

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA “ANTONIO NARRO”

UNIDAD LAGUNA

DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS



**DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL ARROYO
DE SAN PEDRO EN SAN LUÍS POTOSÍ**

POR

ELFEGO RINCÓN SÁNCHEZ

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
TÍTULO DE:**

INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES

TORREÓN, COAHUILA, MÉXICO

FEBRERO DEL 2014.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA "ANTONIO NARRO"
UNIDAD LAGUNA

DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS

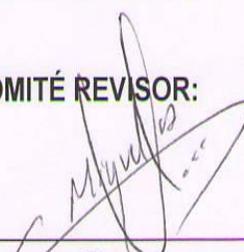
DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL
ARROYO DE SAN PEDRO EN SAN LUÍS POTOSÍ

TESIS:

QUE SE SOMETE A LA CONSIDERACIÓN DEL COMITÉ REVISOR COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES

APROBADA POR EL COMITÉ REVISOR:

Asesor principal:


MC. MIGUEL ANGEL URBINA MARTINEZ

Asesor:

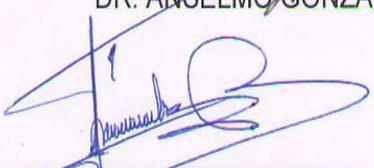

ING. RUBI MUÑOZ SOTO

Asesor:


DR. LUIS JAVIER HERMOSILLO SALAZAR

Asesor Suplente:


DR. ANSELMO GONZALEZ TORRES


DR. FCO. JAVIER SÁNCHEZ RAMOS
COORDINADOR DE LA DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS.



Coordinación de la División de
Carreras Agronómicas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA "ANTONIO NARRO"
UNIDAD LAGUNA

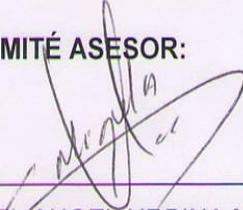
DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS
DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL
ARROYO DE SAN PEDRO EN SAN LUÍS POTOSÍ

TESIS:

QUE SE SOMETE A LA CONSIDERACIÓN DEL H. JURADO EXAMINADOR
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN PROCESOS AMBIENTALES.

APROBADA POR EL COMITÉ ASESOR:

Presidente:


MC. MIGUEL ANGEL URBINA MARTINEZ

Vocal:

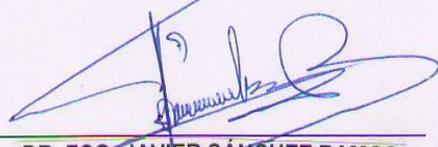

ING. RUBI MUÑOZ SOTO

Vocal:


DR. LUÍS JAVIER HERMOSILLO SALAZAR

Vocal Suplente:


DR. ANSELMO GONZALEZ TORRES


DR. FCO. JAVIER SÁNCHEZ RAMOS
COORDINADOR DE LA DIVISIÓN DE CARRERAS AGRONÓMICAS
CARRERAS AGRONÓMICAS.



Coordinación de la División de
Carreras Agronómicas

TORREÓN, COAHUILA, MÉXICO

FEBRERO DEL 2014.

RESUMEN

La extracción minera genera grandes cantidades de residuos, tal es el caso del distrito minero de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México. Los residuos generan drenaje ácido de mina y en consecuencia liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como plomo, cadmio y arsénico. Se ha implementado una metodología que facilita el discernimiento de la interacción de los EPT en el suelo así como en la biota. El objetivo de la metodología es cuantificar las concentraciones totales de arsénico, cadmio y plomo en sedimentos y suelos rizosférico provenientes de las especies de plantas nativas como *Nama sp.* y *Asphodelus fistulosus*. Se cuantificaron los EPT anteriormente mencionados en tallo, raíz y hoja. La cuantificación de EPT se realizó mediante digestión ácida en un sistema cerrado. Se correlacionó las concentraciones con la movilidad y bioaccesibilidad de los EPT en el sedimento como en el suelo rizosférico impactados por la actividad minera. Las determinaciones se llevaron a cabo con dos protocolos de extracción secuencial diferenciando para cationes y aniones, así como otro de extracción sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular para simular la fitoaccesibilidad, con el objetivo de diferenciar las concentraciones de arsénico, cadmio y plomo que podrían estar biodisponibles y conocer en que fracciones mineralógicas se encuentra: intercambiable, carbonatos, oxihidroxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y residual.

Conociendo la problemática del impacto ambiental producido por la actividad minera se ha integrado esta metodología con el fin de ofrecer una alternativa de evaluación para mitigación y control de impacto ambiental mediante la promoción de especies tolerantes a drenaje ácido de mina y EPT.

Palabras Clave: Minería, Suelo, Contaminación, lixiviados, Agua, Plantas.

DEDICATORIA

A Dios que me dio la oportunidad de vivir.

A mi madre Josefina Sánchez García, por su amor, confianza, y por ser de mí una mejor persona cada día, por todo su apoyo en cada obstáculo que se me ha presentado en la vida Y por hacer de mí una mejor persona cada día. Gracias por estar conmigo siempre.

A mi padre Román Rincón García, que fue una pieza importante para lograr este sueño, por brindarme su apoyo incondicional en los momentos más difíciles de mi vida, y por sus sabios consejos que me han guiado a lo largo de mi vida.

A mi hermana verónica por su cariño y apoyo en el cuidado de mi madre durante mi ausencia.

A mi tía valentina García Sánchez que aunque ya no se encuentra entre nosotros le estoy eternamente agradecido por todo el amor y cariño que me dio.

Gracias a todos aquellos que confiaron en mí y que me dieron palabras de aliento para salir adelante.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN) por la oportunidad brindada para poder concluir con una etapa más de mi formación académica.

A los maestros de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro que les debo gran parte de mis conocimientos y que fueron parte de mi formación académica.

A mis compañeros de generación por su apoyo y amistad en los cuatro años, en donde compartimos buenos y malos momentos, apoyándonos los unos a los otros.

A mi director de tesis el Mc. Miguel Ángel Urbina Martínez a quien le agradezco sinceramente por su tiempo, dedicación, apoyo en la realización de la tesis.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES.....	2
2.1	Minería e impactos al ambiente.....	2
2.2	Minería en Cerro de San Pedro.....	2
2.3	Clima, tipos de suelo y vegetación de Cerro de San Pedro.....	5
2.3.1	Clima	5
2.3.2	Tipo de suelo en el sitio de estudio	6
2.3.3	Vegetación	7
2.4	Marco Legal Ambiental.....	9
2.5	Problemática ambiental del sitio de estudio.....	10
2.6	Drenaje Ácido de Mina (DAM).....	10
2.7	<i>Elementos Potencialmente Tóxicos</i>	13
2.8	Generalidades de algunos EPT	14
2.8.1	Arsénico (As)	15
2.8.2	Diagrama Eh-pH para As	16
2.8.3	Cadmio (Cd)	17
2.8.4	Diagrama Eh-pH para Cd	18
2.8.5	Plomo (Pb)	19
2.8.6	Diagrama Eh-pH para Pb	20
2.9	<i>Criterios para determinar los niveles de remediación</i>	21
2.10	EPT en la matriz del suelo y su dispersión.....	22
2.11	<i>Asociación geoquímica de los EPT en diferentes fracciones del suelo</i>	23
2.12	<i>Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT</i>	24
2.13	<i>Efectos de EPT sobre algunas funciones biológicas</i>	26
2.14	<i>Mecanismos para la bioacumulación de EPT en plantas</i>	27
2.15	<i>Fitorremediación</i>	28
3.	JUSTIFICACION.....	30
4.	HIPÓTESIS.....	31
5.	OBJETIVOS.....	31
5.1	<i>Objetivo General</i>	31
5.2	<i>Objetivos específicos</i>	31

6.	METODOLOGÍA.....	32
6.1	<i>Localización geográfica</i>	32
6.2	Desarrollo del experimento	32
6.2.1	Muestreo prospectivo	32
6.2.2	Tipo de muestra y análisis químicos	33
6.3	Recolección de las muestras	34
6.4	Preparación de muestras	35
6.4.1	Muestras de suelo rizosférico y sedimentos	35
6.4.2	Muestras de las especies vegetales	35
6.5.	Digestión ácida total	36
6.6	Factor de bioacumulación (FBC)	37
6.7	Control de calidad	38
6.8	Determinación de la movilidad relativa de Pb, Cd y As	38
6.8.1.	Las fracciones bioaccesibles	39
6.8.2.	Las fracciones que pueden mobilizarse por el contacto con agua 39	
6.8.3.	Las fracciones intercambiables catiónicamente	39
6.8.4.	Las fracciones de As intercambiables aniómicamente	40
6.8.5.	La movilidad de EPT en presencia de una solución sintética con ácidos	42
6.9	Análisis Físicoquímicos y granulométricos	42
6.9.1	Determinación de Ph	42
6.9.2	Determinación de textura	42
6.9.3	Determinación Conductividad eléctrica (CE)	42
6.9.4	Densidad de la muestra	43
6.9.5	Determinación volumétrica de carbonatos en sólidos	44
	Figura 12. Sistema empleado para determinación volumétrica de carbonatos en suelo	45
6.10	Análisis estadístico	45
6.10.1	Desviación estándar	45
6.10.2	Porcentaje del error	46
6.10.3.	Análisis univariado	46
6.10.4.	Análisis de varianza y correlaciones	46
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47

7. 1 Presencia de drenaje ácido de mina en Cerro de San Pedro	47
7.2 Resultados de muestras de suelos y sedimentos relacionadas con <i>Asphodelus fistulosus</i>	49
7.2.1 Evaluación fisicoquímica de las muestras de sedimento y suelo rizosférico de <i>Asphodelus fistulosus</i>	49
7.2.2 Observaciones generales del segundo muestreo (<i>A. fistulosus</i>)....	51
7.2.3 Concentraciones totales de As en sedimentos y suelo rizosférico	54
7.2.4 Bioaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A.</i>	56
7.2.5 Extracción secuencial aniónica (ESA) para As	58
7.2.6 Fitoaccesibilidad de As en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i>	59
7.2.7 Bioacumulación de As en <i>A. fistulosus</i>	61
7.2.8 Correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra.....	62
7.3 Resultados de Cd en muestreo 2 correspondiente con <i>A. fistulosus</i>	63
7.3.1 Concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelo rizosférico (<i>A.</i>	63
7.3.2 Bioaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A.</i>	65
7.3.3 Extracción secuencial Catiónica - Cd.....	66
7.3.4 Fitoaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos (<i>A.</i> ...	68
7.3.5 Bioacumulación de Cd en <i>A. fistulosas</i>	70
7.3.6 El Cdy su correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y	71
7.4 Resultados de Pb en muestreo 2(<i>A. fistulosus</i>).....	72
7.4.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico	72
7.4.2 Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A.</i>	74
7.4.3 Extracción secuencial catiónica del Pb.....	76
7.4.4 Fitoaccesibilidad de Pb en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i>	77
7.4.5 Bioacumulación de Pb en <i>A. fistulosus</i>	78
7.4.6 Correlación entre el plomo Fitoaccesible en el suelo rizosférico	79
8. CONCLUSIONES	81
9.BIBLIOGRAFÍA.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del área de estudio de Cerro de San Pedro.....	3
Figura 2. Plano aéreo de Cerro de San Pedro.....	4
Figura 3. Tipos de clima en Municipio del Cerro de San Pedro.....	6
Figura 4 Tipo de Suelo en el Municipio de Cerro de San Pedro.....	7
Figura 5 . Vegetación característica del sitio de estudio.....	8
Figura 6. Residuos Mineros en el Cauce del Arroyo de San Pedro.....	13
Figura 7. Diagrama de Pourbaix compuestos.....	17
Figura 8. Diagrama de Pourbaix de Cadmio.....	19
Figura 9. Diagrama Pourbaix de plomo.....	21
Figura 10. Residuos mineros dispuestos a los lodos del arroyo de Cerro de San Pedro.....	33
Figura 11. Flujo de preparación de muestras en el laboratorio.....	36
Figura 12. Sistema empleado para determinación volumétrica de carbonatos en suelo.....	45
Figura 13. Evidencia de la presencia de drenaje ácido de mina en el cauce del arroyo de San Pedro durante época de lluvia.....	47
Figura 14. Mapa de relieve de Cerro de San Pedro.....	48
Figura 15. Condiciones físicas del lugar de muestreo.....	54
Figura 16 Concentración total y bioaccesibilidad de As en sedimentos.....	56
Figura 17. Porcentaje de ESA para As en A.....	58
Figura 18. 18 Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la (As).....	60
Figura 19 Bioacumulacion de As en A. Fistulosas; Hojas y Raíz.....	62
Figura 20 Caracterización de arsénico.....	62
Figura 21 Concentración total de Cadmio en Sedimentos.....	64
Figura 22 Concentración total de Cd en suelos rizosfericos de A. fistulosas	65
Figura 23 Porcentaje de Extracción secuencial catiónica para Cd.....	67
Figura 24 Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Cd.....	69
Figura 25 Bioacumulacion de Cd en las diferentes partes de A. fistulosas; Hojas, Raíz.....	70
Figura 26. Tendencia de la fitoaccesibilidad en SR y bioacumulacion.....	72
Figura 27. Concentración total de plomo en sedimentos del cauce del arroyo de San Pedro.....	73
Figura 28. Concentración total de plomo en suelos rizosfericos de A <i>fistulosas</i>	73
Figura 29. Concentración total y bioaccesibilidad de Pb.....	75
Figura 30. Porcentaje de ESC para Pb.....	76
Figura 31. Bioacumulacion de Pb.....	77
Figura 32. Bioacumulacion de Pb en las diferentes partes de A. fistulosas; Raíz, Hojas.....	79
Figura 33. Tendencia entre la Fitoaccesibilidad de plomo en suelo.....	80

1. INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Cerro de San Pedro, en San Luis Potosí, México ha generado pasivos ambientales minero-metalúrgicos debido a la actividad minera en la extracción de cobre, plomo, plata y oro que se fomentó desde la época colonial, hace más de 400 años (SEMIP, 1992). En este sitio se encuentran residuos que fueron clasificados como pasivos ambientales, y que se generaron por el beneficio de minerales que se llevó a cabo desde el descubrimiento del mineral desde el siglo XVI a la fecha. Estos residuos no controlados fueron dispuestos a un lado del cauce del arroyo de Cerro de San Pedro, y se caracterizan por su elevado contenido de polisulfuros metálicos (SEMIP, 1992). Estos polisulfuros generan drenaje ácido de mina y provocan la liberación hacia los suelos circunvecinos de elementos potencialmente tóxicos (EPT) tales como plomo, cadmio, manganeso, mercurio y arsénico. Estos EPT pueden correlacionarse con el impacto ecológico en la flora y fauna del sitio. La contaminación por EPT puede ocasionar impacto en la salud pública de los habitantes o visitantes del municipio de Cerro de San Pedro (SEMIP, 1992). Con base en la problemática ambiental de Cerro de San Pedro se implementaron cinco protocolos de movilidad relativa de EPT en sedimentos y suelos rizosféricos con el fin de correlacionar la disponibilidad fisicoquímica con la bioacumulación en algunas especies vegetales que se desarrollan en el sitio de estudio. Para lograr lo anterior, se seleccionaron dos especies vegetales que crecen sobre los residuos del área de estudio (*Nama* sp) y en el cauce del arroyo de Cerro de San Pedro (*Asphodelus fistulosus*) impactado por las escorrentías y sobre la deposición de los sedimentos. El análisis de estos resultados permitirá comprender la dinámica de la movilidad de los EPT en el sitio de estudio bajo las condiciones locales, así como de los posibles mecanismos de atenuación natural que conllevan a la tolerancia de las especies vegetales estudiadas. Lo anterior permitirá incluir en las alternativas de control de los pasivos ambientales, nuevos protocolos de

evaluación para la intervención o control de la dispersión de EPT relacionados con este tipo de residuos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Minería e impactos al ambiente

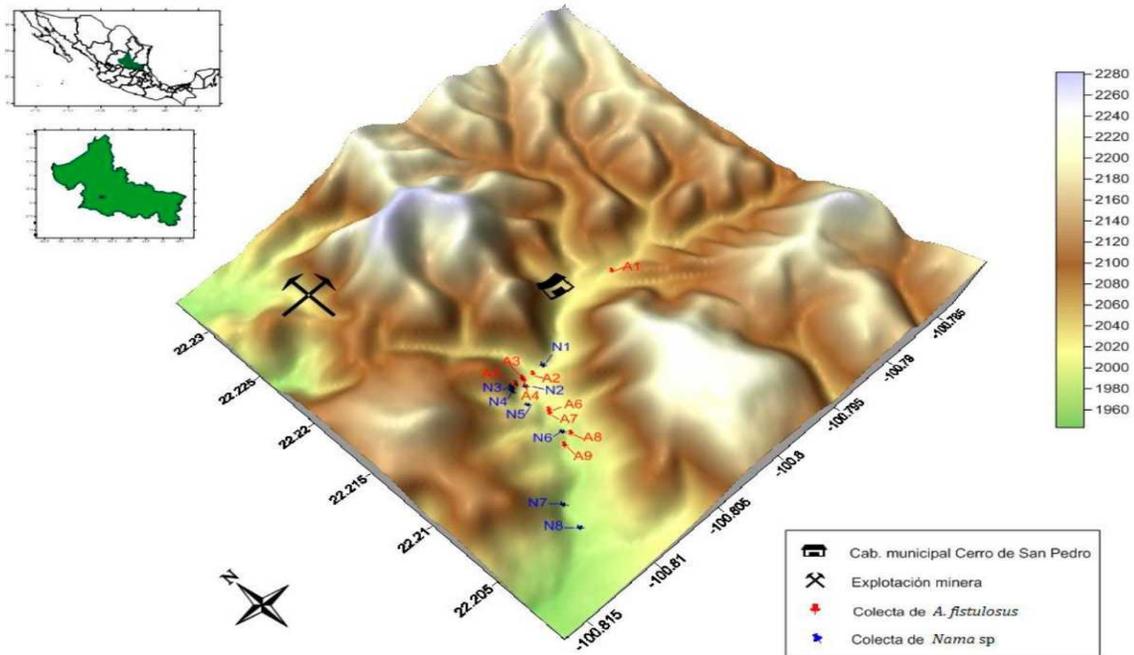
En México, el sector minero metalúrgico ha sido importante para el desarrollo económico, encontrándose en el año 2010 en los primeros nueve lugares de prestigio en la producción minera mundial. Los principales estados productores de minerales y metales del país son Coahuila, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas (CG Minería, 2008).

La explotación minera masiva en México data del año 1600 y está relacionada generalmente con impactos al ambiente, generando suelos con limitaciones físicas, químicas y biológicas para el establecimiento de vegetación, contaminación visual, por el alto volumen de desechos generados, así como contaminación del suelo, agua y aire, que se han correlacionado con problemas en la salud de los seres vivos y en la destrucción de sus hábitats (Razo, 2002).

2.2 Minería en Cerro de San Pedro

El Distrito Minero de Cerro de San Pedro se localiza en la porción centro-sur del estado de San Luis Potosí, a 19.5 km al Noreste de la ciudad de San Luis Potosí, capital del mismo estado (Figura 1). En este sitio se localizan importantes yacimientos de minerales con elevados contenido de oro y plata. Desde su descubrimiento, en 1592 hasta la década de 1990, se estima que fueron explotadas más de setenta minas (SEMIP, 1992).

Figura 1. Ubicación del área de estudio de Cerro de San Pedro

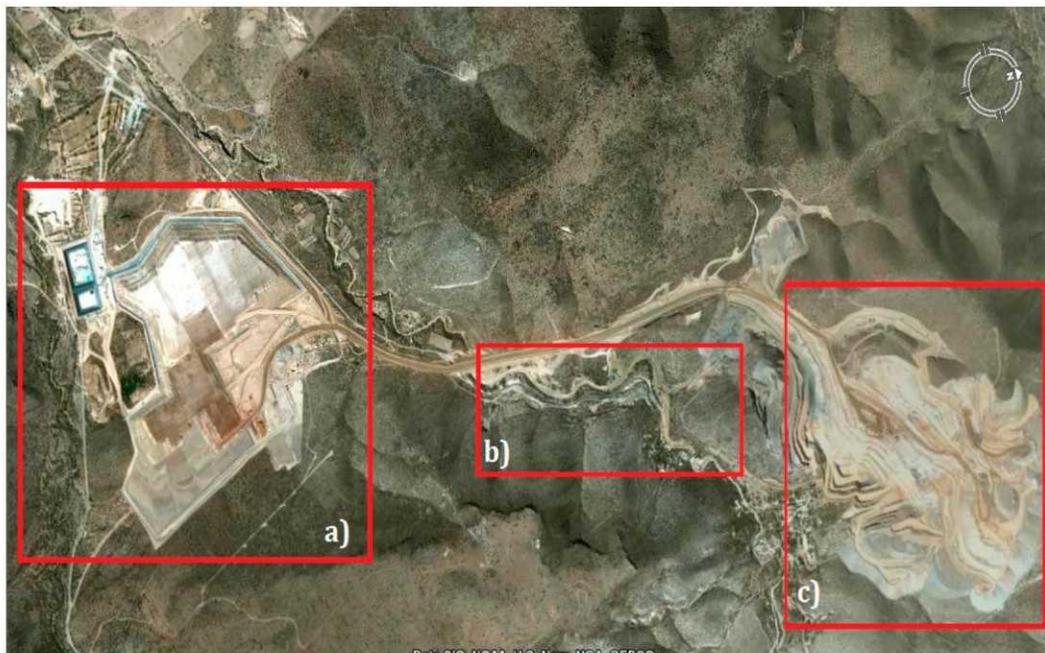


Una de las etapas de explotación de mayor producción de las minas de Cerro de San Pedro ocurrió en el periodo comprendido entre los años 1930 a 1948 por la compañía ASARCO. La extracción fue del orden de 10,000 toneladas mensuales de mineral con regular contenido de oro, plata, plomo y zinc. En 1950, ASARCO abandonó Cerro de San Pedro sin realizar un adecuado cierre de sus instalaciones que incluyera la adecuada disposición de los residuos generados (Balbotin, 1972).

