



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS MINERO-METALÚRGICOS Y EVALUACIÓN DE LA FITOTOXICIDAD Y
TOLERANCIA EN CEBADA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. ROBERTO GREGORIO GARCÍA FRAGOSO



TUTORA: DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ
AÑO: 2011



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.

AGRADECIMIENTOS

A la mujer que ha colmado mi vida de cariño, cuidado, comprensión y sabiduría; que merece, por parte mía, respeto y devoción sin par. Persona a la que quiero como pocas, aunque no siempre encuentre palabras para decirlo –qué bueno que puedo aprovechar estas-: sabe que eres de mi vida un referente, una fuente inagotable de amor, una señal de que el mundo no terminará porque aún existe gente buena en él.

Porque sospecho que de ninguna otra persona en el mundo habré aprendido más, en cuanto buenas acciones y sentimientos. Porque aunque todo el cielo sea negro, siempre hay un lugar en el que pega un rayo de luz que da calor, conforta, repara, alienta, apoya e incluso alimenta. Porque frente a ti he aprendido qué significa realmente “dar todo” sin desear más que bien. Por toda la fortaleza que has demostrado, por toda la dedicación que has tenido, por el orgullo que me produce haber nacido de una mujer como tú, te agradezco el mar, **Mamá**.

Al resto del escuadrón del que mi madre es integrante, que se han pasado la vida proveyendo y cuidando, no nada más a mí, sino a la parvada de tíos, primos y sobrinos que hemos pasado por su nido. Amazonas del cariño, la dedicación y las enseñanzas no verbales; entrañables herederas del afán y el secreto de las enchiladas; depositarias de la sabiduría ancestral de la familia, valerosas y tenaces. Bajo cuyas alas todos supimos alguna vez que nada podría hacernos daño, aprendimos la disciplina, el respeto y palpamos los lazos invisibles que unen a una familia. Mi más profundo agradecimiento, **tías Ángela, Apolonia y abuela Guadalupe**.

A mi muy querido niño médico –no me importa que tengas 22 años ya, sobrino-. Por las lecciones de crecimiento que me das, por el amor a la vida, por ser un gran bastión y ejemplo vivo de un hombre virtuoso, te agradezco con el corazón, **Edgar**.

A la mujer con la que he visto estrellas a plena luz del día, luz en muchos de los túneles que son para mí los más escabrosos, colores brillantes y mágicos al cerrar los ojos. Un paso tras de otro, una sonrisa tras de otra, una alegría tras de otra, un tropezón -a veces sí, también- pero se procura que no sea tras de otro. Por la pura alegría de vivir y lo maravilloso que es caminar juntos, por tu sonrisa, tu cercanía y tu maravillosa manera de existir te agradezco, bombón, **Miriam**.

A los pilares de la construcción, fusibles del circuito y todas las demás analogías mecánicas pertinentes de variadas formas y un sólo significado: ustedes permiten que yo siga funcionando. Por su valiosísima presencia en mi vida, por todo lo que hemos compartido les agradezco, **Gabriel, Gerardo, Emilio, César, Alejandro, Lizbeth y Humberto**. En particular al Úlril por toda la transferencia budo-vida que hemos experimentado juntos, uno luxando al otro, el otro ahorcando al uno, y todos los filotes tendidos. “¡Amo sambol!” se grita en el dojo y en la vida.

A los doctores **Alma Luisa Revilla Vázquez y Arturo Aguirre Gómez** por su valiosa tutela en el desarrollo de esta tesis y en la consecución de los objetivos propuestos en ella.

A mis revisores por sus importantes contribuciones. Especialmente, al doctor **Mario Villalobos Peñalosa** por su tan aguzada como acertada mirada a través de ella.

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios de Desarrollo de Métodos Analíticos y de Química Ambiental y Agrícola, de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	8
2. INTRODUCCIÓN	9
3. OBJETIVOS	12
3.1. Objetivo general	12
3.2. Objetivos particulares	12
4. MARCO TEÓRICO	13
4.1. Contaminación ambiental	13
4.2. Contaminación del suelo	14
4.3. Actividades minerometalúrgicas en México	14
4.3.1. Proceso de beneficio del metal	17
4.3.2. Residuos de actividad minera	18
4.3.3. Estrategias de manejo de residuos de actividad minera	19
4.4. Fitorremediación	20
4.4.1. Esencialidad y toxicidad	20
4.5. Extracciones secuenciales y especiación	22
4.6. Legislación ambiental	24
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
5.1. Materiales	26
5.2. Métodos	29
5.2.1. Muestreo	29
5.2.2. Determinación de pH y CE	29
5.2.3. Crecimiento de individuos experimentales	32
5.2.3.1. Cebada (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	32
5.2.3.2. Mostaza (<i>Brassica juncea</i> L.)	33

5.2.4. Extracciones secuenciales y digestión total	33
5.2.4.1. Procedimiento propuesto (p)	34
5.2.4.2. Procedimiento BCR (BCR)	35
5.2.4.3. Digestión total (T)	36
5.2.5. Masa seca de planta y suelo	37
5.2.6. Digestión de planta	38
5.2.7. Análisis instrumental	38
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
6.1. Determinación de pH y CE	40
6.2. Crecimiento de individuos experimentales	41
6.2.1. Cebada (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	41
6.2.2. Mostaza (<i>Brassica juncea</i> L.)	44
6.3. Extracciones secuenciales	44
6.4. Proporciones fraccionales	53
6.5. Análisis de las plantas	62
7. CONCLUSIONES	67
8. REFERENCIAS	69
9. ANEXO	76
10. GLOSARIO	87

1. RESUMEN

Las actividades minerometalúrgicas son, en general, de alta importancia económica y alto impacto ambiental. Siendo México uno de los principales productores de plata, bismuto, arsénico, plomo, cadmio, zinc, entre otros y considerando el marco legal sobre contaminación ambiental presente, es necesario por un lado, caracterizar químicamente los residuos que se generan como consecuencia de dichas actividades y, por otro, implementar métodos de estimación de los niveles de contaminación ambiental por metales utilizando técnicas que no requieran una instrumentación analítica sofisticada y/o un costo alto. Adicionalmente, es preciso plantear estrategias de remediación que sean energéticamente viables, capaces de minimizar la presencia de un contaminante en el ambiente o limitar su biodisponibilidad, sin requerir cantidades altas de energía o utilización amplia de recursos. En el presente trabajo se propuso, por ello, establecer una metodología para caracterizar químicamente dos residuos de la industria minera (jales) obtenidos de una mina en Maconí, Querétaro, México. En el método aquí propuesto se llevó a cabo una serie de seis extracciones secuenciales correspondientes a las fracciones soluble, intercambiable, adsorbida, oxidable, ligada a óxidos de hierro y manganeso y residual. La fitotoxicidad de los jales se evaluó empleando *Hordeum vulgare* L. (cebada), un organismo sensible a toxicidad por metales, a través de la medición de parámetros fisiológicos (altura de planta, anchura de tallo a la base, anchura de hoja y contenido de clorofila). Se compararon las cantidades de metales que dicho cultivo es capaz de traslocar a la parte aérea con las de un organismo tolerante, *Brassica juncea* L. (mostaza) cuando ambos son sembrados en mezclas de suelo y jales. Los resultados del análisis químico de los jales utilizados en esta investigación revelaron que estos contienen Fe, Mg (orden de 10^4 mg kg⁻¹), As, Zn (orden de 10^3 mg kg⁻¹) y Pb (orden de 10^2 mg kg⁻¹) como metales de mayor abundancia, lo que concuerda con la mineralogía reportada para la región de la cual provienen. Dicho análisis mostró también que la mayor proporción de estos metales se encontró en la fracción residual (60 a 90%) en ambos residuos de la actividad minera, J1 (material no oxidado, cercano a la neutralidad) y J2 (material oxidado y acidificado). Se determinó que la muestra J1 contiene de 5 a 10% de fracción oxidable, mientras que J2 carece prácticamente de ella, pero reparte el resto entre las fracciones intercambiable, adsorbida y ligada a óxidos de Fe y Mn. Las diferencias entre los contenidos de metales en las fracciones y entre los valores de pH de ambos residuos (6.15 para J1 y 3.71 para J2) pueden explicarse en términos de la oxidación ácida que presumiblemente ha sufrido J2 por contacto con el agua y el aire. Adicionalmente, se caracterizó un material M colectado en la zona aledaña a donde se muestrearon J1 y J2,

encontrando que contenía altas cantidades relativas de Cu, Pb y Zn, lo que sugiere que se trata de mineral sin procesar. Todos los parámetros fisiológicos de *Hordeum vulgare* L. sufrieron afectaciones que se agudizaron con el incremento en la proporción de contaminante, encontrando que la altura de planta es la variable que da mayor diferencia entre tratamiento, con alrededor de 100% de ella entre el sustrato de máxima y mínima proporciones de jal. *Brassica juncea* L. acumuló As y Pb en cantidades similares a Zn y Cu, respectivamente, mientras que las plantas de cebada excluyeron prácticamente a todos los metales contaminantes de la parte aérea. Este comportamiento es consistente con la naturaleza tolerante de la mostaza que ha sido previamente reportada y refuerza la posibilidad de estudiar el cultivo de cebada como bio-indicador de contaminación por metales. Los resultados de esta investigación apuntan hacia una profundización en la cuestión del papel que el suelo y el jal desempeñan en el experimento, de modo que pueda elucidarse la discusión sobre los efectos nutricionales y tóxicos que estos tienen en el crecimiento, respectivamente. Adicionalmente, sería provechoso en un futuro elaborar un análisis costo-beneficio que contemple la posibilidad de fitorremediar los residuos en estudio empleando el cultivo de mostaza.

ABSTRACT

Mining and metallurgy activities are, in general, among the most important economical activities, with a high environmental impact. Mexico is one of the main producers of silver, bismuth, arsenic, lead, cadmium, zinc, etc., and considering the current regulations in environmental pollution, it is necessary to chemically characterize the tailings generated by this activity and, in the other hand, to set methods that allow estimating environmental pollution levels using simple analytical equipment and low cost techniques. Even more, it is necessary to plan energetically viable remediation strategies to minimize pollutant presence in the environment and/or to limit its bioavailability using low energy processes and/or reduced quantities of resources. This research was directed towards the establishment of a methodology to chemically characterize two samples of mine tailings from a site located at Maconí, Querétaro, Mexico. The method proposed six sequential extractions corresponding to soluble, exchangeable, specifically adsorbed, oxidizable, bound to iron and manganese oxides, and residual fractions. Tailings phytotoxicity to *Hordeum vulgare* L. (barley), a well known sensitive organism to metal toxicity, was evaluated following physiological parameters (plant height, shoot width, leaf width, and chlorophyll contents). The

translocated metal quantities to its aerial parts were compared with those of *Brassica juncea* L. (mustard), a tolerant organism, when both of them are grown on soil and tailings mixtures. Tailing material analysis showed results in agreement with those values reported for the mineralogy of the zone, finding that the most abundant metals in the metallurgical tailings were Fe, Mg (10^4 mg kg^{-1} range) As, Zn (10^3 mg kg^{-1} range) and Pb (10^2 mg kg^{-1} range). The analysis also revealed that the largest proportion of metals was found in the residual fraction (60 to 90 %) for both residues, J1 (close to neutral pH and non-oxidized material) and J2 (acidified and oxidized material). In sample J1 levels of oxidizable fraction amounted about 5 to 10%, whereas sample J2 lacked practically of it, but instead had exchangeable, adsorbed, and bound to iron and manganese oxides fractions. The differences in metal fraction contents and in pH values (6.15 for J1 and 3.71 for J2) may be explained in terms of the acid oxidation that J2 has presumably undergone by air exposure and contact with water. Additionally, a material M, collected in the neighboring area where J1 and J2 were obtained, was characterized too, finding high Cu, Pb and Zn quantities, suggesting it is a raw mineral. All *Hordeum vulgare* L. physiological parameters were affected as the pollutant proportion increased, finding for plant height the highest differences among treatments with even 100% difference between the highest and lowest polluted substrates. *Brassica juncea* L. accumulated As and Pb in similar quantities compared with the amount of Zn and Cu taken, respectively, while barley individuals excluded practically all toxic metals from the aerial part. This behavior is consistent with the tolerant nature of mustard plants, as previously reported, and reinforces the possibilities of studying barley culture as metal pollution bio-indicator. Results from this research point toward the question of which role soil and tailing are playing in the experiments, so a new argument to distinguish between the nutritional and toxic effects on growth, respectively, should be elucidated. Additionally, it would be very useful, for future research, to elaborate a cost-benefit analysis, contemplating the possibility of phytoremediating the mine tailings studied using mustard cultivars.

2. INTRODUCCIÓN

México tiene una producción minera destacada a nivel mundial de metales como plata, bismuto, arsénico, plomo, cadmio, zinc, oro, cobre, hierro, entre otros. De toda la federación, los estados que sobresalen por su actividad minera son: Puebla, Querétaro, Hidalgo y Guanajuato (INEGI [Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática], 2009).

En términos generales, la minería es una de las actividades productivas de mayor impacto a nivel mundial sobre el medio ambiente (Nriagu, 1996). Los efectos nocivos que dicha actividad tiene sobre éste son numerosos, pero entre ellos destacan la contaminación y sobreexplotación de cuerpos de agua superficiales y subsuperficiales, alteraciones en la composición y estructura del suelo, contaminación del aire y generación de abundantes residuos (Hilson, 2003). Se sabe desde hace tiempo que dichos residuos pueden hacer disponibles, ya sea directamente o a través de reacciones con los factores abióticos del ambiente, elementos que son tóxicos a la vida (Garfias (ed.), 1995).

Dado que existe abundante legislación ambiental sobre contaminación por metales, tanto a nivel internacional (EC [European Community], 1991, 1998; EPA [Environmental Protection Agency], 1993), como en el país, concretamente, sobre aguas residuales, calidad de aguas tratadas y residuos peligrosos (SEMARNAT [Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales], 1996a,b, 1997, 2005) y reconociendo la creciente importancia que tiene la contaminación ambiental y urbana causada por las actividades mineras (Meza et al., 2009; Morton et al., 2009; Ongley et al., 2007), se hace preciso caracterizar químicamente los residuos de actividad minera para poder prever, controlar y mitigar el impacto que éstos tengan sobre el ambiente. Además, es necesario establecer métodos de seguimiento para los contaminantes que no requieran de modificar la naturaleza química del residuo y encontrar alternativas de remediación de bajos consumo energético y costo monetario.

El presente trabajo se ha dedicado, por tanto, a proponer un método de caracterización de residuos de actividad minera, a medir las afectaciones fisiológicas que dichos residuos presentan hacia plantas de cebada, como control, cultivadas en mezclas con un suelo no contaminado y a utilizar plantas de mostaza bajo las mismas condiciones para absorber los metales presentes en ellos.

Los residuos en estudio fueron obtenidos de los alrededores de una mina en Maconí, Querétaro, México. La caracterización química de ellos se llevó a cabo a través de una serie de extracciones secuenciales, con la finalidad de conseguir una especiación general de metales. Para ello, se propuso un método que utiliza los extractantes más recurrentes y exitosos, entre los de una lista abundante de métodos reportados (Ross [ed.], 1994), para Cu, Zn y Pb, metales que, como se verá más adelante, fueron cuantificados en este trabajo. Dicha lista se actualizó y completó con trabajos más recientes (Bettinelli et al., 2000; Gaudino et al., 2007; Pérez-Santana et al., 2007; Rao et al., 2008). Con fines de comparación, dicho método se presenta también frente a un método estándar de extracciones (Sahuquillo et al., 1999; Rodríguez et al., 2009; Yang et al., 2009).

Hordeum vulgare L., un cultivo cuya producción en México se acerca al millón de toneladas por año (Financiera Rural, 2009), ha sido reportada como un organismo autótrofo sensible a toxicidad por cobre, cadmio, aluminio y zinc (Guo et al., 2007; Renoux et al., 2001) y acumulador mínimo o excluyente de metales (Ait Ali et al., 2004; Molas y Baran, 2004; Obrador et al., 2007). Adicionalmente, se ha utilizado como ensayo biológico en tratamientos de remediación de residuos sulfurados de actividad minera, para evaluar las mejoras a pH y biodisponibilidad de metales, bajo ciertos tratamientos (Forsberg y Ledin 2006). Dichas características, aunadas a las investigaciones que muy recientemente han probado el uso de cebada como bioindicador de toxicidad por plomo en el suelo (Varun et al., 2010), hicieron que el mencionado organismo se escogiera para ser evaluado por toxicidad, para contribuir a las investigaciones sobre bioindicadores de contaminación ambiental. Dicha toxicidad ha sido evaluada a través de parámetros fisiológicos como altura de planta, anchura de hoja y de tallo, contenido de clorofila y masa seca.

Brassica juncea L. es una especie reportada como biológicamente capaz de absorber cantidades significativas de Pb (Meyers et al., 2008), acumulador de Cr, Fe, Mn y Zn (Singh y Sinha, 2005), e incluso As (Clemente et al., 2005). Dicho cultivo ha probado su capacidad de fitorremediación en residuos de actividad minera (Hsiao et al., 2007), por lo que se estudia como una alternativa de acumulación de metales cultivada en dichos residuos, lo que abre la posibilidad de dar un tratamiento a ellos, por contraposición al organismo sensible ya mencionado. El estudio y

comparación de dicha acumulación se llevó a cabo cuantificando las cantidades de metales que ambos cultivos traslocan a su parte aérea.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos generales

- ◆ Caracterizar químicamente los residuos de una actividad minera en particular obtenidos de los alrededores de una mina en Maconí, Querétaro, México.
- ◆ Evaluar la fitotoxicidad de dichos residuos hacia plantas de cebada (*Hordeum vulgare* L.) y de mostaza (*Brassica Juncea* L.) determinando la sensibilidad por fitotoxicidad y posible utilización del primer organismo como bioindicador y la tolerancia-acumulación del segundo, como remediador potencial.

3.2. Objetivos particulares

- ◆ Realizar un muestreo de residuos de una actividad minera en particular obtenidos de los alrededores de una mina en Maconí, Querétaro, México.
- ◆ Determinar pH, conductividad eléctrica (CE) y porcentaje de humedad en una muestra representativa de dichos residuos.
- ◆ Proponer y diseñar un procedimiento de extracciones secuenciales y comparar éste con un procedimiento estándar (BCR [Bureau Communautaire de Référence]) para las muestras de residuos de actividad minera, con fines de especiación química de metales.
- ◆ Evaluar la fitotoxicidad que representa la muestra de residuos para *Hordeum vulgare* L. a través de la medición de parámetros fisiológicos como altura de planta, anchura de tallo, masa fresca, masa seca, contenido de clorofila y acumulación de metal en parte aérea y parte terrestre, determinando la posible utilización de dicho cultivo como bioindicador.
- ◆ Cuantificar las cantidades de metal traslocado a la parte aérea de la planta para los cultivos de cebada, un organismo sensible, y de mostaza, un acumulador conocido, determinando la posible utilización del segundo como remediador y evaluando su relación con las ya reportadas.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Contaminación ambiental

La Organización Mundial de la Salud estima que aproximadamente el 25% de las enfermedades del género humano son debidas a la exposición prolongada a algún tipo de contaminación ambiental (UNEP [United Nations Environment Programme], 2007).

De acuerdo con la Ley General del Equilibrio Ecológico y de la Protección al Ambiente, por “contaminación” debe entenderse “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico” y, a su vez, por “contaminante”, “toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural” (Poder Ejecutivo Federal Mexicano, 2008). En la misma legislación, por “ambiente” se considera “el conjunto de elementos naturales y artificiales o inducidos por el hombre que hacen posible la existencia y desarrollo de los seres humanos y demás organismos vivos que interactúan en un espacio y tiempo determinados” (Poder Ejecutivo Federal Mexicano, 2008). Internacionalmente, existe similitud de la mencionada ley mexicana con otras, aunque las definiciones de ambiente que plantean son mucho más amplias, por ejemplo: “La suma de todas las condiciones externas que afectan a la vida, al desarrollo y a la sobrevivencia de un organismo” (EPA, 2001) o bien “la combinación de los elementos cuyas interrelaciones complejas construyen el entorno, ámbito y condiciones de vida del individuo y de la sociedad, tal como son o como son sentidas. El ambiente incluye, por tanto, el ambiente construido, el ambiente natural y todos los recursos naturales como aire, suelo y agua. También están comprendidos los entornos de trabajo” (EEA, 2009).

En general, entonces, se entiende por contaminación ambiental toda presencia de una o más formas de materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas que, al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición o condición natural.

Una manera adecuada de clasificar la contaminación ambiental -y abordarla químicamente- es diferenciándola por el elemento natural afectado. De este modo, en general, la contaminación ambiental puede dividirse en contaminación del aire, del agua, del suelo y hacia los seres vivos, como usualmente se ha hecho en la bibliografía relacionada (Andrews et al., 2004; Manahan, 2007).

En este trabajo, particularmente, se dirigirá la atención sobre la contaminación de suelo provocada por los residuos de la actividad minera.

4.2. Contaminación del suelo

Yarón y colaboradores (1996) clasifican a los contaminantes del suelo en dos grandes grupos, dado que sus propiedades químicas determinan el comportamiento de ellos en dicho medio: en uno, inorgánicos junto con inorgánicos combinados orgánicamente y en el otro, orgánicos.

En la Tabla 1 se muestra la clasificación ampliada y las afectaciones que cada uno ocasiona.

Particularmente, este trabajo centrará la atención hacia los elementos traza potencialmente tóxicos derivados de la actividad minerometalúrgica.

4.3. Actividades minerometalúrgicas en México

Actualmente, la minería y las actividades de transformación y producción afines a ella constituyen un sector muy importante de la economía en México. De 2003 a 2008, solamente la minería aportó un porcentaje del producto interno bruto de entre el 5.9 y 5.0%, respectivamente (INEGI, 2010). Las actividades conjuntas de la industria extractiva y de transformación unidas en la llamada “industria minera ampliada” (INEGI, 2005) pueden clasificarse por el tipo de mineral que tienen por objeto. En general, entonces, se consideran dos grandes ramas de la industria minera ampliada, la de los minerales metálicos y la de los minerales no metálicos. En la Fig. 1 se muestra un esquema de la industria minera ampliada. Como puede apreciarse en ella, a la extracción de minerales le acompañan actividades de beneficio y refinamiento.

Tabla 1. Contaminantes del suelo clasificados químicamente (Yarón et al., 1996)

Grupo	Contaminantes	Ejemplo	Fuente	Afectaciones
Inorgánicos e inorgánicos combinados orgánicamente	Formas nitrogenadas	NO_3^- , NH_4^+	Lluvia ácida, fertilización excesiva	Pérdida de balance nutrimental en plantas, exceso de actividad microbiana, contaminación del agua
	Formas fosfatadas	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}	Fertilización excesiva, vertido de aguas negras	Inmovilización de micronutrientes, modificación del pH del suelo
	Sales	NaCl	Riego con agua salina	Pérdida de rendimiento en planta por desequilibrio hídrico y nutrimental
	Elementos traza potencialmente tóxicos	As, Hg, Cd, Pb	Actividades minero-metalúrgicas residuos, antropogénicos, impurezas en fertilizantes, biocidas y aditivos organometálicos	Alza en niveles de toxicidad y pérdida de rendimiento, disminución de la abundancia de microorganismos en el suelo
Orgánicos	Moléculas orgánicas de baja masa molecular	Organoclorados, organofosforados, carbamatos	Plaguicidas, herbicidas	Biomagnificación en la cadena trófica, riesgo a salud humana y animal
	Macromoléculas orgánicas	Hidrocarburos, ftalatos, polisacáridos	Derrames de actividad petrolera, efluentes urbanos e industriales	Restricción de oxígeno, limitación del intercambio de nutrientes e hidrofobicidad

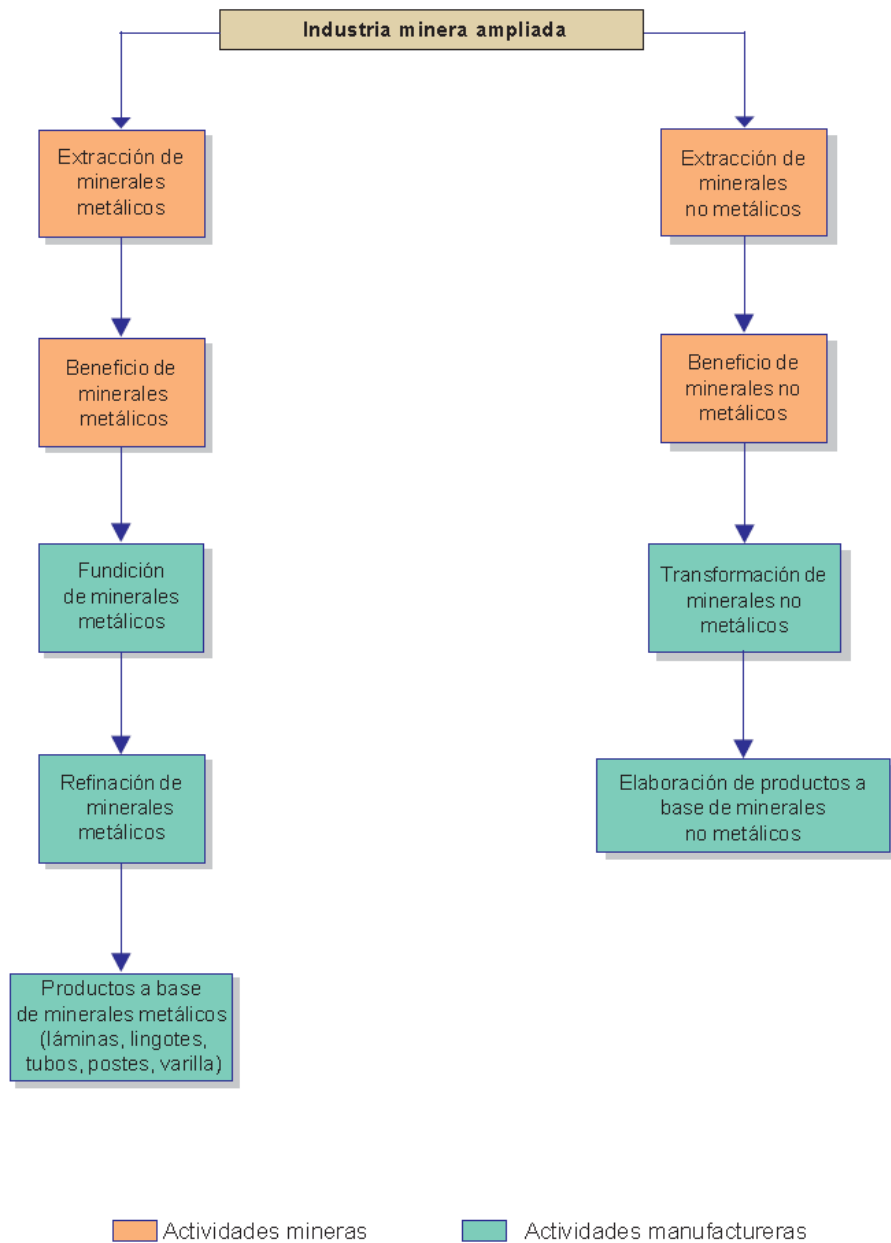


Fig. 1. Esquema de la industria minera ampliada (INEGI, 2005)

Particularmente en el caso de las actividades mineras relacionadas con los minerales metálicos, México destaca mundialmente por su producción de plata, bismuto, arsénico, plomo, cadmio, zinc, oro, cobre, hierro, entre otros (INEGI, 2009).

