

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES**

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

DEPARTAMENTO DE FISIOLÓGÍA Y FARMACOLOGÍA

TESIS

**“TRATAMIENTO DE JALES Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON
METALES PESADOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS”**

PRESENTA

M. en C. Magdalena Samanta Ramos Gómez

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS
BIOLÓGICAS**

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER AVELAR GONZÁLEZ

COMITÉ TUTORAL:

**DR. FRANCISCO RODRÍGUEZ VALADEZ
DRA. ELSA MARCELA RAMÍREZ LÓPEZ**

AGUASCALIENTES, AGS A 10 DE ABRIL DE 2012

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

REVISTA INTERNACIONAL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

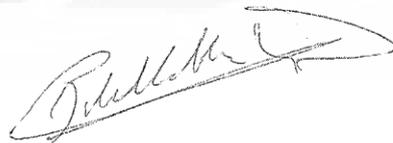
Ciudad Universitaria, 10 de octubre de 2011.

Dr. Francisco Rodríguez
Subdirección de Investigación,
Centro de Investigación y
Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C.
Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila,
Pedro Escobedo, Querétaro,
México,
Presente.

Estimado Dr. Francisco Rodríguez

Por medio de la presente tengo el agrado de comunicarle que su trabajo **CARACTERIZACIÓN Y POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN DE JALES PROCEDENTES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO**, bajo la autoría de Magdalena RAMOS-GÓMEZ, Javier AVELAR, Alejandro MEDEL-REYES, Laura YAMAMOTO, Marcela RAMIREZ, Luis A. GODINEZ, Francisco RODRÍGUEZ, fue aceptado para su publicación en el Número 1, Volumen 28, correspondiente al año 2012 de la Revista Internacional de Contaminación Ambiental.

Atentamente



Dr. Rafael Villalobos Pietrini
Editor

<http://www.atmosfera.unam.mx/editorial/rica.html>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

Centro de Ciencias Básicas

M. en C. MAGDALENA SAMANTA RAMOS GÓMEZ
ALUMNO (A) DEL DOCTORADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS
P R E S E N T E .

Estimado (a) alumno (a) Ramos:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis y/o caso práctico titulado: **"TRATAMIENTO DE JALES Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS"**, , hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

A T E N T A M E N T E
Aguascalientes, Ags., 4 de abril de 2012
"SE LUMEN PROFERRE"
LA DECANO

M. en C. MARTHA CRISTINA GONZÁLEZ DÍAZ



c.c.p.- Archivo
MCGD,mjda



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

M. en C. Martha Cristina González Díaz

Decano del Centro de Ciencias Básicas

PRESENTE:

Por este conducto hago constar que la **M. en C. Magdalena Samanta Ramos Gómez**, alumna del Doctorado en Ciencias Biológicas, cumplió satisfactoriamente con todos los requisitos de su trabajo del proyecto de tesis *“TRATAMIENTO DE JALES Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS”*,

Su documento de tesis ha sido revisado y avalado como versión final por los miembros del Comité Tutorial; por lo cual puede procederse a la programación de su Examen de Grado.

Sin más por el momento agradezco su amable atención a la presente,

Quedo de usted,

ATENTAMENTE
Aguascalientes, Ags., a 13 de Marzo del 2012.

“SE LUMEN PROFERRE”



Dr. Francisco Javier Avelar González
TUTOR DE TESIS





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

M. en C. Martha Cristina González Díaz

Decano del Centro de Ciencias Básicas

PRESENTE:

Por este conducto hago constar que la M. en C. Magdalena Samanta Ramos Gómez, alumna del Doctorado en Ciencias Biológicas, cumplió satisfactoriamente con todos los requisitos de su trabajo del proyecto de tesis "TRATAMIENTO DE JALES Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS".

Su documento de tesis ha sido revisado y avalado como versión final por los miembros del Comité Tutorial, por lo cual puede procederse a la programación de su Examen de Grado.

Sin más por el momento agradezco su amable atención a la presente.

Quedo de usted.

Aguascalientes, Ags., 3 Abril del 2012.

ATENTAMENTE

"SE LUMEN PROFERRE"

Dra. Elsa Marcela Ramírez López

Profesor-Investigador
ASESOR DE TESIS



Pedro Escobedo, Querétaro a 29 de Marzo del 2012

M. en C. Martha Cristina González Díaz
Decano del Centro de Ciencias Básicas

PRESENTE:

Por este conducto hago constar que la M. en C. Magdalena Samanta Ramos Gómez, alumna del Doctorado en Ciencias Biológicas, cumplió satisfactoriamente con todos los requisitos de su trabajo del proyecto de tesis "TRATAMIENTO DE JALES Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS".

Su documento de tesis ha sido revisado y avalado como versión final por los miembros del Comité Tutorial, por lo cual puede procederse a la programación de su Examen de Grado.

Sin más por el momento agradezco su amable atención a la presente.

Quedo de usted.

ATENTAMENTE

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
Investigador Titular
Asesor de Tesis

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, gracias por iluminarme y darme la fuerza y sabiduría suficiente para ir creciendo como persona y para superar cada uno de los retos que me has trazado en la vida. Gracias por permitirme llegar a este momento en el cual puedo sentirme orgullosa por el esfuerzo realizado.

A mis PADRES por estar siempre pendiente de mí. Por su presencia constante llena de amor. Por ser mis primeros y más importantes maestros, por ser ejemplo de trabajo, esfuerzo, sabiduría, lucha, honestidad, integridad y fuerza. Ese ejemplo es ahora el cimiento que sostiene mi persona. Este pequeño sueño alcanzado es suyo.

A mi familia, mis hermanos Margarita y Felipe, por ser una parte tan importante de mi vida y alimentar siempre la amistad, el cariño, la compañía y el crecimiento personal. Mi sobrinito, porque con tu presencia trajiste una luz que ilumino mi alma y la hizo más humana.

Al Dr. Francisco Javier Avelar González, mi maestro, tutor y amigo, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, y por encima de todo, por haberme mostrado en todo momento una gran confianza. Agradezco también su apoyo constante y la amistad demostrada en estos años, en los que la investigación, el sacrificio y esfuerzo han fomentado mi formación científica y humana.

A la Dra. Elsa Marcela Ramírez López, no solo por su labor como maestra y asesora, sino también por todo el apoyo brindado, su comprensión, por su tiempo y dedicación, así como por su amistad.

Al Dr. Francisco Rodríguez Valadez, por su labor como asesor, por la confianza y tiempo depositados en este trabajo.

A Laura Yamamoto, Romelia Martinez, Monica Mora y Guilda Guzman, por su apoyo y ayuda constante tanto en el laboratorio como a nivel personal, pero más importante, por estos años de amistad. Este trabajo también es de ustedes, mis queridas amigas.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

A los Dres. Ma. Consolación Martínez, Roberto Rico, Francisco Flores Tena, Juan Jáuregui, por los conocimientos, por las palabras de aliento, por la ayuda, por el apoyo e interés brindado durante estos años de arduo trabajo.

A la Universidad Autónoma de Aguascalientes, por el apoyo para mi desarrollo humano y profesional de toda una vida.”Se Lumen Proferre”.

A FONINV-CONACYT, al Gobierno de Guanajuato por el financiamiento para la realización del presente trabajo (Clave: GTO-2005-CO4-18583). Al CIDETEQ por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo. A CONACYT por el apoyo económico brindado mediante la beca de doctorado.

Al Dr. Juan Jauregui Rincón, al Dr. Gonzalo de Allende, al M. en C. Jorge Martín Alférez, al M. en C. Rafael Madrigal, por el trabajo docente y la confianza de cada semestre.

A todos mis AMIGOS con mayúsculas, porque sin ustedes el esfuerzo diario hubiera sido mucho más arduo: Adela Arana y Saul, Fernando Prieto y Fabiola, Antonio Lozano, David Magaña y Adriana, Daniel Robles, Alejandra Medina, Lupita Robledo, Víctor Loera y Sandra, Reinaldo, Homero, Gabriel y Angelica, Jose Luis y Jenny, Karina Díaz y Arturo, Pilar Espino y Julio, Elizabeth Vázquez y Jorge, Daniel López, Claudia Roque, Esther Jiménez, Michelle Valdez, Erika Avelar, Jose Luis Martínez, Gaby, Mirna, Isela y a todos aquellos que por mi característica mala memoria no he mencionado en este momento, pero que compartieron su tiempo y amistad conmigo.

A todos mis amigos (compañeros y alumnos) que han estado en el laboratorio de estudios ambientales por darme siempre un reto y un motivo constante de superación y lucha.

Mi más sincero agradecimiento, en señal de cariño, para todas las personas que anónimamente de manera directa e indirecta han aportado algo de su esencia en mi vida y mi trabajo.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

La realización de mi Tesis doctoral fue una experiencia larga e intensa de vida, en la obtuve momentos y vivencias que me hicieron crecer y ser una persona diferente, algunos de estos momentos fueron muy difíciles, otros fáciles, otros más muy satisfactorios, pero nunca estuve sola, siempre a mi lado estuvieron personas que representan mi fuerza y motivación. Por lo tanto antes de nada quisiera dedicar estos años de trabajo, esfuerzo, sacrificio, aprendizaje y logros a las personas más importantes en mi vida, que fueron siempre una inspiración y la razón para seguir por este camino.

A mi amadísima familia:

Mis padres:

Manuel Ramos de la Vega

Rebeca Gómez Casillas

Mis hermanos:

Margarita Ramos Gómez

Felipe Ramos Gómez

Mi sobrino:

Axel Paul Santos Ramos

A mis queridos amigos y compañeros que conocen las tribulaciones y sacrificios de realizar un posgrado y/o dedicarse a la dura pero enormemente satisfactoria tarea de la investigación.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	5
I. INTRODUCCIÓN	8
II. MARCO TEÓRICO	10
2.1. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES	10
2.1.1. DINÁMICA DE METALES	12
2.1.1.1. Procesos de precipitación/disolución	13
2.1.1.2. Procesos de sorción/desorción	13
2.1.1.3. Procesos de acomplejación	15
2.1.2. FACTORES QUE AFECTAN LA MOVILIDAD Y ACUMULACIÓN DE LOS METALES	17
2.1.2.1. pH	17
2.1.2.2. Textura	17
2.1.2.3. Mineralogía de las arcillas	18
2.1.2.4. Salinidad	19
2.1.2.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	19
2.1.2.6. Potencial Redox	20
2.1.2.7. Materia Orgánica	20
2.1.3. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE LOS METALES	21
2.1.4. VALORES GUÍA PARA METALES	24
2.2. CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS CON METALES	25
2.2.1. FACTORES QUE DETERMINAN LA MOVILIDAD DE METALES EN SEDIMENTOS	28
2.2.1.1. Incremento de la salinidad del medio acuático	28
2.2.1.2. Disminución del pH y lixiviación debida a ácidos orgánicos	29
2.2.1.3. Cambios en el Potencial Redox	29
2.2.1.4. Materia orgánica	30

2.3 TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELO Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES	30
2.3.1. BIOSÓLIDOS	33
2.3.1.1. Uso de biosólidos como método de remediación de suelo	33
2.3.1.2. Importancia de la materia húmica en los biosólidos	35
2.4. DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO	37
2.4.1. PRESAS DE JALES EN EL MUNICIPIO DE GUANAJUATO	38
2.4.1.1. Presas de la compañía minera las Torres (Presas en Operación y Presa Abandonada)	39
2.4.1.2. Presa de jales mina Bolaños (Presa Mezcla)	41
2.4.1.3. Presa de jales Pozuelos (Presa Pozuelos)	42
2.4.2. IMPACTO OCASIONADO POR LAS PRESAS DE JALES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO	43
2.4.3. ANTECEDENTES DE ACCIDENTES EN PRESAS DE JALES.	43
2.5. CAUCE DEL RÍO SAN PEDRO, AGUASCALIENTES	44
III. JUSTIFICACIÓN	47
IV. HIPÓTESIS	49
V. OBJETIVOS	49
VI. METODOLOGÍA	50
6.1. MUESTREO	50
6.1.1. MUESTREO DE SEDIMENTOS DE RÍO SAN PEDRO	50
6.1.2. MUESTREO DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO	52
6.1.3. OBTENCIÓN DE BIOSÓLIDOS	54
6.2. CARACTERIZACIÓN DE FACTORES RELACIONADOS CON LA MOVILIDAD DE METALES	54
6.2.1. OBTENCIÓN DE MUESTRA SECA Y PARTICULADA	55
6.2.2. OBTENCIÓN DEL EXTRACTO	55
6.2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS	55

6.3. PRUEBAS DE POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN	56
6.4. ENSAYOS DE APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS	56
6.5. ESPECIACIÓN QUÍMICA	59
6.5.1. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE ACUERDO A TESSIER ET AL. (1979):	59
6.5.2. MODIFICACIÓN DE LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BASADA EN TESSIER	60
6.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	62
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
7.1 SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL RÍO SAN PEDRO	63
7.1.1. CARACTERIZACIÓN	63
7.1.1.1. pH	65
7.1.1.2. Conductividad	67
7.1.1.3. Contenido de materia orgánica	68
7.1.1.4. Potencial Redox	70
7.1.1.5. Contenido de humedad	71
7.1.1.6. Preselección de muestras para pruebas de potencial de lixiviación	73
7.1.2. CONTENIDO DE METALES	75
7.1.3. POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN	86
7.1.4. FRACCIONAMIENTO QUÍMICO	90
7.1.4.1. Ensayos de extracción secuencial	90
7.1.4.2. Extracción secuencial	91
7.1.4.2.1. ALUMINIO, HIERRO Y MANGANESO	92
7.1.4.2.2. COBRE Y ZINC	94
7.1.4.2.3. CROMO Y PLOMO	95
7.1.4.2.4. NÍQUEL	97
7.2. JALES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO	98
7.2.1. CARACTERIZACIÓN	98
7.2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA	101