Así, las actividades mineras en Cerro de San Pedro generaron pasivos ambientales ocasionando la contaminación del sitio, debido a que las compañías no tenían acciones de prevención y control de contaminantes debido a la escasez de regulaciones en materia de remediación de suelos contaminados, hasta que empezó a formarse la Legislación Ambiental en México y con ella la Promulgación de la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (DOF, 1988).

Los residuos encontrados en el sitio corresponden a material estéril constituido principalmente por sulfuros metálicos que fue depositado directamente en el cauce del arroyo San Pedro. Una característica notable de estos residuos es la formación de escurrimientos tipo drenaje ácido de mina (DAM) como consecuencia de la oxidación de los sulfuros que contienen, afectando directamente al cauce del arroyo San Pedro. El sitio donde se lleva a cabo el proyecto del tajo se encuentra a una altitud promedio de 2,200 msnm (Figura 2). Las áreas destinadas a patios de lixiviación y plantas de recuperación están situadas por debajo de los 2,000 msnm, en los límites del Valle de San Luis Potosí. (Razo, 2007).

Figura 2. Plano aéreo de Cerro de San Pedro



2.3 Clima, tipos de suelo y vegetación de Cerro de San Pedro

2.3.1 Clima

El clima en el área de estudio es BS seco, con una temperatura media anual entre 16°C y 18°C y una precipitación media anual de 410 a 500 mm, con lluvias principalmente en verano y muy escasas en el resto del año. La orografía es montañosa con pendientes moderadas y drenada por una serie de arroyos intermitentes, algunos de ellos atraviesan el poblado siendo el principal el arroyo de San Pedro (SMN, 2007).

En el área de estudio se pueden encontrar básicamente cuatro tipos de clima, todos del tipo B que corresponden a climas secos (Monroy, 2010).

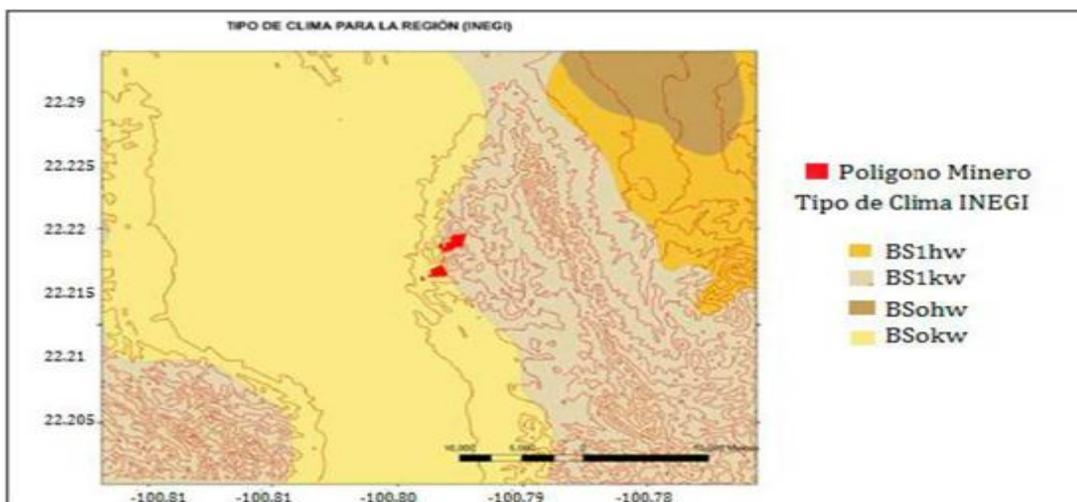
BS1hw, que corresponde a un clima semiárido, semicálido, con una temperatura media anual mayor de 18°C, con una temperatura en el mes más frío menor a 18°C, y en el mes más caliente mayor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual.

BS1kw, corresponde a un clima semiárido, templado, con una temperatura media anual entre 12 y 18°C, con una temperatura en el mes más frío entre -3 y 18°C, y en el mes más caliente menor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual.

BSohw, corresponde a un clima árido, semicálido, con una temperatura media anual entre 18 y 22°C, con una temperatura en el mes más frío menor a 18°C, y en el mes más caliente mayor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual.

BSokw, corresponde a un clima árido, templado, con una temperatura media anual entre 12 y 18°C, con una temperatura en el mes más frío entre -3 y 18°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual.

Figura 3. Tipos de clima en Municipio del Cerro de San Pedro

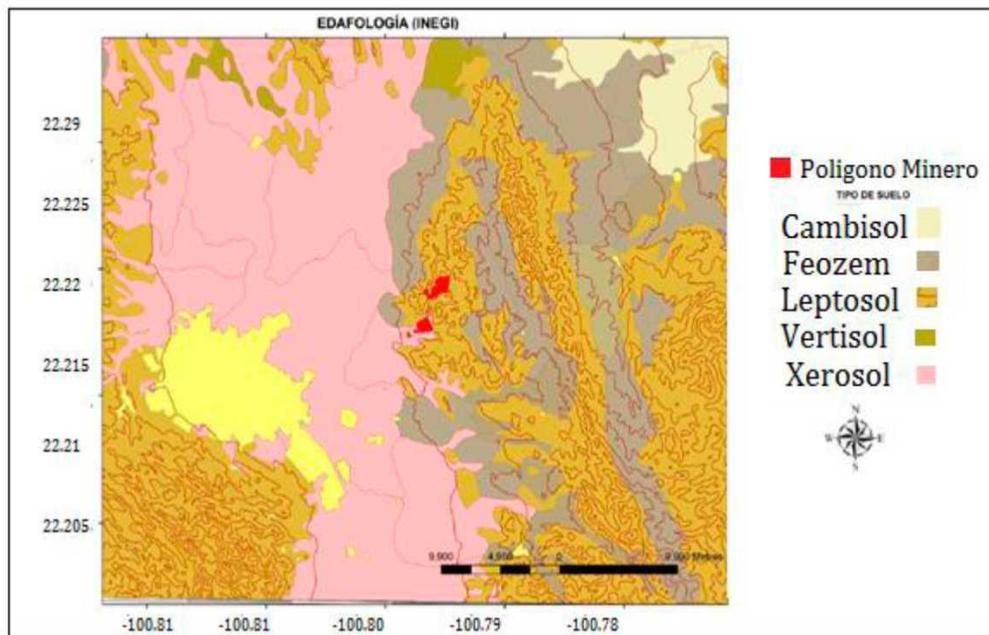


2.3.2 Tipo de suelo en el sitio de estudio

A nivel regional tenemos que el tipo de suelo es variable y los que ocupan la mayor superficie donde se ubica la Unidad Minera son: el leptosol, y el xerosol como se observa en la Figura 4.

A continuación se describen los suelos presentes en el área de estudio. Suelos tipo leptosol, su espesor es menor de 10 cm, descansa sobre un estrato duro y continuo, tal como roca, tepetate o caliche, este tipo de suelo puede sustentar prácticamente todo tipo de vegetación, pero el clima juega un papel importante en el desarrollo de las especies. El suelo tipo xerosol se caracteriza por ser un suelo de zona seca o árida; la vegetación natural que sustenta son matorrales y pastizales. Su ubicación está restringida a las zonas áridas y semiáridas del centro y norte del país. Estos suelos contienen materia orgánica; la capa superficial es clara, debajo de ésta puede haber acumulación de minerales arcillosos y/o sales, como carbonatos y sulfatos (González, 2005).

Figura 4. Tipo de Suelo en el Municipio de Cerro de San Pedro



2.3.3 Vegetación

La vegetación en el sitio de estudio puede clasificarse como del tipo matorral desértico microfilo (Figura 5). En una visita de campo realizada durante el desarrollo de esta tesis, se encontraron alrededor de 48 especies diferentes en el cauce del arroyo de San Pedro, entre las más abundantes; *Asphodelus fistulosus*, *Brickellia veronicifolia*, *Reseda luteola*, *Bouteloua curtipendula*, y *Nama* sp.

Figura 5. Vegetación característica del sitio de estudio



2.4 Marco Legal Ambiental

La legislación ambiental en México se elaboró para prevenir y controlar problemas ambientales, como son los pasivos ambientales. Existen leyes y normas para prevenir, controlar y remediar los sitios contaminados. La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) creada en 1988, aplica el principio de "El que contamina, paga" de acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR) (DOF, 1988).

De acuerdo con el Artículo 34 de la Ley General de para la prevención y gestión integral de los residuos, en el caso de abandono de sitios contaminados con residuos peligrosos o que se desconozca el propietario o poseedor del inmueble, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en coordinación con las entidades federativas y los municipios, podrá formular y ejecutar programas de remediación (DOF, 2003).

Algunas normas oficiales mexicanas surgieron para prevenir y controlar los sitios contaminados tales como la NOM-141-SEMARNAT-2003 publicada en el Diario Oficial de la Federación en el 2004 que establece la implementación de distintos procedimientos relacionados con la operación de las presas de jales y la caracterización de los mismos y la NOM-147-SEMARNAT-2004 publicada en el 2007 que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos (EPT). Adicionalmente, durante el 2003 se diseñó el Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO) para dar seguimiento y atención a sitios contaminados para su remediación. En el 2004, se planeó y ejecutó este sistema, siendo el gobierno estatal de San Luis Potosí y el gobierno del Distrito Federal los primeros en implementar el sistema como proyecto piloto (SEMARNAT, 2004). García (2009) señala que la SEMARNAT preparó un informe en el 2009, en el cual se

reportan 46 sitios contaminados en San Luis Potosí documentados en el SISCO, entre las que se encuentran algunas relacionadas con la actividad minera.

2.5 Problemática ambiental del sitio de estudio

La información actualmente disponible sobre el impacto ambiental en el Cerro de San Pedro es limitada. Se conoce que en el sitio hay una dispersión de contaminantes hacia los ambientes circundantes a través de procesos físicos (erosión hídrica y/o eólica) y procesos químicos (estabilidad o traslocación de EPT), la dispersión de los contaminantes se desarrolla a través del suelo principalmente, pero también por la atmósfera (Razo y col., 2007).

Un trabajo previo realizó una caracterización a los residuos generados por las actividades mineras de Cerro de San Pedro, considerando la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Se confirmó que algunos residuos son peligrosos al ambiente por su elevado potencial para generar DAM y por las elevadas concentraciones de arsénico y cadmio solubles en agua meteórica simulada (Razo y col., 2007). En el Cerro de San Pedro existe una gran cantidad de depósitos de pasivos ambientales no controlados. Se tiene documentado que en las minas de San Pedro se explotaron sulfuros minerales, entre los que se encontraron galena, esfalerita, calcopirita, tetraedrita, arsenopirita que pueden ser las fuentes principales de plomo, zinc, cobre y arsénico (Monroy, 2010).

2.6 Drenaje Ácido de Mina (DAM)

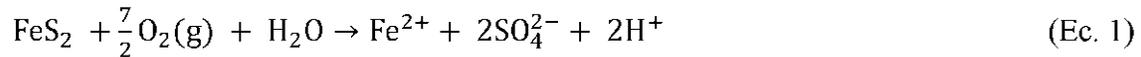
Los jales o residuos mineros que contienen sulfuros polimetálicos (pueden ser oxidados cuando son expuestos al aire y al agua. Los productos de la oxidación de los sulfuros metálicos inducen la generación de DAM que puede

contener metales y metaloides disueltos, de acuerdo con el siguiente esquema general:

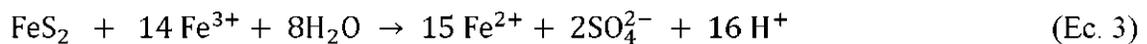


En el ambiente natural en ausencia de oxígeno, los sulfuros permanecen en el subsuelo y sólo una pequeña parte de estos depósitos emerge a la superficie. El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita (FeS_2), entran en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso es:

En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita (Ec. 3) o precipitar como hidróxido férrico (Ec. 4).



Estas reacciones generan acidez y liberan algunos EPT como son el As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc, produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con

las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, etc.

La cinética de las reacciones anteriores es muy lenta, sobre todo de la Ec. 2, que es la que controla la velocidad de todo el proceso, pero se acelera cuando son catalizadas por bacterias acidófilas. Mientras la acidez producida sea baja en relación con la capacidad neutralizante del medio, estas bacterias no pueden desarrollarse y la producción de lixiviados ácidos es baja. Sin embargo, si las condiciones que se alcanzan son ácidas, se produce un incremento de la población de bacterias que catalizan estos procesos, lo que ocasiona que cada vez se produzca mayor acidez y el proceso se retroalimenta, generando un lixiviado con valores de pH muy bajos y enormes concentraciones de metales y metaloides.

El potencial de un residuo minero para generar acidez y producir contaminantes depende de varios factores. Estos factores que regulan la formación de drenajes ácidos se pueden identificar como primarios, secundarios y terciarios. Los factores primarios incluyen la producción de acidez, como las reacciones de oxidación. En los secundarios estarían el control de los productos de la reacción de oxidación, como las reacciones con otros minerales que consumen ácido o las que producen neutralizaciones. Los factores terciarios se refieren a factores físicos de la gestión de los residuos en las minas. Estos factores influyen en las reacciones de oxidación, la producción de acidez y la migración de los contaminantes.

En el Cerro de San Pedro se observan diferentes coloraciones que pueden ser asociadas a los procesos de alteración de los residuos ocasionadas por procesos de intemperización (Figura 7), caracterizados por color ocre rojizo asociados a precipitaciones de oxihidróxidos de hierro, amarillo o color verdoso a azufre elemental, las coloraciones negras se asocian a las fases primarias de los sulfuros y las coloraciones blancas a sulfatos. Lo que evidencia presencia de drenaje ácido de mina a simple vista.

Figura. 6. Residuos Mineros en el Cauce del Arroyo de San Pedro



2.7 Elementos Potencialmente Tóxicos

El término de metal pesado es interpretado como elemento tóxico, lo cual es incorrecto puesto que no todos los metales pesados son tóxicos, tampoco todos los elementos tóxicos son metales pesados, por ejemplo el arsénico es un metaloide sin embargo, es tóxico; partiendo de esta premisa se utilizará en el presente documento el término elemento potencialmente tóxico (EPT) para referirnos a aquellos elementos de importancia ambiental y/o toxicológica que pudieran llegar a ser tóxicos para la biota.

Es importante aclarar que la toxicidad de los elementos (metal pesado, metaloides, esenciales depende en gran medida de la dosis o concentración (Xiangdong y Thornton2001).

En México están normados los EPT por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2007). En esta norma, los EPT que se consideran son: el arsénico, berilio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plomo, selenio, talio y vanadio, ya que sí estos se encuentran en altas concentraciones pueden afectar el equilibrio ecológico y, en consecuencia, la salud de la población.

2.8 Generalidades de algunos EPT

La peligrosidad de los EPT se deriva que al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente por tiempo indeterminado. Además, algunos EPT pueden ser biomagnificados aumentando su concentración en los seres vivos a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación. De hecho, la toxicidad de algunos EPT ha quedado documentada a lo largo de la historia. Los médicos griegos y romanos ya diagnosticaban síntomas de envenenamientos agudos por plomo mucho antes de que la toxicología se convirtiera en ciencia (Ambiente, 2001). Lo que hace tóxicos a los metales pesados así como al arsénico son las concentraciones en las que pueden presentarse y, casi más importante aún, la especie que forman en un determinado medio (Higueras y Oyarzun, 2008).

La movilización de metales pesados y metaloides está relacionada con las condiciones del medio, de manera que, el descenso del pH, los cambios de las condiciones de oxido-reducción, el incremento de las sales inorgánicas, los agentes complejantes ya sean naturales o sintéticos, pueden aumentar la movilización de estos. Así mismo, esto interfiere directamente con la biodisponibilidad de los EPT entre el suelo y la planta (EPA, 1992).

2.8.1 Arsénico (As)

Se ubica en el grupo V-A de la tabla periódica de los elementos; es un metaloide, presente en la corteza terrestre en un 0.0005 % (Evans, 1989). El As, generalmente se encuentra presente en minerales como la arsenopirita (FeAsS) y como trióxido de arsénico (As_2O_3) y puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen Cu, Pb, Zn, Ag y Au.

Los efectos de la exposición crónica de As en humanos ocasiona cáncer, enfermedades cardiovasculares y disturbios neurológicos (Volke y col, 2005).

El As elemental frecuentemente es de uso industrial, en la electrónica se utiliza principalmente como semiconductor, en la química, como catalizador. Por otro lado, sus compuestos orgánicos e inorgánicos tienen una mayor aplicación en las industrias del vidrio, de pigmentos, de juegos pirotécnicos y en la industria química para la elaboración de preservativos para la madera, insecticidas, herbicidas y otros plaguicidas. Este elemento se libera al ambiente a través de cenizas de combustión de carbón y por el uso de pesticidas y herbicidas que lo contienen, así como por residuos generados en actividades como la minería y la metalurgia (Volke y col, 2005).

El As tiene una química bastante compleja y puede encontrarse con tres estados de oxidación: -III, +III y +V. En ambientes aerobios, el As (V) es la forma dominante, usualmente como arseniato (AsO_4^{3-}) en varios estados de protonación: H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} . El arseniato también puede coprecipitar o adsorberse en oxihidróxidos de hierro bajo condiciones moderadamente reductoras o ácidas. Los coprecipitados son inmóviles en estas condiciones, pero la movilidad del As aumenta con el pH. En condiciones reductoras, el As (III) es la forma dominante, en forma de arsenito (AsO_3^{3-}) y sus formas protonadas (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}).

La metilación biológica del As crea derivados muy volátiles de arsina, como la dimetil-arsina ($\text{HAs}(\text{CH}_3)_2$) y la trimetil-arsina $\text{As}(\text{CH}_3)_3$. La sorción y coprecipitación con óxidos de hierro son los mecanismos más importantes de remoción, bajo condiciones ambientales comunes (Evanko y Dzombak 1997).

2.8.2 Diagrama Eh-pH para As

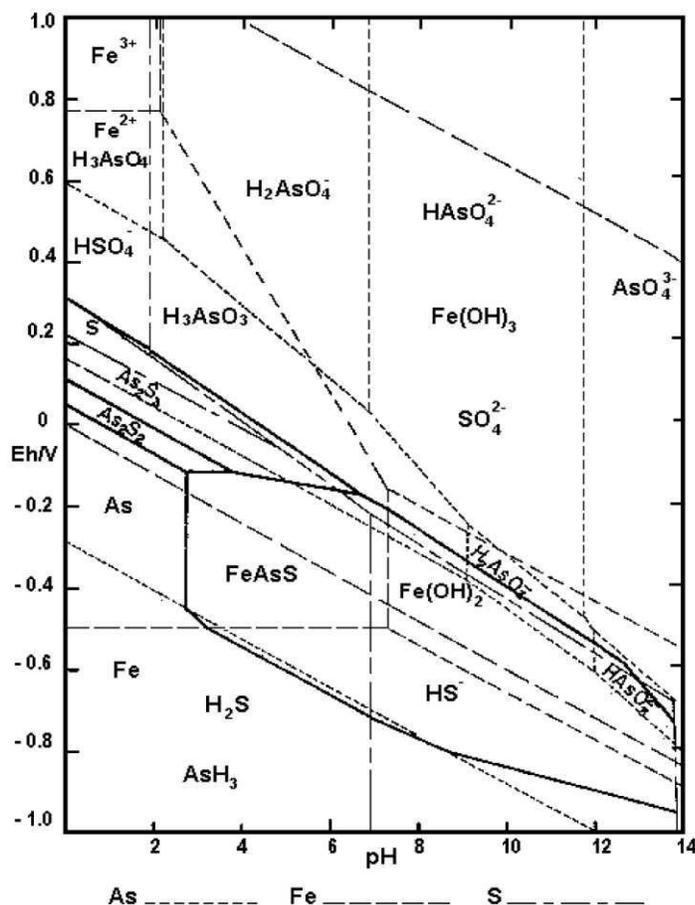
El diagrama de Pourbaix de Vreudge indica la especie química en equilibrio de acuerdo al pH y al potencial redox, en la Figura 8 se muestra que la fuente de arsénico es arsenopirita, y se pueden observar las especies que se están formando de acuerdo con las condiciones de pH y de óxido reducción presentes.

Es importante conocer la especie química para evaluar el riesgo y conocer si está en una forma estable o en una fase soluble que pueda interactuar con el medio.