4.3.1. Proceso de beneficio del metal

Los metales en la naturaleza se encuentran combinados químicamente en matrices complejas llamadas minerales, compuestas principalmente de óxidos y sulfuros combinados de metales (Kirk, 1998). Existen tres grandes grupos de procesos a través de los cuales se lleva a cabo la extracción del metal y su refinamiento para uso comercial:

- Pirometalurgia: Se utilizan altas temperaturas para llevar a cabo procesos de fundición y beneficio.
- Hidrometalurgia: Reacciones químicas y diferentes procesos que involucran química en solución, permiten llevar a cabo el beneficio del metal.
- Electrometalurgia: A través de procesos electroquímicos se consigue la obtención y el refinamiento del metal.

Cabe mencionar que el beneficio de cierto metal puede involucrar más de un proceso, por ejemplo, disolución del mineral y electrodeposición. De la masa total de los minerales utilizables para la extracción y refinamiento, sólo un porcentaje de ella está constituido por el(los) metal(es) a beneficiar. En la Tabla 2 se reproducen los porcentajes en masa reportados de ellos en sus minerales más comunes.

En el caso concreto de los minerales que se procesan en “La Negra”, mina de cuya presa de residuos el presente estudio utilizó material, Aurcana Corporation, dueña del 92% de ésta y en operaciones desde 2006, reporta que los principales metales extraídos de ellos son zinc, cobre, plomo y plata, siendo la flotación tradicional el proceso mediante el cual se lleva a cabo dicha extracción (Aurcana, 2006a,b, 2007, 2010).

En general, el beneficio de minerales sulfurados se lleva a cabo en dos grandes grupos de procesos, que comprenden (Kirk, 1998):

- Beneficio del mineral o enriquecimiento: consiste en separar los componentes no deseados del mineral. Involucra operaciones de triturado, molienda y concentración. Las dos primeras operaciones consisten en la reducción del tamaño; la tercera se hace a través

de flotación, burbujeando aire, llevando las partículas de mineral –con un reactivo colector que favorece la flotación a través de fuerzas de repulsión hidrofóbicas- hacia la superficie para poder retirarlas.

- Fundición: a través de distintas técnicas el metal se funde y se recupera en forma sólida. Puede llevarse a cabo en distintos dispositivos.

**Tabla 2. Metales y sus porcentajes en los minerales más comunes
(Modificado de Kirk, 1998)**

Metal de interés	% m/m en Minerales
Ag	0.04-0.08
Al	27-29
Au	0.0001-0.001
Co	1-11
Cr	27-34
Cu	0.5-2
Fe	30-60
Mn	45-55
Mo	0.6-1.8
Ni	1.5-3
Pb	5-10
Pt	0.001
Sn	1-5
Ti	2.5-25
U	0.1-0.9
V	1.6-4.5
Zn	10-30

4.3.2. Residuos de actividad minera

La masa restante de los minerales procesados se convierte en residuos al final del proceso, denominados “jales”. Su composición, en general, está determinada, en primera instancia, por la de los minerales originales y, en segundo término, por los procesos de extracción y las condiciones ambientales a los que son sometidos.

Aunque no se ha reportado mucha investigación para la zona minera de Querétaro a la que pertenece Maconí, sí existe abundante información sobre la de Zimapán, misma que comparte la veta minera de la Sierra Gorda de Querétaro, tal como ha sido descrito en trabajos geológicos previos (Carrillo y Monroy, 1988). De los estudios sobre las composiciones de los residuos de

actividad minera y los minerales utilizados para el beneficio del metal en la zona de Zimapán, se muestran los minerales más comúnmente encontrados en dicha zona en la Tabla 3.

En general, los residuos de la actividad minera, debido a la posibilidad de dispersarse en el ambiente, al drenaje ácido que pueden producir y a la contaminación al subsuelo, han recibido considerable atención (EPA, 1994). Específicamente tratándose de la extracción de minerales sulfurados, es muy conocida la tendencia a producir drenaje ácido cuando sus jales se combinan con agua y oxígeno (Johnson y Hallberg, 2005; Lizárraga-Mendiola et al., 2008, 2009; Sheoran y Sheoran, 2006).

Tabla 3. Minerales reportados en la zona de Zimapán

Zona minera	Muestra	Minerales	Referencia
Zimapán	minerales	Pirrotita (Fe_7S_8), pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS)	Armienta et al., 2001
Zimapán	jales	Cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), pirita, pirrotita, esfalerita, arsenopirita, yeso (CaSO_4), jarosita ($\text{KFe}^{3+}[(\text{OH})_3 \text{SO}_4]_2$), lepidocrocita [$\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$], goethita [$\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$], beudantita ($\text{PbFe}_3[(\text{OH})_3 \text{SO}_4 \text{AsO}_4]$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	Romero et al., 2006
Zimapán	jales	Calcita, cuarzo, yeso, arsenopirita, jarosita	Méndez y Armienta, 2003
Zimapán y alrededores	sedimentos de río afectados por jales	Calcita, yeso, cuarzo, magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), anortoclasia [$(\text{NaK})\text{AlSi}_3\text{O}_8$] (desordenada), jarosita, pirita, cristobalita (SiO_2 tetragonal), montmorilonita [$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$], calcopirita caolinita.	Espinosa et al., 2009

4.3.3. Estrategias de manejo de residuos de actividad minera

Las estrategias de manejo de residuos de actividad minera pueden dividirse, por su mecanismo de acción, en físicas, químicas y biológicas. Entre las estrategias físicas más comunes, se encuentra la disposición final -o confinamiento- en presas de jales (SEMARNAT, 2003). Dicha estrategia ha demostrado una serie de dificultades, entre las que se destacan inundaciones, drenaje ácido, percolación e infiltración hacia los mantos acuíferos, resuspensión en el aire, afectaciones a

cultivos, entre otros (Concas et al., 2006; Liu et al., 2005; Mian y Yankful, 2003; Rico et al., 2008). La fitorremediación es uno de los métodos biológicos que ofrece ventajas sobre otros métodos puesto que “el paradigma fundamental de ella es que la mayoría de contaminantes inorgánicos en suelos son difíciles de extraer con tecnologías ingenieriles térmicas, químicas y físicas” (Cunningham et al., 1997) y estas mismas técnicas son mucho más fáciles de utilizar directamente en la planta remediadora, una matriz mayoritariamente compuesta de carbono que resulta más manejable, en términos energéticos, que una de aluminosilicatos.

4.4. Fitorremediación

Entre las ventajas más importantes que la fitorremediación tiene sobre otros métodos de manejo de residuos de la actividad minerometalúrgica destacan dos aspectos, principalmente: el costo-beneficio y la posibilidad de utilizar dicha técnica en sitios cuya contaminación es difusa, persistente o se localiza en áreas vastas (Garbisu y Alkorta, 2001). Generalmente, las tecnologías fisicoquímicas de tratamiento involucran altos costos energéticos, por lo que su aplicación a gran escala redundaría en el uso de una gran cantidad de recursos humanos y materiales incluso cuando el manejo no implica la reducción del riesgo asociado a las características químicas del residuo. La fitorremediación, por otra parte, disminuye los costos energéticos y puede utilizarse en áreas extensas con una inversión considerablemente menor a la que otros métodos requieren.

Por la forma en la cual las plantas toman elementos del suelo o de su medio nutrimental, pueden considerarse extractores y concentradores de elementos (Salt et al., 1995). En general, se sabe que están evolutivamente provistas de mecanismos que les permiten acumular metales esenciales para su crecimiento. No obstante, algunas de ellas pueden también acumular los que no se ha probado les sean esenciales o cumplan una función biológica o bien los que les son esenciales, pero en cantidades inusualmente altas. Dichas facultades biológicas han sido ampliamente utilizadas desde hace un par de décadas para tratar sitios contaminados con residuos de actividad minera (Garbisu y Alkorta 2001; Méndez y Maier, 2007).

4.4.1. Esencialidad y toxicidad

Se considera esencial a un elemento cuando “una incorporación deficiente de éste produce el daño o afectación de una función vital y cuando su restauración a niveles fisiológicos alivia el daño

o lo evita y, en general, cuando el organismo no puede completar su ciclo de vida o crecer en su ausencia” (Frieden, 1985). Adicionalmente, se han agregado diversos criterios bioquímicos y de cantidad a la definición, relacionados con diferentes funciones biológicas.

De todos los elementos conocidos, sólo once elementos son predominantes, constantes y su presencia es condición necesaria para el desarrollo de los sistemas biológicos. De ellos, cuatro constituyen el 99% en masa seca: hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno, en orden de importancia. A la vez, sodio, potasio, calcio, magnesio, fósforo, azufre y cloro dan alrededor del 0.9% en masa. El 0.1 % restante se distribuye entre elementos que la mayoría de los sistemas biológicos requiere, pero no todos ellos, por ejemplo, los que son requeridos por plantas y microorganismos, pero no por animales o a la inversa. En última instancia se encuentran aquellos que son esenciales específicamente para cierta especie (Da Silva y Paton, 2004). En la Figura 2 se resume esta clasificación.

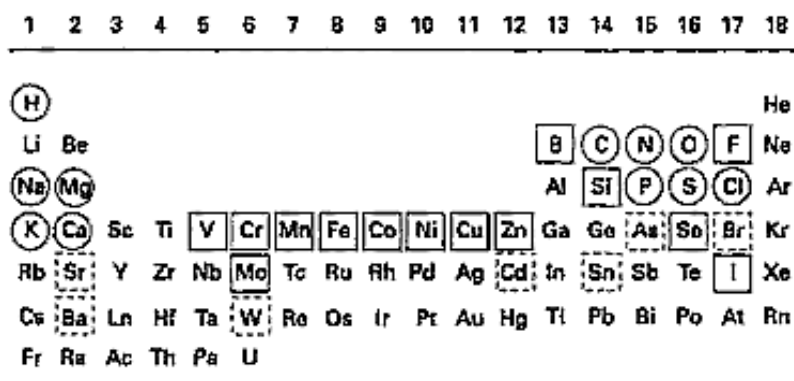


Fig. 2. Distribución de elementos en la tabla periódica y su esencialidad (modificado de Da Silva y Paton, 2004) ○ : Elementos esenciales comunes, □ : Elementos esenciales a plantas, bacterias o animales, □ : Elementos posiblemente esenciales para algunas especies

Existe una relación entre dosis y respuesta, que involucra las afectaciones que pueden presentarse por exceso o defecto en un organismo, como se ilustra en la Fig. 3.

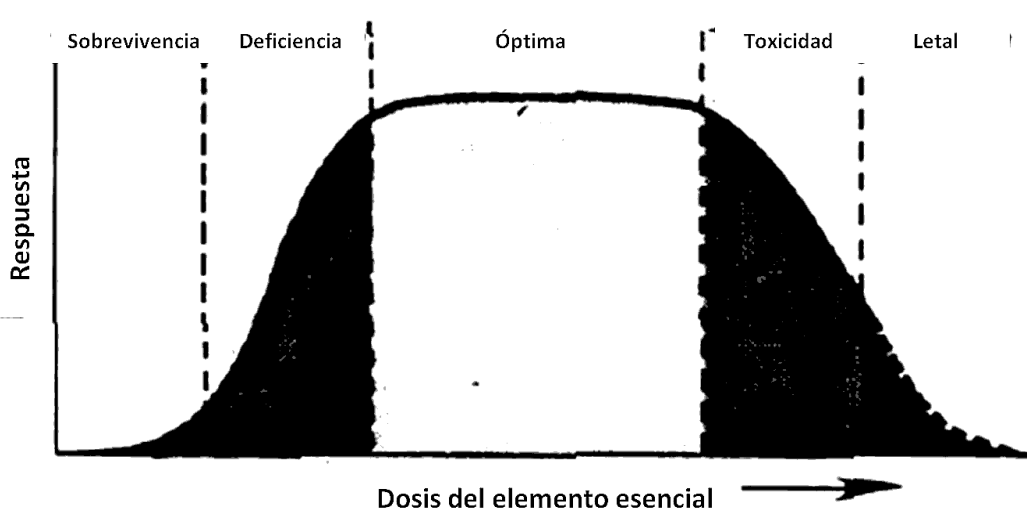


Fig. 3. Relación dosis-respuesta (adaptado de Frieden, 1985)

A grandes rasgos, puede existir una falta, nivel óptimo o exceso de elemento. Si la falta es extrema, el organismo sólo sobrevive, si es moderada, presenta problemas acordes al nivel de su deficiencia. En el nivel óptimo existe un umbral de dosis en el que el organismo desarrolla adecuadamente sus funciones. En exceso de dicho elemento, puede producirse una afectación a otras funciones –o a la misma para la que el elemento se necesita-, llegando al nivel de toxicidad y si la dosis se aumenta, puede encontrarse en situación de mortandad.

En el caso de los organismos vegetales, particularmente, Marschner (2002) precisa tres condiciones para la esencialidad de un elemento, relacionadas con la dosis y las funciones vitales:

- Que el organismo no pueda completar su ciclo de vida si está ausente
- Que la función del elemento no sea reemplazable por cualquier otro
- Que dicho elemento esté relacionado directamente con el metabolismo o deba requerirse para alguna etapa metabólica o reacción.

Al enfrentar a ciertos organismos vegetales a abundancia de metales en residuos de actividad minera, ya sean esenciales a niveles tóxicos o no esenciales, puede conseguirse una respuesta adecuada, aprovechable en términos de acumulación.

4.5. Extracciones secuenciales y especiación

Entre las primeras consideraciones que Ure y Davidson (2002) hacen en su obra sobre la especiación química en el ambiente afirman que “la IUPAC ha publicado un documento referente

a especiación química “*Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of trace elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches*”, que recomienda el término ‘especie química’ para aquella forma de un elemento definida respecto de su composición isotópica, electrónica, estado de oxidación y/o estructura molecular o de complejo. Esta definición estrecha es perfectamente apropiada para la especiación de muestras en solución, pero excluiría del campo de la especiación a muchos estudios en materiales sólidos, como suelos, sedimentos y material biológico, relegando a la extracción selectiva y los procedimientos de determinaciones fraccionales relevantes para dichos materiales sólidos a la categoría de meros procedimientos de metodología de fraccionamiento”.

Siguiendo a dichos autores y dado que los estudios ambientales del área están de acuerdo con ella, se adoptará la definición más amplia que incluye: 1) el proceso de identificar y cuantificar las diferentes formas o fases de una misma especie que se encuentren presentes en un material o 2) la descripción de las cantidades y tipos de dichas especies, formas o fases presentes (Ure y Davidson, 2002).

En este sentido, las extracciones secuenciales están dirigidas hacia una especiación operacional (Bacon, 2008), en la que se busca describir las cantidades de un analito por la forma en la que se presenta en un mineral o, en general, en un sólido. Esta especiación es altamente relevante pues permite conocer las formas en las que ciertos analitos de interés se hallan en el sólido, teniendo la posibilidad ulterior de predecir comportamientos de biodisponibilidad y/o movilidad en el ambiente, lo que resulta crucial para estudios relacionados con la contaminación ambiental.

A grandes rasgos, una extracción secuencial consiste en la exposición de una muestra sólida a una serie de soluciones determinadas, en condiciones controladas de reacción. Esta exposición permite determinar la fracción fisicoquímica en la que se encuentran los analitos de interés, por oposición a la digestión total, en la que sólo se conoce la cantidad de ellos, pero no la forma en la que se presentan.

Rao y colaboradores (2008) establecen en su copiosa revisión de extracciones secuenciales que, particularmente para el caso de los suelos y materiales relacionados, el riesgo para la vida en ellos es atribuible usualmente a los metales y metaloides, pero que las determinaciones totales de ellos, si bien son indicadores de los orígenes geológicos del suelo y de la actividad antropogénica que se

desarrolla cerca, no constituyen un indicador importante de la movilidad o biodisponibilidad. Al contrario de la especiación tradicional, en la que se pretende distinguir entre las formas específicas de ciertos metales, la especiación ambiental distingue entre las reactividades de las especies químicas de ellos, lo cual es tanto o más relevante que el sólo hecho de encontrar diferencias entre estados de oxidación, composición isotópica o estructura molecular, en términos ambientales.

Si bien existe un método referencia de extracciones secuenciales, establecido por el Bureau Communautaire de Référence [BCR] (Rodríguez et al., 2009; Sahuquillo et al., 1999; Yang et al., 2009), que se considera actualmente estándar y que distingue entre cuatro tipos de fracciones: ácido soluble, oxidable, reductible y residual, al estudiar residuos de actividad minera desde la perspectiva geoquímica y ambiental, distinguir entre las fracciones solubles, intercambiables y adsorbidas específicamente es altamente relevante, debido a que la determinación de ellas describe con mucha mayor precisión los procesos biogeoquímicos que ocurren en dichos residuos y se puede precisar la biodisponibilidad de distintos elementos. Puede ejemplificarse lo anterior con algún elemento -nutrimental o contaminante- que se halle adsorbido específicamente o bien soluble en un material: en el procedimiento BCR se encontrará en cualquier caso como fracción ácido soluble, toda vez que dicho material sea atacable rápidamente por el ácido. Esta determinación no permitirá saber si es fácilmente lixiviable, estando en forma soluble o es intercambiable y por tanto accesible por los organismos vegetales para su nutrición o envenenamiento, pero no migrará rápidamente a través de los horizontes del suelo hacia los mantos freáticos, posibilidad que sí existe en una extracción secuencial que hace la distinción entre ambos, como la que se ha propuesto para comparación con el método BCR.

4.6. Legislación ambiental

En lo que respecta a la contaminación ambiental por metales existe abundante legislación, tanto mexicana como internacional, sea en agua, aire, suelo, productos de consumo humano y residuos. Entre las figuras obligatorias más importantes a nivel nacional se destacan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que determinan parámetros cuantitativos de contaminación tanto por cantidad como por concentración y/o exposición, según sea el caso. En la Tabla 4 se recogen algunas de las NOM más destacadas en cuanto a la normativa sobre contaminación por metales.

Tabla 4. Algunas normas oficiales mexicanas (NOM) vigentes, relacionadas con la contaminación por metales

Norma	Objeto
NOM-001-SEMARNAT-1996	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES (SEMARNAT, 1996a)
NOM-002-SEMARNAT-1996	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES A LOS SISTEMAS DE ALCANTARILLADO URBANO O MUNICIPAL (SEMARNAT, 1996b)
NOM-003-SEMARNAT-1997	LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES PARA LAS AGUAS RESIDUALES TRATADAS QUE SE REÚSEN EN SERVICIOS AL PÚBLICO (SEMARNAT, 1997)
NOM-052-SEMARNAT-2005	QUE ESTABLECE LAS CARACTERÍSTICAS, EL PROCEDIMIENTO DE IDENTIFICACIÓN, CLASIFICACIÓN Y LOS LISTADOS DE LOS RESIDUOS PELIGROSOS (SEMARNAT, 2005)
NOM-141-SEMARNAT-2003	QUE ESTABLECE LOS REQUISITOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL SITIO, PROYECTO, CONSTRUCCIÓN, OPERACIÓN Y POSTOPERACIÓN DE PRESAS DE JALES (SEMARNAT, 2003)
NOM-021-SEMARNAT-2000	ESPECIFICACIONES DE FERTILIDAD, SALINIDAD Y CLASIFICACIÓN DE SUELOS, ESTUDIO, MUESTREO Y ANÁLISIS (SEMARNAT, 2000)
NOM-155-SEMARNAT-2007	QUE ESTABLECE LOS REQUISITOS DE PROTECCIÓN AMBIENTAL PARA LOS SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE ORO Y PLATA (SEMARNAT, 2007)
NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	QUE ESTABLECE CRITERIOS PARA DETERMINAR LAS CONCENTRACIONES DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS POR ARSÉNICO, BARIO, BERILIO, CADMIO, CROMO HEXAVALENTE, MERCURIO, NÍQUEL, PLATA, PLOMO, SELENIO, TALIO Y/O VANADIO (SEMARNAT/SSA, 2004)
NOM-004-SSA1-1993	SALUD AMBIENTAL. LIMITACIONES Y REQUISITOS SANITARIOS PARA EL USO DE MONÓXIDO DE PLOMO (LITARGIRIO), ÓXIDO ROJO DE PLOMO (MINIO) Y DEL CARBONATO BÁSICO DE PLOMO (ALBAYALDE) (SSA, 1993a)
NOM-005-SSA1-1993	SALUD AMBIENTAL. PIGMENTOS DE CROMATO DE PLOMO Y DE CROMOMOLIBDATO DE PLOMO. EXTRACCIÓN Y DETERMINACIÓN DE PLOMO SOLUBLE. MÉTODO DE PRUEBA (SSA, 1993b)
NOM-117-SSA1-1994	BIENES Y SERVICIOS. MÉTODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE CADMIO, ARSÉNICO, PLOMO, ESTAÑO, COBRE, FIERRO, ZINC Y MERCURIO EN ALIMENTOS, AGUA POTABLE Y AGUA PURIFICADA POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (SSA, 1994a)
NOM-127-SSA1-1994	SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LÍMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACIÓN (SSA, 1994b)
NOM-179-SSA1-1998	VIGILANCIA Y EVALUACIÓN DEL CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO, DISTRIBUIDA POR SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO PÚBLICO (SSA, 1998)

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Materiales

- Residuos de actividad minera (J1, J2)

Se colectaron muestras de residuos de la presa de jales ubicada en la mina “La Negra” (20°50'2.12"N, 99°31'3.84"O) delegación de Maconí, en el municipio de Cadereyta de Montes, Querétaro, México. El tipo de muestreo se detalla en la sección 5.2.1.

- Sustrato de actividad minera (M)

Se colectaron muestras de material granular que se encontraba apilado afuera de la mina mencionada.

- Suelo control (V)

Se colectaron aleatoriamente muestras de vertisol háplico en campo. Las muestras se hicieron pasar a través de un tamiz de 2 mm, se homogeneizaron a través del método de cuarteo (Valencia, 2001), se almacenaron y utilizaron a humedad de campo (Valencia, 2001), aunque el contenido de humedad se determinó, en un experimento separado, por gravimetría. Este suelo ha sido ampliamente estudiado y evaluado en la FES [Facultad de Estudios Superiores] Cuautitlán de la UNAM [Universidad Nacional Autónoma de México] (Mascorro y Reyes, 2007), por lo que se sabe que sus características permiten un crecimiento regular y adecuado de numerosas especies vegetales cultivadas en él. Otros estudios han sido referenciados utilizando dicho material como sustrato (Villalobos et al, 2008). Entre las características más notables de los vertisoles se encuentra que son suelos de expansión-contracción severa o revolventes (*churning*), de arcillas pesadas, con una buena proporción de éstas expandibles (FAO [Food and Agriculture Organization], 2006). Particularmente, el suelo utilizado tiene alto contenido de materia orgánica lo que, junto al de arcillas minerales, le confiere una alta Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y sitios de adsorción para metales nutrimentales. Con dicho sustrato se realizaron mezclas suelo-jal para el crecimiento de individuos experimentales.

- Suelo referencia (s921)

Una muestra de suelo del Programa de Intercambio Internacional de Suelos (International Soil Exchange) de los Programas de Wageningen para la Evaluación de Laboratorios Analíticos (Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories, WEPAL) fue utilizada tal como se

1suministró por el Programa (WEPAL, 2010). Este suelo sirvió como referencia en los métodos de digestión que se presentan más adelante.

- Individuos experimentales

- Cebada

Se utilizaron individuos experimentales de *Hordeum vulgare* L. variedad Esmeralda del Laboratorio de Semillas de la FES Cuautitlán, UNAM, México, adquiridas en el año 2008, con una viabilidad expresada en porcentaje de germinación de 70% al momento del experimento.

- Mostaza

Individuos experimentales de *Brassica juncea* L. del Laboratorio de Semillas de la FES Cuautitlán, UNAM, adquiridas en el año 2007, con una viabilidad expresada en porcentaje de germinación de 65% al momento del experimento.

- Lugar y fecha

El crecimiento de los individuos experimentales se llevó a cabo en invernaderos de la FES Cuautitlán (19°41'47.47"N, 99°11'22.72"O) de la UNAM, del 13 de junio al 28 de agosto de 2010. Las determinaciones analíticas se realizaron en los Laboratorios de: Química de Suelos, Química Ambiental y Agrícola, Desarrollo de Métodos Analíticos y de Plasma Acoplado Inductivamente en la Nave 3000, en la misma Facultad.

- Equipos e instrumentos

Sistema de georreferenciación comercial de telefonía GSM, con precisión hasta segundos.

Medidor de pH, Conductividad Eléctrica (CE) y temperatura Oakton 510 multiescala.

Agitador recíprocante programable.

