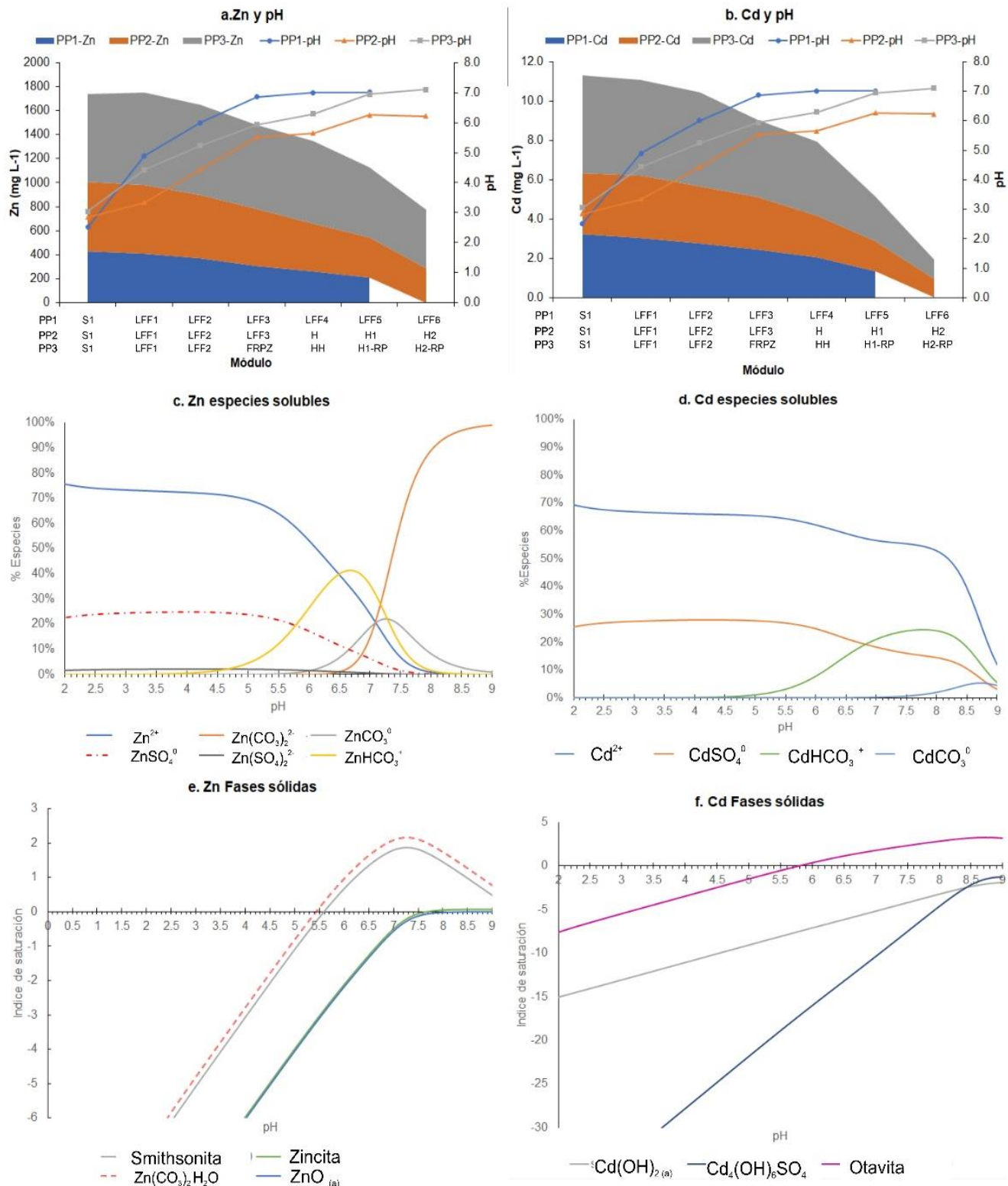


Figura 20. Variación del pH, Cd y Zn disuelto en los módulos de tratamiento del DAM (a, b) y la predicción de las especies solubles (c, d) y fases sólidas presentes (e, f).

7.6.1.4 Modificación de los materiales utilizados en la remediación

Para determinar la interacción de los materiales utilizados en los filtros, se analizaron los principales EPTs asociados al DAM presentes en los materiales al inicio y al final del tratamiento, los resultados se muestran en la **Tabla 17**.

En general, para la sección abiótica compuesta por filtros inundados de roca caliza (LFF), cuyo componente principal es la roca caliza autóctona, formada principalmente por calcita (**Tabla 8**), se observa un enriquecimiento en elementos como Zn, Cu y Cd, después del tratamiento del DAM (**Tabla 17**).

Para el caso del Zn, que es uno de los elementos más abundantes en el DAM de Taxco, se observa que la concentración en la roca caliza (LFF) aumenta entre 3.5 y 8.8 veces (**Tabla 17**), después del tratamiento, pasando de 151 mg kg⁻¹ hasta un máximo de 1 322 mg kg⁻¹. En la zeolita (Z) también se observa un enriquecimiento importante en la concentración de Zn (**Tabla 17**), incrementa su concentración de entre 65 y 240 veces, desde 57 hasta 13 675 mg kg⁻¹ en FRPZ (**Tabla 8**) enriquecimiento en Cu (entre 1.5 y 7.5 veces) y Mn (entre 2 y 3 veces) (**Tabla 17**).

Otro de los materiales importantes en la remoción del Zn es la roca fosfórica (RP), la cual se enriqueció en este elemento entre 71 y 98 veces fuera de los humedales desde 101 hasta un máximo de 7 179 mg kg⁻¹ en FRPZ, pero alcanza un máximo en H2-RP con una concentración de hasta 12 573 mg kg⁻¹ en la frontera con la sección que contiene paja de avena (PA).

Por otra parte, la paja de avena fue aquella en la que se detectó el mayor enriquecimiento de Zn pasando de 40 hasta valores máximos de 92 128 mg kg⁻¹ asociados a franjas oscuras de reducción presentes en las muestras del humedal H1-RP, mientras que la dolomita tuvo el menor enriquecimiento pasando de 28 hasta un máximo de 978 mg kg⁻¹ en H1-RP.

En cuanto al Cu el enriquecimiento más importante se detectó en el módulo FRPZ, tanto en la roca fosfórica alcanzando valores de 205 mg kg⁻¹, como en la zeolita con 260 mg kg⁻¹, vinculado especialmente en la primera sección del módulo.

En cuanto al Cd, se encontró un enriquecimiento preferencialmente en la roca fosfórica, la cual incremento su concentración hasta 137 mg kg⁻¹, en H1-RP.

En contraposición, para el caso del Mn, algunos materiales se empobrecen como es el caso de la caliza, que pasa de 899 mg kg⁻¹, hasta valores <85 mg kg⁻¹, la roca fosfórica pasa de 1 130 mg kg⁻¹, hasta valores mínimos de 378 mg kg⁻¹ en H1-RP, sin embargo, en materiales como la paja de avena se observa un enriquecimiento de este elemento desde 41 mg kg⁻¹, hasta un máximo de 1 455 mg kg⁻¹ en H1-RP.

El As solo se ve enriquecido en H2-RP asociado a una alta concentración de Fe.

Tabla 17. Concentración de los principales EPTs en los distintos materiales utilizados para el desarrollo de los filtros del sistema PP3

Filtros de roca caliza (LFF)							
Muestra	Profundidad (cm)	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn
LFF -inicial	0	<11	<12	<35	2 250	899	151
LFF1-A	5	14	<12	<35	7 777	122	535
LFF1-B	5	<11	17	<35	1 383	156	1 000
LFF2-A	5	<11	<12	44	923	100	1 322
LFF2-B	5	<11	<12	51	331	<85	1 124
Filtro de zeolita (Z)							
FRPZ-Z inicial	0	52	<12	<35	9 285	232	57
FRPZ-Z-A	5	17	35	268	13 437	472	13 675
FRPZ-Z-B	5	27	49	82	12 723	584	8 029
HH-Z-A	5	26	57	55	11 207	510	8 391
H1-RP-Z-30	30	10	23	<35	9 100	515	4 655
H1-RP-Z-40	40	28	41	<35	13 612	759	4 610
H2-RP-Z-30-40	30	10	<12	<35	9 001	494	3 681
H2-RPZ-40-50	40	16	<12	<35	10 575	549	4 054
H2-RP-Z-50-60	50	16	<12	<35	10 740	658	5 581
Filtro de roca fosfórica (RP)							
RP inicial	0	29	<12	40	15 568	1 130	101
FRPZ-A	5	27	47	205	17 535	452	7 179
FRPZ-B	5	30	55	81	16 166	1 016	5 587
HH-RP-A	5	27	21	<35	15 142	1 143	4 494
H1-RP	5	28	137	73	15 734	378	7 803
H2-RP	5	135	93	62	25 962	822	12 573
Filtro de paja de avena (PA)							
PA inicial*	0	<2.9	<0.30	<1.1	336	41	41
H1-RP/PA	10	29	ND	42	16 291	1 122	4 252
H1-RP-PA	20	29	ND	<35	19 841	1 455	92 128
H2-RP-PA	10	202	ND	82	33 425	1 246	14 088
H2-PA*	20	<2.9	66.2	43.3	10 486	653	18 332
Filtro de dolomita (D)							
D inicial	0	<11	<12	<35	268	149	28
H1-RP-D1	25	<11	<12	<35	1 194	150	978
H1-RP-D2	45	<11	<12	<35	309	136	124
H2-RP-D1	25	<11	<12	<35	328	123	402
H2-RP-D2	45	<11	<12	<35	271	112	524

A=muestras tomadas 5 cm antes de la barrera impermeable del filtro, B= muestras tomadas 5 cm después de la barrera impermeable del filtro, *Valores determinados por ICP-OES previa digestión asistida en microondas con HNO₃ y H₂O₂

7.6.2 Sistemas de remediación biológica

7.6.2.1 Efecto de los organismos de los humedales en la remoción de EPTs

Para el diseño de los humedales artificiales en los sistemas PP2 y PP3, es fundamental evaluar el efecto de los organismos vivos presentes, entre los que destacan las especies vegetales (*Arundo donax*) y la microbiota autóctona del sistema.

7.6.2.2 Especies vegetales (*Arundo donax*)

En cuanto a la resistencia a los principales EPT por parte de especie vegetal *Arundo donax*, usada durante la sección biológica en los humedales artificiales de los sistemas de remediación, se encontró que para el caso del sistema PP2, con un soporte poco reactivo, *A. donax* fue capaz de resistir concentraciones máximas de Cd, Cu, Ni, Mn y Zn de hasta 4.79, 1.36, 0.38, 176 y 1 450 mg L⁻¹, respectivamente, sin sufrir un deterioro importante de su estructura (**Tabla 10**) y de manera similar en un soporte reactivo en PP3, logró desarrollarse en presencia de Cd, Cu, Ni, Mn y Zn en concentraciones de hasta 1.74, 3,58, 0.63, 135 y 928 mg L⁻¹, respectivamente (**Tabla 11**), vinculado a lo anterior se encontró que *A. donax* fue capaz de captar esos contaminantes y distribuirlos en su estructura como se observa en la **Tabla 18**.

De manera general, se observó que metales como el Cd, Cu, Mn y Zn son acumulados en diferentes concentraciones en los tejidos de la planta, influenciada por el tipo de basamento utilizado en los humedales. En las especies de *A. donax* desarrolladas sobre el soporte poco reactivo de PP2 se observó una mayor acumulación que en las desarrolladas en un soporte reactivo y nutritivo como el PP3 (**Tabla 18**).

Para el caso de Zn, la distribución promedio en los tejidos de *A. donax* en el primer humedal fue dos veces mayor en PP2 (4 610.1 mg kg⁻¹) con respecto a PP3 (2 296.3 mg kg⁻¹); para el Cu fue hasta 14 veces mayor en PP2 (103.7 mg kg⁻¹) con respecto a PP3 (7.2 mg kg⁻¹); para el Cd fue seis veces mayor en PP2 (289.75 mg kg⁻¹) con

respecto a PP3 (45.7 mg kg⁻¹). La excepción fue el Mn, que en PP3 fue mucho mayor (577 mg kg⁻¹) con respecto a PP2 (294.3 mg kg⁻¹).

Para el caso del segundo humedal, el comportamiento es similar para los casos de Zn, Cu y Cd la concentración promedio en A. donax en PP2>>PP3, y únicamente para Mn PP3>PP2 (**Tabla 18**). Finalmente, en todos los casos para Zn, Mn, Cu y Cd en valor de BFC>>>1.

Tabla 18 Distribución de los principales EPTs y factor de bioconcentración (BCF) para *Arundo donax* en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3

Sistema	Módulo	Sección	mg kg ⁻¹			
			Cd	Cu	Mn	Zn
PP2	H1	Hojas	8.5	16.4	265.3	1829.9
		Tallos	11.8	17.4	197.6	1610.5
		Rizoma	853.7	215.6	347.3	10332
		Raíces	285	165.4	367	4667.8
		Promedio	289.75	103.7	294.3	4610.05
	BCF	552	691	29	46	
	H2	Hojas	12.8	13.2	304.5	2332.3
		Tallos	10.6	9.9	125.8	1534
		Rizoma	496.8	149.7	587.5	8146
		Raíces	257.3	253.1	622.4	5244.2
Promedio		194.4	106.5	410.05	4314.1	
BCF	555	3276	50	59		
PP3	H1-RP	Hojas	<0.3	<1.1	1393.1	2142.7
		Tallos	<0.3	<1.1	304.5	1030.5
		Rizoma	32.1	<1.1	83.8	749.2
		Raíces	150.1	25.5	530.3	5262.7
		Promedio	45.7	7.2	577.9	2296.2
	BCF	48	51	34	13	
	H2-RP	Hojas	<0.3	<1.1	614.2	384.4
		Tallos	<0.3	<1.1	181.5	342.4
		Rizoma	<0.3	<1.1	122.8	1130.3
		Raíces	78.4	8.2	396.9	4172
Promedio		19.8	8.2	328.9	1507.2	
BCF	34	82	19	10		

En cuanto a la distribución en los distintos tejidos, la Figura 21 muestra que en general el Zn, Cd, Cu y Mn en PP2, con un soporte pobre en nutrientes y poco reactivo, se acumulan principalmente en los rizomas de *A. donax*, (**Figura 21a.**), dando lugar a factores de translocación >1.0 para para estas secciones de la planta (**Tabla 19**), mientras que la presencia de un soporte reactivo y más nutritivo promueve la acumulación de estos mismos elementos en las raíces y limita su migración hasta las partes altas de la planta (**Figura 21b.**).

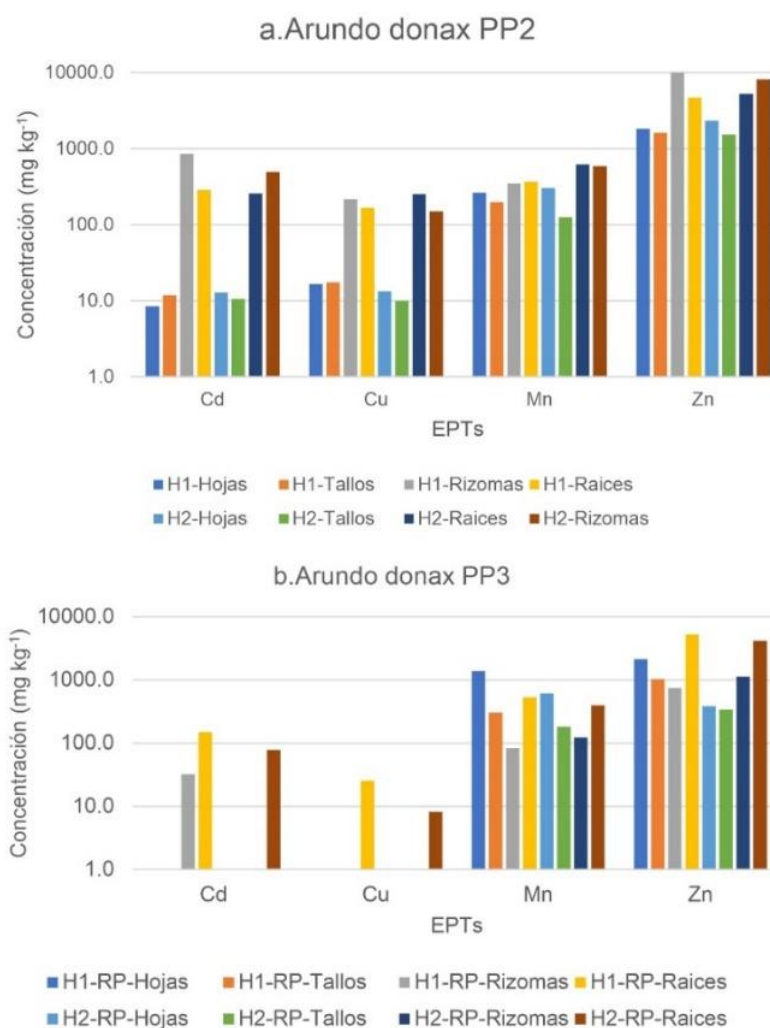


Figura 21. Distribución de los principales EPTs captados por *Arundo donax* en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3

Tabla 19 Factor de translocación (TF) para los principales EPTs en *Arundo donax* en los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3

Sistema	Módulo	Sección	Cd	Cu	Mn	Zn
PP2	H1	Hojas	0.03	0.1	0.7	0.4
		Tallos	0.04	0.1	0.5	0.3
		Rizoma	3.0	1.3	0.9	2.2
		Raíces	1.0	1.0	1.0	1.0
	H2	Hojas	0.05	0.1	0.5	0.4
		Tallos	0.04	0.0	0.2	0.3
		Rizoma	1.9	0.6	0.9	1.6
		Raíces	1.0	1.0	1.0	1.0
PP3	H1-RP	Hojas	0.00	0.0	2.6	0.4
		Tallos	0.00	0.0	0.6	0.2
		Rizoma	0.2	0.0	0.2	0.1
		Raíces	1.0	1.0	1.0	1.0
	H2-RP	Hojas	0.00	0.0	1.5	0.1
		Tallos	0.00	0.0	0.5	0.1
		Rizoma	0.00	0.0	0.3	0.3
		Raíces	1.00	1.0	1.0	1.0

7.6.2.3 Microorganismos en sistemas de remediación

De acuerdo con la concentración presente en los tapetes microbianos colectados de los diversos módulos de tratamiento del DAM, los principales EPTs como el Cd, Cu, Mn y Zn se acumulan en torno a estas asociaciones microbianas, alcanzando concentraciones elevadas de estos elementos incluso en secciones que se consideraban puramente abióticas como las de filtros de roca caliza (LFF1, LFF2) y sedimentadores (S1 y S3).

Para el caso de los tapetes colectados en el DAM, se encontró que poseían una elevada concentración de Cd, Cu, Mn y Zn de 1412, 204, 3842 y 730 mg kg⁻¹, respectivamente, similares a S1, lo cual indica que, desde los procesos de generación, estos microorganismos son capaces de retener algunos de estos elementos.

Además, se observó que aquellos tapetes que desarrollaban dentro de los módulos de proceso con roca caliza tenían la particularidad de retener una alta concentración de Mn con concentraciones entre 7 811-97 569 mg kg⁻¹, Cu 491-3 028 mg kg⁻¹, Zn 746-1454 mg kg⁻¹ y Cd entre 77-108 mg kg⁻¹.

Por otra parte, en PP2 se observó que los tapetes desarrollados en el módulo H, poseían una elevada concentración de Cu (7 483 mg kg⁻¹), mientras que aquellos que desarrollaban en el módulo H2, tenían una mayor concentración de Zn (7 620 mg kg⁻¹). Por otra parte, se encontró que en general los tapetes se enriquecen más en Mn conforme avanzan en el tratamiento, teniendo la mayor concentración en H2 (784 mg kg⁻¹).

En el caso del sistema PP3, es posible encontrar en los tapetes microbianos, mayores concentraciones de Mn que en aquellos presentes en el sistema PP2, alcanzando concentraciones entre 21 389 hasta 142 556 mg kg⁻¹, sin embargo, aunque se sigue detectando una importante concentración de Zn (505-4 219 mg kg⁻¹), Cu (123-3 760mg kg⁻¹) y Cd (51-390 mg kg⁻¹), no alcanza los máximos encontrados en PP2.

Tabla 20 Concentración de los principales EPTs los tapetes microbianos presentes en cada módulo asociado de los humedales artificiales de los sistemas PP2 y PP3

Tapetes microbianos					
Sistema	Módulo	mg kg ⁻¹ (masa seca)			
		Cd	Cu	Mn	Zn
PP2, PP3	T-DAM	1 412	204	3 842	730
	T-S1	801	193	3 175	567
	T-LFF1	108	491	7 811	746
	T-LFF2	77	3 028	97 569	1 454
	T-S3	239	1 111	16 756	577
PP2	T-H*	918	7 483	0.6	1.7
	T-H 1	172	141	56	36
	T-H2	127	450	784	7 620
PP3	T-FRPZ A	48	1 708	28 754	450
	T-RFRPZ-B	165	1 137	20 906	927
	T-HH	52	3 760	142 556	4 219
	T-H1-RP	51	679	21 389	505
	T-H2-RP	390	123	52 439	1 284

*Para el caso de T-H, la evaluación se realizó en los microorganismos de vida libre. FRPZ-A= tapete colectado antes de la barrera impermeable del filtro FRPZ y FRPZ-B= tapete microbiano colectado después de la barrera impermeable del filtro FRPZ

Por otra parte, de acuerdo con el análisis metagenómico de las comunidades microbianas presentes durante el tratamiento del DAM en Taxco, Gro (**Figura 22**), se encontró que desde el inicio del tratamiento existe la presencia de microorganismos que se mantienen durante los primeros cuatro procesos de tratamiento con filtros de rocas caliza y sedimentadores (S1, LFF1, S2 y LFF2), en primero lugar, el género microbiano predominante encontrado durante estas etapas fue *Acidiphilium*, con una abundancia relativa entre 21-68 % seguido por *Ferritrophicum*, con una abundancia entre 2 y 10 %, además de la presencia de otros género géneros con una abundancia menor como son: *Leptospirillum* en S1, S2 y LFF2 con una abundancia entre 1-2%, el género *Acidicapsa* cuya abundancia se incrementa desde el 2% hasta el 9% en S3, y el género *Legionella* que incrementa su abundancia desde 1% hasta el 15% en S3.

Por otra parte, desde FRPZ hasta H2-RP, las comunidades microbianas se modifican dando lugar a la desaparición de los géneros microbianos anteriores y comenzando con el predominio de géneros como *Limnobacter* con una abundancia relativa entre 1-37%, teniendo su máximo en FRPZ, *Novosphingobium* con una abundancia entre 1-5% y *Polaromonas* con una abundancia entre 1-28% teniendo su máximo de abundancia en H1-RP.

Además de eso, mediante la detección de las secuencias genéticas del 16S rRNA de los cloroplastos presentes en eucariotas detectadas durante el tratamiento del DAM, se observó, que durante todo el sistema de remediación existe la presencia de microalgas como *Chlorella* pyrenoidosa desde S1 hasta LFF2, y *Chlamydomonas moewusii* (**Figura 22b.**), cuya abundancia relativa incrementa especialmente en los módulos FRPZ, HH-RP y H2-RP. Ambas especies podrían estar asociadas a la remoción de metales del DAM.

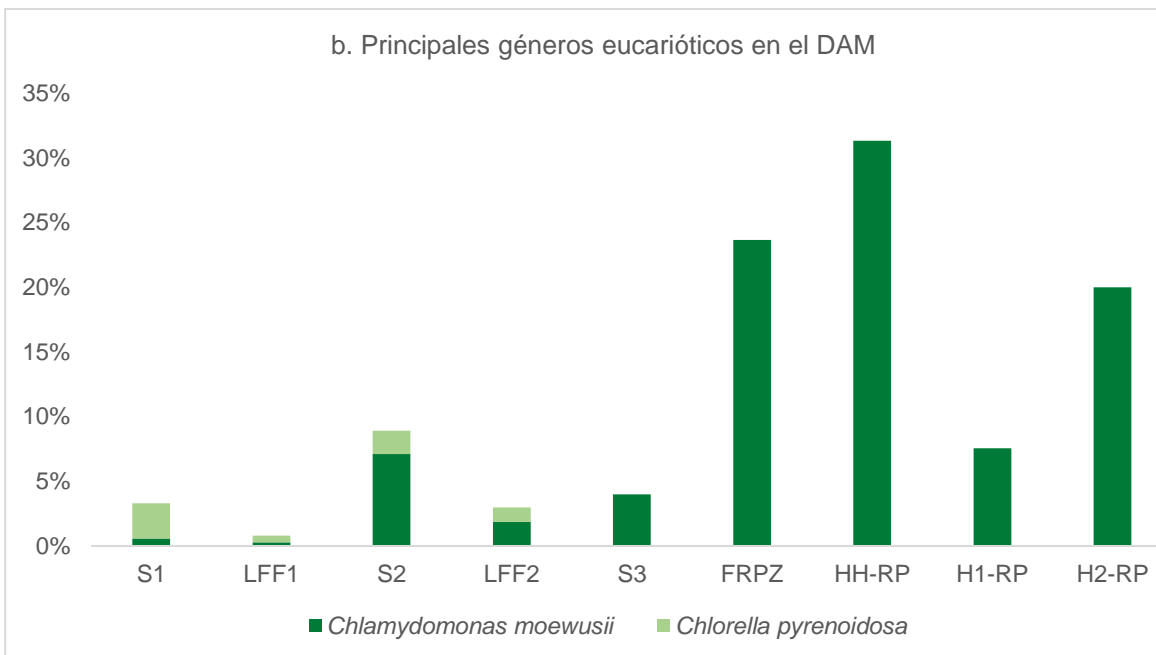
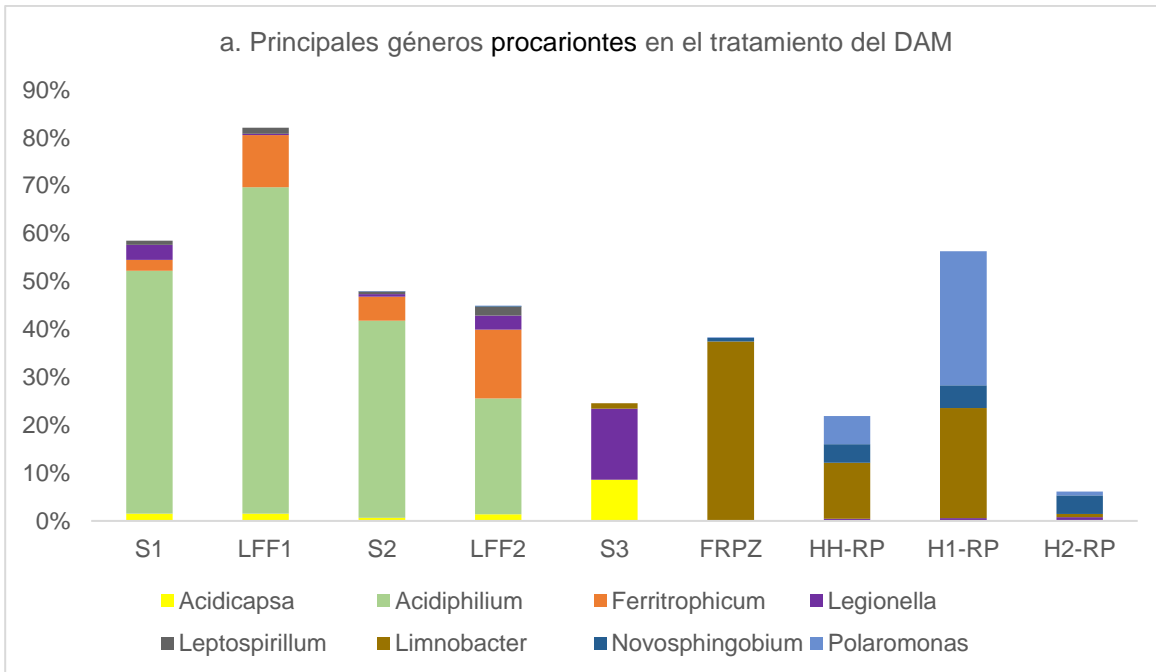


Figura 22 Principales géneros microbianos identificados en los módulos de tratamiento del sistema PP3

8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.4 EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN TAXCO, GUERRERO

Uno de los mayores retos en el diseño de tratamientos para el DAM es su adecuación a las características fisicoquímicas y composicionales del DAM, en especial cuando se tratan de sistemas de tratamiento pasivo, ya que, debido a la necesidad de un mantenimiento mínimo, muchas veces se encuentran limitados al tratamiento de DAM de baja acidez y bajos caudales (Taylor *et al.*, 2005). Por tal motivo, el análisis de la composición del DAM producido en Taxco, Guerrero es un asunto de gran importancia para un adecuado diseño de un sistema de remediación que se requiere establecer dentro del sitio.

De acuerdo con la información del monitoreo y caracterización del DAM producido por el sistema de minas de Taxco y que desemboca en el socavón 1412 en Taxco, Gro., entre los años 2016-2018 (Tabla 5) es posible observar que el DAM generado en Taxco, Gro., de acuerdo con **Tabla 1**, posee las características típicas reportadas para el DAM, entre las que destacan alta CE bajo valor y una carga importante de elementos potencialmente tóxicos (Akcil y Koldas, 2006; Favas, 2016; Lottermoser, 2007).

Al ordenar de menor a mayor concentración los elementos potencialmente tóxicos presentes en el DAM de Taxco, se tiene que Zn (539 mg L^{-1})>Fe (132.8 mg L^{-1})>Al (61.7 mg L^{-1})>Mn (47.5 mg L^{-1})>Cd (3.19 mg L^{-1})>Cu (2.14 mg L^{-1})>Ni (0.32 mg L^{-1})>As (0.12 mg L^{-1})>Pb (0.08 mg L^{-1})>Cr (0.06 mg L^{-1})>Ba (mg L^{-1}), por lo que el Zn, Fe y Al son los más abundantes, lo cual es consistente con lo reportado por Corrales-Pérez (2015) y Romero *et al.* (2011).

Al comparar los valores de concentración promedio con los límites máximos permisibles (LMP) referidos en la normatividad vigente en México para la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales en ríos para su uso en riego agrícola, la NOM-001-SEMARNAT-1996, aplicable para este caso, los EPTs cuya concentración promedio fue menor al valor de los LMP son los siguientes: Pb (0.08

mg L⁻¹<0.5 mg L⁻¹), Ni (0.32 mg L⁻¹< 2 mg L⁻¹), Cu (2.14 mg L⁻¹< 4 mg L⁻¹), Cr (0.061 mg L⁻¹< 1 mg L⁻¹) y As (0.12 mg L⁻¹< 0.2 mg L⁻¹) (**Tabla 5**).