Figura 7. Diagrama de Pourbaix compuestos

2.8.3 Cadmio

(Cd)



Dentro de la tabla periódica de los elementos, el cadmio pertenece al grupo de metales de transición (grupo B) y se encuentra de forma natural como CdS o CdCO₃, normalmente, se encuentra como impureza en minerales de Zn (~3kg Cd/t Zn), Cu y Pb, al igual que en el carbón y en el petróleo crudo. Los compuestos de Cd son muy tóxicos, la sobreexposición aguda a humo con Cd puede causar daño pulmonar, mientras que la exposición crónica se asocia con daños renales y con un aumento de riesgo de cáncer de acuerdo (ATSDR, 2004; Csuros y Csuros, 2002).

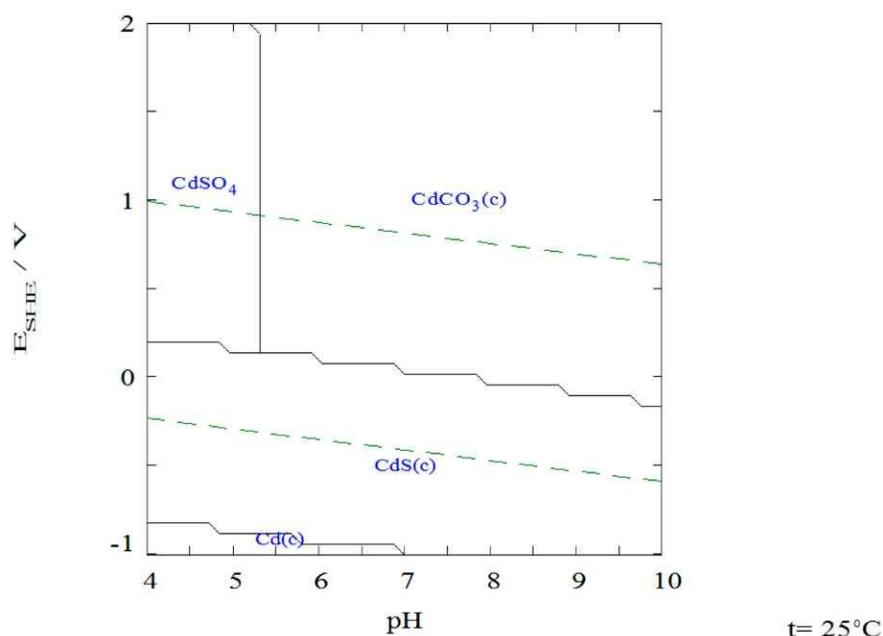
Su principal uso es como cubierta protectora sobre otros metales, para la manufactura de baterías de níquel-cadmio y como estabilizador del PVC. El Cd entra al ambiente por fuentes antropogénicas como la minería, la metalurgia, la combustión de carbón y de petróleo, por la mala disposición de residuos sólidos municipales y peligrosos, así como por la quema de plásticos (principalmente PVC). Este elemento tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo; sin embargo, parte de él se disuelve en agua, por lo que puede llegar a contaminar los cuerpos de agua (Volke y col, 2005).

Las formas más comunes de Cd, incluyen Cd^{2+} , complejos de cadmio-cianuro e hidróxidos de cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Las formas dominantes a pH alto (> 8) son hidróxidos y carbonatos, mientras que a pH bajo (< 8) predominan el Cd^{2+} y las especies acuosas de sulfato. En condiciones reductoras y con presencia de azufre, se forma el sulfato de cadmio (CdS) que, por su estabilidad, controla la movilidad del Cd. El Cd también precipita en presencia de fosfato, arseniato, cromato y otros aniones (EPA, 1992).

2.8.4 Diagrama Eh-pH para Cd

En la Figura 9 se muestran las especies dominantes del cadmio bajo condiciones de pH y Eh, se puede observar que en condiciones predominantemente oxidantes y con un rango de pH de 4 a 10 ocurren cuatro especies de cadmio: una soluble CdSO_4 , y como fases más estables encontramos $\text{CdS}_{(c)}$ y $\text{CdCO}_3_{(c)}$ por lo que se muestra una atenuación natural y el cadmio está en una fase estable, excepto cuando el pH es más bajo es cuando es más soluble.

Figura 8. Diagrama de Pourbaix de Cadmio



2.8.5 Plomo (Pb)

Se ubica en el grupo IV-A de la tabla periódica de los elementos. Este elemento es generalmente obtenido de la galena (PbS), la anglesita (PbSO₄) y la cerusita (PbCO₃). El Pb es tóxico para el sistema nervioso y se asocia con la depresión de muchas funciones endócrinas, aunque no hay evidencia de efectos teratogénicos o carcinogénicos.

El uso más amplio del Pb elemental es para la fabricación de acumuladores; aunque también es usado para la fabricación de tetra-etilo de plomo, pinturas, cerámicas, forros para cables, elementos de construcción, vidrios especiales, pigmentos, soldadura suave y municiones (Volke y col, 2005).

Como fuentes principales de contaminación por Pb se encuentra la fundición, el procesamiento y producción secundaria de metales, la manufactura de baterías

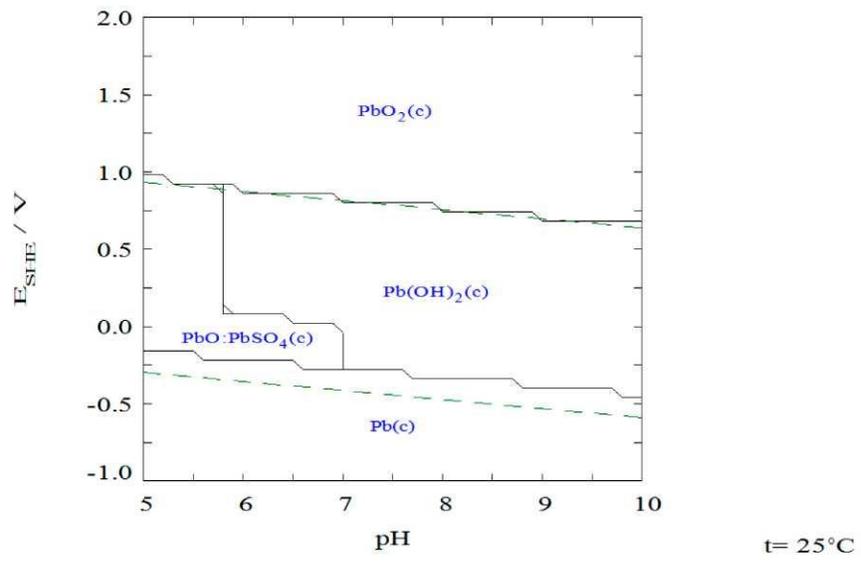
de plomo y la de pigmentos químicos; hace algunos años la contaminación atmosférica por el uso de gasolinas con plomo fue de importancia. La mayor parte del Pb liberado en el ambiente es retenido por el suelo; los principales procesos que dictan su destino en éste incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con materia orgánica. El tetra-metilo de plomo (compuesto relativamente volátil) puede formarse en sedimentos como resultado de su alquilación microbiana. Como contaminante ambiental, normalmente se encuentra en forma elemental, como óxidos e hidróxidos y como complejos oxianiónicos metálicos. El Pb tiene dos estados de oxidación: +2 y +4, de los cuales el Pb (II) es la forma más común y reactiva.

Cuando forma complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos) o inorgánicos (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), se forman compuestos poco solubles; el carbonato de plomo, formado a pH menor a 6, y el PbS son las formas sólidas más estables (Evanko y Dzombak 1997).

2.8.6 Diagrama Eh-pH para Pb

En la Figura 10 se muestran las especies dominantes del plomo bajo condiciones de pH y Eh, se puede observar que en condiciones predominantemente oxidantes y con una amplitud de pH de 5 a 10 se forman cuatro especies de plomo, sin embargo bajo estas condiciones el plomo está precipitado y cristalizado lo que refleja que se encuentra en una fase muy estable.

Figura 9. Diagrama Pourbaix de plomo



2.9 Criterios para determinar los niveles de remediación

De acuerdo con la NOM-147 SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2007), una vez determinada la existencia de contaminación, existen cuatro opciones para establecer la concentración objetivo de remediación para pasivos ambientales. Los criterios de referencia para conocer los límites máximos permisibles (LMP) de los EPT nos indican sí se requiere realizar una remediación establecida hasta las concentraciones de referencia totales establecidas (Tabla 1). Dichas concentraciones se obtuvieron de estándares internacionales en la cual se midieron valores de toxicidad que representan un riesgo a la salud. Esto con la finalidad de proteger al ser humano de su exposición a estos elementos potencialmente tóxicos. Bajo condiciones particulares de uso del suelo.

Tabla 1 Límites Maximos Permisibles (LMP) por tipo de uso de suelo, establecidas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Contaminante	LMP₁ Uso agrícola/residencial (mg/kg)	LMP₂ Uso industrial (mg/kg)
Arsénico	22	260
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	550	7200

2.10 EPT en la matriz del suelo y su dispersión

Existen diferentes reservorios de contaminantes, uno de los más comunes es el suelo. La composición y el comportamiento químico del suelo esta determinado por diversos factores formadores. Esta concepción del suelo fue expresada por primera vez por Jenny en 1940 según la siguiente ecuación: $S = f (cl, o, r, p, t)$.

Siendo "S" suelo, "cl" clima, "o" organismos, "r" relieve, "p" roca madre y "t" tiempo. Estos factores influyen directamente en el comportamiento de los EPT, por lo que la concentración total de EPT en suelo no es el mejor indicador del peligro potencial que pueden representar los EPT en el ambiente. El que un suelo contenga una alta concentración de algún EPT, no implica que represente un peligro para el ambiente y la población, ya que se requiere que estos EPT estén en formas disponibles para que puedan lixiviarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos del suelo (Gutiérrez y col., 2007).

La dispersión de los EPT en el ambiente está influenciada por diferentes procesos geológicos que guardan una relación con el relieve, algunos parámetros que podrían considerarse para la dispersión de partículas y material no consolidado son el tipo de material o rocas que existen en la superficie del suelo, la cubierta vegetal que propicia materia orgánica y retiene dichas partículas, el talud o tipo de pendiente, la frecuencia de la lluvia, la intensidad y dirección del viento, entre otros. La pendiente cóncava como la que tiene Cerro de San Pedro por la cual fluye el arroyo intermitente en cuestión, genera que las partículas del suelo sean arrastradas en respuesta a la atracción de la gravedad depositándose en ciertas depresiones del suelo las cuales son puntos de acumulación de EPT. El arrastre se intensifica en el proceso de erosión hídrica, las gotas de lluvia golpean el suelo con suficiente energía como para separar las partículas primarias y sus agregados los cuales se conocen como sedimentos (Meyer y Harmon, 1984). De acuerdo con Westover y col. (1997), el sedimento es material superficial particulado y erosionado, mientras que el suelo rizosférico lo definen como el sustrato o volumen del suelo adyacente a la raíz de la planta, y representa una región de intensa actividad microbiana.

2.11 Asociación geoquímica de los EPT en diferentes fracciones del suelo

El transporte y la movilidad de los EPT esta relacionado con su asociación en distintas fracciones del suelo, las cuales van de ser más lábiles a menos lábiles: (1) en solución, como iones de metal libre y complejos metálicos solubles, (2) adsorbida en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo, (3) asociado a fases carbonatadas u óxidos e hidróxidos de estos elementos, (4) asociados a fases de oxihidróxidos de hierro y manganeso (5) asociados a la materia orgánica y sulfuros, y (6) una fracción residual que se presenta generalmente en las estructuras de los minerales silicios y/o aluminosilicatos (Rieuwerts y col., 1998; Lassat, 2001, Reichaman, 2002; Basta, 2004). Los EPT que están asociados a fracciones de intercambio como las arcillas fijan los metales

de forma tanto reversible como irreversible. En general, la capacidad de las arcillas para retener metales pesados esta directamente relacionada con su capacidad de intercambio catiónico. Algunos metales pesados son absorbidos por los carbonatos produciéndose la precipitación de hidróxidos o carbonatos. El Pb, cuando existen importantes cantidades de fosfatos en los suelos, puede precipitar como fosfato de Pb. Este al ser insoluble queda inmovilizado. De hecho, existen metodologías de estabilización de suelos con contenido de plomo, que se fundamentan en el agregado de sustancias fosfatadas (como la harina de hueso) para inmovilizar y contener el plomo. El Cd también precipita y queda inmovilizado, tanto en forma de carbonato como fosfato (Lenoir y col., 2004).

Los metales pesados son capaces de quedar incluidos en sustancias como óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al y coprecipitar. Los óxidos de Fe y Mn son fundamentales en la fijación de los metales pesados en el suelo. La influencia de estos óxidos es importante en el caso del Pb y también en el As, encapsulándolo. En cambio el Cu y el Cd tienen más afinidad a ser adsorbidos por la materia orgánica (Lenoir y col., 2004).

Las fracciones asociadas a la materia orgánica forma complejos muy estables, principalmente asociados con grupos carboxilos fuertemente ácidos (Lenoir y col., 2004).

Actualmente existen protocolos de extracción selectiva para conocer el fraccionamiento de los EPT en el suelo.

2.12 Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT

La evaluación de riesgo toxicológico conlleva en su etapa de exposición el establecimiento de la duración, frecuencia y magnitud de la exposición de un contaminante químico (WHO, 2008). El término de biodisponibilidad se refiere a la solubilidad de un contaminante para encontrarse disponible y posteriormente ser absorbido por un organismo vivo, la parte de ese contaminante soluble que tiene

la facultad de ser absorbido se le conoce como fracción biodisponible. En dependencia de la forma química en la cual se encuentre el contaminante, este podrá ser desde totalmente biodisponible hasta virtualmente no disponible (Zenk, 1996). De manera más simplificada se conoce como biodisponibilidad a la fracción de una dosis que alcanza el compartimiento central (sangre) desde el tracto gastrointestinal (Wragg y Cave, 2002). Para conocer la biodisponibilidad es importante evaluar la bioaccesibilidad por medio de una prueba in vitro (Juhasz y col., 2007). A nivel de laboratorio, estos métodos in vitro emulan las condiciones fisiológicas, similares a la digestión gastrointestinal (Torres, 2011)

La interacción entre los distintos procesos como intercambio catiónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos, afectan la distribución de los EPT entre la solución del suelo y la fase sólida, siendo responsables de su movilidad y biodisponibilidad (Rieuwerts y col, 1998; Silveira y col, 2003; Basta, 2004).

Los principales factores del suelo que influyen en la biodisponibilidad del EPT son pH, potencial rédox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución (Rieuwerts y col., 1998; Reichman, 2002; Silveira y col., 2003; Basta, 2004). Siendo el pH uno de los factores más importantes en la movilidad de los EPT y por ende en la biodisponibilidad de ellos, entre más ácido sea el medio mayor será la solubilidad de éstos. En el caso de vegetación, el termino más conveniente es fitodisponibilidad, el cual se refiere a la movilidad de los EPT presentes en las diversas fracciones mineralógicas cuando tienen la facultad de ser absorbidos por las plantas sobre todo influenciado por el contacto con ácidos orgánicos presentes en la rizósfera, sin embargo, se puede conocer la fitodisponibilidad determinando la fitoaccesibilidad de los EPT mediante una solución de ácidos orgánicos, conocida como solución extractante, ésta solución no ha sido estandarizada debido a que su composición depende de un gran número de factores ambientales y biológicos, como son la especie vegetal, el tipo de estrés al que está sujeta, y la biodiversidad microbiana de la rizósfera, en el presente trabajo se tomará como

referencia la solución propuesta por Vázquez (2007), como una solución extractante para obtener una estimación preliminar de la fracción fitoaccesible.

2.13 Efectos de EPT sobre algunas funciones biológicas

Para que un ión de algún elemento tal como arsénico, plomo o cadmio, tenga un efecto fisiológico o tóxico sobre un organismo, primero debe entrar a la célula. Los cationes metálicos divalentes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+}) son estructuralmente muy similares entre sí; todos ellos tienen diámetros iónicos entre 138 y 160 pm y una doble carga positiva. De esta manera, por su semejanza estructural, ciertos cationes metálicos divalentes pueden desplazar a otros con funciones fisiológicas importantes en la célula. Por ejemplo, si el Zn^{2+} es reemplazado por Ni^{2+} , o el Be^{2+} por Mg^{2+} en enzimas, éstas se desactivan y pierden su función. La sustitución de Ca^{2+} por otros metales en proteínas de la membrana provoca desórdenes funcionales (Nies, 1999). Ciertos metales funcionan como "venenos" metabólicos, ya que pueden reaccionar e inhibir una serie de sistemas enzimáticos; algunos iones de estos elementos (Hg^{2+} , Cd^{2+} y Ag^+) forman complejos tóxicos inespecíficos en la célula, lo que produce efectos tóxicos para cualquier función biológica.

Elementos como el Hg, As, Sn, Tl y Pb, pueden formar iones órgano-metálicos liposolubles capaces de penetrar membranas y acumularse en las células (Nies 1999, Csuros y Csuros 2002).

Por otro lado, elementos como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U no tienen funciones biológicas significativa como elementos traza y se consideran tóxicos (Barea, 2002). Mientras que algunos elementos no implican peligro para los sistemas biológicos; en cambio, algunos metales y metaloides, como el Se y el As, respectivamente, son potencialmente tóxicos, en dependencia de su concentración. Es importante mencionar que si este tipo de elementos se encuentran biodisponibles pueden ocasionar problemas de intoxicación. En este sentido, la

forma química de un elemento, tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el suelo; ésta, a su vez, depende de la fuente de contaminación y de la química del suelo del sitio contaminado (Nies, 1999).

2.14 Mecanismos para la bioacumulación de EPT en plantas

La absorción de metales pesados por las plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen en primera instancia de la movilidad de las especies de los EPT desde la solución del suelo a la raíz de la planta. En plantas, el concepto de bioacumulación se refiere a la agregación de contaminantes; algunos de ellos son más susceptibles a ser más biodisponibles que otros. Las plantas han desarrollado mecanismos específicos para absorber, traslocar y acumular nutrientes, sin embargo, algunos metales y metaloides no esenciales para los vegetales son absorbidos, traslocados y acumulados en la planta debido a que presentan un comportamiento electroquímico similar a los elementos nutritivos requeridos (Kabata- Pendias, 2000).

Se han reportado diferentes mecanismos de tolerancia que las plantas presentan hacia los contaminantes, tales como: a) la alteración de la permeabilidad de la membrana celular, con la cual se evita la difusión pasiva de iones, b) cambios en la capacidad de la pared celular para unir metales, ya que los metales se asocian a las fracciones proteicas de la pared celular de la raíces de las plantas y c) exudación de sustancias quelantes de metales como ácidos orgánicos, azúcares, aminoácidos y péptidos a través de las plantas a nivel rizosférico (Baker, 1981).

Algunos autores han relacionado la tolerancia de las plantas a la simbiosis que existe entre las raíces de las plantas y los hongos de micorrizas en la rizósfera (Weissenhorn y col., 1993; Weissenhorn, 1994).

La biodisponibilidad del metal puede ser estimulada por medio de la exudación de sustancias quelantes a través de las raíces de las plantas. Estas sustancias son sintetizadas por las plantas y pueden movilizar metales pesados tales como Cu, Pb y Cd por medio de la formación de complejos estables (Mench y Morel, 1988).

Los exudados son compuestos orgánicos liberados por la raíces de la planta que facilitan la disponibilidad de los metales o bien EPT. Existen dos tipos: de bajo peso molecular y de alto peso molecular, dentro de los de bajo peso molecular se encuentran los ácidos orgánicos; lactato, acetato, fumarato, malato, citrato los cuales al unirse con los cationes metálicos muestran una alta eficiencia produciendo complejos estables los cuales en algunos casos son capaces de ser absorbidos por las raíces, tal es el caso del citrato y malato que forman complejos altamente estables con cationes en solución (Mori, 1991)

2.15 Fitorremediación

La fitorremediación es un proceso que utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar, concentrar y/o destruir contaminantes (orgánicos e inorgánicos) en suelos, lodos y sedimentos, y puede aplicarse tanto in situ como ex situ. Los mecanismos de fitorremediación incluyen la rizodegradación, la fito-extracción, la fitodegradación y la fitoestabilización (Van Deuren, 1997; Hutchinson et al., 2001).

La rizodegradación se lleva a cabo en el suelo rizosférico que rodea a las raíces. Las sustancias excretadas son ácidos orgánicos de bajo peso molecular

que ayudan a la estabilización o extracción de los elementos potencialmente tóxicos hacia el interior de las especies vegetales. Durante la fitoextracción, los contaminantes son captados por las raíces (fitoacumulación), y posteriormente éstos son traslocados y/o acumulados hacia los tallos y hojas (fitoextracción). En la fitoestabilización, las plantas limitan la movilidad y biodisponibilidad de los contaminantes en el suelo, debido a la producción en las raíces de compuestos químicos que pueden adsorber y/o formar complejos con los contaminantes, inmovilizándolos así en la interfase raíces suelo (Sellers, 1999).