Báscula OHAUS digital modelo Ranger, precisión hasta 0.5 g.

Balanza granataria OHAUS, precisión hasta 0.1 g.

Balanza analítica Precisa, precisión hasta 0.0001 g.

Estufa con termostato.

Parrilla de calentamiento con agitación.

Medidor de clorofila SPAD-502, Konica Minolta.

Calibrador mecánico, precisión hasta 0.01 cm.

Refrigerador (4°C) y congelador (-3°C) comercial General Electric.

Digestor de Microondas CEM Xpress, potencia máxima 1600 W, con carrusel para 40 reactores de teflón de 70 mL.

Espectrofotómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente Thermo Jarrell Ash IRIS Advantage 1000 de óptica radial.

- Cristalería

Material graduado diverso Pyrex.

Bureta Pyrex de 25 mL, escala de 0.1 mL.

Matraces aforados Brand clase A: 20, 10 y 5 mL.

Pipetas volumétricas Pyrex clase A: 1,2,3,4,5 y 10 mL.

Pipetas automáticas Finnpiptette de volumen variable: de 1 a 5 mL, de 100 a 1000 uL.

- Reactivos

Agua bidestilada.

Agua desionizada (18.2 MΩ, pH=7).

Patrones de pH=4, pH=7 y pH=10 Mettler-Toledo.

Patrones de 1000 ppm grado análisis instrumental de As (Crescent), Cd (Solutions Plus), Cu (Crescent), Fe (High Purity Standards), K (Sigma), Mn (Perkin Elmer), Mg (Perkin Elmer), Pb (ARRO), Si (Solutions Plus), Zn (Perkin Elmer).

Reactivos diversos de grado analítico, a menos que se indique lo contrario.

- Materiales diversos

Palas de plástico.

Costales.

Tamices de 2 y 16.8 mm.

Semilleros de dos tipos. 1): 8X16 cavidades en forma de pirámide truncada, 1.6 X 1.6 cm de base menor, 5 cm de alto, 3 cm X 3 cm de abertura, polietileno negro de alta densidad y 2) 7X11 cavidades en forma cilíndrica. 4 cm de diámetro X 14 cm de altura.

Fascos de polietileno comerciales, de 50 mL de capacidad.

Reactores de teflón de 250 mL de capacidad, tapa hermética.

Termómetro/higrómetro con escala para temperatura de bulbo seco y húmedo.

Termómetro de mercurio.

Papel de aluminio y plástico autoadherente.

Membranas de filtración para soluciones acuosas, 0.42 μm .

5.2. Métodos

5.2.1. Muestreo

El muestreo de los residuos de la actividad minerometalúrgica se llevó a cabo tomando 3 muestras de 30 kg aproximadamente, de 2 tipos de jal (J1 y J2) y material granular de los alrededores a la entrada de la mina (M), siguiendo un método de muestreo a juicio (Valencia, 2001; Volke et al., 2005), basado en el color ocre de los residuos, su apelmazamiento, la ausencia de vegetación y las venas de drenaje, con la consulta de un experto (Aguirre, comunicación personal, 2010), en los lugares señalados en la Fig. 4, que se detallan en las Figs. 5 y 6. Una capa superficial de 5 cm se desechó, colectando el resto del material en costales limpios.

Posteriormente al traslado, éstas se hicieron pasar a través de un tamiz de 2 mm, se homogeneizaron a través del método de cuarteo (Valencia, 2001), se almacenaron y utilizaron a humedad de campo, aunque el contenido de humedad se determinó, en un experimento separado, por gravimetría.

El suelo control, Vertisol (V), fue tratado de la misma manera que el jal, seleccionado éste por las razones ya mencionadas sobre su caracterización y propiedades (Mascorro y Reyes, 2007).

5.2.2. Determinación de pH y CE

El método seguido para la determinación de pH y conductividad eléctrica, CE, está basado en el método AS-02 de la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2000). En frascos de polietileno se pesaron por triplicado 10 g de sustrato (J1, J2, M y V) a los que posteriormente se les agregaron 25 mL de agua desionizada. Se agitaron durante 30 min en agitador recíprocante, a 60 ciclos s^{-1} . Se dejaron reposar 30 min y se tomaron lecturas de cada uno.

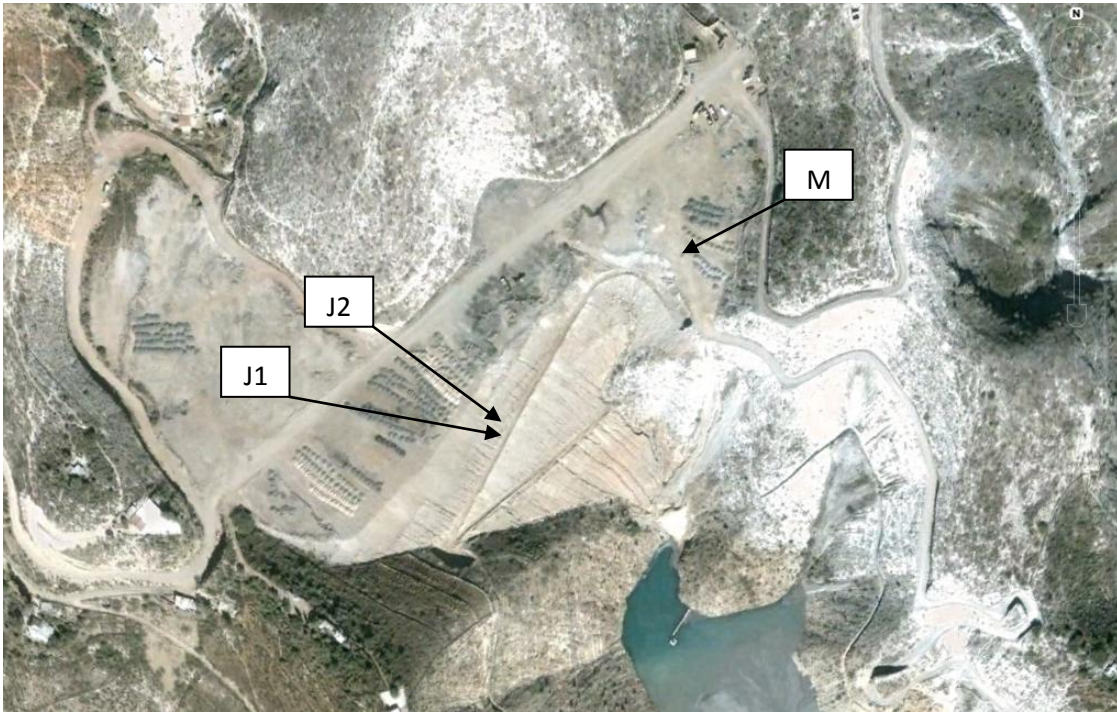


Figura 4. Lugar de muestreo de los jales J1, J2 y del material M



Figura 5. Detalle del lugar de muestreo del material M

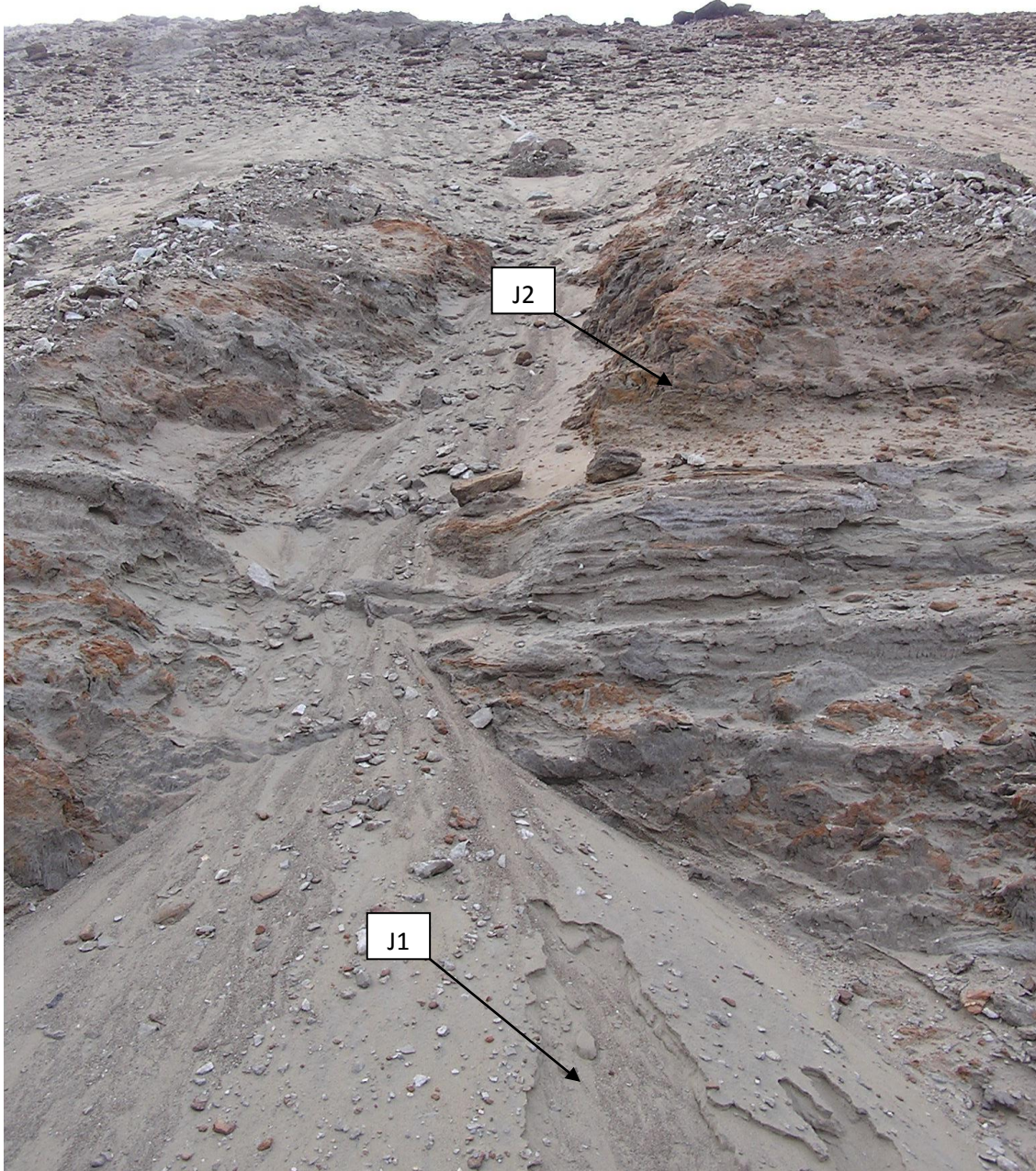


Figura 6. Detalle del lugar de muestreo de los jales J1 y J2

5.2.3. Crecimiento de individuos experimentales

El diseño experimental fue realizado adaptando la guía ASTM para conducir pruebas de toxicidad hacia plantas (ASTM [American Society Testing for Materials], 2004) que consiste, a grandes rasgos, en establecer la afectación a dichos organismos por contaminantes presentes en el sustrato, a través de la germinación en ellas y el seguimiento de parámetros fisiológicos.

Las semillas de cebada y de mostaza fueron sembradas en diferentes sustratos que se prepararon como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Tipo de sustrato de crecimiento para cultivo de cebada y mostaza (J1: muestra de jal, V: muestra de suelo Vertisol, F: mezcla de sustratos)

Tipo de sustrato	% Proporción (m/m)	
	Jal (J1)	Vertisol (V)
F1	100	0
F2	75	25
F3	50	50
F4	25	75
F5	0	100

Los semilleros tipo 1 y tipo 2 fueron llenados con los sustratos previamente tamizados, homogeneizados y, posteriormente, fueron humedecidos a capacidad de campo, esto es, primero hasta su punto de saturación y después dejando que se establezca el potencial hídrico de los sustratos.

5.2.3.1. Cebada (*Hordeum vulgare* L.)

Dado que, como se ha dicho anteriormente, la cebada es un organismo sensible a la toxicidad por metales, en el presente trabajo se siguieron los parámetros fisiológicos de los individuos de este cultivo, que fueron sembrados en las diferentes mezclas propuestas. Dichas mezclas se propusieron con la finalidad de suministrar nutrientes a la planta, provenientes del suelo, pero

enfrentarla a proporciones crecientes de contaminante, esperando que su respuesta reflejara la sensibilidad previamente discutida, que permita ejemplificar su uso como bioindicador.

En el semillero tipo 1 se sembraron 70 cavidades de cada una de las mezclas de sustrato (F1 a F5). En el semillero tipo 2 se transplantaron 15 individuos representativos de cada mezcla, de los crecidos 8 días en el semillero 1, para cada una de las fracciones. Las condiciones de riego fueron a capacidad de campo. Se midieron diariamente altura de la planta y anchura de tallo. A partir del transplante, también anchura de hoja y contenido de clorofila con el equipo SPAD (Konica Minolta Sensing, Inc., Japón)

5.2.3.2. *Mostaza (Brassica juncea L.)*

Puesto que la mostaza, como se ha dicho anteriormente, es un cultivo tolerante a altas concentraciones de metales y es también capaz de absorber cantidades significativas de ellos, en el presente trabajo se utiliza para comparar las cantidades de metales absorbidos frente a las absorbidas por el organismo sensible, e.d., el cultivo de cebada. Por lo anterior, en el presente trabajo no se siguieron los parámetros fisiológicos de *Brassica juncea L.*, sino solamente se obtuvieron individuos crecidos en las mezclas de sustrato, para poder comparar las cantidades absorbidas de metales.

En un semillero tipo 2 se sembraron 4 semillas por cavidad, utilizando 15 cavidades por mezcla de sustrato (F1 a F5). Las condiciones de riego fueron igualmente a capacidad de campo. Se siguió semanalmente altura de planta, anchura de tallo, número de individuos emergentes y clorofila, por 21 días. Para ambos cultivos, de los resultados obtenidos, se extrajeron parámetros estadísticos univariantes, como media y desviación estándar.

5.2.4. **Extracciones secuenciales y digestión total**

Se propuso un método de extracciones secuenciales, tomando como referencia trabajos previos fundamentales (Tessier et al., 1979) y aplicados al tipo de residuos específicos (Dold, 2003; Li et al., 2009; Quantin et al., 2002), además de desarrollo experimental no publicado aún del Laboratorio de Química Agrícola y Ambiental de la FES Cuautitlán (Aguirre et al., 2009). Como se ha dicho anteriormente, se utilizaron los extractantes más recurrentes para los metales que se producen en

la mina (Ross [ed.], 1994, Rao et al., 2008) con la finalidad doble de caracterizar dichos residuos de manera más detallada, pues en el método propuesto se tuvieron extracciones que distinguen entre soluble, intercambiable y adsorbido específicamente, frente a la fracción ácido-soluble de BCR que no puede diferenciarlas, además, aplicando el desarrollo experimental recientemente descrito. Adicionalmente, se propuso una digestión total del material, con el trabajo experimental reciente del mencionado laboratorio, basado a su vez en referencias previas (Bettinelli et al., 2000; Gaudino et al., 2007; Pérez-Santana et al., 2007).

Se siguió también el método estándar de extracciones BCR (Rodríguez et al., 2009; Sahuquillo et al., 1999; Yang et al., 2009) con fines de comparación. Cada una de los sustratos se extrajo y analizó por triplicado, obteniéndose un valor promedio en cada caso. El procedimiento experimental de cada uno de ellos se describe a continuación.

5.2.4.1. *Procedimiento propuesto (p)*

P1 Soluble (sol)

En un frasco de polipropileno se pesó 1 g de sustrato y se mezcló con 10 mL de agua desionizada agitando por 30 min a 300 rpm. El extracto se separó del sólido remanente por centrifugación a 1500 x g, se decantó y almacenó en un frasco de polietileno a 4 °C para su análisis en ICP. El sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

P2 Intercambiable (int)

El sólido remanente de P1 se mezcló con 10 mL de MgCl_2 1 mol L^{-1} y dicha mezcla se agitó a 300 rpm durante 5 h. El extracto y el sólido remanente se separaron nuevamente como en P1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

P3 Adsorbida y carbonatos (ads)

El sólido remanente de P2 se mezcló con 10 mL de CH_3COONa 1 mol L^{-1} ajustado a pH=2 con CH_3COOH . Se agitó a 300 rpm durante 2 h. El extracto y el sólido remanente se separaron nuevamente como en P1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

P4 Oxidable (oxid)

Al sólido remanente de P3 se le agregaron 9 mL de HNO_3 0.02 mol L^{-1} y 15 mL de H_2O_2 al 30% ajustando el $\text{pH}=2$ y la mezcla fue calentada a 85°C por 2 h con agitación ocasional. Posteriormente se agregaron 9 mL de H_2O_2 al 30% de $\text{pH}=2$ ajustado con HNO_3 y se calentaron de nuevo por 3 h con agitación intermitente. Después de enfriar, se agregaron a la mezcla 5 mL de acetato de amonio 3.2 mol L^{-1} en solución de HNO_3 al 20% v/v, para después diluirla con agua desionizada hasta un volumen de 20 mL y agitarla continuamente por 30 min. El extracto y el sólido remanente se separaron nuevamente como en P1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

P5 Óxidos de Fe y Mn (FeMnOx)

El sólido remanente de P4 se combinó con 10 mL de una mezcla de oxalato de amonio y de ácido oxálico ambos a 0.2 mol L^{-1} . Se agitó a 300 rpm por 4 h en la oscuridad. El extracto y el sólido remanente se separaron nuevamente como en P1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

P6 Ocluido y residual (res)

El sólido remanente de P5 se mezcló con 6 mL de HNO_3 15.8 mol L^{-1} , 2 mL de HF 28.9 mol L^{-1} y 2 mL de H_2O_2 al 30% en un reactor de teflón. Se programó el digestor de microondas de la siguiente manera: 7.5 min a 600 W; 30 min a 1080 W y 7.5 min a 120 W. La solución clarificada se almacenó para su posterior lectura.

5.2.4.2. Procedimiento BCR (BCR)

BCR1 Agua / ácido soluble y fracción intercambiable (ác sol)

En un frasco de polietileno se pesó 1 g de muestra, se agregaron 40 mL de CH_3COOH 0.11 mol L^{-1} $\text{pH}=2.5$ y se agitaron por 16 h a 300 rpm (durante toda la noche). El extracto se separó del sólido por centrifugación a $1500 \times g$, decantando y almacenado en un frasco de polietileno a 4°C hasta el análisis por ICP.

BCR2 Reductible (red)

Al sólido remanente de BCR1 se le agregaron 40 mL de cloruro de hidroxilamina 0.1 mol L^{-1} ajustados a $\text{pH}=2$ con HNO_3 . La extracción y separación se llevaron a cabo como se describe en F1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

BCR3 Oxidable (oxid)

Al sólido remanente de BCR2 se le agregaron lentamente 10 mL de H_2O_2 8.8 mol L^{-1} para evitar pérdidas por evolución violenta. El vaso se cubrió con un vidrio de reloj y se dejaron reaccionar a temperatura ambiente por 1 h con agitación ocasional. La digestión se continuó calentando por 1 h a 85°C . Posteriormente se agregaron 50 mL de CH_3COONa 1 mol L^{-1} ajustados a $\text{pH}=2$ con HNO_3 . La separación se llevó a cabo como se describe en F1 y el sólido remanente se utilizó para la siguiente extracción.

BCR4 Fracción residual (res)

El sólido remanente de BCR3 se digirió agregando 20 mL de agua regia (3:1 HCl 12 mol L^{-1} y HNO_3 15.8 mol L^{-1}), dentro de los reactores de teflón y calentando a 175°C por 10 min, según el método 3051a de EPA (2007) El extracto clarificado se almacenó para su lectura posterior.

5.2.4.3. Digestión total (T)

El procedimiento de digestión total, ya descrito para el método propuesto P6, utiliza 1 g de muestra en lugar de sólido remanente.

Una comparación de ambos procedimientos y el de digestión total se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Comparación entre las extracciones secuenciales y la digestión total

Procedimiento	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6
p	sol	int	ad	oxid	FeMnOx	res
	H ₂ O, agit 0.5 h, 20 ± 5°C	MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ , agit 5 h, 20 ± 5°C	CH ₃ COONa/ CH ₃ COOH 1 mol L ⁻¹ pH=2, agit 2 h, 20 ± 5°C	1) H ₂ O ₂ 30%, HNO ₃ 0.02 mol L ⁻¹ , pH=2, 2 h, 85 ± 5°C, 2 veces, agit. 2) CH ₃ COONH ₄ 3.2 mol L ⁻¹ , HNO ₃ , 20 %	NH ₄ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄ , 0.2 mol L ⁻¹ , agit 4 h, 20 ± 5°C, oscuridad	HNO ₃ , HF, H ₂ O ₂ , Microondas: 7.5 min 600 W, 30 min 1080 W y 7.5 min 120 W
BCR	ác sol	red	oxid	res		
	CH ₃ COOH 0.11 mol L ⁻¹ pH=2.5, agit 16 h, 20 ± 5°C	NH ₂ OH·HCl 0.1 mol L ⁻¹ pH=2, agit 16 h, 20 ± 5°C	1) H ₂ O ₂ 8.8 mol L ⁻¹ , 20 ± 5°C, agit ocasional 2) CH ₃ COONa 1 mol L ⁻¹ pH=2, 85 ± 5°C, agit ocasional	3:1 HCl 12 mol L ⁻¹ y HNO ₃ 15.8 mol L ⁻¹ , Microondas: 175°C por 10 min		
T	HNO ₃ , HF, H ₂ O ₂ , Microondas: 7.5 min 600 W, 30 min 1080 W y 7.5 min 120 W.					

5.2.5. Masa seca de planta y suelo

Tres individuos de las plantas de mostaza y cebada, de cada mezcla de sustrato (F1 a F5), se envolvieron en papel aluminio y por separado se pesó 1 g de cada una de dichas mezclas. Posteriormente se introdujeron en estufa a 105°C por un día. Al día siguiente se verificó que la masa se mantuviera constante y en caso de no serlo, nuevamente se confinaron en la estufa por 4 h más hasta conseguirlo.

De 0.5 a 1 g de la parte aérea de las plantas previamente homogeneizados y reducidos de tamaño se pesaron y se introdujeron en un reactor de teflón. Se les agregaron 6 mL de HNO₃ 15.8 mol L⁻¹ y H₂O₂ 8.8 mol L⁻¹. Los vasos se sellaron y se programó la digestión como sigue: 250 W, 2 min; 0 W, 2 min; 250 W, 6 min; 400 W, 5 min; 600 W, 10 min; 0 W, 5 min. Una vez realizada la digestión total, el líquido resultante se almacenó en frascos de polietileno a 4°C para su posterior lectura en ICP. Para cada una de las fracciones se digirieron 10 individuos y con ellos se realizó el promedio de la cantidad que se reporta. Paralelamente, se hizo una determinación gravimétrica de la masa seca de las plantas.

5.2.6. Digestión de la masa de las plantas

El método de digestión en microondas de material se propuso considerando investigación previa realizada en la materia (Tabla 7).

Tabla 7. Referencias utilizadas para diseñar el método de digestión propuesto

Autor	Tiempo (min)																											
	0-2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
Bakkali et al., 2009	250W	0W	250W				400W				600W																	
Soylak et al., 2007	250W	0W	250W				400W				550W				0W (ventilación)													
Propuesta	250W	0W	250W				400W				600W				0W (5 min)													
Araujo et al., 2002	250W	0W	550W				650W				750W																	
Alvarado et al., 1996	250W	0W	600W				0W																					
Alvarado et al., 1996	100W	0W	100W	0W	250W	0W	250W	0W	600W				0W															
Borkouska, 2000	250W	0W	250W				400W				600W																	
Djingova et al., 2003	250W		400W				500W				650W				300W, hasta 30 min													

5.2.7. Análisis instrumental

Para el análisis instrumental se utilizaron las condiciones que se describen en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de análisis por ICP Thermo Jarrell Ash 1000

Característica	Valor
Óptica	Radial
Potencia incidente	1972 W
Presión del gas de nebulización	193.5 kPa (28.06 psi)
Flujo del gas auxiliar	0.5 L/min
Flujo de la muestra	1.7 mL/min
Tipo de flujo del nebulizador	Ciclónico

La lectura de cada elemento se siguió en las líneas de emisión que se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9. Longitudes de onda utilizadas para cada elemento en el análisis ICP-AES

Elemento	Longitud de onda (nm)
As	189.042, 193.759, 197.262, 234.984
Cd	214.438, 226.502
Cu	224.700, 327.396
Fe	238.204, 239.562, 259.940
K	766.40
Mg	279.553, 280.270, 285.275
Mn	257.610
Pb	220.353
Zn	202.548 , 202.570, 206.200, 213.856

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Determinación de pH y CE

Los resultados obtenidos de ambas determinaciones se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de pH y CE para los diferentes sustratos (J1 y J2: muestras de jales; M: material de las cercanías; V: suelo vertisol)

Muestra	pH	CE (mS cm ⁻¹)
J1	6.15 ±0.15	3.43±0.26
J2	3.71±0.01	3.69±0.03
M	8.06±0.08	1.48±0.26
V	6.90±0.08	0.101±0.002

El pH de los residuos de actividad minera está de acuerdo con lo reportado previamente en cuanto a jales sulfurados cercanos a la Sierra Gorda de Querétaro (Espinosa et al., 2009; Ongley et al., 2007). Especialmente el pH ácido de J2 (pH=3.71) revela que ha pasado ya un proceso previo de oxidación, pero no exhaustivo, lo que confirma la elección correcta del sitio de muestreo de J2, dado que se seleccionó porque las características físicas (color ocre, apelmazamiento) y la ausencia de vegetación sugerían fuertemente que se trataba de un jal que presentaba una oxidación avanzada, como ha sido reportado por Méndez y Armienta (2003). Las reacciones correspondientes a la oxidación de jales sulfurados se describirán más adelante.

Por otro lado, el pH de V revela que se encuentra en el rango de neutro, según la norma oficial NOM-021-SEMARNAT (SEMARNAT, 2000), resultado esperado de acuerdo a la caracterización anteriormente mencionada (Mascorro y Reyes, 2007).