Por otra parte, la concentración promedio de la mayoría de estos elementos también cumple con las concentraciones máximas recomendadas para agua de riego agrícola de la FAO, excepto el Ni, Cu y As, ya que su concentración excede ligeramente la recomendación (Para Ni 0.32 mg L⁻¹> 0.2 mg L⁻¹, Cu 2.14 mg L⁻¹> 0.2 mg L⁻¹ y para As 0.12 mg L⁻¹< 0.1 mg L⁻¹).

Sin embargo, elementos como el Fe y el Al, aunque no son considerados en la normatividad mexicana, su concentración se encuentra por arriba de las recomendaciones de la FAO, puesto que para Al 61.7 mg L⁻¹> 5 mg L⁻¹ y para el caso del Fe 132.8 mg L⁻¹> 5 mg L⁻¹.

Por otra parte, elementos como el Zn y Cd sobrepasan por mucho LMP de la legislación vigente y la concentración máxima recomendada por la FAO (Zn 539 mg L⁻¹>10 mg L⁻¹, Cd 3.19 mg L⁻¹>0.2 mg L⁻¹), a lo que debe agregarse el fluoruro, que aunque no es incluido en la legislación mexicana, excede la recomendación de la FAO (F⁻ 14.6 mg L⁻¹> 1.0 mg L⁻¹).

De lo anterior, resultó importante considerar dentro del diseño de los sistemas de remediación al Zn y Cd como elementos de preocupación en el DAM generado en Taxco, además de ser el segundo con la concentración más alta de Cd (3.19 mg L⁻¹), superado solo por lo reportado por Nordstrom et al. (2000) en California, USA (**Tabla 1**), y el tercero en cuanto a su concentración de Zn (539 mg L⁻¹), únicamente superado por lo reportado por Strosnider et al. (2013), en Potosí, Bolivia (Zn 546 mg L⁻¹), y por Sarmiento et al. (2018) para el DAM producido en la cuenca del río Cobica en España (Zn 690 mg L⁻¹), sin embargo, cabe mencionar que estos valores incluso son superados por las concentraciones máximas presentadas después de la temporada de lluvias que ascienden a máximos de hasta 1 335 mg L⁻¹. Lo cual corresponde con la alta concentración de estos dos elementos en los minerales dentro de la mina (**Tabla 5**).

Por otra parte, es muy importante considerar la variabilidad del DAM con respecto a sus características, ya que de ello dependerá el caudal, la acidez y el contenido de EPTs presente (Taylor et al., 2005), y por tanto, la efectividad de los sistemas de remediación, y lo cual está directamente relacionado con el control de las variables del proceso con las que se debe diseñar cualquier sistema. En el caso del DAM generado en Taxco, existe una enorme variabilidad, tanto en las características fisicoquímicas de pH y CE como en su composición, como puede observarse en la **Figura 11**.

Así mismo, de acuerdo con el monitoreo del DAM entre 2016-2019, es posible observar un efecto cíclico en la generación del DAM (**Figura 11**) con periodos de bajas concentraciones de EPT, valores relativamente altos de pH y bajos valores de CE entre marzo y junio, que corresponde en mayor medida con los cambios en el clima de la zona y corresponden al periodo de secas y el inicio de las primeras lluvias. En contraposición, es posible observar un incremento gradual en la concentración de los EPT, la CE y un descenso del pH, entre los meses de julio a febrero, alcanzando sus valores máximos entre los meses de octubre y noviembre. El inicio de esta anomalía coincide con las mayores precipitaciones registradas (**Figura 11a**), lo cual es esperado de acuerdo con las reacciones de generación de DAM abordadas anteriormente en las Ecs. 1-4, en las cuales se puede observar la importancia del agua en estos procesos. Sin embargo, resulta importante resaltar que los valores máximos de EPT y mínimos de pH se presentan entre octubre y noviembre, bien entrados a la estación seca.

Estos cambios pueden explicarse debido a los efectos del clima en los procesos de generación del DAM (Anawar, 2013) durante el periodo de lluvias, ya que en esta época el agua se infiltra dentro del sistema de minas y fluye hacia el socavón 1412, propiciando las reacciones químicas de oxidación de los minerales sulfurados (**Tabla 6**) y aumentando la actividad acuosa del medio, necesaria para el desarrollo de bacterias acidófilas. En este caso, en los primeros meses de lluvias, la producción del DAM es regida por fenómenos químicos de oxidación, hasta que se

alcanza un valor crítico de $\text{pH} < 3.5$ a partir del cual los fenómenos de oxidación biológica rigen (**Figura 4**).

Estos procesos biológicos en el DAM incrementan la velocidad de las reacciones de oxidación y por tanto, incrementa sustancialmente la concentración de EPTs y disminuye el pH. Paralelamente, debido a que el flujo de agua dentro de la mina disminuye debido a la ausencia de lluvias, se alcanza un máximo de concentración entre octubre y noviembre, con la entrada del invierno en el mes de diciembre. En esta temporada, la temperatura disminuye en el área, lo cual, aunado con una disminución en la actividad acuosa (por la ausencia de lluvia), limitará el crecimiento de los microorganismos, propiciando una disminución en su actividad hasta un mínimo metabólico, en espera de la siguiente temporada de lluvias. Por tanto, este fenómeno está directamente ligado a los factores de generación del DAM abordados por Romero (2004), siendo el factor biológico el más importante dentro del sistema de generación del DAM en Taxco, Gro.

Según los resultados de caracterización de los minerales y de los flujos de DAM dentro de la mina, es posible observar dentro de la mina que existen ambientes en los que se favorece el desarrollo de bacterias y archaeas acidófilas dentro del sistema (**Figura 12a.**). De éstas, el dominio bacteria fue el más abundante (90-97%) en todos los flujos analizados dentro de la mina. En cuanto a los géneros bacterianos más abundantes en DAM, se encuentran *Acidithiobacillus* (35-59%) y *Leptospirillum* (12-23%), los cuales han sido ampliamente estudiados por su papel en la generación de DAM (Johnson & Hallberg, 2003; Druschel *et al.*, 1999; Kock & Schippers, 2008; Natarajan, 2008; Zhou *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2016). Además del género *Ferritropicum* (11-40%), reconocido por ser microaerófilo ferroxidante (Wan *et al.*, 2019), y la gran mayoría de los géneros encontrados en el DAM pertenecen a bacterias quimiolitótrofas con capacidad de oxidar el Fe (II) presente dentro de la mina en concentraciones que oscilan entre 0.85 y 7.83 mg L^{-1} . Motivo por el cual, la concentración de Fe(II) disminuye al salir del sistema en DAM-Mix, predominando el Fe (III). Por otra parte, es posible observar en los flujos de DAM-2 y DAM-Mix una abundancia importante de archaeas organoheterótrofas de los géneros

Cuniculiplasma y *Ferroplasma*, los cuales han sido reportados como parte de la microbiota asociada a procesos de lixiviación de concentrados de zinc (Muravyov & Panyushkina, 2020), como es el caso del socavón 1412.

Por otra parte, cabe mencionar que de acuerdo con los análisis de los minerales presentes dentro de la mina (**Tabla 6**), se observa una correspondencia en cuanto a la composición de los principales EPTs en el DAM, donde domina la presencia de minerales sulfurosos de Fe (pirita) y Zn (esfalerita). Posiblemente, esta abundancia se relaciona con minerales que proveen de Fe para el metabolismo microbiano de las bacterias ferroxidantes dentro de la mina y de una fuente de azufre, lo cual explica la alta concentración de Zn en el DAM. Por otra parte, se observa la presencia de cantidades importantes de As (1248 mg kg^{-1}) y Cd ($1\ 070 \text{ mg L}^{-1}$), los cuales son heredados al DAM durante su proceso de generación, como se observa con las altas concentraciones de éstos en las muestras de DAM dentro de la mina (**Tabla 7**). Por lo anterior, es necesario considerar las variaciones interanuales en la composición del DAM de Taxco, Gro, a fin de proponer un diseño robusto que permita la remoción de los EPTs que representan un mayor riesgo ambiental, como es el caso de Cd y Zn.

8.5 EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DEL DAM

Para llevar a cabo la remediación del DAM producido en el sitio de estudio, se realizó una evaluación progresiva de sistemas de tratamiento *in situ*, tomando en cuenta lo reportado en estudios anteriores concerniente a las pruebas en columnas con rocas calizas del sitio de estudio por Corrales-Pérez (2015).

El primer sistema de tratamiento (PP1) consistió en un sistema de tratamiento pasivo abiótico, utilizando únicamente filtros inundados de rocas calizas del sitio (LFF) que se describe en la **Tabla A.1.1** y en la **Figura A1.1**, tomando como referencia la eficiencia de las pruebas en laboratorio reportadas por Corrales-Pérez (2015). Con la finalidad de evaluar su funcionamiento en la remoción de los EPTs del DAM *in situ*, este sistema fue monitoreado hasta la estabilización del sistema (aproximadamente 30 días). Sin embargo, coincidió en establecerse en una época

del año con mínimos en la concentración de EPTs (mayo-junio) y además, se impuso el flujo más bajo de las pruebas, para lograr la interacción máxima entre el DAM y la roca caliza (3.33 L min^{-1}), simulando las mejores condiciones del sistema.

El segundo sistema de tratamiento (PP2) se diseñó tratando de mejorar las deficiencias de PP1 (**Anexo A2**), en especial en lo concerniente a la remoción del Cd y Zn, para este propósito, se estableció un sistema híbrido manteniendo una sección abiótica y que incluyó los primeros tres filtros de roca caliza de PP1 (LFF1, LFF2 y LFF3), y agregando una sección biológica formada por tres humedales artificiales (H, H1 y H2), debido a que han demostrado ser útiles para la remoción de elementos difíciles como el Cd y Zn (RoyChowdhury *et al.*, 2015), los cuales se describe en la **Tabla A1.2** y la **Figura A1.2**. Además, se agregó un filtro poco reactivo de roca volcánica para evitar la saturación del humedal debida a los precipitados, además de utilizar plantulas de *Arundo donax* presente en el sitio de estudio para promover la remoción de los EPTs (Merwe *et al.* 1990).

Sin embargo, para este sistema se adicionaba periódicamente una disolución rica en nutrientes, principalmente fósforo y nitrógeno, para lograr la supervivencia de los organismos asociados al humedal (**Tabla A2.3**). Esta constante adición de nutrientes comprometía el diseño pasivo del sistema, por lo que se requería su sustitución en las siguientes pruebas. Asimismo, esto coincidió con el comienzo del incremento en la concentración de EPTs en el DAM (mayo-septiembre), donde se decidió aumentar la carga de EPTs al doble al duplicar el flujo del sistema (6.66 L min^{-1}) con la finalidad de evaluar la capacidad del sistema para responder al incremento de EPTs.

En el tercer sistema de tratamiento (PP3), se consideraron los avances logrados en la remoción de Cd y Zn por el sistema PP2, conservando una sección abiótica con 2 módulos que consistieron en 3 filtros. Dos de estos filtros contienen con roca caliza (LFF1 y LFF2), y uno está formado por capas de roca fosfórica y zeolita (FRPZ) materiales que han sido estudiados por su alta capacidad para remover EPTs en el DAM (Motsi *et al.*, 2011; Cao *et al.*, 2004; Motsi *et al.* 2011; Zendelska *et al.* 2019) y que comprobaron ser útiles mediante experimentos el columnas (**Anexo A3**).

Mientras que, la sección biológica estuvo formada por 3 módulos (HH, H1-RP, H2-RP). Paralelamente, se persiguió sustituir la solución nutritiva agregada a los humedales con materiales geológicos (**Anexo A3**), y que pudieran proporcionar nutrientes similares empleando roca fosfórica, dolomita, paja de avena que se describe en la **Tabla A1.3** y la **Figura A1.3**. Así se trató de mantener las eficiencias de remoción de los principales EPTs. Para este caso de PP3, la prueba comenzó en la época con mayores concentraciones de EPTs y su descenso, sin llegar al mínimo (diciembre-marzo).

8.6 MATERIALES DE EMPAQUE

Para el diseño de los sistemas de remediación (PP1, PP2 y PP3), se eligió la roca caliza debido a su abundancia asociada a las formaciones Morelos y Mezcala reportadas en la zona (Campa-Uranga *et al.*, 2012; Corrales-Pérez, 2015; Romero *et al.*, 2011). La roca caliza utilizada para este estudio se caracteriza por estar conformada básicamente por calcita y dolomita (**Tabla 8**), las cuales se asocian con una alta capacidad de neutralización (Akcil & Koldas, 2006; Cravotta, 2003; Hammarstorm *et al.*, 2003; Rose & Lourenso, 2000; Skousen & Ziemkiwicz, 2005). Sin embargo, también tienen asociadas concentraciones importantes de algunos elementos, que también se encuentran en el DAM, siendo el más importante el Fe (FeO, 1.35%) y Mn (167 mg L⁻¹) (**Tabla 8**). Estos compuestos pueden ser susceptibles a liberarse durante la disolución de las rocas calizas por acción del DAM.

En el caso de la roca volcánica utilizada como soporte poco reactivo de los humedales de sistema PP2, básicamente la estructura es la de un vidrio volcánico con trazas de cuarzo y plagioclasas intermedias, aunque con concentraciones importantes de los mismos elementos que las rocas calizas que son Fe (FeO, 2.59%) y Mn (323 mg L⁻¹) (**Tabla 8**). Sin embargo, en este caso, estos elementos se encuentran dentro de una matriz vítrea que difícilmente se disolverá en las condiciones del DAM, por lo que su posible aportación al DAM tratado puede considerarse despreciable.

Para el sistema PP3, la roca fosfórica y la zeolita contienen algunas trazas de algunos EPTs, como es el caso del As con concentraciones de 68.9 y 51.6 mg kg⁻¹, respectivamente. Además, la zeolita presenta una concentración de 232 mg kg⁻¹ de Mn (**Tabla 8**), ambos elementos, susceptibles de liberarse al DAM.

8.7 EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DEL DAM

Para el caso del sistema PP1, tenemos que las eficiencias de remoción al final del proceso con 5 filtros de roca caliza pueden ordenarse de manera descendente de la siguiente manera: Al (99.96%)> Fe (99.56%) >Cu (98.85%)>Cd (60.56%)>Zn (48.8%)>Ni (36.84%)>Mn (13.71%) (**Tabla 12**). Algunos de los valores de remoción encontrados en este estudio fueron menores a las reportadas por Corrales-Pérez, 2015, sin embargo, esto puede atribuirse a las dimensiones del experimento, la carga de EPTs durante el experimento y al hecho de haber realizado sus experimentos en columnas en condiciones de laboratorio.

Ahora bien, en cuanto a la concentración obtenida al final del proceso de tratamiento (**Tabla 13**), se observó que el sistema de filtros inundados de roca caliza (LFF) tiene potencial para remover elementos como el Al, Fe y Cu por debajo de las concentraciones máximas permisibles para descargas de aguas como aguas de riego dadas por la SEMARNAT y las recomendadas para aguas de riego por la FAO, sin embargo, elementos como el As, Cd, Ni y Zn requieren de la implementación de proceso de mejora que permitan alcanzar las recomendaciones de la FAO y los límite máximos permisibles dados por la SEMARNAT para descarga y uso de estas aguas para riego agrícola.

Para el caso del sistema híbrido de remediación PP2, las remociones, según se muestran en la **Tabla 12**, pueden ordenarse de mayor a menor de la siguiente manera: Fe (99.87%)>Al (99.58%)>Cu (98.32%)>Cd (64.52%)>Ni (50.0%) Zn (43.86%)>Mn (21.64%).

Por otra parte, tomando en cuenta la concentración promedio al final de tratamiento (**Tabla 13**) se puede afirmar que PP2 es capaz de remover elementos como el Al, As, Fe, Cu y Ni por debajo de las concentraciones máximas permisibles para

descargas de aguas como aguas de riego dadas por la SEMARNAT y las recomendadas para aguas de riego por la FAO, sin embargo, aún con las mejoras implementadas en la sección biológica del tratamiento, las concentraciones de algunos elementos en el DAM tratado como el Cd y Zn exceden límite máximos permisibles dados por la SEMARNAT para descarga y uso de estas aguas para riego agrícola.

Por lo anterior, durante el diseño fue necesario implementar mejoras enfocadas en la reducción del Cd y Zn con la finalidad de poder disminuir su concentración en el DAM tratado con miras al cumplimiento de la legislación mexicana vigente, razón por la cual se desarrolló el sistema de tratamiento híbrido PP3 (**Anexo A2 y A3**), el cual busca que mediante el uso de basamentos reactivos en los humedales se mejore la remoción de Cd y Zn con la finalidad de disminuir su concentración en el DAM tratado.

Comparando la remoción proporcionada por cada filtro del PP2 según se muestra en la Tabla 13, a diferencia del sistema PP1, el primer módulo (LFF1) logra remover más del 50% del Fe y As, pero ya no para el Cu y Al. De hecho, el Al sólo logra removerse un 84.41% al final de la sección abiótica (LFF3), mientras que, el Cu apenas alcanza el 62.60%. Para lograr una eficiencia mayor al 99% se requiere de la sección biológica, donde el Al se logra remover en H1, mientras que, para el Cu sólo se logra una eficiencia del 98.62% al final del sistema.

Por otra parte, para el sistema PP3, en el cual se tiene un sistema híbrido constituido por una sección abiótica constituida por 3 módulos (LFF1, LFF2 y FRPZ) y 3 módulos de tratamiento biológico (HH, H1-RP y H2-RP) las remociones, según se muestran en la Tabla 13, pueden ordenarse de mayor a menor de la siguiente manera: Al (99.51%)> Fe (99.92%)>Cu (96.92%)>Cd (81.92%)>Zn (33.39%)>Ni (25.3%)>Mn (0.77%).

En general se observó que en los tres sistemas PP1, PP2 y PP3 elementos como el Al, Fe y Cu fueron removidos >90%, otros elementos de gran importancia debido a su toxicidad en el ambiente como el As y Cd alcanzaron sus mayores valores de

remoción en el tratamiento PP3, mientras que elementos como Ni y Mn lo hicieron en el tratamiento por PP2, por otra parte el Zn fue removido más eficiente durante el sistema PP1, sin embargo, cabe destacar que se trata de uno de los elementos con mayores concentraciones y que aumentó su concentración entre 1.2-1.5 veces, especialmente durante el funcionamiento de PP3 por lo que se infiere que la concentración inicial de este elemento es un factor importante en la remoción de este elemento.

Por otra parte, en cuanto al cumplimiento de la normatividad mexicana (SEMARNAT, 1997) y las recomendaciones de la FAO (Pescod, 1992) se tiene que las concentraciones promedio de los principales EPT después de aplicar los procesos de tratamiento en los sistemas diseñados lograron un cumplimiento parcial (**Tabla 13**).

En general, los tres tratamientos PP1, PP2 y PP3 removieron eficientemente elementos como el Al, Cu y Fe hasta las concentraciones recomendadas por la FAO para aguas de riego, sin embargo, para el As solo se logró con las mejoras en PP2 y PP3, para Ni únicamente se consiguió en el sistema PP2, en todos los casos el Mn fue superior a lo recomendado por la FAO y su eficiencia de remoción fue muy limitada (**Tabla 12**), finalmente para los casos de Zn y Cd, aunque se logró una buena remoción no se alcanzaron los límites máximos permisibles de la legislación mexicana como se puede apreciar en la **Tabla 13**.

Por otra parte, con respecto a los elementos Cd y Zn, que sobrepasan tanto los LMP de la legislación mexicana como las recomendaciones de la FAO, tenemos que es posible ordenar a los sistemas de remediación de mayor a menor con respecto a su remoción del Zn de la siguiente manera: PP1 (48.8%)>PP2 (43.86%)>PP3 (33.39%), con respecto a la remoción de Cd: PP3 (81.92%)>PP2 (64.52%)>PP3 (60.56%). Sin embargo, debido a que los sistemas de remediación presentan una diferencia en la concentración inicial de los EPTs y el flujo de entrada es diferente en uno de ellos (PP1= 3.33 L min⁻¹, mientras que, PP2=PP3=6.66 L min⁻¹). Con ello, no es posible compararlos de manera directa, por lo cual, es necesario: i) considerar la carga removida de los EPTs, ii) la cantidad de EPTs removidos al mes por cada

uno de los sistemas desarrollados, y iii) la aportación de cada una de las secciones, tanto abióticas como biológicas (**Tabla 15**).

Considerando la capacidad mensual de remoción de los principales EPTs, dada por el flujo removido, al ordenarlos de mayor a menor para el AI se observó que: PP3 (26.04 kg mes⁻¹)>PP2 (23.57 kg mes⁻¹)>PP1 (8.09 kg mes⁻¹). Esta remoción está principalmente regida por los fenómenos químicos abióticos y es entre 10 a 50 veces mayor que en el sistema biológico para los sistemas PP2 y PP3.

Para el caso del Fe, se encontró que la capacidad de remoción ordenada de mayor a menor fue: PP3 (58.0 kg mes⁻¹)>PP2 (28.8 kg mes⁻¹)>PP1 (7.31 kg mes⁻¹). Esta capacidad del sistema para remover este elemento está regida principalmente por los fenómenos químicos llevados a cabo durante la sección abiótica, en los tres sistemas, asociados a los procesos de neutralización y precipitación.

Por otra parte, para el caso del Cu el orden de remoción en los sistemas fue: PP3 (0.82 kg mes⁻¹)>PP2 (0.52 kg mes⁻¹)>PP1 (0.37 kg mes⁻¹). Sin embargo, en este caso la contribución debida a la sección biológica es mucho mayor que la contribución en la sección abiótica entre 2 y 5 veces para los sistemas PP2 y PP3.

En el caso del Ni: PP1(0.020 kg mes⁻¹)>PP2 (0.017 kg mes⁻¹)>PP3 (0.015 kg mes⁻¹). Esta contribución al parecer está vinculada a la sección abiótica.

Mientras que para el Mn fue: PP2 (1.40 kg mes⁻¹)>PP1 (0.85 kg mes⁻¹)>PP3 (0.01 kg mes⁻¹). Este elemento es principalmente removido tanto en la sección abiótica como en la biológica, sin embargo, el basamento de los humedales y las condiciones iniciales de la concentración pueden ser importantes en la eficiencia de este sistema.

Para el caso del Cd: PP3 (0.40 kg mes⁻¹)>PP1 (0.28 kg mes⁻¹)>PP2 (0.17 kg mes⁻¹). Para este elemento, la mayor carga removida se logra incrementar en la sección biológica, para este caso, el hecho de colocar un soporte reactivo en los humedales logró un incremento del doble de este contaminante de 0.05 kg mes⁻¹ (PP2) a 0.11 kg mes⁻¹ (PP3).

Y finalmente, para el Zn, tenemos que: PP2 (34.05 kg mes⁻¹).>PP1 (30.28 kg mes⁻¹) >PP3 (30.32 kg mes⁻¹).

En este caso, una parte importante de la carga removida se logra en la sección biológica, y es mayor al usar un basamento reactivo que uno poco reactivo (PP3_{biológico}=7.07 kg mes⁻¹> PP2_{biológico}=4.44 kg mes⁻¹).

8.8 TIEMPO DE VIDA ÚTIL DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DEL DAM.

En cuanto al tiempo de vida útil de los sistemas abióticos compuestos de LFF y sedimentadores propuestos son muy eficientes en la remoción del Fe, manteniendo eficiencias de más del 95% por periodos de hasta 120 días. Estos filtros mantendrán una eficiencia de remoción mayor al 90% para Al en periodos menores a 1.5 meses.

Los sistemas biológicos con soportes reactivos requieren de un periodo de tiempo de adecuación mayores a 40 días, para lograr mejores eficiencias en la remoción de elementos como el Cd y Zn, donde se requiere considerar periodos de tiempo mayores a 100 días. Finalmente, se puede considerar que el tiempo de vida útil de los sistemas depende del EPTs a remover como objetivo, sin embargo, en especial aquellos que tienen una sección biológica.

8.9 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA REMOCIÓN DE EPTs DEL DAM

Si bien se sabe que los sistemas de remediación propuestos funcionan en cierta medida para la remoción de los EPTs presentes en el DAM, es necesario reconocer los métodos implicados en estos sistemas de remoción. A continuación, se presentan los mecanismos de remoción más importantes encontrados en estos sistemas.

8.9.1 Sistemas de remediación abiótica.

Como se discutió en las secciones anteriores, en la sección abiótica de todos los sistemas de tratamiento se remueven con altas eficiencias elementos como el Fe, Al y Cu, lo cual debe estar asociado a los procedimientos de sedimentación y disolución de las rocas calizas y al aumento del pH asociado a este fenómeno, en cada uno de los filtros, lo cual favorece una precipitación fraccionada de estos EPTs.

El primer elemento removido con alta eficiencia en esta sección del sistema es el Fe (**Figura 14a**). Este elemento se encuentra en altas concentraciones en el DAM, presente tanto en forma soluble, como en forma particulada ($>0.45 \mu\text{m}$). Por este motivo resulta de suma importancia realizar un procedimiento de sedimentación que disminuya la concentración suspendida de este elemento, lo cual se logra mediante S1. Lo anterior, permite que la porosidad del LFF1 no se sature con los minerales de Fe acarreados en el seno del DAM, lo cual disminuye el problema de pasivación de la roca caliza LFF1. De acuerdo con la predicción de las fases sólidas de Fe formadas mediante el cálculo del índice de saturación (**Figura 19d**), al valor inicial del pH del DAM de Taxco y la concentración de Fe total, los minerales de este elemento como los oxihidróxidos (goethita) e hidroxisulfatos (jarosita) se encuentran saturados y por tanto transportados en el seno del DAM. Esto es confirmado mediante el análisis de las fases sólidas presentes tanto en el DAM como en S1, cuya composición es muy similar con un alto contenido de Fe (38.61-39.55%) y alto contenido de S (5.40-5.57%) y concentraciones importantes de Zn (0.33-0.41%). Se presentaron señales asociadas a minerales como la jarosita $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_6$, zincocopiapita $(\text{ZnFe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ y schwertmanita $(\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25})$, y en algunos casos goethita (FeOOH), corroborando los datos obtenidos en la modelación. La presencia de estos minerales coincide con lo reportado en otros estudios en los que se identifica la precipitación de oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro similares (Kim, 2015; Bigham *et al.*, 1996; Diz *et al.*, 1999; Hove *et al.*, 2007). Cabe destacar que junto con el abatimiento del Fe suspendido también se abate la concentración de As, el cual en su mayoría se encuentra presente como material particulado ($>0.45 \mu\text{m}$) (**Figura 14b**). La relación entre ambos elementos se puede explicar según el valor del índice de saturación que indica que la escorodita $(\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ se encuentra sobresaturada y probablemente precipitada (**Figura 19d**), como se muestra en los resultados composicionales de los sedimentos del DAM y S1. Las concentraciones de As son las mayores de los módulos de proceso, oscilando entre 1 299 y 1 589 mg kg^{-1} , concentraciones bajas que no pueden ser detectadas por DRX o puede estar adsorbido en la superficie de los oxihidróxidos o hidroxisulfatos como la

schwertmanita y la goethita según lo reportado por Burton *et al.* (2009), Fukushi *et al.* (2004) y Renard *et al.*, (2015). Sin embargo, de acuerdo con los resultados composicionales de los sedimentos formados en todas las fase, e incluso en el primer humedal de PP2 (H), se detectan altas concentraciones de Fe (2.59-39.09%), lo cual indica que se lleva a cabo un transporte de material particulado muy fino, que no es posible filtrar en su totalidad por LFF. De acuerdo con los análisis de tamaño de partícula del DAM y S1 tiene un tamaño de 1.21 nm (**Figura 15**), por lo cual pueden ser transportados fácilmente a lo largo de todo el sistema.

Ahora bien, al entrar en contacto el DAM con LFF1, el primer fenómeno que se lleva a cabo es el de la disolución de la calcita presente en la roca caliza de acuerdo con la Ec. 6. Esta disolución da lugar a la liberación de Ca^{2+} como se observa en la Figura 18a, y al aumento del pH a valores alrededor de 3.3-4.9 para cualquiera de los sistemas. Bajo estas condiciones se favorece la precipitación del Fe en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo o poco cristalino, según los resultados de la modelación, lo cual se confirma con la detección de altas concentraciones de Fe (**Tablas 14 y 15**). Sin embargo, debe considerarse que la relación Fe/S es muy semejante a la de los módulos DAM y S1, al igual que la mineralogía, por lo que es posible que estos materiales poco cristalinos continúen un proceso de enriquecimiento con los sulfatos del medio, dando origen a hidroxisulfatos como la jarosita y la zincocopiapita.

Otro elemento que es removido, pero parcialmente en este filtro para todos los sistemas abióticos propuestos es el Al (**Tabla 13**). De acuerdo con la predicción de fases sólidas formadas con respecto al índice de saturación para este elemento (**Figura19e**, y dentro del intervalo de pH de 3.3-4.9), minerales como la alunita comienzan a precipitar alrededor de pH 3.3, y al incrementarse progresivamente el pH, las fases que pueden precipitarse pertenecen a los oxihidróxidos e hidroxisulfatos de este elemento, entre los que se encuentran la jurbanita, boehmita, diásporo y gibsita, ya que todos ellos precipitan en un intervalo de pH entre 3.8 y 4.5, entre ellos únicamente la alunita fue detectada por DRX, el resto de ellos es posible que tengan una estructura poco cristalina o que se encuentren en

concentraciones indetectables por esta técnica, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en los ensayos desarrollados por Kim (2015).

La mayor eficiencia de remoción del Al se logra en los módulos en los cuales se logra obtener valores de $\text{pH} > 5.0$ (**Figura 19b**), lo cual sucede para los sistemas PP1 y PP2 a partir de LFF2 (87.51 y 52.00%, respectivamente) y para PP3 a partir de LFF3 (84.41%). Esto se puede atribuir a la precipitación de alunógeno ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), minerales tipo hidrotalcita como la woodwardita y zincowoodwardita, que se observan en los sedimentos de cada módulo de tratamiento (**Tabla 16 y 17**), y que tienen un rol importante en la remoción de algunos contaminantes como el Cu, Zn y Ni (Carbone *et al.*, 2013). Por otra parte, $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo es la fase sólida que precipita a valores de $\text{pH} > 5.1$ (**Figura 19e**), siendo esta última la fase que domina en la remoción de este elemento. Por tanto, es importante que en los sistemas de remediación se imponga un $\text{pH} > 5.1$ durante la fase abiótica para lograr la remoción tanto del Fe como del Al.