7.2.3. CONTENIDO DE METALES	103
7.2.4. POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN	104
7.2.5. EXTRACCIÓN SECUENCIAL	107
7.2.5.1. Ensayos de extracción secuencial	107
7.2.5.2. Extracción secuencial jales de las presas Bolaños y Las Torres	108
7.2.5.3. Extracción secuencial jales de Pozuelos	113
7.3. BIOSÓLIDOS	115
7.3.1. CARACTERIZACIÓN	115
7.3.2. CONTENIDO DE METALES	115
7.4 APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS	116
7.4.1. APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS TANTO ESTABILIZADOS COMO COMPOSTEADOS	116
7.4.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE JALES DE LA PRESA POZUELOS EN LA CUAL SE APLICARON LOS BIOSÓLIDOS ESTABILIZADOS Y COMPOSTEADOS	120
VIII. CONCLUSIONES	123
IX. GLOSARIO	127
X. BIBLIOGRAFÍA	132
XI. ANEXOS	149
ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS	149
ANEXO B. PORCENTAJES DE LIXIVIACIÓN	152
ANEXO C. EXTRACCIONES SECUENCIALES SEDIMENTOS	155
ANEXO D. EXTRACCIONES SECUENCIALES JALES TRATADOS	161

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Valores guía para la clasificación de la contaminación de suelos y sedimentos ($\mu\text{g/g}$).	25
Cuadro 2. Localización de las presas de jales del Distrito Minero del estado de Guanajuato y ubicación de las tres presas de jales muestreadas.	53
Cuadro 3. Nombre, ubicación geográfica y descripción de los sitios de colecta del cauce del río San Pedro.	63
Cuadro 4. Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos ($\mu\text{g/g}$).	73
Cuadro 5. Porcentajes de recuperación de metales (Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Al, Ni, Cr) obtenidos utilizando la extracción secuencial original de Tessier y una modificación basada en Espinosa, además de cuatro diferentes técnicas de digestión en sedimentos del río San Pedro.	90
Cuadro 6. Porcentajes de lixiviación (%) de los metales pesados Cr, Mn, Zn, Pb, Al, Cu y Fe (mg/kg) obtenidos en las pruebas de lixiviación utilizando miniceldas de alteración, probando soluciones extractantes con diferentes valores de pH (4, 5,7 y 9), las presas Mezcla, en Operación, y Abandonada.	105
Cuadro 7. Resultados de la prueba Balance Ácido-Base en los jales de las Presa Mezcla (Bolaños), Presa Torres en Operación y Torres Abandonada.	106
Cuadro 8. Porcentajes de recuperación de metales (Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Al, Ni, Cr) obtenidos utilizando la extracción secuencial original de Tessier y una modificación basada en Espinosa, además de cuatro deferentes técnicas de digestión en jales del Distrito Minero de Guanajuato.	108
Cuadro 9. Distribución porcentual de metales en las fracciones: intercambiables, carbonatos, óxidos, sulfuros secundarios (materia orgánica) y residual, de los jales de la Presa Mezcla, Presa en Operación y Presa Abandonada del Distrito Minero de Guanajuato.	110
Cuadro 10. Valores de pH, Conductividad, Materia Orgánica, Potencial Redox, Humedad y Capacidad de Intercambio Catiónico, obtenidos en lodos activados y composteados procedentes de la planta de tratamiento de la UAA.	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.  Localización de las presas de jales en el municipio de Guanajuato.	39
Figura 2. Presa de jales fuera de operación, uso como área deportiva y de reforestación.	40
Figura 3. Presa de jales fuera de operación, sin ningún uso actualmente.	40
Figura 4. Presa de jales en operación, operación por flotación “bulk”.	40
Figura 5. Presa de jales fuera de operación, zona de reforestación.	40
Figura 6. Presa de jales en operación, compañía minera las Torres.	40
Figura 7. Fotografía aérea 2003, presas de jales de la compañía minera las Torres.	41
Figura 8. Cortina de la presa de jales de la mina Bolaños. Vaso de la presa de jales en operación.	41
Figura 9. Fotografía aérea 2005, presa de jales mina Bolaños.	42
Figura 10. Material de la presa de jales de Pozuelos.	42
Figura 11. Trayecto del río San Pedro en Aguascalientes.	46
Figura 12. Proceso de muestreo de los sedimentos del cauce del Río San Pedro llevado a cabo durante el 2006.	50
Figura 13. Localización geográfica de cada una de las estaciones de colecta a lo largo del río San Pedro.	51
Figura 14. Preselección de muestras de las estaciones de colecta a lo largo del cauce del Río San Pedro, de acuerdo con los Valores Guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977).	52
Figura 15. Pretratamiento en función de la técnica de caracterización llevada a cabo en los sedimentos del cauce del Río San Pedro, jales del Distrito minero de Guanajuato y biosólidos.	54
Figura 16. Técnicas llevadas a cabo para la caracterización de los factores relacionados con la movilidad de metales pesados presentes en sedimentos de cauce de río, jales mineros y biosólidos.	55

Figura 17. El esquema experimental utilizado para llevar a cabo los ensayos con biosólidos. 57

Figura 18. Metodología de aplicación de biosólidos. 57

Figura 19. Metodología de extracción llevada a cabo en los ensayos de aplicación de biosólidos. 58

Figura 20. pH. A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7). 66

Figura 21.- Valores de conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$). A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7). 68

Figura 22.- Porcentajes de Materia Orgánica (%). A) Determinados en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp) (software STATISTICA 7). 69

Figura 23.- Potencial redox [mV]. A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp) (software STATISTICA 7). 71

Figura 24.- Contenido de humedad (%). (A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp) (software STATISTICA 7). 72

Figura 25.- Preselección de muestras de las estaciones de colecta a lo largo del cauce del Río San Pedro, de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977). 73

Figura 26.- Resumen de la caracterización fisicoquímica de los factores relacionados con la movilidad de metales en suelo de los 15 sitios seleccionados de acuerdo a la clasificación de la USEPA (1977). 74

Figura 27. Concentraciones de Al. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta. B) Mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), Cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □), valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 76

Figura 28. Concentraciones de Cu. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 77

Figura 29. Concentraciones de Cr. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 79

Figura 30. Concentraciones de Fe. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 80

Figura 31. Concentraciones de Mn. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 82

Figura 32. Concentraciones de Ni. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 83

Figura 33. Concentraciones de Pb. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 84

Figura 34. Concentraciones de Zn. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7). 86

Figura 35. Porcentajes de lixiviación de metales Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn (%), en las pruebas realizadas a los sedimentos de los 15 sitios muestreados del cauce del río San Pedro durante las dos estaciones de colecta (Estiaje y Lluvia), simulando condiciones naturales (agua meteórica pH 5). 87

Figura 36. Porcentajes de lixiviación (%) de los metales Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, obtenidos en las pruebas de lixiviación realizadas a los sedimentos de los 15 sitios muestreados del cauce del río San Pedro, simulando condiciones de acidez (agua meteórica pH 4), neutralidad (agua meteórica pH 7) y alcalinidad (agua meteórica pH 9). 88

Figura 37. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Aluminio, Hierro y Manganeso en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje  y Lluvias  93

Figura 38. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Cobre y Zinc en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje  y Lluvias  95

Figura 39. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Cromo y Plomo en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje  y Lluvias  96

Figura 40. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Níquel en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje  y Lluvias  97

Figura 41.- Resultados de la caracterización fisicoquímica de los jales del distrito minero del estado de Guanajuato. 100

Figura 42.- Estudio de Difracción de Rayos X a los jales de las minas Las Torres tanto de la zona o sección En Operación como en la sección Abandonada, y Bolaños (Mezcla). 101

Figura 43. Espectro de Difracción de Rayos X de jales correspondientes a la mina Pozuelos. Se observan minerales de Cuarzo-Qz, Grafito-Gf, Arseniato de Plomo ($PbAs_2O_6$) y Calcita-Ca. 102

Figura 44. Concentración Total de metales pesados (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Mn) obtenidos en cuatro muestras de jales del Distrito Minero de Guanajuato. 103

Figura 45. Porcentaje de lixiviación de Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, (%) obtenidas en las pruebas de lixiviación manejando celdas de alteración utilizando cuatro diferentes soluciones extractantes de pH 4, 5, 7 y 9 respectivamente, llevadas a cabo con muestras de la Presa Pozuelos. 106

Figura 46. Distribución porcentual de metales en jales mineros de la Presa Pozuelos. 114

Figura 47. Valores de metales pesados (Cr, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Pb) obtenidos en lodos activados y composteados procedentes de la planta de tratamiento de la UAA. 116

Figura 48. Porcentaje de lixiviación de metales Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, (mg/L) obtenidas en los ensayos de aplicación de biosólidos en celdas de alteración utilizando como sustrato la muestra de jal de la mina Pozuelos, una celda se utilizo como control dejando únicamente jal ■, las dos celdas experimentales se les adicionaron biosólidos con diferente grado de tratamiento (Biosólido Estabilizado ■, y Biosólido Composteadado ■). 117

Figura 49. Eficiencia de inmovilización de metales pesados al aplicar biosólidos estabilizados y biosólidos composteados a la muestra de jal procedente de la Pozuelos, la cual fue la única que presento lixiviación de metales, se utilizó como solución extractante agua meteórica (agua destilada con pH de 5) simulando condiciones naturales, los ensayos de aplicación se llevaron a cabo en miniceldas de alteración. 118

Figura 50. Cinéticas de movilidad del Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, Al, llevadas a cabo durante 28 días utilizando miniceldas de alteración usando como solución extractante agua desionizada con pH 5. 119

Figura 51. Distribución porcentual del comportamiento de metales al aplicar biosólidos Estabilizados, a la mitad del tiempo de tratamiento 14 días y al final del tiempo de tratamiento 28 días. 120

Figura 52. Distribución porcentual del comportamiento de metales al aplicar biosólidos Composteados, a la mitad del tiempo de tratamiento 14 días y al final del tiempo de tratamiento 28 días. 122

RESUMEN

El presente trabajo consistió en implementar una metodología de aplicación de biosólidos a sustratos de diferente origen y características (jales mineros y sedimentos de río), con la finalidad de disminuir la afectación de los metales presentes en estos sustratos hacia el ambiente. Para ello se realizó una caracterización fisicoquímica de jales del distrito minero de Guanajuato y sedimentos del río San Pedro en Aguascalientes, determinando los principales factores relacionados con la movilidad de metales. Se estudiaron las características mineralógicas de los jales en busca de minerales de tipo sulfuro, los cuales se asocian al Drenaje Ácido de Mina (DAM). Con el propósito de estimar la capacidad de generación de ácido de los jales, se determinó el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PA). Se cuantificó el contenido total de metales en todos los sustratos: jales mineros, sedimentos y biosólidos. A fin de estudiar la influencia del pH sobre la movilidad de los metales, se realizaron ensayos de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes con pH de 4, 5, 7 y 9. Se ensayó la aplicación de dos tipos de biosólidos sobre los sustratos en los cuales se encontró el fenómeno de lixiviación de metales. Finalmente se llevó a cabo una extracción secuencial para conocer el fraccionamiento de los metales y estimar su asociación con los distintos constituyentes de los jales y sedimentos.

Los sedimentos del cauce del río San Pedro mostraron un carácter neutro (el 75% de los sitios presentaron un pH que oscila entre 6 y 8 unidades), fueron altamente salinos ya que el 75% de los sitios presentaron una conductividad superior a los 100 $\mu\text{s}/\text{cm}$, más del 50% de las muestras colectadas tuvieron un contenido medio de materia orgánica (1.5 y 3.6%), presentaron un carácter anaerobio con tendencias reductoras debido a que el potencial redox en el 90% de los sitios muestreados presentaron valores negativos cercanos a -400 mV. Las principales arcillas presentes fueron Esmectitas, Cloritas y Micas hidratadas. Con respecto al grado de intemperismo se considera que en el 90% de los sitios colectados estuvieron presentes minerales primarios intemperizables y hay una baja acumulación de minerales secundarios del grupo caolinítico y óxidos libres. En términos generales, estas condiciones fisicoquímicas no favorecen la movilidad de los metales.

Los sedimentos mostraron cantidades importantes de metales, sin embargo, de los 38 sitios colectados inicialmente, sólo 15 presentaron valores de metales que los catalogaron como sitios moderada y altamente contaminados, de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), considerando lo anterior, se tomaron estos sitio para llevar a cabo las pruebas de potencial de lixiviación.

Los resultados obtenidos de las pruebas de potencial de lixiviación utilizando miniceldas de alteración realizadas a quince muestras de sedimentos del río San Pedro demostraron que no existió un fenómeno de lixiviación (porcentaje de lixiviación menor del 1%), debido al alto grado de estabilización que tienen los metales, provocado principalmente por el contenido de materia orgánica, así como por las condiciones neutras que disminuyen la solubilidad de los metales. Así mismo, se observó que aun cuando las condiciones del medio se modifican por el uso de soluciones extractantes con carácter ácido (pH 4), neutro (pH 7) y alcalino (pH 9), no hay una repercusión sobre la lixiviación de los metales.