La conductividad eléctrica también se encuentra cercana a los valores que los mencionados autores reportan, ilustrando que las concentraciones de iones en las soluciones que entraron en contacto con los jales son mayores que con el suelo, que se encuentra en un rango donde los efectos de la salinidad son despreciables (SEMARNAT, 2000).

6.2. Crecimiento de individuos experimentales

6.2.1. Cebada (*Hordeum vulgare* L.)

Altura

De acuerdo con los datos experimentales se observa que a proporción creciente de jal en el sustrato, la altura de planta es menor con el tiempo (Fig.7). Esto es entendible considerando que, al disminuir la proporción de suelo, la planta no dispone de los nutrientes adecuados y sí se enfrenta en cambio, en proporción que aumenta, a un medio que está contaminado. Las diferencias son más significativas con el paso del tiempo llegando, incluso, el promedio de individuos de F1 a tener aproximadamente la mitad de la altura de los individuos de F5. Es notable que los individuos de F3 y F4 se mantengan prácticamente con las mismas alturas, probablemente debido a que la abundancia de nutrientes es suficiente, pero no están exentos de contaminantes como los crecidos en F5. Nótese que el tipo de transplante realizado no priva a la planta del medio en el que creció, pues se lleva a cabo desplazando de un semillero a otro a la plántula, con la mayor cantidad posible de sustrato. Los datos con estadísticos univariantes pueden consultarse en la Tabla 17 en el anexo.

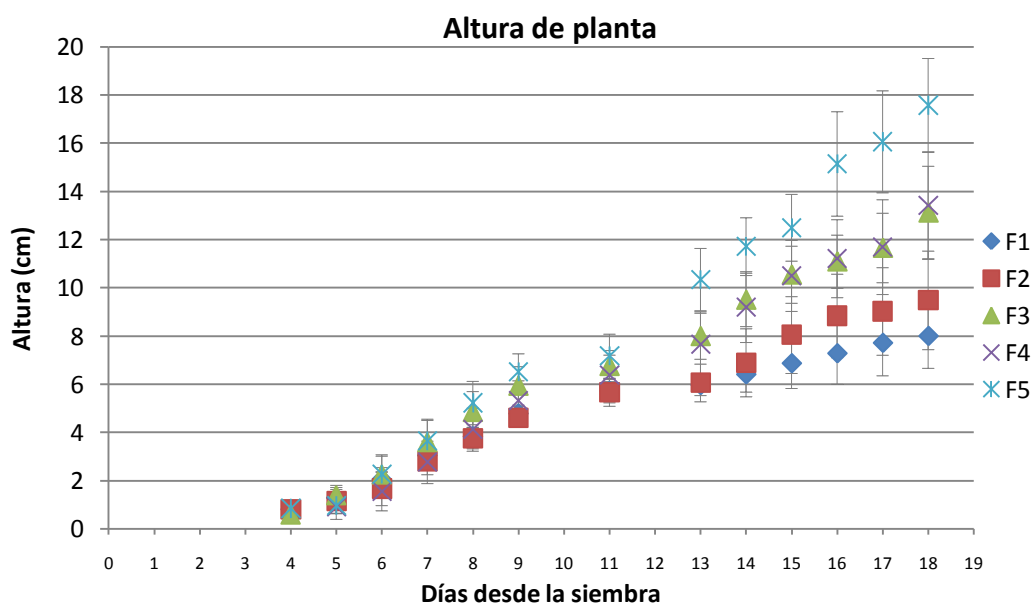


Fig. 7. Altura de planta contra tiempo en días desde la siembra (F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

El análisis de varianza, andeva (ANOVA, por sus siglas en Inglés) de un sentido revela que las diferencias significativas se presentan del día 8 en adelante, de modo que el valor de p es mayor a 0.05 para los días anteriores, por lo que antes del día 9 la altura no representa un valor a través del cual se haga evidente una diferencia entre tratamientos.

Anchura de tallo a la base

Nuevamente, se distingue la tendencia de los individuos experimentales a desarrollarse con más vigor en el sustrato menos contaminado y con el menor, en el que lo está más. Las diferencias son mayores con el paso del tiempo, alternando muy de cerca los promedios de los grosores de tallo de F3 y F2, encontrando también levemente por encima a F4, especialmente en los últimos días del experimento (Fig. 8).

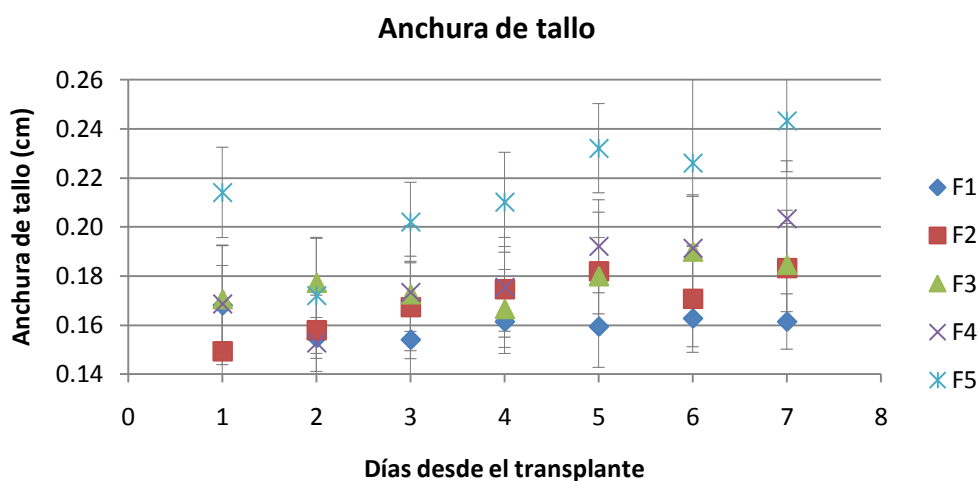


Fig. 8. Anchura de tallo a la base (F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

Anchura de hoja

Aunque la tendencia a desarrollarse mejor de la planta en la mezcla no contaminada se repite, el ancho de hoja de las otras fracciones si bien decrece, no lo hace proporcionalmente con la presencia de contaminantes exactamente. A grandes rasgos, puede apreciarse que los individuos de F1 y F2 se mantienen en valores similares, mientras que F3 y F4 se mantienen análogamente cerca (Fig. 9).

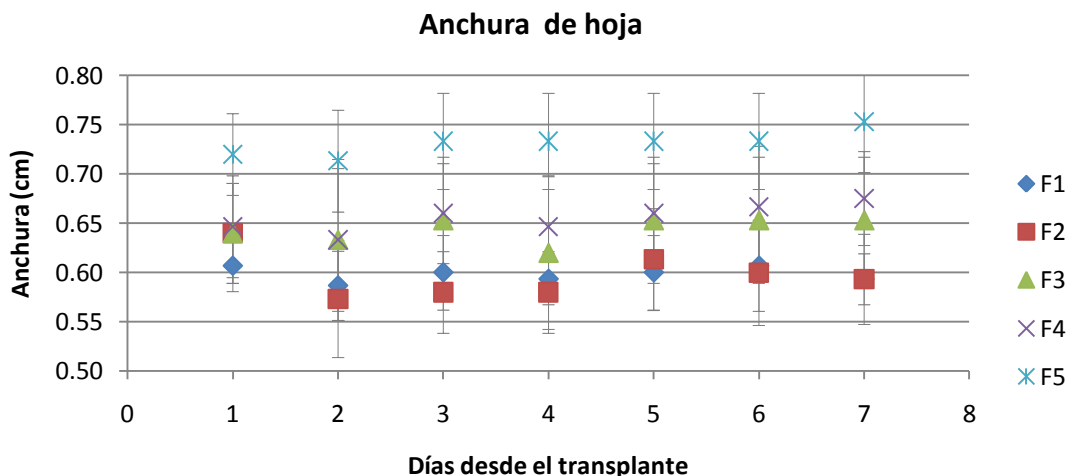


Fig. 9. Anchura de hoja vieja en plantas de cebada (F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

Clorofila

La tendencia general de la cantidad de clorofila en unidades SPAD establece las mayores diferencias con el paso del tiempo, teniendo los menores valores, nuevamente, los individuos crecidos en los sustratos con mayor contaminación. No obstante, existe una tendencia inusual respecto de los demás parámetros, en la que los individuos crecidos en F4 se mantienen al nivel e incluso algunos días, por encima de las cantidades de clorofila de todos los demás, lo que puede sugerir una explicación por el incremento de cantidades de magnesio en el sustrato, respecto de F5, pero la menor cantidad de contaminación, respecto de las demás mezclas de sustrato.

En general, la tendencia a disminuir de las cantidades de clorofila, hacia el final del experimento, puede explicarse considerando que las plantas se encuentran en semilleros y sus raíces iban alcanzando la profundidad máxima, produciéndose estrés radicular y nutricional por exploración completa del sustrato de crecimiento (Fig. 10).

Cualitativamente el gradiente de contaminación era notable, siguiendo la robustez de las plantas y su crecimiento. Fotografías ilustrativas de él se presentan en la Fig. 11.

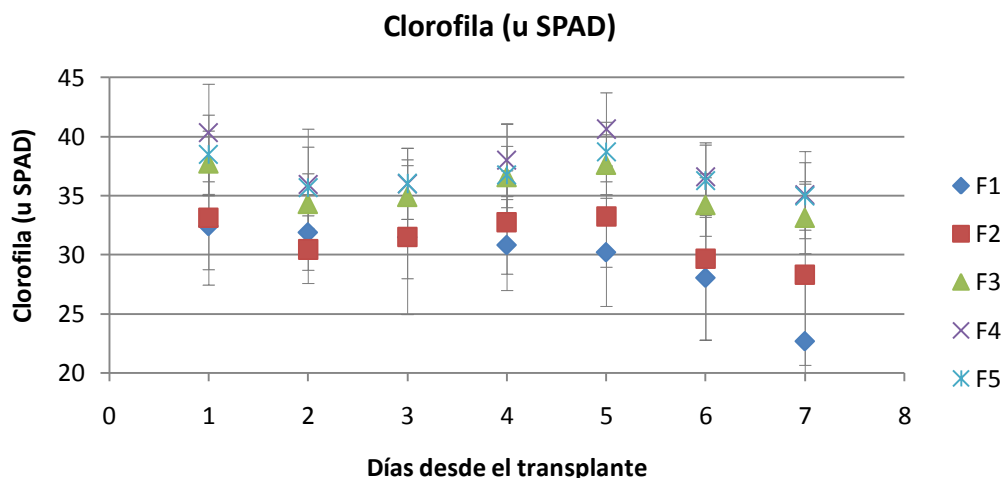


Fig. 10. Cantidad de clorofila en hoja vieja desde trasplante (F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

6.2.2. Mostaza (*Brassica juncea* L.)

Dado que el objetivo de cultivar individuos de mostaza era establecer una comparación de la absorción de metales en ellos frente a la de individuos de cebada, los parámetros fisiológicos en este caso no se siguieron con el mismo nivel de detalle.

Es bien conocida la absorción de metales por *Brassica juncea* L. e incluso se han realizado investigaciones recientes en jales (Clemente et al., 2005; Wu et al., 2006) por lo que dicha planta no podría utilizarse como bioindicador, dado que es tolerante, de modo que resultan irrelevantes sus parámetros fisiológicos para este estudio, pero sí importante su absorción de metales, como se verá más adelante.

En las Figs. 12 y 13 se aprecia el crecimiento cualitativo de la mostaza por semana.

6.3. Extracciones secuenciales

Los resultados de las cantidades de metal en los diferentes sustratos se presentan en las Tablas 11-13 para métodos p (propuesto), BCR y digestión T (total).

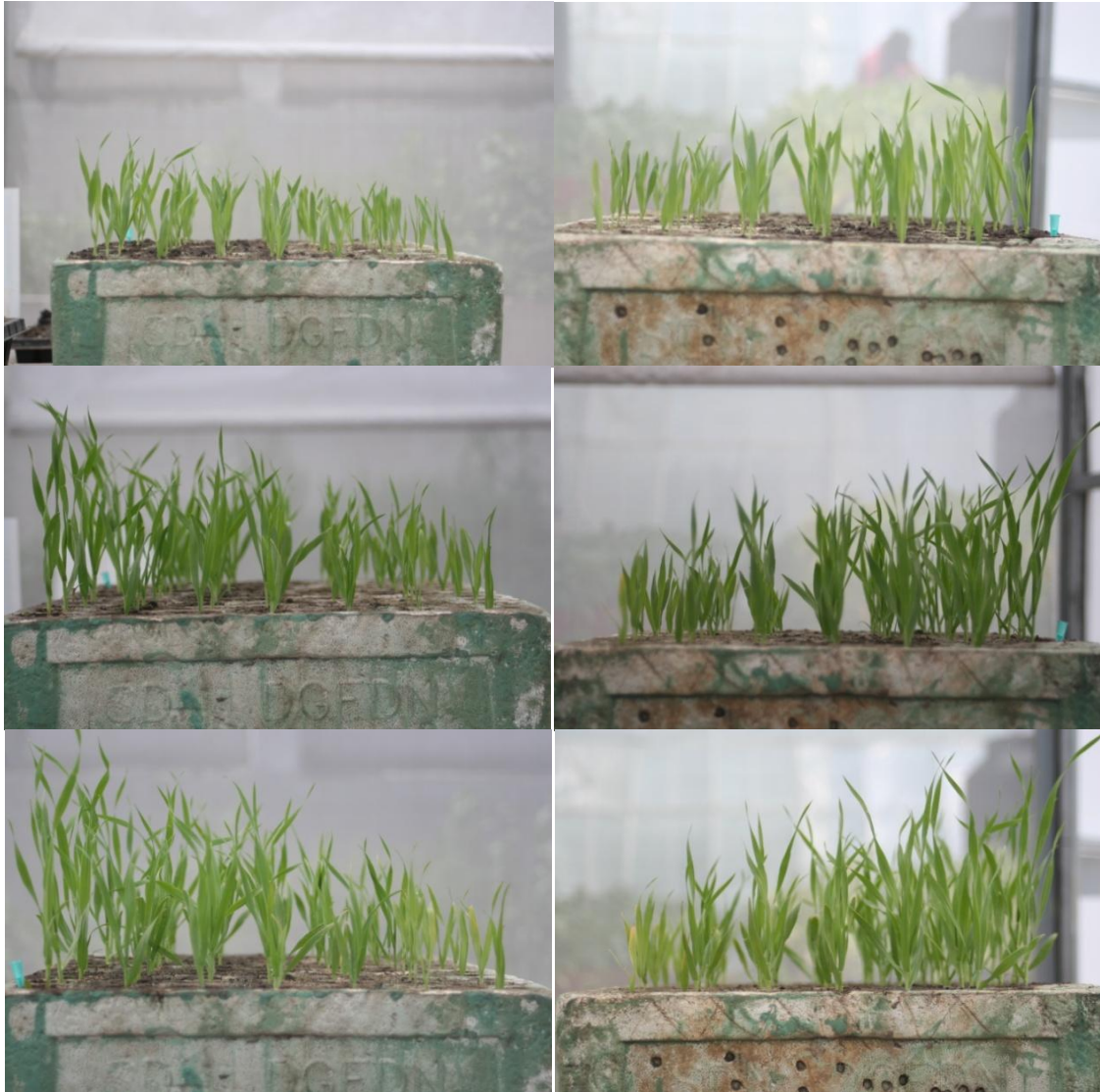


Figura 11. Fotografías de crecimiento. Ambas vistas laterales semillero 2. Columna de la izquierda: de F5 a F1. Columna de la derecha: de F1 a F5. Arriba, 2 días después de transplante; en medio, 4 días después de transplante; abajo, 6 días después de transplante



Figura 12. Crecimiento de mostaza. Arriba: primera semana (F1 línea inferior, F2 mitad de segunda línea y tercera) Abajo: segunda semana. (F1 línea superior y F2 líneas inferiores)



Figura 13. Crecimiento de mostaza. F1 a F5 de izquierda a derecha. Arriba: catorce días, abajo: veintiún días

Tabla 11. Cantidades de metales por fracción para J1 y J2 (jales) por métodos p (propuesto), BCR y T (total) en mg/kg (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

J1										
	Fracción	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Pb	Zn
p	Sol	0.0	0.3	1.1	7.6	791.3	21.5	4.4	0.0	7.6
	Int	0.0	0.8	1.3	6.9	974.5	0.0	5.2	3.0	9.2
	Ads	0.0	2.0	12.7	333.2	14857.5	9211.1	21.8	57.4	221.6
	Oxid	9.8	18.3	90.5	50.5	1060.5	473.1	63.3	15.6	3483.6
	FeMnOx	470.6	0.7	96.6	15037.7	930.9	411.0	39.7	7.3	235.6
	Res	6536.3	40.5	682.3	26991.4	3705.0	1378.4	673.0	316.3	3975.2
	Total	7016.8	62.6	884.6	42427.4	22319.7	11495.1	807.4	399.6	7932.8
BCR	Ác.sol	28.8	3.6	10.4	185.0	0.0	39.9	121.9	45.2	394.5
	Red	31.4	1.3	3.6	243.2	0.0	0.0	1.9	22.1	103.9
	Oxid	664.2	52.7	296.8	9512.1	59.5	125.4	51.4	81.1	2502.5
	Res	4700.0	47.2	598.7	60442.0	1497.7	1418.6	302.3	179.0	4637.6
	Total	5424.3	104.7	909.4	70382.4	1557.2	1583.9	477.6	327.3	7638.5
T	única	13034.0	149.8	1443.5	82577.8	3901.7	4331.7	1285.9	452.0	11077.3
J2										
p	Sol	0.0	5.0	5.5	2.9	725.0	76.9	12.7	0.0	142.3
	Int	0.0	12.4	1.4	7.9	937.0	0.0	7.2	1.2	99.5
	Ads	77.1	18.4	51.2	1035.3	14587.5	10949.7	63.4	128.2	3422.3
	Oxid	5.7	6.4	11.5	16.0	533.3	28.2	4.7	3.3	959.6
	FeMnOx	1147.7	1.5	71.8	19839.7	606.8	222.7	22.8	21.5	276.8
	Res	10853.2	81.3	976.9	30587.0	3553.3	1531.6	705.4	830.0	9179.6
	Total	12083.6	125.0	1118.3	51488.7	20942.9	12809.1	816.2	984.1	14080.0
BCR	Ác.sol	53.8	61.1	58.5	235.2	0.0	82.5	188.0	73.1	0.0
	Red	46.6	4.1	3.5	436.4	0.0	0.0	3.6	29.8	652.6
	Oxid	1697.6	104.0	455.5	23073.4	0.0	65.0	59.2	94.9	9671.0
	Res	12590.1	88.7	658.3	65338.9	1534.9	2004.0	342.4	659.2	10405.7
	Total	14388.0	258.0	1175.8	89083.8	1534.9	2151.5	593.3	857.0	20729.3
T	única	20869.2	285.8	1443.3	72461.1	3819.2	3606.4	1454.7	910.4	28568.8

Tabla 12. Cantidades de metales por fracción para M y V (material y vertisol) por métodos p (propuesto), BCR y T (total) en mg/kg (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

M										
	Fracción	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Pb	Zn
P	Sol	0.0	0.0	0.0	2.8	610.4	8.2	0.5	2.0	1.2
	Int	0.0	0.3	1.7	43.6	1029.3	0.0	116.4	4.7	7.0
	Ads	247.5	0.0	10.3	504.3	12145.0	7465.8	49.4	799.7	61.3
	Oxid	2.6	0.4	8.0	2.8	392.0	4.2	0.5	4.4	55.2
	FeMnOx	261.2	0.3	123.7	10113.6	446.0	262.5	18.9	26.3	259.1
	Res	5491.2	20.6	1984.7	17620.8	3295.2	1171.2	459.2	2397.2	1813.4
	Total	6002.5	21.7	2128.4	28287.9	17917.8	8912.1	644.8	3234.2	2197.1
BCR	Ác.sol	54.5	2.6	6.5	290.7	42.4	63.5	185.5	511.3	112.3
	Red	48.4	0.7	5.3	836.8	0.0	43.9	15.3	340.8	27.5
	Oxid	565.7	29.6	697.7	15649.3	37.0	177.7	17.9	930.5	2925.0
	Res	9275.2	36.1	1802.1	60875.7	1086.0	3703.1	275.1	3527.2	3351.3
	Total	9943.8	69.0	2511.6	77652.4	1165.4	3988.2	493.8	5309.9	6416.1
T	única	15005.5	103.6	4663.8	73525.0	4757.5	5488.3	1263.0	6668.8	9726.9
V										
p	Sol	0.0	0.0	3.4	12.6	754.3	967.4	8.6	0.0	2.6
	Int	0.0	0.6	1.4	10.2	1077.7	0.0	5.5	32.8	2.8
	Ads	0.0	0.0	0.0	162.7	12651.3	14223.8	92.1	0.0	19.9
	Oxid	0.0	0.0	1.6	113.5	84.1	9.9	2.0	3.1	3.1
	FeMnOx	5.0	0.0	46.1	10197.8	3112.8	507.0	91.9	40.0	101.9
	Res	95.2	0.0	46.1	10197.8	3112.8	507.0	91.9	40.0	101.9
	Total	100.2	0.6	98.5	20694.5	20792.8	16215.0	292.1	116.0	232.3
BCR	Ác.sol	0.0	0.4	1.9	140.8	103.6	575.3	126.9	6.6	25.1
	Red	8.1	0.0	4.9	224.3	38.7	129.9	114.2	8.6	7.3
	Oxid	13.6	0.9	14.8	244.7	50.7	76.7	19.1	33.2	30.0
	Res	247.7	6.6	73.2	17642.7	1886.1	1550.1	62.5	46.5	326.3
	Total	269.3	7.9	94.8	18252.5	2079.1	2332.0	322.8	94.9	388.7
T	única	666.2	10.8	178.3	21042.8	3622.3	616.7	571.4	227.5	637.4

Tabla 13. Cantidades de metales por fracción para s921 (referencia) por métodos p (propuesto), BCR y T (total) en mg/kg (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red:) reductible)

s921										
	Fracción	As	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Pb	Zn
P	Sol	0.0	0.0	5.7	8.7	792.2	1379.9	0.9	0.0	2.6
	Int	0.0	1.1	2.5	27.5	1070.4	0.0	89.0	3.2	10.4
	Ads	0.0	0.0	18.9	867.1	12965.8	14370.4	235.3	41.3	124.3
	Oxid	0.0	0.0	3.3	0.0	369.4	3.8	0.3	0.0	1.5
	FeMnOx	9.4	0.0	3.4	457.9	181.8	141.4	7.2	3.3	14.4
	Res	41.7	0.0	42.9	10126.1	4540.0	391.6	101.7	53.2	79.8
	Total	51.2	1.1	76.6	11487.3	19919.6	16287.1	434.5	101.1	232.9
BCR	Ác.sol	4.3	1.7	3.2	18.8	117.9	2286.2	276.7	13.1	110.3
	Red	3.8	0.5	3.8	496.7	34.2	195.9	170.3	10.1	63.0
	Oxid	3.5	0.3	19.0	572.7	50.8	137.5	37.9	49.8	65.8
	Res	103.7	4.4	86.8	20406.7	3577.0	4149.7	134.8	63.1	157.2
	Total	115.3	6.9	112.8	21494.8	3779.9	6769.4	619.6	136.2	396.3
T	única	544.5	9.9	221.9	20348.0	7330.5	852.3	846.5	318.4	669.1

Tabla 14. Comparativo de recobros de métodos p, BCR y T

		As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
J1	p/BCR	129.36%	59.74%	97.27%	60.28%	169.06%	122.07%	103.85%
	BCR/ T	41.62%	69.90%	63.00%	85.23%	37.14%	72.42%	68.96%
	p/T	53.83%	41.76%	61.28%	51.38%	62.79%	88.40%	71.61%
J2	p/BCR	83.98%	48.45%	95.11%	57.80%	137.59%	114.83%	67.92%
	BCR/ T	68.94%	90.28%	81.47%	122.94%	40.78%	94.14%	72.56%
	p/T	57.90%	43.74%	77.48%	71.06%	56.11%	108.10%	49.28%
M	p/BCR	60.36%	31.40%	84.74%	36.43%	130.57%	60.91%	34.24%
	BCR/ T	66.27%	66.62%	53.85%	105.61%	39.10%	79.62%	65.96%
	p/T	40.00%	20.92%	45.64%	38.47%	51.05%	48.50%	22.59%
V	p/BCR	37.19%	7.57%	103.90%	113.38%	90.49%	122.21%	59.76%
	BCR/ T	40.43%	73.14%	53.16%	86.74%	56.50%	41.71%	60.98%
	p/T	15.03%	5.54%	55.24%	98.34%	51.12%	50.97%	36.44%
s921	p/BCR	44.35%	16.60%	67.91%	53.44%	70.12%	74.19%	58.77%
	BCR/ T	21.18%	69.84%	50.83%	105.64%	73.20%	42.80%	59.22%
	p/T	9.40%	11.59%	34.52%	56.45%	51.33%	31.75%	34.81%

En general, se encuentra que con J2 se tiene mayor cantidad de metal por kilogramo de materia seca que con respecto a J1 y a M. Esto puede explicarse considerando que, dado el pH de 3.7 de J2, puede suponerse que el material neutralizante que es adicionado a los jales para contrarrestar la acidez de las reacciones de oxidación –usualmente roca caliza, compuesta por carbonato u óxido de calcio (Espinosa et al., 2009)- ya se ha consumido. En una reacción ácido base, el carbonato de calcio liberaría CO₂, dejando mayor cantidad de mineral por unidad de masa que en J1, donde aún se mantiene cierta proporción de éste, pues el pH = 6.3, hecho sugerido por el pH de los dos distintos jales (Tabla 11).