Otro de los elementos removido eficientemente en la fase abiótica fue el Cu, el cual en el sistema PP1, alcanzó valores de remoción finales del 99%, en PP2 mediante el uso de 3 filtros de roca caliza se alcanzó hasta un 62.6% de remoción y al adicionar roca fosfórica y zeolita en PP3 se incrementó hasta 79.4% (**Tabla 13**). La diferencia en la remoción de los sistemas se encuentra fuertemente vinculada al pH final del proceso dentro de la fase abiótica de remediación, ya que, a mayor valor de pH, la remoción de este elemento aumenta de manera que el pH promedio final es de 7.1 (99.0%), en PP2, un pH promedio en LFF3 de 5.5 (62.6%) y en PP3, un pH final de 6.0 en FRPZ (79.4%). Cabe destacar que la mayor remoción de este elemento ocurre entre los valores de pH de 4.9-6.0, lo cual es consistente con la precipitación de minerales tipo hidrotalcita, y los cuales fueron detectados en los sedimentos de PP1, desde LFF2 (**Tabla 16**) y PP3 en S3 (**Tabla 17**). Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Tumiati *et al.* (2008), quienes detectan la precipitación de la woodwardita en valores de pH entre 6.0 y 6.5, y Zvereva *et al.* (2015), quienes reportan la precipitación de este mineral en DAM bajo

condiciones similares a las impuestas en este sistema de tratamiento (PP2 y PP3) con valores de Eh entre 570 y 900 mV y valores de pH entre 5.8 y 11.8.

8.9.1.1 Modificación de los materiales utilizados en la remediación

Además de los procesos de remoción de los EPT asociados a la formación de nuevas fases sólidas mediante fenómenos de precipitación, también es posible observar procesos de remoción que son capaces de modificar la composición de los materiales utilizados dentro del sistema (**Figura 21**).

En la sección abiótica compuesta por filtros inundados de roca caliza (LFF), cuyo componente principal es la roca caliza autóctona, formada principalmente por calcita (**Tabla 8**), se observa un enriquecimiento en elementos como Zn, Cu y Cd, después del tratamiento del DAM (**Figura 20a**). Esto puede asociarse a que la capacidad que posee la calcita para retener a estos metales, lo cual ha sido reportado por Merrikhpour y Jalali (2012) para el caso de residuos de lodos de calcita en valores de $\text{pH} \geq 3$ mediante procesos de adsorción.

En el caso del Zn, que es uno de los elementos más abundantes en el DAM de Taxco, se observa que la concentración en la roca caliza (LFF) aumenta entre 3.5 y 8.8 veces (**Figura 20a**). Tras el tratamiento, este elemento se encuentra de 151 mg kg^{-1} hasta un máximo de $1\,322 \text{ mg kg}^{-1}$, esto puede atribuirse a la capacidad de Zn para incorporarse a la calcita sustituyendo al Ca^{2+} en la cara 441 (Elzinga & Reeder, 2002), pero que además puede llevarse a cabo mediante adsorción superficial en la cara 1014 (Cheng *et al.*, 1998).

Es posible observar un efecto similar en el caso de la zeolita (Z), en la cual se observa un enriquecimiento muy importante de Zn (**Figura 21b**), ya que este elemento incrementa su concentración en este material en 65 y hasta 240 veces, pasando de 57 hasta $13\,675 \text{ mg kg}^{-1}$ en FRPZ (**Tabla 8**). Este enriquecimiento en la zeolita puede atribuirse a la remoción mediante mecanismos de adsorción. Sin embargo, se observa que este fenómeno está acompañado por un enriquecimiento en Cu (entre 1.5 y 7.5 veces aproximadamente) y Mn (entre 2 y 3 veces) (**Figura**

21b), lo cual ha sido descrito en el tratamiento de DAM usando este tipo de materiales por Zendelska *et al.* (2019). En este estudio encontraron que la presencia de otros metales divalentes como el Mn^{2+} y el Cu^{2+} , pueden interferir negativamente en la capacidad de adsorción del Zn (Zendelska *et al.*, 2019). Esta interferencia puede explicar la falta de eficiencia en la remoción de Zn en los módulos provistos de este material en el sistema PP3.

Otro de los materiales importantes en la remoción del Zn es la roca fosfórica (RP), la cual se enriqueció con este elemento entre 71 y 98 veces fuera de los humedales (**Figura 21c**). Estos resultados pueden asociarse principalmente a fenómenos de adsorción superficial, de acuerdo con los estudios realizados por Cao *et al.* (2004). En este estudio encontraron que elementos como el Cu y Zn son removidos mediante la adsorción superficial con una capacidad de adsorción de 114 y 83.2 $mmol\ kg^{-1}$ a un $pH=5.5$ (Cao *et al.*, 2004), similar al pH promedio de entrada al módulo FRPZ ($pH =5.4$). Sin embargo, advierten que la capacidad de retención del Zn está fuertemente influenciada por la competencia con otros metales divalentes como el Cu y Pb.

Por otra parte, cabe destacar que al incorporarse la roca fosfórica dentro de las capas de los humedales se incrementó la concentración de Zn en estos entre 136 y 247 veces, lo cual representa aproximadamente el doble de la concentración que en los módulos externos a los humedales (FRPZ). Este efecto se muestra de manera similar para el caso del Cd, donde se acumuló mayormente en la roca de los humedales (93-137 $mg\ kg^{-1}$), a diferencia de los módulos fuera de los humedales (21-47 $mg\ kg^{-1}$). Esta diferencia en la acumulación podría estar asociada al efecto que ejercen los microorganismos y plantas del humedal en presencia de la roca fosfórica. De manera similar, Cui *et al.* (2021) atribuyen una disminución en la movilidad de elementos como el Cd y Zn al desarrollo de comunidades bacterianas propiciadas por la adición de roca fosfórica en enmiendas de suelos.

Adicionalmente, al interactuar la roca fosfórica con la paja de avena dentro de los humedales, es posible observar un enriquecimiento en la concentración de Zn (**Figura 20c**) de entre 104 y 343 veces (de 41 a 4 252 y 14 088 $mg\ kg^{-1}$). Sin

embargo, en las secciones a profundidad de 20 cm, el enriquecimiento es mayor e incluso llega a incrementarse hasta 2 247 veces (H1-PA). Este enriquecimiento puede ser atribuido, por una parte, a la capacidad de adsorción de este tipo de materiales, ya que en materiales similares como la paja de trigo se han reportado capacidades de adsorción de iones divalentes, como el Zn, de 2.5 mg g⁻¹ a pH superior a 6.5 (pH_{pzc}) (Gorgievski *et al.*, 2013). Este valor de pH es similar al pH promedio en los humedales artificiales H1-RP y H2-RP, que son 6.9 y 7.1 (Tabla 12). Además este tipo de materiales son capaces de crear un ambiente anaerobio que promueve la reducción de sulfato como es reportado por Zhang *et al.* (2016), quienes usaron paja de maíz para promover la sulfato reducción y remover elementos como el Cu, Cd y Zn en DAM (Zhang *et al.*, 2016).

Finalmente, se observa que la dolomita únicamente se enriqueció en Zn entre 4 y 35 veces dentro de los humedales. Lo cual sugiere que su papel en la remoción de este elemento es mucho menor que el aportado por la roca zeolita (Z), roca fosfórica (RP) o la paja de avena (PA).

8.9.2 Sistemas de remediación biológica

Dentro de los sistemas de remediación propuestos en este proyecto, una de las estrategias desarrollada consistió en el uso de humedales artificiales utilizando *Arundo donax*, pero modificando el basamento con la finalidad de incrementar la capacidad de remoción de elementos que no pueden ser eliminados únicamente utilizando roca caliza del sitio, como es el caso del Cd y Zn y darle un valor estético al sitio contaminado (RoyChowdhury *et al.*, 2015).

Para tratar de identificar la influencia de los componentes más importantes del sistema es necesario identificar, además de la influencia de los materiales de los basamentos, la influencia de los organismos vivos como es el caso de la especie vegetal utilizada: *Arundo donax* (Tabla 19 y 20), pero también de la microbiota en el sistema (Tabla 21).

8.9.2.1 Efecto de los organismos de los humedales en la remoción de EPTs

Para tratar de identificar el efecto de los organismos del humedal se determinó la concentración de los principales EPTs y para el caso de las plantas, su distribución en los tejidos.

8.9.2.2 Especies vegetales (*Arundo donax*)

En general, se observó que las plantas de *Arundo donax* usado en los humedales artificiales de los sistemas híbridos de tratamiento desarrollados tiene una elevada resistencia a la alta concentración de EPTs presentes en el DAM como el Cd, Ni, Mn y Zn (**Tabla 10**) como se ha reportado por Barbosa *et al.* (20015), Barfieri *et al.* (2011) y Papazoglou (2007). También se observaron que metales como el Cd, Cu, Mn y Zn son acumulados en diferentes concentraciones en los tejidos de la planta, dicha distribución está influenciada por el tipo de basamento utilizado en los humedales (**Tabla 19**). La acumulación de estos elementos en los tejidos de *Arundo donax*, es generalmente mayor cuando se desarrolla sobre un basamento pobre y poco reactivo (como en PP2) (**Figura 21a**), que en un basamento formado por capas nutritiva y reactivas (PP3) (**Figura 21b**). Sin embargo, para ambos casos (PP2 y PP3), el valor de BCF>1 (**Tabla 19**), por lo cual podemos concluir, de acuerdo con los criterios establecidos por Cristaldi *et al.* (2020), que *A. donax* es una planta hiperacumuladora de Cd, Cu, Mn y Zn.

De acuerdo con el valor de BFC es posible ordenarlos de la siguiente manera. Para el sistema con basamento poco reactivo, tenemos que para H1: Cd>Cu>Zn>Mn, y para H2, después de que la concentración de Cu se abate hasta valores promedio de 0.13 mg L⁻¹; la preferencia se vuelve mayor por el Cu y queda ordenado como sigue: Cu>Cd>Zn>Mn. Mientras que, para el sistema de humedales con basamento reactivo PP3, ya sea el primero (H1-RP) o segundo humedal (H2-RP), es como sigue: Cu>Cd>Mn>Zn.

Entre los elementos más influenciados por el cambio de basamento en los humedales se encuentran el Cd, cuyo valor de BFC en PP2 (552-555). Este valor

es 10 veces mayor al del sistema PP3 (34-48). El Cu tuvo un valor de BFC en PP2 (691-3 276), y es entre 13-40 veces mayor que PP3 (51-82). Por su parte, el Zn, cuyo valor de BCF en PP2 (46-59) es entre 3.5 y 5 veces mayor que PP3 (13-10). Lo cual resulta en una mayor concentración de estos elementos en las especies vegetales de PP2 con respecto a las de PP3.

Sin embargo, de acuerdo con Mirza *et al.* (2011), para poder evaluar la habilidad fitoextractora de *A. donax*, es necesario considerar el factor de translocación (TF) con la finalidad de evaluar en qué sección de los tejidos de las plantas se retienen los EPTs bioconcentrados como se muestran en la **Tabla 20**.

De acuerdo con los valores de TF, se observó que el Cd en los humedales del sistema PP2 se transloca y acumula principalmente en el rizoma de la planta con valores entre 1.9 y 3.0, y en menor medida en hojas y tallos. Esta acumulación sucede de manera similar para el Zn, cuyos valores de TF en este mismo tejido están entre 1.6 y 2.2. Para ambos casos, la migración de este elemento a otras secciones de la planta está muy limitada como lo demuestran los bajos valores de TF, sin embargo, este hecho podría ser negativo para la fauna local que podría entrar en contacto con estos organismos y alimentarse de las partes aéreas como es el caso de las hojas y tallos. Por otra parte, el Mn se queda principalmente en la raíz y el rizoma, y su migración hacia otras partes de la planta está bastante limitada. El Cu parece estar influenciado por la concentración, ya que cuando la concentración es relativamente alta (0.60 mg L^{-1}) y el sustrato es pobre, se acumula principalmente en el rizoma, pero al disminuir la concentración (0.10 mg L^{-1}) se acumula preferentemente en las raíces (**Tabla 19**).

Por otra parte, en los humedales del sistema PP3 con un basamento reactivo, rico en fosfatos y materia orgánica, se observó que el Cd bioconcentrado se acumula preferentemente en las raíces, y en menor medida en el rizoma, sin translocarse a las partes aéreas de la planta (hojas y tallos). Este hecho resulta ser bastante positivo, ya que disminuye el riesgo de que la fauna local pueda entrar en contacto con el contaminante. Este mismo efecto se observa en el Cu y de manera similar en

el Zn, sólo que, para este último, parte de la concentración si logra translocarse hacia las partes superiores de la planta.

En conclusión, se encontró que *A. donax* fue eficiente en la remoción de elementos como Cd, Cu, Mn y Zn durante el tratamiento del DAM en Taxco, Gro., demostrando su potencial como planta hiperacumuladora de estos elementos, que son retenidos principalmente en las secciones subterráneas como los rizomas y especialmente en las raíces, implicadas en procesos de rizofiltración y rizoacumulación (Tiwari *et al.*, 2019). Por otra parte, el uso de soportes reactivos en los humedales (formado por capas de roca fosfórica, paja de avena, zeolita y dolomita) disminuye significativamente su capacidad para bioacumular estos elementos, y evita la translocación de elementos problemáticos como el Cd hacia las partes aéreas de la planta.

8.9.2.3 Microorganismos en humedales

La actividad de las comunidades microbianas es importante en las acciones de remediación del DAM (Aguinaga *et al.*, 2018) y es de especial importancia en el desarrollo de humedales artificiales para el tratamiento del DAM (Pat-Espadas *et al.*, 2018). Por tanto, su análisis resulta ser de gran importancia, tanto los microorganismos de vida libre como aquellos de vida sésil implicados en el desarrollo de tapetes microbianos.

Los tapetes microbianos son comunidades principalmente compuestas por microorganismos procariontes fototróficos y quimiotróficos, capaces de producir exopolímeros capaces de remover metales pesados (Guézennec *et al.*, 2011). La presencia de este tipo de asociaciones ha demostrado tener un efecto en el control del DAM de los metales pesados asociados (Ogbughalu *et al.*, 2020), como es el caso del sistema de remediación de DAM implementado descrito.

De acuerdo con la concentración presente en los tapetes microbianos, de los principales EPTs presentes en Taxco, a saber, Cd, Cu, Mn y Zn (**Tabla 21**), se puede observar que en todos los casos existe un enriquecimiento en estos metales (**Figura 23**). Lo cual sugiere que las asociaciones microbianas formadas tienen una

contribución importante en la remoción de estos elementos, como se observa en la elevada concentración de Cd presente en los tapetes colectados en los módulos de remediación abióticos LFF1 y LFF2 de los sistemas PP2 y PP3. La concentración de Cd en estos tapetes oscila entre 77 y 801 mg kg⁻¹, siendo especialmente alta en los colectados en los sedimentadores (T-S1 y T-S3), cuya concentración es de 801 y 239 mg kg⁻¹, respectivamente. Esta sorción podría explicar la disminución de Cd del DAM, que muestran una eficiencia de remoción entre 4 y 13.9% de este elemento (**Tabla 13**) y que no puede ser explicada únicamente mediante los mecanismos de adsorción en los minerales formados (oxihidróxidos o hidroxisulfatos de hierro) en estos módulos. Ya que, la concentración detectada en los sedimentos de los sistemas que apenas alcanza valores entre 16 y 49 mg L⁻¹, para PP2 y PP3 (**Tabla 17**).

Por otra parte, en cuanto a los tapetes microbianos colectados en los humedales de los sistemas PP2 y PP3, se observó una diferencia muy marcada en la remoción de los elementos analizados, en especial en el caso del Mn. En el sistema PP2, la concentración de Mn en los tapetes es relativamente baja con valores entre 0.6 y 784 mg kg⁻¹, sin embargo, para el caso del sistema PP3, la concentración de este elemento en los tapetes es mucho mayor con valores entre 21 389 y 142 556 mg kg⁻¹. Esto explica el hecho de que, aunque la roca fosfórica posee una alta concentración de este elemento (1 130 mg kg⁻¹) y se empobrece después del tratamiento en los humedales H1-RP y H2-RP, alcanzando valores de 378 y 822 mg kg⁻¹ (Tabla 18), respectivamente. La concentración de Mn en el DAM tratado no se incrementa e incluso, en el caso de H2-RP, se logra una remoción del 0.71% (**Tabla 13**).

Por otra parte, resulta importante reconocer el tipo de microbiota asociada al sistema de tratamiento, especialmente en el sistema PP3, ya que la función que ejerzan y su desarrollo bajo las condiciones de tratamiento del DAM puede tener una posible implicación en los mecanismos de remoción de algunos de los principales EPTs presentes en el DAM.

En general, cuando el tratamiento del DAM comienza, el género más abundante con una abundancia relativa entre 21 y 68% en los módulos de tratamiento con roca caliza y sedimentadores (S1, LFF1, S2, LFF2) es *Acidiphilium*, un género de bacterias acidófilas y heterótrofas, cuya presencia ha sido reportado como parte de la microbiota del DAM en sistemas de tratamiento *in situ* (Chen *et al.*, 2020; González-Toril *et al.*, 2009; Hallberg & Johnson, 2005; Han & Kim (2009); Ramos-Pérez *et al.* (2022).

Adicionalmente, el género *Acidiphilium* presenta pigmentos fotosintéticos compuestos por bacterioclorófilas quelatadas con Zn (Matsuzawa *et al.*, 2000), por lo cual podría tener potencial para remover este elemento bajo estas condiciones y podría estar asociado a las remociones observadas temporalmente en el sistema abiótico PP3 (**Figura 13e**). Además de tener la capacidad de reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} (Hallberg & Johnson, 2005), lo cual podría incrementar su movilidad a pH mayores a 3.5.

Además, también se registró la presencia del género *Ferritrophicum*, siendo el segundo más abundante con una abundancia entre 2 y 10%, que ha sido reportado durante sistemas del tratamiento del DAM *in situ* (Laroche *et al.*, 2018), y que se caracterizan por utilizar el Fe^{2+} , como donador de electrones y por tanto, aumentar de cinco a ocho veces la velocidad de oxidación del Fe (Grettenberger *et al.*, 2015), lo que haría difícil de detectar la presencia de Fe^{2+} , que podría redisolverse por acción de las bacterias del género *Acidiphilium*.

Por otro lado, en el sistema de sedimentación S3 predominan géneros como *Acidicapsa*, una bacteria heterótrofa acidófila moderada que ha sido reportada en el AMD (Aytar *et al.*, 2014), capaz de catalizar la disolución reductiva de minerales de hierro como la schwertmanita (Falagán *et al.*, 2017), que podrían ser transportados en el DAM tratado en forma nanométrica (**Figura 15**), y que harían posible la presencia de Fe soluble a valores de $pH > 3.5$ durante el tratamiento con rocas calizas (**Figura 14a**).

Además, se observa que desde el módulo FRPZ hasta H1-RP, la comunidad microbiana cambia para dar lugar a una mayor abundancia de género *Limnobacter*, compuesto por quimiolitótrofos capaces de llevar a cabo proceso de oxidación de compuestos de azufre (Spring *et al.*, 2001) y que ha sido detectado en sedimentadores con suelos contaminados por DAM (Fan *et al.*, 2016) y en sitios con problemas de generación de DAM (Lopes *et al.*, 2020), este género podría ser especialmente importante en los procesos de remoción de Cd, ya que se ha identificado a este género microbiano asociado a comunidades microbianas con un efecto fitoprotector y una mejora en la tolerancia de este elemento en plantas (Stout *et al.*, 2010). También se observa en H1-RP el incremento en la abundancia del género *Polaromonas* (**Figura 22a**), el cual también ha sido encontrado en sitios con problemas generación de AMD (Yang *et al.*, 2014) y además se ha reportado como un género exclusivamente endofítico asociado sitios contaminados con Zn como es el caso de Taxco (Kidd *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2014). Sin embargo, resulta importante considerar que se trata de un género implicado en la movilización de As debido a la disolución reductiva de oxihidróxidos de Mn y Fe (Hery *et al.*, 2014), por lo que podría ser necesario restringir la presencia de As en los componentes de los humedales para evitar su posible liberación al AMD tratado.

Por otra parte, durante el tratamiento con humedales artificiales se encontró una mayor abundancia relativa del género *Novosphingobium* con un máximo de 3.9% en H2-RP, un género de bacterias aerobias estrictas quimioorganótrofas vinculado a la presencia de altas concentraciones de fósforo en minas (Xie *et al.* 2014), que pudo haber sido promovido por la adición de roca fosfórica en el soporte de los humedales de PP3, y puede ser importante por ser parte de la comunidad microbiana endofítica benéfica en especies hiperacumuladoras de Cd en procesos de biorremediación de suelos (Qiong *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2014). Estos géneros bacterianos podrían estar actuando de manera benéfica en la tolerancia de *A. donax* a este elemento.

Por otra parte, mediante la detección de las secuencias genéticas del 16S rRNA de los cloroplastos se observó la microalga como *Chlorella pyrenoidosa* fue detectada

desde S1 hasta LFF2, y *Chlamydomonas moewusii*, cuya abundancia relativa incrementa especialmente en los módulos FRPZ, HH-RP y H2-RP (**Figura 22b**). Ambas especies podrían estar asociadas a la remoción de metales del DAM. La primera ha sido descrita como una microalga capaz de biosorber elementos como el Cu (Moreira *et al.*, 2019) o el Cd (Hart *et al.*, 1979). Mientras que, la segunda ha sido encontrada en aguas sulfatadas contaminadas con Cd con concentraciones de hasta 4.46 mg L⁻¹, reportándose una amplia tolerancia a este metal debida a la producción de fitoquelatinas ricas en cisteína (Mera *et al.*, 2014; 2016).

Finalmente, es importante mencionar el gran potencial que brindan las asociaciones de microalgas y bacterias mediante el efecto sinérgico que ha demostrado en biofilms o tapetes microbianos (Abinandan *et al.*, 2018), que se favorecen dentro del sistema de remediación PP3 que puede ser clave para la remoción de los EPT presentes en Taxco y que sería una explicación a la presencia de altas concentraciones en las muestras de tapetes microbianos colectados en todo el sistema de tratamiento (**Tabla 20**), y cuya exploración en el sitio requiere de más estudios a profundidad que puedan dar una explicación más precisa a los fenómenos de remoción de metales como Cd y Zn a bajos valores de pH.

9. CONCLUSIONES

- El DAM generado en Taxco históricamente se caracteriza por tener en promedio una CE elevada de 3.4 mS cm^{-1} y un pH bajo de 3.1, con una concentración importante de EPTs de mayor a menor Zn (539 mg L^{-1})>Fe (132.8 mg L^{-1})>Al (61.7 mg L^{-1})>Mn (47.5 mg L^{-1})>Cd (3.19 mg L^{-1})>Cu (2.14 mg L^{-1})>Ni (0.32 mg L^{-1})>As (0.12 mg L^{-1})>Pb (0.08 mg L^{-1})>Cr (0.06 mg L^{-1}). Sin embargo, esta concentración incrementa exponencialmente entre los meses de octubre y noviembre, posiblemente debido a los procesos microbiológicos asociados a la generación del DAM, por lo que es necesario establecer un diseño robusto capaz de soportar esas variaciones.
- Se desarrolló una planta piloto *in situ* para el tratamiento pasivo del DAM en Taxco, Guerrero, mediante el uso de módulos en serie de filtros inundados con rocas calizas del sitio, sedimentadores y humedales artificiales con basamento reactivo (PP3). Esta planta logró incrementar el pH del DAM hasta 7.1, removiendo eficientemente EPTs como Al, Fe y Cu con eficiencias de 99.51, 99.41 y 96.92%, respectivamente; disminuyendo su concentración en el DAM tratado hasta 0.4, 1.1 y 0.10 mg L^{-1} , respectivamente. Con ello, se cumplen con las recomendaciones de la FAO para agua de riego para estos elementos, por un periodo de más de 3 meses. Sin embargo, otros EPTs como el Cd, Ni y Zn se removieron en un 80.22, 25.30 y 33.39%, obteniendo concentraciones finales de 0.96, 0.33 y 488 mg L^{-1} , respectivamente; dichos valores son insuficientes para alcanzar las recomendaciones de la FAO. Por lo cual, es necesario implementar nuevas estrategias de mejora que permitan incrementar la remoción de estos elementos hasta obtener concentraciones adecuadas para su uso o disposición ambiental segura.
- Se encontró que, en la sección abiótica de los sistemas de remediación del DAM propuestos, formada por módulos con filtros de roca caliza y sedimentadores, se favorece principalmente la remoción de Al, Fe y Cu mediante la precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos de estos elementos como la schwertmannita, woodwardita y zincowoodwardita asociados al incremento en el pH.

- La remoción de As en los sistemas de tratamiento está fuertemente vinculada al transporte de minerales de Fe particulados, por lo cual es indispensable promover su sedimentación al inicio de los sistemas.
- Se encontró que la implementación de humedales artificiales contribuyó a la mejora de la remoción de elementos potencialmente tóxicos presentes en el DAM como el Cd y Zn.
- La remoción del Cd mejora en los humedales artificiales al implementar el uso de capas de soporte reactivas a base de roca fosfórica y paja de avena, un 12.27% en comparación con el uso de un soporte poco reactivo. Esto puede atribuirse a mecanismos de adsorción en estos materiales y promovidos por la microbiota asociada a *A. donax*, desarrollada en el humedal, sin embargo, disminuye la remoción de Mn, Ni y Zn.

10. PERSPECTIVAS

Discusión sobre la implementación de mejoras:

1. Realizar la planeación de los sistemas de remediación considerando los valores máximos anuales correspondientes a los meses de octubre y noviembre.
2. Sugerir mecanismos para el control del DAM desde su origen, probablemente la adición de agentes neutralizantes fuertes como la cal (Ca(OH)_2) sobre las metaleras pueda limitar el desarrollo de bacterias acidófilas ferroxidantes en los meses de septiembre a diciembre para así evitar incrementos en la carga de EPTs.
3. En posteriores estudios se debe proceder al diseño de sistemas de remediación considerando la carga de EPTs aportada por la presencia de cationes ácidos (Zn^{2+} , Mn^{2+} y Cd^{2+}) y no basarse únicamente en el monitoreo del pH. Esto puede realizarse mediante una titulación con NaOH en la que se logre la precipitación de estos cationes ($\text{pH} > 9.0$). Por lo que se sugiere implementar un sistema en campo titulado hasta el vire de la segunda transición del azul de timol (8.0-9.6) para estimar la carga de estos elementos expresada en $\text{g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. El problema fundamental del DAM en Taxco es la elevada carga de EPTs asociada a cationes ácidos.
4. Dividir la carga de EPTs suministrada al sistema mediante el caudal de entrada al sistema, por lo que es posible que se requiera la implementación de 2 sistemas que trabajen en paralelo (los cuales, además servirán para implementar procedimientos de limpieza periódica que evite la saturación de filtros y mantendrá el sistema bajo control). De ninguna manera debe escalarse este sistema mediante el uso de un único sistema de tratamiento, ya que debe considerarse la limpieza cada dos meses de la superficie de los LFF. Resultará más provechoso dividir el sistema en celdas de tratamiento de menor tamaño que permitan un mejor manejo del sistema abiótico y la división de caudales de tratamiento durante la época de mayor carga de EPT entre los meses de octubre-enero.

5. Para el manejo de caudales mayores de DAM debe considerarse la necesidad de implementar un mantenimiento periódico de LFF cada 2 meses; esta limpieza debe considerar: 1) La necesidad de parar el sistema para mantenimiento cada 2 meses (es necesario tener un sistema de LFF y S en paralelo para redirigir el caudal de DAM), 2) Remover los precipitados formados sobre los LFF y los primeros 10 cm de rocas calizas, que presentarán incrustaciones de hierro y remplazarlas por nuevas, 3) En temporada de altas cargas de EPT, dividir el caudal en varios sistemas para evitar la rápida saturación, y 4) Llevar a cabo una recolección y resiembra de *A. donax*, por lo menos cada 3 meses para conservar la eficiencia del tratamiento.
6. Mejorar los sistemas de sedimentación mediante el uso de sedimentadores con placas que permitan mantener un flujo laminar que propicie una mejor sedimentación.
7. Incrementar el número de LFF para asegurar $\text{pH} > 5.1$, para lograr una precipitación del Al. Esto evitará forzar la precipitación del Al en filtros de otros materiales como la roca fosfórica.
8. Implementar mejoras para disminuir la concentración de Cd y Zn a los niveles requeridos por la legislación mexicana vigente.
9. Incrementar el número de barreras impermeables dentro de los filtros de roca para propiciar un mayor tiempo de residencia, un flujo laminar y un filtrado adecuado de las partículas transportadas en suspensión.
10. Incrementar la cantidad de materia orgánica en forma de paja de avena para incrementar la remoción de Cd y Zn.
11. Tratar de reducir el uso de zeolita, dolomita y de roca fosfórica en los humedales para mejorar la remoción de Mn y Zn. En especial la zeolita, ya que debido a que sus mecanismos de remoción principales en este material pueden estar mediados por intercambios y adsorción, son susceptibles de liberarlos con facilidad por ligeros cambios en pH o Eh. Por otra parte, la dolomita solicitada al proveedor tiene una pureza muy baja de este mineral y es primordialmente material silicatado no reactivo, por lo que, a largo plazo,

su aportación estará limitada. Además de que el costo de estos materiales es elevado, se sugiere cambiarlos por roca caliza o por roca volcánica del sitio.

12. En próximas pruebas, realizar el seguimiento de los humedales artificiales considerando que la microbiota y flora de los humedales tardará por lo menos 40 días en estabilizarse, antes que eso, resulta difícil evaluar la remoción de los EPTs debido a que el sistema biológico no es estable.
13. Es muy importante monitorear la construcción adecuada de los filtros, evitando las modificaciones de último momento que puedan afectar al sistema. Además, debe cerciorarse de que no haya flujos parásitos en las coyunturas o uniones de las barreras impermeables entre los filtros y las paredes de las celdas o módulos de tratamiento.