El fraccionamiento de las especies metálicas fue también, en términos generales, congruente con la casi inexistente movilidad de los metales, revelando su distribución mayoritaria en fracciones con poca movilidad, dado que el fraccionamiento de metales por medio de extracciones sucesivas aporta, en primera instancia, información pragmática sobre la estabilidad de las especies metálicas presentes en una matriz hacia la movilización, y es fundamentalmente con este propósito práctico que se aplicó en el presente trabajo.

De acuerdo con la evidencia obtenida, los metales presentes en los sedimentos del cauce del río San Pedro no representan un riesgo ambiental, ya que los sedimentos estudiados presentan un alto grado de estabilidad derivado de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de metales y la distribución mayoritaria de las especies metálicas en fracciones con poca movilidad.

Se realizó la caracterización de cuatro jales del distrito minero de Guanajuato: uno abandonado desde hace 75 años que se encuentra fuertemente erosionado con un avanzado estado de alteración superficial (Pozuelos), uno abandonado hace 20 años (Presa Abandonada), uno reciente (Presa en Operación) y un jal proveniente de la mezcla de diferentes compañías (Presa Mezcla).

Los residuos de: Presa Abandonada, Presa en Operación y Presa Mezcla presentaron concentraciones significativas de Fe, Mn y Al, y en menor medida de Cr,

Cu, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, el potencial de lixiviación en estos casos no fue relevante, incluso cuando se emplearon soluciones extractantes a pH de 4 (porcentajes de lixiviación menores al 1%). La elevada estabilidad de estos jales fue consistente con la presencia de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de los metales, principalmente un carácter alcalino (pH que oscila entre 8 y 9), alto contenido de sales (superior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$), condiciones aerobias con tendencias oxidantes (potencial redox por encima de las 12 mV), bajo contenido de humedad (inferior al 28%), muy baja capacidad de intercambio catiónico (por debajo de 0.6 Cmol/kg) y ausencia de materia orgánica. La importante presencia de calcita y el bajo contenido de sulfuros fue un factor primordial para explicar la elevada estabilidad de los residuos. El fraccionamiento de las especies metálicas fue también, en términos generales, congruente con la casi inexistente movilidad de los metales, revelando su distribución mayoritaria en fracciones con poca movilidad. Sin embargo, el factor fundamental que explica la baja movilidad de los metales en los tres residuos estudiados fue el alto potencial de neutralización (98 $\text{kgCaCO}_3/\text{Ton}$ para las presas Abandonada y en Operación y 94 $\text{kgCaCO}_3/\text{Ton}$ para la presa Mezcla). La evidencia sugiere que el efecto de dos décadas de intemperismo en estos residuos derivó en la transformación de las especies metálicas presentes hacia formas más estables.

En el caso del jal Pozuelos se caracterizó por tener un carácter ácido (pH de 4.0), con un muy alto contenido de sales (386 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ausencia de materia orgánica, bajo porcentaje de humedad y una CIC de 2.3 Cmol/kg . Se encontraron como principales minerales el Cuarzo-Qz, Pirita-Py, Arseniato de Plomo-AP (PbAs_2O_6) y Calcita. El Fe, Al y Pb son los metales presentes en mayor cantidad. También se encontró la presencia de Mn, Zn, Cu, estos metales representan un riesgo al ambiente dado que sí se presenta un fenómeno de lixiviación (Al 18.45%, Cu 28.35%, Fe 22.86%, Mn 90.36%, Pb 20.86%, Zn 97.77%), lo cual se corresponde con las condiciones de los factores fisicoquímicos que favorecen la movilidad de metales. Así mismo, al aumentar las condiciones de acidez se incrementa la movilidad, lo cual indica la importancia del pH sobre la movilidad de los metales presentes en jales de carácter ácido.

Los ensayos de aplicación de biosólidos se llevaron a cabo en los jales de Pozuelos dado que únicamente en estos residuos se presentó la lixiviación de metales. Los ensayos indican que los biosólidos son capaces de estabilizar metales en

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

cantidades considerables y con eficiencias, dependiendo del metal, superiores al 60%. Lo cual indica que la aplicación de biosólidos disminuye significativamente la lixiviación de metales, principalmente cuando se utilizan biosólidos con mayor grado de tratamiento. La aplicación de biosólidos tiene una afectación directa sobre la distribución de metales de los jales de Pozuelos, se observa que los metales que se encontraban unidos a la fracción intercambiable o a los carbonatos tienden a migrar hacia la fracción constituida por la materia orgánica perteneciente a los biosólidos o a constituirse en la fracción residual, aumentando así su grado de estabilidad, dicho fenómeno ayuda a explicar el efecto causado por la aplicación de biosólidos al disminuir significativamente la lixiviación de metales. La aplicación de biosólidos composteados resulto ser significativamente más eficiente para inmovilizar los metales que la aplicación de biosólidos estabilizados, este fenómeno se puede explicar dado que los biosólidos composteados contienen una mayor porcentaje de materia orgánica (54.43%), aunado a ello hay una diferenciación en la naturaleza química y en los componentes moleculares del material húmico, como consecuencia del tratamiento de compostaje. En los biosólidos composteados los ácidos tienen mayor carácter aromático (policondensación aromática alta), presentan una mayor homogeneidad y poseen un grado mayor de humificación que los materiales húmicos de los biosólidos estabilizados, por lo cual se explica la relación directa con la capacidad de quelación y la adsorción de los metales presentes en los jales de residuos que tienen un carácter fuertemente ácido, un alto contenido salino, un porcentaje bajo de humedad de tipo aerobio con tendencias oxidantes, y una baja capacidad de intercambio catiónico.

ABSTRACT

In this work, a methodology of biosolids application to substrates of different origin and characteristics (tailings and river sediments) were implemented, with the purpose of diminishing the affectation of the present metals in these substrates towards the environment. For it a physicochemical characterization was realized to tailings at Guanajuato's mining district and sediments of the river San Pedro in Aguascalientes, determining the principal factors related to the metal mobility. We studied the mineralogical characteristics of the tailings for minerals of sulfide type, which are associated with Acid Mine Drainage (AMD). In order to estimate the acid generating capacity of the tailings, we determined the neutralization potential (NP) and the potential acidity (PA). The total metal in tailings, sediments and biosolids were quantified. To study the influence of pH on the mobility metals, assays of potential for leaching using extractants solutions with pH 4, 5, 7 and 9.were performed. The application of two types of biosolids was tested in the substrates with potential for leaching. Finally, we conducted a sequential extraction to determine the fractionation of metals and to estimate its association with the various constituents of the tailings and sediments.

The river San Pedro sediments showed a neutral character (75% of the site had a pH of between 6 and 8 units), were highly saline because 75% of sites had a conductivity greater than 100 ms/cm, more than 50% of the samples collected had an average content of organic matter (1.5 and 3.6%), had a anaerobic character and reductive tendencies because the redox potential in 90% of sites sampled showed negative values near to -400 mV. The main clays present were smectite, chlorite and hydrated miques. With regard to the weathering degree is considered that in the 90% of the sites collected weatherable primary minerals were present and there is a low accumulation of secondary minerals, caolinític group and free.oxides Overall, these physicochemical conditions do not favor the mobility of metals.

The sediments showed significant amounts of metals, however, of the 38 sites initially collected, only 15 had metals values that categorized as moderately to highly contaminated sites, according to the values guide for the classification of contamination of sediments (mg / kg) adapted USEPA (1977), considering the above, this sites were taken to perform tests potential for leaching.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

The results of alteration miniceldas leaching tests made to fifteen sediment samples from the San Pedro River showed that there was no leaching phenomenon (leaching rate of less than 1%) due to the high metals stabilization degree mainly caused by the organic matter content, as well as neutral conditions which decrease the solubility of the metals. Also, we observed that even when environmental conditions are modified by the use of solutions with acidic extractants (pH 4), neutral (pH 7) and alkaline (pH 9), there is an effect on the leaching of metals.

The fractionation of metal species was consistent with the immobilization of metals, showed its majority distribution in fractions with little mobility, the fractionation of metals by successive extractions gives in the first instance, pragmatic information about the stability of the metal species present in a substrate matrix and its mobilization, and fundamentally for this practical purpose is applied in this work

According to the evidence obtained, the metals present in river San Pedro sediments don't represent an environmental hazard, since the sediments studied show a high degree of stability resulting from unfavorable physicochemical conditions for metal mobility and distribution majority of the metallic species in fractions with low mobility.

Characterization of different tailings from the mining district of Guanajuato, were carried out, including tailing from abandoned dams 20 and 75 years ago, a dam in operation and another coming from the mixture of different companies. The operation, abandoned and mixture dams tailings presented alkaline conditions, aerobic environment with oxidative tendency, low humidity, very low capacity of cationic exchange, and absence of organic matter. These conditions restrict the metal mobility. The mineralogical analysis showed that the tailings contained mainly quartz, calcite and covelite. Tailings coming from the mixture of different companies had greater total concentrations (mg/kg) of Mn (1042.8), Al (12919.8), Fe (23911.3), Cr (71.3), Pb (24.6) and Cu (19.8). The highest concentration of Zn was observed at the abandoned tailing (53.3 mg/kg). No significant concentrations of Cd and Hg were observed, although Pb (24.6 mg/kg) y Cr (71.4 mg/kg) was detected. Leaching tests indicated that metals cannot be leached in percentages higher than 0.1%, and so these tailings don't represent an environmental risk. The low leaching of metals in the studied tailings was consistent with the mineralogical and physiochemical prevailing conditions, the low acid drainage generation potential and the high degree of stability observed in the tests of metals fractionation.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

In the case of Pozuelos tailing, was characterized by an acid character (pH 4.0), with a very high salt content (386 mS / cm), absence of organic matter, low humidity and a CIC of 2.3 cmol/kg. Were found as major minerals Quartz-Qz, Pyrite-Py, lead arsenate-AP (PbAs_2O_6) and Calcite. The Fe, Al and Pb are metals present in greater quantity. We also found the presence of Mn, Zn, Cu, these metals pose a risk to the environment due to presented as a phenomenon of leaching (Al 18.45%, 28.35% Cu, 22.86% Fe, Mn 90.36%, 20.86% Pb, Zn 97.77%), which corresponds to the conditions of the physicochemical factors that promote the mobility of metals. Likewise, increasing the acidic conditions is increased mobility, indicating the importance of pH on the mobility of the metals present in acidic tailings.

The assays of biosolids application were carried out in the tailings of Pozuelos because it just these residues were presented metals leaching. Tests indicate that the biosolids are able to stabilize metals in substantial quantities and efficiencies, depending on the metal, above 60%. This indicates that biosolids application significantly reduces the leaching of metals, especially when using biosolids with higher degree of treatment. Biosolids application has a direct impact on the distribution of metals in Pozuelos tailings, was observed that the metals which were attached to the exchangeable fraction or coupled to carbonates tend to migrate to the fraction constituted by organic matter belonging to the biosolids or formed in the residual fraction, thus increasing their stability degree, this phenomenon helps explain the effect caused by the application of biosolids to reduce significantly the metals leaching. The application of composted biosolids turned out to be significantly more efficient to immobilize the metals; this phenomenon can be explained as composted biosolids contain a higher percentage of organic matter (54.43%), coupled with this there is a differentiation in the chemical nature and the molecular components of humic material, as a consequence of composting treatment. The composted biosolids humic acids are more aromatic character (high aromatic polycondensation), have a greater homogeneity and have a greater humification degree, which explains the direct relationship with the ability to chelation and adsorption of metals in tailings with a strongly acidic, high salt content, a low percentage of moisture, aerobic type with oxidants trends, and low cation exchange capacity.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del suelo por metales es un problema ambiental grave, que afecta los lugares en donde se han desarrollado actividades de extracción y concentración de metales; así como, aquellos espacios en donde se han creado procesos industriales relacionados con el uso de metales como materia prima. Los residuos de ambas actividades son vertidos al ambiente en zonas del entorno urbano, canteras, y terrenos baldíos, entre otros sitios, donde frecuentemente son amontonados en pilas desprotegidas que generan una afectación al sitio y a las zonas aledañas, pueden provocar problemas de lixiviación, que originan contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas, con la consecuente disminución de la calidad del recurso. De tal manera que la contaminación por metales afecta tanto de forma directa como indirecta, en mayor o menor grado en cada caso el ecosistema, la salud humana y la economía (Pierzynski et al. 2000, Dorronsoro et al. 2000, Boulding y Ginn 2004).

El contenido de metales en suelos, debería ser únicamente función de la composición del material original y de los procesos edafogénicos que dan lugar al suelo, sin embargo la actividad antropogénica incrementa el contenido en cantidades considerables, siendo esta sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas. Los metales pesados, generalmente proceden de vertidos industriales, de actividades mineras, de la aplicación de plaguicidas o también del tránsito vehicular. La mayor parte del riesgo toxicológico se asocia con los metales pesados que están biológicamente disponibles para la absorción, aunado a que estos xenobióticos no son degradados en el suelo y muchos de ellos se consideran toxinas acumulables persistentes. (Giller et al. 1998, Basta y McGowen 2004).