Entre los metales más abundantes para J1 y J2 se encuentran el Fe, el K y el Mg (orden de 10⁴ mg kg⁻¹). Este hecho está de acuerdo con la mineralogía reportada por Armienta y colaboradores (2001), Romero y colaboradores (2006) y Espinosa y colaboradores (2009), para la misma veta minera puesto que en los minerales más frecuentemente encontrados, como pirrotita, pirita, goethita y magnetita, el hierro es uno de los componentes de dichos minerales. Si bien K y Mg no son componentes de las redes cristalinas en dichos minerales, ambos pueden encontrarse ya sea como contraiones del material neutralizante o como cationes de intercambio acompañantes de los minerales, lo que está en consonancia con su alta cantidad. Adicionalmente, la presencia de Fe es determinante en los procesos de oxidación de los jales y de acidificación del medio por hidrólisis, como se describe más adelante.

Las cantidades de As para J1 y J2 (orden de 10³ mg kg⁻¹) se encuentran en el rango reportado por Méndez y Armienta (2003) para residuos sulfurados de actividad minera, siendo este elemento del orden de abundancia del Zn, considerando la mayor proporción de metales en J2 respecto de J1, por la razón arriba mencionada respecto al valor de pH (Tabla 11).

Como se esperaba, en los residuos de actividad minera se pueden encontrar, en menor medida, Pb y Cu, dado que estos son dos metales de explotación en la mina. Del mismo orden de magnitud en cantidad se halla el Mn en ambos minerales (orden de 10² mg kg⁻¹). El Cd es el metal que se encuentra en menor proporción, lo cual está en concordancia también con los estudios de Espinosa y colaboradores (2009).

El material encontrado en los alrededores de la mina (M), debido a que tiene las más altas proporciones de Pb y Cu respecto de los jales (orden de 10³ mg kg⁻¹), se presume puede ser el mineral de proceso, es decir, aquel que está por ingresar a la cadena de beneficio donde se le

retirá la parte útil al beneficio de ellos. Las cantidades de As se mantienen en el orden de J1 y J2, aunque Zn disminuye (Tabla 12).

El suelo V presenta mínimas cantidades de Cd (orden $< 10^2 \text{ mg kg}^{-1}$), un metal contaminante que difícilmente podría tener acceso a dicho sustrato en la zona urbana donde se encuentra. En cuanto a Pb, la proporción en que dicho metal se presenta es de alrededor de 30 mg/kg por debajo del promedio reportado por Morton y colaboradores (2009) para suelos contaminados del área metropolitana. Adicionalmente, de acuerdo con los reportes de Finster y colaboradores (2004), aquél es un valor comprendido dentro de un suelo contaminado por actividad industrial. El valor de As se encuentra en el orden de magnitud de un suelo contaminado (Ongley et al., 2007), aunque en la parte inferior de la escala de contaminación por dicho metaloide (10^2 mg kg^{-1}). En el suelo control V existen también cantidades de metales nutrimentales (Zn, Fe, Cu) que permiten el desarrollo agrícola, que es la principal actividad a la que está dedicado (Tabla 12).

Uno de los problemas más comunes de los métodos de extracciones secuenciales se encuentra en las discrepancias de los valores totales de las cantidades de metal encontrado frente a un método de digestión total. Existen diversas razones por las que esto puede ocurrir. A grandes rasgos son los siguientes: puede existir una redistribución de los analitos en las fases durante la extracción y después de ella, una distribución incompleta de ellos dadas las condiciones mineralógicas o incluso una precipitación de nuevas fases minerales durante la extracción y/o procesamiento del extracto (Bacon, 2008).

Adicionalmente, las operaciones de trasvase dificultan la conservación de masa, conduciendo a recobros menores de lo esperado. Tal es el caso de los recobros que se presentan para ambos métodos (v. Tabla 14) frente a la digestión total. En general, puede decirse que el método propuesto tiene mejores recobros que el método BCR para casi todos los metales en cuanto a J1. No obstante, para J2 el método BCR da recobros del 10% al 30% mayores para todos los metales excepto Pb y As. De acuerdo con ello, puede decirse que el método desarrollado en este trabajo presenta mejores recobros totales para jales que, como se describe adelante, no han sufrido oxidación ácida, que es el caso de J1. No obstante, BCR y p tienen ambos valores de alrededor del 50% de los valores hallados con T.

En general, existen recobros menores y mayor discrepancia entre ellos, para elementos que se encuentran en cantidades mínimas en el sustrato, como Cd para el suelo control V o suelo de

referencia s921, lo que puede explicarse porque dichos elementos se vuelven no detectables instrumentalmente, si se distribuyen en distintas fracciones. Gráficos de barras comparativas de metales por método constan en los Anexos, para J1 (Figs. 20 y 21), J2 (Figs. 22 y 23) y M (Figs. 24 y 25).

6.4. Proporciones fraccionales

A continuación se presentan los gráficos de pastel para p y BCR de J1 y J2 (Figs. 14 y 15) con sus respectivos valores numéricos tabulados (Tablas 15 y 16).

En consonancia con lo reportado por Méndez y Armienta (2003), las fracciones más abundantes de metales en J1 y J2 son las residuales (Figs. 14 y 15), tanto para el método de extracción BCR como para el método propuesto p. El hecho puede explicarse a partir de la composición original de los minerales de la zona, rica en sulfuros refractarios (Ongley et al., 2007). Esta consideración corresponde aún más con los datos experimentales, tomando en cuenta que el presunto mineral de ingreso, M, también posee altas cantidades de Pb, As y Fe en la fracción residual.

Por otro lado, el intemperismo también juega un papel importante al explicar el predominio de dicha fracción en la composición, dada la función doble que posee de transformar a las fracciones más lábiles, eliminando las fracciones móviles y formar nuevos minerales más persistentes aún.

Ejemplo de este tipo de proceso se tiene en la formación de minerales secundarios como óxidos de arsénico, arsenatos de hierro y otros arsenatos cristalizados a partir de los sulfuros originales, que por ellos mismos son altamente refractarios, como ha sido revisado ampliamente (Drahota y Filippi, 2009).

J1

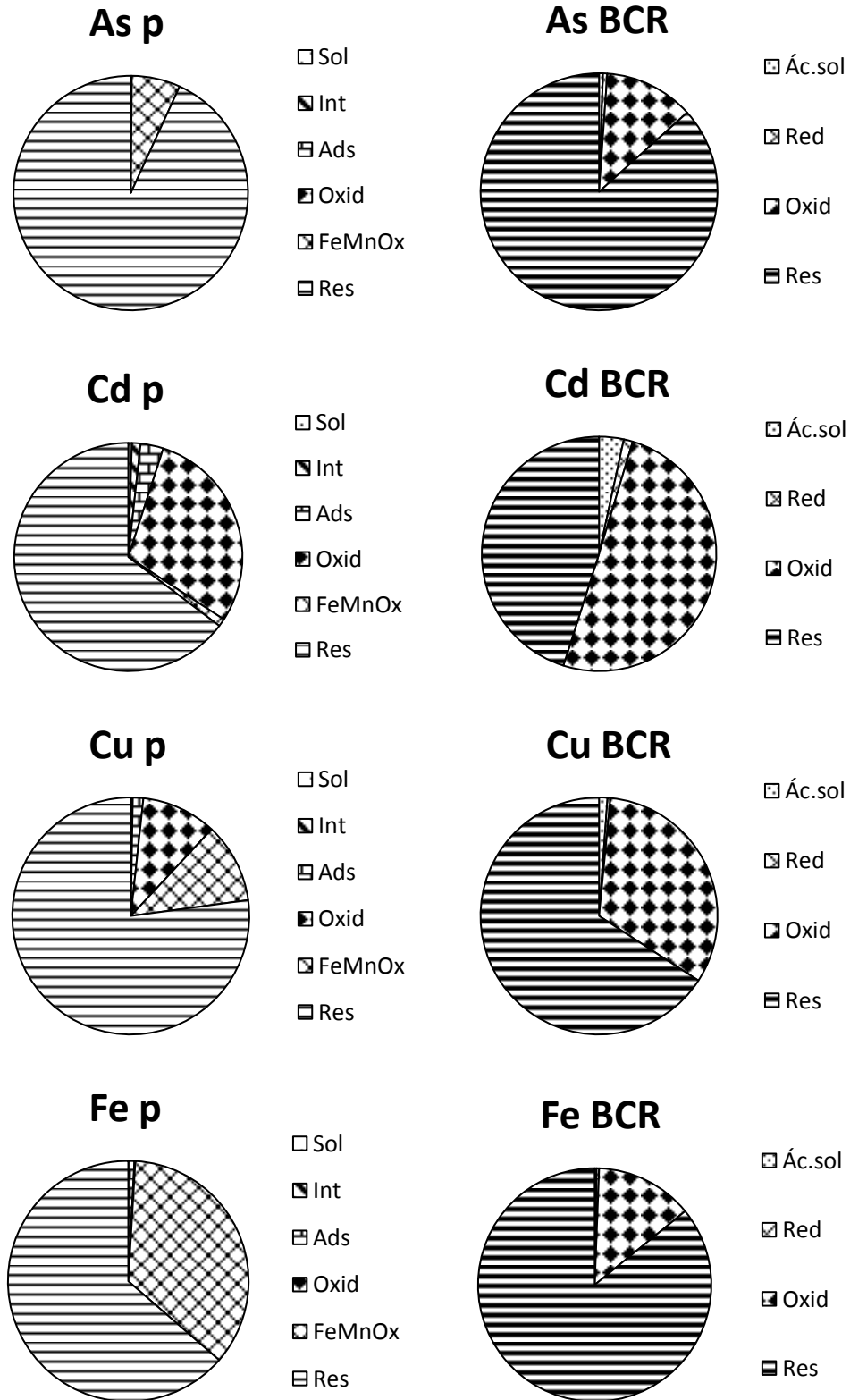


Figura 14a. Gráficos circulares de J1 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

J1

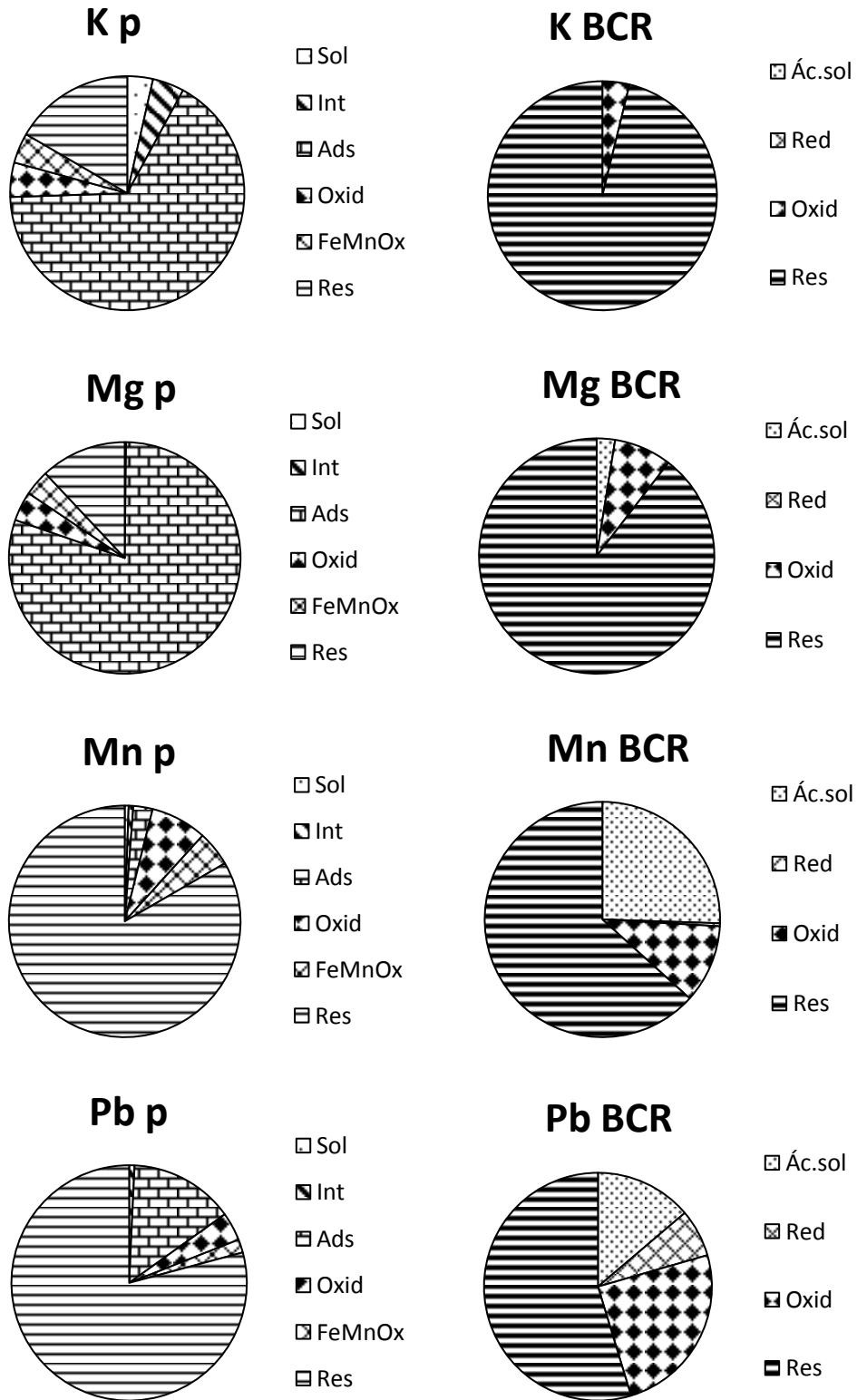


Figura 14b. Gráficos circulares de J1 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

J1

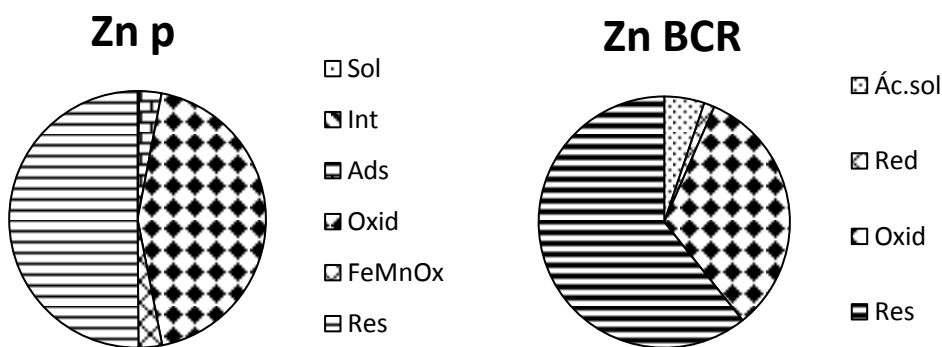


Figura 14c. Gráficos circulares de J1 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

Tabla 15. Porcentajes por fracción para metal en J1

J1 Porcentual		As p	Cd p	Cu p	Fe p
Propuesto	Fracción				
	Sol	0.00%	0.51%	0.13%	0.02%
	Int	0.00%	1.22%	0.14%	0.02%
	Ads	0.00%	3.24%	1.44%	0.79%
	Oxid	0.14%	29.24%	10.24%	0.12%
	FeMnOx	6.71%	1.10%	10.92%	35.44%
	Res	93.15%	64.68%	77.14%	63.62%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	
		As BCR	Cd BCR	Cu BCR	Fe BCR
BCR	Fracción				
	Ác.sol	0.53%	3.40%	1.15%	0.26%
	Red	0.58%	1.25%	0.39%	0.35%
	Oxid	12.24%	50.28%	32.63%	13.51%
	Res	86.65%	45.08%	65.83%	85.88%
	Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

J1 Porcentual		K p	Mg p	Mn p	Pb p	Zn p
Propuesto	Fracción					
	Sol	3.55%	0.19%	0.55%	0.00%	0.10%
	Int	4.37%	0.00%	0.64%	0.74%	0.12%
	Ads	66.57%	80.13%	2.69%	14.36%	2.79%
	Oxid	4.75%	4.12%	7.84%	3.91%	43.91%
	FeMnOx	4.17%	3.58%	4.91%	1.82%	2.97%
	Res	16.60%	11.99%	83.36%	79.17%	50.11%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	
		K BCR	Mg BCR	Mn BCR	Pb BCR	Zn BCR
BCR	Fracción					
	Ác.sol	0.00%	2.52%	25.52%	13.80%	5.17%
	Red	0.00%	0.00%	0.41%	6.75%	1.36%
	Oxid	3.82%	7.92%	10.77%	24.76%	32.76%
	Res	96.18%	89.56%	63.30%	54.69%	60.71%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	

J2

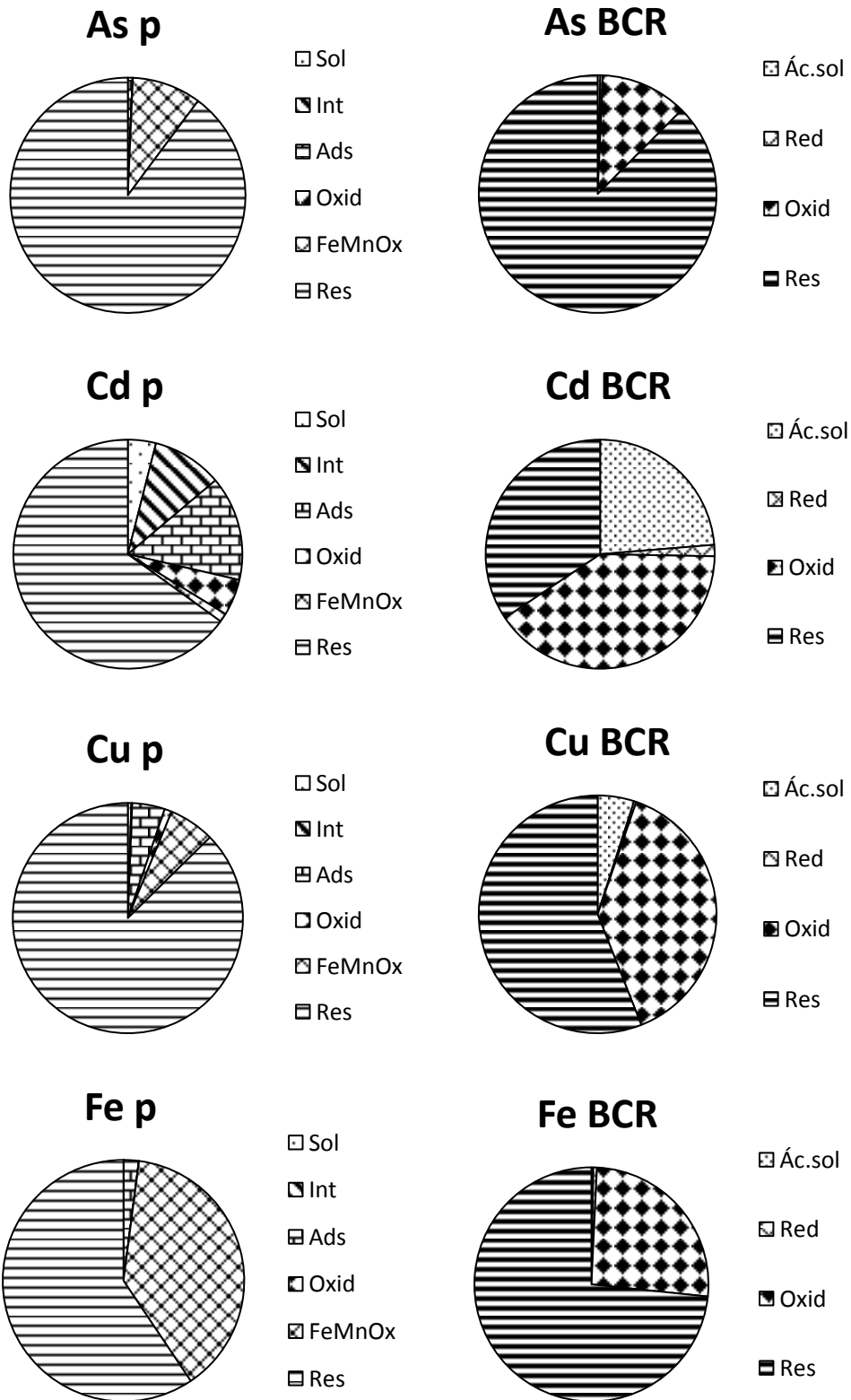


Figura 15a. Gráficos circulares de J2 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

J2

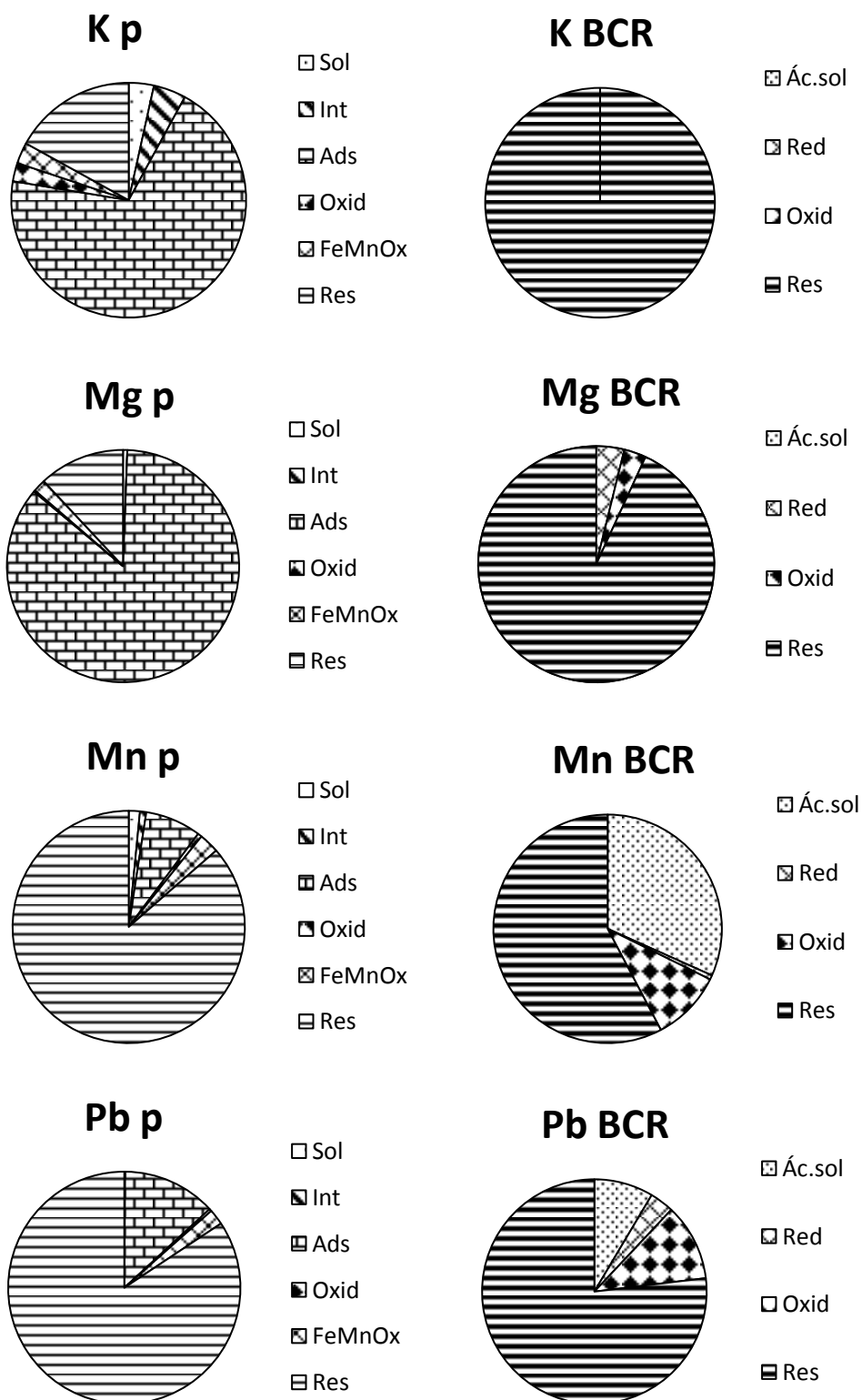


Figura 15b. Gráficos circulares de J2 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

J2

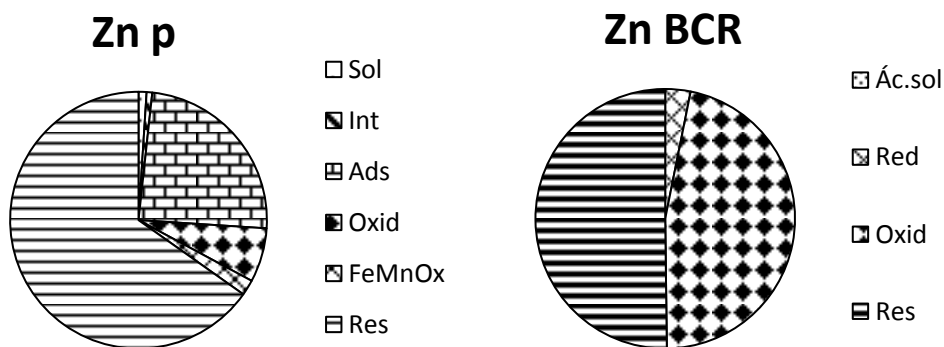


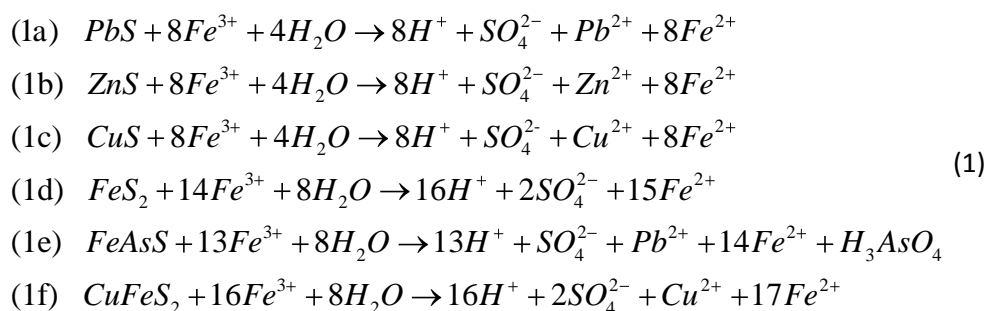
Figura 15c. Gráficos circulares de J2 por metal y método. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

Tabla 16. Porcentajes por fracción para metal en J2

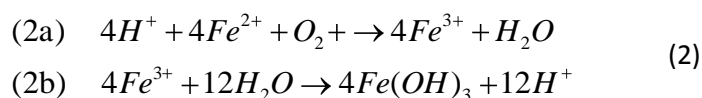
J2 Porcentual		As p	Cd p	Cu p	Fe p
Propuesto	Fracción				
	Sol	0.00%	3.96%	0.49%	0.01%
	Int	0.00%	9.90%	0.12%	0.02%
	Ads	0.64%	14.76%	4.58%	2.01%
	Oxid	0.05%	5.14%	1.03%	0.03%
	FeMnOx	9.50%	1.23%	6.42%	38.53%
	Res	89.82%	65.02%	87.36%	59.41%
	Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
		As BCR	Cd BCR	Cu BCR	Fe BCR
BCR	Fracción				
	Ác.sol	0.37%	23.69%	4.97%	0.26%
	Red	0.32%	1.60%	0.30%	0.49%
	Oxid	11.80%	40.33%	38.74%	25.90%
	Res	87.50%	34.38%	55.99%	73.35%
		Total	100.00%	100.00%	100.00%

J2 Porcentual		K p	Mg p	Mn p	Pb p	Zn p
Propuesto	Fracción					
	Sol	3.46%	0.60%	1.55%	0.00%	1.01%
	Int	4.47%	0.00%	0.88%	0.12%	0.71%
	Ads	69.65%	85.48%	7.77%	13.03%	24.31%
	Oxid	2.55%	0.22%	0.58%	0.33%	6.82%
	FeMnOx	2.90%	1.74%	2.80%	2.18%	1.97%
	Res	16.97%	11.96%	86.42%	84.34%	65.20%
	Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
		K BCR	Mg BCR	Mn BCR	Pb BCR	Zn BCR
BCR	Fracción					
	Ác.sol	0.00%	3.83%	31.69%	8.53%	0.00%
	Red	0.00%	0.00%	0.61%	3.47%	3.15%
	Oxid	0.00%	3.02%	9.99%	11.08%	46.65%
	Res	100.00%	93.14%	57.72%	76.92%	50.20%
	Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Las reacciones que están involucradas en la oxidación de jales sulfurados, según la literatura (Blodau, 2006; Murshed et al., 2003; Rimstidt et al., 1994), son:



Todo el ion hierro (II) producido por dichas reacciones, a su vez, al entrar en contacto con el oxígeno del aire se oxida a ion hierro (III) y este último produce hidrólisis, que resulta en el aporte directo de más iones hidronio al sistema, según las reacciones siguientes (Aguirre, 2001):



Cabe mencionar que el mecanismo, a través del cual ocurren, involucra tanto procesos químicos como biológicos. De particular importancia es la oxidación de la pirita (FeS_2) pues es el suministro primario de iones hierro (II) para el sistema químico. Dicha oxidación procede, en primera instancia, a través de la reacción con oxígeno o bien vía proceso microbiológico-enzimático. No obstante, dada la baja afinidad de la superficie del mineral por el oxígeno molecular, el ion hierro (III) apenas se halla presente, oxida cinéticamente más rápido al mineral (1d), aunque su potencial no sea tan oxidante como el del primero. A su vez, el ión hierro (II) producto de la oxidación del mineral lleva a cabo su propio proceso de oxidación (2a). En resumen, puede decirse que a valores altos de pH, situación que puede ocurrir al haber un exceso de material neutralizante, la oxidación de Fe(II) a Fe(III) procede rápidamente sin mediación biológica. Sin embargo, para valores bajos de pH y cercanos a la neutralidad, bacterias como *Thiobacillus ferrooxidans* o *Acidithiobacillus ferrooxidans* aceleran en un par de órdenes de magnitud la reacción de oxidación a hierro (III) y, consistentemente, aumentan la tasa de oxidación de la pirita (Blodau, 2006; Rimstidt et al., 1994).