3. JUSTIFICACION

Las actividades de producción e industriales en México y en el mundo generan residuos y contaminantes que pueden ser transportados por distintas vías como la eólica y la fluvial. Las actividades mineras en Cerro de San Pedro han generado pasivos ambientales los cuales han impactado al ambiente. Los principales contaminantes son aquellos derivados del drenaje ácido de mina (DAM) constituidos principalmente por metales pesados, como el Cd y el Pb y metaloides como el As que implican riesgo por su alto grado de toxicidad. Al encontrarse estos compuestos disponibles, pueden incorporarse a los vegetales a través del suelo rizosférico, su toxicidad puede ser muy alta y está en función en la concentración y la especiación de estos compuestos determinado por las características fisicoquímicas propias del sitio. Cuando los EPT se incorporan a la biota, el impacto se refleja en la alteración de sus funciones biológicas a través de la inactivación enzimática. El potencial rédox, el pH y estado de oxidación, pueden incrementar o disminuir la biodisponibilidad de un elemento en el suelo. En el caso particular de los suelos, si los EPT se encuentran biodisponibles, pueden afectar la fertilidad y/o uso posterior de los mismos.

En el presente trabajo de investigación se pretende establecer una metodología para la evaluación del impacto ambiental en el arroyo estacional de Cerro de San Pedro ocasionado por la presencia de EPT, con la finalidad de comprender detalladamente la dinámica de los EPT específicamente As, Cd y Pb, la cual es multifactorial, de tal modo que los protocolos utilizados en este trabajo sean herramientas a considerar para la remediación de suelos impactados por EPT. Así mismo se estima la biodisponibilidad de los EPT en especies nativas tolerantes como *Asphodelus fistulosus* y *Nama* sp que bioacumulan y estabilizan EPT en su biomasa.

4. HIPÓTESIS

Las especies vegetales que crecen en ambientes altamente contaminados por sustancias inorgánicas y drenaje ácido de mina, bioacumulan elementos potencialmente tóxicos derivados de las actividades mineras y promueven la atenuación natural de los EPT.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Evaluar la movilidad relativa de algunos elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, y Pb) en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR) de especies vegetales (*A. fistulosus* y *Nama* sp) que crecen sobre el cauce del arroyo intermitente de Cerro de San Pedro y, correlacionar estas concentraciones móviles con la cantidad bioacumulada.

5.2 Objetivos específicos

1. Determinar las concentraciones totales de As, Cd y Pb en sedimentos y suelos rizosféricos.
2. Calcular la correlación entre concentraciones móviles de As, Pb y Cd en suelos rizosféricos y la bioacumulación.

6. METODOLOGÍA

El presente trabajo se realizó durante el periodo enero 2013 a enero del 2014, en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí en el Laboratorio de Remediación ambiental del Instituto de Metalurgia, y forma parte del Proyecto de investigación PROMEP/UASLP/10/CA19 "Caracterización del impacto ambiental asociado a un depósito no controlado de residuos generadores de drenaje ácido de roca".

6.1 Localización geográfica

Las muestras fueron recolectadas en el arroyo situado en el municipio de Cerro de San Pedro que se localiza en la zona centro sur del estado de San Luis Potosí, las coordenadas donde se comenzó el muestreo fueron las siguientes; 100° 47' 49" de longitud oeste y 22°12'48" de latitud norte con una altitud de 2,089 metros sobre el nivel del mar.

6.2 Desarrollo del experimento

6.2.1 Muestreo prospectivo

Se realizaron dos visitas preliminares para conocer el sitio de estudio. La primer visita se realizó el 19 de febrero 2013, en donde se recorrió el Cerro de San Pedro para observar las coloraciones del suelo e identificar los procesos de alteración de los residuos por procesos de intemperización como se puede observar en la Figura 11, caracterizados por color ocre teóricamente asociados a precipitaciones de oxihidróxidos de hierro, amarillo a azufre elemental y coloraciones blancas a sulfatos. Se realizó la descripción de lo observado en campo con respecto al drenaje ácido de mina como resultado de lluvias en días previos.

Figura 10. Residuos mineros dispuestos a los lodos del arroyo de Cerro de San Pedro



La segunda visita se realizó el 2 de marzo del 2013, con el objetivo de identificar las especies vegetales nativas en el sitio de estudio así como sus características, se identificaron más de 45 especies vegetales en el sitio, de las cuales se eligieron *A. fistulosus* y *Nama* sp por ser las dominantes fisonómicas en el sitio y por tener características de acumulación de EPT debido a que se han encontrado en otros sitios contaminados con condiciones similares a Cerro de San Pedro.

6.2.2 Tipo de muestra y análisis químicos

Las muestras con las cuales se trabajó son: muestras de suelos (suelos rizosféricos y sedimentos del cauce del arroyo) y muestras biológicas. Las muestras biológicas son plantas de dos especies vegetales; *A. fistulosus* y *Nama* sp, estas plantas se disecaron en tres diferentes órganos; raíz, tallo y hoja. Las muestras de suelo se clasifican en dos tipos. Las muestras del suelo rizosférico, que son las que se encuentran adherido a la superficie de la raíz, y las muestras de sedimento aledaño a suelo rizosférico, las cuales es el suelo superficial con una profundidad de 10 cm aproximadamente. En relación con los análisis a realizar en las muestras, se procedió a cuantificar As, Pb y Cd en todas

las muestras por medio del espectrómetro de masas con fuente de plasma (ICP) y espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

Con las muestras de suelos se determinaron las concentraciones totales de As, Pb y Cd y se les evaluó la movilidad relativa aplicando cinco protocolos que serán descritos más adelante. Las muestras de suelos se les realizaron análisis fisicoquímicos descritos más adelante.

6.3 Recolección de las muestras

El muestreo fue dirigido considerando la presencia de las especies seleccionadas que crecen sobre los residuos mineros a través del arroyo estacional desde aguas arriba y usando un punto control, presuntamente no impactado (N 22° 12' 56.6" O 100° 47'49.4") a 2033 msnm, y aguas abajo, el cual finaliza en (N 22° 12' 15.0" O 100° 48'40 .3") a 1962 msnm y que va descendiendo por el arroyo y los residuos. El trayecto de muestreo abarca cerca de los 3 km, todos los puntos de muestreo fueron georeferenciados.

Por cada punto de muestreo se obtuvo muestras de la especies vegetales, del suelo rizosférico y del sedimento, cada muestra con su respectivo duplicado, la cuales fueron procesadas.

El suelo rizosférico que se recolectó era el circundante a la raíz dentro de un radio de 5 cm, mientras que la muestra de sedimento se recolectó a un lado de la planta, siendo este el suelo superficial. La muestra superficial debe ser de 0 a 10 cm de acuerdo a la NMX-AA-132-SCFI-2006 (DOF, 2006).

6.4 Preparación de muestras

Los tipos de muestras se dividen en suelos rizosféricos, sedimentos del cauce del arroyo de Cerro de San Pedro y ejemplares de especies vegetales.

6.4.1 Muestras de suelo rizosférico y sedimentos

Las muestras de SR y S se secaron en un horno a 45-50° C hasta peso constante, posteriormente se tamizaron a tamaño de partícula de 600 micras. Se almacenaron en frascos de plástico previamente lavados con HNO₃ al 10%. Se guardaron en un lugar libre de humedad hasta su análisis (Vázquez, 2007).

6.4.2 Muestras de las especies vegetales

Las plantas se seccionaron en hoja, tallo y raíz. Los órganos de la planta que se van a utilizar para la cuantificación de As, Pb y Cd, se sometieron a un proceso riguroso de lavado y secado.

El lavado se realizó para cada una de las muestras biológicas de la siguiente manera: (1) Se enjuagaron las plantas con agua desionizada hasta cubrir la totalidad de la muestra; (2) Se realizaron tres lavados en el sonicador; el primero fue con una solución de EDTA a 0.05 M durante 30 min, la segunda solución se preparó con HNO₃ a 0.1 N durante 10 min y por último con la solución de hexametáfosfato de sodio (NaSPO₃)₆ 1M durante 15 minutos; (3) finalmente se volvieron a enjuagar las muestras con agua desionizada hasta cubrir la totalidad de las muestras.

Una vez lavadas las secciones de las plantas se secaron en una estufa a 50°C a peso constante. Se almacenaron en frascos de plástico previamente lavados con HNO₃ al 10% y se guardaron en un lugar libre de humedad hasta su análisis (Figura 15).

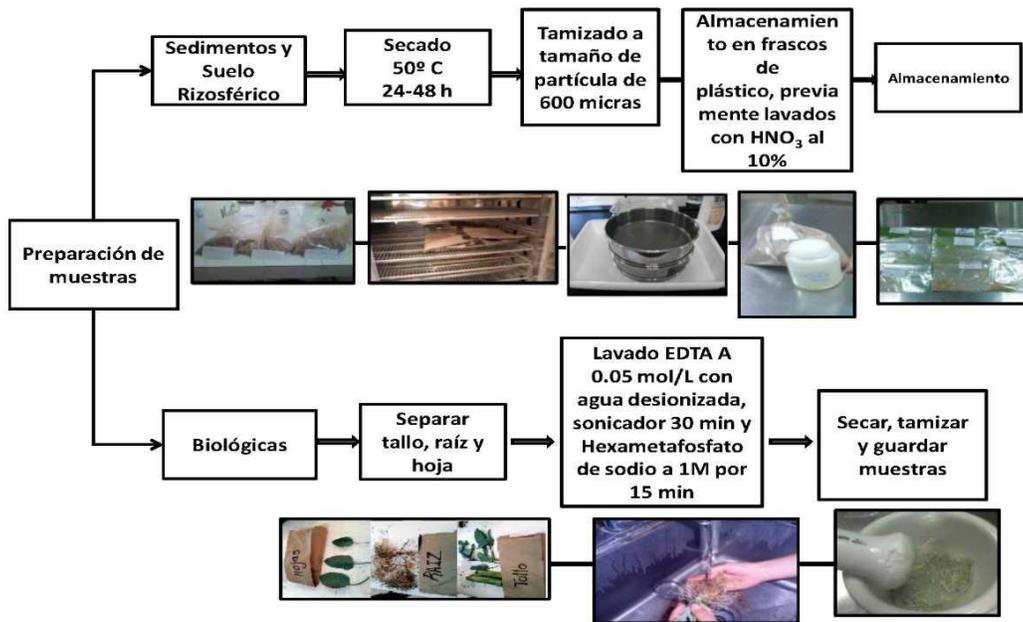


Figura 11, Flujo de preparación de muestras en el laboratorio

6.5. Digestión ácida total

Todas las muestras fueron sometidas a una digestión ácida total (Anexo 1) con el objetivo de analizar las concentraciones totales de los EPT. Para llevar a cabo este análisis se diferenció entre las condiciones para las digestiones de suelos y las biológicas. Las muestras secas, tamizadas y pulverizadas fueron digeridas en un sistema cerrado de reacción por microondas (Marca CEM Mod. MARSX 3100).

Las muestras de suelos (sedimentos y suelos rizosféricos) fueron digeridas con una solución de 16 mL HNO₃/HCl en una relación 3:2 v/v, con una presión de 0-300 psi por 10 minutos y una rampa de temperatura hasta 150°C, con un enfriamiento de 5 minutos. Posteriormente, las muestras obtenidas fueron filtradas con papel Whatman No. 5 (poro de 2.5 [μm]) y analizadas por espectrometría de absorción atómica (EAA). Las determinaciones se realizaron por duplicado para cada muestra. Las muestras biológicas tuvieron el mismo tratamiento a

diferencia que sólo se usó HNO₃ y son cinco etapas de 30 minutos cada una, cuya condición control es la presión que fue ascendiendo en cada etapa; 20, 40, 85, 150 y 200 psi respectivamente y la temperatura no ascendió a más de 120 ° C.

La cuantificación de los EPT realizó con un ICP serie 6000, marca Thermo Fisher Scientific 2005.

6.6 Factor de bioacumulación (FBC)

El factor de bioacumulación es un índice que expresa la relación entre la concentración de metales acumulados o EPT en los tejidos de los organismos y la concentración de metales en su medio circundante (Zhu y col. 1999, Zayed y col. 1998, Lu y col. 2004). Es utilizado ampliamente para evaluar la capacidad de acumulación de metales pesados que tienen las diferentes especies de vegetales y se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$FBC = \frac{CfP}{CiS} \quad (Ec. 5)$$

En donde,

CfP es la concentración del metal en el tejido de la planta (mg/kg peso seco) al final del tratamiento y

CiS es la concentración del metal en el medio. Se determinaron los factores de bioacumulación de las especies de *Nama sp* y *A. fistulosus*

6.7 Control de calidad

Para suelo rizosférico se utilizó material estándar de referencia SRM-2710 (Montana Soil) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés), de los Estados Unidos. El cual presenta concentraciones certificadas de: 105 ± 8 ug As/g suelo, 1162 ± 31 ug Pb/g suelo y 41.70 ± 0.25 ug Cd/g suelo.

En el caso de las plantas se usó material estándar de referencia NIST 2711 (hojas de *Prunus persica*) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST por sus siglas en inglés), de los Estados Unidos. Con concentraciones certificadas de: 0.06 ± 0.018 ug As/g suelo, 0.87 ± 0.03 ug Pb/g suelo y 0.026 ± 0.003 ug Cd/g suelo.

6.8 Determinación de la movilidad relativa de Pb, Cd y As

Se determinaron las concentraciones de EPT específicamente del Pb, Cd y As en los suelos rizosféricos y sedimentos aplicando cinco protocolos de movilidad relativa que están relacionadas con:

- a) Las fracciones bioaccesibles.
- b) Las fracciones intercambiables catiónicamente.
- c) Las fracciones de As intercambiables aniónicamente.
- d) Las fracciones que pueden movilizarse por el contacto con agua meteórica
- e) La movilidad de EPT en presencia de una solución sintética con ácidos orgánicos de bajo peso molecular en suelo rizosférico.

6.8.1. Las fracciones bioaccesibles

En este trabajo de investigación se empleó la prueba de bioaccesibilidad *in vitro* a todas las muestras de suelo SR y S, la cual se describe en el Anexo 2 de éste documento, y está referida a la NOM 147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2007; NAVFAC, 2000) la cual determina la bioaccesibilidad en el Pb, pero en esta metodología se incluyó también para el As y Cd con la finalidad de determinar la fracción soluble de los EPT anteriores contenidos en las muestras, el cual se determinó a partir de un estudio *in vitro* por medio de la glicina. Al determinar la fracción soluble de un compuesto, se trató de emular condiciones de la digestión humana.

6.8.2. Las fracciones que pueden movilizarse por el contacto con agua meteórica

Se empleó la prueba de movilidad de As y metales pesados en muestras de sedimento y suelos rizosfericos por NOM-053-ECOL-/1993, ASTM D 3987-85 y NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 1993; DOF, 2004).

El Método ASTM D3987-85 se empleó para simular los procesos de disolución de los residuos cuando estos entran en contacto con agua meteórica. La fracción soluble de las muestras geológicas, se determinó con 1 g de muestra y 20 mL de agua desionizada cuyo pH fue ajustado a pH 5.5 introduciendo CO₂ por burbujeo.

6.8.3. Las fracciones intercambiables catiónicamente

Las fracciones intercambiables catiónicamente se determinaron por el protocolo de extracción secuencial catiónica (ESC), el cual consiste en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de grado creciente de extractibilidad: agua, disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelantes, reductores, oxidantes y ácidos fuertes con el objetivo de liberar de manera gradual los EPT en función de su capacidad de movilización.

Se realizó la ESC propuesta por Vázquez (2007) con el objetivo de analizar la movilidad de los EPT, adicionalmente se realizaron modificaciones para obtener mayor porcentaje de recuperación de EPT de acuerdo con el comportamiento de la muestra, para esto se realizó una ESC preliminar variando la concentración molar y el tiempo de exposición de la solución extractante con la muestra de suelo por cada fracción con base a las descritas en la Tabla 4.

Tabla 2 Protocolo de extracción secuencial selectiva modificada para cationes (Vázquez, 2007)

Abreviatura	Fracción	Condiciones
SOL	Soluble a agua meteórica	*H ₂ O a un pH 5.5, agitación 20 min a 3000 rpm
INT	Intercambiable	*Mg(NO ₃) ₂ •6 H ₂ O (0.5M), agitación 20 min a 3000 rpm
CAR	Carbonatos	*CH ₃ COONa (1M) pH 5.5, agitación 5 h a 3000 rpm
OFM	Óxidos de Fe y Mn	*NH ₄ OH.HCl (0.04 M) a 25% v/v con CH ₃ COOH, 96 °C por 4 h, agitación 20 min a 3000 rpm
MO	Materia Orgánica y Sulfuros.	*H ₂ O ₂ al 30% a pH 2 ajustado con HNO ₃ , segunda etapa al 37% CH ₃ COONH ₄ (3.2M) v/v, con HNO ₃ 96°C por 8h agitación 20 min a 3000 rpm
RES	Residual	*Digestión microondas, HNO ₃ :HCl 3:2 v/v, P: 0 – 300 psi, 150 °C

6.8.4. Las fracciones de As intercambiables aniónicamente

Se implementó el mismo procedimiento mencionado en la sección anterior para obtener la fracción soluble, intercambiable y carbonatada de As. Posteriormente se aplicó la extracción propuesta por Keon y col. (2001) modificada por Vázquez (2007), éste método

incluyó un paso de extracción en dos etapas de agitación de 24 h con 20 mL de NaH_2P_04 (1.5 M) del residuo obtenido después de la extracción de la fracción asociada con carbonatos. Posterior a este periodo de extracción se continuó con el procedimiento de ESC, recuperando por centrifugación y filtración los sobrenadantes de cada paso de extracción, aforando a 25 mL y acidificación con HNO_3 . A esta prueba también se le realizaron ciertas modificaciones en las concentraciones del extractante y tiempo de exposición en la etapa soluble, tal como se observa en la tabla 3.

Tabla 3 ESA modificado para la determinación de la fracción intercambiable aniónicamente de As (Vázquez, 2007).

Abreviatura	Fracción	Condiciones
SOL	Soluble a agua meteórica	* H_2O a un pH 5.5, agitación 20 min a 3000 rpm
INT	Intercambiable catiónico	* $(\text{Mg NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.5M), agitación 20 min a 3000 rpm
CAR	Carbonatos	* CH_3COONa (1M) pH 5.5, agitación 5 h a 3000 rpm
INTA	Intercambiable aniónico	* NaH_2PO_4 Agitación por 2 periodos de 24 h. Periodo 1 (1M), Periodo 2 (1.5 M) a 3000 rpm.
OFM	Óxidos de Fe y Mn	* $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1 M) a 25%v/v con CH_3COOH , 96°C por 3 h, agitación 20 min a 3000 rpm
MO	Materia orgánica y Sulfuros	* H_2O_2 al 30% a pH 2 ajustado con HNO_3 , segunda etapa al 37% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (3.2M) v/v, con HNO_3 96°C por 5 h, agitación 20 min a 3000 rpm
RES	Residual	*Digestión microondas, $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 3:2 v/v, p:0-300psi, 150 °C

6.8.5. La movilidad de EPT en presencia de una solución sintética con ácidos orgánicos de bajo peso molecular en suelo rizosférico

La movilidad de EPT mediante el contacto con ácidos orgánicos de bajo peso molecular se llevó a cabo con una solución sintética que simula la composición de ácidos carboxílicos caracterizados de los exudados de las raíces de las plantas (Cieslinski y Van-Ress, 1998) (Anexo 3).

Tabla 4 Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA) para evaluar elementos potencialmente tóxicos

Ac. Orgánico	Succínico	Oxálico	Fumárico	Málico	Tartárico	Cítrico	Acético
Conc. (mM)	1.940	0.043	0.012	0.0398	0.0263	0.006	2.898

6.9 Análisis Físicoquímicos y granulométricos

6.9.1 Determinación de Ph

La medición de pH de los suelos tamizados se llevaron a cabo de acuerdo al EPA 9045C para suelos, que consiste en mezclar suelo con agua destilada (relación 1:5) durante 10 min, utilizando un electrodo combinado de Ross conectado a un potenciómetro con compensador de temperatura y calibrado con sustancias buffer patrón 4, 7, y 10.

6.9.2 Determinación de textura

Se determinó la textura por el método de Bouyucus (1927) para determinar la cantidad porcentual de arcilla, limo y arena presente en la muestra de suelo y se determinó a que clase textural perteneció la muestra de suelo de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2001 (DOF, 2001).

6.9.3 Determinación Conductividad eléctrica (CE)

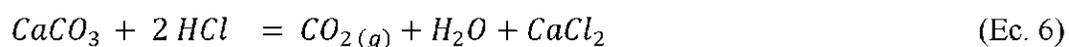
Esta técnica mide la capacidad de la solución de una matriz para conducir una corriente eléctrica y el resultado expresa indirectamente la concentración total de sales solubles. La CE se cuantifica por conductimetría en una mezcla de sólidos; el suelo con agua desionizada (relación 1:5), mezclada durante 10 min. La mezcla se decantó durante 10 min, y se midió con un conductímetro.

6.9.4 Densidad de la muestra

La densidad de los suelos se realizó haciendo una muestra compuesta, se evaluó con un picnómetro de 25 mL calibrado de acuerdo al método ASTM D-854. La determinación se llevó a cabo con 2 g se cuantificó la diferencia de peso y volumen del picnómetro, lleno y vacío.