La preocupación sobre las repercusiones ambientales de la contaminación de suelos es relativamente reciente y surgió posterior a la consideración de efectos de la contaminación sobre el aire y el agua. Sin embargo, a últimas fechas se ha considerado que el suelo es un recurso no renovable o de muy lenta regeneración, y por tanto, necesita una protección especial para evitar tanto su pérdida como su degradación por procesos de erosión y su contaminación por aporte de sustancias tóxicas. (Seaman et al. 2001, Castaldi et al. 2005, Halim et al. 2005, Querol et al. 2006)

La contaminación de ríos y arroyos se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves del siglo XXI. Los ríos constituyen un sistema de circulación lineal, vectorial, jerarquizado y estructurado para trasladar sedimentos y fluidos vitales a través de las cuencas hidrográficas y sus desembocaduras, realizando complejas reacciones dinámicas, mecánicas, energéticas, químicas y bioquímicas con el propósito de dar sustento en todo su recorrido a la vida en diferentes formas y tomando en reemplazo sales, minerales, y sedimentos de la superficie terrestre (Sande et al. 2005), por lo que la eliminación inadecuada y a menudo negligente de los residuos, su vertido incontrolado a los cursos de agua, contaminando tanto el agua como los sedimentos, constituye un grave problema de contaminación ambiental.

Los biosólidos son productos sólidos formados por materia orgánica, obtenidos en los procesos de tratamiento de aguas residuales, se generan en forma secundaria posterior a un proceso biológico, están primordialmente formados por arcillas minerales, óxidos metálicos, nutrientes y materia orgánica. Estos productos tienen la capacidad de aumentar la productividad forestal y agrícola del suelo, además de mejorar varias características del mismo. Debido a la naturaleza coloidal de sus componentes que son capaces de formar complejos estables con varios metales, la aplicación de biosólidos puede ser una buena práctica para remediar suelos contaminados con metales ya que sirve para la separación pasiva de estos contaminantes (Smith y Durham 2002, Brown et al. 2003, Cruz-Guzmán et al. 2003).

El presente trabajo consistió en implementar una metodología de aplicación de biosólidos a sustratos con diferente origen y características (jales mineros y sedimentos de río), con la finalidad de disminuir la afectación de los metales presentes en estos sustratos hacia el ambiente. Para ello se realizó una caracterización fisicoquímica de jales del distrito minero de Guanajuato y sedimentos del río San Pedro en Aguascalientes, determinando los principales factores relacionados con la movilidad de metales. Se determinó el contenido total de metales en los sustratos. A fin de estudiar la influencia del pH sobre la movilidad de los metales, se realizaron ensayos de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes con pH de 4, 5, 7 y 9. Se ensayó la aplicación de dos tipos de biosólidos sobre los sustratos en los cuales se encontró el fenómeno de lixiviación de metales. Finalmente se llevó a cabo una extracción secuencial para conocer el fraccionamiento de los metales y estimar su asociación con los distintos constituyentes de los jales y sedimentos.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR METALES

La contaminación del suelo consiste en la introducción de un elemento extraño al sistema, ó la existencia de un nivel inusual de uno propio, que por sí mismo, o por efecto sobre los restantes componentes, genera un efecto nocivo para los organismos del suelo, sus consumidores o es susceptible de transmitirse a otros sistemas. (Mamantov y Zajarov 1990).

La contaminación de origen natural se debe principalmente a la propia alteración mineral que da origen al suelo, ya que existen mantos rocosos cuyo contenido de algunos elementos es especialmente alto (Fe, al, Mn, Cu etc.) y los suelos que se originan de ellos heredan esa elevada concentración. Otro factor importante es el lixiviado ó lavado que puede dar origen a acumulaciones residuales de elementos poco móviles aun cuando el contenido inicial no fuese excesivamente elevado. Un factor natural más es la actividad volcánica, ya que puede provocar la presencia de compuestos no existentes en la zona y de manera indirecta causa una elevada acidez en el suelo, lo que aumenta la solubilidad de algunos elementos preexistentes. Finalmente, la atmósfera puede servir de vehículo para la introducción de elementos extraños y nocivos en el suelo (Carrasco et al. 2004, Yong y Mulligan 2004).

En las actividades antropogénicas existen diferentes fuentes de contaminación del suelo una de los principales es la industria, que genera residuos sólidos que se depositan sobre los suelos vecinos a la fuente de emisión y cuyo efecto suele ser reducido en el espacio pero persistente en el tiempo. Los residuos industriales líquidos por su parte, tienen un efecto más extendido en el espacio y de más difícil control, pues además de los suelos afectados directamente por estos residuos, al incorporarse a las aguas superficiales pueden extenderse a zonas relativamente lejanas. La industria minera por su parte provoca, no sólo la desaparición del suelo en el área, sino también una contaminación de las zonas cercanas al área extraída, ya que se depositan grandes cantidades de residuos de la explotación. Cuando la actividad extractiva está relacionada con metales pesados, materiales radiactivos o sustancias similares, la contaminación afecta una gran

superficie por la dispersión del polvo generado. Este efecto contaminante puede alcanzar a las aguas subterráneas cuando su magnitud es grande, y depende en gran medida de las condiciones climáticas y la permeabilidad de los suelos afectados. En el caso de la industria agrícola esta puede provocar la afectación de grandes superficies debido al manejo de los aditivos utilizados, fertilizantes y pesticidas de forma excesiva (Clark y Gilmour 1993, García y Dorronsoro 2006).

Las áreas urbanas son otra fuente de contaminación de suelo debido a la enorme producción de residuos generados por la actividad diaria. Aunado a esto existen diversos tipos de agentes contaminantes cuya procedencia es muy variada, y se consideran pasivos, ya que su papel principal es provocar una dilución de los elementos que proporcionan la fertilidad del suelo, y no tener un efecto nocivo sobre el medio ambiente, este es el caso de sustancias inertes que llegan al suelo procedentes de la construcción, extracción de material, escombreras, etc. los cuales generalmente no contienen elementos nocivos pero diluyen los nutrientes, en este apartado se incluyen los depósitos de gravas, de extracciones de canteras y minas, que no poseen efecto contaminante por no contener restos de los minerales extraídos. En el caso de escombros procedentes de la construcción, contienen abundante yeso que incrementa la salinidad, la concentración de aluminio, hierro y otros metales unidos a ellos, y bajas cantidades de plomo, cadmio y zinc primordialmente procedentes de los restos de pinturas. El cemento, ladrillos, áridos y cerámicas, terminan incorporándose al suelo por un proceso de alteración mineral muy lento, que va a cambiar sus propiedades pero no necesariamente en un sentido desfavorable (Clark y Gilmour 1993, García y Dorronsoro 2006).

Un agente común que provoca contaminación de suelo son las lluvias ácidas que modifican el pH del suelo y pueden incrementar la concentración de elementos nocivos, presente en él pero inmovilizados por insolubilización. El efecto de las lluvias ácidas es muy importante en las áreas industriales, pero se produce en todas las zonas con mayor ó menor intensidad. Estas proceden de la oxidación en la atmósfera de diversos óxidos de nitrógeno y azufre que en contacto con el agua atmosférica generan grandes cantidades de ácidos sulfúrico y nítrico preferentemente. Además de las emisiones industriales, colaboran en este fenómeno el consumo de combustibles fósiles de los vehículos terrestres y aéreos, así como la propia desnitrificación del suelo (Parton et al. 1997, Van Veen 1997, U.S. EPA 2001, Yong y Mulligan 2004).

En el estudio de la contaminación del suelo se debe tomar en cuenta factores inherentes al mismo, entre los cuales cabe considerar dos fundamentales: i) la susceptibilidad, que se refiere al grado de sensibilidad de un tipo de suelo para un determinado agente contaminante y ii) la carga crítica que indica la máxima cantidad de una sustancia que el suelo puede recibir sin que aparezcan efectos nocivos (O'Connor et al. 2005, Fedotov et al. 2005). Por otra parte, hay una serie de características del contaminante que condicionan su efecto final sobre el suelo: biodisponibilidad, movilidad y persistencia. La de mayor trascendencia es la biodisponibilidad, la cual se refiere a su capacidad para ser absorbido por los seres vivos, en este sentido la disponibilidad de cada agente contaminante puede variar en lo referente a solubilidad, posibilidad de ser retenido o acomplejado, degradado o eliminado. La movilidad se refiere a la capacidad para extenderse a lo largo del suelo y hacia otros sistemas relacionados con él, esta característica es fundamental a la hora de determinar la magnitud del problema creado, ya que por muy alta que sea la biodisponibilidad y la nocividad de un determinado agente, si su acción está localizada en el punto en que se incorpora al suelo, los efectos apenas se dejarán notar. Por el contrario, una sustancia o acción que actúe en un gran volumen de suelo, aunque sus efectos sean muy pequeños, el influjo final será muy importante. Una tercera característica es la persistencia, es decir, la capacidad para permanecer en el suelo sin ser neutralizado o degradado, esta característica marca el otro parámetro de la extensión del efecto nocivo, que es el factor tiempo. Pequeñas acciones duraderas pueden conseguir mayores efectos que grandes daños esporádicos (Manceau et al. 2000, Voegelin et al. 2002, Basta et al. 2005, O'Connor et al. 2005, Fedotov et al. 2005).

2.1.1. DINÁMICA DE METALES

Los metales pesados son altamente persistentes en suelo, con tiempos de residencia de hasta miles de años. Incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: i) quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, acomplejación y precipitación, ii) ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas, iii) pasar a la atmósfera por volatilización, iv) moverse a las aguas superficiales o subterráneas. El impacto ambiental de estos contaminantes depende en gran medida de la especie

del metal, su movilidad y disponibilidad en el suelo (Alloway 1990, Manceau et al. 2000, Voegelin et al. 2002, Basta et al. 2005).

Los procesos principales asociados con la retención y movilidad de metales pesados en suelos son la precipitación/disolución, la sorción/desorción, y la complejación, siendo el contenido en materia orgánica, arcilla, carbonatos, óxidos e hidróxidos de Hierro, los principales componentes edáficos que controlan dichos procesos a través de la regulación de las propiedades físicas (textura, estructura, permeabilidad y aireación) y físico-químicas (capacidad de intercambio iónico, pH y potencial redox) del suelo (Pierzynski et al. 2000, Yong y Mulligan 2004).

2.1.1.1. Procesos de precipitación/disolución

Las sustancias extrañas al suelo pueden formar compuestos insolubles al ser depositados en él. La naturaleza de tales agregados insolubles dependerá de la composición del suelo, de la composición del compuesto extraño, y otra parte, de las condiciones físico-químicas bajo las que se produce el fenómeno. En otros casos, la formación de los compuestos insolubles está controlada principalmente por las condiciones óxido-reducción del suelo y el pH. Este tipo de reacciones de precipitación/disolución están sujetas a limitaciones cinéticas ya que la formación de la fase sólida puede ser una reacción rápida una vez que todos los componentes se encuentran presentes, el precipitado así formado es generalmente una fase mineral de muy baja cristalinidad, muy lábil frente a cualquier cambio en las condiciones que permiten su formación; sin embargo, con el paso del tiempo esta fase va adquiriendo una mayor cristalinidad y estabilidad físico-química. No obstante, cuando uno de los componentes necesarios para formar la fase nueva se encuentra inicialmente en fase sólida en el suelo, la cinética de la reacción suele ser más lenta. Todo ello condiciona la dinámica global del proceso (McLean y Bledsoe 1992, Ross 1994, ITGE 1995, Krauskopf y Bird 1995, Riuewerts et al. 1998, Porta et al. 1999, García et al. 2000, Williams 2001, Silveira et al. 2003, Basta y McGowen 2004).

2.1.1.2. Procesos de sorción/desorción

Un proceso de sorción puede definirse como la interacción de una fase líquida con una sólida, y comprende en el detalle tres mecanismos: adsorción,

precipitación superficial y absorción. La adsorción consiste en la acumulación de una especie molecular disuelta en el líquido (adsorbato) sobre la superficie de una fase sólida (adsorbente). Es un proceso complejo, en el que se establecen fuerzas de asociación entre ambos componentes de muy diverso tipo: enlaces (covalentes, iónicos, por fuerzas de Van der Waals, por puentes de hidrógeno), intercambio de ligandos, energía de orientación dipolo-dipolo, efecto hidrofóbico. La precipitación superficial consiste en la formación de un precipitado cristalino sobre el sólido, que puede tener su misma u otra composición. Mientras que la absorción implica la incorporación de la o las fases dentro del sólido, de forma más o menos uniforme en la estructura cristalina. El desarrollo de estos fenómenos en su conjunto depende de las características del sorbato y del sorbente en varios aspectos: la naturaleza de la fase sólida, de la especie o especies implicadas, de las condiciones físico-químicas del entorno, pero sobre todo, depende de la mineralogía del suelo, puesto que cada una de las fases minerales presentes en éste muestra características propias frente a este fenómeno. En concreto, las características de la fase sólida que influyen son: i) el área superficial de la fase mineral que a su vez depende de dos factores principales: el tamaño de grano y su naturaleza intrínseca; en lo que se refiere al tamaño de grano, cuanto menor sea, mayor será la superficie específica para un mismo volumen de la fase; ii) la naturaleza de la fase, cada mineral presenta sus propias características en función de caracteres cristalográficos y físico-químicos; la carga estructural desarrollada sobre las superficies cristalinas, que puede ser de carácter eléctrico (cargas positivas o negativas no compensadas por la estructura cristalina, o que quedan libres en la superficie del cristal como consecuencia de su carácter finito), o dependientes del pH a través de la asociación o disociación de protones de los grupos funcionales de la superficie cristalina; iii) la presencia de materia orgánica húmica en el suelo, que permite el desarrollo de otros mecanismos, debido a que está formada por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos que contienen un gran número de grupos funcionales reactivos (carboxilo, carbonilo, amino, fenol, alcohol, sulfidrilo), susceptibles de enlazarse por diversos mecanismos con los metales pesados u otros componentes de la fase líquida del suelo, mediante fenómenos de complejación superficial. Por su parte, los sorbatos pueden pertenecer a tres grandes grupos, con comportamientos diferentes frente a estos procesos: especies cargadas iónicamente, especies polares no cargadas, y especies apolares no cargadas; la mayor parte de los contaminantes de origen

minero de carácter inorgánico, pertenecen al primer grupo, mientras que los dos últimos grupos corresponden fundamentalmente a especies orgánicas. Por tanto, estos contaminantes mineros participarán en procesos que impliquen la neutralización de sus cargas iónicas por los componentes del suelo (Ross 1994, ITGE 1995, Krauskopf and Bird 1995, Riuewerts et al. 1998, Porta et al. 1999, Williams 2001, Silveira et al. 2003, Basta y McGowen 2004).