11. REFERENCIAS

- Abinandan, S., Subashchandrabose, S. R., Venkateswarlu, K., & Megharaj, M. (2018). Microalgae–bacteria biofilms: a sustainable synergistic approach in remediation of acid mine drainage. *Applied microbiology and biotechnology*, 102(3), 1131-1144. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8693-7>
- Aguinaga, O. E., McMahon, A., White, K. N., Dean, A. P., & Pittman, J. K. (2018). Microbial Community Shifts in Response to Acid Mine Drainage Pollution Within a Natural Wetland Ecosystem. *Frontiers in Microbiology*, 9, 1-14. doi: 10.3389/fmicb.2018.01445
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14(12-13), 1139-1145. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Ammari, T. G. (2014). Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of *Arundo donax* reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase. *Ecological Engineering*, 71, 466-473. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.07.067>
- Anderson, M., Ferguson, J., & Gavis, J. (1976). Arsenate Adsorption on Amorphous Aluminum Hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391-399. doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90318-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90318-0)
- Anawar, H. M. (2013). Impact of climate change on acid mine drainage generation and contaminant transport in water ecosystems of semi-arid and arid mining areas. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 58-60. 13-21. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.04.002>
- Aston, S. R., & Chester, R. (1973). The Influence of Suspended Particles on the Precipitation of Iron in Natural Waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1(3), 225-231. doi:[https://doi.org/10.1016/0302-3524\(73\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0302-3524(73)90036-4)

- Aytar, P., Kay, C.M., Mutlu, M.B., Cabuk, A, Johnson, D.B.(2014). Diversity of acidophilic prokaryotes at two acid mine drainage sites in Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res.*22, 5595-6003. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3789-4>
- Bai, H., Kang, Y., Quan, H., Han, Y., Sun, J., & Feng, Y. (2013). Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. *Bioresource Technology*, 128, 818-822. doi:10.1016/j.biortech.2012.10.070
- Baker, B., & Banfield, J. (2003). Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44(2), 139-152. doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(03\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(03)00028-X)
- Balistrieri, L.S., Seal R.R. Piatak, N.M, Paul, B. (2007). Assessing the concentration, speciation, and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA. *Appl. Geochem.* 22(5). 930-952. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.02.005>
- Barbosa, B., Boleo, S., Sidella, S., Costa, J., Duarte, M. P., Mendes, B. L., & Fernando, A. L. (2015). Phytoremediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Using the Perennial Energy Crops *Miscanthus* spp. and *Arundo donax* L. *BioEnergy Research*, 8(4), 1500-1511. doi:<https://doi.org/10.1007/s12155-015-9688-9>
- Barfieri, M., Dadea, C., Tassi, E., Bretzel, F., & Fanfani, L. (2011). Uptake of Heavy Metals by Native Species Growing in a Mining Area in Sardinia, Italy: Discovering Native Flora for Phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 13(10), 985-997. doi:<https://doi.org/10.1080/15226514.2010.549858>
- Beek, B. (2000). *The Handbook of Environmental Chemistry. Bioaccumulation. New aspects and Developments.* 2(1).
- Bender, J., Gould, J., Vatcharapijarn, Y., Young, J., & Philips, P. (1994). Removal of zinc and manganese from contaminated water with cyanobacteria mats.

Water Environment Research, 66(5), 679-683. doi:
<https://doi.org/10.2175/WER.66.5.3>

- Bigham, J., Schwertmann, U., Winland, R., & Wolf, M. (1996). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111-2121. doi:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00091-9)
- Brown, G. E., & Parks, G. A. (1995). X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Cadmium and Selenite Adsorption on Aluminum Oxides. *Langmuir*, 11, 2041-2048.
- Burton, E., Richard T. Bush, R., Johnston, S., Watling, K., Hocking, R., Sullivan, L., & Parker, G. (2009). Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9202-9207. doi:10.1021/es902461x
- Butlin, K., Adams, M., & Thomas, M. (1948). *The isolation and cultivation of sulphate-reducing bacteria*. Department of Scientific and Industrial research, Teddington, Middlesex. Recuperado el 02 de 12 de 2017, de <http://www.microbiologyresearch.org/docserver/fulltext/micro/3/1/mic-3-1-46.pdf?expires=1512972807&id=id&accname=guest&checksum=6C639F88947AC8DA985C17701ABDD000>
- Campa-Uranga, M., Torres de León, R., Iriundo, A., & Premo, W. (2012). Caracterización geológica de los ensambles metamórficos de Taxco y Taxco el Viejo, Guerrero, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 64(3), 369-385.
- Campbell, P. (1995). Interactions between Trace Metals and Aquatic Organisms: A Critique of the Free-Ion Activity Model. En A. Tessier, & D. Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic System* (pp. 42-105). Londres: John Wiley and Sons.

- Cao, X., Ma, L. Q., Rhue, D. R., & Appel, C. S. (2004). Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, 131(3), 435-444. doi:10.1016/j.envpol.2004.03.003
- Carbone, C., Dinelli, E., Marescotti, P., Gasparotto, G., & Lucchetti, G. (2013). The role of AMD secondary minerals in controlling environmental pollution: Indications from bulk leaching tests. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 188-200. doi:10.1016/j.gexplo.2013.07.001
- Cardwell, A., Hawker, D., & Greenway, M. (2002). Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemosphere*, 48(7), 653-663. doi:https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00164-9
- Castruita, M., Casero, D., Karpowicz, S. J., Astrid Vieler, J. K., Hsieh, S. I., Yan, W., . . . Merchant, S. S. (2011). Systems Biology Approach in Chlamydomonas Reveals Connections between Copper Nutrition and Multiple Metabolic Steps. *The Plant Cell*, 23, 1273-1292. doi:https://doi.org/10.1105/tpc.111.084400
- Ceotto, E., & Di-Candilo, M. (2010). Shoot cuttings propagation of giant reed (*Arundo donax* L.) in water and moist soil: The path forward? *Biomass and Bioenergy*, 34(11), 1614-1623. doi:https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.06.002
- Chen, H., Xiao, T., Ning, Z., Li, Q., Xiao, E., Liu, Y., . . . Lu, F. (2020). In-situ remediation of acid mine drainage from abandoned coal mine by filed pilot-scale passive treatment system: Performance and response of microbial communities to low pH and elevated Fe. *Bioresource Technology*, 317, 1239885. doi:10.1016/j.biortech.2020.123985
- Chen, L., Luo, S., Chen, J., Wan, Y., Li, X., Liu, C., & Liu, F. (2014). A comparative analysis of endophytic bacterial communities associated with hyperaccumulators growing in mine soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(12), 7538-7547. doi:10.1007/s11356-014-2670-9

- Chen, L., Huang, L., Méndez-García, C., Kuang, J., Hua, Z., Liu, J., & Shu, W. (2016). Microbial communities, processes and functions in acid mine drainage ecosystems. *Current Opinion in Biotechnology*, *38*, 150-158. doi:10.1016/j.copbio.2016.01.013
- Cheng, L., Sturchio, N. C., Woicik, J. C., Kemner, K. M., Lyman, P. F., & Bedzyk, M. J. (1998). Surface Science Letters High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. *Surface Science*, *415*, 976-982.
- Chinnathambi, S., Premraj Jagoji, K., Yogita, G., Bhumesh, K., Mayank, V., & Sellappan, A. (2016). The effect of plant growth-promoting rhizobacteria on the growth, physiology, and Cd uptake of *Arundo donax* L. *International Journal of Phytoremediation*, *19*(4), 360-370. doi:https://doi.org/10.1080/15226514.2016.1225289
- Chuckhlanstsev, V., & Alyamovskaya, K. (1961). Solubility product of copper, cobalt, nickel, cadmium phosphates. *Izvest Vyss Uch Zaved Khim Thkh*, *4*, 706-709.
- Clyde, E. J., Champagne, P., Jamieson, H. E., Gorman, C., & Sourial, J. (2016). The use of a passive treatment system for the mitigation of acid mine drainage at the Williams Brothers Mine (California): pilot-scale study. *Journal of Cleaner Production*, *130*, 116-125. doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.145
- Cohen, R. R. (2016). Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. *Journal of Cleaner Production*, *14*, 1146-1157. doi:10.1016/j.jclepro.2004.10.009
- Cole, C., & Jackson, M. (1949). Colloidal dihydroxy dihydrogen phosphates of aluminium and iron with crystalline character established by electron and X-ray diffraction. Minnesota, USA: 23 National Colloid Symposium.
- CONAGUA-DGE. (2020). *Base de datos climatológica, Estación 12169, Taxco de Alarcon, CNA-SMN-CG-GMC-SMAA-CLIMATOLOGIA*. Taxco: Servicio Meteorológico Nacional.

- Coupland, K. & Johnson, D.B. (2008). Evidence that the potential for dissimilatory ferric iron reduction is widespread among acidophilic heterotrophic bacteria, *FEMS Microbiology Letters*, 279 (1). 30–35, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.00998.x>
- Corrales-Pérez, D. (2015). *Evaluación de diferentes materiales para el tratamiento pasivo del drenaje ácido de minas, en Taxco-Guerrero. Tesis doctoral*. D.F, Mexico: UNAM.
- Crannell, B., Eighmy, T., Krzanowski, J., Eusden, J., Shaw, E., & Francis, C. (Abril de 2000). Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash soluble phosphate. *Waste management*, 20(2-3), 135-148. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00312-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00312-8)
- Cravotta, C. A. (2003). Size and Performance of Anoxic Limestone Drains to Neutralize Acidic Mine Drainage. *Journal of Environment Quality*, 32(4), 1277-1289. doi:10.2134/jeq2003.1277
- Cravotta, C., & Trahan, M. K. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied Geochemistry*, 14(5), 581-606. doi:10.1016/S0883-2927(98)00066-3
- Cristaldi, A., Oliveri Conti, G., Cosentino, S. L., Mauromicale, G., Copat, C., Grasso, A., . . . Ferrante, M. (2020). Phytoremediation potential of *Arundo donax* (Giant Reed) in contaminated soil by heavy metals. *Environmental Research*, 185, 109427. doi:10.1016/j.envres.2020.109427
- Cui, H., Ou, Y., Wang, L.-x., Yan, B.-x., Li, Y.-x., & Ding, D.-w. (2021). Phosphate rock reduces the bioavailability of heavy metals by influencing the bacterial communities during aerobic composting. *Journal of Integrative Agriculture*, 20(5), 1137-1146. doi:10.1016/S2095-3119(20)63300-7
- Deltoro-Torro, V., Jimenez-Ruiz, J., & Vilán-Fragueiro, X. M. (2012). *Bases para el manejo y control de Arundo donax L (caña común)*. Colección Manuales

técnicos de Biodiversidad. Valencia: Territori i Medi Ambient.Generalitat Valenciana.

Deng, H., Ye, Z., & Wong, M. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*, 132(1), 29-40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.030>

Diz, H., Novak, J., & Rimstidt, J. (1999). Iron precipitation kinetics in synthetic acid mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 18(1), 1-14. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02687246>

Dotor-Almazán, A., Armienta-Hernández, M.A., Talavera-Mendoza, O., Ruiz, J. (2017). Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico). *Chemical Geology*. 471. 1-12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.005>

Druschel, G. K., Baker, B. J., Gihring, T. M., & Banfield, J. F. (1999). Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California. *Geochemical Transactions*, 5(2), 13-32. doi:10.1063/1.1769131

Düřešová, Z., Šušnovská, A., Horník, M., Pipiška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., & Hostin, S. (2014). Rhizofiltration potential of *Arundo donax* for cadmium and zinc removal from contaminated wastewater. *Chemical papers*, 68(11), 1452-1462. doi:<https://doi.org/10.2478/s11696-014-0610-2>

Edraki, M., Golding, S., Baublys, K., & Lawrence, M. (2005). Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia. *Applied Geochemistry*, 20, 789-805. doi:DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.11.004

Edwards, K., Bond, P., & Banfield, J. (2000). Characteristics of attachment and growth of *Thiobacillus caldus* on sulphides minerals: a chemostatic response to sulphur minerals. *Environmental Microbiology*, 2, págs. 324-332.

- Elgersma, F., Witkamp, G., & Van-Rosmalen, G. (1993). Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation. *Hydrometallurgy*, 33(3), 313-339. doi:[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90070-T](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90070-T)
- Elzinga, E., & Reeder, R. (2002). X-ray absorption spectroscopy study of Cu²⁺ and Zn²⁺ adsorption complexes at the calcite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22), 3943-3954. doi:10.1016/S0016-7037(02)00971-7.
- Equeenuddin, Sk. Md., Tripathy, S., Sahoo, P.K., Panigrahi, M.K. (2010). Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage and water pollution at Makum Coalfield, India. *J. Geochem. Explor.* 105 (3). 75-82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.04.006>
- Espinosa, E. & Armienta, M.A. (2007)) Mobility and fractionation of Fe, Pb and Zn in river sediments from a silver and base-metals mining area: Taxco, México, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42:10, 1391-1401, doi: 10.1080/10934520701480474
- Falagán, C., Foesel, B., & Johnson, B. (2017). *Acidicapsa ferrireducens* sp. nov., *Acidicapsa acidiphila* sp. nov., and *Granulicella acidiphila* sp. nov.: novel acidobacteria isolated from metal-rich acidic waters. *Extremophiles*, 21(3), 459-469. doi:10.1007/s00792-017-0916-4
- Fan, M., Lin, Y., Huo, H., Liu, Y., Zhao, L., Wang, E., . . . Wei, G. (2016). Microbial communities in riparian soils of a settling pond for mine drainage treatment. *Water Research*, 96, 198-207. doi:10.1016/j.watres.2016.03.061
- Favas, P. J., Sarkar, S. K., Rakshit, D., Venkatachalam, P., & Prasad, M. N. (2016). Chapter 17: Acid Mine Drainages From Abandoned Mines: Hydrochemistry, Environmental Impact, Resource Recovery, and Prevention of Pollution. En M. Prasad, & S. Kaimin (Edits.), *Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention*. 414-449

- Francois, L., Fortin, C., & Campbell, P. (2007). pH modulates transport rates of manganese and cadmium in the greenalga *Chlamydomonas reinhardtii* through non-competitive interactions: Implications for an algal BLM. *Aquatic Toxicology*, 84(2). doi: 10.1016/j.aquatox.2007.02.019
- Feng, D., Aldrich, C, Tan, H. (2000) Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. 13(6). 623-642. doi: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00045-5)
- Fukushi, K., Sato, T., Yanase, N., Minato, J., & Yamada, H. (2004). Arsenate sorption on schwertmannite. *American Mineralogist*, 89(11-12), 1728-1734. doi: <https://doi.org/10.2138/am-2004-11-1219>
- Garcia-Sanchez, A., & Alvarez-Ayuso, E. (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering*, 15(7), 539-547. doi:[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00072-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00072-9)
- Goetz, E. R., & Riefler, R. G. (2014). Performance of steel slag leach beds in acid mine drainage treatment. *Chemical Engineering Journal*(240), 579-588. doi:10.1016/j.cej.2013.10.080
- González-Toril, E., Aguilera, A., Souza-Egipsy, V., Diez Ercilla, M., López-Pamo, E., Sánchez-España, F. J., & Amils, R. (2009). Comparison between Acid Mine Effluents, La Zarza-Perrunal and Río Tinto (Iberian Pyritic Belt). In *Advanced Materials Research* (Vols. 71–73, pp. 113–116). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.71-73.113>
- Gorgievski, M., Božić, D., Stanković, V., Štrbac, N., & Šerbula, S. (2013). Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw. *Ecological Engineering*, 58, 113-122. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.06.025
- Grupo Mexico. (2007). *Informe Anual 2007*. GM. Recuperado el 15 de 08 de 2018, de

http://www.gmexico.com/site/images/documentos/reportes_financieros/GMexico-InformeAnual-2007.pdf

- Guézennec, J., Moppert, X., Raguénès, G., Richert, L., Costa, B., & Simon-Colin, C. (2011). Microbial mats in French Polynesia and their biotechnological applications. *Process Biochemistry*, 46(1), 16-22. doi:10.1016/j.procbio.2010.09.001
- Grettenberger, C., Pearce, A., Bibby, K. J., Burgos, W., Jones, D. S., & Macalady, J. (2015). Dominance of Ferritrophicum populations at an AMD site with rapid iron oxidation. In AGU Fall Meeting Abstracts (Vol. 2015, pp. B13C-0638).
- Hallberg, K. B., & Johnson, D. B. (2005). Microbiology of a wetland ecosystem constructed to remediate mine drainage from a heavy metal mine. *Science of The Total Environment*, 338(1-2), 53. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.005
- Hammarstorm, J.M., Sibrell, P.L., Belkin, H.E. (2003). Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.* 18(11). 1705-1721. doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00105-7)
- Han, J. S., Kim; C. G. (2009). Microbiological monitoring of acid mine drainage treatment systems and aquatic surroundings using real-time PCR. *Water Sci Technol.* 59 (11): 2083–2091. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2009.230>
- Hart, B., Bertram, P., & Scaife, B. (1979). Cadmium transport by *Chlorella pyrenoidosa*. *Environmental Research*, 18(2), 327-335. doi:10.1016/0013-9351(79)90109-9
- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R., & Nairn, R. W. (2010). Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. *Journal of Environment Quality*, 23(6), 1338-1345. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300060030x

- Henrot, J., & Wieder, K. R. (1990). Processes of Iron and Manganese Retention in Laboratory Peat Microcosms Subjected to Acid Mine Drainage. *Journal of Environmental Quality*, 19(2), 312-320. doi:doi:10.2134/jeq1990.00472425001900020018x
- Héry, M., Casiot, C., Resongles, E., Gallice, Z., Bruneel, O., Desoeuvre, A., & Delpoux, S. (2014). Release of arsenite, arsenate and methyl-arsenic species from streambed sediment affected by acid mine drainage: a microcosm study. *Environmental Chemistry*, 11(5), 514-524. <https://doi.org/10.1071/EN13225>
- Hove, M., Hille, R. P., & E.Lewis, A. (2008). Mechanisms of formation of iron precipitates from ferrous solutions at high and low pH. *Chemical Engineering Science*, 63(6), 1626-1635. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.11.016>
- Hove, M., Hille, R. P., & Lewis, A. E. (2007). Iron solids formed from oxidation precipitation of ferrous sulfate solutions. *AIChE Journal*, 53(10), 2486-2732. doi:<https://doi.org/10.1002/aic.11264>
- Industrial Minera Mexico. (2017). Trabajos de restauración presas de jales de Taxco de Alarcón , Gro. En CAMIMEX (Ed.), *XV Taller de Intercambio de experiencias CAMIMEX-SEMARNAT-PROFEPA-CONAGUA*, (pág. 72). Recuperado el 15 de 11 de 2017, de https://www.camimex.org.mx/files/8014/9813/9821/Pre_4.pdf
- Jalali, K., & Baldwin, S. A. (2000). The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Research*, 34(3), 797-806. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00194-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00194-3)
- Jarvis, A., Moustafa, M., Orme, P., & Younger, P. (2006). Effective remediation of grossly polluted acidic, and metal-rich, spoil heap drainage using a novel, low-cost, permeable reactive barrier in Northumberland, UK. *Environmental Pollution*, 143(2), 261-268. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.028>

- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2003). The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology*, 154, 466-473. doi:10.1016/S0923-2508(03)00114-1
- Johnson, D., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The total Environment*, 338(1-2), 3-14. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002
- Jong, T., & Parry, D. L. (2006). Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor. *Water Research*, 40, 2561-2571. doi:10.1016/j.watres.2006.05.001
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1984). *Trace elements in soils and Plants*. Boca Raton, Florida, USA: RC Press.
- Kaksonen, A. H., & Puhakka, J. A. (2007). Sulfate reduction based bioprocesses for the treatment of acid mine drainage and the recovery of metals. *Engineering in Life Sciences*, 7(6), 541-564. doi:10.1002/elsc.200720216
- Karathanasis, A., & Jonson, C. (2003). Metal Removal Potential by Three Plants in an Acid Mine Drainage Wetland. *Mine Water and the Environment*, 22(1), 22-23. doi:https://doi.org/10.1007/s102300300004
- Kepler, D. A., & McCleary, E. C. (1994). Successive Alkalinity-Producing Systems (SAPS) for the Treatment of Acidic Mine Drainage. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 195-204. doi:10.21000/JASMR94010195
- Kidd, P. S., Álvarez-López, V., Becerra-Castro, C., Cabello-Conejo, M., & Prieto-Fernández, Á. (2017). Potential Role of Plant-Associated Bacteria in Plant Metal Uptake and Implications in Phytotechnologies. En *Advances in Botanical Research* (págs. 87-126). Elsevier Ltd. doi:10.1016/bs.abr.2016.12.004

- Kim, Y. (2015). Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage. *Chemosphere*, 119, 803-811. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.034>
- Kinniburgh, D., Jackson, M., & Syers, J. (1976). Adsorption of Alkaline Earth, Transition, and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J*, 40(5). doi:10.2136/sssaj1976.03615995004000050047x
- Kock, D., & Schippers, A. (2008). Quantitative microbial community analysis of three different sulfidic mine tailing dumps generating acid mine drainage. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(16), 5211-9.
- Kos, B., GreGrčman, H., & Lestan, D. (2003). Phytoextraction of lead, zinc and cadmium from soil by selected plants. *Plant Soil and Environmen*, 43(12). doi:10.17221/4192-PSE
- Kuo, S. (Enero de 1986). Current sorption of phosphate and Zinc, Cadmium or Calcium by Hydrous Ferric Oxide. *Soil Science Society of American*, 1412-1419. doi:10.2136/sssaj1986.03615995005000060008x
- Laroche, E., Casiot, C., Fernandez-Rojo, L., Desoeuvre, A., Tardy, V., Battaglia-Bruneel, O., Jouliau, C. & Hery, M. (2018). Dynamics of bacterial communities mediating the treatment of an As-rich acid mine drainage in a field pilot. *Fronti.Mmicrobiol.*, 9, 3169. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.03169>
- Lin, C., Wu, Y., Lu, W, Chen, A, Liu, Y. (2007) Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event. 142 (1-2). 199-207. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.006>
- Lindsay, W. (1988). Solubility and Redox Equilibria of Iron Compounds in Soils. En J. Stucki, B. Goodman, & U. Schwertmann, *Iron in Soils and Clay Minerals*. . Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9_3

- Lopes, A. R., Madureira, D., Diaz, A., Santos, S., Vila, M. C., & Nunes, O. C. (2020). Characterisation of bacterial communities from an active mining site and assessment of its potential metal solubilising activity. *J. Environ.Chem. Eng.* 8(6), 104495. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104495>
- López, G. (1991). *Nuevas tendencias. Fijación y movilización biológica de nutrientes* (1 ed., Vol. I). Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones.
- Lottermoser, B. (2007). Mine wastes (pp. 43-118). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- MacCann, H. (1968). The solubility of fluoroapatite and its relationship to that of calcium fluoride. *Arch. Oral, Biol.*, 13(987), 1001.
- Macías, F., Caraballo, M., Rötting, T., Pérez-López, R., Nieto, J., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of The Total Environment*, 433(1), 323-330. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.084>
- Macingova, E., & Luptakova, A. (2012). Recovery of metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 28, 109-114. doi:10.3303/CET1228019
- Matsuzawa, Y., Kanbe, T., Suzuki, J., & Hiraishi, A. (2000). Ultrastructure of the Acidophilic Aerobic Photosynthetic Bacterium *Acidiphilium rubrum*. *Current Microbiology*, 40(6), 398-401. doi:10.1007/s002840010077
- Mera, R., Torres, E., & Abalde, J. (2014). Sulphate, more than a nutrient, protects the microalga *Chlamydomonas moewusii* from cadmium toxicity. *Aquatic Toxicology*, 148, 92-103. doi:10.1016/j.aquatox.2013.12.034
- Mera, R., Torres, E., & Abalde, J. (2016). Influence of sulphate on the reduction of cadmium toxicity in the microalga *Chlamydomonas moewusii*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 236-245. doi:10.1016/j.ecoenv.2016.02.030

- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2012). Waste calcite sludge as an adsorbent for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14(5), 845-855. doi:10.1007/s10098-012-0450-0
- Merwe, C.G. van der, Schoonbee, H.J., Pretorius, J. (1990). Observations on concentrations of the heavy metals zinc, manganese, nickel and iron in the water, in the sediments and in two aquatic macrophytes, *Typha capensis* (Rohrb.) N.E. Br. and *Arundo donax* L., of a stream affected by goldmine and industrial effluents. *Water SA*. 16(2). 119-124.
- México-Desconocido. (2017). *La historia de Taxco*. Recuperado el 05 de 12 de 2017, de <https://www.mexicodesconocido.com.mx/taxco-guerrero.html>
- Michalowski, T., & Asuero, A. (2012). Thermodynamic Modelling of Dolomite Behavior in Aqueous Media. *Journal of Thermodynamics*, 12. doi:doi:10.1155/2012/723052
- Mirza, N., Mahmood, Q., Pervez, A., Ahmad, R., Farooq, R., Shah, M. M., & Azim, M. R. (2010). Phytoremediation potential of *Arundo donax* in arsenic-contaminated synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, 101(15), 5818-5819. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.012>
- Mirza, N., Pervez, A., Mahmood, Q., Shah, M. M., & Shafqat, M. N. (2011). Ecological restoration of arsenic contaminated soil by *Arundo donax* L. *Ecological Engineering*, 37, 1949-1956. doi:10.1016/j.ecoleng.2011.07.006
- Mitsch, W. J., & Wise, K. M. (1998). Water quality, fate of metals, and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage. *Water Research*, 32(6), 1888-1900. doi:10.1016/S0043-1354(97)00401-6
- Mohan, D., & Chander, S. (2006). Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—A low cost sorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1545-1553. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.053>

- Moreira, V., Lebron, Y., Freire, S., Santos, L., Palladino, F., & Jacob, R. (2019). Biosorption of copper ions from aqueous solution using *Chlorella pyrenoidosa*: Optimization, equilibrium and kinetics studies. *Microchemical Journal*, 145, 119-129. doi:10.1016/j.microc.2018.10.027
- Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J., & Rowson, N. A. (2011). Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 42-49. doi:10.1016/j.minpro.2011.07.004
- Muravyov, M., & Panyushkina, A. (2020). Distinct Roles of Acidophiles in Complete Oxidation of High-Sulfur Ferric Leach Product of Zinc Sulfide Concentrate. *Microorganisms*, 8, 386.
- Natarajan, K. A. (2008). Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (English Edition), 18(6), 1352-1360. doi:10.1016/S1003-6326(09)60008-X
- Neculita, C.M. y Rosa, E. A review of the implication and challenges of manganese removal from mine drainage. *Chemosphere*. 214. 491-510. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.106>
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. & Blowes, D.W. (2000). Negative pH and Extremely Acidic Mine Water from Iron Mountain California. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2). 254-258. doi: <https://doi.org/10.1021/es990646v>
- Nriagu, J. (1972). Stability of vivianite and ion-pair formation in the system iron (II) orthophosphate-phosphoric acid-water. *Geochem. Cosmochim Acta*, 36, 459-470.
- Nriagu, J., & Moore, P. (1984). *Phosphate Minerals*. Berlin: Springer-Verlag.
- Nsanganwimana, F., Marchand, L., Douay, F., & Mench, M. (2014). *Arundo donax* L., a Candidate for Phytomanaging Water and Soils Contaminated by Trace Elements and Producing Plant-Based Feedstock. A Review. *International*

Journal of Phytoremediation, 16(10), 982-1017.
doi:10.1080/15226514.2013.810580

Nyquist, J., & Greger, M. (2009). A field study of constructed wetland for preventing and treating acid mine drainage. *Ecological Engineering*, 35(5), 630-642.
doi:https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.10.018

Ogbughalu, O. T., Vasileiadis, S., Schumann, R. C., Gerson, A. R., Li, J., Smart, R. S., & Short, M. D. (2020). Role of microbial diversity for sustainable pyrite oxidation control in acid and metalliferous drainage prevention. *Journal of Hazardous Materials*, 393(122338). doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122338

Oh, C., Han, Y. S., Park, J. H., Bok, S., Cheong, Y., Yim, G., & Ji, S. (2016). Field application of selective precipitation for recovering Cu and Zn in drainage discharged from an operating mine. *Science of the Total Environment*, 557-558, 212-220. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.02.209

Oh, S.-Y., & Yoon, M.-K. (2013). Biochar for Treating Acid Mine Drainage. *Environmental Engineering Science*, 30(10).
doi:https://doi.org/10.1089/ees.2013.0063

Olenchenko, V.V. Kucher, D.O., Bortnikova, S.B., Gas'kova, O.L., Edelev, A.V., Gora, M.P. (2016). Vertical and lateral spreading of highly mineralized acid drainage solutions (Ur dump, Salair): electrical resistivity tomography and hydrogeochemical data. *Russian Geology and Geophysics*. 57 (4). 617-628.
doi: https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.05.014

Okasaki, M., Takamidoh, K., & Yamane, I. (1986). Adsorption of Heavy Metal Cations on Hydrated Oxides and Oxides of Iron and Aluminum with Different Crystallinities. *Soil Science and Plant Nutrition*, 32(4), 523-533.
doi:https://doi.org/10.1080/00380768.1986.10557535

Ouakibi, O., Hakkou, R., & Benzaazoua, M. (2014). Phosphate carbonated wastes used as drains for acidic mine drainage passive treatment. *Procedia Engineering*, 83(407-414). doi:10.1016/j.proeng.2014.09.049

- Papazoglou, E. G. (2007). Arundo donax L. stress tolerance under irrigation with heavy metal aqueous solutions. *Desalination*, 211(1-3), 304-313. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.600>
- Parbhakar-Fox, A.K., Edraki, M., Hardie, K, Kadletz, O, Hall, T. (2014). Identification of acid rock drainage sources through mesotextural classification at abandoned mines of Croydon, Australia: Implications for the rehabilitation of waste rock repositories. 137. 11-28. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.017>
- Pat-Espadas AM, Loredó Portales R, Amabilis-Sosa LE, Gómez G, Vidal G. Review of Constructed Wetlands for Acid Mine Drainage Treatment. *Water*. 2018; 10(11):1685. <https://doi.org/10.3390/w10111685>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. En *U.S. Geological Survey Techniques and Methods* (págs. Chap. A43, 497). Denver, Colorado, USA.
- Pescod, M. (1992). *astewater treatment and use in agriculture - FAO irrigation and drainage paper 47*. Roma, Italia: FAO. Obtenido de <http://www.fao.org/3/T0551E/t0551e00.htm#Contents>
- Qiong, W., Fengshan, P., Xiaomeng, X., Rafiq, M. T., Xiao'e, Y., Bao, C., & Ying, F. (2021). Cadmium level and soil type played a selective role in the endophytic bacterial community of hyperaccumulator *Sedum alfredii* Hance. *Chemosphere*, 263, 127986. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127986
- Ramos-Pérez, D., Alcántara-Hernández, R.J., Romero, F.M y González-Chávez, J.L. (2022). Changes in the prokaryotic diversity in response to hydrogeochemical variation during an acid mine drainage passive treatment. *Sci. Total Environ.*, 842 (10).156626. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156629>

- Renard, F., Putnis, V., Montes-Hernandez, G., Ruiz-Agudo, E., Hovelmann, J., & Sarret, G. (2015). Interactions of arsenic with calcite surfaces revealed by in situ nanoscale imaging. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159(15), 61-79. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.025>
- Ringbom, A. (1979). *Formación de complejos en Química analítica*. Alhambra.
- Romero, F. (2004). *Procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos. "El Fraile", Taxco-Guerrero. Tesis de maestría*. D.F., México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Romero, F.M, Gutiérrez, M. (2010) Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 62 (1).43-53. <https://www.scielo.org.mx/pdf/bsgm/v62n1/v62n1a4.pdf>
- Romero, F. M., Núñez, L., Gutiérrez, M. E., Armienta, M. A., & Cenicerros-Gómez, A. E. (2011). Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(2), 191-203. doi:10.1007/s00244-010-9544-z
- Romero, L. (05 de 09 de 2016). La UNAM, Al rescate ambiental de Taxco. *Gaceta Digital UNAM*, 810(4). Recuperado el 25 de 05 de 2017, de <http://www.gaceta.unam.mx/20160905/la-unam-al-rescate-ambiental-de-taxco/>
- Rose, A. W., & Lourenso, F. J. (2000). Evaluation of two open limestone channels for treating acid mine drainage. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 1, 236-247.
- Rose, S., & Ghazi, A. M. (1997). Release of Sorbed Sulfate from Iron Oxyhydroxides Precipitated from Acid Mine Drainage Associated with Coal Mining.