6.9.5 Determinación volumétrica de carbonatos en sólidos

Los resultados obtenidos en difracción de rayos X indicaron la presencia mayoritaria de calcita (CaCO_3); debido a lo anterior se estableció la determinación de carbonatos considerando la Ec. 6, que ocurre con el grupo de la calcita.



La presencia de carbonatos fue evaluada montando una bureta de 50 mL constituido de un embudo de separación, matraz kitasato de 250 mL con tapón de caucho, soporte universal, bureta de 50 mL y un tubo de ensaye de plástico de 10 mL como se muestra en la Figura 16. Una vez montado el sistema, se añadió aproximadamente 500 mL de agua desionizada en el embudo de separación, se cerró se dejó estabilizar el sistema a temperatura y presión constante. Posteriormente se hizo reaccionar un blanco de CaCO_3 de 0.1 g y 5 mL de ácido clorhídrico al 50 % dentro del matraz, al mismo tiempo que se abre el embudo de separación para permitir el desplazamiento de agua en función del desprendimiento de dióxido de carbono como se representa en la Ec. 8.

El blanco que es carbonato fue previamente secado a 105°C en una estufa de convección (Mca. Lumistell, Mod. HEC-41) durante 2 h. Se siguió la misma metodología del blanco para obtener cinco lecturas de la muestra problema.



Figura 12. Sistema empleado para determinación volumétrica de carbonatos en suelo

6.10 Análisis estadístico

6.10.1 Desviación estándar

A los resultados obtenidos de los análisis químicos de las muestras previamente homogenizadas se les realizó la desviación estándar a cada muestra original con respecto a su duplicado, la desviación estándar (**σ**) mide cuánto se separan los datos con respecto a la media (\bar{x}), de esta forma se conoce la heterogeneidad de la muestra de acuerdo al análisis.

$$(\sigma) = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Donde: \bar{x} es la media de muestra (número1; número2;...) y n es el tamaño de la muestra.

6.10.2 Porcentaje del error

Posteriormente de calcular la desviación estándar a los resultados de los análisis químicos se calculó el porcentaje del error de cada muestra con respecto a su duplicado, Se estima que el % de Error sea <15%.

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{(\sigma)}{(\bar{X})} \right) * 100$$

Donde:(σ) es la desviación estándar y (\bar{X}) es el promedio de la muestra con respecto a su duplicado.

6.10.3. Análisis univariado

Se determinó normalidad y promedios de las variables: concentración de As, Pb, Cd en la especie vegetal y en suelo rizosférico; en las diferentes partes de la planta (raíz, tallo y hoja) comparándolos entre las 2 especies seleccionadas.

6.10.4. Análisis de varianza y correlaciones

Se realizaron correlaciones entre concentraciones, bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad de sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp* y *A. fistulosus* así como de las concentraciones bioacumuladas en dichas especies. El análisis estadístico fue realizado utilizando el software STATISTICA versión 8 (StatSoft, 2007).

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron varias visitas de campo antes de realizar la recolección de muestras de sedimentos, suelos rizosféricos y los especímenes vegetales con el objetivo de observar las condiciones del sitio distinguiéndose durante esta etapa de inspección algunas características particulares de diferentes procesos de alteración de residuos, por ejemplo la presencia de drenaje ácido de mina visible sobre todo en época de lluvia.

Durante estas visitas de campo, al sitio de estudio, se identificaron más de 48 especies vegetales, de las dominantes fisonómica en el arroyo intermitente de Cerro de San Pedro se encontraron *Brickellia veronicifolia*, *Reseda luteola*, *Nama* sp, *Asphodelus fistulosus* entre otras especies. Se eligieron *Nama* sp y *A. fistulosus* por que fueron las especies que predominaban durante todo el año, ambas especies crecen y se dispersan sobre los residuos, y se encuentran a través de todo el arroyo que incluye los depósitos no confinados de residuos y se ubica cerca del lecho de la carretera siendo esta zona la de mayor contenido de materia orgánica.

7. 1 Presencia de drenaje ácido de mina en Cerro de San Pedro

En la época de lluvia se realizó una visita a campo y se observó presencia de drenaje ácido de mina en el arroyo el cual se encuentra frente a los depósitos de residuos (Figura 13).



Figura 13. Evidencia de la presencia de drenaje ácido de mina en el cauce del arroyo de San Pedro durante época de lluvia.

En el proyecto se consideró que la concentración de EPT puede variar con base a diferentes rutas de dispersión, como la eólica y fluvial. El transporte fluvial genera erosión hídrica que propicia el arrastre de las partículas. En las visitas de campo realizadas en época después de la lluvia (septiembre) se observó que las partículas arrastradas se depositaron hacia los bordes del cauce y coluviones.

El relieve del sitio tiene depresiones que permiten la erosión del suelo, estas promueven un mecanismo de transporte físico de partículas de las regiones de alta energía al sedimentarse en las zonas de baja energía sobre el cauce del arroyo. También influye en gran medida el talud que existe, el cual es de 70 ± 5 m considerando el transepto del muestreo longitudinal de 2.9 km (Figura 14).

Figura 14. Mapa de relieve de Cerro de San Pedro



En la Figura 19 se muestra un mapa del sitio de estudio generado en surfer® donde se aprecia las variaciones de altitud del sitio. En este mapa se muestra como punto A2 el inicio de la dispersión asociada a los residuos no confinados del lugar. En este punto, se recolectó la segunda muestra de *A. fistulosus*. Los puntos

identificados entre N1 a N8 corresponden al muestreo de *Nama* sp. Específicamente entre los puntos N4 a N6 se observó presencia de DAM.

7.2 Resultados de muestras de suelos y sedimentos relacionadas con *Asphodelus fistulosus*

7.2.1 Evaluación fisicoquímica de las muestras de sedimento y suelo rizosférico de *Asphodelus fistulosus*

Con base en el porcentaje de carbonatos y el se confirma que los suelos son calcáreos por su contenido de carbonatos y su pH es ligeramente alcalino en la mayoría de los casos.

Generalmente, la presencia de carbonatos y de otras especies minerales asociadas a hidróxidos, aluminosilicatos u óxidos metálicos permite neutralizar la acidez en suelos impactados por DAM (Blowes y col., 2003). Una de las principales fases mineralógicas que se presentan en suelos carbonatados es la calcita, que contribuye de manera significativa a la neutralización de la acidez (Vázquez, 2007).



La presencia de calcita en cantidades relativamente elevadas conlleva a condiciones de alcalinidad (pH 9), favoreciendo la presencia de grupos hidroxilos en solución, formando hidroxicomplejos metálicos (solubles o precipitados de los mismos).

Las Figuras 20 y 21 muestran los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a los sedimentos y suelos rizosféricos respectivamente relacionados a la especie vegetal *Asphodelus fistulosus*. Los resultados se encuentran ordenados en función del gradiente longitudinal con dirección aguas abajo del arroyo intermitente de San Pedro.

En ambos casos, es posible observar un decaimiento en el porcentaje de carbonatos aproximadamente a la misma distancia longitudinal del origen, que va acompañado con una disminución en el pH. El pH es

Aproximadamente de una unidad (con referencia entre el valor mínimo y el máximo localizado aguas arriba) y de 0.4 (con referencia al valor mínimo y el máximo localizado aguas abajo). En el caso de la variación del porcentaje de carbonatos este se encuentra entre 25 (con respecto a aguas arriba) y 55 (con respecto a aguas abajo). Lo anterior puede considerarse como una respuesta a la variabilidad de las fases mineralógicas de las muestras asociado a los procesos de alteración.

Las Tablas de resultados sobre el % de carbonatos (% CO₃) y pH en los sedimentos y suelos rizosféricos están ubicadas en la sección 11, Anexos 4 respectivamente. La Tabla 7 presenta los valores de la correlación entre el porcentaje de carbonatos y el pH en sedimentos y suelos rizosféricos (p= 0,05 para n=18).

Tabla 7 Correlaciones entre el % de carbonatos y pH de las muestras de sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).

Correlación	% Car (S)	% Car (SR)
pH (S)	0.78	
pH (SR)		0.76

La correlación del pH con el contenido porcentual de carbonatos es positiva en ambos casos, lo cual indica que el pH en la muestra sólida depende de manera proporcional al contenido de carbonatos como es de esperarse para medios naturales. El análisis estadístico indica una relación entre el pH y el % Car desde un 76 a un 78 %, para ambos tipos de muestras sólidas.

Asimismo, se determinó la densidad aparente y porcentaje de materia orgánica para los dos tipos de muestras (S y SR), encontrándose que la densidad es similar para ambos tipos de muestra 2.6 ± 0.06 g/cm³, el contenido de materia orgánica el cual fue de 1.54 ± 0.2 y 2.0 ± 0.4 %, para sedimentos y suelos rizosféricos.

7.2.2 Observaciones generales del segundo muestreo (*A. fistulosus*)

El muestreo se realizó de manera dirigida con la finalidad de obtener muestras con características diferentes respecto al sitio, cabe mencionar que el terreno es irregular, en éste se observaron depresiones y coluviones principalmente en el lecho del arroyo. En el lecho del arroyo se colectaron muchos de los sedimentos mientras que las especies vegetales, así como sus suelos rizosféricos fueron colectadas generalmente en la zona con bajo impacto de arrastre hídrico de partículas, el cual se encuentra a un lado del arroyo. El punto 1

de muestreo se caracteriza por estar alejado de la fuente de contaminación. Los puntos de muestreo del 2 al 9 son muy diferentes en cuanto a los procesos de alteración de los residuos observados. En el punto de muestreo 2 y 3 se observó que la fuente de contaminación no influye directamente. En el punto de muestreo 4 se observó diferentes tonalidades en la deposición de los residuos, tales como rojizas, ocre, verdes y azules, las cuales reflejan la oxidación de los residuos. En el punto de muestreo 6 se colectó material removido, erosionado y seco, en esta zona hay presencia de *Nama* sp. El punto 7 y 9 es un punto de acumulación, que se encuentra en el lecho del arroyo aguas abajo, el arrastre de partículas por vía hídrica se acumula en este punto que es una depresión, en el cual se forma un pequeño charco en época de lluvia. Los residuos del punto 9 se caracterizaron por ser partículas no compactas que se dispersan con facilidad.

La Tabla 8 muestra las características observadas en los puntos de muestreo de *A. fistulosus* en el sitio de estudio.

Tabla 8 Descripción del Muestreo 2, relativo a Sedimento, Suelo Rizosférico y la especie *A. fistulosus*

Punto de Muestreo	Muestras	N	W	msnm	Observaciones
P1	AS1	22° 12' 56.6"	23° 12' 56.6"	2033	Alejado de la fuente de contaminación y ubicado Aguas arriba de los residuos de interés para este estudio.
	ASR1				
	A1				
P2	AS2	22° 12' 48.3"	23° 12' 48.3"	2007	Suelo compacto. Se observaron pocos individuos de de <i>A. fistulosus</i> .
	ASR2				
	A2				
P3	AS3	22° 12' 48.4"	23° 12' 48.4"	2007	Ubicado al lado del cauce del arroyo de Cerro de San Pedro enfrente de los residuos, se observó presencia de materia orgánica.
	ASR3				
	A3				
P4	AS4	22° 12' 48.6"	100° 48' 23.3"	2006	Se observó diferentes coloraciones en los depósitos de pasivos ambientales, éste punto de muestreo se encuentra sobre los residuos, también hay presencia de <i>Nama</i> sp.
	A4				
P5	AS5	22° 12' 48.4"	23° 12' 48.4"	2017	Subiendo sobre los residuos mineros.
	ASR5				
	A5				
P6	AS6	22° 12' 31"	23° 12' 31"	1982	Material removido, erosionado, seco, no se observa oxidación, se observó la presencia de <i>Nama</i> sp.
	ASR6				
	A6				
P7	AS7	22° 12' 32.5"	100° 48' 26.2"	1966	Punto de acumulación sobre el cauce del arroyo.
P8	AS8	22° 12' 39.3"	100° 48' 25.3"	1980	Punto de arrastre de residuos que comunica al P9 de muestreo
P9	AS9	22° 12' 38.4"	100° 48' 25.7"	1980	Punto de acumulación.

La Figura 22 muestra fotografías del sitio de estudio, las cuales permite observar las condiciones existentes en las visitas de campo para el muestreo de *A. fistulosus*.

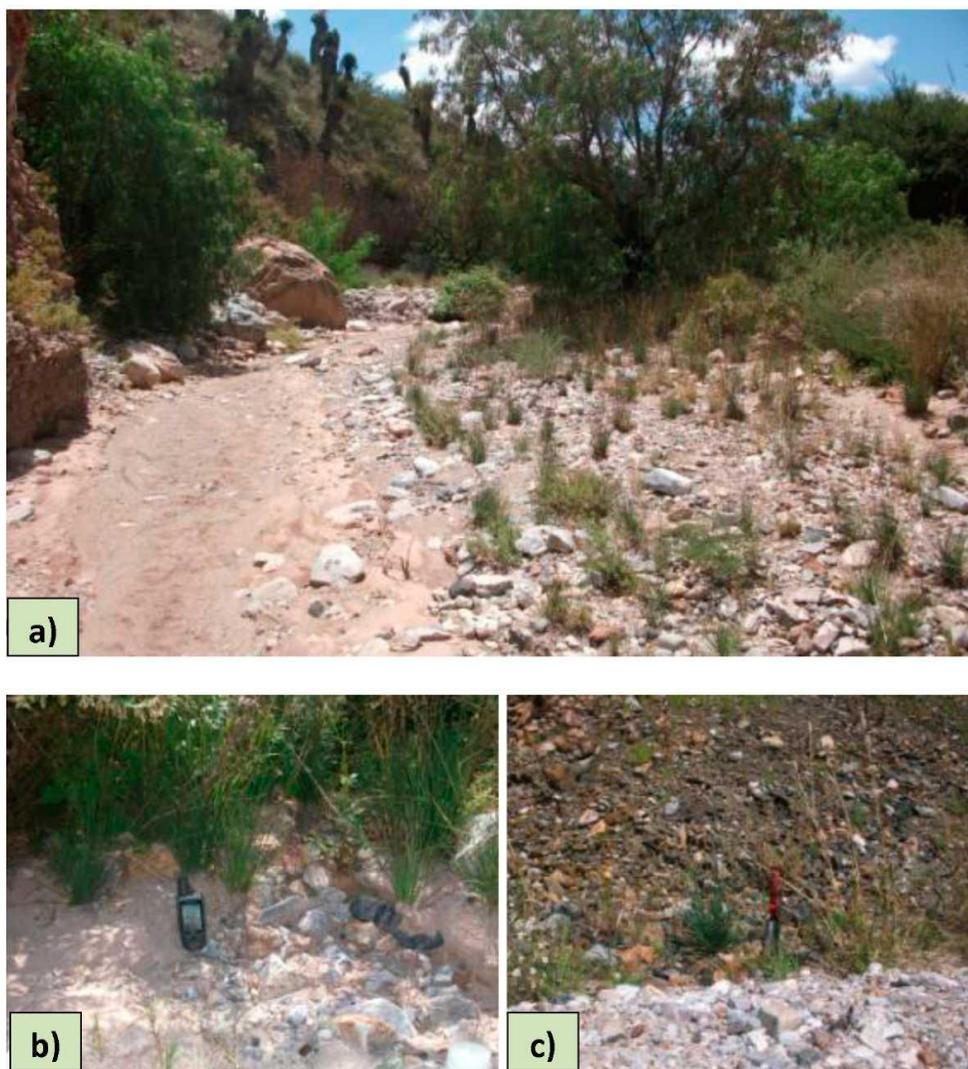


Figura 15 Condiciones físicas del lugar de muestreo

7.2.3 Concentraciones totales de As en sedimentos y suelo rizosférico de *A. fistulosus*

De acuerdo con los criterios establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, el arsénico, rebasa los límites máximos

permisibles para suelos de uso agrícola/residencial (LMP1) (22 mg/kg) al igual que para los suelos de uso industrial

(LMP2) (260 mg/kg). Excepto por los puntos ASI y ASR1, estos puntos de muestreo fueron recolectados lejos de la fuente de contaminación, cerca del pueblo de Cerro de San Pedro.

Los suelos con mayor concentración fueron los puntos AS5, ASR5, AS6 y ASR6 en donde se evidenció la presencia de DAM.

La concentración total de arsénico $[As]_T$ en el sedimento y el suelo rizosférico tiene una correlación de 0.96 con un intervalo de confianza de $p < 0.05$ para una $n=10$ (cf. Anexo 6). En la Figura 23 y 24 se observa el comportamiento de las concentraciones totales de arsénico, $[As]_T$, en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus*, respectivamente, para cada punto de muestreo.

Se observa que la $[As]_T$ varía de un punto a otro, encontrándose mayor concentración en los puntos medios del muestreo (AS4-AS6) como se observa en la Figura 23, siendo mayor el AS5 con una $[As]_T$ de 1004 mg/kg, mientras que el punto AS1 es el de menor concentración 200 mg/kg, a este punto se le denomina aguas arriba por encontrarse antes de la fuente y siendo aguas abajo donde comienza la fuente de contaminación por medio de la disposición de los residuos mineros. La Figura 23 también muestra un aumento considerable en la $[As]_T$ en el punto AS8 al AS9, este sedimento proviene de un punto de acumulación, el cual recibe mayor influencia de arrastre hídrica de partículas, y donde se observó inundación en época de lluvias.

Los resultados de los suelos rizosféricos son similares a los encontrados en los sedimentos, lo cual se debe a que fueron tomados en el mismo punto, sin embargo la $[As]_T$ es ligeramente mayor en los suelos rizosféricos que en los sedimentos, esto ocurre porque los sedimentos son aquellas partículas que se van depositando y están más expuestas a ser arrastradas y no fijarse y/o acumularse,

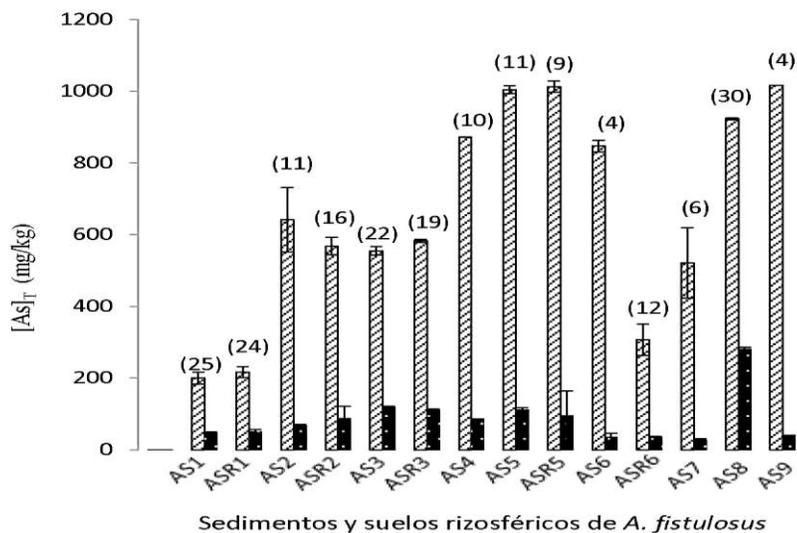
mientras que en los rizosféricos actúan fijadores como lo son la materia orgánica y sus compuestos orgánicos, e inclusive las raíces de las plantas.

7.2.4 Bioaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

En la Figura 26 se observa el porcentaje bioaccesible de As en sedimentos y suelos rizosféricos con respecto a $[As]_T$.

El punto con mayor arsénico bioaccesible fue el AS9 con 282 mg/kg, que representa el 30.5% de bioaccesibilidad con respecto a la $[As]_T$ (923 mg/kg). Lo cual rebasa hasta casi 13 veces los LMP1 (22 mg/kg). Los puntos de muestreo con menos bioaccesibilidad fueron AS7 y AS8, el punto AS8 fue recolectado en un punto de acumulación y aunque su $[As]_T$ fue elevada su porcentaje de bioaccesibilidad fue bajo, alcanzando tan solo un 4.3%.

Figura 16. Concentración total y bioaccesibilidad de As en sedimentos



El porcentaje de bioaccesibilidad del arsénico depende de la especie química del arsénico, en el análisis de bioaccesibilidad al someterse el sedimento y suelo rizosférico a una solución ácida similar a las condiciones del tracto gastrointestinal, se obtuvo como resultado que la bioaccesibilidad varía de un punto de muestreo a otro, siendo más bioaccesible en los sedimentos que en los suelos rizosféricos.

En la Figura 26 conforme se desciende por el gradiente, la bioaccesibilidad disminuye hasta un 4% es decir que el As esta menos biodisponible en los últimos puntos de muestreo, indicando un probable proceso de atenuación natural. La bioaccesibilidad, como antes se mencionó, depende en gran medida en la forma geoquímica en el cual se encuentra el elemento contaminante. Todos los puntos de muestreo superan los límites máximos permisibles de As de acuerdo a la NOM-147 SEMARNAT-2003 tanto en las concentraciones totales así como en las concentraciones bioaccesibles.

La Tabla 9 muestra las correlaciones de la bioaccesibilidad contra el pH y contenido porcentual de carbonatos con un valor de significancia de $p < 0.05$ y $n=10$, se realizaron las correlaciones diferenciando los sedimentos de los suelos rizosféricos.