2.1.1.3. Procesos de acomplejación

La formación de complejos, es un factor que puede incrementar de forma muy considerable la solubilidad de éstos. Estas reacciones pueden darse tanto con moléculas orgánicas (naturales o sintéticas) como con radicales inorgánicos. La acomplejación, puede resumirse en la reacción:



Entre los ligandos inorgánicos, el ión cloruro es uno de los formadores de complejos más eficaces en la solubilidad de metales pesados, tanto en ambientes naturales como contaminados. Por otra parte, los complejos metal-cloruros son generalmente menos tóxicos y considerablemente más móviles que los cationes metálicos en el suelo a causa de sus cargas neutras o negativas (CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}). Con respecto a los ligandos orgánicos, algunos confieren una alta toxicidad a los metales pesados correspondientes: por ejemplo, los complejos metilados del mercurio (metilmercurio, dimetilmercurio). Su formación está relacionada con la presencia en el suelo de agentes quelatantes en la fracción orgánica, de forma que a mayor contenido de dichos agentes en suelo tendremos una mayor afinidad de los metales pesados por la fracción orgánica. En concreto, la presencia en el suelo de lixiviados de materiales orgánicos residuales es uno de los factores más importantes en la inmovilización de los metales pesados (McLean y Bledsoe 1992, Ross 1994, ITGE 1995, Krauskopf y Bird 1995, Riuewerts et al. 1998, Porta et al. 1999, Williams 2001, Silveira et al. 2003, Basta y McGowen 2004).

Existen una serie de condiciones del suelo que rigen el comportamiento de la rápida liberación de sustancias almacenadas durante un tiempo, o de sus productos de descomposición. La capacidad de intercambio catiónico es decisiva en el almacenamiento de metales, y de otras sustancias de naturaleza catiónica. El pH

actúa facilitando el almacenamiento o provocando la liberación, este parámetro rige el comportamiento de la formación de complejos y la posible protonación de moléculas no polares. Cuando el pH toma valores ácidos se incrementa la solubilización de los metales lo cual puede desencadenar una gran liberación de los mismos; también influye en la modificación de la capacidad de intercambio catiónico en suelos con cargas variables, de modo que al bajar ésta, disminuye la capacidad de almacenamiento y la liberación de las sustancias retenidas, de la misma manera, se modifica el estado de la microflora que puede ser otro factor de liberación de contaminantes. El potencial óxido-reducción puede movilizar elementos tóxicos ocluidos en los compuestos de hierro y manganeso, y su modificación consigue provocar la oxidación de sulfuros, los cuales liberan metales precipitados en esa forma y que siempre provocan una fuerte acidificación que libera metales. El contenido en materia orgánica afecta la capacidad amortiguadora y la actividad biológica del suelo, sin olvidar su carácter acomplejante y su influencia sobre la estructura que modifica la aireación del suelo. La estructura es otro factor importante que regula el drenaje y afecta a la erosionabilidad de la capa superior, ya que la forma de transferencia de materiales se realiza en la fase sólida. La degradación física del suelo puede contribuir a la liberación de tóxicos ocluidos siempre que se vean afectados por el potencial de oxidación. La salinidad, puede provocar un desequilibrio sobre la formación de complejos y la relación catiónica del mismo, ello es importante porque se modifica la capacidad para absorber moléculas orgánicas poco polares y de gran tamaño (Schulin et al. 1995, Salomons y Stigliani 1995, Van Veen 1997, Morera et al. 2001, Voegelin et al. 2002, Vulkan et al. 2002, Basta et al. 2005, Sparks 2005, Egiarte et al. 2006).

De esta manera, el suelo actúa como un sistema depurador capaz de impedir o promover la movilidad de diversos contaminantes como son metales pesados, hidrocarburos, sales minerales etc., determinando en gran medida la calidad de los sistemas con los que se relaciona, como el agua, el aire o la biosfera. Cada suelo tiene una capacidad de depuración que depende de sus propiedades fisicoquímicas (textura, contenido en materia orgánica, capacidad de intercambio iónico, contenido en óxidos, pH, superficie específica y contenido en carbonatos, fundamentalmente). Cuando se alcanza ese límite, el suelo deja de ser eficaz e incluso puede funcionar como fuente de sustancias tóxicas tanto para los organismos que viven en él como para los sistemas con los que se relaciona. (Hettelingh et al. 1991, Díez et al. 2001).

2.1.2. FACTORES QUE AFECTAN LA MOVILIDAD Y ACUMULACIÓN DE LOS METALES

Los procesos de biodisponibilidad y toxicidad potencial de un metal en la solución del suelo se ven fuertemente influenciados por diversos parámetros fisicoquímicos, por lo cual resulta indispensable considerar las siguientes propiedades fisicoquímicas:

2.1.2.1. pH

El pH es uno de los parámetros de más influencia en los procesos edáficos, en la reactividad del suelo y la movilidad de los contaminantes, en general, los suelos de pH básicos presentan fenómenos de adsorción más fuertes que los suelos de pH ácido, comprobándose que suelos alcalinos presentan mayor retención de metales. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácidos, excepto por el arsénico, molibdeno, cromo y selenio, los cuales presentan mayor movilidad en suelos con pH básicos (Gerriste y Van Driel 1984, Naidu et al. 1994, Hooda y Alloway 1994a, 1994b, 1998, Suave et al. 2000). El pH es por tanto, un parámetro importante para definir la movilidad de los diferentes componentes minerales, ya que su valor influye directamente en la solubilidad de los cationes, ya sea fijándolos, disminuyendo su solubilidad aparente, con lo cual las plantas no podrán absorberlos, o por el contrario, favoreciendo su movilidad, aumentando su solubilidad provocando que la concentración de las especies resultantes alcancen niveles tóxicos (Krishnamurti y Naidu 2003).

2.1.2.2. Textura

El término textura se utiliza para representar la constitución granulométrica del suelo. Cada término textural corresponde con una determinada composición cuantitativa de arena, arcilla y limo. La textura del suelo va a determinar parámetros que definen la capacidad del suelo para retener agua, airearse, así como su respuesta y comportamiento ante los contaminantes.

La arcilla juega un papel fundamental en la movilidad de los metales en suelo ya que tiende a adsorberlos y dejarlos retenidos en sus posiciones de cambio, por el

contrario los suelos arenosos carecen de esta capacidad de fijación por lo que los metales pasan rápidamente al subsuelo y pueden llegar a los mantos freáticos (Sanchez-Básconez 2003). Las combinaciones posibles en los porcentajes de arcilla, limo y arena pueden agruparse en clases texturales, siendo la fracción de arcillas la más determinante en el comportamiento de un horizonte y en consecuencia en el comportamiento del suelo, debido a lo cual de forma simple pueden clasificarse a los suelos en: arenosos cuando el contenido de arcilla es menor al 10%, francos si el contenido de arcilla oscila entre 10 y 30%, y arcillosos cuando el porcentaje de arcillas es superior al 30% (Pierzynski et al. 2000, Sanchez-Básconez 2003, Basta y McGowen 2004, Yong y Mulligan 2004).

2.1.2.3. Mineralogía de las arcillas

El término arcilla se refiere al conjunto de minerales de pequeño tamaño de partícula, pertenecientes a la subclase de los filosilicatos. Son aluminosilicatos hidratados con estructuras de hojas, espaciamientos y contenidos en los espacios interlaminares característicos para cada mineral, las unidades principales en la formación de los minerales de arcilla son disposiciones bidimensionales de octaedros de aluminio o magnesio con hidroxilos. La diferente unión de estas capas da lugar a los diferentes minerales con sus particulares propiedades y comportamientos en cuanto a la capacidad de adsorción de metales pesados y de intercambio de cationes. De tal manera que, estos minerales ejercen una gran influencia sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos como consecuencia de su pequeño tamaño de partícula, alta superficie específica y sus propiedades para intercambiar cationes (Porta et al. 1999).

Los tipos de minerales de arcillas laminares se agrupan en cinco:

- Caolinita: Eléctricamente neutras, capacidad de intercambio baja y depende del pH.
- Iilitas (arcillas micáceas): Déficit de carga parcialmente equilibrada, no es intercambiable, capacidad de intercambio depende de las sustituciones isomórficas.
- Esmectitas: Capacidad de intercambio, actividad coloidal, plasticidad y cohesión elevadas. Poca carga eléctrica de superficie.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- Vermiculitas: Semejantes a las micas, de muy alta capacidad de intercambio y superficie específica.

Además de los minerales arcillosos anteriormente mencionados, pueden encontrarse minerales de arcillas interstratificados con propiedades intermedias respecto a los minerales componentes.

2.1.2.4. Salinidad

La salinidad viene determinada por el contenido de sales del suelo, el aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de los metales pesados por dos mecanismos, en primer lugar los cationes asociados con las sales (sodio y potasio) pueden reemplazar a metales pesados en sitios de adsorción, posteriormente los aniones cloruros pueden formar complejos solubles estables con metales pesados como el cadmio, zinc y mercurio.

La conductividad eléctrica es la magnitud que se utiliza para caracterizar el grado de salinidad de un suelo. Se basa en la velocidad con que la corriente eléctrica atraviesa una solución salina, la cual es proporcional a la concentración de sales en solución (Dorronsoro et al. 2000). La medida de la conductividad del extracto acuoso del suelo permite establecer una estimación de la cantidad de sales que contiene. Los suelos pueden clasificarse en función de su conductividad en muy salinos si su conductividad es mayor de 1150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinos si su valor de conductividad oscila entre los 650 y 1150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ligeramente salino si se encuentra entre 350 y 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y no salino si su valor de conductividad es menor de 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Doménech 1995).

2.1.2.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La CIC se define como el número de moles de iones de carga positivos adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo condiciones dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida, y relación masa-solución (Sposito 1989).

La capacidad de intercambio catiónico varía de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del tipo de arcilla y de los componentes orgánicos. Dado

que la carga neta depende de cargas permanentes y cargas variables, la CIC depende del pH, lo cual aumenta en horizontes con altos contenidos de cargas variables (Pansu y Gautheyrou 2006).

En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico mayor será la capacidad del suelo para fijar metales. El poder de adsorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y de su radio iónico hidratado, a mayor tamaño y menor valencia menor capacidad de retención (Pansu y Gautheyrou 2006).

2.1.2.6. Potencial Redox

La disponibilidad y movilidad de los metales pesados en el suelo dependen del estado de oxidación en que se encuentren y por tanto del potencial redox del suelo en unión a las variaciones de pH, y aunque la solubilidad de los metales depende del pH, no son las mismas en condiciones oxidantes o reductoras. La solubilidad del cadmio, zinc, cobre y plomo es mucho menor en condiciones reductoras que en condiciones oxidantes cuando se encuentran en medio ácido, probablemente debido a la formación de complejos organominerales y a la formación de sulfuros (Giráldez et al. 2003, Pansu y Gautheyrou 2006).

2.1.2.7. Materia Orgánica

La materia orgánica ejerce una gran influencia en las propiedades tanto físicas como químicas del suelo, ya que proporciona la capacidad de retención de agua evitando la desecación, debido a la capacidad adherente de la fracción húmica favorece la formación de agregados, mejorando la estructura granular del suelo, favoreciendo la permeabilidad y aumentando la aireación. Contribuye de manera importante al crecimiento de la vegetación proporcionando elementos esenciales como nitrógeno, fósforo y azufre en cantidades importantes, es una fuente de energía para los microorganismos, regula la disponibilidad de muchos cationes metálicos que actúan como micronutrientes y de cationes tóxicos mediante la formación de complejos estables. La presencia de funciones ácidas en muchas de las moléculas de la materia orgánica favorece una acción reguladora ayudando al mantenimiento del pH. La materia orgánica reacciona con los metales dando lugar a complejos de cambio o quelatos de tal manera que los metales migran con mayor facilidad a lo

largo del perfil, sin embargo, la materia orgánica fija con tal fuerza a algunos metales que quedan no disponibles para las plantas (Chambers et al. 2002, Sanchez-Básconez 2003).