Environmental Science Technology, 31(7), 2136-2140.
doi:10.1021/es960970f

Rötting, T., Ayora, C., & Carrera, J. (2008). Improved Passive Treatment of High Zn and Mn Concentrations Using Caustic Magnesia (MgO): Particle Size Effects. *Environmental Science and Technology*, 42(24), 9370-9377.
doi:10.1021/es801761a

RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of acid mine drainage-impacted water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131-141.
doi:https://doi.org/10.1007/s40726-015-0011-3

Sarmiento, A. M., Grande, J.A., Luís, A.T, Dávila, J.M., Fortes, J.C., Santisteban, M. Curiel, J., De la Torre, M.L., Ferreira da Silva, E.(2018). Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. 644. 1244-1253. doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.381

Sass, E., Morse, J., & Millero, F. (1983). Dependence of values of calcite and aragonite thermodynamic solubility products on ionic models. *American Journal of Scienc*, 283(12), 218-229.

Sayer, J., & Gadd, G. (Octubre de 2001). Binding of cobalt and zinc by organic acids and culture filtrates of *Aspergillus niger* grown in the absence or presence of insoluble cobalt or zinc phosphate. *Mycological Research*, 105(10), 1261-1267. doi:https://doi.org/10.1016/S0953-7562(08)61998-X

Schenck, R. C., Tessier, A., & Campbell, P. G. (1988). The effect of pH on iron and manganese uptake by a green alga. *Limnology and Oceanography*, 33(4), 489-648. doi:https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4.0538

Segahashi, M., Chang, L., Fujii, T., Fujita, H., Sakai, Y., HU, H., & Sakoda, A. (2011). Cadmium Removal by the Hydroponic Culture of Giant Reed (*Arundo donax*) and Its Concentration in the Plant. *Journal of Water and Environment Technology*, 9(2), 121-127. doi: https://doi.org/10.2965/jwet.2011.121

- SEMARNAT. (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*. Obtenido de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4863829&fecha=06/01/1997
- 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/. *Diario Oficial de la Federación*. Obtenido de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4964569&fecha=02/03/2007
- Shahabpour, J., Doorandish, M. & Abbasnejad, A. Mine-drainage water from coal mines of Kerman region, Iran. *Environ Geol* 47, 915–925 (2005). <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1220-z>
- Sen, A., & Johnson, B. (1999). Acidophilic sulphate-reducing bacteria: candidates for bioremediation of acid mine drainage. *Process Metallurgy*, 9, 709-718. doi:[https://doi.org/10.1016/S1572-4409\(99\)80073-X](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80073-X)
- Servicio Geológico Mexicano. (2016). Panorama Minero del Estado de Guerrero. 13.
- Skousen, J., & Ziemkiewicz, P. (2005). Performance of 116 passive treatment systems for Acid Mine Drainage. *Journal American Society of Mining and Reclamation*(1), 1100-1133. doi:10.21000/JASMR05011100
- Sneddon, R., Orueetxebarria, M., Hodson, M., Schofield, P., & Valsami-Jones, E. (2006). Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution*, 144(3), 816. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.008>.

- Spring, S., Kampfer, P., Schleifer, K.H (2001). *Limnobacter thiooxidans* gen. nov., sp nov., a novel thiosulfate-oxidizing bacterium isolated from freshwater lake sediment. *Int. J. Syst. Evol. Microb.*, 51. 1463-1470, 10.1099/00207713-51-4-1463
- Song, H., Liang, L., & Yang, K. (2014). Removal of several metal ions from aqueous solution using powdered stem of *Arundo donax* L. as a new biosorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1915-1922. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.027>
- Song, H., Yim, G.-J., Ji, S.-W. C., & Hwang, T. (2012). Pilot-scale passive bioreactors for the treatment of acid mine drainage: Efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. *Journal of Environmental Management*, 111(30), 150-158. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.043>
- Song, Y., Linlin, W., Heru, S., Xinxin, Bai, S., Wang, N., Liang, J. & Zhou, L. (2021) The coupling reaction of Fe²⁺ bio-oxidation and resulting Fe³⁺ hydrolysis drastically improve the formation of iron hydroxysulfate minerals in AMD, *Environmental Technology*, 42:15, 2325-2334, DOI: 10.1080/09593330.2019.1701564
- Stout, L. M., Dodova, E. N., Tyson, J. F., & Nüsslein, K. (2010). Phytoprotective influence of bacteria on growth and cadmium accumulation in the aquatic plant *Lemna minor*. *Water Research*, 44(17), 4970-4979. doi:10.1016/j.watres.2010.07.073
- Strosnider, W.H.J., Nairn, R. W., Peer, R.A.M., Winfrey, B.K. (2013). Passive co-treatment of Zn-rich acid mine drainage and raw municipal wastewater. *J. Geochem. Explor.* 127.110-116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.015>
- Taylor, J., Pape, S., & Murphy, N. (2005). A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). *En A. C. (ACMER)*

(Ed.), *Fifth Australian Workshop on Acid Drainage* (págs. 1-49). Fremantle, Western Australia: Earth Systems.

Tiwari, J., Ankit, Sweta, Kumar, S., Korstad, J., & Baudhdh, K. (2019). Eco restoration of Polluted Aquatic Ecosystems Through Rhizofiltration. En *Phytomanagement of Polluted Sites* (págs. 179-201). Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813912-7.00005-3>

Torres, E., Lozano, A., Macías, F., Gomez-Arias, A., & Castillo, J. A. (2018). Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems. *Journal of Cleaner Production*, 182, 114-123. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.224>

Tumiati, S., Godard, G., Masciocchi, N., Martin, S., & Monticelli, D. (2008). Environmental factors controlling the precipitation of Cu-bearing hydrotalcite-like compounds from mine waters. The case of the "Eve verda" spring (Aosta Valley, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 20(1), 73-94. doi:[10.1127/0935-1221/2008/0020-1782](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1782)

Ueki, K., Ueki, A., Itoh, K., Tanaka, T., & Satoh, A. (1991). Removal of sulfate and heavy metals from acid mine water by anaerobic treatment with cattle waste: Effects of heavy metals on sulfate reduction. *Journal of Environmental Science and Health*, 26(8), 1471-1489. doi:<https://doi.org/10.1080/10934529109375708>

Vasquez, Y., Escobar, M. C., Neculita, C. M., Arbeli, Z., & Roldán, F. (2016). Biochemical passive reactors for treatment of acid mine drainage: Effect of hydraulic retention time on changes in efficiency, composition of reactive mixture, and microbial activity. *Chemosphere journal*, 153, 244-253. doi:[10.1016/j.chemosphere.2016.03.052](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.052)

Vazquez, Y., Escobar, M. C., Neculita, C. M., Arbeli, Z., & Roldan, F. (2016). Selection of reactive mixture for biochemical passive treatment of acid mine

drainage. *Environment Earth Science*, 75(576).
doi:<https://doi.org/10.1007/s12665-016-5374-2>

- Verbovsek, T. (2011). A comparison of parameters below the limit of detection in geochemical analyses by substitution methods. *Material and Geoenvironment*, 58(4), 393-404.
- Wai Mun, H., Lai Hoe, A., & Don Koo, L. (2008). Assessment of Pb uptake, translocation and immobilization in kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) for phytoremediation of sand tailings. *Journal of Environmental Sciences*, 20(11), 1341-1347. doi:[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62231-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62231-7)
- Walsh, F., & Mitchell, R. (1972). An Acid-tolerant Iron-oxidizing Metallogenium. *Journal of General Microbiology*, 72, págs. 369-376.
- Wang, J. S., Young, D., & Pressman, M. (1982). Soluble-Sulfide precipitation for heavy metals removal from wastewaters. Engineering details of a treatment plant scheduled to be operational in September, 1981. *Environmental Progress*, 1(2), 110-113. doi:<https://doi.org/10.1002/ep.670010212>
- Wang, W., Wei, D., Li, F., Zhang, Y., & Li, R. (2019). Sulfur-siderite autotrophic denitrification system for simultaneous nitrate and phosphate removal: From feasibility to pilot experiments. *Water Research*, 160, 52-59. doi:10.1016/j.watres.2019.05.054
- Webster, J. G., Swedlund, P. J., & Webster, K. S. (1998). Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron(III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1361-1368. doi:10.1021/es9704390
- Whitehead, P. G., Hall, G., Neal, C., & Prior, H. (2005). Chemical behaviour of the Wheal Jane bioremediation system. *Science of the Total Environment*, 338, 41-51. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.004

- Widdel, F., & Bak, F. (1992). Chapter 183 Gram-Negative Mesophilic Sulfate-Reducing Bacteria. En T. H. Balows A. (Ed.), *The Prokaryotes* (págs. 3352-). New York: Springer.
- Xie, F., Quan, S., Liu, D., He, W., Wang, Y., Ma, H., ... & Qian, S. (2014). *Novosphingobium kunmingense* sp. nov., isolated from a phosphate mine. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 64(7), 2324-2329. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.057273-0>
- Yang, Y., Li, Y., Sun, Q. (2014). Archaeal and bacterial communities in acid mine drainage from metal-rich abandoned tailing ponds, Tongling, China. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 24. 3332-3342. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63474-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63474-9)
- Zagury, G. J., Kulnieks, V. I., & Neculita, C. M. (2006). Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, 64(6), 944-954. [doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.001](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.001)
- Zendelska, A., Golomeova, M., Golomeov, B., & Krstev, B. (2019). Removal of Zinc Ions from Acid Aqueous Solutions and Acid Mine Drainage Using Zeolite-Bearing Tuff. *Mine Water and the Environment*, 38(1), 187-196. [doi:10.1007/s10230-018-0560-y](https://doi.org/10.1007/s10230-018-0560-y)
- Zhang, M., & Wang, H. (2014). Organic wastes as carbon sources to promote sulfate reducing bacterial activity for biological remediation of acid mine drainage. *Minerals Engeneering*, 69, 81-90. [doi:10.1016/j.mineng.2014.07.010](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.010)
- Zhang, M., Wang, H., & Han, X. (2016). Preparation of metal-resistant immobilized sulfate reducing bacteria beads for acid mine drainage treatment. *Chemosphere*, 154, 215-223. [doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.103](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.103)
- Zhizhaev, A. M., & Merkulova, E. N. (2008). Interaction of sulfate solutions of zinc with natural calcium carbonates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(6), 941-951. [doi:10.1134/S1070427208060049](https://doi.org/10.1134/S1070427208060049)

- Zhou, Z. J., Yin, H. Q., Liu, Y., Xie, M., Qiu, G. Z., & Liu, X. D. (2010). Diversity of microbial community at acid mine drainages from Dachang metals-rich mine, China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 20(6), 1097-1103. doi:10.1016/S1003-6326(09)60263-6
- Zvereva, V. P., Pyatakov, A. D., Kostina, A. M., Lysenko, A. I., & Frolov, K. R. (2015). Physico-chemical parameters of the formation of supergene and technogenic minerals in the mining technogenic systems of Russian Far East. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(13), 2956-2960. doi:10.1134/S1070363215130149

ANEXO A.1 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)

A continuación, se presenta la descripción de cada uno de los módulos desarrollados para el tratamiento del DAM de Taxco, Gro., mediante el uso de filtros de roca caliza (LFF), sedimentadores (S) y humedales artificiales (HH).

Este sistema fue diseñado con 3 variantes en las que se evaluó el efecto de los materiales de empaque en dentro del sistema de tratamiento. Los tres sistemas utilizados fueron los siguientes:

PP1. Sistema de tratamiento diseñado únicamente con filtros inundados de roca caliza (LFF) y sedimentadores (S).

PP2 Sistema de tratamiento diseñado con filtros inundados de roca caliza (LFF), sedimentadores (S) y humedales artificiales de basamento poco reactivo utilizando *Arundo donax*.

PP3 Sistema de tratamiento diseñado con filtros inundados de roca caliza (LFF), sedimentadores (S) y humedales artificiales de basamento reactivo conformado por capas de roca fosfórica, dolomita y zeolitas y utilizando *Arundo donax*, presente en la región.

El sistema PP1 tuvo como objeto evaluar la eficiencia de la implementación de filtros de roca caliza de la región para lograr un incremento paulatino de pH y lograr la precipitación selectiva de los EPTs contenidos en el DAM, adicionalmente, éstos se mantuvieron inundados, para evitar la formación de películas de pasivación sobre los granos de roca y se utilizaron tamaños de partícula grande $> 1\text{ cm}$, para evitar la pérdida de porosidad primaria y disminuir la cinética de reacción de la roca caliza con los protones procedentes del DAM, con la finalidad de lograr únicamente pequeños incrementos de pH, para lograr esto se colocó en medio de cada filtro una barrera impermeable que permitiera aumentar el tiempo de retención en el sistema.

Este sistema es considerado puramente abiótico debido a que solo se esta consiguiendo la neutralización mediante el uso de roca caliza.

Para este sistema se colocaron los filtros y sedimentadores en serie y se utilizó un caudal de 6.66 L min^{-1} . El diseño fue realizado sobre un terreno con una inclinación tal que permitía que fuera impulsado por la gravedad. La Tabla A1.1 muestra el arreglo modular utilizado.

Tabla A1.1 Diseño de sistema modular para el tratamiento del DAM con roca caliza y sedimentadores (PP1)

Módulo de proceso	Proceso	Objetivo
DAM	Drenaje ácido recolectado y homogeneizado	Homogeneizar y sedimentar arenas y limos arrastrados en el DAM
S1	Sedimentador 1	Recolección de sedimentos procedentes de la mina.
LFF1	Primer Filtro de roca caliza 1-3 in	Precipitación de hierro
S 2	Sedimentador 2	Recolección de óxidos e hidróxidos de hierro precipitados
LFF2	Segundo Filtro de roca caliza 1-3 in	Precipitación de minerales de aluminio
LFF3	Tercer Filtro de roca caliza 1/2 in	Precipitación de minerales de aluminio
S3	Sedimentador 3	Recolección de minerales de aluminio
LFF4	Cuarto Filtro de roca caliza 1/2 in	1er Incremento de pH para precipitación de cationes ácidos
LFF5	Quinto Filtro de roca caliza 1/4 in	2º Incremento de pH para precipitación de cationes ácidos
S4	Sedimentador 4	Recolección de minerales de cobre y aluminio



Figura A1.1 Sistema de remediación con filtros de roca caliza y sedimentadores (PP1) in situ.

El sistema PP2 tuvo como objeto mejorar la eficiencia del sistema PP1 trabajando con una mayor carga de EPTs del DAM, alargar la vida útil del sistema y mejorar la remoción de elementos como el Zn, Mn y Cd. En este sistema se implementó el uso de humedales artificiales con un basamento poco reactivo conformado de roca volcánica de la región que serviría para sostener el crecimiento de *Arundo donax*, para solventar las necesidades nutricionales del humedal se agregó periódicamente una disolución nutritiva rica en fosfatos, nitratos y micronutrientes

Para este sistema se colocaron los filtros y sedimentadores en serie y se utilizó un caudal de 6.66 L min^{-1} para el caso de la fase abiótica que incluye los módulos S1, LFF1, S2, LFF2, S3 y LFF3. Para el tratamiento biológico se realizó un escalamiento de 1:10 con un volumen de tratamiento de 0.66 L min^{-1} para los módulos H, H1 y H2. El diseño fue realizado sobre un terreno con una inclinación tal que permitía que fuera impulsado por la gravedad.

A continuación, se presenta la Tabla A1.2 con la descripción de cada uno de los módulos de tratamiento:

Tabla A1.2 Diseño de sistema modular del sistema híbrido de tratamiento del DAM usando roca caliza, sedimentadores y humedales artificiales con basamento poco reactivo (PP2)

Módulo de proceso	Proceso	Objetivo
DAM	Drenaje ácido de mina	Homogeneizar y sedimentar materiales arcillosos, arenas y limos arrastrados en el DAM
S1	Sedimentador 1	Recolección de sedimentos procedentes de la mina.
LFF1	Primer Filtro de roca caliza 3/4 in	Precipitación de hierro
S2	Sedimentador 2	Recolección de óxidos e hidróxidos de hierro precipitados
LFF 2	Segundo Filtro de roca caliza 3/4 in	Precipitación de aluminio
S3	Sedimentador 3	Recolección de sulfatos e hidróxidos de aluminio
LFF3	Filtro de roca caliza 3	Precipitación de Al y Zn
H	Humedal de homogeneización	Humedal de bioestimulación adicionado con medio de cultivo (100 mL Bayfoland+ fuente de C orgánica). Se inculó el consorcio microbiano desarrollado (2 L aproz)

H1	Humedal 1	Humedal con sistema de fitoestabilización con <i>Arundo donax</i> de la zona. Diseñado con mezcla roca caliza y rocas igneas de 3/4 in y 1/4 in
H2	Humedal 2	Humedal de salida con sistema de fitoestabilización con <i>Arundo donax</i> de la zona. Diseñado con mezcla roca caliza y rocas igneas de 3/4 in y 1/4 in

A continuación, se presentan las fotografías de arreglo del sistema modular para el tratamiento del DAM con roca caliza y humedales artificiales

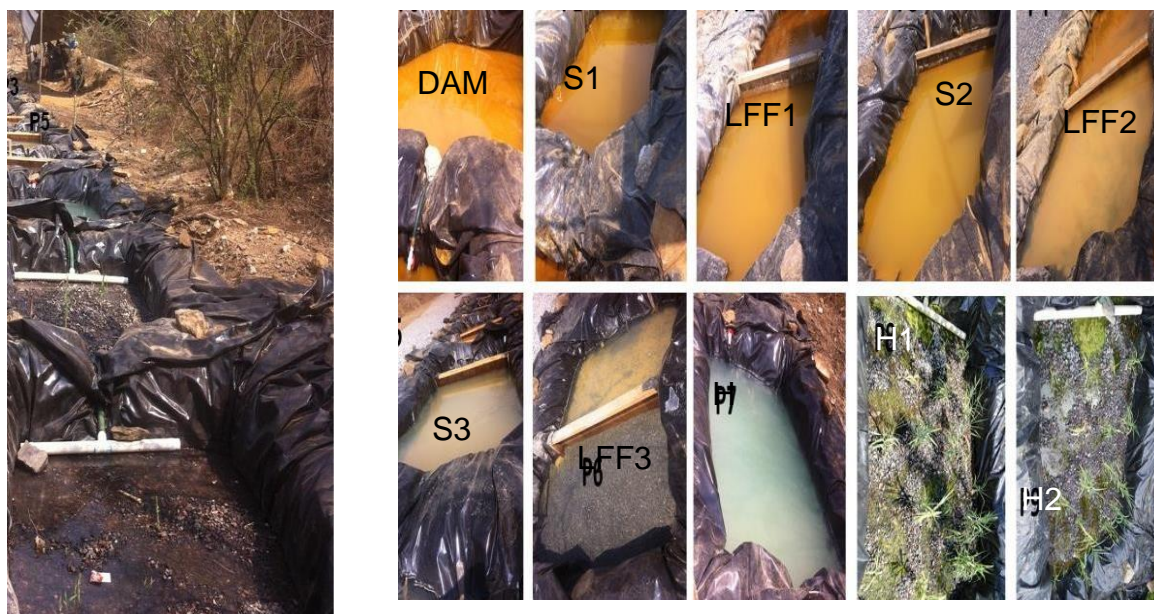


Figura A1.1 Sistema híbrido de remediación híbrido con filtros de roca caliza, sedimentadores y humedales con basamento poco reactivo (PP2) in situ

El sistema PP3 tuvo como objeto mejorar la eficiencia del sistema PP2 trabajando con altas cargas de EPTs del DAM, alargar la vida útil del sistema, mejorar la remoción de elementos como el Zn, Mn y Cd y sustituir la adición de la disolución nutritiva con materiales geológicos reactivos que además promovieran una mayor remoción de los EPTs del DAM. Para tal efecto se implementó el uso de humedales artificiales con un basamento reactivo conformado de capas de roca calcita, dolomita y zeolita que servirían para sostener el crecimiento de la microbiota y de *Arundo donax* en los humedales artificiales.

Para el diseño de este sistema se colocaron los filtros y sedimentadores en serie utilizando un caudal de 6.66 L min^{-1} que son considerados como la fase abiótica, que incluye los módulos S1, LFF1, S2, LFF2, S3 y LFF3 y se colocó en serie un sistema para el tratamiento biológico con un escalamiento de 1:10 usando un caudal

de tratamiento de 0.66 L min^{-1} para la fase biológica que considera los módulos HH-RP, H1-RP y H2-RP. El diseño fue realizado sobre un terreno con una inclinación tal que permitía que fuera impulsado por la gravedad al igual que en los sistemas anteriores.

En la siguiente Tabla A1.3, se describe a detalle la composición de cada uno de los módulos del sistema híbrido PPr sistema utilizado:

Tabla A1.3 Diseño de sistema modular para el sistema híbrido de tratamiento del DAM utilizando roca caliza y humedales artificiales con basamento reactivo (PP3)

Módulo de proceso	Módulo de tratamiento	Objetivo
DAM	Drenaje ácido recolectado y homogeneizado	Homogeneizar y sedimentar materiales arcillosos, arenas y limos arrastrados en el DAM
S1	Sedimentador 1	Recolección de sedimentos procedentes de la mina y oxidación de trazas de Fe^{2+} .
LFF1	Primer Filtro de roca caliza 3/4 in	Precipitación de hierro en forma de oxihidróxidos e hidrosulfatos
S2	Sedimentador 2	Recolección de óxidos e hidróxidos de hierro precipitados
LFF2	Segundo Filtro de roca caliza 3/4 in	Precipitación de Al, Cu y Zn en forma de hidróxidos de aluminio, woodwardita y zincowoodwardita.
S3	Sedimentador 3	Recolección de precipitados de Al
FRPZ	Filtro de roca caliza, fosfórica y zeolita 1	Promover la disolución de la roca fosfórica para lograr precipitar Zn y Cd. Compuesto por una primera sección de rocas calizas antes de la barrera impermeable, semejante a LFF3, y una segunda sección compuesta de capas consecutivas de rocas fosfórica y zeolita
H-RP	Humedal de bioestimulación	Promover la disolución de la roca fosfórica, mediante el uso de un módulo con una sección A de roca fosfórica y el desarrollo de microorganismos autótrofos en la segunda B
H1-RP	Humedal 1	Humedal con sistema de fitoestabilización con <i>Arundo donax</i> de la zona. Diseñado con de 6 capas, compuestas por una base de caliza, seguida por dolomita de $\frac{1}{2}$ in, para aumentar pH, zeolita $\frac{3}{4}$ in, dolomita de $\frac{1}{4}$ in, paja de avena y una capa final de roca fosfórica.

H2-RP	Humedal 2	Humedal con sistema de fitoestabilización con <i>Arundo donax</i> de la zona. Diseñado con de 6 capas, compuestas por una base de caliza, seguida por dolomita de ¼ in, para aumentar pH, zeolita ¼ in, dolomita de ¼ in, paja de avena y una capa final de roca fosfórica.
--------------	-----------	---

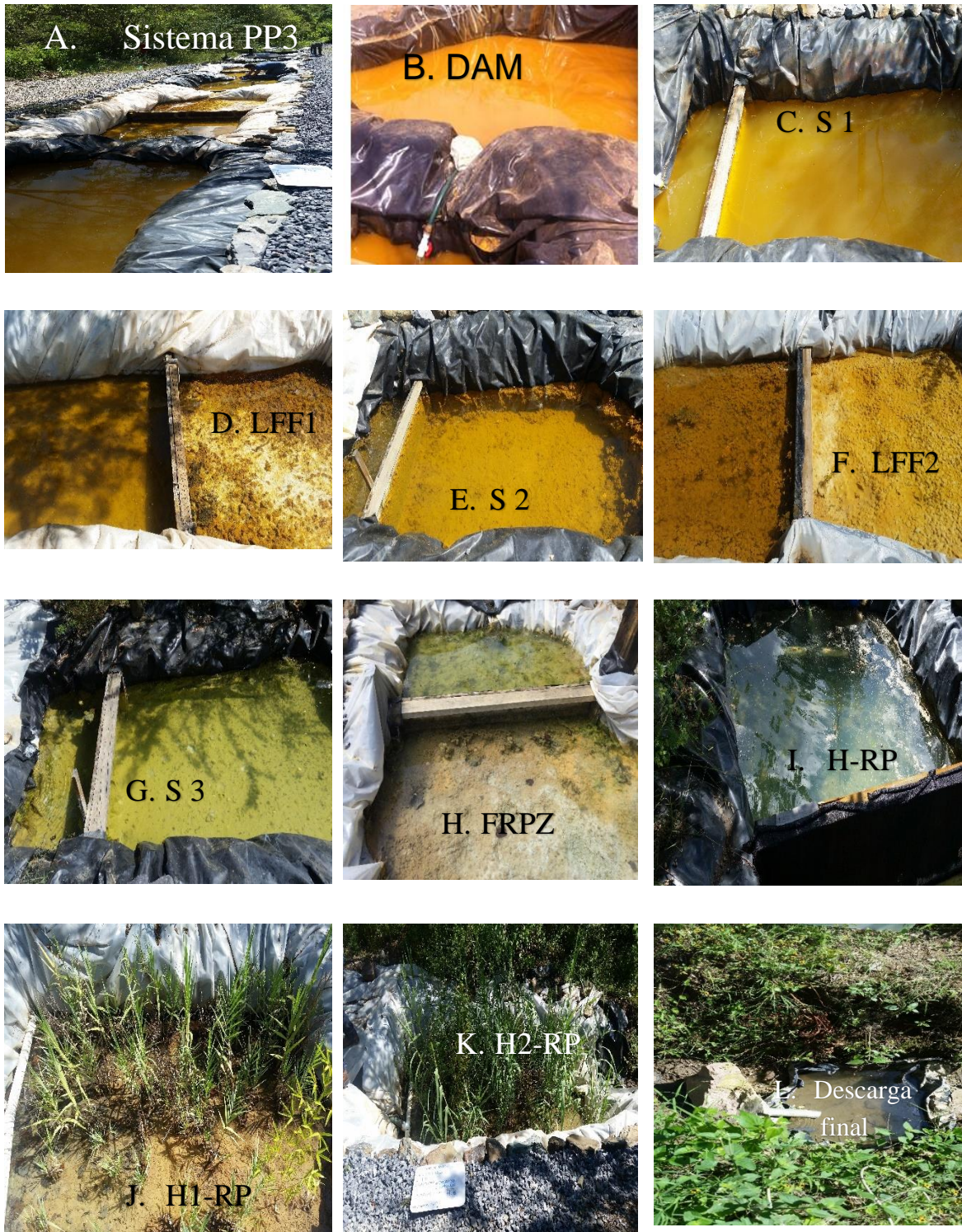


Figura A1.3 Sistema híbrido de remediación con filtros de roca caliza y humedales artificiales con basamento reactivo (PP3) in situ

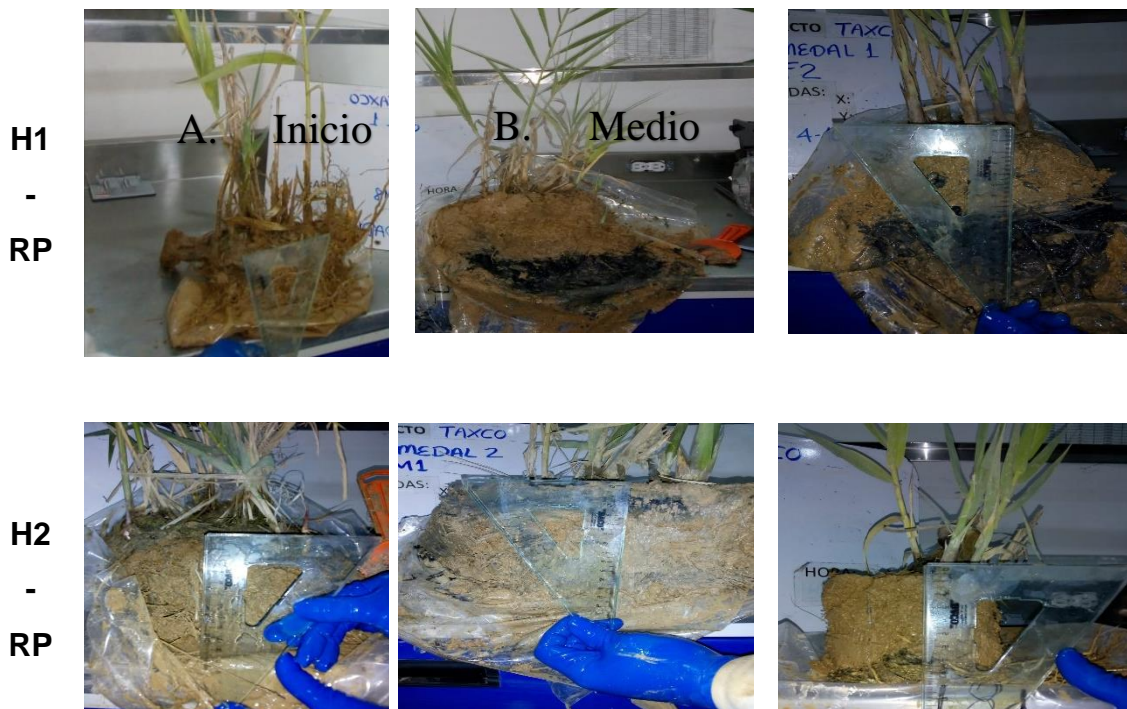


Figura A1.23 Muestreo de *Arundo donax* en humedales artificiales con soporte reactivo (PP3). Se observa una franja de reducción de color negra asociada a la presencia de paja de avena

En general se observó la presencia de tapetes microbianos adheridos al material impermeable de recubrimiento de cada módulo con una textura gelatinosa y con tonos similares a los de los precipitados presentes en cada módulo, sin embargo, a partir del filtro del tercer sedimentador, los tapetes microbianos toman una coloración verdosa que sugiere la presencia de microorganismos fotosintéticos, en cuanto al módulo FRPZ, se observa que los tapetes microbianos se desarrollan mejor en la primera sección del módulo, antes de la mampara, que en la segunda sección, esto puede sugerir un efecto de inhibición debido a la falta de nutrientes en la segunda sección de la mampara. Por otra parte, en cuanto a los humedales, es posible observar que la población de *Arundo donax* en el segundo humedal (Figura A1.2 K) es más densa y posee un mayor tamaño comparado con la población presente en el primer humedal (Figura A1.2J) , la cual además presenta síntomas de deficiencias en el crecimiento, lo cual puede asociarse a una mayor concentración de los EPT presentes en el agua suministrada.