También se sabe que el ion Fe(III) participa catalíticamente en la oxidación de los demás minerales sulfurados (Rimstidt et al., 1994), procediendo tal como se ha descrito (1).

Todas las reacciones discutidas tienen repercusiones notables en la composición química de los jales. Por una parte, incrementan la acidez, como se sugirió tanto por la apariencia, como

por la determinación de pH de J2, hecho que se ha corroborado en otras investigaciones realizadas en otras zonas mineras mexicanas (Lizárraga-Mendiola et al., 2008, 2009). En otro sentido, consumen la parte oxidable de ellos, razón que explica la tendencia hallada de menor proporción de metales en la parte oxidable -como sulfuros- en toda la serie de metales de J2 respecto a J1, de acuerdo con la extracción p (Figs. 14 y 15).

Por otro lado, estas mismas reacciones explican que los metales en J2 se presenten en fracciones adsorbidas, intercambiables y solubles, como Cd, Cu, Mn, Pb y Zn (Fig. 15). Dado que las reacciones de oxidación los convierten de la fracción oxidable -como sulfuros- a disponibles, dependiendo de las condiciones de pH y concentración, éstos pueden pasar a la parte soluble, intercambiable o adsorbida. Esto queda manifiesto en el incremento de estas proporciones en J2 respecto de J1 (Fig. 15). En este sentido, comparando el método propuesto con el BCR se halla que existen metales en las fracciones solubles e intercambiables, aunque en proporciones bajas, caso de Cd en J2, por ejemplo. En el método propuesto, se tiene una variedad de fracciones donde están presentes soluble, intercambiable y adsorbida, mientras en el método BCR aproximadamente esta misma proporción se unifica bajo la fracción ácido-soluble, lo cual da información más completa sobre la movilidad y biodisponibilidad de Cd. Todos los valores de los porcentajes se encuentran en las Tablas 15 y 16. Las proporciones para M constan en el anexo correspondiente (Fig. 26, v Anexo).

En otro sentido, el As es abundante en la fracción de óxidos de Fe y Mn, dado que en forma de arsenato o arsenito se encuentra unido a las superficies oxídicas por adsorción, como se aprecia en la Fig. 16.

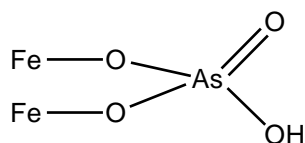


Fig. 16. As ligado a óxidos de Fe (también puede sustituirse Fe por Mn)

Si bien el Fe(III) no es nativo de los minerales, dada la composición reportada de ellos, el hierro que se libera de los minerales sulfurados, ya sea que forme óxidos -tal como se evidencia por la proporción que tiene en las fracciones del método propuesto para J1 o J2- o sea que permanezca en forma de ión Fe(III), puede catalizar las reacciones de oxidación de los sulfuros metálicos. Como se ha dicho, a partir del Fe(II) producto de la reacción redox, el oxígeno produce nuevamente Fe(III), listo para entrar en el ciclo de nuevo por oxidación (Lizárraga-

Mendiola et al., 2008, 2009). Especialmente en los minerales pulverizados las reacciones de oxidación proceden mucho más fácilmente en comparación con las formas parentales, debido a la mayor superficie de reacción y a los procesos de hidrólisis ácida por el ion hierro (III) que facilitan su oxidación.

6.5. Análisis de las plantas

Las cantidades de metal por kilogramo de materia seca (en mg kg^{-1}) de la parte aérea para los individuos experimentales de cebada y mostaza se presentan en las siguientes gráficas. Todos los valores pueden consultarse en la Tabla 18 con sus respectivos estadísticos univariantes, en el Anexo.

La tendencia para hierro y magnesio en cebada es similar: los individuos crecidos en la mezcla F2 absorben mayor cantidad, disminuyendo paulatinamente hasta los crecidos en F5. En cambio, la mostaza es consistente entre los dos metales, con su propia tendencia: una cantidad media se absorbe en los individuos crecidos en F1, disminuyendo al mínimo con los de F2 e incrementándose hacia el grupo de F5. Considerando que se trata de metales nutrimentales, se sugiere que los individuos de cebada de la mezcla F2 tienen a la vez una gran cantidad de metales (por la proporción alta de jal) pero también otros nutrientes del suelo (N, P) que le permiten intentar sobreponerse al estrés y desarrollarse. Esta situación no ocurre en el caso de F1, donde sólo existe jal. Dado que la cantidad de metales es excesiva en las mezclas que contienen jal o donde sólo está presente éste. En cuanto disminuye la proporción de él en el sustrato, disminuye también la cantidad traslocada a la parte aérea (Fig. 17).

Siendo la mostaza un cultivo más tolerante, absorbe la mayor cantidad de hierro y una media para magnesio, en los individuos que crecen en F1. Cuando el jal está combinado con suelo, a partir de la mezcla F2 a la F5, la cantidad absorbida disminuye, volviendo a incrementarse con la mayor proporción de suelo desde F2 hasta F5 (Fig. 18), pues la planta puede nutrirse mejor

La diferencia entre la cantidad de magnesio y hierro acumulados por cada una de las especies es, en general, de un orden de magnitud.

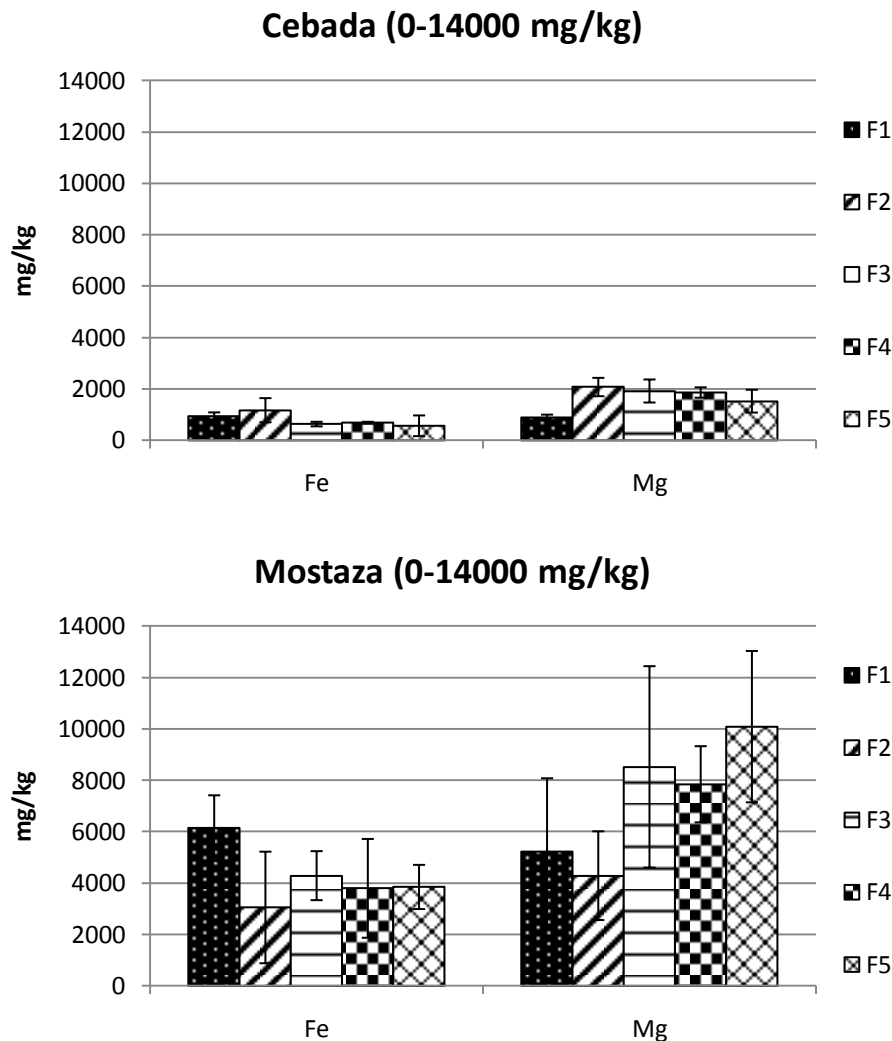


Fig. 17. Cantidades de Fe y Mg en cebada (superior) y mostaza (inferior) por kilogramo de materia seca de parte aérea(F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

Es interesante observar que, mientras que los valores de cebada no superan los 2000 mg/kg, excepto en el caso de los individuos crecidos en F5 para magnesio, la mostaza alcanza un máximo de 10,000 mg/kg; análogamente, esto ocurre también para el Fe. Si bien los valores encontrados para este último no pueden considerarse normales, Clemente y colaboradores (2005) han reportado cantidades 30% aún mayores.

Dado que estos metales son útiles para los individuos experimentales, las vías de acceso a ellos pueden ser descritas en términos de la nutrición vegetal.

Para As se manifiesta el carácter diferente de cada uno de los cultivos frente a contaminantes: mientras la cebada lo excluye prácticamente, teniendo niveles inferiores a los 25 mg/kg, *Brassica juncea* L. lo absorbe en cantidades similares al Zn. Estas cantidades son similares a las publicadas por Gupta y colaboradores (2009). Se sugiere que el As que se encuentra unido a los óxidos de Fe y Mn se libera por reacciones de intercambio aniónico, favorecidas por una parte, por los aniones que libera la planta, sean parte del balance iónico que mantiene al nutrirse o por ligantes secuestradores de metales que la planta produce como mecanismo de defensa y compiten por los sitios de intercambio aniónico.

En todo caso, la acidificación que produce la planta al exudar iones hidronio y los mencionados aniones permiten, por un lado, la liberación de estos de las superficies de los óxidos u oxídicas y, por otro, el acceso del ión arsenato o arsenito en forma neutra (Fig. 18).

Para el cultivo de cebada la cantidad absorbida de zinc se incrementa hasta llegar al máximo en la mezcla F4, como si se tratara de una fertilización. La mostaza en cambio tiene su máximo en los individuos crecidos en F1, volviendo a alcanzar un máximo en F3 (Fig. 18).

En general, como para Fe y Mg, la mostaza ha absorbido mayor cantidad de metal por kilogramo de materia seca.

Para plomo, cobre y manganeso, una vez más (V. Fig. 19), las cantidades de metal por kilogramo de materia seca son mayores en el cultivo de mostaza que en el de cebada. En el caso específico de plomo, *Brassica juncea* L. alcanza niveles superiores a los reportados por Gupta y colaboradores (2009), mientras que la cebada permanece excluyente de dicho metal. Jones (2005) señala que los niveles de Mn para ambos cultivos se encuentran en el intervalo de esta investigación, aunque también menciona que, en el de Cu, la mostaza lo excede.

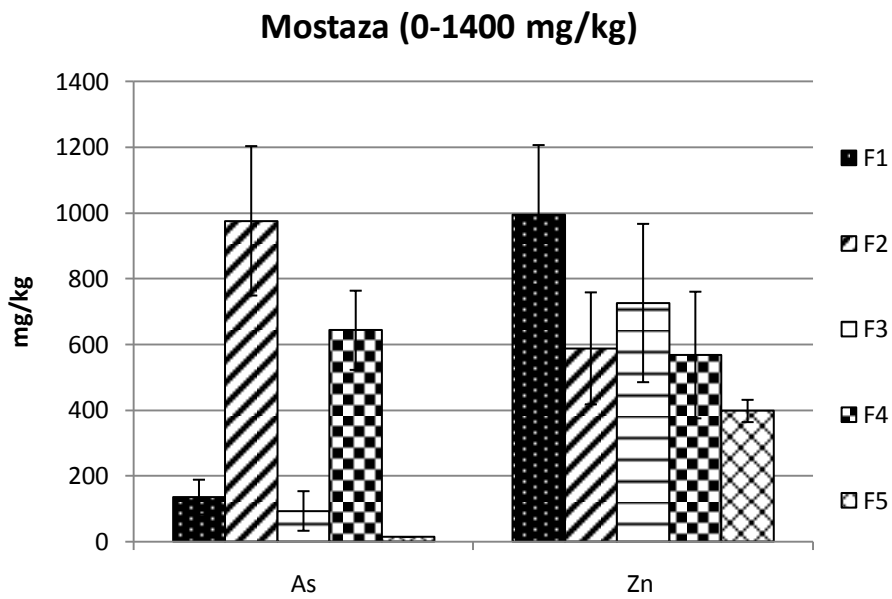
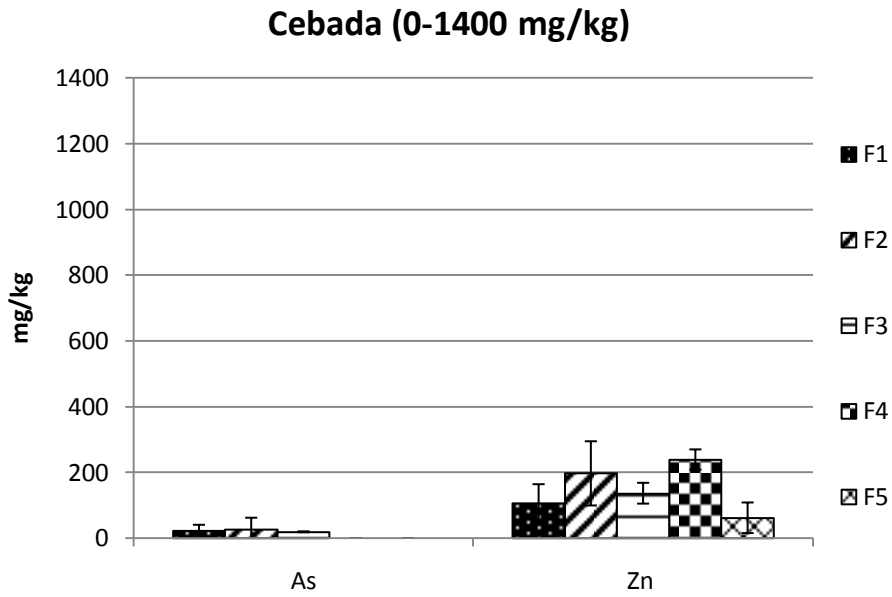


Fig. 18. Cantidades de As y Zn en cebada (superior) y mostaza (inferior) por kilogramo de materia seca de parte aérea(F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

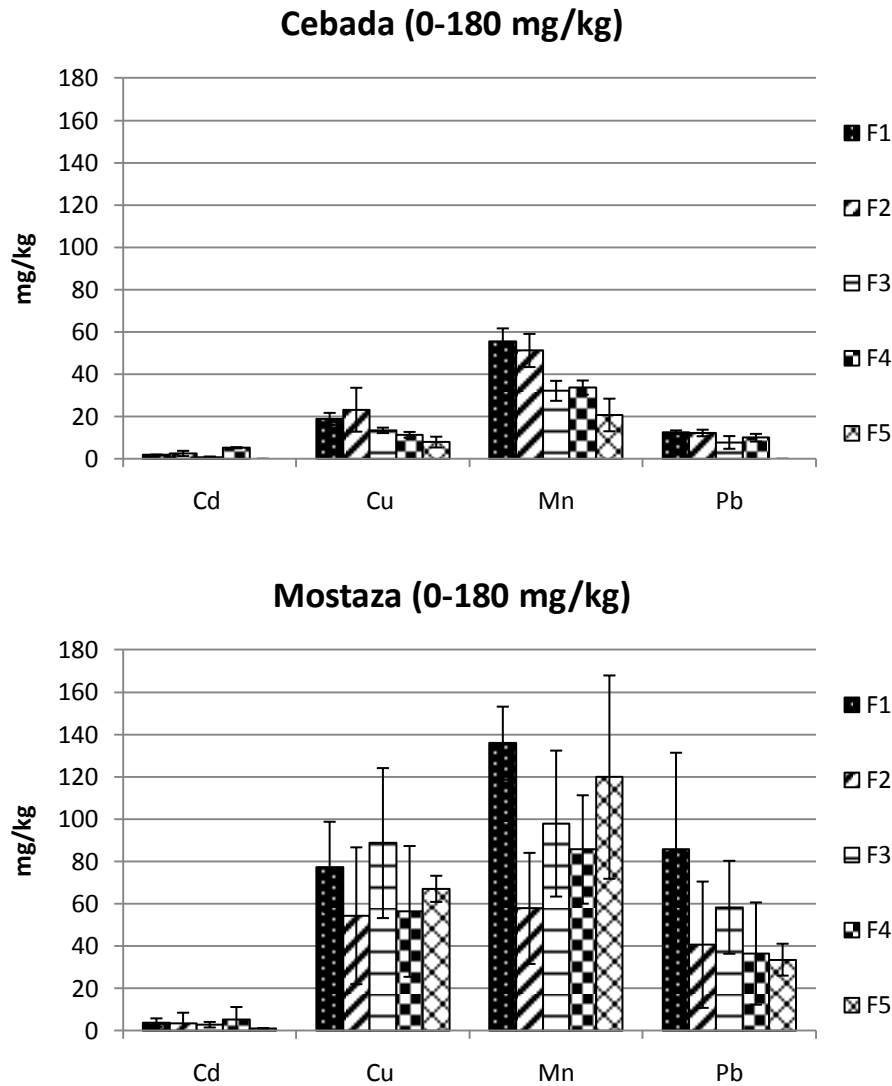


Fig. 19. Cantidades de Cd, Cu, Mn y Pb en cebada (superior) y mostaza (inferior) por kilogramo de materia seca de parte aérea (F1: 100J1-0V, F2: 75J1-25V, F3: 50J1-50V, F4: 25J1-75V, F5:0J1-100V)

El Cd no es absorbido prácticamente por ninguno de los dos cultivos.

Adicionalmente, el comportamiento que la mostaza ya presentó con los metales anteriormente descritos se mantiene: en la mezcla F1 se encuentra una cantidad fuerte de metal absorbido, a la mitad de las proporciones se halla otro pico que puede ser o no el máximo y luego hay un decremento, excepto en el caso de Mn. El cultivo de cebada reproduce también la tendencia presentada para Fe y Mg, teniendo los máximos en las mezclas que poseen mayor proporción de jal y disminuyendo hacia los individuos de la mezcla F5.

7. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en esta investigación, los residuos de actividad minera utilizados en este trabajo han sido caracterizados tanto en la cantidad de metales que contienen, como en las formas en que éstos se encuentran presentes en ellos, a través de un método propuesto de extracciones secuenciales y dicho método ha sido comparado contra uno oficial. En dicha caracterización se ha encontrado una cantidad total de metales que corresponde con la naturaleza química de jales de la región minera, encontrándose cantidades importantes de Fe, As, Mg, Pb y Zn, entre los componentes mayoritarios. En cuanto a la especiación de ellos, se determinó que la mayor parte de ellos está presente en la fracción residual, teniendo diferencias notables respecto de las demás fracciones de un tipo de residuo frente a otro. En términos generales, uno de ellos ha sufrido procesos de oxidación ácida que han convertido la fracción oxidable en adsorbida, intercambiable y ligada a óxidos de hierro y manganeso, mientras que el otro aún la mantiene. La diferenciación entre soluble, intercambiable y adsorbida es posible sólo a través del método propuesto, pues el método BCR no hace distinción de ellas al englobarlas en la fracción ácido-soluble.

Al comparar entre métodos, el propuesto en esta investigación resulta tener mejores recobros frente al BCR para casi todos los metales de J1, aunque no así para J2, aunque ambos métodos presentan recobros bajos frente al método de digestión total.

El residuo que ha sufrido oxidación ácida presenta un pH característico de dicha reacción, mientras que el otro presumiblemente mantiene aún el material neutralizante y su pH es cercano a la neutralidad.

Considerando la fitotoxicidad de los residuos, los valores de los parámetros fisiológicos de *Hordeum vulgare* L. (cebada) seguidos en este experimento: altura de planta, anchura de tallo y clorofila, sufren afectaciones que se agudizan con el incremento de la cantidad de contaminante. Los resultados obtenidos abren la posibilidad de realizar estudios donde se acoten las deficiencias nutrimentales, de tal modo que pueda precisarse el uso y alcance de la cebada como bioindicador de contaminación ambiental.

Mientras que *Hordeum vulgare* L. excluyó prácticamente en todos los casos a los metales contaminantes de su parte aérea, con el consecuente detrimento de los parámetros fisiológicos que ello implica, la mostaza (*Brassica juncea* L.) acumuló Pb y As, este último en

cantidades superiores a algunos metales nutrimentales. La citada acumulación permite estudiar en lo sucesivo, con una profundización adecuada sobre la implementación de la técnica y un diseño integral que contemple los recursos disponibles, la posibilidad de utilizar a *Brassica juncea* L. como fitorremediador.

8. REFERENCIAS

1. Aguirre A., 2001. Química de los suelos ácidos templados y tropicales. UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. México, pp. 64-65.
2. Aguirre A., García R., Cruz E., 2009. Reporte de servicio social: optimización de métodos de digestiones totales para suelos. UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. México. Comunicación personal.
3. Aguirre, A. 2010., Comunicación personal. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM.
4. Ait-Ali N., Ater M., Sunahara G., 2004. Phytotoxicity and bioaccumulation of copper and chromium using barley (*Hordeum vulgare* L.) in spiked artificial and natural forest soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 57: 363–374.
5. Alvarado J., Neal T., Smith L., 1996. Microwave dissolution of plant tissue and the subsequent determination of trace lanthanide and actinide elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 322: 11-20
6. Andrews J., Brimblecombe P., Jickells T., 2004. An Introduction to Environmental Chemistry. 2da ed. Blackwell Publishing. Reino Unido.
7. Araujo G., González M., Ferreira A., 2002. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. *Spectrochimica Acta Part B* 57: 2121–2132.
8. Armienta M., Villaseñor G., Rodríguez R., 2001. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*. 40 (4-5): 571-581.
9. ASTM 2004. Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests Designation (E 1963-02). American Society for Testing and Materials. Estados Unidos.
10. Aurcana, 2006a. La Negra Acquisition Closed. Aurcana News Releases. 23 de mayo de 2006. Versión digital consultada el 25 de agosto de 2010: <http://www.aurcana.com/s/NewsReleases.asp?ReportID=138686& Type=News-Releases& Title=La-Negra-Acquisition-Closed>
11. Aurcana, 2006b. Mining Commences at La Negra. Aurcana News Releases. 10 de octubre de 2006. Versión digital consultada el 25 de agosto de 2010: <http://www.aurcana.com/s/NewsReleases.asp?ReportID=181268& Type=News-Releases& Title=Mining-Commences-at-La-Negra>
12. Aurcana, 2007. La Negra Mine Achieves 1000 tonnes / day. Exploration to be Accelerated. 20 de junio de 2007. Versión digital consultada el 25 de agosto de 2010: <http://www.aurcana.com/s/NewsReleases.asp?ReportID=192600& Type=News-Releases& Title=-La-Negra-Mine-Achieves-1000-tonnes-day-Exploration-to-be-Accelerated>
13. Aurcana, 2010. Expansion To 1,500 T/d At La Negra Mine Completed. 1 de junio de 2010. Versión digital consultada el 25 de Agosto de 2010: <http://www.aurcana.com/s/NewsReleases.asp?ReportID=402362& Type=News-Releases& Title=Expansion-To-1500-TD-At-La-Negra-Mine-Completed>
14. Bacon J., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 133: 25–46.