La complejación por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de los metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida, por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación de los organismos del suelo, es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Aún así, la presencia de abundantes complejos puede reducir la concentración de los iones tóxicos en la disolución del suelo (Gerriste y van Driel 1984, Almendros et al. 1990).

La variación del contenido de materia orgánica en gran medida depende del tipo de vegetación del suelo así como de la estación del año. Suelos arenosos donde el contenido de arcilla es menor al 10% suelen ser pobres en materia orgánica debido a una fuerte mineralización provocada por la aireación excesiva. En suelos francos con contenidos de arcilla oscilantes entre 10 y 30% la adecuada presencia de arcilla refuerza la acción del complejo arcillo-húmico, restando importancia al contenido de materia orgánica. Por su parte los suelos arcillosos que contienen más del 30% de arcilla son ricos en materia orgánica ya que no se presentan fenómenos de mineralización debido a la falta de aireación (Gerriste y van Driel 1984, Alloway 1990, Almendros et al. 1990, Chambers et al. 2002, Sanchez-Básconez 2003).

2.1.3. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE LOS METALES

Para estimar la biodisponibilidad, el potencial de lixiviación y la removilización de los metales pesados bajo pequeños cambios en las condiciones ambientales es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran. La técnica de extracción secuencial o esquema de especiación, se aplica extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad de separar metales pesados o definir fracciones geoquímicamente no es perfecto, es útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los residuos mineros y sedimentos contaminados (Perez-Cid et al. 1999, Pueyo et al. 2001, Filgueiras et al. 2002, Sauquillo et al. 2003, Hlavay et al. 2004, Fuentes et al. 2004, Brunori et al.

2005, Pérez-González 2005, Stehouwer et al. 2006, Perez de la Mora et al. 2007, González-Flores et al. 2009).

La extracción secuencial ofrece un mejor contraste entre anomalía y fondo geoquímico, que un análisis total. El empleo de estas metodologías secuenciales suministra información más detallada sobre el origen, forma de aparición, disponibilidad biológica, fisicoquímica, movilización y transporte de metales pesados, toxicidad, del impacto ambiental de las distintas fracciones y de la posible bioasimilación de los distintos metales por organismos (Perez-Cid et al. 1999, Filgueiras et al. 2002, Hlavay et al. 2004, Pérez-González 2005, Brunori et al. 2005, Gonzalez-Flores et al. 2009).

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier et al. (1979), y ésta ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores de especiación como los métodos de Förstner, Salomons y Förstner, Meguellati, etc. Entre los diversos procedimientos existentes, los métodos de extracciones selectivas son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de metales pesados en los jales. A través de una serie de extracciones químicas sucesivas, se consigue remover los constituyentes más importantes de los jales: carbonatos, óxidos de hierro-manganeso, y metales asociados a los minerales del residuo.

Dicha técnica comprende varias etapas de extracción química en las que se utilizan reactivos de distinta fuerza para separar las especies metálicas en distintas fracciones. Estos procedimientos están muy influenciados por factores experimentales como la elección de reactivos, tiempos de extracción y relación extractante/sedimento, así como problemas analíticos como una incompleta selectividad y posible readsorción. Sin embargo a pesar de estos inconvenientes, la metodología de extracción secuencial ha sido ampliamente utilizada y con considerable éxito para obtener información sobre la biodisponibilidad y comportamiento geoquímico de los elementos en el suelo (Tessier et al. 1979, Filgueiras et al. 2002, Hlavay et al. 2004, García-Rico et al. 2004, Brunori et al. 2005, González-Flores et al. 2009).

Las extracciones químicas secuenciales constituyen una metodología operativa consistente en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas. La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar,

con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica. A esta distribución se le ha denominado fraccionamiento, y se ha comprobado que el reparto elemental determinado mediante la aplicación de una metodología de este tipo tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la biodisponibilidad de los elementos químicos en condiciones naturales (Nirel y Morel 1990, López-Julián y Mandado-Collado 2002).

Una de las primeras técnicas de fraccionamiento de metales es el método de extracción secuencial de Tessier et al. (1979), del cual se obtienen cinco fracciones:

Fracción I: La solución de $MgCl_2$, es capaz de extraer los metales que se encuentran formando parte de complejos orgánicos e inorgánicos solubles así como los metales unidos mediante atracción electroestática a la superficie de distintas fases sólidas. Esta desorción no es completa ya que parte de los metales se encuentran en lugares de adsorción específicos de los cuales no pueden ser desplazados por el ión Mg^{2+} , sobre todo aquellos adsorbidos sobre aquellas superficies de los constituyentes del suelo que tienen mayor afinidad por cationes como Cu^{2+} y Zn^{2+} que por los cationes Mg^{2+} . Esta extracción sería más efectiva si se realizara a un pH menor pero se destruirían otras fases sólidas como los carbonatos (García-Rico et al. 2004, Pérez-González 2005, González-Flores et al. 2009).

Fracción II: el $NaOAc/HOAc$ a $pH=5$ disuelve los carbonatos liberándose los metales coprecipitados o difundidos desde la superficie en sus redes. Además en esta extracción se completa la liberación de los metales asociados a posiciones de cambio sobre arcillas y materia orgánica. El ajuste del pH es un factor muy importante porque a valores menores de pH se produce un ataque parcial de los oxihidróxidos de Fe y Mn (Tessier et al. 1979, Pérez-González 2005, González-Flores et al. 2009).

Fracción III: el $NH_4OH.HCl$ reduce los óxidos de Fe y Mn a sus formas ferrosa y manganosa, y mantiene los metales liberados en disolución. Pérez-González (2005) llegaron a la conclusión de que dependiendo del metal a estudiar, el clorohidrato de hidroxilamina no ataca con efectividad a los óxidos bien cristalizados.

Fracción IV: el H_2O_2 libera los metales unidos a materia orgánica por oxidación de la misma, su acción se ve potenciada en medio ácido aunque no logra atacar a los compuestos orgánicos más estables. La adición de NH_4OAc al final del proceso previene la adsorción de los metales liberados a otros compuestos oxidados presentes en la matriz del residuo del suelo. Con estos reactivos también se liberan los metales

asociados a sulfuros secundarios, precipitados en ambientes reductores; sin embargo, los sulfuros primarios, fuentes naturales de metales pesados, apenas son alterados (Tessier et al. 1979, Pérez-González 2005).

Fracción V: en esta última fracción se atacan los residuos constituidos por las fases minerales menos alterables: silicatos, restos de materia orgánica, óxidos y sulfuros que debido a su alto grado de cristalinidad no se han solubilizado previamente. Se trata de una fracción de escaso impacto ambiental ya que la liberación de los metales pesados se produce a largo plazo (Pérez-González 2005).

Las fracciones más peligrosas, desde el punto de vista ambiental, son las correspondientes a la fracción de metal adsorbida como ion intercambiable y la asociada a carbonatos, que liberan el metal al producirse un descenso en el pH, la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso, que puede liberar el metal por cambios en el potencial redox, lo que representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT) bajo condiciones naturales. El metal intercambiable y unido a materia orgánica y sulfuros puede ser fácilmente movilizado por reacciones de cambio iónico, descomposición y transformación de la materia orgánica, que pueden tener lugar bajo distintas condiciones medioambientales (Perez-Cid et al. 1999, Filgueiras et al. 2002, Hlavay et al. 2004, Garcia-Rico et al. 2004, Pérez-González 2005, Gonzalez-Flores et al. 2009).

2.1.4. VALORES GUÍA PARA METALES

Países como Holanda, España, Estados Unidos, Inglaterra, China, etc., disponen de una regulación en materia ambiental referida a contaminantes químicos en suelo. Sin embargo, cabe destacar que los niveles máximos recomendados varían de un país a otro de acuerdo al uso al que está destinado el suelo. En general, los límites máximos son más exigentes para suelos de uso agrícola que para uso residencial y recreativo y menos exigentes para suelos de uso industrial. Para definir los umbrales de toxicidad para los distintos contaminantes, se calculan los valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados, a partir de este fondo geoquímico se puede establecer los umbrales mínimos que pueden representar contaminación y definir los niveles de toxicidad, estos niveles han de ser contrastados con estudios sobre las repercusiones en vegetales y animales.

Los suelos no se consideran contaminados a menos que exista una concentración umbral que empiece a afectar los procesos biológicos. Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los "niveles de referencia" que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los "niveles de intervención" que obligan ya a tomar medidas correctivas como se muestra en el Cuadro 1. (U.S. EPA 1977, Pierzynski et al. 2000, Yong y Mulligan 2004, García y Dorronsoro 2006).

Cuadro 1. Valores guía para la clasificación de la contaminación de suelos y sedimentos ($\mu\text{g/g}$)

	Moderadamente contaminado	Muy contaminado	Efecto medio	Efecto severo
	(1)	(2)	(3)	(4)
Arsénico	2-8	>8	6	33
Bario	20-60	>60	-	-
Cadmio	-	>6	0.6	10
Cromo	25-75	>75	26	110
Cobre	25-50	>50	16	110
Hierro	17000-25000	>25000	-	-
Plomo	40-60	>60	31	250
Manganeso	300-500	>500	460	1100
Mercurio	-	1	0.2	2
Níquel	20-50	>50	16	75
Zinc	90-200	>200	550	4800

Fuente: (1) y (2): Guidelines for Pollution Classification of Great Lakes Harbor Soils and Sediments ($\mu\text{g/g}$). Adaptado de USEPA (1977). (3) y (4): Soils and Sediments Quality of Ontario Ministry of the Environment and Energy for nutrients and metals. Adaptado de OMEE (1992).

2.2. CONTAMINACIÓN DE SEDIMENTOS CON METALES

Los metales pesados son elementos químicos que en su mayoría se pueden encontrar en la naturaleza tanto en los medios sólido, líquido y formando parte de los organismos vivos. En su forma natural, los metales se encuentran cerca de yacimientos mineros, en cantidades mínimas, con relación a las introducidas por la actividad humana. Los metales pesados, una vez presentes en el ecosistema acuático, pueden ser acumulados en los sedimentos que son excelentes adsorbentes de contaminantes (Sabri et al. 1993). Así mismo, la acumulación puede tener gran impacto sobre los organismos del río (Grosser et al. 1994, Hoiland et al. 1994, Vingard 1996).

No obstante que los organismos vivos cuentan con mecanismos para mantener equilibrios internos y evitar la intoxicación, bajo ciertas condiciones estos mecanismos pueden ser insuficientes y producir daños tanto a nivel del metabolismo

de los organismos, como a nivel de la transmisión de la información genética y por tanto afectar crecimiento o composición genética de las poblaciones, y así afectar la estructura y función de los ecosistemas mediante la alteración de la estructura de las comunidades y los flujos de materia y energía (Perin et al. 1997, Anandraj et al. 2002).

Por otro lado, la dinámica de los metales pesados en sedimentos es compleja y depende de su naturaleza química, así como de los cambios cíclicos, direccionales y esporádicos a los que están sujetos los ecosistemas. Así mismo, en el medio acuático los metales pesados pueden encontrarse disueltos en iones libres o mediante la asociación a otras moléculas o partículas de materia orgánica (Morrisey et al. 1994, Haynes y Kuaw 2002, Del Valls et al. 2002).

La contaminación de ríos y arroyos por metales pesados se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves del siglo XXI, debido a la eliminación inadecuada y a menudo negligente de los residuos industriales, su vertido incontrolado a los cursos del río va contaminando agua, sedimentos y suelo, constituyendo un grave problema de contaminación ambiental, ya que los ríos constituyen un sistema de circulación lineal, vectorial, jerarquizado y estructurado para trasladar sedimentos y fluidos vitales a través de las cuencas hidrográficas y sus desembocaduras, realizando complejas reacciones dinámicas, mecánicas, energéticas, químicas y bioquímicas con el propósito de dar sustento en todo su recorrido a la vida en diferentes formas y tomando en reemplazo sales, minerales, sedimentos y contaminantes de la superficie terrestre (Sande et al. 2005).

La evaluación de los sedimentos juega un papel importante en el mantenimiento de la calidad del agua, debido a la capacidad asimilativa de los mismos para ligar, inmovilizando en ocasiones en forma casi permanente a metales pesados, herbicidas y plaguicidas. Por otro lado, cuando se alteran ciertas condiciones físico-químicas, provocadas por efectos mecánicos (ejemplo: dragado/construcción de puentes, canalizaciones) o se generan procesos biológicos en el fondo de los cuerpos hídricos, estos compuestos tóxicos y otros convencionales suelen liberarse, tanto desde los sólidos suspendidos como desde el sedimento en el fondo del cuerpo de agua. Algunos de ellos sólo ejercen demanda de oxígeno para su estabilización, otros más tóxicos afectan severamente a la biota, alterando la ecología del medio circundante al deteriorar la calidad de la columna de agua circundante,

generando riesgos para la salud humana y el aprovechamiento integral del recurso (Carrizo 1996).

La existencia de sedimentos contaminados, constituye tanto una amenaza potencial como real de aporte de contaminación a la columna de agua, que afecta los usos previstos de la fuente en cuestión, pese a las restricciones que se hayan impuesto para controlar las descargas contaminantes puntuales o distribuidas en la cuenca de aporte al río (Carrizo 1996).