Además, como se observa en la Figura A1.4, en ambos humedales se presenta la sulfatorreducción, que está asociada a la presencia de franjas con coloración negra en la interface de roca fosfórica y paja de avena, cabe destacar que la presencia de estas franjas fue mayor en el primer humedal H1-RP, en las secciones de en medio y al final del módulo entre 8 y 20 cm de profundidad, mientras que al inicio no se encontraron (Figura A1.4 H1-RP), en contra posición, en el segundo humedal se encontraron dos franjas de coloración negra, la primera ubicada en la parte superficial, la cual se encuentra asociada a la materia orgánica depositada sobre la superficie del humedal entre 2-5 cm de profundidad y una segunda capa encontrada entre 8-20 cm de profundidad, ambas franjas se presentan al inicio, en medio y al final del módulo, sin embargo estas son de menor espesor comparadas con las del primer humedal (Figura A1.4).

ANEXO A2 EXPERIMENTOS EN LABORATORIO PARA EL DESARROLLO DE HUMEDALES PARA RETENCIÓN DEL ZINC PREVIOS A PP2.

Objetivos

- Desarrollar un consorcio microbiano que resista las condiciones del DAM neutralizado por roca caliza para la retención de Zn.
- Desarrollar un consorcio microbiano sulfatorreductor que resista las condiciones del DAM neutralizado con calizas para la precipitación de metales.

Materiales y métodos

-Desarrollo y evaluación de consorcio microbiano en DAM neutralizado con caliza.

A fin de favorecer las condiciones adecuadas para el desarrollo de los organismos del humedal se utilizó una disolución de medio enriquecida (SME) adicionada con un fertilizante foliar: “Bayfolan forte”, que contiene vitaminas, fitohormonas y microelementos, indispensables para el buen desarrollo de las plantas. La composición se muestra en la Tabla A2.1.

Tabla A2.1 Composición de fertilizante foliar utilizado en la solución de medio enriquecido

Componente					
Concentración (% m/m)	Componente	Concentración (% m/m)	Componente	Concentración (% m/m)	0.05
Clorhidrato de tiamina	0.004	Boro (B)	0.036	Magnesio (Mg)	0.025
Fósforo (P ₂ O ₅)	8.0	Cobalto (Co)	0.002	Molibdeno (Mo)	0.005
Azufre (S)	0.23	Cobre (Cu)	0.04	Ácido Indol acético	0.003
Potasio (K ₂ O)	6.0	Manganeso (Mn)	0.036	Zinc (Zn)	0.08

Para las pruebas en lotes se utilizaron 4 diferentes niveles de concentración del agua tratada mediante el sistema abiótico de filtros de caliza (ARM) consistente con la salida del 3er filtro con roca caliza (pH.6.5), adicionando 3.86 mL de “Bayfoland

forte” por litro (ARM+SME) y adicionando un consorcio microbiano previamente acondicionado (ARM+SME+CMB). Cada experimento se llevó a cabo en 1 L y la concentración de Zn y pH fueron monitoreados por 260 h. En la Tabla A2.2 se presenta el diseño de experimentos utilizado.

Tabla A2.2 Diseño de experimentos en lotes para evaluar la retención de Zn en sistema de humedales artificiales

Experimento			
ARM1+SME	100	ARM1+SME+ CMB	100
ARM2+SME	75	ARM2+SME+ CMB	75
ARM3+SME	50	ARM3+SME+ CMB	50
ARM4+SME	25	ARM4+SME+ CMB	25

Se monitoreo el pH, Eh y se determinó la concentración de Zn por cromatografía iónica.

-Desarrollo y evaluación de consorcio microbiano en DAM neutralizado con caliza.

A fin de encontrar un consorcio microbiano que pudiera llevar a cabo la sulfatorreducción y posible precipitación de sulfuros metálicos, se muestreó el fondo de los módulos de tratamiento de DAM con roca caliza (PP1), después de 2 meses de terminada la prueba piloto.

La muestra fue resguardada a 5 °C e inoculada en tubos 22X75 con 10 mL de medio de BAAR (Butlin *et al.*, 1948) modificado con ARM.

Tabla A2.3 Medio de BAAR-ARM. Para el cultivo de bacterias sulfatorreductoras

Ingredientes	Concentración (g L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄	0.5
NH ₄ Cl	1.0
MgSO ₄ 7H ₂ O	2
CaSO ₄	1
Ácido láctico (70%)*	5
Fe(NH ₄)SO ₄ 6H ₂ O	0.5
ARM (DAM tratado con calizas)	1 L

La muestra fue incubada a temperatura ambiente por 1 semana en anaerobiosis promovida mediante la adición de 1 mL de aceite mineral en el tubo, hasta observar la presencia de precipitado negro en el fondo (sulfuro ferroso).

Posteriormente, se realizó una tinción de Gram de los microorganismos desarrollados.

Finalmente, se reinoculó uno de los tubos con mayor crecimiento en 1 L de medio de BAAR-ARM, en microaerofilia, tapada con un tapón de hule hermético, se incubó a temperatura ambiente hasta observar la presencia de precipitado negro en el fondo.

Se realizó una tinción de Gram y se realizó la observación microscópica.

-Resultados y discusión

Desarrollo y evaluación de consorcio microbiano en DAM neutralizado con caliza para retención de Zn

A continuación, se muestran los gráficos de adecuación del consorcio microbiano y el análisis de retención de Zn en los experimentos realizados:

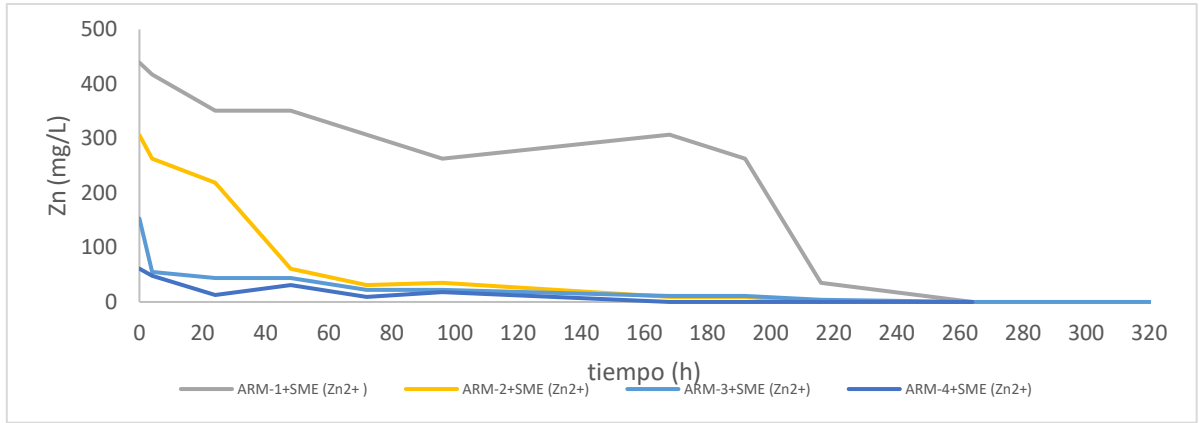


Figura A2.1 Monitoreo de la remoción de Zn en ARM con la adición de fertilizante (ARM+SME) en lotes

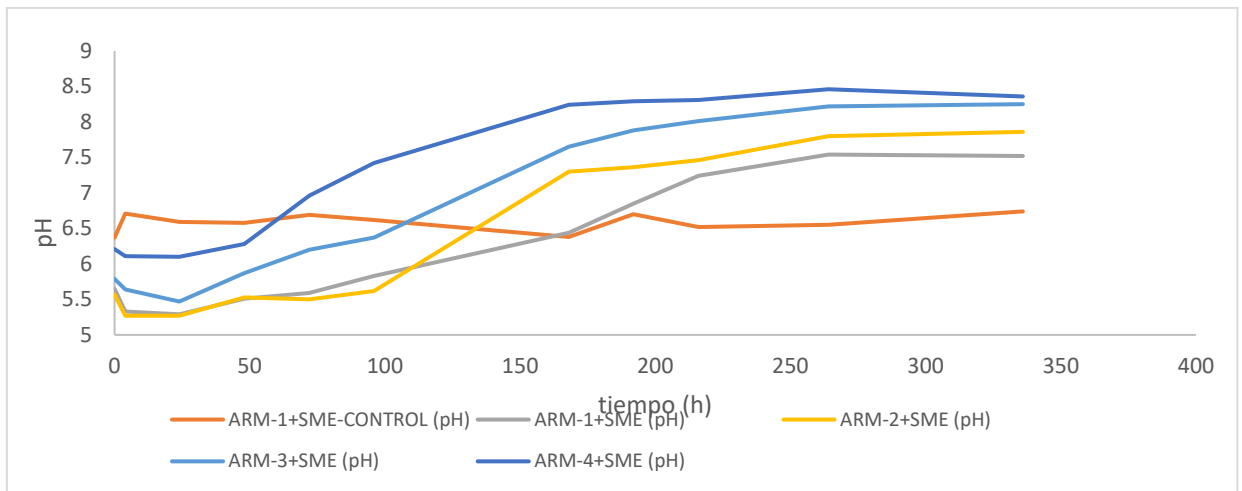


Figura A2.2 Monitoreo del pH en la remoción de Zn en ARM con la adición de fertilizante (ARM+SME) en lotes

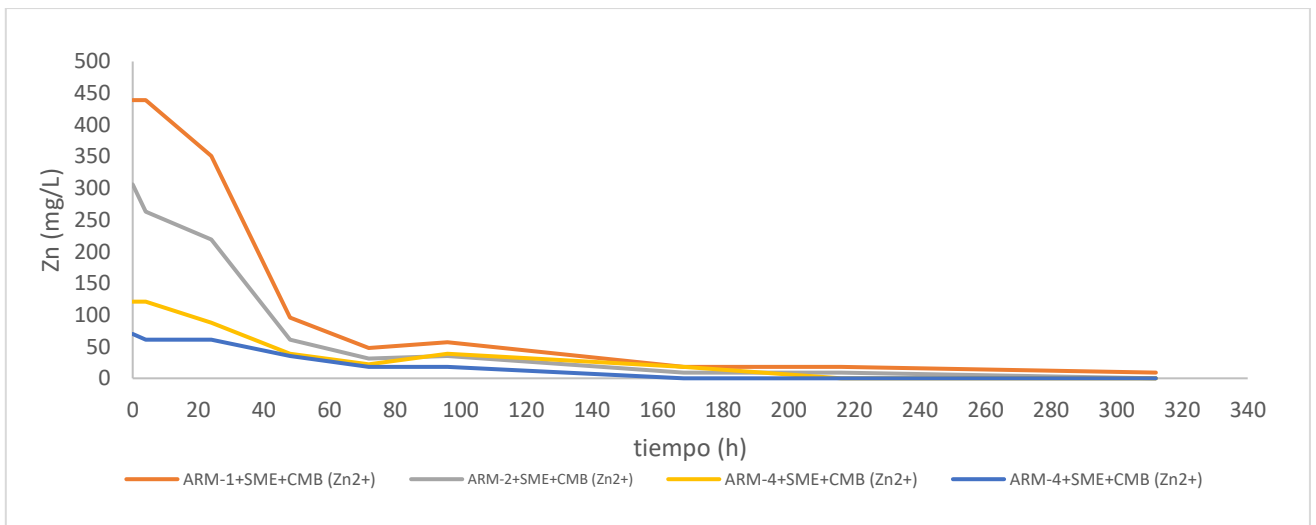


Figura A2.3 Monitoreo de la remoción de Zn en ARM con la adición de fertilizante y consorcio microbiano (ARM+SME+CMB) en lotes

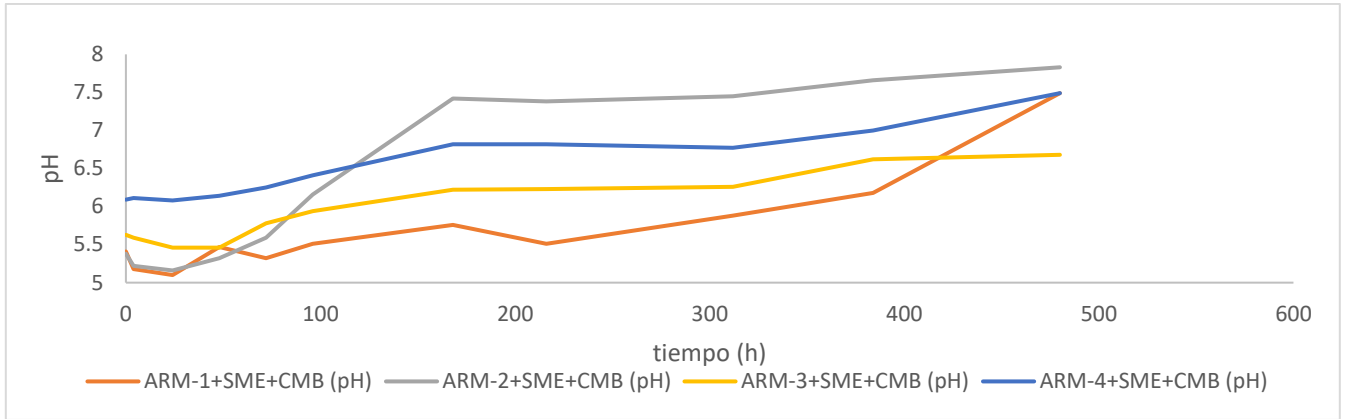
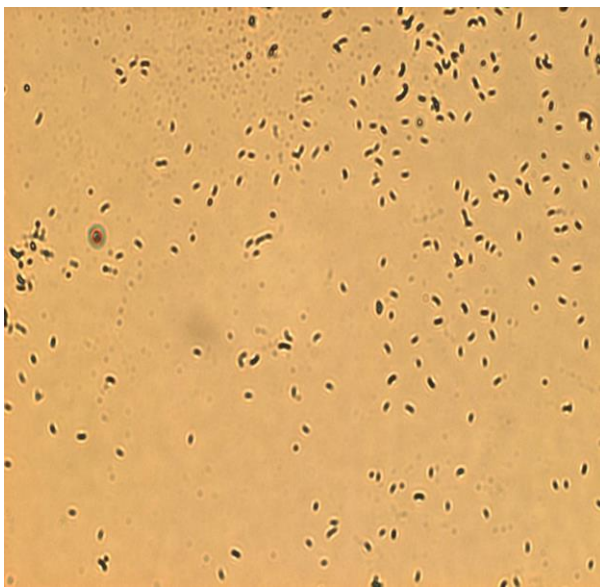


Figura A2.4 Monitoreo del pH en la remoción de Zn en ARM con la adición de fertilizante y consorcio microbiano (ARM+SME+CMB) en lotes

Tabla A2.4 Principales minerales identificados después del tratamiento con fertilizante y consorcio microbiano

Experimento	Fases minerales principales identificadas	Experimento	Fases principales identificadas
ARM1+SME	Hopeita 74-82% ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), Scholzita ($CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	ARM1+SME+CMB	Hopeita 30-73% ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), Scholzita 11-21% ($CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
ARM2+SME		ARM2+SME+CMB	
ARM3+SME		ARM3+SME+CMB	
ARM4+SME		ARM4+SME+CMB	



Muestra: ARM4+SME+CMB

Tinción: Gram

Aumento: 100x

Descripción:

Se observa la presencia de pocos bacilos cortos Gram positivos, sin agrupación característica.

Además, es posible observar la presencia de vibrios Gram positivos, se sospecha la presencia de *Desulfovibrio* sp., microorganismo sulfatoreductor.

Figura A2.5 Tinción de Gram de los microorganismos observados en las muestras con consorcio microbiano (ARM+SME+CMB)

El general, el pH aumenta gradualmente en los experimentos con disolución de medio de enriquecimiento (SME) hasta 2 unidades de pH, sin embargo, al adicionar el consorcio microbiano, el aumento de pH se vuelve lento.

La concentración de Zn soluble disminuye a menos de la mitad de la concentración inicial en ambos experimentos durante los primeros dos días (48 h), en los experimentos sin consorcio microbiano la concentración de Zn disminuye a menos de 20 mg L⁻¹ durante los primeros 4 días (96 h), sin embargo, en concentraciones elevadas de Zn son necesarios 7 días.

Por otra parte, en los experimentos con consorcio microbiano se requieren de 7 días para disminuir la concentración de Zn a menos de 20 mg L⁻¹ y 9 días para removerla totalmente.

En ambos experimentos, el mecanismo que controla la concentración de Zn en disolución es la precipitación como fosfato de zinc (hopeita y scholzita) debido a la alta concentración de fosfatos presentes en SME, sin embargo, en el experimento con consorcio microbiano (SME+CMB), además de este mecanismo es probable que se lleve a cabo la sorción de zinc en los minerales arcillosos procedentes del inóculo o en la biomasa producida por los microorganismos.

Desarrollo y evaluación de consorcio microbiano en DAM neutralizado con caliza.

A continuación, se muestran los resultados del cultivo de microorganismos sulfato reductores en medio BAAR+ARM.



Figura A2.6 Inoculación en tubos con medio BAAR+ARM

En la Figura A2.6 se encuentran todas las muestras analizadas para la búsqueda de bacterias sulfato reductoras, de 8 muestras colectadas en campo, únicamente la muestra del segundo tubo de derecha a izquierda presentó precipitado negro después de dos semanas de incubación a temperatura ambiente.

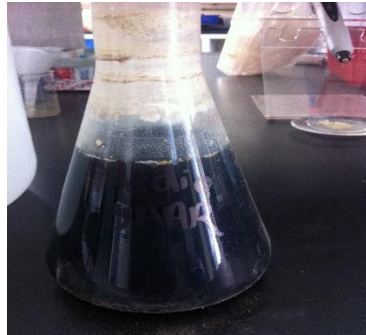
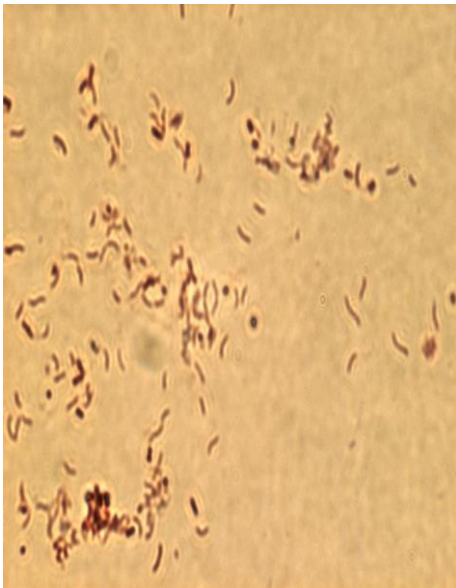


Figura A2.7 Matraz con crecimiento de bacterias sulfato reductoras en medio BAAR+ARM



Muestra: BAAR+ARM reinóculo, procedente de módulo LFF5

Tinción: Gram

Aumento: 100x

Descripción: Elevada concentración de vibrios Gram positivos, se sospecha la presencia de *Desulfovibrio* sp., microorganismo sulfato reductor.

El medio de cultivo se tornó negro después de 3 semanas de incubación a temperatura ambiente, debido a la precipitación de sulfuro de hierro, indicando la presencia de bacterias sulfato reductoras.

Figura A2.8 Tinción de Gram de reinóculo, procedente de módulo FRC 5 en medio BAAR + ARM

Conclusiones

- Se logró desarrollar un consorcio microbiano capaz de resistir las condiciones del DAM tratado con roca caliza (FRC3).
- En los ensayos con consorcio microbiano para la retención de Zn se encontró que ésta, estaba fuertemente ligada a la precipitación del Zn como fosfato de zinc.

- Se desarrolló un cultivo de microorganismos sulfatorreductores capaces de resistir las condiciones del DAM neutralizado con calizas y que podría utilizarse en los humedales anaerobios para el control de los EPT.

Perspectivas

- Es necesario evaluar el efecto individual de los fosfatos en la retención del Zn como medida de control de este EPT.
- Es necesario evaluar independientemente el efecto de los microorganismos en la retención del Zn.
- Para el uso de los microorganismos sulfatorreductores, es necesario añadir al humedal una fuente orgánica de carbono que pueda fermentarse por otros microorganismos y producir ácidos orgánicos como alimento para los microorganismos sulfatorreductores, mientras no se consiga esta fuente, su introducción en el sistema de humedales no será factible.

ANEXO A3 EXPERIMENTOS EN LABORATORIO PARA EVALUAR LA EFICIENCIA DE MATERIALES EN LA RETENCIÓN DEL ZINC, CADMIO Y MANGANESO PARA SU IMPLEMENTACIÓN COMO BASAMENTOS EN HUMEDALES ARTIFICIALES (PP3)

Objetivos

- Encontrar una fuente alterna de fosfatos que logre sustituir eficientemente la adición de medio de cultivo al humedal.
- Optimizar el sistema de tratamiento de DAM con humedales artificiales mediante el uso conjunto de materiales activos que favorezcan la retención de los EPT.

Materiales y métodos

Precipitación de Zn y Mn en presencia de fosfatos.

A fin de evaluar el efecto del pH en la precipitación de Mn y Zn, se prepararon 10 mL de una disolución 0.3 mol L^{-1} de Zn (a partir de sulfato de zinc) y 10 mL de una disolución 0.2 mol L^{-1} de PO_4^{3-} (a partir de Na_3PO_4).

Se colocaron los 10 mL de disolución 0.2 mol L^{-1} de PO_4^{3-} en un vaso de precipitados de 250 mL y se ajustó el pH a 1.9 con H_2SO_4 concentrado, se adicionó la disolución de Zn y se mezcló completamente.

Se procedió a titular la disolución resultante con $\text{NaOH } 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ hasta $\text{pH}=11.5$.

-Precipitación de fosfato de zinc en función del pH

A fin de evaluar el efecto del pH en la precipitación de Mn y Zn en el DAM se midieron con matraz volumétrico 100 mL del DAM del Socavón 1412 y se titularon con una disolución 0.2 mol L^{-1} de PO_4^{3-} (a partir de Na_3PO_4).

Además, se midieron con matraz volumétrico 100 mL del DAM tratado por el sistema de rocas calizas hasta el cuarto filtro ($\text{pH}=6.7$) y se titularon con una disolución 0.1 mol L^{-1} de PO_4^{3-} (a partir de Na_3PO_4).

-Solubilización de roca fosfórica (RP) en función de pH

A fin de evaluar la liberación de fosfatos de la roca fosfórica para promover la precipitación de los EPT y hacerse disponible para los microorganismos del humedal, se trazó la curva de liberación de fosfatos.

Para este ensayo se pesaron en un vaso de precipitados de 250 mL 5 g de roca fosfórica seca, se adicionaron 100 mL de agua desionizada, los cuales se titularon con HCl 1.0 mol L⁻¹.

Durante la titulación se tomaron 15 alícuotas de 1 mL, que fueron depositadas en matraces volumétricos de 10 mL y aforadas con agua desionizada, para después ser filtradas por membranas de nitrocelulosa de 0.45 µm. La concentración de los aniones principales fue determinada por cromatografía iónica.

Precipitación de EPT en DAM mediante el uso de fosfatos

-Uso de materiales auxiliares para la remoción de Zn y Mn de DAM

-Pruebas en lotes

El diseño de experimentos realizado y las claves de las muestras obtenidas en el proceso fueron las siguientes:

Tabla A3.1 Diseño de experimentos para la evaluación de materiales geológicos en la retención de Zn y Mn

Proceso de tratamiento de DAM con caliza					
Material de prueba	Materiales de prueba	Bombeo	LFF1	LFF2	LFF3
		(E)	(P2)	(P4)	(P6)
	Dolomita (D)	D-E	D-P2	D-P4	D-P6
	Magnesita (M)	M-E	M-P2	M-P4	M-P6
	Leonardita (L)	L-E	L-P2	L-P4	L-P6
	Roca Fosfórica (RP)	RP-E	RP-P2	RP-P4	RP-P6

	Zeolita Clinoptilolita (Z)	NA	NA	Z-P4	Z-P6
--	----------------------------	----	----	------	------

NA= no aplica

Para los experimentos en lotes, la agitación se llevó a cabo en un agitador orbital por 6 h a 250 rpm.

Las muestras de materiales de prueba fueron secadas a 40 °C, homogeneizadas, cuarteadas, molidas y tamizadas a un tamaño de partícula menor de 250 µm.

Para los experimentos en lotes, se pesaron en todos los casos 2.50 g del material de prueba y se adicionaron 50 mL de las muestras obtenidas de cada uno de los pasos del proceso de DAM con caliza.

Los extractos obtenidos fueron filtrados por membranas de nitrocelulosa de 0.45 µm, y preservados en refrigeración para su análisis por cromatografía de iones.

-Pruebas en mini columnas de 50 mL

Para estos ensayos se siguió el siguiente procedimiento:

Se empacaron las columnas de acuerdo con las especificaciones (Tabla 2).

Tabla A3.2 Diseño de experimentos en mini columnas

Clave	Composición	Sección de proceso de tratamiento de DAM con caliza	Masa RP (g)	Masa RC (g)	Masa de material empacado (g)
A	Roca fosfórica (RP)	Bombeo (E)	50.03	0	50.03
B	Roca fosfórica (RP)	FRC 2 (P4)	50.01	0	50.01
C	Roca fosfórica (RP) y Roca Caliza (RC)	FRC 2 (P4)	25.02	25.03	50.05

D	Roca fosfórica (RP) y Roca Caliza (RC)	Bombeo (E)	25.01	25.02	50.03
----------	--	------------	-------	-------	-------

Los materiales fueron pesados y empacados en jeringas de 50 mL, ajustando a un flujo de 0.24 mL min^{-1} para lograr un tiempo de retención en los poros del sólido de aproximadamente $1.5 \pm 0.4 \text{ h}$.

Se caracterizaron los parámetros físicos de las columnas.

Se pasaron 2 volúmenes de agua desionizada para acondicionar la columna.

Después de acondicionar, se dejaron pasar 200 mL de DAM tratado.

Después se dejaron pasar 100 mL de DAM tratado, equivalente a 11 volúmenes de líquido tratado.

Para las pruebas se trataron 11 volúmenes de los líquidos recuperados de la sección del proceso de tratamiento de DAM con calizas y humedales (Bombeo (E) y FRC 2(P4)).

-Pruebas físicas de roca fosfórica y roca zeolita

-Determinación de densidad relativa al tamaño de partícula mayor de 22 mm (gravas gruesas) para roca fosfórica y zeolita clinoptilolita.

Se pesó por cuadruplicado 1 L de material empacado en probeta.

Estimación de la capacidad de campo de material

El material seco fue empacado en una probeta de 1 L, se inundó por 24 h, se drenó el agua restante hasta la capacidad de campo del material y se determinó la humedad.

Estimación de agua libre

El material seco fue empacado en una probeta hasta un volumen de 1 L, posteriormente los espacios porosos del material fueron rellenados con agua

destilada manteniendo el aforo de 1 L durante 24 h, después de lo cual, el agua restante fue drenada y pesada.

-Pruebas en columnas y celdas

Para las pruebas de retención de EPT en columnas y celdas, se utilizaron los siguientes materiales tamizados a un tamaño de partícula >22 mm: Roca fosfórica, zeolita clinoptilolita y Roca caliza.

Para el diseño de las columnas y celdas para evaluar la retención de metales en filtros, la composición y pesos utilizados se muestra a continuación:

Tabla A3.3 Masa de cada material utilizado en el empaque de filtros a evaluar en columnas y celdas

Experimentos	Clave	Composición	Masa (kg)	Masa total de empaque (kg)
Columnas	A	Roca fosfórica	3.5	7
		Zeolita clinoptilolita	3.5	
	B	Roca fosfórica	3.5	7
		Roca Caliza	3.5	
	C	Roca fosfórica	2.33	7
		Zeolita clinoptilolita	2.33	
Roca Caliza		2.33		
Celdas	CA	Roca fosfórica	6.5	13
		Zeolita clinoptilolita	6.5	
	CB	Roca fosfórica	6.5	13
		Roca Caliza	6.5	
	CC	Roca fosfórica	4.33	13
		Zeolita clinoptilolita	4.33	
Roca Caliza		4.33		

Para las muestras tomadas a cada tiempo se agregó a la clave t= (tiempo de proceso).

Ensayos en columnas de 7 kg para evaluar la retención de metales en DAM tratado de pileta 5.

Se prepararon columnas con una masa total de empaque de 7 kg de material a evaluar, los materiales fueron previamente tamizados y homogeneizados.

Se mantuvo una columna de DAM tratado del módulo de tratamiento S2 constante sobre los materiales filtrantes.

Se aseguró un flujo de salida de 17 mL min^{-1} para todos los casos

Se colectaron muestras de agua tratada aproximadamente cada 3.5 h para asegurar el tratamiento total de un volumen de agua residente en la columna empacada.

Las muestras fueron filtradas por poro de $0.45 \mu\text{m}$ para cromatografía iónica (IC), y filtradas y acidificadas para su análisis por ICP-OES.

Para evaluar la influencia del flujo de agua de tratamiento de la pileta 5, después de la toma de la cuarta muestra, se incrementó el flujo 10 veces y 20 veces aproximadamente (150 y 400 mL min^{-1} , respectivamente), se dejó pasar un volumen de agua tratada y se tomó la muestra.

Las muestras colectadas fueron filtradas por poro de $0.45 \mu\text{m}$ para su análisis por IC.