Tabla 9 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en Sedimentos (S) y Suelos Rizosféricos (SR) contra pH y porcentaje de carbonatos.

Correlación	pH	% Carbonatos
Bioaccesibilidad (S)	-0.61	-0.46
Bioaccesibilidad (SR)	0.25	-0.18

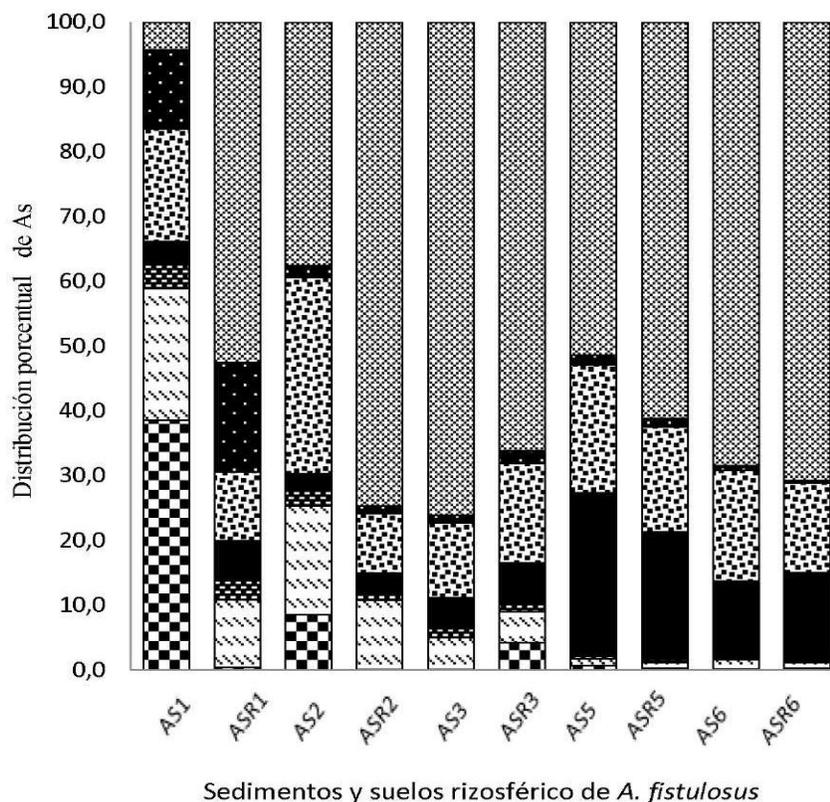
En la Tabla 9 se muestra que existe mayor correlación entre la fracción bioaccesible contra el pH y % de carbonatos en sedimentos que en suelos rizosféricos, e inclusive en sedimentos es una correlación acentuada de hasta un 61%, la cual es una correlación negativa que indica que conforme el pH es más ácido la bioaccesibilidad del arsénico en sedimentos aumenta, indicando, mayor solubilidad del As en condiciones ácidas que en alcalinas.

7.2.5 Extracción secuencial aniónica (ESA) para As

Para distinguir las fracciones en las que está asociado el As en las muestras de suelo, se realizó una prueba de ESA (Vázquez, 2007; Keon 2001).

Se seleccionaron algunas de las muestras tanto de sedimento como de suelo rizosférico para llevar a cabo la distinción de las fracciones mineralógicas asociadas como se describe en la Tabla 5 (cf. sección 6.8.4).

Figura 17. Porcentaje de ESA para As en A.



Con los resultados obtenidos de la ESA se observa que en el primer punto, el arsénico presente en sedimento es soluble bajo condiciones de extracción con agua meteórica. Es decir aquel As que puede movilizarse con el agua de lluvia, y también está en condiciones intercambiables catiónicamente.

Conforme se avanza aguas abajo del gradiente longitudinal, el porcentaje de As asociado a la fracción soluble en agua meteórica disminuye, y el As soluble se encuentra predominantemente asociado a la fracción intercambiable catiónicamente, derivado a que ha tenido un tiempo de estabilización mayor. Se realizó una correlación entre la concentración de As asociado a la fracción carbonatada contra el porcentaje de carbonatos en los suelos y se encontró una correlación de 0.5. A partir del punto AS5 no se observó de manera significativa As asociado a la fracción carbonatada como en los iniciales, este hecho puede atribuirse a que los carbonatos fueron consumidos para amortiguar el DAM en el cauce.

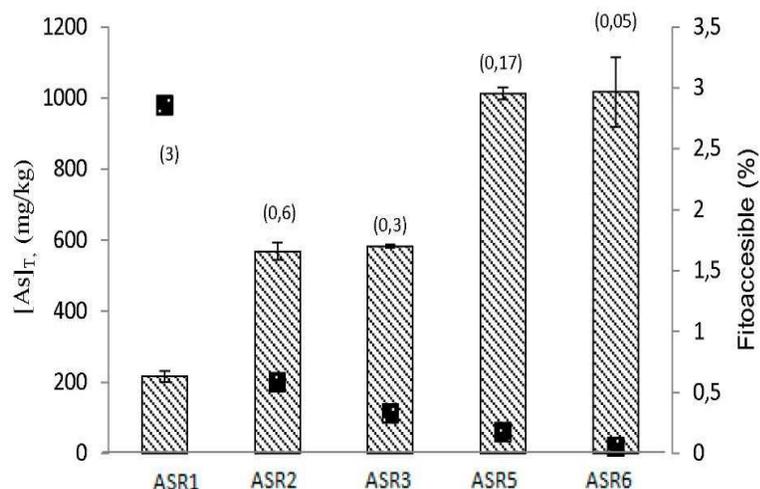
Conforme se avanza aguas abajo, se observa la transición del As hacia fracciones asociadas a fases de oxihidroxidos de hierro, prevaleciendo en primer lugar la fracción intercambiable aniómicamente y en segundo lugar la asociada a la fracción de OFM amorfa. Lo cual indica un proceso de intemperización y estabilización sobre estas nuevas fases de OFM, las cuales debido a su menor tamaño de partícula pueden ser arrastradas mayores distancias por el cauce del arroyo aguas abajo. Los de la fracción OFM mostraron una correlación de 0.9 entre la concentración total de Fe y As en solución, lo que implica que el 90 % del arsénico movilizado en esta etapa podría estar relacionada con el proceso reductivo de disolución de las fases de oxihidróxidos de hierro.

7.2.6 Fitoaccesibilidad de As en suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

El análisis de fitoaccesibilidad para suelos rizosféricos simuló las condiciones de la rizósfera por medio de una solución de ácidos y se obtuvo como resultados.

que existe una fracción disponible asociado a la actividad biológica de la planta (Figura 18) y que podría ser traslocalizada al interior de *A. fistulosus*.

Figura 18 Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la (As)



Suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

En los suelos rizosférico la [As]_T aumenta conforme se avanza en dirección aguas abajo del arroyo de Cerro de San Pedro. Sin embargo, el porcentaje de fitoaccesibilidad va disminuyendo en el mismo sentido (Figura 28) lo cual podría atribuirse a que el As aguas abajo se va estabilizando en la fase sólida asociados a las fases de oxihidróxidos de hierro por diversos mecanismos de adsorción, precipitación o coprecipitación. La Figura 27 muestra que el As en el primer punto de muestreo resulta ser el más soluble de acuerdo con los resultados de la extracción secuencial, por eso este punto es el más fitoaccesible en comparación con la Figura 28.

Estas fases pueden ser más recalcitrantes con el paso del tiempo y se observaría a mayor distancia de la fuente. Mientras que el As en los primeros puntos es más soluble, encontrándose inclusive en forma intercambiable, debido a que los procesos de intemperización no han sido los suficientemente largos para permitir la estabilización natural de las neoformaciones. De hecho, la pendiente abrupta de los residuos no permite tiempo de residencia relativamente largos en los puntos iniciales que lleven a una mayor cristalización de este elemento con los oxihidróxidos de hierro de formación reciente. Lo anterior podría

explicar la mayor fitoaccesibilidad observada con este elemento cerca de estos puntos, imponiendo una cantidad de arsénico soluble a la cual podrían estar expuestas las especies vegetales y en consecuencia su posible bioacumulación.

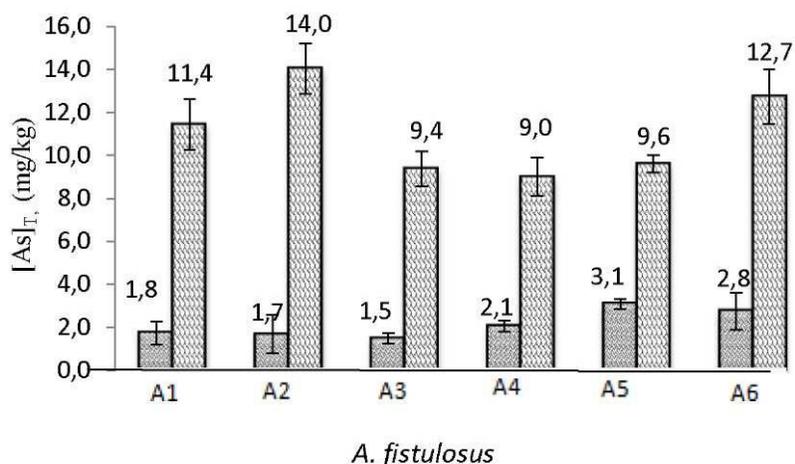
En consecuencia, se correlacionó la fitoaccesibilidad contra la sumatoria de algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, carbonatos, intercambiable catiónico e intercambiable aniónicamente) y se obtuvo una correlación de 0.8 ± 0.08 asociado a las fracciones solubles y carbonatos; es decir, que hay un relación de hasta un 80 % de arsénico que puede ser fitoaccesible asociado a dichas fracciones mineralógicas solubles. Se observa además que el arsénico asociado a la fracción intercambiable no influye significativamente a la fitoaccesibilidad en los suelos rizosféricos de *A. fistulosus*.

Los valores promedio de la fitoaccesibilidad fueron 6.2, 2.2, 1.9, 1.8 y 0.6 mg/kg para cada uno de los puntos de muestreo (Figura 28), que corresponde a porcentajes de fitoaccesibilidad de 2.86, 0.58, 0.33, 0.17 y 0.05% respectivamente con respecto a las $[As]/T$. Los valores de las concentraciones fitoaccesibles se presentan en el Anexo 8. (cf., Anexo 8).

7.2.7 Bioacumulación de As en *A. fistulosus*

Considerando los resultados de la sección anterior, se determinaron las concentraciones bioacumuladas de As en las diferentes órganos de *A. fistulosus*. (cf. Sección 11, Anexo 7). Los resultados de disección de hojas y raíz de *A. fistulosus* se presentan en la Figura 29.

Figura 19 Bioacumulación de As en *A. fistulosus*; Hojas y Raiz



Se observa en la Figura 19 mayor acumulación en las raíces que en las hojas, lo que ocurre con *A. fistulosus* es un proceso de estabilización por que fija el As en la zona rizosférica principalmente.

7.2.8 Correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra bioacumulación en

A. fistulosus

En la Figura 20 se muestra la correlación entre la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación total de As en la planta.

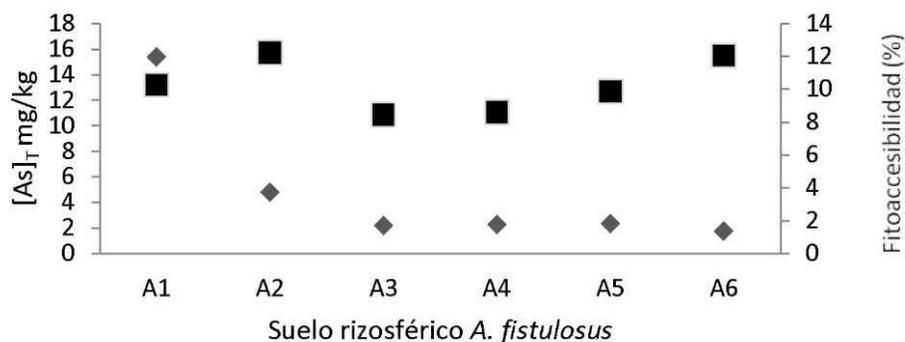


Figura 20. Caracterización de arsénico

En la Figura 30 se observa que todos los puntos de fitoaccesibilidad coinciden con los de bioacumulación, excepto el punto de muestreo ASR1, éste se recolectó en un sitio provisto de materia orgánica y cubierta vegetal que podría estimular la fitoaccesibilidad, además que se encontraba lejos de la fuente de contaminación. De acuerdo con las observaciones realizadas en campo, en los puntos del ASR2 al ASR6 la fitoaccesibilidad cae considerablemente y este efecto podría ser ocasionado por el pobre contenido de cubierta vegetal y por ende de materia orgánica.

En el punto ASR1, en el cual se recolectó una planta situada lejos de la fuente de contaminación. En un principio se pensó que en ese sitio no habría presencia de As en el suelo, sin embargo, se presentó una concentración total

Considerable que supera por más de nueve veces los LMP. Este resultado se puede justificar debido a que en toda la zona existen evidencias de actividades mineras históricas y probablemente la dispersión de arsénico en este punto tenga mayor relación con otros mecanismos de dispersión no asociados a los DAM de los residuos no controlados inicialmente referidos en este trabajo.

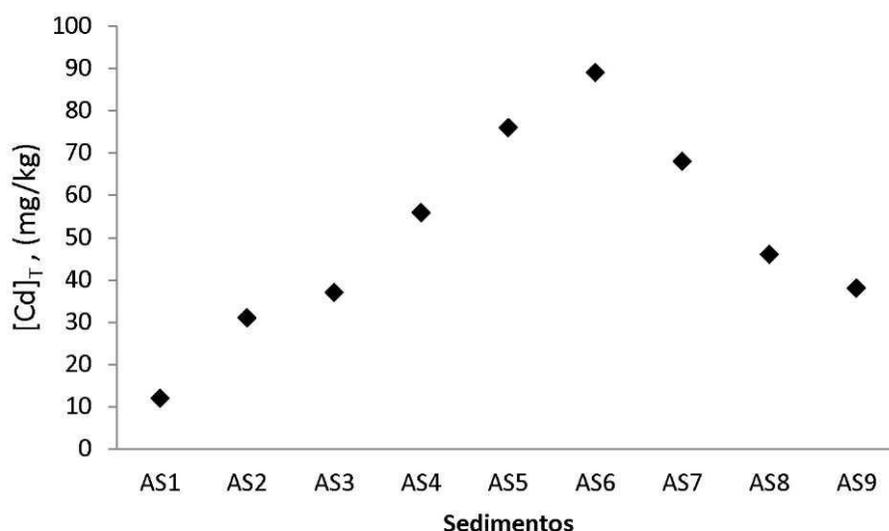
7.3 Resultados de Cd en muestreo 2 correspondiente con *A. fistulosus*

7.3.1 Concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelo rizosférico (*A. fistulosus*)

El Cd supera el LMP para suelo de uso agrícola/residencial (37 mg/kg) establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 salvo los puntos de los muestreo iniciales: AS1, AS2 y ASR1. El intervalo de concentraciones de Cd en los sedimentos y suelos rizosférico oscila entre 12 - 89.2 mg/kg. Se encontraron concentraciones más altas en suelos cercanos donde se observó DAM (AS5, ASR5 y AS6, ASR6). Existe una correlación fuerte en la concentración de Cd entre el sedimento y el suelo rizosférico de 0.95 con un intervalo de confianza de $P < 0.05$ y $n = 10$. En la Figura 31 y 32 se observa la variación de las concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos

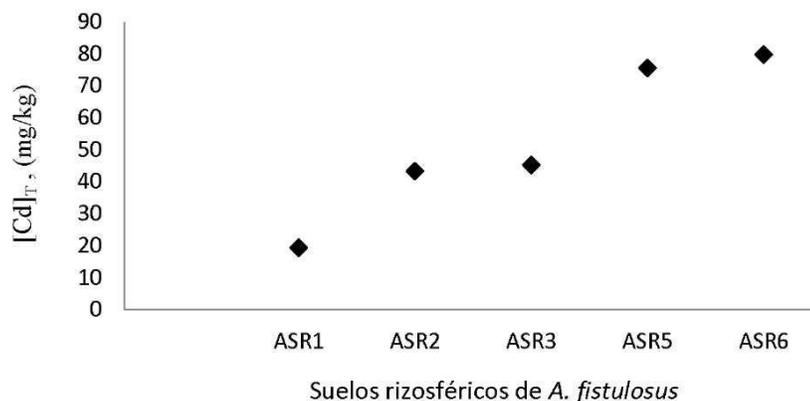
de *A. fistulosus* por cada punto de muestreo, siendo mayor en AS6 con una $[Cd]_T$ de 89 mg/kg, mientras que el punto AS1 se presenta la menor concentración e igual a 12 mg/kg.

Figura 21. Concentración total de Cadmio en Sedimentos



Al inicio se observa un incremento en las concentraciones de cadmio conforme se avanza aguas abajo en el muestreo, sin embargo, después del punto AS7 la concentración de cadmio va disminuyendo, y posteriormente se vuelve a incrementar. Lo anterior podría estar asociado a que en los puntos de acumulación de material particulado coloidal de hierro (AS6 y AS7), estos probablemente no adsorben cadmio de tal forma que no se concentra en los sedimento durante la disminución del caudal, llegando a depositarse por evaporación en zonas más alejadas que los puntos que pueden ser sumideros de hierro y arsénico.

Figura 22. Concentración total de Cd en suelos rizosféricos de *A. fistulosas*



En el suelo rizosférico, se obtuvieron resultados similares al sedimento, en el comportamiento ascendente de la concentración total de Cadmio, excepto por el ASR6 (cf. sección 11, Anexo 8), conforme se desciende en el transecto longitudinal del muestreo se observa el incremento de las concentraciones de Cd.

7.3.2 Bioaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

La bioaccesibilidad del Cd oscila entre 10.3 a 65.8 mg/kg, el punto con mayor concentración bioaccesible es el ASR6 con un 83% de bioaccesibilidad. Se obtuvieron valores de 100% bioaccesible como el AS2.

Tabla 10 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Cd en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).

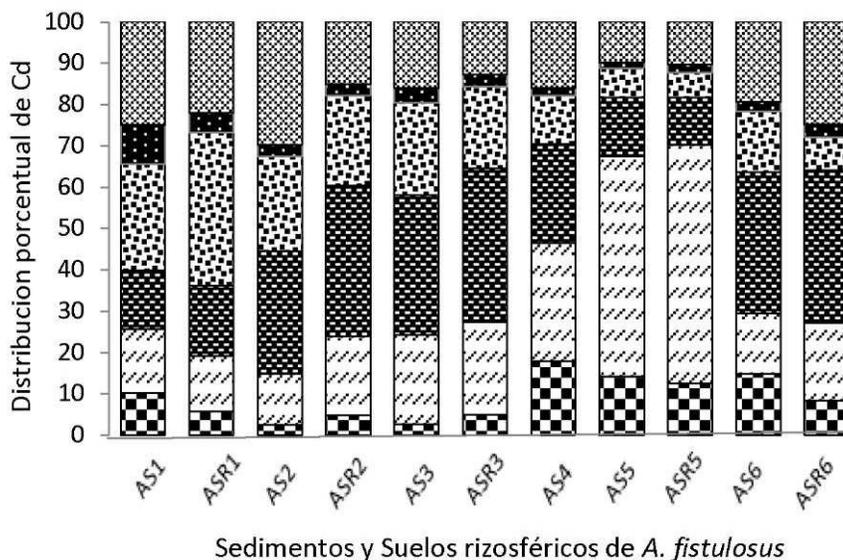
Correlación de Cd	pH	% Carbonatos
Bioaccesibilidad (S)	-0.88	-0.76
Bioaccesibilidad (SR)	-0.89	-0.62

Existe una correlación negativa significativa. En el caso del Cd la bioaccesibilidad es dependiente del pH y del contenido de carbonatos en el suelo. Conforme el pH desciende la bioaccesibilidad aumenta, por lo que el Cd es más móvil en suelos con bajo contenido de carbonatos y pH ácido. El pH bajo crea una baja capacidad de retención, estas condiciones permite el arrastre de elementos por el agua y por la presencia de ligandos inorgánicos y orgánicos (González, 2005).

7.3.3 Extracción secuencial Catiónica - Cd.

En la Figura 34 se muestra los porcentajes en los cuales se distribuye el cadmio de acuerdo a su especie química en relación a las diferentes fracciones mineralógicas de los sedimentos y suelos rizosféricos, definidas por la prueba de extracción secuencial catiónica empleada en este estudio.

Figura 23. Porcentaje de Extracción secuencial catiónica para Cd



En los resultados obtenidos de ESC indica que el Cd en los AS1 y ASR1 están en forma soluble hasta un $20 \pm 5\%$, siendo más soluble e intercambiable en los puntos del AS4 al ASR5 hasta un 80%, lo que provoca que la bioaccesibilidad sea tan elevada. En los últimos puntos AS6 y ASR6 se reduce la fracción soluble para estar asociado a carbonatos. Sin embargo el Cd asociado a carbonatos esta estable pero es sensible a cambios de temperatura y pH, los cuales provoca la liberación del Cd

Cabe mencionar que la ESC se realiza para diferenciar el porcentaje del cadmio que está asociado a las distintas fracciones mineralógicas (soluble, intercambiable catiónicamente, carbonatos, intercambiable aniónicamente, oxihidroxidos de Fe y Mn, materia orgánica y sulfuros y la residual). Se correlacionaron los resultados de la fracción del cadmio asociada a carbonatos.