Las concentraciones de los diferentes elementos contaminantes vertidos al río quedan registradas históricamente en el sedimento al que llegan. Los cambios en los niveles de equilibrio, vinculados a un mejor o peor tratamiento de los efluentes o a la desaparición de la planta industrial, se ven reflejados en las capas formadas durante los períodos de operación respectivos (Sans y Ribas 1999). Es decir, en la interface agua/sedimento, que quede finalmente expuesta, estará el nivel de concentración del contaminante derivado de la situación temporal respectiva, que puede implicar picos o valores no significativos para el parámetro en cuestión (Sans y Ribas 1999).

Respecto al sedimento que se halla en el fondo del cuerpo hídrico analizado, puede que se halle en movimiento (caso de ríos, arroyos y canales) o relativamente quieto (cuerpos lacustres), en función de la situación y comportamiento de la columna de agua circundante y régimen hidrológico respectivo (Carrizo 1996).

Durante muchos años, las fuentes superficiales de agua se han contaminando cada vez más debido al aumento de la actividad industrial y agrícola. La amplia variedad de químicos orgánicos y metales pesados producidos y usados por la industria han provocado problemas de salud pública y problemas ambientales (Sawyer et al. 2001). Los desechos del sector agrícola, tales como el fósforo y nitrógeno, pueden originar la eutroficación de aguas dulces y saladas. La liberación de compuestos orgánicos volátiles, por parte de la industria, pueden llegar a ser tóxicos tanto para la vida acuática (peces) como para el hombre (Kiely 1999). Prácticamente el 80% de los elementos conocidos por el ser humano son metales.

Actualmente el sector industrial emplea una gran cantidad de metales en sus procesos productivos. El amplio uso de los metales ha provocado la liberación de estos al medio ambiente a través de los desechos líquidos y sólidos de este sector productivo (Gadd y White 1993, Schiewer y Wong 2000).

Metales como Se, Co, Si, Cu, Fe, Zn, Mo y Ca, tienen la capacidad de formar enlaces covalentes con lo cual participan en las reacciones catalíticas de los seres

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

vivos. Los metales que realizan esta función son conocidos como oligoelementos. No obstante la importancia de estos elementos para algunas reacciones catalíticas, cuando se pasa la concentración adecuada de estos oligoelementos se pueden presentar problemas de toxicidad. Existe otro grupo de metales (Mn, Se, Al, Cr, Co, Cu, As, Cd, Ag, Hg, Zn, Fe, Ba, Ni, Sn, Mo, Pb) que son muy parecidos a los oligoelementos. Las características químicas de los metales pesados permiten que éstos reemplacen a los oligoelementos, en consecuencia, pueden interactuar con los seres vivos provocando diversos efectos tóxicos (Batts y Cubbage 1995, Baruah et al. 1996, Ouki y Kavannagh 1999, Álvarez y Trento 2004).

La peligrosidad de los metales pesados es mayor, con respecto a contaminantes orgánicos, ya que estos no son química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, permanecen en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros organismos, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación (Batts y Cubbage 1995, Baruah et al. 1996, Álvarez y Trento 2004).

2.2.1. FACTORES QUE DETERMINAN LA MOVILIDAD DE METALES EN SEDIMENTOS

La movilidad de los metales es un factor importante que determina su biodisponibilidad por las plantas y microorganismos que toman los elementos disueltos en la solución del suelo (Kabata-Pendias y Pendias 1992). Por otro lado, la retención y pérdida de los metales está influenciada por la precipitación, saturación de agua, velocidad de desplazamiento del agua, quelación, pH, interacción con otros constituyentes del suelo, adsorción y procesos de óxido-reducción (Flores et al. 1999).

2.2.1.1. Incremento de la salinidad del medio acuático

El incremento de la salinidad en el medio acuático puede deberse a condiciones de alta evaporación o a efecto de marea, generando una competencia entre los cationes disueltos y los iones metálicos adsorbidos. Aguas abajo de la interface o sección del río alcanzada por el efecto de marea, suele darse la

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

movilización de elementos tales como mercurio (Hg), zinc (Zn), cromo (Cr^{+6}), plomo (Pb), cobre (Cu) y arsénico (As), provenientes de la precipitación de compuestos de los efluentes industriales que suelen llegar al río. En estos procesos influye además el déficit de oxígeno, que favorece la formación de complejos orgánicos solubles, decreciendo consecuentemente la porción de los sulfuros metálicos respectivos, que aportan ahora el elemento tóxico (Petrovich et al. 1999).

2.2.1.2. Disminución del pH y lixiviación debida a ácidos orgánicos

El pH afecta la especiación química y la movilidad de muchos metales dado que este factor juega en sí mismo un papel importante en las interacciones de los metales con parámetros como la dureza del agua (principalmente carbonatos) y con los compuestos orgánicos (Prosi 198, Baruah et al. 1996, Bilos et al. 1998)).

La ventaja de un pH superior a 6.0 y un alto nivel de materia orgánica y arcilla, es conservar una baja actividad de los iones de los metales en la solución. Además con un pH elevado no se tendrán problemas de toxicidad por un incremento en la disponibilidad de los metales, ya que dichos iones son casi totalmente adsorbidos, fijados o precipitados (Petrovich et al. 1999). Los cambios de pH pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por las sustancias orgánicas. La presencia de ácidos orgánicos también afecta a las partículas metálicas atrapadas en el sedimento, lixivando y liberando a estos compuestos (Prosi 1981, Calmano et al. 1996). A pH bajos los hidrogeniones están fuertemente retenidos en las superficies de las partículas, pero a pH altos los H de los grupos carboxílicos primero y de los OH después, se disocian y los H^+ pueden ser intercambiados por cationes.

2.2.1.3. Cambios en el Potencial Redox

El potencial redox de un ambiente dado influye sobre los fenómenos de especiación metálica. El decrecimiento del potencial redox, es causado principalmente por la actividad microbiana asociada al incremento de materia orgánica, que si en el sedimento reinaran condiciones óxicas podría haber sido completamente oxidada a CO_2 eliminándose del medio el carbono orgánico de la misma. La materia orgánica en solución puede transformar por ejemplo: al $\text{Fe}(\text{OH})_3$

de los sedimentos a Fe^{++} soluble, algunos de los metales que llegaron al sedimento por mecanismos de coprecipitación pueden ser removilizados y liberar sus toxinas en el medioambiente. Estudios efectuados vinculados con la redisolución de compuestos de cobre, zinc y cadmio, han establecido que el proceso está más ligado a la actividad microbiana y posterior formación de complejos que a la migración de los elementos metálicos (Babich y Stotzky 1983; Förstner et al. 1990).

2.2.1.4. Materia orgánica

La materia orgánica desempeña un papel fundamental en la movilidad y en el transporte de contaminantes y nutrientes (Vaca et al. 2006). Esta puede ser considerada como el factor más importante que influye en la sorción y en la formación de complejos metálicos, basadas en la capacidad de quelación de los componentes orgánicos (Seoáne 1999). La materia orgánica soluble o particulada, altera la distribución de los metales pesados, produciendo una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en la forma coloidal y en suspensión, así como en sedimentos (Campell y Tessier 1989, Lee et al. 1997, Gonsior et al. 1997, Vaca et al. 2006).

2.3 TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN DE SUELO Y SEDIMENTOS CONTAMINADOS CON METALES

Las tecnologías de remediación de suelo pueden clasificarse con base en los siguientes principios: estrategia de remediación, lugar en el cual se va a realizar la remediación y tipo de tratamiento. Son tres las estrategias básicas que pueden usarse separadamente o en conjunto para remediar la mayoría de los sitios contaminados: (i) destrucción o modificación de los contaminantes con el fin de alterar la estructura química del xenobiótico, (ii) extracción o separación de los contaminantes aprovechando sus propiedades físicas y/o químicas, (iii) aislamiento o inmovilización del contaminante, en la cual se le estabiliza, solidifica o agrega un aditivo. De acuerdo al lugar donde se va a realizar la remediación se distinguen dos tecnologías: (a) in situ, cuando la extracción o remoción de los contaminantes se lleva a cabo sin la necesidad de excavar el suelo; es decir, en el mismo lugar donde se encuentra el suelo contaminado, (b) ex situ, se requiere la excavación, el dragado

o cualquier otro proceso para remover el suelo de su sitio original. En cuanto al tipo de tratamiento, esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación: (1) tratamiento biológico, utiliza las actividades metabólicas de ciertos organismos para degradar, transformar o remover los contaminantes (2) tratamientos fisicoquímicos, en los cuales se utilizan las propiedades físicas y químicas del contaminante o del medio contaminado, para destruir, separar o contener la contaminación, y (3) tratamientos térmicos, utilizan calor para incrementar la volatilización, quemar, descomponer o inmovilizar los contaminantes en el suelo (Braithwaite 1994, Levin y Gelat 1997, Van Deuren et al. 1997, Sellers 1999, USEPA 2001, Volke y y Velasco 2002).

A pesar de que el suelo es un sistema abierto en el espacio y en el tiempo, evoluciona transformándose hasta alcanzar el equilibrio con las condiciones ambientales y a partir de ese momento tiende a permanecer estable de tal manera que el suelo puede considerarse como un sistema depurador porque es capaz de degradar o inmovilizar los contaminantes, sin embargo se han desarrollado una gran cantidad de técnicas para remediar suelo contaminado con metales, algunas de las cuales consisten en tratamientos como lavado de suelo, limpieza ácida, aplicación de cenizas y reemplazo de suelo además de otras técnicas electrocinéticas. Estas técnicas se pueden aplicar sólo ex situ; además de ser costosas presentan un fuerte potencial nocivo para el ecosistema terrestre (Mulligan et al. 2001, Virkutyte et al. 2002, Tokunaga y Hakuta 2002, Hong et al. 2002, Calace et al. 2005).

El procedimiento general de remediación de suelo contaminado consiste en excavar la zona afectada, sacar el suelo contaminado y posteriormente rellenar con suelo limpio, o realizar un tratamiento al suelo antes de rellenar la excavación. Esta técnica es, sin embargo, ambientalmente destructiva y extremadamente costosa. Las alternativas de tratamiento del material para relleno incluyen remediación biológica in situ, estabilización física y química; la cual incluye técnicas como vitrificación, recubrimiento con asfalto, y finalmente la aplicación de modificadores inorgánicos para inactivar y/o inmovilizar al metal (Vangronsveld y Cunningham 1998, MacGowen et al. 2001, Hartley et al. 2004).

Otras técnicas de remediación denominadas suaves, consisten en adicionar al suelo material capaz de reducir el riesgo de que los contaminantes lleguen a los mantos freáticos, aguas superficiales etc., inmovilizando sus especies más móviles (Shuman et al. 2002, Li et al. 2002, Chen y Liu 2006, Lock y Janssen 2003, Álvarez-

Ayuso y García 2003, Calace et al. 2005). La adsorción es una tecnología que se basa en la unión del suelo con otros materiales como el cemento, limo, ó polímeros orgánicos para transformar las especies tóxicas de metales, presentes en suelo contaminado, en especies más manejables y con menor toxicidad, ya sea por inmovilización física o química del metal. Esta es una alternativa más efectiva aunque costosa y puede ser aplicada in situ, así mismo es una técnica eco-sustentable (Calace et al. 2005).

La inactivación ó inmovilización in situ del metal es una técnica mediante la cual un aditivo es incorporado y mezclado al suelo contaminado. El metal tóxico se une al aditivo y se disminuye su movilidad. El objetivo es cambiar la especie de los metales reduciendo su lixiviación y biodisponibilidad, formando minerales estables del metal o precipitados. (Egemen y Yurteri 1996, Vangronsveld y Cunningham 1998, MacGowen et al. 2001, Hartley et al. 2004).

La inmovilización química es otro método de remediación que previene el transporte de los metales a las capas profundas del suelo y la posterior lixiviación a los mantos acuíferos, enfocándose en reducir la biodisponibilidad, solubilidad y extractabilidad del metal. Diversos materiales naturales y sintéticos como los carbonatos, rocas, fosfatos, agentes alcalinos, zeolitas, arcillas minerales y materia orgánica han sido probados con el fin de evaluar su capacidad para inmovilizar metales pesados. Estos aditivos pueden inmovilizar a los metales por varias vías. Primeramente, se cambian las condiciones ácidas a alcalinas provocando la precipitación de la fase antes insoluble, la cual está conformada principalmente por metales unidos a carbonatos o fosfatos, mientras una pequeña fracción es coprecipitada en forma de hidróxidos. La segunda fase consiste en incrementar las condiciones alcalinas que promueven tanto el proceso de sorción como de complejación del metal. En la tercera fase, la retención del metal se lleva a cabo por intercambio de cationes adicionando zeolitas (Vangronsveld et al. 1996, Vangronsveld y Cunningham 1998, Boisson et al. 1999, Chen et al. 2002, Nissen et al. 2000, Basta et al. 2001, Seaman et al. 2001, Castaldi et al. 2005, Halim et al. 2005, Querol et al. 2006).