Ensayos en celdas de acrílico para evaluar la retención de metales en DAM tratado de LFF3.

Se empacaron celdas con 13 kg de materiales previamente tamizados y homogeneizados.

Se mantuvo un flujo de entrada y salida de 33 mL min^{-1} , por 1 día sin parar.

Se colectaron muestras de agua tratada aproximadamente cada 3.5 h para asegurar el tratamiento total de un volumen de agua residente en la columna empacada.

Las muestras fueron filtradas por poro de 0.45 μm para IC y filtradas y acidificadas para su análisis por ICP-OES.

-Resultados y discusión

Precipitación de Zn y Mn en presencia de fosfatos.

-Precipitación de fosfato de zinc en función del pH

A continuación, se presentan las fotografías de la titulación con NaOH para la precipitación del fosfato de zinc.

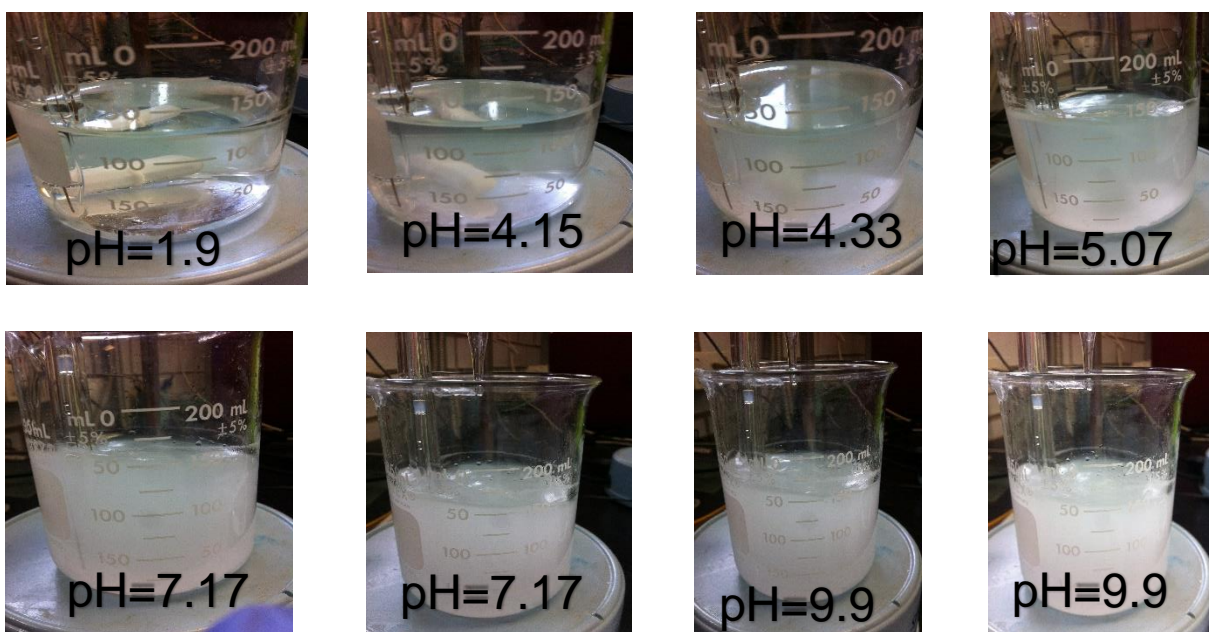


Figura A3.1 Identificación del pH de precipitación del fosfato de zinc

En la Figura A3.1 se observa visualmente que el fosfato de zinc comienza a precipitar a $\text{pH}=4.33$ (muestra turbidez), alcanzando su máxima precipitación a $\text{pH}=7.17$.

A continuación, se presentan los resultados de la precipitación de fosfato de zinc en función de pH.

Tabla A3.4 Concentraciones de Zn, fosfatos y sulfatos en función del pH para la precipitación de fosfato de zinc

pH	Zn	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)
1.9	973.22	689.83	4 501.77
4.1	664.71	399.93	3 774.13
4.15	718.54	571.47	3 457.13
4.33	779.89	612.08	3 525.51
5.07	134.25	155.66	3 317.97
7.17	20.68	32.62	3 247.09
9.9	7.79	26.74	3 201.89

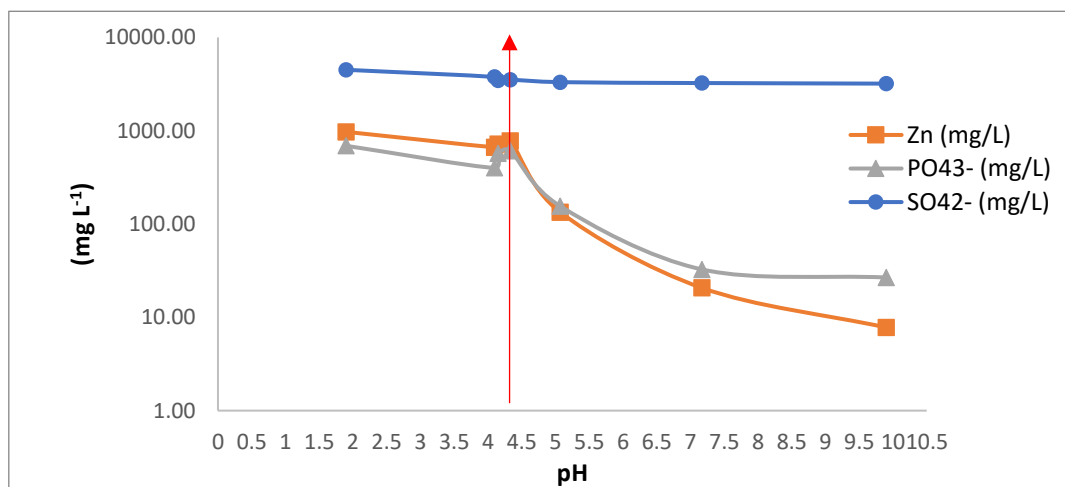


Figura A3.2 Gráfico de precipitación de Zn en función del pH

En la Figura A3.2, se observa que para lograr precipitar el fosfato de Zn, es necesario imponer un valor de pH alrededor de 4.5, cabe destacar que la concentración de sulfatos del medio también disminuye en este intervalo, por lo que es probable que el precipitado formado sea un fosfato y sulfato de zinc (Tabla A3.4).

Las fotografías de la titulación del DAM procedente de la boca de mina del socavón 1412 se muestran a continuación (Figura A3.3):



Figura A3.3 Precipitación de fosfatos en DAM de la boca de mina del socavón 1412 con PO_4^{3-} 0.2 mol L^{-1}

En la Figura A3.3 se observa que existen metales que precipitan como fosfatos a partir de $\text{pH}=2.36$ (probablemente hierro y aluminio), tornando la disolución verde-marrón, otros precipitan a 4.18 (probablemente Zn) incrementando la turbidez del medio. Otros elementos más precipitan a $\text{pH}=6.03$ (probablemente Mn) cambiando el precipitado a un color marrón blanquecino y arriba de $\text{pH} 7$ se observa un precipitado blanco en el fondo del vaso (probable apatita).

A continuación, se presentan los resultados de precipitación de Zn y Mn en muestras de DAM de la boca mina del socavón 1412 y en el DAM tratado por LFF4 (sistema PP1).

Tabla A3.5 Concentración de elementos mayoritarios en función del pH para muestra de la boca de mina del socavón 1412

pH	Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mn ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)
2.3	2 139.05	300.93	1 037.93	670.64	19.17	4 370.12
2.36	2 393.69	231.29	1 193.55	719.51	95.87	8 607.83
2.49	1 194.11	137.56	596.42	385.17	191.75	8 372.99
3.01	1 116.07	138.46	553.41	329.08	191.75	8 200.01
4.18	1 014.52	129.93	522.76	312.60	191.75	7 990.31
6.03	124.53	0.10	318.52	167.67	9.59	8 875.00
6.05	21.67	0.10	386.64	110.51	459.73	8 395.63
7	3.13	0.10	350.63	71.73	615.45	8 060.38
7.7	1.29	0.10	288.00	44.18	795.45	7 828.55

*pruebas cualitativas indican que el Fe y Al precipitan a pH entre 2.36 y 2.49, ya que por arriba de esto ya no es posible identificarlos.

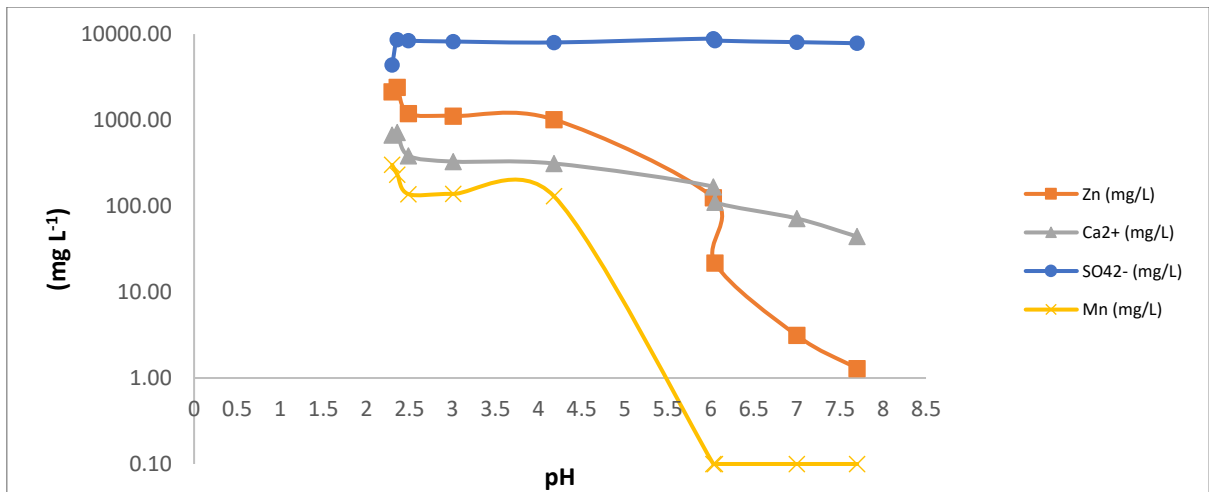


Figura A3.4 Variación de la concentración soluble de elementos mayoritarios en función del pH para muestra de la boca de mina del socavón 1412

En la Figura A3.4 se logra apreciar que el Zn empieza a precipitar a valores de pH cercanos a 4.5 y después se da una segunda precipitación a valores de pH de 6, de manera similar, el Mn comienza a precipitar a pH entre 4.5 y 5,5.

Tabla A3.6 Concentración de principales cationes solubles en DAM tratado por LFF 4 en función del pH ajustado con PO_4^{3-} 0.1 mol L⁻¹

pH	Zn ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mn ²⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
6.7	562.18	57.17	124.99	323.26
6.44	75.21	39.92	109.76	238.57
6.51	0.53	27.87	102.25	192.71
7.62	0.53	18.56	94.31	136.94
8.75	0.53	0.1	61.26	30.34
9.67	0.53	0.1	28.87	13.10
9.96	0.53	0.1	20.61	9.66
10.26	0.53	0.1	19.79	21.82
10.89	0.53	0.1	10.74	9.07

La Tabla B6 muestra que el Zn disminuye su concentración de 562.18 hasta menos de 0.53 mg L⁻¹ en el intervalo de pH comprendido entre 6.4 y 6.7, por otra parte, para el Mn sucede en el intervalo de 6.4 a 8.8.

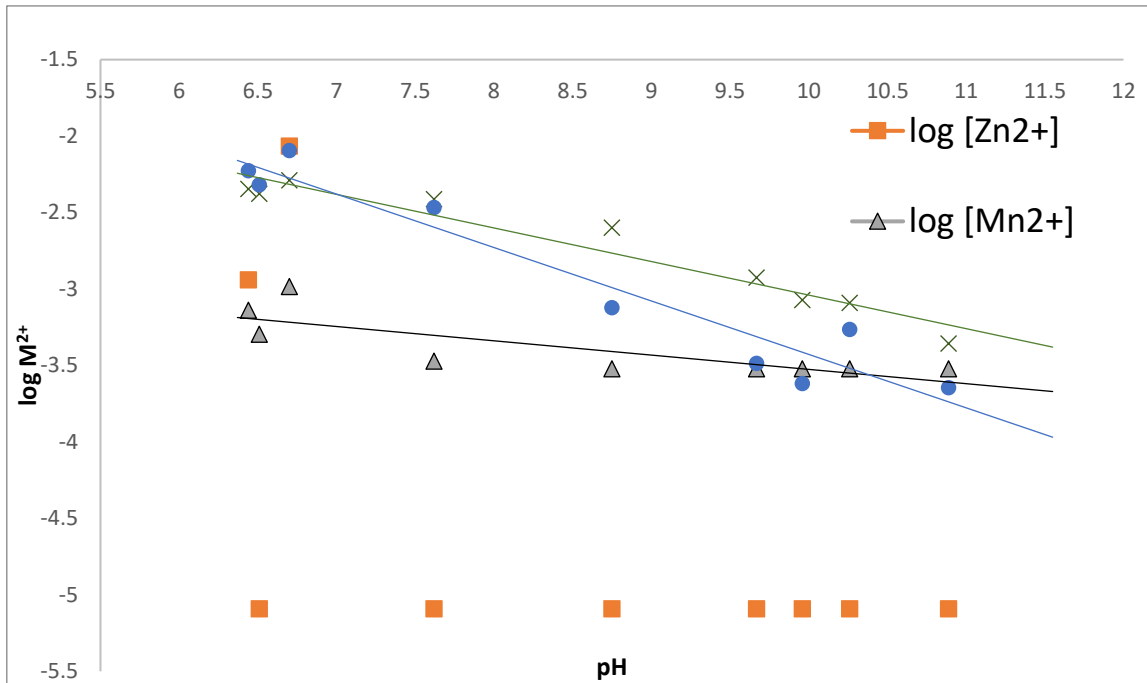


Figura A3.5 Diagrama de $\log M^{2+}$ en función del pH ajustado con fosfatos para el DAM tratado hasta el 4° filtro de roca caliza (FRC 4)

En la Figura A3.5 se muestra que, en las condiciones del 4° filtro de roca caliza (LFF4), el primer fosfato en precipitar es el fosfato de Zn, después el de Mn, seguido por el de calcio y finalmente el de magnesio.

Solubilización de roca fosfórica (RP) en función de pH

A continuación, se presenta la concentración de aniones liberados de la roca fosfórica en función del pH impuesto con HCl 1 mol L⁻¹.

Tabla A3.7 Concentración de aniones liberados de la roca fosfórica en función del pH

pH	F ⁻ (mmol/kg)	NO ₃ ⁻ (mmol kg ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ (g/100g RP)	PO ₄ ³⁻ (mmol kg ⁻¹)	log [PO ₄ ³⁻]	Relación PO ₄ ³⁻ /F ⁻
8.99	2.28	14.49	0.00	0.00	NA	NA
6.9	2.37	ND	0.00	0.00	NA	NA
6.56	2.31	18.56	0.01	0.56	-0.25	0.2
6.2	2.42	11.10	0.01	1.23	0.09	0.5
6.02	2.69	12.83	0.03	2.84	0.45	1.1
5.7	2.98	12.42	0.07	7.25	0.86	2.4
5.46	3.46	12.29	0.10	10.85	1.04	3.1
5.08	6.09	10.21	0.15	15.39	1.19	2.5
4.8	9.04	12.68	0.23	24.24	1.38	2.7
4.2	23.50	10.85	0.55	57.60	1.76	2.5
3.76	43.94	9.19	1.22	128.70	2.11	2.9
3.14	69.43	13.05	1.94	204.58	2.31	2.9
3.05	123.08	14.63	3.61	379.92	2.58	3.1
2.62	189.75	17.69	5.41	569.86	2.76	3.0
2.09	585.27	16.82	18.00	1894.80	3.28	3.2

ND= no hay dato disponible, NA= no aplica.

En la Tabla A3.7, se observa que, al disminuir el pH del medio tratado, la roca fosfórica tenderá a solubilizarse, comenzando a solubilizarse a un pH cercano a 6.5 e incrementándose paulatinamente. Además es posible observar que la mineralogía asociada a esta roca es la fluorapatita, ya que se conserva a partir de pH 5.5 la relación 3:1, fosfato: fluoruro, que rige la solubilidad de este mineral. También se

observa que además de fosfatos, la roca fosfórica es fuente de nitratos, que es un micronutriente necesario para el sostén de los organismos vivos en los humedales.

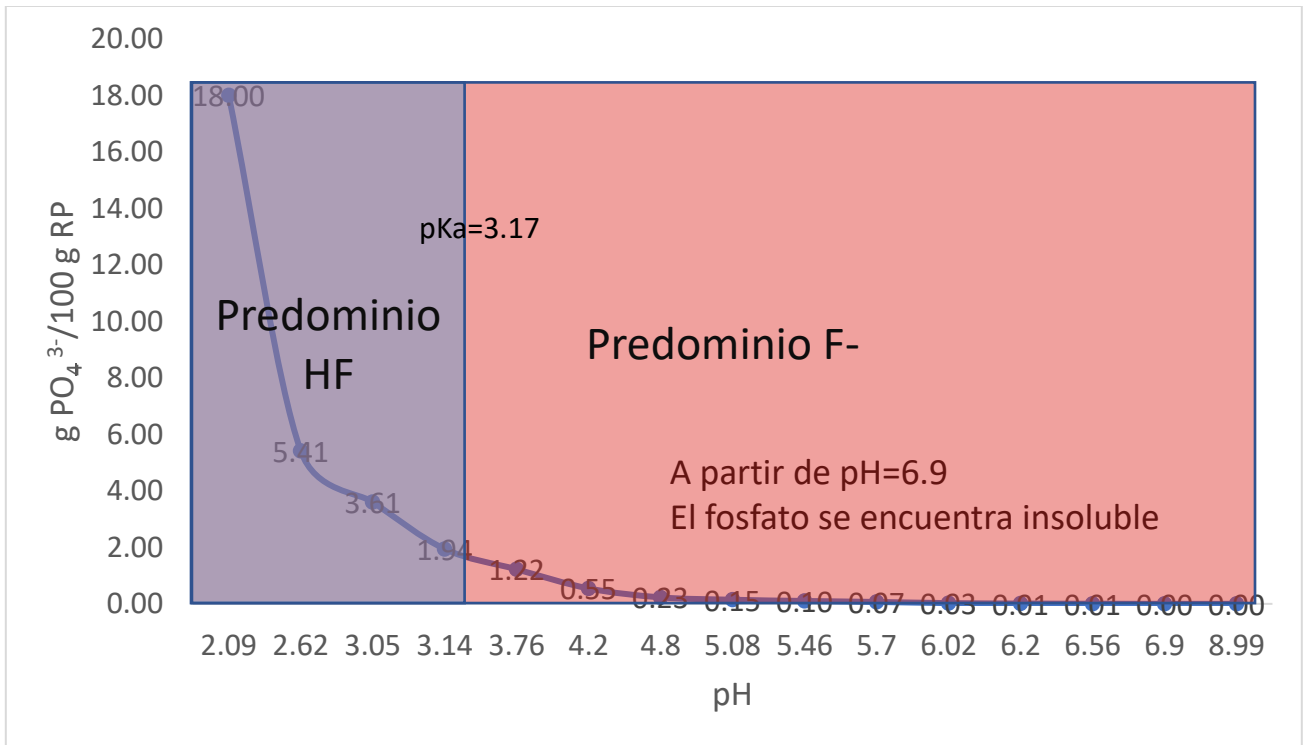


Figura A3.6 Curva de solubilidad de la roca fosfórica rica en fluorapatita/apatita

En la Figura A3.6 se observa que la solubilidad de la roca fosfórica aumenta rápidamente a partir de pH de 3.14, lo cual sugiere que en gran medida, la solubilidad de esta roca está dada por la fluorapatita y en especial por el equilibrio F⁻/HF, con un pKa=3.17, por debajo del cual, el F⁻ será extraído del mineral y liberado como HF al medio.

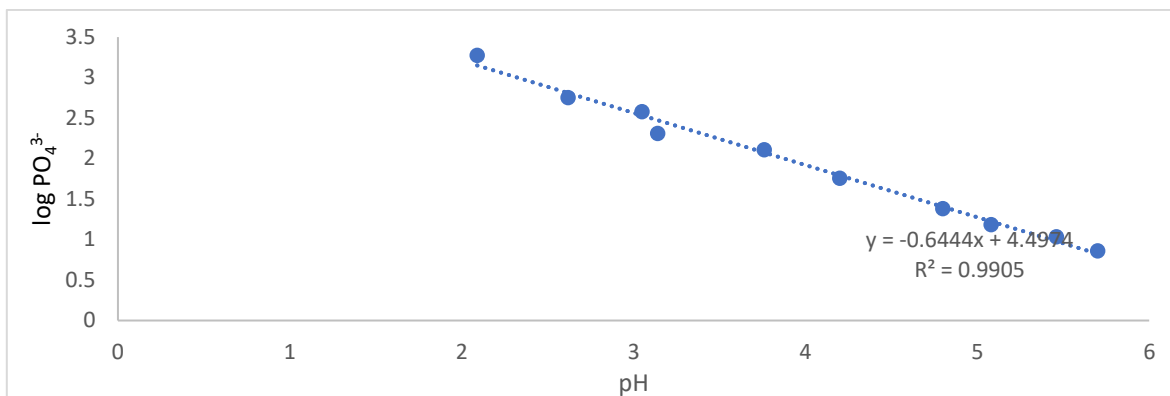


Figura A3.7 Modelo de solubilidad del fosfato en la fluorapatita/apatita de la roca fosfórica

En la Figura A3.7 se observa que la solubilidad de la roca fosfórica está fuertemente ligada al pH, esta solubilidad se incrementa a menores valores de pH, lo que se hace disponible al fosfato para reaccionar con los EPT o para sustentar a los organismos vivos dentro del humedal.

Tabla A3.8 Estimación del Zn removido como fosfato en función del fosfato liberado en función de pH para cada módulo de tratamiento del DAM con filtros de roca caliza y humedales

Módulo	pH*	Zn* (mg L ⁻¹ Soluble)	Flujo másico Zn ²⁺ (mmol/ min)	[PO ₄ ³⁻] soluble al pH estimado (mmol kg ⁻¹)	[PO ₄ ³⁻] soluble estimado (mmol L ⁻¹)	Flujo másico PO ₄ ³⁻ requerido para precipitar Zn (mmol min ⁻¹)	%Zn removido esperado	Evaluación
Bombeo	3.0	459.0	47	365.2	18.3	31.2	173%	Lixiviación de fosfato en exceso
DAM	2.9	429.8	44	412.5	20.6	29.2	209%	
S1	2.9	435.3	44	445.1	22.3	29.6	223%	
LFF 1	3.2	442.0	45	279.7	14.0	30.0	138%	
S2	3.2	426.5	43	273.4	13.7	29.0	140%	
LFF 2	4.2	414.5	42	55.7	2.8	28.2	29%	
S 3	4.4	382.0	39	41.4	2.1	26.0	24%	
LFF 3	5.7	395.3	40	5.8	0.3	26.9	3%	Muy baja retención, alta duración como sustrato para especies vegetales y microbiota
HH	5.8	367.1	37	5.1	0.3	25.0	3%	
H1	6.1	239.8	24	3.1	0.2	16.3	3%	
H2	6.3	189.9	19	2.3	0.1	12.9	3%	

*Los valores de pH y Zn soluble utilizados son las medianas del monitoreo realizado del sistema n=23

La tabla A3.8 muestra que en los módulos DAM (E), S1, LFF1 y S2, que presentan un pH muy bajo <3.0 , se logra solubilizar fácilmente al fluorapatita de la roca fosfórica, sin embargo, se libera, además del fosfato necesario para precipitar el Zn un exceso y una alta proporción de fluoruros que podrían promover un problema ecológico en los humedales ya sea por la lixiviación de fosfatos asociada a un gasto innecesario de la roca fosfórica (alto costo) y la posibilidad de un efecto tóxico debido al fluoruro liberado durante la disolución de la roca fosfórica.

En cuanto a los humedales y del último filtro de caliza, la solubilidad de la fluorapatita está limitada debido al pH y sólo puede contribuir con el 3% en la precipitación del Zn, aunque en estas condiciones pudiera ser sitio ideal para colocar un filtro de este material que pudiera sustentar la vida de los organismos vivos en los humedales y alargar su vida útil. Sin embargo, también, el segundo filtro de roca caliza y el tercer sedimentador (S3,LFF3) cumplen las características de pH y necesarias para obtener eficiencias de retención de Zn de entre 29 y 24%, por lo que la adición de este material en estos módulos del sistema podría mejorar la retención del Zn significativamente.

-Pruebas en lotes para la remoción de Zn y Mn

A continuación, se presentan los gráficos para la remoción de Zn y Mn en lotes.

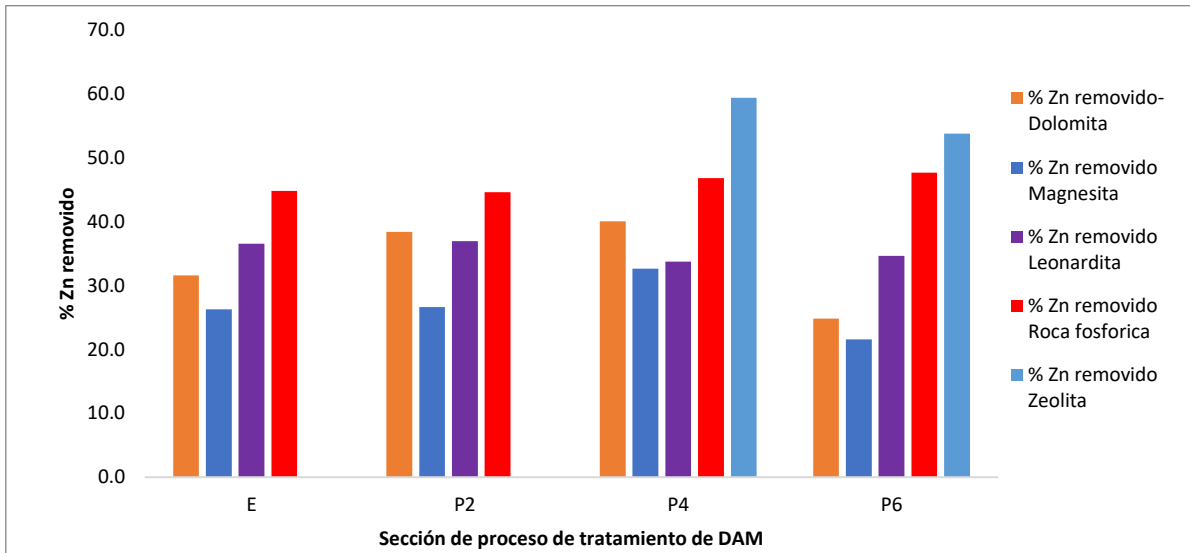


Figura A3.8 Remoción de Zn en función del material geológico utilizado y sección de tratamiento de DAM con caliza (experimento en lotes agitación de 6 h)

Para este caso, se utilizaron flujos de salida del sistema PP2, E= DAM, P2= LFF1, P4=LFF2 y P6=LFF3, de la misma manera en todos los gráficos de la sección.

En la Figura A3.8, se observa que la zeolita y la roca fosfórica son los materiales que logra una mayor remoción del zinc, para el caso de la roca fosfórica, es independiente de la sección del proceso de tratamiento del DAM, seguida por la leonardita, después la dolomita y finalmente la magnesita.

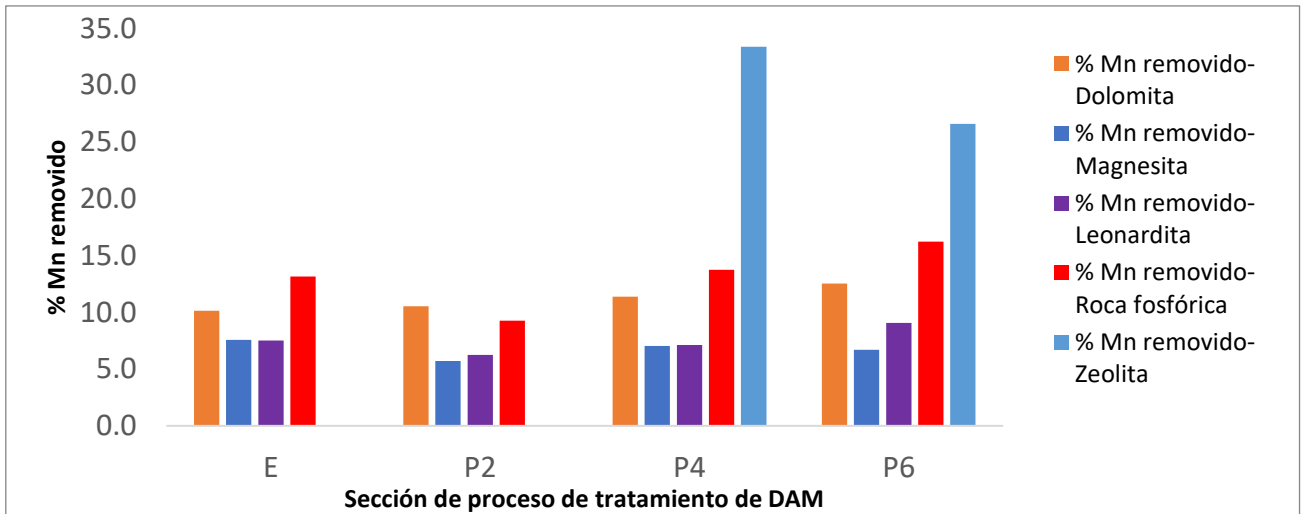


Figura A3.9 Remoción de Mn en función del material geológico utilizado y sección de tratamiento de DAM con caliza (experimento en lotes agitación de 6 h)

De igual manera que con el Zn, la eficiencia en la remoción de Mn es mejor para la zeolita, seguida por la roca fosfórica, después por la dolomita, la leonardita y finalmente la magnesita.