15. Bakkali K., Ramos N., Souhail B., 2009. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. *Food Chemistry*. 116: 590–594.
16. Bettinelli M., Beone G., Spezia S., 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta*. 424:289–296.
17. Blodau C. 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*. 369: 307–332.
18. Borkouska J. 2000. Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 368:633–637
19. Carrillo M., Monroy E., 1988. Resumen de la geología del área de San Antonio Bernal, estado de Querétaro. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, *Revista del*. 7 (1): 119-122.
20. Clemente R., Walker D., Bernal P., 2005. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcollar (Spain): The effect of soil amendments. *Environmental Pollution*. 138: 46-58.
21. Concas A., Ardau C., Cristini A., 2006. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*. 63(2): 244-253.
22. Cunningham S., Shan R., Crowley D., 1997. Phytoremediation of Contaminated Water and Soil en *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. ACS Symposium Series. Vol. 664. Capítulo 1. p.p. 1-16. Estados Unidos.
23. Da Silva F., Paton R., 2004. *The biological chemistry of the elements*. 2da. Ed. 1era reimpresión. Oxford University Press. Estados Unidos.
24. Djingova R., Heidenreich H., Kovacheva P., 2003. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*. 489: 245–251.
25. Dold B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*. 80: 55–68.
26. Drahota P., Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International*. 35:1243–1255.
27. EC, 1991. Directiva 91/689 C.E. del Consejo de la Unión Europea relativa a residuos peligrosos. *Diario Oficial de la Comunidad Europea*. Europa.
28. EC, 1998. Directiva 98/83 C.E. del Consejo de la Unión Europea relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. *Diario Oficial de la Comunidad Europea*. Europa.
29. EEA, 2009. European Environment Agency. *Glosario de Términos*. Versión digital consultada en diciembre de 2009. http://glossary.eea.europa.eu/terminology/concept_html?term=environment
30. EPA, 1993. United States Environmental Protection Agency. *Clean Water Act*, sec. 503, Vol. 58, No. 32. Estados Unidos.
31. EPA, 1994. EPA 530-R-94-038 Technical report. Design and evaluation of tailing dams. United States Environmental Protection Agency. Estados Unidos 1994.
32. EPA, 2001. Environment Protection Agency. *Terms of Environment*. Glossary, Abbreviations and Acronyms. Última revision. Diciembre de 1997. Estados Unidos.

33. EPA, 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Environmental Protection Agency. Primera revisión. Estados Unidos 2007. Versión digital consultada en septiembre de 2010 en: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>
34. Espinosa E., Armienta M., Cruz O., 2009. Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapan, a historical polymetallic mining zone of Mexico. *Environmental Geology*. 58:1467–1477.
35. FAO, 2006. World reference base for soil resources 2006. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Italia.
36. Financiera Rural 2009. Monografía de Cebada. Dirección General Adjunta de Planeación Estratégica y Análisis Sectorial. Monografías de Financiera Rural México. Versión digital consultada en: <http://www.financierarural.gob.mx/informacionsectorrural/Documents/Monografias/MONOGRAFIA%20CEBADA%2029%20mzo%202010.pdf>
37. Finster M., Gray K., Binns H., 2004. Lead levels of edibles grown in contaminated residential soils: a field survey. *Science of The Total Environment*. 320 (2-3): 245-257.
38. Forsberg L., Ledin S. 2006. Effects of sewage sludge on pH and plant availability of metals in oxidising sulphide mine tailings. *Science of the Total Environment*. 358: 21–35.
39. Frieden E., 1985. New Perspectives on the Essential Trace Elements. *Journal of Chemical Education*. 62 (11): 917.
40. Garbisu C., Alkorta I., 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology*. 77:229-236.
41. Garfias F. (ed.), 1995. Residuos peligrosos en México. Instituto Nacional de Ecología. México.
42. Gaudino S., Galas C., Belli M., 2007. The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*. 12:84–93.
43. Guo T., Zhang G., Zhang H., 2007. Physiological changes in barley plants under combined toxicity of aluminium, copper and cadmium. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 57: 182–188.
44. Gupta M., Pallavi S., Neera B., 2009. Differential response of arsenic stress in two varieties of *Brassica juncea* L. *Chemosphere*. 74: 1201–1208.
45. Hilson G., 2003. Defining “cleaner production” and “pollution prevention” in the mining context. *Minerals Engineering*. 16: 305–321.
46. Hsiao K., Kao P., Hseu Z, 2007. Effects of chelators on chromium and nickel uptake by *Brassica juncea* on serpentine-mine tailings for phytoextraction. *Journal of Hazardous Materials*. 148(1-2): 366-376.
47. INEGI, 2005. La Industria Minera Ampliada. Censos Económicos 2004. México.
48. INEGI, 2009. La Minería en México 2009. Serie Estadísticas Sectoriales. Instituto Nacional de Geografía e Historia. México.
49. INEGI, 2010. Sistema de Cuentas Nacionales de México. Cuentas de Bienes y Servicios. México 2010. Versión digital consultada el 21 de Agosto de 2010. <http://dgcnesyp.inegi.org.mx/cgi-win/bdiecoy.exe/785?s=est&c=12537>

50. Johnson B., Hallberg K., 2005. Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of The Total Environment*. 338(1-2): 3-14.
51. Jones B., 2005. *Hydroponics. A practical guide for the soilless grower*. CRC Press, pp. 52-57.
52. Kirk R., 1998. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley Science. Vol 16. Estados Unidos.
53. Li Y., Becquer T., Dai J., 2009. Ion activity and distribution of heavy metals in acid mine drainage polluted subtropical soils. *Environmental Pollution* 157: 1249-1257.
54. Liu H., Probst A., Liao B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*. 339(1-3): 153-166.
55. Lizárraga-Mendiola L., Durán-Domínguez M., González-Sandoval M., 2008. Environmental assessment of an active tailings pile in the state of Mexico (Central Mexico). *Research Journal of Environmental Sciences*. 2: 197-208.
56. Lizárraga-Mendiola L., González-Sandoval M., Durán-Domínguez M. 2009. Geochemical behavior of heavy metals in a Zn–Pb–Cu mining area in the State of Mexico (central Mexico). *Environmental Monitoring and Assessment*. 155(1-4): 355-372.
57. Manahan S., 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Universidad Nacional Autónoma de México y Editorial Reverté. México.
58. Marschner H. 2002. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press. 5ta. reimpression. Reino Unido.
59. Mascorro J., Reyes A., 2007. Variabilidad espacial de diversas propiedades químicas del huerto frutícola de la FESC Campo 4/UNAM. Tesis de Licenciatura en Química Industrial. UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. México.
60. Méndez M., Armienta M., 2003. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. *Geofísica Internacional*. 42(1): 131-140.
61. Méndez M., Maier R., 2007. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 7(1): 47-59.
62. Meyers D., Auchterlonie G., Webb R., 2008. Uptake and localisation of lead in the root system of *Brassica juncea*. *Environmental Pollution*. 153(2): 323-332.
63. Meza D., Maier R., de la O M., 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*. 77: 140–147.
64. Mian H., Yankful E., 2003. Tailing erosion and resuspension in two mine tailings ponds due to wind waves. *Advances in Environmental Research*. 7(4): 745-765.
65. Molas J., Baran S., 2004. Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants (*Hordeum vulgare* L.). *Geoderma* 122: 247–255.
66. Morton B., Hernández E., González G., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*. 101: 218–224.
67. Murshed M., Rockstraw D., Hanson A., 2003. Rapid oxidation of sulfide mine tailings by reaction with potassium ferrate. *Environmental Pollution*. 125: 245–253.

68. Nriagu J. 1996. A History of Global Metal Pollution. *Science New Series*. 272 (5259): 223-224. Estados Unidos.
69. Obrador A., Álvarez J., López L., 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma*.137: 432–443.
70. Ongley L., Sherman L., Armienta A., 2007. Arsenic in the soils of Zimapan, Mexico. *Environmental Pollution*. 145: 793-799.
71. Pérez-Santana S., Pomares M., Villanueva M., 2007. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere* 66: 1545–1553.
72. Poder Ejecutivo Federal Mexicano, 2008. Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Diario Oficial de la Federación. México.
73. Quantin C., Bequer T., Rouiller J., 2002. Redistribution of metals in a New Caledonia ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*. 66: 1797–1804.
74. Rao C., Sahuquillo A., López J., 2008. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Pollution*. 189:291–333.
75. Renoux A., Tyagi R., Réjean S., 2001. Assesment of toxicity reduction after metal removal in bioleached sewage sludge. *Water Resources*. 35(6):1415-1424.
76. Rico M., Benito G., Díez-Herrero A., 2008. Floods from tailings dam failures. *Journal of Hazardous Materials*. 154(1-3): 79-87. Estados Unidos.
77. Rimstidt J., Chermak J., Gagen P., 1994. Rates of Reaction of Galena, Sphalerite, Chalcopyrite, and Arsenopyrite with Fe(III) in Acidic Solutions. In *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*; Alpers, C.; ACS Symposium Series; American Chemical Society. Estados Unidos.
78. Rodríguez L., Ruiz E., Alonso Azcárate J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*. 90: 1106–1116.
79. Romero F., Armienta M., Villaseñor G., 2006. Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapan, Hidalgo, Mexico. *International Journal of Environment and Pollution*. 26(1-3):23-40.
80. Ross S., 1994. *Toxic Metals in Soil-Plant systems*. John Wiley & Sons. Chichester, Estados Unidos, pp. 69-120.
81. Sahuquillo A., López-Sánchez J., Rubio R., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. 382: 317- 327.
82. Salt D., Blaylock M., Kumar N., 1995. *Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants*. Nature Publishing Group. Biotechnology. 13: 468-474.
83. SEMARNAT, 1996a. NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. México.
84. SEMARNAT, 1996b. NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Diario Oficial de la Federación. México.

85. SEMARNAT, 1997. NOM-003-SEMARNAT-1997 Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. Diario Oficial de la Federación. México.
86. SEMARNAT, 2000. NOM-021-SEMARNAT-2000 Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación. México.
87. SEMARNAT, 2003. NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece los requisitos para la caracterización del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación. México.
88. SEMARNAT, 2005. NOM-052-SEMARNAT-2005 Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación. México.
89. SEMARNAT, 2007. NOM-155-SEMARNAT-2007. Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. Diario Oficial de la Federación. México.
90. SEMARNAT/SSA, 2004. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2001. Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación. México.
91. Sheoran A., Sheoran V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*. 19(2): 105-116.
92. Singh S., Sinha S., 2005. Accumulation of metals and its effects in *Brassica juncea* (L.) Czern. (cv. Rohini) grown on various amendments of tannery waste. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 62(1): 118-127.
93. Soylak M., Tuzen M., Santos A., 2007. Optimization of microwave assisted digestion procedure for the determination of zinc, copper and nickel in tea samples employing flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*. 149: 264–268.
94. SSA, 1993a. NOM-004-SSA1-1993. Salud ambiental. Limitaciones y requisitos sanitarios para el uso de monóxido de plomo (litargirio), óxido rojo de plomo (minio) y del carbonato básico de plomo (albayalde). Diario Oficial de la Federación. México.
95. SSA, 1993b. NOM-005-SSA1-1993. Salud ambiental. Pigmentos de cromato de plomo y de cromomolibdato de plomo. Extracción y determinación de plomo soluble. Método de prueba. Diario Oficial de la Federación. México.
96. SSA, 1994a. NOM-117-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Diario Oficial de la Federación. México.
97. SSA, 1994b. NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano—límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. México.
98. SSA, 1998. NOM-179-SSA1-1998. Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público. Diario Oficial de la Federación. México.
99. Tessier A., Campbell P., Bisson M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. 51(7): 844-850.

100. UNEP 2007. Environmental Pollution and Impact to Public Health; Implication of the Dandora Municipal Dumping Site in Nairobi, Kenya. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Kenia.
101. Ure A., Davidson C., 2002. Chemical speciation in the environment. 2da. Ed. Blackwell Science, Australia. pp. 3-4.
102. Valencia C., 2001. Manual de muestreo de Suelos, Preparación de muestras y Guía de Campo para Ingenieros Agrícolas. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
103. Varun M., D'Souza R., Kumar D., 2010. Environmental Monitoring and Assessment. Bioassay as monitoring system for lead phytoremediation through *Crinum asiaticum* L. DOI 10.1007/s10661-010-1696-9. En prensa.
104. Villalobos M., Ávila A., Gutiérrez M. An Improved Gravimetric Method to Determine Total Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soils. *Water Air & Soil Pollution*. 194:151–161.
105. Volke T., Velasco J., de la Rosa D., 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. México.
106. WEPAL 2010. Notas Técnicas de los programas de Wageningen para la Evaluación de los Laboratorios Analíticos. Intercambio Internacional de Suelos (International Soil Exchange). Universidad Agrícola de Wageningen. <http://www.wepal.nl/website/downloads/RefMatISE.htm>
107. Wu S., Cheung K., Luo Y., 2006. Effects of inoculation of plant growth-promoting rhizobacteria on metal uptake by *Brassica juncea*. *Environmental Pollution*. 140(1):124-135.
108. Yang J., Lee J., Baek K., 2009. Extraction behavior of As, Pb, and Zn from mine tailings with acid and base solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 171(1-3): 443-451.
109. Yarón B., Calvet R., Prost R., 1996. *Soil Pollution: Processes and Dynamics*. Springer-Verlag 1996. Alemania.

9. ANEXO

Tabla17. Altura de planta (cm) y estadísticos univariantes relacionados para Individuos de cebada (*Hordeum vulgare* L.)

	Día	4	5	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16	18	19
F1	Promedio	0.80	1.28	2.05	3.04	3.83	4.78	T R A N S P A R T E	5.72	5.96	6.41	6.87	7.28	7.71	8.00
	Desvest	0.17	0.45	0.50	0.49	0.40	0.31		0.49	0.42	0.72	1.03	1.27	1.36	1.33
	%D.E.R	21.65	35.05	24.49	16.11	10.38	6.48		8.52	7.11	11.26	15.07	17.51	17.63	16.65
F2	Promedio	0.80	1.15	1.67	2.81	3.76	4.61		5.67	6.06	6.89	8.05	8.84	9.03	9.49
	Desvest	0.14	0.49	0.70	0.55	0.44	0.36		0.57	0.78	1.41	1.59	1.73	1.81	2.05
	%D.E.R	17.68	42.85	41.94	19.77	11.58	7.89		10.09	12.95	20.46	19.79	19.62	20.10	21.57
F3	Promedio	0.60	1.40	2.26	3.60	4.85	5.94		6.76	8.00	9.51	10.55	11.09	11.66	13.12
	Desvest		0.41	0.82	0.91	0.85	0.79		0.64	0.96	1.11	1.18	1.10	1.44	1.93
	%D.E.R		29.55	36.09	25.22	17.50	13.37		9.53	11.94	11.68	11.22	9.93	12.38	14.72
F4	Promedio		0.92	1.56	2.77	4.13	5.33		6.37	7.65	9.21	10.50	11.21	11.69	13.43
	Desvest		0.29	0.80	0.88	0.89	0.82		0.84	1.36	1.47	1.47	1.62	1.96	2.22
	%D.E.R		31.13	51.67	31.88	21.64	15.36		13.24	17.73	15.95	14.02	14.42	16.80	16.54
F5	Promedio	0.85	0.98	2.27	3.66	5.23	6.52		7.17	10.35	11.71	12.50	15.15	16.06	17.57
	Desvest	0.35	0.58	0.76	0.90	0.90	0.74		0.91	1.29	1.20	1.38	2.16	2.12	1.95
	%D.E.R	41.59	58.93	33.28	24.59	17.23	11.42		12.73	12.51	10.22	11.07	14.28	13.17	11.08

Tabla 18. Parámetros estadísticos univariantes para las cantidades de metal (mg kg⁻¹) en planta

Cebada		As	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
F1	Promedio	21.3817	1.8342	18.8864	946.1987	888.2652	55.6658	12.5315	105.1476
	Desvest	19.4544	0.2012	2.8533	142.7771	114.3529	6.0303	0.9034	59.2754
	D.E.R.%	90.99	10.97	15.11	15.09	12.87	10.83	7.21	56.37
F2	Promedio	27.1057	2.5380	23.2231	1173.3423	2075.8925	51.2349	12.2348	197.3518
	Desvest	35.2585	1.2474	10.3863	470.2935	357.5860	7.8403	1.5505	97.6659
	D.E.R.%	130.08	49.15	44.72	40.08	17.23	15.30	12.67	49.49
F3	Promedio	18.2939	0.8908	13.4698	633.9073	1921.0863	32.1659	7.7556	136.0860
	Desvest	2.5953	0.2131	1.2871	88.8007	448.4854	4.7238	3.0059	32.5495
	D.E.R.%	14.19	23.92	9.56	14.01	23.35	14.69	38.76	23.92
F4	Promedio	n.d.	5.2321	11.3608	683.9748	1862.0812	33.6956	9.9838	239.4519
	Desvest	n.d.	0.2892	1.3668	38.5891	202.2029	3.3508	n.d.	30.8059
	D.E.R.%	n.d.	5.53	12.03	5.64	10.86	9.94	n.d.	12.87
F5	Promedio	n.d.	n.d.	7.9248	567.1174	1526.2612	20.7435	n.d.	62.1777
	Desvest	n.d.	n.d.	2.5497	402.9798	444.2344	7.7157	n.d.	46.5977
	D.E.R.%	n.d.	n.d.	32.17	71.06	29.11	37.20	n.d.	74.94
Mostaza		As	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
F1	Promedio	135.3379	3.8378	77.4326	6143.1392	5228.6477	135.9776	85.8136	993.8046
	Desvest	52.7900	1.9895	21.3738	1276.3317	2852.7368	17.2716	45.6380	212.8642
	D.E.R.%	39.01	51.84	27.60	20.78	54.56	12.70	53.18	21.42
F2	Promedio	976.0804	3.4945	54.3497	3053.8166	4291.2029	57.8301	40.6563	587.9110
	Desvest	227.3723	5.0076	32.3605	2171.5407	1726.7820	26.2751	29.8654	170.37
	D.E.R.%	23.29	143.30	59.54	71.11	40.24	45.44	73.46	28.98
F3	Promedio	92.9844	2.8404	88.7224	4292.2944	8525.3213	97.9471	58.3685	725.8916
	Desvest	60.2126	1.3145	35.4680	953.2372	3920.0087	34.5154	21.9749	240.94
	D.E.R.%	64.76	46.28	39.98	22.21	45.98	35.24	37.65	33.19
F4	Promedio	642.9479	5.3730	56.4088	3797.5751	7848.4138	85.7045	36.4827	567.6274
	Desvest	120.49	5.8246	30.9304	1923.4459	1482.3947	25.6403	24.1768	192.72
	D.E.R.%	18.74	108.40	54.83	50.65	18.89	29.92	66.27	33.95
F5	Promedio	13.7372	1.0548	67.0933	3851.2761	10090.937	119.9281	33.5854	397.3571
	Desvest	n.d.	n.d.	6.1787	859.8022	2946.2425	48.0701	7.5435	33.8938
	D.E.R.%	n.d.	n.d.	9.21	22.33	29.20	40.08	22.46	8.53

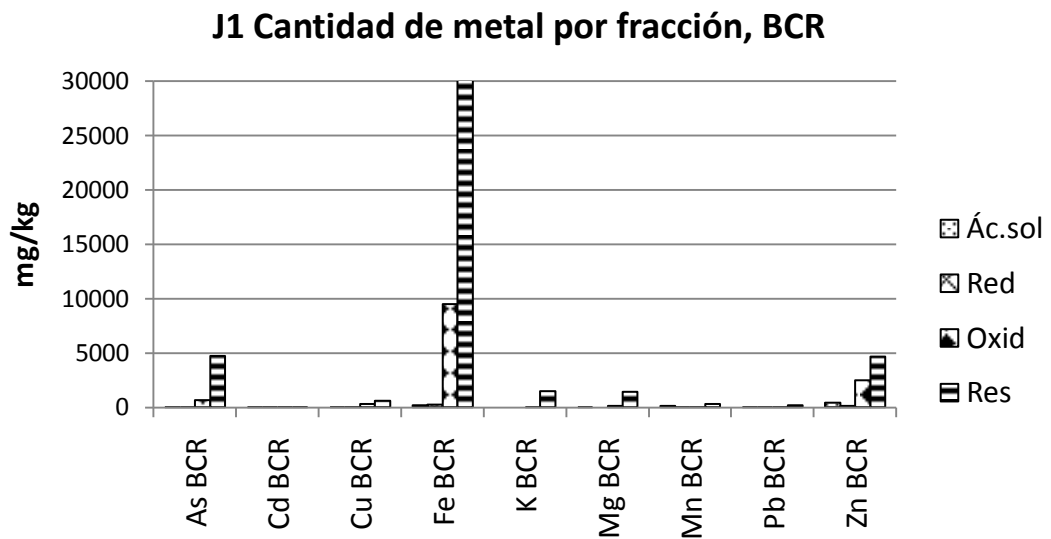
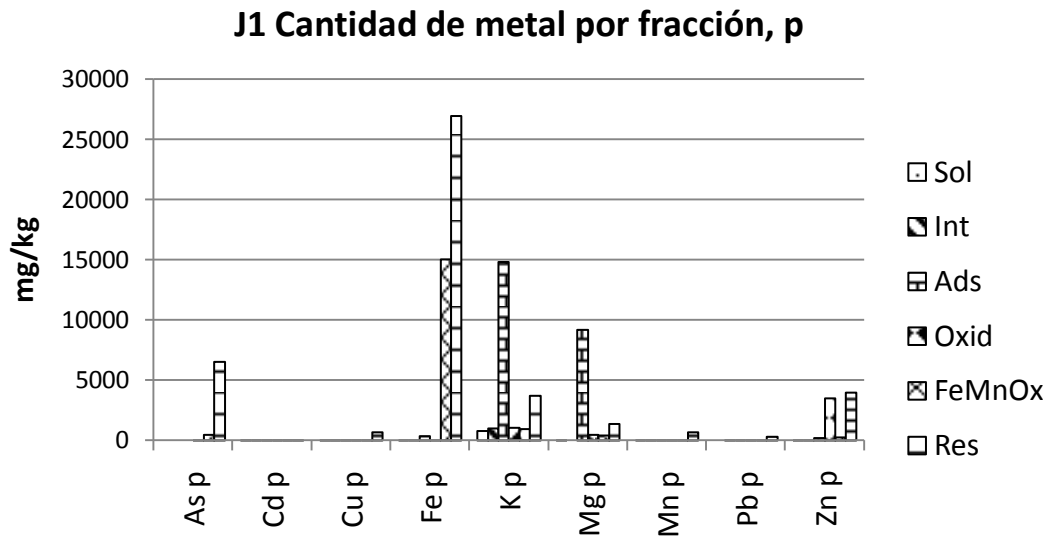
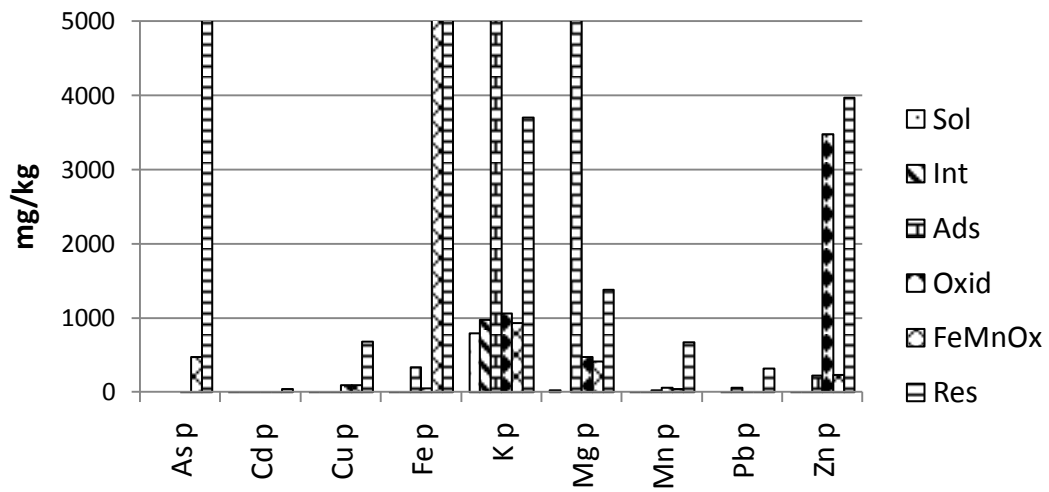


Fig.20 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, J1

J1 Cantidad de metal por fracción, p (detalle)



J1 Cantidad de metal por fracción, BCR (detalle)