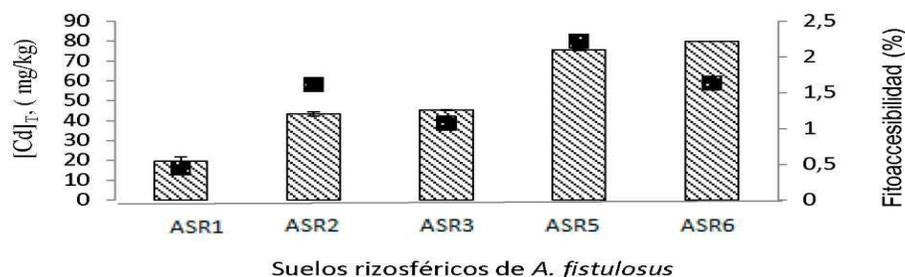
que va de un 11 a 37% contra el contenido neto del porcentaje presente de carbonatos en los suelos y se obtuvo que existe una correlación de 0.5.

Los resultados indican que el Cd asociado a óxidos de Fe y Mn, está en una forma estable y que este elemento no está asociado preferentemente a materia orgánica y sulfuros. De manera general, el Cd que se encuentra principalmente en fase soluble e intercambiable catiónicamente corresponde a los suelos recolectados con presencia de DAM. En general el Cd se distribuye porcentualmente de la siguiente manera; CAR> INTC> OFM> RES> SOL> MO. De manera particular, en el punto AS5y ASR5, se observa que la mayor proporción de cadmio se encuentra en la fracción intercambiable cationicamente, y esto podría ser consecuencia de la deposición reciente de cadmio debido a que la pendiente abrupta del sitio no permite la estabilización por intemperismo de este elemento y se encuentra altamente disponible.

7.3.4 Fitoaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos (*A. fistulosus*)

La evaluación de la fitoaccesibilidad en los puntos de muestreo del ASR1 al ASR6 tienen los promedios de 0.09 ± 0.04 , 0.7 ± 0.04 , 0.5 ± 0.3 , 1.7 ± 1.1 y 1.3 ± 0.7 mg/kg de Cd respectivamente, los cuales representan 0.4, 1.6, 1.1, 2.2, y 1.6 % de fitoaccesibilidad en relación con los contenidos totales respectivamente tal como se muestra en la Figura 35.

Figura 24. Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Cd



Como resultados se obtuvo que la fitoaccesibilidad alcanza hasta un 2.2% con respecto a la concentración total de cadmio presente en el suelo rizosférico, sin embargo mucho de este cadmio esta en una especie estabilizada, por eso se consideró de importancia medir la fitoaccesibilidad del Cd comparándola con la fracción soluble en los suelos rizosféricos. Se correlacionó la fitoaccesibilidad con algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial y se obtuvo una correlación de 0.83 ± 0.05 asociado a soluble, intercambiable catiónicamente y carbonatos; es decir, que hay un relación de hasta un 80 % que aquel cadmio que está en forma móvil e intercambiables el que puede ser fitoaccesible.

La importancia particular del cadmio se debe a que no es un elemento esencial para las plantas y es rápidamente absorbido y acumulado en las mismas, de esta manera se aumenta el potencial de contaminación en la cadena alimenticia (Téllez, 2009). La exudación de compuestos orgánicos por *A. fistulosus* podrían influir en la solubilidad del Cd y así mismo en la absorción de éste a través de la planta.

7.3.5 Bioacumulación de Cd en *A. fistulosas*

Estudios previos reportaron que *A. fistulosus* acumuló 8 y 9 mg Cd/kg en su parte aérea, cuando creció en jales procedentes de Sombrerete y Noria de los Angeles, Zacatecas, respectivamente (González y col., 2006). Comparando los resultados anteriores con los reportados por Hernández (2009), muestran que *A. fistulosus* logró acumular hasta 112 mg Cd/kg en la parte aérea cuando creció en jales de Tlaquiltenango. Es decir, que en el estudio del 2009, *A. fistulosus* concentró más de 100 mg Cd/kg de planta en la parte aérea, por lo que puede considerarse una especie hiperacumuladora de cadmio, de acuerdo con el criterio establecido por Baker *et al.* (1989). A diferencia de los resultados reportados por Hernandez, en el presente trabajo *A. fistulosus* no puede considerarse una especie hiperacumuladora de Cd acuerdo a los criterios establecidos por Baker y col., (1989).

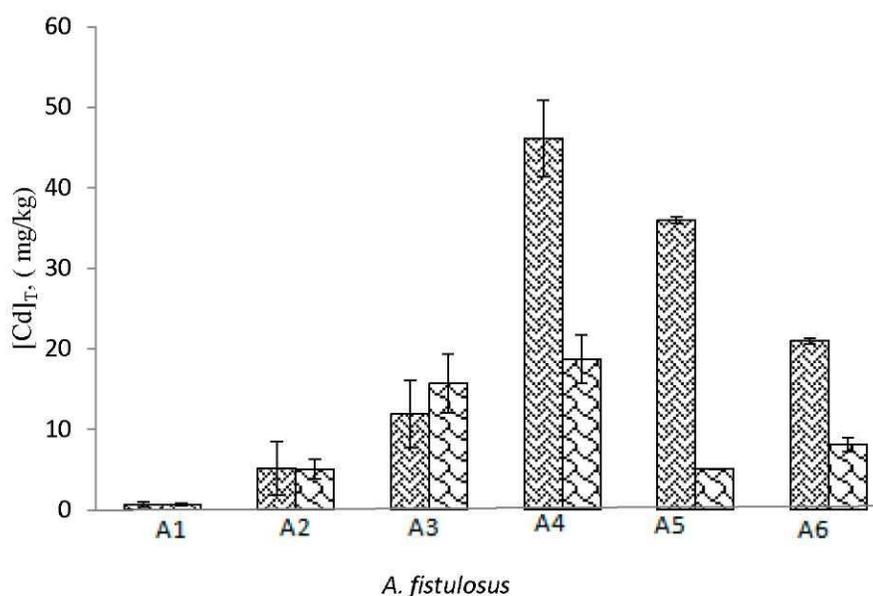


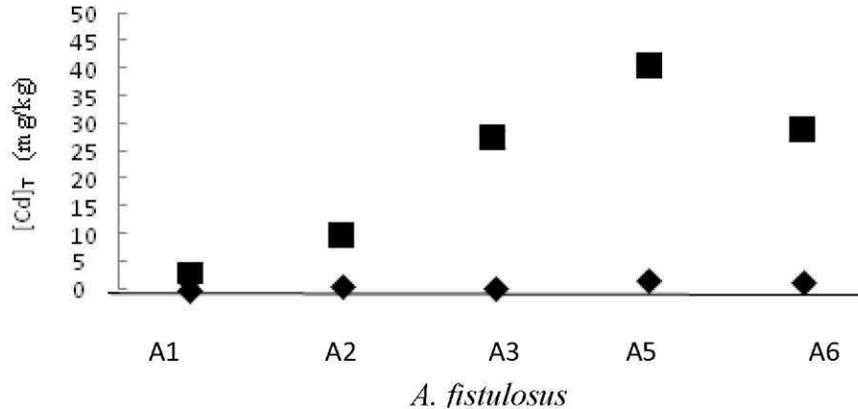
Figura 25. Bioacumulación de Cd en las diferentes partes de *A. fistulosus*; Hojas, Raíz

En la Figura 25 muestra que *A. fistulosus* acumuló hasta 46 mg Cd/kg en las hojas, encontrándose mayor acumulación en las hojas (parte aérea) que en las raíces, caso contrario con lo que ocurre con el As. De acuerdo con los resultados de la extracción secuencial muestran que el cadmio esta de forma muy soluble, lo anterior sugiere que la disponibilidad del cadmio influye en aumentar el potencial de traslocación hacia la parte aérea, por lo que se atribuye que hay mayor concentración en las hojas que en la raíz. Otro factor importante es la accesibilidad y movilización del metal secuestrado, la eficiencia del paso radial por el simplasto y a través de la endodermis, y por último el flujo al xilema. Una vez dentro de la célula, el Cd puede coordinarse con ligandos de azufre o grupos tiol (-SH) del glutatión, fitoquelatinas y ácidos orgánicos como el citrato (Clemens 2006; Domínguez-Solís y col. 2004). Otras posibles moléculas responsables de la quelación del Cd son pequeñas proteínas ricas en cisteína denominadas metalotioneínas, de esta forma, los complejos Cd-ligando pueden ser transportados al interior de la vacuola o a otras células (Shah y Nongkynrh, 2007). (Anexo 9).

7.3.6 El Cd y su correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y bioacumulación en *A. fistulosus*

En la Figura 26 muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad de los suelos rizosféricos de *A. fistulosus* contra la bioacumulación.

Figura 26. Tendencia de la fitoaccesibilidad en SR y bioacumulación



Conforme la fitoaccesibilidad en los suelos rizosféricos se incrementa, también aumenta la bioacumulación, la correlación entre ambas variables es de 0.66 con un $p < 0.05$ y un $n=12$, por lo que indica que la bioacumulación del cadmio en *A. fistulosus* es dependiente hasta de un 66% de la fitoaccesibilidad, sin embargo hay otros factores que influyen en la bioacumulación del cadmio en la planta. El Cd que fue asimilado por las raíces de la planta se encuentra en forma soluble.

7.4 Resultados de Pb en muestreo 2(*A. fistulosus*)

7.4.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico en *A. fistulosus*

En la Figuras 38 y 39 se muestran los resultados de la [Pb] en sedimentos y suelos rizosféricos de *Asphodelus fistulosus*. Los resultados se encuentran ordenados en función del gradiente longitudinal con dirección aguas abajo del arroyo de San Pedro (Ver Anexo 10).

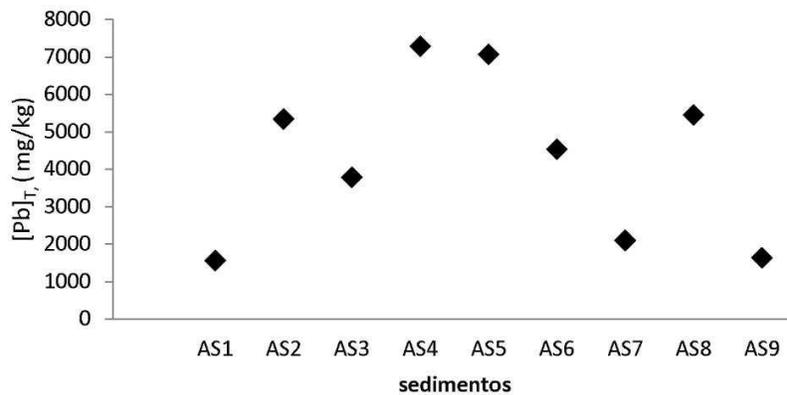


Figura 27. Concentración total de plomo en sedimentos del cauce del arroyo de San Pedro

Se encontró que los puntos AS4, AS5 son lo que contienen mayor concentración de plomo, al igual que en el caso de cadmio y arsénico. El AS1 es el que contiene menor concentración de plomo, por ser el punto más alejado de la fuente de contaminación definida en esta tesis como los residuos no contralados sobre el cauce del arroyo San Pedro.

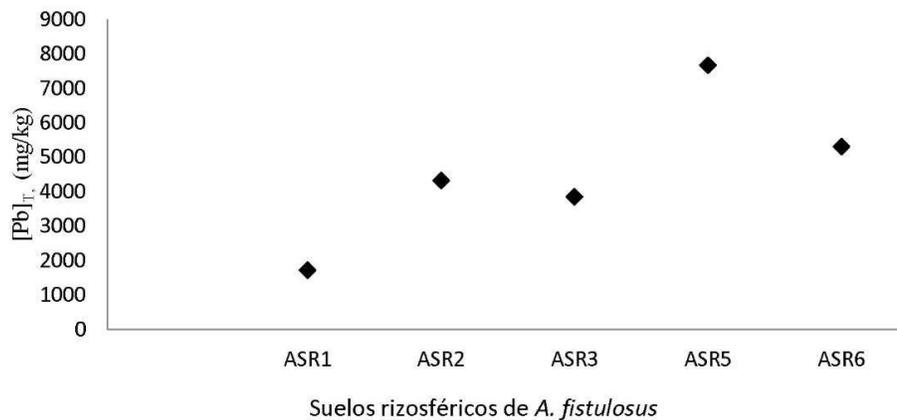


Figura 28. Concentración total de plomo en suelos rizosféricos de *A. fistulosas*

En el caso de los suelos rizosféricos se observa que es similar el incremento de EPT conforme se desciende en el muestreo, excepto por el punto ASR3.

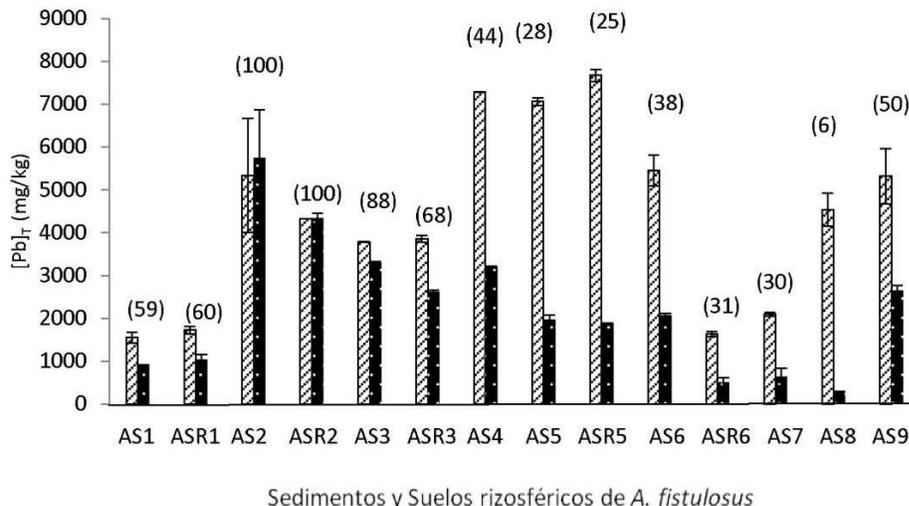
La concentración de $[Pb]_T$ se encuentra entre 1555 a 7675 mg/kg en las muestras analizadas y son muy altas con respecto a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, superando los LMP en todos los casos, tanto en suelos de uso agrícola/residencial (400 mg/kg) como para suelos de uso industrial (750 mg/kg).

La tendencia de concentración total de plomo es irregular en el sitio, lo cual puede atribuirse a las características de terreno, pH y temperatura propias de cada punto de muestreo.

7.4.2 Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

En la Figura 29 se observa el porcentaje bioaccesible del Pb en los sedimentos y suelos rizosféricos con respecto a la concentración total, siendo el punto más bioaccesible el AS2 con 5754 mg/kg y el menos bioaccesible AS9 con 283 mg/kg.

Figura 29. Concentración total y bioaccesibilidad de Pb



La desviación estándar marcado por las barras varía de acuerdo con la heterogeneidad de la muestra, ya que en la Figura 40 solo se muestran los promedios, la bioaccesibilidad en el sitio es muy oscilante. La pendiente del arroyo varía encontrándose puntos de acumulación y en otras zonas el suelo está muy erosionadas por lo que la dispersión de partículas es favorecida por la lluvia que lava los suelos y arrastra las partículas hasta que llegan a los puntos de acumulación, los factores antes mencionados afectan el tiempo de residencia del contaminante e influye en la estabilización de éste.

En general la bioaccesibilidad del plomo es elevada, este resultado puede indicar que el plomo se encuentra en una fase soluble o intercambiable.

La Tabla 11 muestra las correlaciones de la bioaccesibilidad contra el pH con un valor de significancia de $p < 0.05$ y $n=10$, se realizaron las correlaciones diferenciando los sedimentos de los suelos rizosféricos.

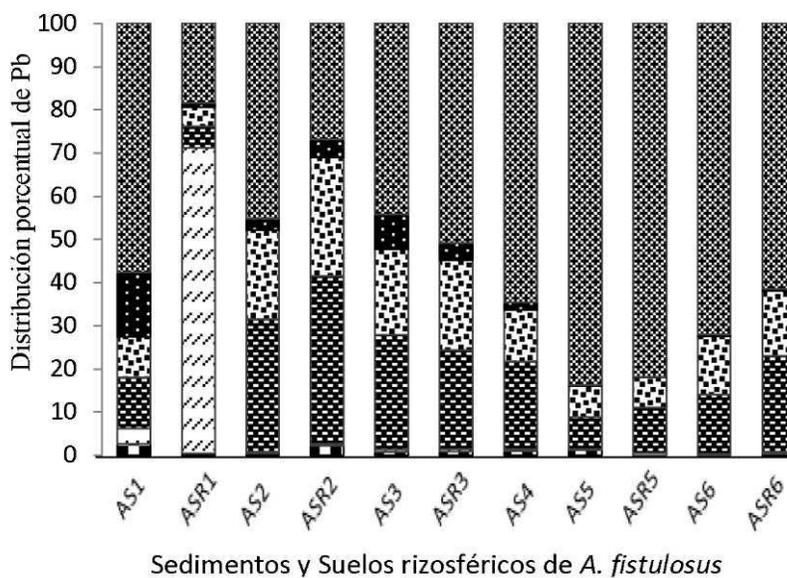
Tabla 11 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Pb en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).

Correlación	pH	% Carbonatos
Bioaccesibilidad (S)	-0.02	0.3
Bioaccesibilidad (SR)	-0.14	0.1

7.4.3 Extracción secuencial catiónica del Pb

En la Figura 41 se presenta el porcentaje de Pb que está asociado con las distintas fracciones que fueron obtenidos de la prueba de extracción secuencial para cationes.

Figura 30. Porcentaje de ESC para Pb



El Pb esta principalmente en forma residual que oscila de 18.4% a 83.9%

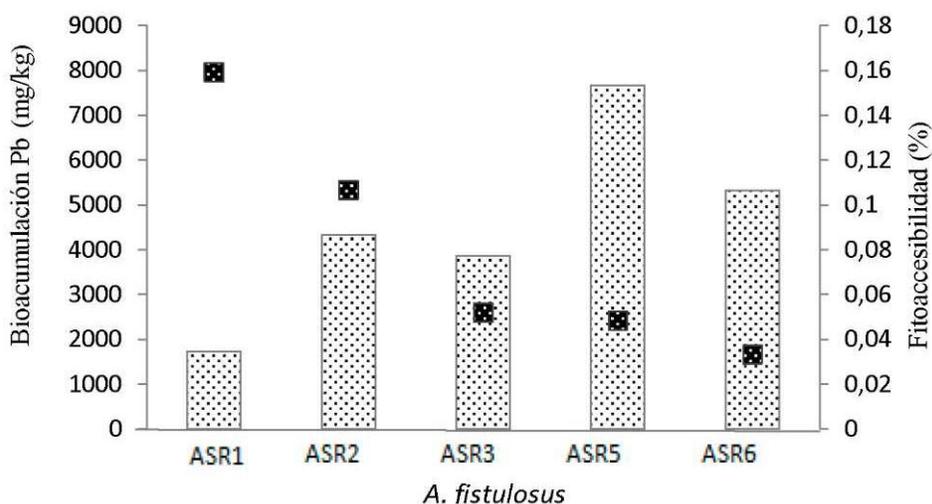
Conforme se aleja de la fuente de contaminación. La fracción residual posiblemente ésta asociada a silicatos y sulfuros primarios que resistieron las reacciones de oxidación. La fracción residual es poco disponible, es decir que el plomo ha sufrido un proceso de atenuación natural, lo cual se ve reflejado en la baja bioaccesibilidad del Pb en comparación con As y Cd (Tessier, 1979). La fracción asociada a carbonatos es elevada en los primeros puntos de muestreo, y el ASR1 alcanza hasta 71% asociado a carbonatos, ese punto con respecto a los valores de % de carbonatos es el más elevado, por lo que existe una correlación estadística de 0.4 en el Pb conforme se aleja de la fuente de contaminación.

En general el Pb esta fraccionado con mayor porcentaje a RES>CAR> OFM> INTO MO>SOL (Los resultados en Tabla están ubicados en el Anexo 20 de la sección 11).

7.4.4 Fitoaccesibilidad de Pb en suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

En la Figura 31 se observa el porcentaje fitoaccesible del $[Pb]_T$ de los suelos rizosféricos de *A. fistulosus*.

Figura 31. Bioacumulacion de Pb.