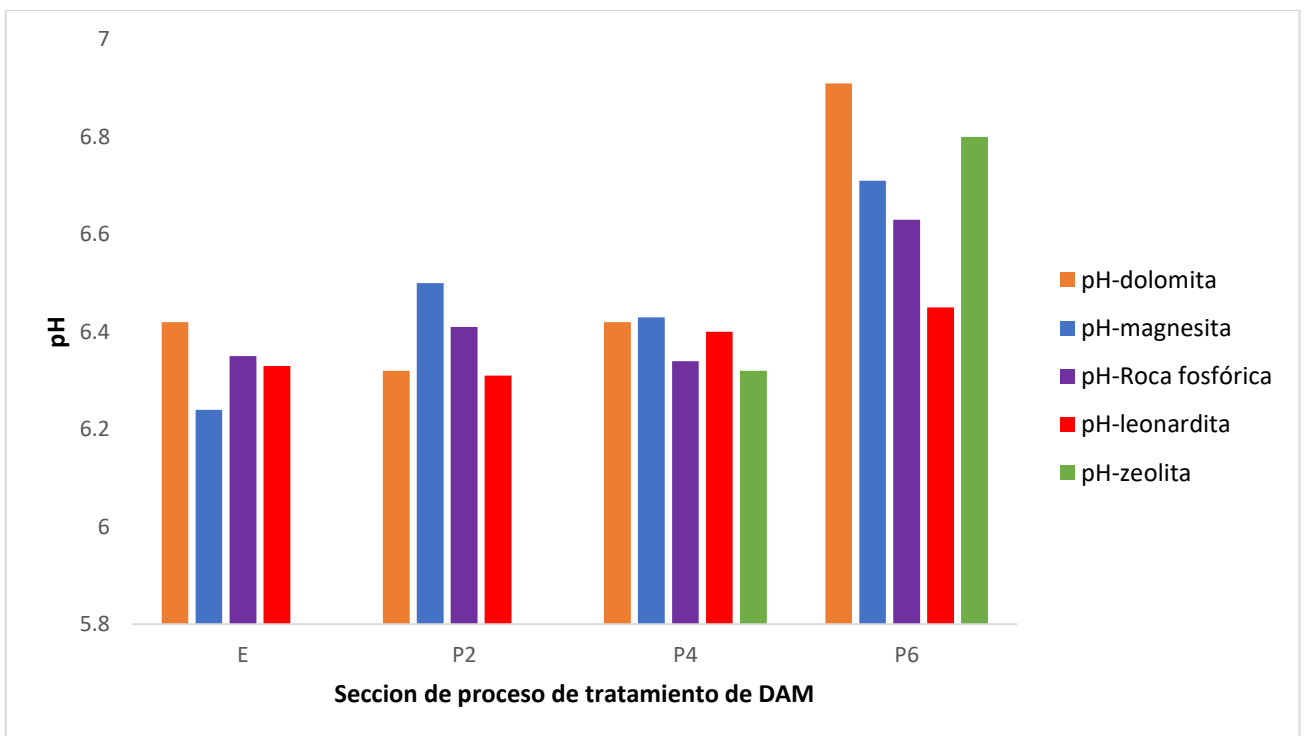


Figura A3.10 pH al final de los experimentos en lotes

En ninguno de los tratamientos el pH final del proceso supera 7.0. Los valores de pH finales de tratamiento para las muestras de entrada, P2 (LFF2) y P4 (LFF4) oscilan entre 6.2 y 6.5 con un pH inicial de 2.9-3.6, finalmente, se observa que los pH finales obtenidos para la pileta 6 son un poco mayores con valores que oscilan entre 6.1 y 6.9.

Tabla A3.9 Parámetros físicos de la roca fosfórica a probar

N°	Densidad aparente (g mL ⁻¹)	Agua libre (mL)	Capacidad de campo (mL)	Capacidad de campo volumétrica $\left(\frac{\text{mL H}_2\text{O}}{100 \text{ mL RP}}\right)$	Capacidad de campo gravimétrica $\left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{100 \text{ g RP}}\right)$	Agua libre volumétrica $\left(\frac{\text{mL H}_2\text{O}}{100 \text{ mL RP}}\right)$	Agua libre gravimétrica $\left(\frac{\text{g H}_2\text{O}}{100 \text{ g RP}}\right)$	Volumen sólido(mL) t=0	Volumen de sólido (mL) t=24 h	Pérdida de volumen de sólido t= 24 h (mL)
1	0.839	247	435	58%	52%	25%	29%	1 000	750	250
2	0.913	220	505	66%	55%	22%	24%	1 000	770	230
3	0.869	227	399	51%	46%	23%	26%	1 000	780	220
4	0.946	183	480	59%	51%	18%	19%	1 000	810	190
PROMEDIO	0.892	220	455	58%	51%	22%	25%	1 000	778	223
DESVIACIÓN ESTANDAR	0.047	27	47	6%	4%	3%	4%	NA	25	25

La roca fosfórica al entrar en contacto con el agua pierde totalmente su estructura y se convierte en un material arcillo-limoso, perdiendo ¼ de su porosidad secundaria, lo cual limitaría la permeabilidad del material.

Tabla A3.10 Parámetros físicos de la roca zeolita clinoptilolita

N°	Densidad aparente (g mL ⁻¹)	Agua libre (mL)	Capacidad de campo (mL)	Capacidad de campo volumétrica ($\frac{mL H_2O}{100 mL Z}$)	Capacidad de campo gravimétrica ($\frac{g H_2O}{100g Z}$)	Agua libre volumétrica ($\frac{mL H_2O}{100 mL Z}$)	Agua libre gravimétrica ($\frac{g H_2O}{100g Z}$)	Volumen sólido(mL) t=0	Volumen de sólido (mL) t=24 h	Pérdida de volumen de sólido t= 24 h (mL)
1	0.706	601	117	12%	17%	60%	85%	1 000	1 000	0
2	0.842	573	118	12%	14%	57%	68%	1 000	1 000	0
3	0.759	587	129	13%	17%	59%	77%	1 000	1 000	0
4	0.838	565	121	12%	14%	56%	67%	1 000	1 000	0
PROMEDIO	0.786	581	121	12%	16%	58%	74%	1 000	1 000	0
DE	0.066	16	5	1%	1%	2%	8%	NA	0	0

A continuación, se presentan las fotografías de las columnas utilizadas en este experimento:



Figura A3.11 Columna A Roca fosfórica y Zeolita



Figura A3.12 Columna B Roca fosfórica y Roca Caliza



Figura A3.13 Columna C Roca fosfórica, Roca caliza y Zeolita

En las siguientes Figuras A3.14 -A3.15 se presentan los resultados de retención obtenidos de las columnas (A, B, C) y celdas (CA y CC) diseñadas para el experimento de remoción de metales en DAM.

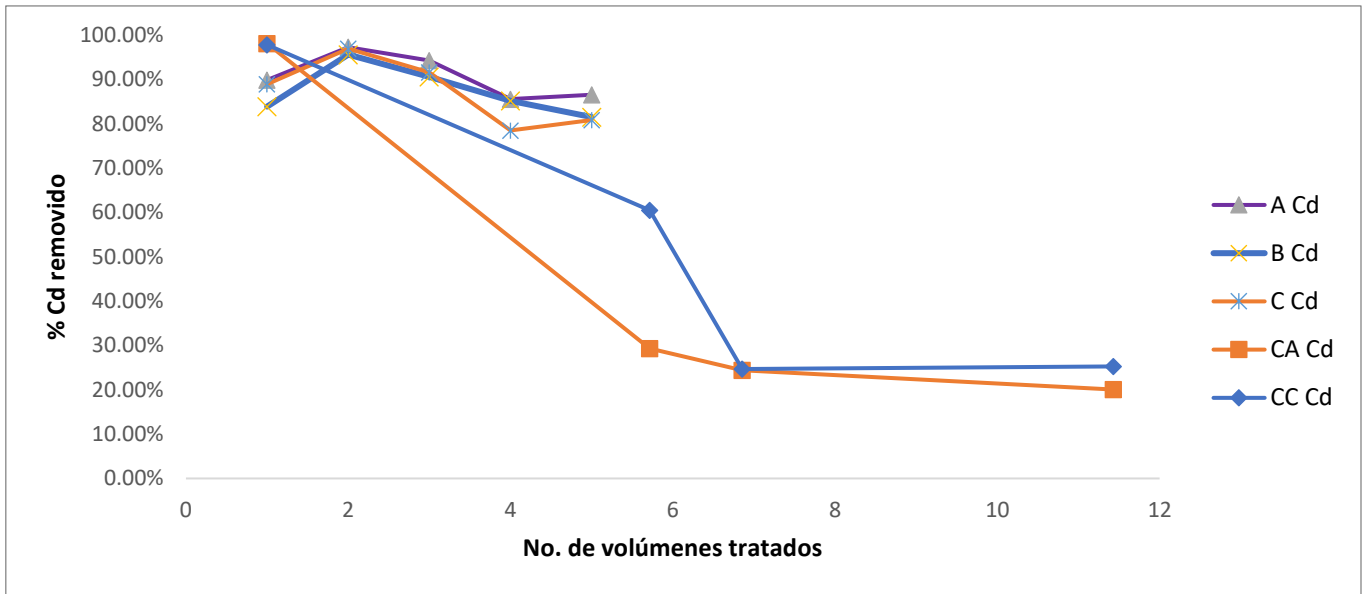


Figura A3.14 Remoción de Cd en columnas y celdas en función de los volúmenes de agua de poro tratada

En los experimentos en columna se retiene más del 80% de Cd de la pileta 5 después de tratar 5 volúmenes de agua de poro, para el caso de las celdas se retiene máximo el 60% y su eficiencia disminuye hasta un 30% después de tratar 7 volúmenes.

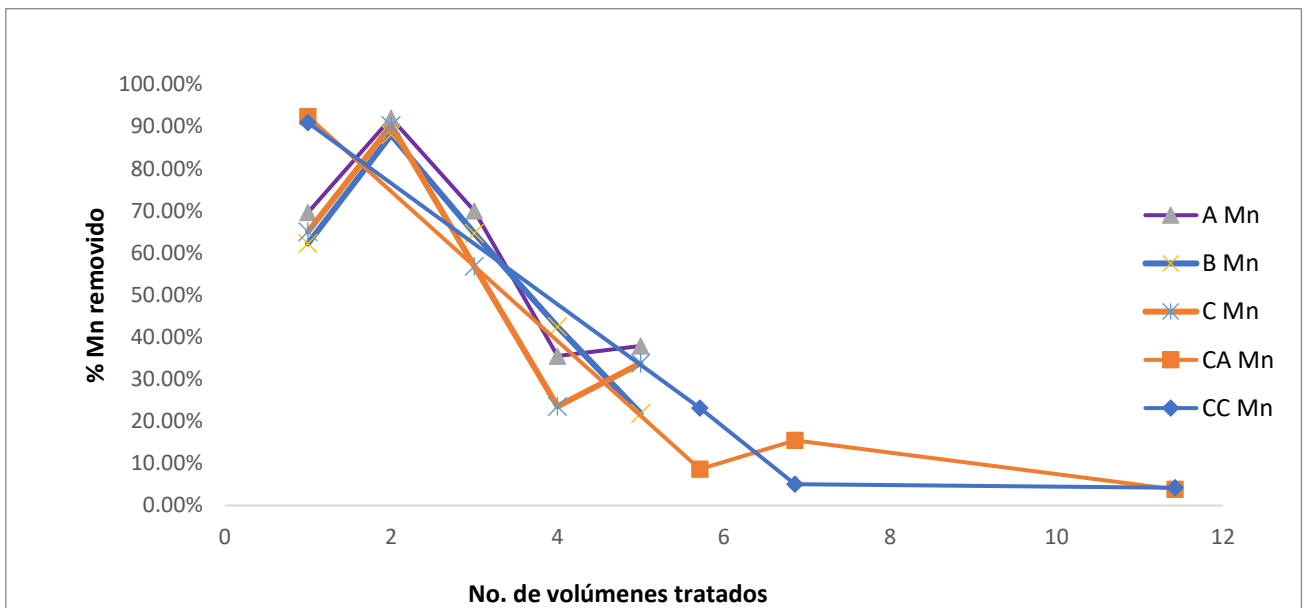


Figura A3.15 Remoción de Mn en columnas y celdas en función de los volúmenes de agua de poro tratada

En los experimentos en columnas se logra retener hasta un 90% de Mn al extender el tiempo de retención hasta 36 h (volumen 2), sin embargo, su capacidad de retención disminuye hasta llegar a un 40% después de 4 volúmenes de agua de poro tratada, en contraposición, en los experimentos en celdas únicamente se logra retener menos del 20% del Mn soluble.

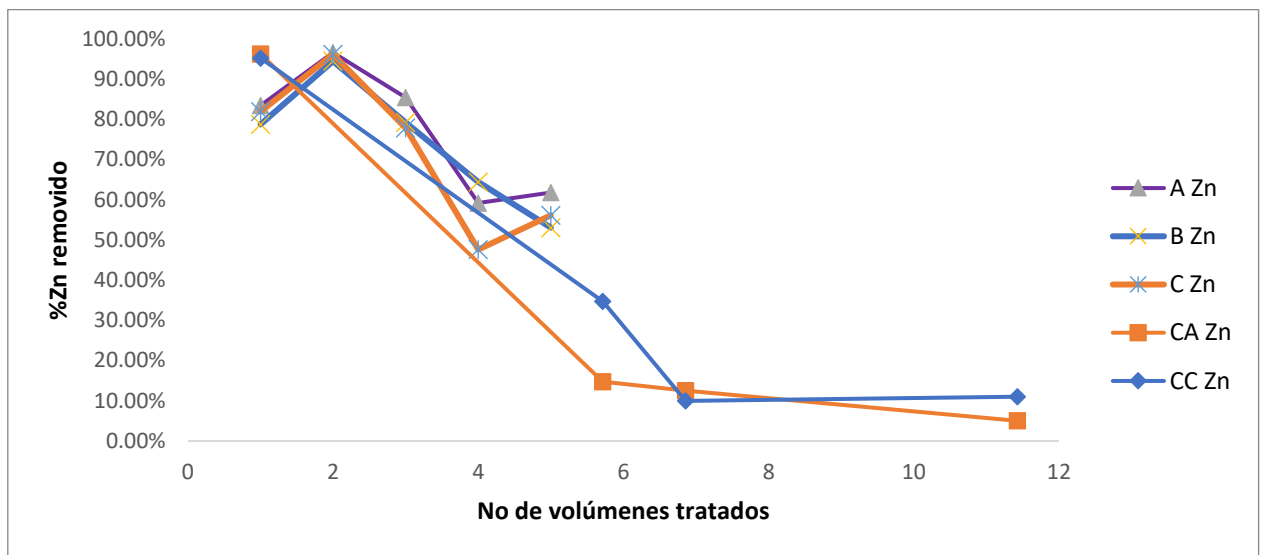


Figura A3.16 Remoción de Zn en columnas y celdas en función de los volúmenes de agua de poro tratada

En los experimentos en columnas se logra retener más del 90% del Zn soluble al extender el tiempo de retención hasta 36 h (volumen 2), sin embargo, su capacidad de retención disminuye hasta llegar alrededor de un 50% después de 4 volúmenes de agua de poro tratada, en contraposición, en los experimentos en celdas únicamente se logra retener menos del 20% del Zn soluble.

En general se observa que, con los experimentos en columnas de 7 kg, la mezcla de roca fosfórica con zeolita es la más eficiente en la retención de Cd, Mn y Zn.

Los experimentos en celdas logran su mayor eficiencia con el primer volumen tratado, lo cual puede atribuirse a que es la única ocasión en la que la totalidad del flujo de DAM recorre los espacios porosos de material desplazando el aire dentro del sistema.

En el caso de las celdas, cualquier tratamiento es deficiente en la remoción de Cd, Mn y Zn.

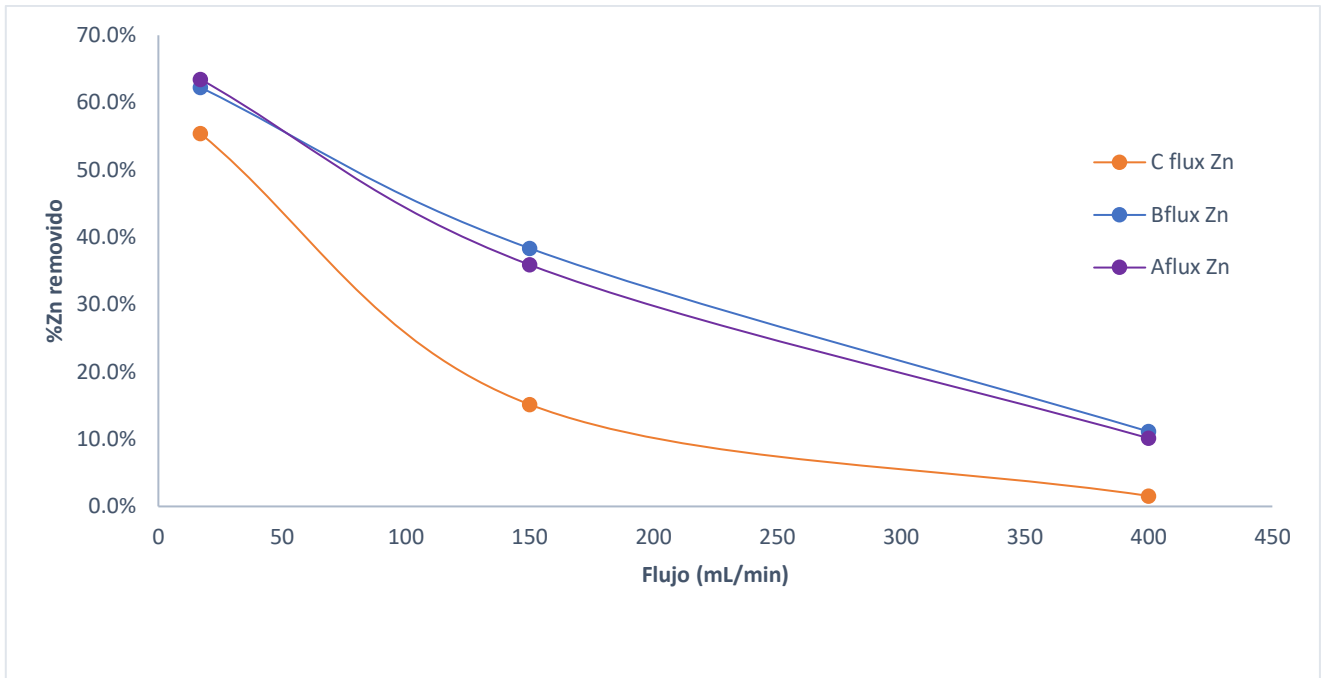


Figura A3.17 Efecto de la velocidad de flujo en la retención del Zn en los experimentos en columnas

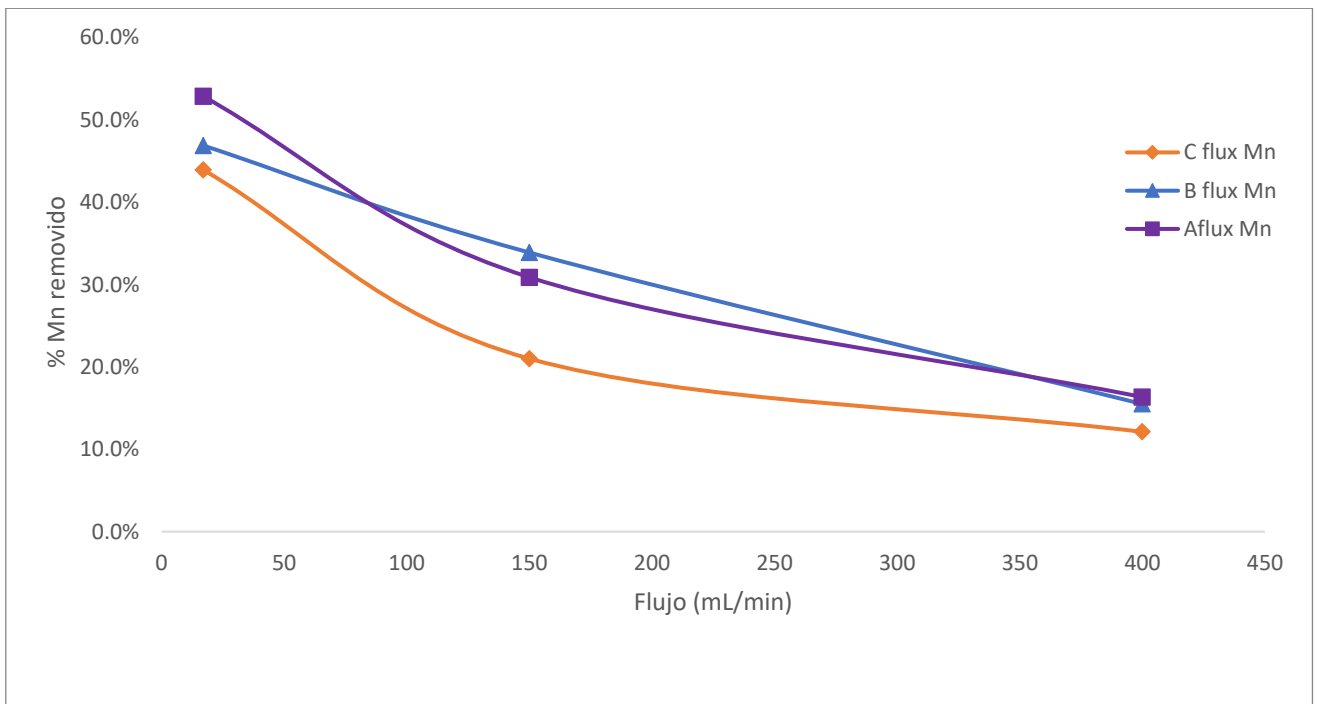


Figura A3.18 Efecto del flujo en la retención de Mn en los experimentos en columnas

Tanto la retención de Zn como la de Mn disminuye considerablemente al aumentar el flujo de DAM en los experimentos en columnas, esto puede atribuirse a un

aumento en la velocidad del flujo que disminuye el tiempo de interacción con el material.

Conclusiones

- Los cinco materiales geológicos analizados (dolomita, magnesita, leonardita, roca fosfórica y zeolita cliptilonita) tienen potencial para remover zinc y manganeso del DAM.
- La roca fosfórica es el mejor material para llevar a cabo la retención de zinc y manganeso a tiempos cortos de retención (6 h).
- El material menos eficiente probado para la retención del zinc y manganeso fue la magnesita.
- Para el diseño adecuado de un filtro de roca fosfórica, es imposible la utilización de la roca fosfórica sola, es necesario realizar pruebas con mezclas de materiales que proporcionen una mejor conductividad hidráulica como es el caso de la roca caliza y de la roca zeolita clinoptilolita.
- Las características físicas y reactividad de la roca zeolita clinoptilolita puede ser utilizada eficientemente en conjunción con la roca fosfórica para optimizar la remoción de Zn y Mn del DAM de Taxco.
- Los experimentos en celdas sólo retienen entre un 80 y 48% de Al soluble.
- En los experimentos en columnas se logra retener más de un 90-78.5% de Cd soluble, cumpliendo con los límites permisibles establecidos para aguas residuales en la NOM-001-ECOL-1996, mientras que en los experimentos en celdas sólo se retiene entre un 60% de Cd soluble y no se cumple con tal norma.
- En los experimentos en columnas se logra retener más de 96-53% de Zn soluble, mientras que en los experimentos en celdas sólo retienen entre un 30 y 5% de Zn soluble, sin embargo, para ambos casos, no se cumple con los límites permisibles de la NOM 001-ECOL-1996.
- En los experimentos en columnas se logra retener más de un 92-21% de Mn soluble, cumpliendo con los límites permisibles establecidos para aguas residuales en la NOM-001-ECOL-1996, mientras que en los experimentos

en celdas sólo retienen entre un 30 y 5% de Zn soluble y no se cumple con tal norma.

- El flujo de entrada influye en la remoción de Mn y Zn, a mayor flujo, menor remoción.

Perspectivas

- En las celdas, el sistema está dominado por la velocidad del flujo y la cinética de reacción de los materiales, lo cual se encuentra en función del diseño hidráulico del sistema y no será posible mejorar la remoción de metales como Zn y Mn, a menos que se identifiquen las variables cinéticas que rigen el sistema y se modifique el diseño hidráulico.
- Es necesario realizar pruebas con marcadores para identificar en las celdas las zonas de flujo muerto en las que no interacciona el líquido con el sólido.
- Es necesario evaluar la velocidad de flujo dentro del sistema hidráulico de las celdas para poder modificarlo adecuadamente.
- Es necesario conocer la cinética de reacción de los materiales utilizados en el empacado de las celdas para poder optimizar los tiempos de residencia necesarios para la remoción de Zn, Cd y Mn.

12. ANEXO A4 MODIFICACIÓN DE MATERIALES Y ORGANISMOS USADOS EN LOS SISTEMAS DE REMEDIACIÓN

Las concentraciones de los materiales utilizados en la remediación se modificaron después del tratamiento del DAM enriqueciéndose con elementos como Al, As, Fe, Cu, Ni y Zn como se observa en la Figura A4.1

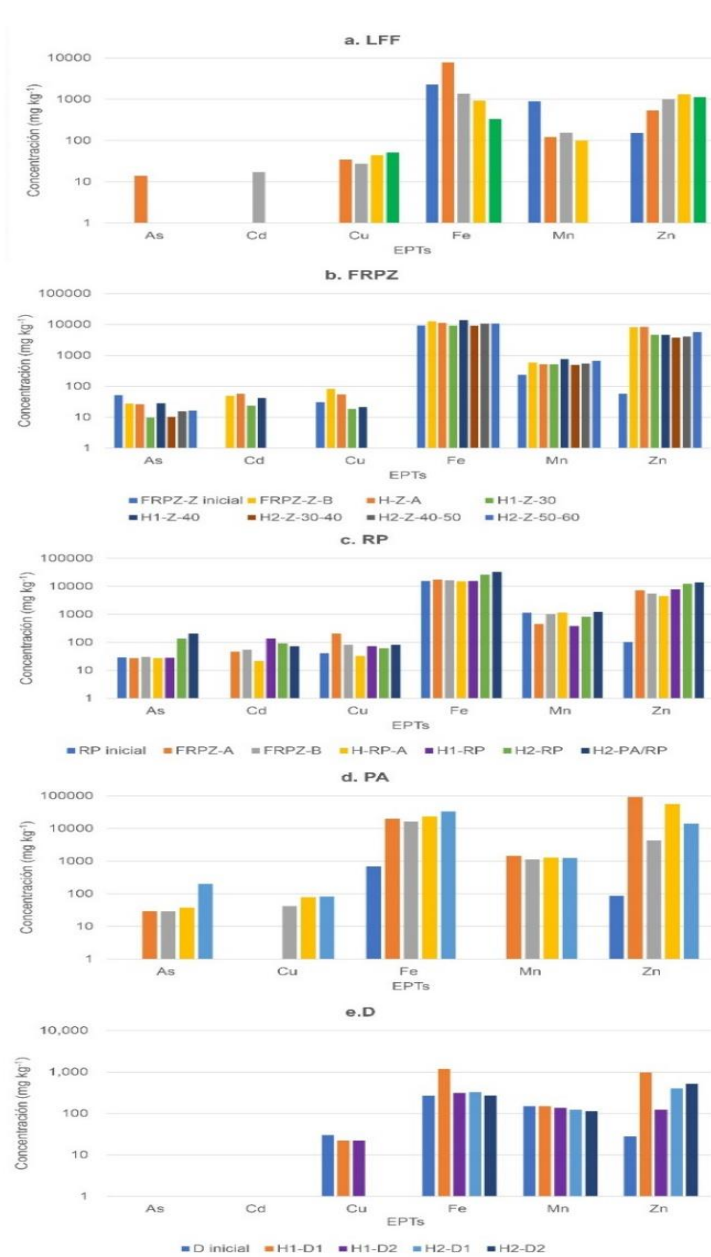


Figura A4.1 Comparación de la concentración de los principales EPTs presentes en los distintos materiales utilizados para el desarrollo de los filtros del sistema PP3 al inicio y final del proceso (a. Roca caliza, b. Mezcla de roca fosfórica y zeolita, c. Roca fosfórica, d. Paja de avena y e. Roca dolomita)

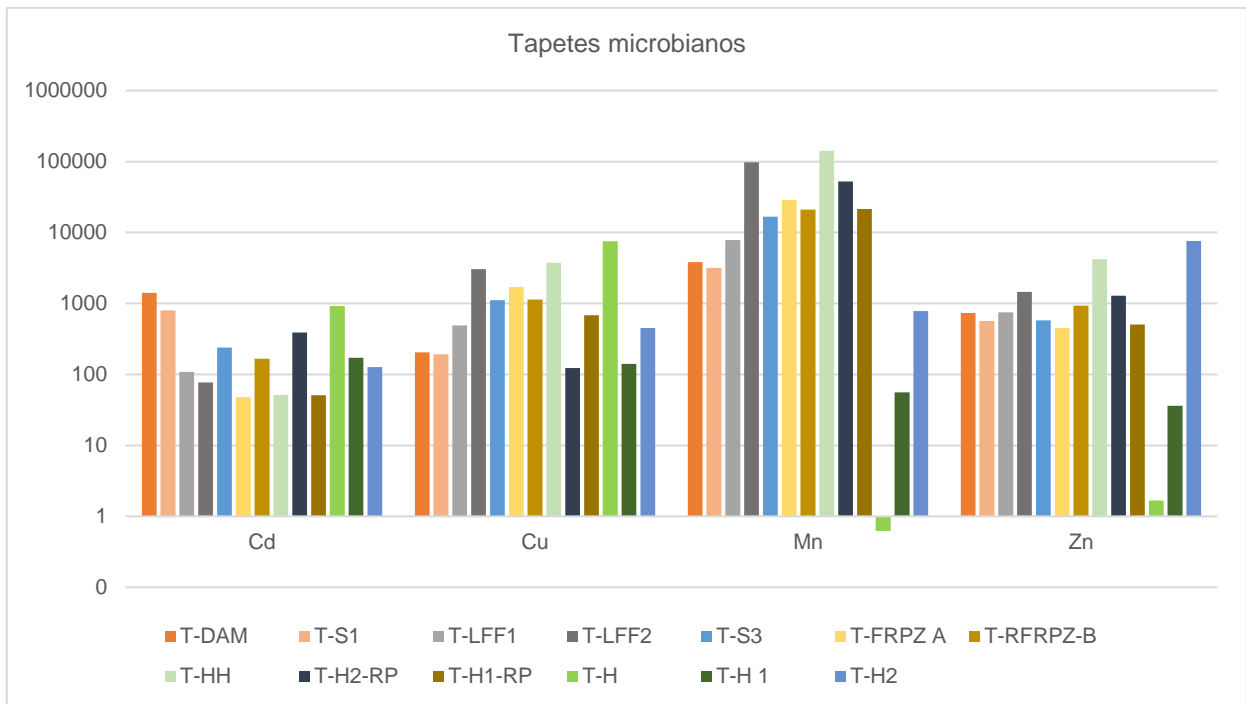


Figura A4.2 Concentración de los principales EPTs presentes en los tapetes microbianos generados en los sistemas PP2 y PP3