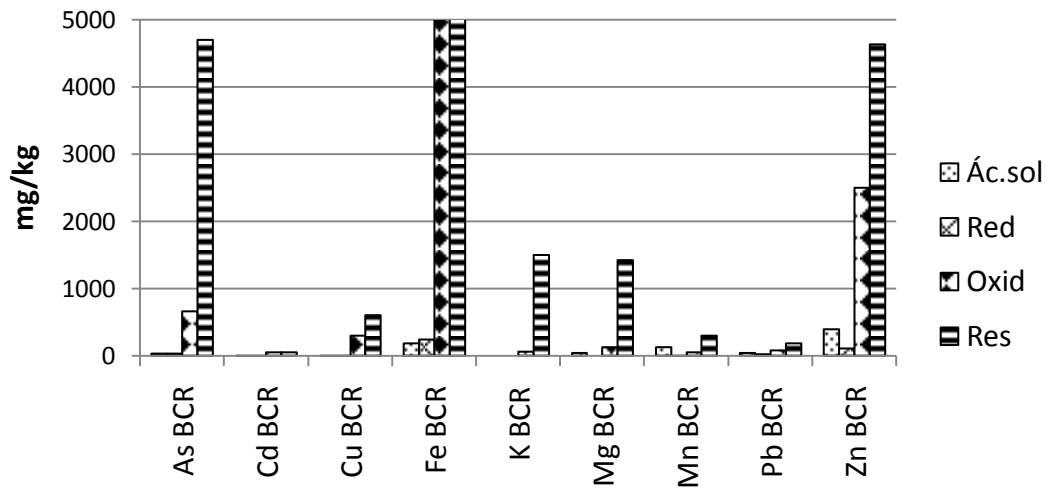


Fig.21 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, J1 (detalle)

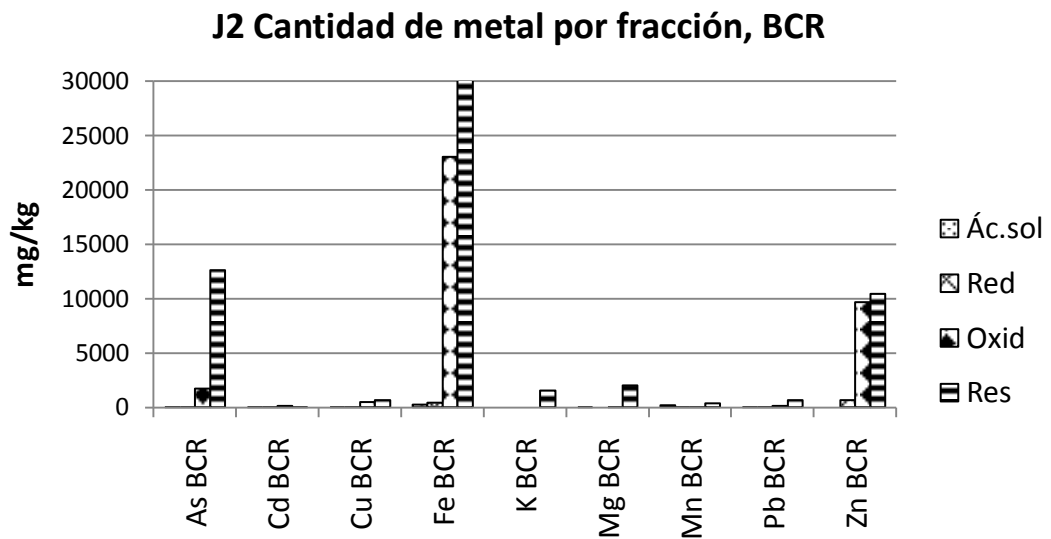
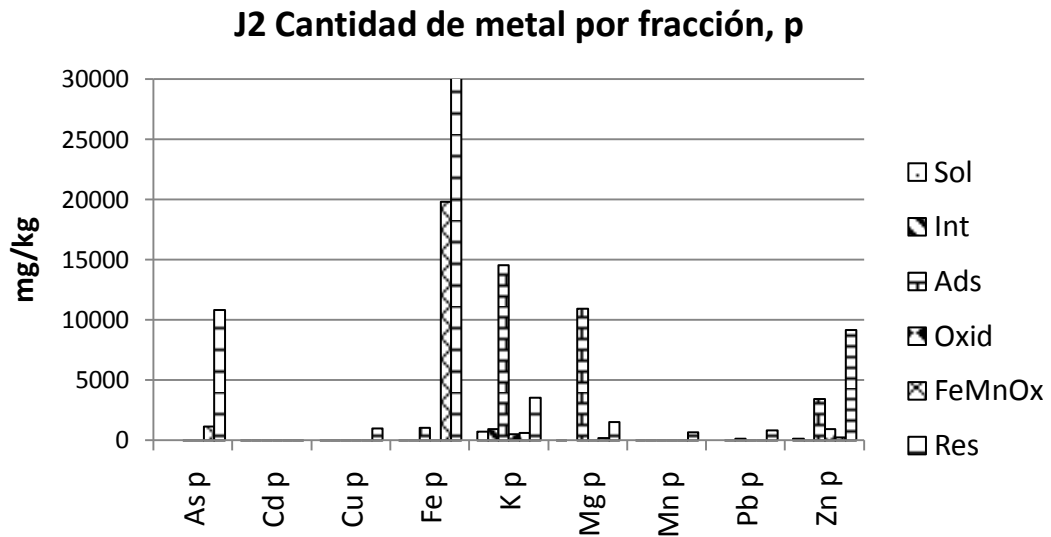
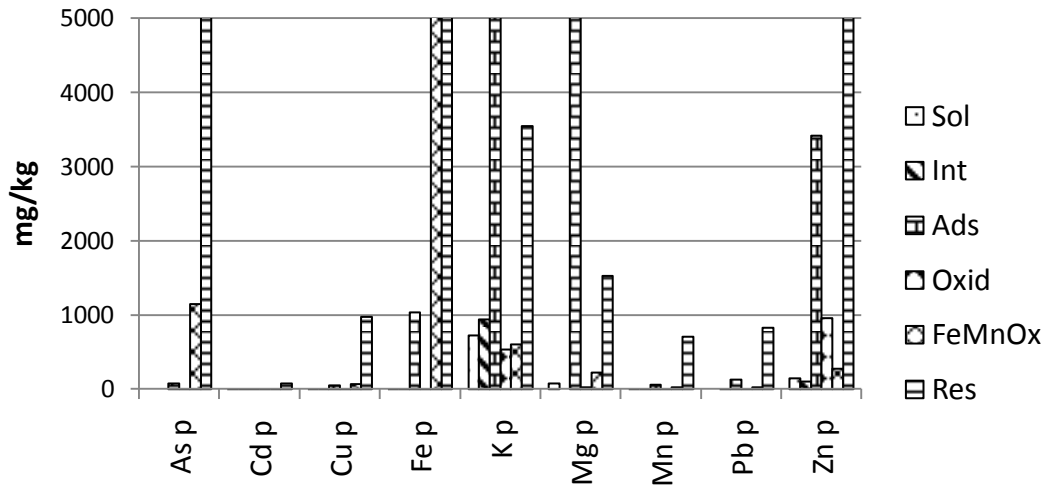


Fig.22 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, J2

J2 Cantidad de metal por fracción, p (detalle)



J2 Cantidad de metal por fracción, BCR (detalle)

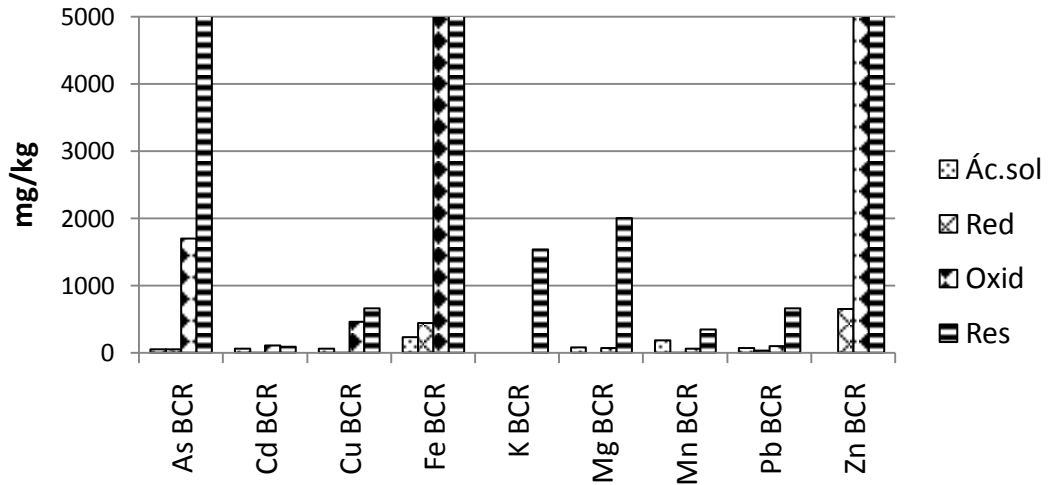


Fig.23 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, J2 (detalle)

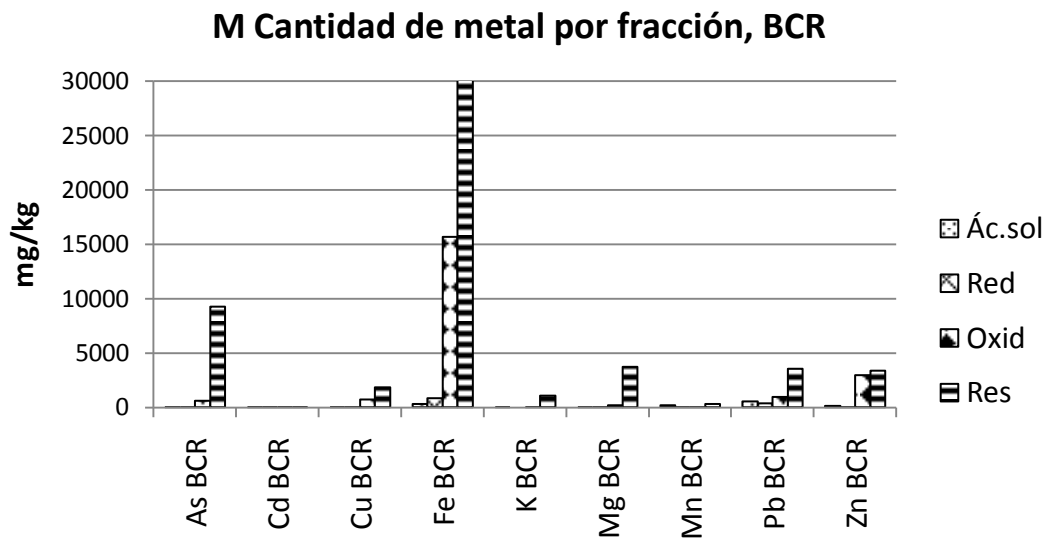
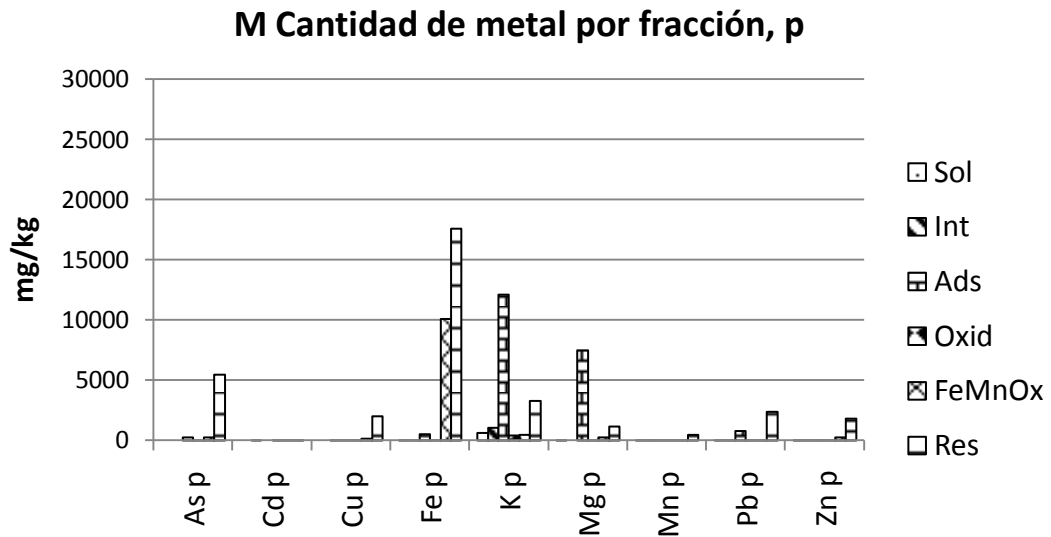


Fig.24 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, M

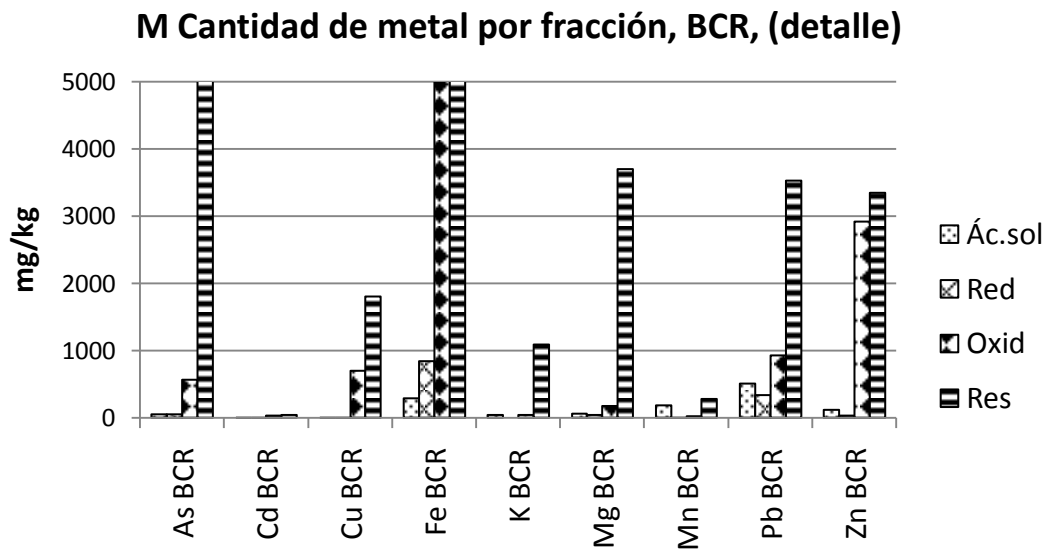
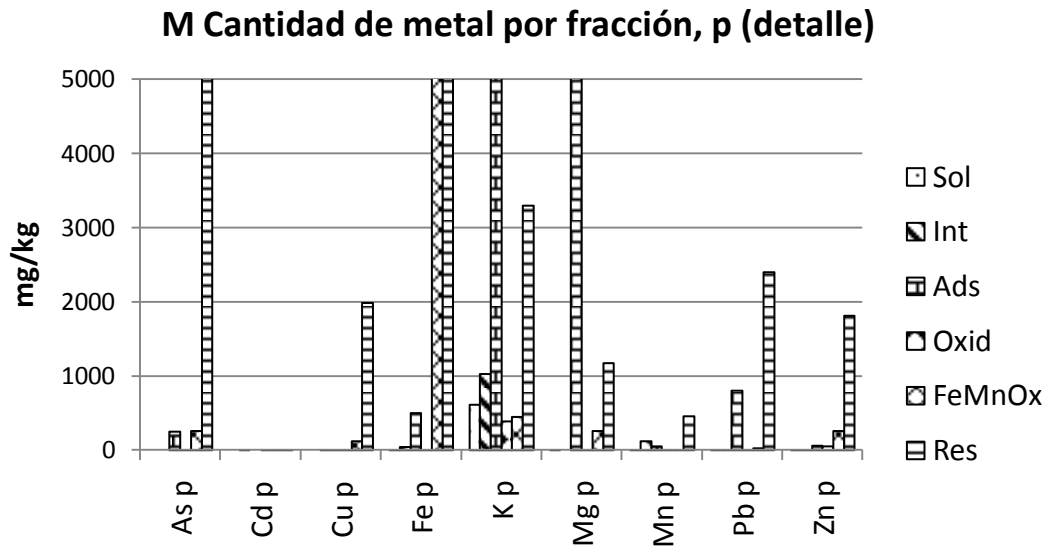


Fig.25 Gráficos de barras de cantidad de metal por fracción, M (detalle)

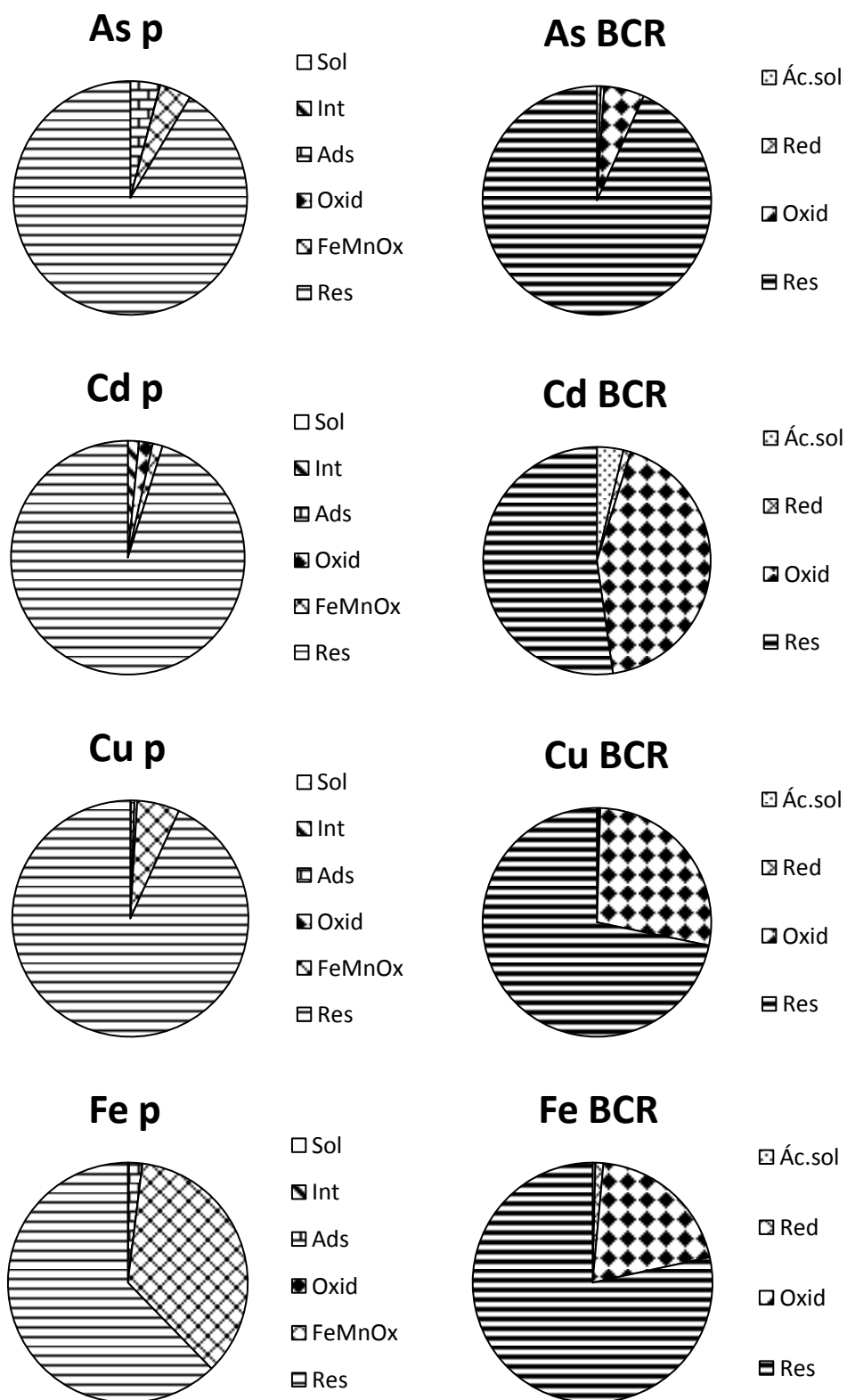


Figura 26a. Gráficos circulares de M por metal y método. Izq: p, der: BCR. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

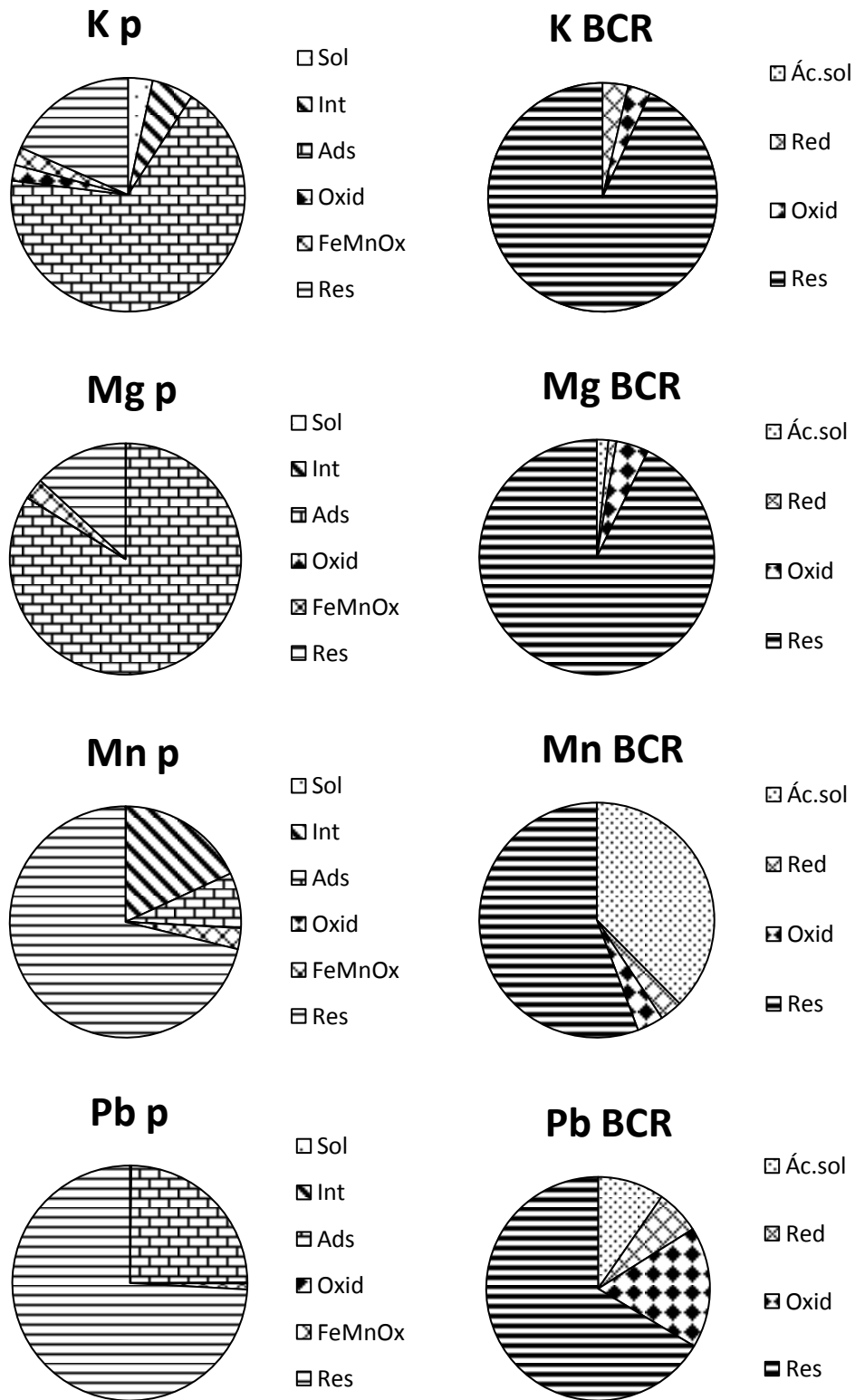


Figura 26b. Gráficos circulares de M por metal y método. Izq: p, der: BCR. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

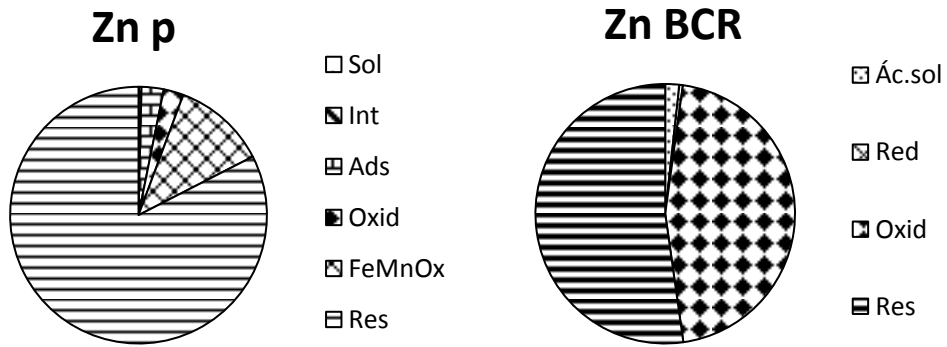


Figura 26c. Gráficos circulares de M por metal y método. Izq: p, der: BCR. Izq: p, der: BCR (Sol: soluble, Int: intercambiable, Ads: adsorbida, Oxid: oxidable, FeMnOx: ligada a óxidos de Fe y Mn, Res: residual, Red: reductible)

10. GLOSARIO

ANOVA	Analysis of Variance, análisis de varianza
ASTM	American Society Testing for Materials (Estados Unidos de Norteamérica)
BCR	Bureau Communautaire de Référence, Buró Comunitario de Referencia (Unión Europea) ; el método de extracciones secuenciales propuesto por dicho organismo
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
D. E. R	Desviación estándar relativa
Desvest	Desviación estándar
EC	European Community
EEA	European Environment Agency
EPA	Environmental Protection Agency
F1,F2, F3, F4, F5	Mezclas de jal de la actividad minera con suelo
FAO	Food and Agriculture Organization (ONU)
FES	Facultad de Estudios Superiores
ICP	Inductively Coupled Plasma
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
J1 y J2	Jales 1 y 2, residuos de la actividad minera
M	Material sin procesar de la actividad minera
ONU	Organización de las Naciones Unidas
p	Método de extracciones secuenciales propuesto
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud y Asistencia
T	Método de digestión total
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
UNEP	United Nations Environment Programme
V	Suelo Vertisol, control del experimento
WEPAL	Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories (Países Bajos)