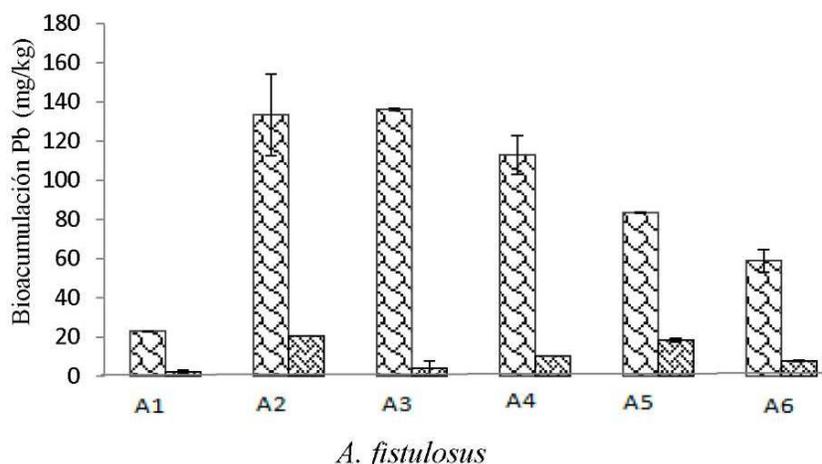
Una vez más se observa que la fracción fitoaccesible es independiente con respecto a la concentración total, ya que en los puntos de muestreo ASR5 y ASR6, a pesar de que es donde hay mayor presencia de Pb, éste no parece estar accesible para las especies vegetales. Los valores promedio de la fitoaccesibilidad son 2.7, 4.6, 2.0, 3.7 y 1.8 mg/kg respectivamente por punto de muestreo. Lo anterior representa porcentajes de fitoaccesibilidad de 0.2%, 0.2%, 0.05%, 0.05% y 0.03% respectivamente con relación a las concentraciones totales de Pb. Cabe mencionar que la fitoaccesibilidad va disminuyendo conforme se avanza en la dirección aguas abajo del arroyo de Cerro de San Pedro similar al comportamiento del arsénico. Como se mencionó en la sección 7.2.5, la baja fitoaccesibilidad en los últimos puntos puede ser atribuida a que el plomo se estabiliza en estos puntos, por la intemperización de las fases mineralógicas asociadas.

Por lo que se correlacionó la fitoaccesibilidad con algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, intercambiable catiónicamente y carbonatos) encontrándose una correlación positiva solamente con la fracción soluble de 0.76; es decir que, un 76 % de plomo asociado a la fracción soluble puede ser correlacionado con la fracción fitoaccesible.

7.4.5 Bioacumulación de Pb en *A. fistulosus*

En estudios previos, González y col., (2006), reportaron que *A. fistulosus* tiene la capacidad de acumular metales en los tejidos, encontraron que esta especie acumula 6 y 100 mgPb/kg planta en parte aérea en jales originarios de Sombrerete y Noria de los Angeles, Zacatecas, respectivamente. Mientras que en estudios *in vitro*, Hernández y col., (2009) reportaron que *A. fistulosus* acumuló hasta 850 mg Pb/kg planta en su parte aérea. En la Figura 43 se observa la bioacumulación de Pb en *A. fistulosus* en hojas y raíz.

Figura 32. Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de *A. fistulosus*; Raíz, Hojas.



A diferencia del Cd, en este caso la bioacumulación de Pb en *A. fistulosus* es mayor en las raíces que en las hojas, similar a lo observado con arsénico (Anexo 11).

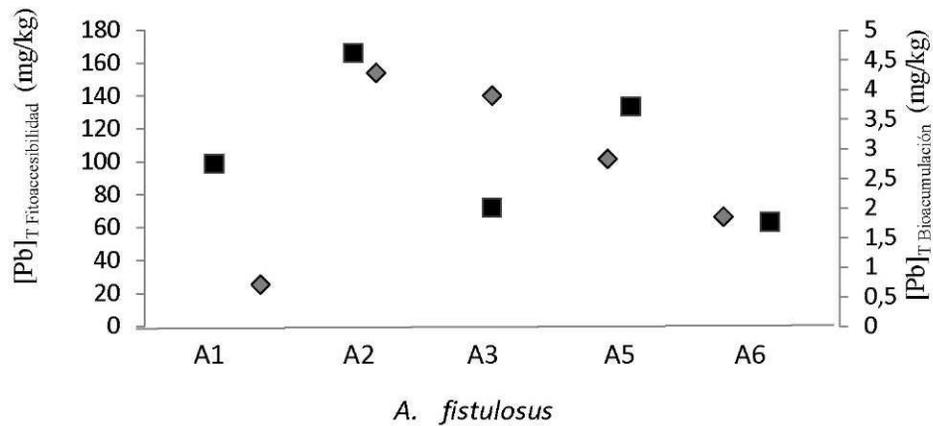
Las diferencias observadas en la acumulación de Pb en la misma especie en estudios previos y en éste trabajo pueden deberse a la concentración y especiación del metal, influencia del pH; edad y ecotipo de la planta (Hernández, 2009).

7.4.6 Correlación entre el plomo Fitoaccesible en el suelo rizosférico contra Bioacumulación de plomo en *A. fistulosus*

En la Figura 44 se muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación de *A. fistulosus* para Pb, en muchos sitios con escombros mineros pueden llegar a presentar concentración total de Pb muy elevada, sin embargo, la fracción fitodisponible (soluble en agua e intercambiable) es usualmente muy baja debido a la fuerte asociación del Pb con la materia orgánica, óxidos de Fe-Mn, contenido de arcilla y fosfatos. En el caso de Cerro de

San Pedro, el suelo de estudio presentó un bajo contenido de materia orgánica además de un pH neutro-alkalino con intervalo de 7.4 a 8.5, y un % de carbonatos moderadamente elevado de 13% a 33% en los suelos rizosféricos, lo que ocasiona que existan pocos sitios de intercambio para el plomo, encontrándose asociado en fracciones más estables. (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Figura 33. Tendencia entre la Fitoaccesibilidad de plomo en suelo



8. CONCLUSIONES

Los suelos del arroyo de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México contienen arsénico, cadmio y plomo en cantidades que superan los límites máximos permisibles de acuerdo a la NOM_147_SEMARNAT_2003. El arsénico supera de nueve hasta más de 46 veces los LMP del suelo para uso agrícola/residencial, el cadmio hasta casi seis veces, y el plomo de tres hasta más de 18 veces. Las concentraciones de los EPT varían de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de los puntos de muestreo. El relieve influye en la tendencia de acumulación de los EPT, siendo éstos puntos de acumulación o bien de arrastre de partículas. En época de lluvia se observó en el sitio de estudio evidencia fehaciente de DAM.

Las concentraciones de EPT (As, Cd y Pb) son mayores en los suelos rizosféricos que en los sedimentos, y mayores en torno a *Nama* sp, que a *A. fistulosus*. Sin embargo, cabe resaltar que la toma de la muestra del suelo rizosférico fue puntual de acuerdo a donde se encontraron los ejemplares, por lo tanto *Nama* sp crece sobre los residuos y en áreas más impactadas que donde se encontró *A. fistulosus*.

A. fistulosus bioacumula más Pb, seguido de Cd y por último As, acumula más Pb y Cd en la raíz que en las hojas, y a la viceversa el Cd. *Nama* sp acumula más Pb, seguido por el As y finalmente por el Cd. El As y Pb se acumularon principalmente en la raíz, posteriormente en las hojas y finalmente en el tallo. De las dos especies, *Nama* sp bioacumuló más que *A. fistulosus*. Así mismo se encontró una mayor correlación positiva entre la bioacumulación de EPT y fitoaccesibilidad en *Nama* sp que en *A. fistulosus*.

La correlación de los EPT entre el pH y la bioaccesibilidad es negativa. Al disminuir el pH, la bioaccesibilidad en los suelos aumenta. La correlación es mayor para la bioaccesibilidad

en As y Cd ($r^2 = 0.9$), que para plomo ($r = 0.5$).

Se encontró que en los suelos calcáreos, de acuerdo con el contenido de carbonatos, se encontró que existe una correlación positiva ($r = 0.7$) en sedimentos y en suelos rizosféricos ($r^2=0.5$); entre el pH y contenido de carbonatos; por lo que el pH es dependiente del contenido de carbonatos presente en los suelos, ya que los carbonatos actúan como un factor de amortiguación del pH, al disminuir el pH, volviéndose ácido, se consumen los carbonatos. En los suelos rizosféricos la correlación es menor por que intervienen otros factores como la acción de los ácidos orgánicos y la degradación de CO₂.

Todos los EPT analizados se encuentran en forma soluble e intercambiable en el inicio de la fuente de contaminación, posteriormente ocurren procesos de intemperización y/o estabilización de los EPT, los cuales se pueden distinguir por elemento. En el caso del arsénico, indica un proceso de intemperización sobre fases de OFM, se observa un proceso de estabilización del As al estar asociado en la fracción residual. El Cd se encuentra principalmente soluble y asociado a carbonatos e intercambiable catiónicamente hasta un 80%. El Pb se encuentra asociado principalmente a la fracción de carbonatos, el cual puede ser fácilmente liberado al ambiente bajo cambios de pH, con forme se desciende sobre el arroyo, el Pb esta principalmente en forma residual alcanzando hasta un 84% en los suelos lejanos a la fuente de contaminación. La fracción que se presenta en forma residual posiblemente ésta asociada a silicatos y sulfuros primarios que resistieron las reacciones de oxidación.

Se observa que existe una atenuación natural de los EPT, ya que en los puntos lejanos a la fuente de contaminación (aguas abajo) existe una mayor asociación a la fracción residual.

Para evaluar el riesgo ambiental además de considerar las concentraciones totales de los EPT, es de mayor importancia considerar la movilidad de las especies químicas, lo cual influye directamente en la bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad. Aunque los EPT en algunos puntos tienen una bioaccesibilidad

baja (10%) con respecto a la concentración total, otros puntos cercanos a la fuente de contaminación alcanzan ser 100% bioaccesibles, como el cadmio que presenta una bioaccesibilidad casi en su totalidad. Cabe mencionar que aun considerando solo la concentración bioaccesible, todos los puntos superan el LMP1 tanto el As, Cd y Pb y en el caso del Pb supera incluso los LMP₂ en la mayoría de los puntos, con respecto a la normativa mexicana. Es evidente que los EPT en especies químicas solubles influyen en la movilidad de éstos en los suelos, también se demostró que la fracción fitoaccesible está asociada a las fracciones minerales solubles en agua meteórica, intercambiable e incluso asociada a carbonatos en promedio a un 80 % de acuerdo al análisis estadístico.

En este trabajo de investigación se propone modificar la fórmula para determinar el factor de bioacumulación en especies vegetales. El factor de bioacumulación se calcula por medio de la fórmula $FBC=[CfP/CiS]$, en donde CfP es la concentración del metal en el organismo (mg/kg de peso seco), y CiS es la concentración total de mg/kg del EPT en el medio. La propuesta que se ofrece es modificar el factor de bioacumulación (FBC) por el factor de bioacumulación fitoaccesible (FBF) para especies vegetales; el cual solo se sustituye el valor de CiS que corresponde a la concentración total sustituyéndolo por la concentración fitoaccesible en el medio (suelo rizosférico), al considerar la concentración fitoaccesible nos ofrece un resultado más específico, ya que es la concentración a la que puede estar al alcance la planta.

9.BIBLIOGRAFÍA.

- ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005. Toxicological Profile Information Sheet. Disponible en Internet en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>. (Consultado el 13 de Diciembre de 2010).
- Balbotin, M. B. 1972. Geología del distrito minero de Cerro de San Pedro, S. L. P. Trabajo recepcional. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 305 p.
- Baker, A. J. M y R. R. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants wich hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery.126 p.
- Basta N.T. 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual treated soil: Implications on metal bioavailability and sustainable land application. *In*: J. Environ. Qual. SSSA. Sustainable land application Conference, Florida; University of Florida. 62 p.
- Barea J.M., Azcón R. y Azcón C. 2002.Mycorrhizosphere interactions to improve plant fitness and soil quality.p 133.
- Brand A y Ochoa G., 2001. Hydrophyllaceae. *In*: Flora fanerogámica del Valle de México. 2a. ed. Instituto de Ecología, A. C. y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Pátzcuaro, Michoacán. pp 596-602.
- Blowes D. W y Ptacek C. J., Jambor J.L. y Weisener C. G. 2005.The geochemistry of acid mine drainage. *In*: Barbara Sherwood Lollar (eds.) Environmental geochemistry. USA, pp157-164.

- Bowen H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements. Academic Press. London, 325 p.
- Calderon R. G. y J. Rzedowski. 2005. Flora fanerogámica del Valle de México. Instituto de Ecología, A.C. y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Segunda Edición. México. 1406 pp.
- Cieslinski G y Van-Ress C.J. 1998. Low-molecular-weight organics acids in rhizosphere soils of wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and soils*. 203:109-117.
- CG Minería: Coordinación General de Minería, 2008. Reporte de coyuntura. Dirección General de Promoción Minera. Secretaría de Economía. Año 2, Número 10.
- Clemens S. 2006. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 1719 p.
- Csuros M. y Csuros C. 2002. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publisher, 408 p.
- Costello C. 2003. Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies, US, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, San Luis Potosí, México. México, 219 p.
- DOF Diario Oficial de la Federación. 1988. Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. (LGEEPA). Publicada: 28 de Enero 1988.
- DOF Diario Oficial de la Federación. 2007. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. (LGPGIR). Última reforma publicada el 19 de Junio del 2007.

- DOF Diario Oficial de la Federación. 2002. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Publicada el 31 de Diciembre del 2002.
- DOF Diario Oficial de la Federación. 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Publicada el 11 de Noviembre del 2005.
- DOF Diario Oficial de la Federación. 2004. Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Publicada el 13 de Septiembre del 2004.
- DOF Diario Oficial de la Federación. 1993. Norma Oficial Mexicana, que establece el procedimiento para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligrosa por su toxicidad al ambiente. Publicada el 02 de Octubre de 1993, EPA (Environmental Protection Agency). 1992. Ground Water Issue, Behavior of Metals in soil.
- Domínguez-Solís, J.R., López-Martin, M.C., Ager, F.J., Ynsa, M.D., Romero, L.C., Gotor, C. 2004. Increased cysteine availability is essential for cadmium tolerance and accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Biotechnology Journal*.
- Evan L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 1056 p.

- Evanko C.R., Dzombak D.A. 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Ground-Water Remediation
- García, E. 1981. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. México. 3ª Offset Larrios, S. A. México, 252 p.
- García, P. 2009. 14 de cada 100 sitios contaminados del país están en San Luis: Semarnat. La Jornada San Luis. 9 de Septiembre del 2009. URL: <http://www.lajornadasanluis.com.mx/2009/09/09/pol1.php>
- Google Earth Pro.2007 (Version 4.2.0180.1134) [Software]. Mountain View, CA: Google Inc.
- González- Chávez., J. Pérez-Moreno y R. Carrillo-González. 2005. El sistema planta-microorganismo-suelo en áreas contaminadas con residuos de minas. Colegio de Postgraduados de Texcoco, México, 161 p.
- González, R., González, C. y M.C.A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes: soil and sediment remediation (SSR). Environ. Pollut. 144p
- Gutiérrez C., Ruiz M. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la Zona Minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México.
- Higueras y Oyarzun. 2008. Metales pesados y su bioacumulacion, <http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/29/practicas/practica4.pdf>, (Consultado el 13 de Diciembre de 2010).

- Hernández, M. 2009. Estudio de la Acumulación de Plomo y Cadmio por *Asphodelus fistulosus* L. y *Brassica Juncea* L. para fitorremediar jales. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Distrito Federal, México. 100 p.
- Jenkins D., Snoeyink V. L. 1999. Química del Agua, Ed., Limusa, S.A. de C. V., Grupo Noriega Editores. D.F, México. 372 p.
- Juhasz A. L., Smith E., Weber J., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom L., Naidu R. 2007. Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. Juhasz A. L., Smith E., Weber J. *Chemosphere*. 69,961-966 pp.
- Kabata - Pendias, A. y Pendias H. 2000. Trace elements in soils and plantas. 3a ed. CRC Press. Florida. p 507.
- Kabata - Pendias, A. and Mukherjee, A.B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer- Verlag. Berlin.
- Keon, N. E. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in ediments. *Environmental Science and Tecnology*. 35:2778-2784.
- Lasat, M. M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological Mechanisms. *J. Environ. Qual.* 31: 109-120.
- Lepp, N.W. 1981. Effect of heavy metals pollution on plants. Vol. 1. Effects of trace metal on plant function. Applied Science Publishers, London & New Yersey. 256 p.

- Marmiroli M., G., Antonioli E., Maestri N., Marmiroli. 2005. Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. *Environ. Pollut.* 134: 217-227.
- Ambiente. 2005. *Manual de Ecología y Ambiente*, p 230.
- MEDUSA.2011. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*. IgnasiPuigdomenech.Royal Institute of Technology. Stockholm. En línea, <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.
- Mench M. K., Morel J.L. 1988. Metal binding with roots exudates of low molecular weight. *J Soil Sci.* 39: 521-527.
- Mendez, M. y Maier, R. 2008. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* pp 47-59.
- Meyer L. D., Harmon W.C. 1984. Susceptibility of Agricultural Soils to Interrill Erosion.*Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1152-1157.
- Monroy F. 2010. *Manifiesto de Impacto Ambiental, Modalidad regional para la operación y desarrollo de unidad minera Cerro de San Pedro*. Minera San Xavier S.A de C.V
- Mori S. 1991. Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere. In: Manthey, J. A., D.E., Crowley, D.G., Luster (Eds).Lewis Publishers. Florida. p. 225-249.
- Nies, D. H. 1999. Microbial heavy-metal resistance.*Applied Microbiology and Biotechnology.*51: 730-750.
- Razo I. 2002. *Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala*. Tesis de Maestría. Univ. Autón. San Luis Potosí, México. pp. 4, 8-10, 31.

- Razo I., R., Muñoz C., Cepeda M., Monroy. 2007. Caracterización ambiental de residuos mineros históricos del Distrito Minero Cerro de San Pedro, (San Luis Potosí, México). J. C. Salinas Prieto (Ed.). Memoria de la XXVII Convención Internacional de Minería de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México. Veracruz, Ver (México): p 352-357.
- Riechaman M.S. 2002. The responses of plants to metals toxicity. Australian minerals and Energy Environment Foundation p. 54
- Rieuwerts J. S., I., Thonton M. E., Farago M.R and Ashmore H.D. 1999. Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation and Bioavailabilit.10(2):61- 75.
- SEMARNAT. 2004. En línea,<http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/sitioscontaminados/sisco.pdf>
- SEMIP (Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal). 1992. Monografía Geológico-Minera, Caracterización Ambiental de Residuos Mineros Históricos del Distrito Minero de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México, p 205-210.
- Shah K. and Nongkynrih J.M. 2007. Metal hyperaccumulator and bioremediation. *Biologia Plantarum* 51:618-634.
- Silviera M.L.A., Alleoni, Guilherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, p 806.
- SISCO (Sistema Informático de Sitios Contaminados). 2004. En línea, www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/.../sisco/sisco.pdf.
- SMN (Servicio Meteorológico Nacional). 2007. Información obtenida de la pagina web (<http://smn.cna.gob.mx>).

- Tellez M. 2009. Estabilización por fosfato de plomo y cadmio contenidos en suelos de Villa de la Paz- Matehuala, S.L.P, México. 147 p.
- Tessier A., Campbell P.G., Benson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Torres, S. 2011. Bioaccesibilidad de Arsénico y Mercurio en alimentos con potencial de riesgo toxicológico. Universitat de Valencia. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Valencia, España. 242 p.
- Van Deuren, J.; Wang, Z. y Ledbetter, J. 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3^a Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.
- Vázquez G. 2007. Movilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizosfera de *Viguiera dentata*, una especie vegetal tolerante, de suelos de Villa de la Paz, Matehuala, S.L.P, México. 94 p.
- Volke T. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología, pp 19-31.
- Vreudge, M. J. A. 1983. Flotation characteristics of arsenopyrite. Tesis de Doctorado. University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.
- WAUCHOPE, R.D. 1983. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. pp 348-374. In: *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives* (Lederer y Fensterheim (ed.)). Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland. Van Nostrand Reinhold Company. New York, N.Y.
- Weissenhorn I.; Leyval C.; Berthelin J. 1993. Cd-tolerance arbuscular mycorrhizal (AM) fungi from heavy metal polluted soils. *Plant and Soil.* 157:247-256.

- Weissenhorn I. 1994. Differential tolerance to Cd and Zn of arbuscularmycorrhizal (AM) fungal spores isolated from heavy metal and unpolluted soils. *Plant and Soil*. 167 p.
- Westover K., Kennedy A., Kellys S. 1997. Patterns of rizosphere microbial community structure associated with co-occurring plant species. *Journal of Ecology*. pp 863-873.
- WHO, (World Health Organization). 2008. Guidelines for Drinking-Water quality. Tercera edición. Incorporating the first and second Addenda. Volume 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva, Switzerland. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf.
- Woolson E.A. 1973. Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops. *Weed Science*. 21:524-527.
- Xiangdong, L., I., Thornton. 2001. Chemical Partitionic of trace and major elements in soils contaminated by minin and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16: 1693-1706.
- Wragg J., Cave M. R. 2002. In-vitro methods for the measurement of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils. A critical review. R&D Technical Report. pp 5-62.
- Zenk M. H. (1996). Heavy metal detoxification in higher plants- a review. *Gene* 179: 21-30.
- Zhu Y. G., Smith F. A. , Xie Z. M., Smith S. E. 2007. The arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae* gives contradictory effects on phosphorus and arsenic acquisition by *Medicago sativa* Linn. *The Science of the Total Environment*. 379: 226-234.