La estabilización/solidificación adicionando cemento, limo y/o cenizas ha sido un método muy utilizado para inmovilizar los metales que contaminan el suelo. Esta técnica puede ser capaz de inmovilizar diversas concentraciones de metales, especialmente niveles bajos, así como de inmovilizar un metal específico. Consiste

en retener por adsorción los contaminantes dentro de una matriz de cemento, limo ó cenizas debido al carácter alcalino de los mismos y su capacidad para formar sales fosfatadas de los metales. Durante este tratamiento, los residuos potencialmente peligrosos pueden ser minimizados, convirtiendo estos contaminantes en sus formas menos solubles, menos móviles ó menos tóxicas, encapsulando el metal en un sólido monolítico con una gran integridad estructural. En esta técnica es muy importante tomar en cuenta la forma de almacenar y reusar el producto terminado, por lo que se hace necesario la cuantificación del impacto ambiental del material que se utilizará para inmovilizar/solidificar a los contaminantes en el escenario real, con el fin de garantizar la inmovilización del metal (Abbot et al. 2001, Jing et al. 2004, Halim et al. 2005, Moon y Dermatas 2006, Chen y Liu 2006).

2.3.1. BIOSÓLIDOS

Los lodos tratados ó biosólidos se definen como productos sólidos primordialmente formados por materia orgánica, obtenidos de los procesos de tratamiento de aguas residuales, pueden ser reciclados exitosamente; por su contenido en materia orgánica y nutrientes que tienen la capacidad de aumentar la productividad forestal y agrícola del suelo, además de mejorar varias características del mismo, aunado a que la materia orgánica es capaz de formar complejos estables con varios metales, por lo cual, puede ser una buena práctica para remediar suelos contaminados con metales pesados ya que sirve para la separación pasiva de estos contaminantes. Los biosólidos son un producto inevitable de los tratamientos modernos de aguas residuales, y se generan en forma secundaria, posterior a un proceso biológico o como residuo industrial; tal es el caso de los lodos de la industria alimentaria, la industria del papel, el bagazo de caña o lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, entre otros (USEPA 1993, Goldstein y Steuteville 1996, Hettiarachchi et al. 2006).

2.3.1.1. Uso de biosólidos como método de remediación de suelo

El aprovechamiento actual del lodo residual de plantas de tratamiento de aguas ha sido muy limitado. Su principal aplicación ha sido como fertilizante en agricultura y acondicionador de suelo. Esta aplicación tiende a la baja por cuestiones

de riesgo a la salud. Los Estados Unidos han incrementado la normatividad (EPA-Environmental Protection Agency-Reglamento Federal 503) para el uso de los lodos como fertilizante y la Unión Europea actualmente prohíbe el uso de éstos como abono de suelo agrícola. Actualmente, en nuestro país la mayoría de los lodos terminan mezclados con tierra y depositados en rellenos para su degradación posterior. La existencia de metales pesados en los lodos se presenta cuando las plantas de tratamiento reciben aguas provenientes de la industria. Esta situación no es el común denominador para la mayoría de las plantas de tratamiento, por lo que, en general, la mayoría de los lodos en nuestro país contienen bajas concentraciones de metales pesados. Esta situación se presenta cuando las plantas tratadoras reciben tanto aguas sanitarias como aguas pluviales, siendo estas últimas las responsables de incrementar el contenido de sólidos inorgánicos en los lodos (CNA 2004, USEPA 1993)

Las características de los biosólidos dependen del proceso que se utilizó para estabilizarlos, y disminuir su carga de patógenos, estos procesos traen como consecuencia un incremento del pH, lo cual es deseable ya que los pH alcalinos disminuyen la biodisponibilidad del metal. Alternativamente, los biosólidos pueden ser sometidos a un proceso de compostaje, resultando en la transformación de compuestos orgánicos a ácidos húmicos y fúlvicos, los cuales contribuyen a la habilidad de los biosólidos para limitar la bioaccesibilidad de metales, ya que poseen propiedades coloidales que aumentan la concentración y composición de los electrolitos presentes en suelo, así como el pH. (Stevenson 1994, Temminghoff et al. 1997, Al-Wabel et al. 2002).

La estabilidad, que se refiere al grado de humidificación y maduración, son factores importantes para la aplicación exitosa de los biosólidos, tanto para propósitos agrícolas como de remediación (Iannotti et al. 1994, Butler et al. 2001). El uso de biosólidos implica mecanismos físico-químicos por los que las especies metálicas son sorbidas y/o acomplejadas en el material orgánico, siendo los procesos de sorción esencialmente procesos de intercambio iónico, en los cuales los iones metálicos son intercambiados hacia componentes de carga opuesta unidos a la materia orgánica; en general, depende del pH del suelo y de las características químicas del metal. Generalmente, la capacidad de los biosólidos para disminuir la biodisponibilidad de los metales pesados se basa en reacciones de adsorción y formación de complejos metálicos fácilmente precipitables, ya que los tres

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

principales constituyentes coloidales de los biosólidos, arcillas minerales, óxidos metálicos y la materia orgánica, son sorbetes importantes de metales pesados, debido principalmente a su capacidad de intercambio catiónico y a su habilidad para formar complejos mediante sus grupos reactivos como son los carboxilos e hidroxilos (Smith y Durham 2002, Brown et al. 2003, Cruz-Guzmán et al. 2003).

2.3.1.2. Importancia de la materia húmica en los biosólidos

Materia orgánica es la terminología usada para referirse más específicamente a una mezcla heterogénea compuesta de un gran número de productos provenientes de las transformaciones que ocurren como resultado tanto de reacciones químicas que incluyen demetilaciones, oxidaciones y reducciones, como de reacciones biológicas como son las reacciones catalizadas por enzimas microbianas (Yong y Mulligan 2004). Estas transformaciones conocidas como proceso de humificación origina sustancias húmicas que son una mezcla de polímeros aromáticos ricos en grupos funcionales, consistentes en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas (Otten et al. 1997, Pierzynski et al. 2000, Yong y Mulligan 2004).

Las sustancias húmicas se encuentran con gran frecuencia en el medio natural, en el suelo, sedimento, agua, por tanto su composición presenta gran dinamismo representando a un estado de la materia orgánica diferente según las condiciones de su formación. Estas sustancias húmicas están asociadas mediante uniones de carácter débil como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y en algunos casos por enlaces covalentes. Se caracterizan por tener una estructura química muy compleja y amorfa, carácter ácido, color oscuro y elevado peso molecular. Se considera que están formadas por un esqueleto fundamentalmente aromático a base de heterociclos nitrogenados, quinonas, fenoles, ácidos benzoicos de cadenas alifáticas laterales. Más que polímeros tridimensionales, las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre los diferentes puntos de los tramos lineales (Almendros et al. 1990).

Existen tres grupos de sustancias húmicas atendiendo a sus solubilidades:

- Ácidos húmicos: Fracción soluble en condiciones alcalinas.
- Ácidos fúlvicos: Fracción soluble a cualquier pH.
- Huminas: Fracción insoluble en agua a cualquier pH.

Los grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas son muy numerosos y variados. Incluyen grupos carboxilos, carbonilos, hidroxilos, sulfhídricos, aminos, sulfónicos, etc. Los grupos carboxilos e hidroxilos son los principales responsables de su elevada capacidad de intercambio catiónico dependiendo del pH, así como de su capacidad de acomplejar metales, se considera que estos grupos están directamente implicados en la interacción con compuestos orgánicos catiónicos y otros componentes como los óxidos metálicos, y los minerales de las arcillas.

Por su naturaleza aromática y contenido de grupos funcionales polares, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrofóbico e hidrofílico. Así las estructuras lineales pueden adoptar en soluciones acuosas una conformación esférica de forma que las regiones hidrófobas quedan hacia el interior mientras que la mayoría de los grupos polares quedan próximos a la periferia (Vaca-Paulín et al. 2006).

La materia húmica es importante ya que no sólo le da estabilidad al suelo, sino que además es la fracción en la cual se llevan a cabo diversos procesos asociados con la atenuación de la contaminación, y la capacidad de retención de agua. Al ser su composición química muy variada, los productos orgánicos que son fácilmente degradables van desapareciendo, al paso del tiempo, las moléculas orgánicas con enlaces resistentes a la degradación biológica se van acumulando de tal manera que su proporción aumenta (Hayes y Swift 1995). Los componentes húmicos, ácidos húmicos y fúlvicos, poseen propiedades coloidales (Stevenson 1994); en consecuencia, la movilidad de los coloides orgánicos presentes en la materia húmica está en función del pH, y de la concentración y composición de los electrolitos (iones monovalentes y divalentes).

El uso biosólidos con alto contenido de materia húmica reduce no sólo la biodisponibilidad, sino también la solubilidad de algunos metales, ya que contienen altas concentración de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al, los cuales han demostrado formar precipitados heterogéneos que presentan una gran capacidad de adsorber metales pesados (quimisorción de aniones y cationes en superficies de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn) (Essington y Mattigod 1991, Li et al. 2002), además de un muy alto (mayor del 50%) contenido de materia orgánica, provocándose la formación de quelantes con la materia orgánica disuelta, unión caracterizada por una gran fuerza iónica y/o de adsorción (MacBrite et al. 1999, Goldtein y Steuteville

1996, Wu y Ma 2001, Li et al. 2002, Chambers et al. 2002, Brown et al. 2003, Toribio y Romanya 2006). Sin embargo, se desconoce si la combinación de los fenómenos de precipitación y sorción puedan estar controlando la solubilidad de los de los metales (Brown et al. 2003, Al Wabel et al. 2002), así mismo existen pocos estudios sobre la modificación.

2.4. DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO

El Distrito Minero de Guanajuato se localiza en la porción centro occidental del estado del mismo nombre. Tiene una longitud de 20 km, con un ancho de 16 km ocupando un área de 320 km, en este distrito existieron tres épocas metalogénicas: en el Cretácico, el Paleoceno y el Oligoceno (Randall-Roberts et al. 1994). Durante el Cretácico se formaron cuerpos tabulares de sulfuros masivos hospedados en rocas Mesozoicas del CVSG (Randall-Roberts et al. 1994). En la zona norte del distrito se han localizado dos cuerpos de sulfuros masivos que representan 1 Mt, con leyes de 80 % de FeS₂, 3 ppm de Ag, 0.2 ppm de Au, 16 ppm de Sn y 0.2 % de Zn (Miranda-Gasca 2000). En el Paleoceno se emplazó un batolito granítico hacia el oeste del distrito.

Tanto en el intrusivo como en el halo de alteración se formaron yacimientos de tungsteno, selenio, bismuto, cobre, plata, plomo y zinc e incluso se detectaron trazas de minerales radioactivos en algunos cuerpos pegmatíticos (Martínez-Reyes et al. 1995). La época más importante de mineralización fue en el Oligoceno y estuvo asociada a la actividad volcánica del Terciario atribuida a procesos de subducción. La mayoría de los yacimientos minerales que se encuentran en la Sierra Madre Occidental se emplazaron en vetas epitermales rellenando fisuras (Clark et al. 1982). El Distrito Minero de Guanajuato se considera un sistema epitermal clásico de baja sulfuración (Heald et al. 1987).

De Acuerdo al Inventario Físico de los Recursos Minerales del Municipio Guanajuato, Gto., emitido en el 2004 por el Consejo de Recursos Minerales Dirección de Minas de Guanajuato, menciona 126 localidades inventariadas las cuales se categorizan de la siguiente manera:

- 87 localidades de yacimientos de minerales metálicos, los cuales explotan principalmente oro, plata, plomo, zinc y cobre.

- 21 localidades, constituidas por bancos y prospectos de rocas volcánicas.
- 12 Localidades de yacimientos no minerales como caolín, zeolita, caliza y arcilla para cerámica.
- 6 yacimientos de materiales para la industria de la construcción (agregados pétreos) tales como rocas volcánicas, de origen extrusivo, ígneas intrusivas y a una secuencia de rocas volcanosedimentarias.

Las minas están alojadas en tres sistemas de vetas con tendencia NW: La Luz, Veta Madre y La Sierra. La totalidad de los materiales alojados en las vetas tiene una ley promedio de 0.1 g/t de Au y 10 g/t de Ag (Gross 1975) y menos del 20 % del volumen de los minerales puede encontrarse en concentraciones económicas, es decir con más de 1 g /t de Au y más de 100 g/t de Ag en estructuras de clavos o bolsas de mineral. Los tres sistemas de vetas presentan un zonamiento vertical en la mineralogía, el cual fue clasificado en 1975 por Gross en función de la altura en que se encuentran y los denominó yacimientos superior (de 2,250 a 2,550 m snm), bajo (de 1,800 a 2,350 m snm) y profundo (de 1,650 a 1,800 m snm).

2.4.1. PRESAS DE JALES EN EL MUNICIPIO DE GUANAJUATO

Los jales son el producto de la trituración y molienda del mineral una vez que se han recuperado los metales comerciales mediante procesos físicos y químicos. Consecuentemente, los jales pueden contener cantidades variables de sulfuros, minerales de ganga y residuos de los reactivos utilizados en el proceso de beneficio. Los sulfuros metálicos de los jales al estar expuestos al intemperismo pueden oxidarse y liberar MMTOX (metales y metaloides tóxicos) en el proceso conocido como drenaje ácido de minas, produciendo aguas con un bajo pH y elevadas concentraciones de sulfatos (USEPA 1993, Ramos-Arroyo et al. 2004). Dentro de los jales en función de factores fisico-químicos y de su mineralogía, se desarrollan procesos químicos que pueden promover o limitar la liberación de los metales al ambiente (Hartley et al. 2004).

En el municipio de Guanajuato se encuentran 31 depósitos de jales, los cuales cubren una superficie de 81.9 hectáreas que representan 40.3 millones de toneladas de jal, de los cuales 11 depósitos son de cianuración construidos entre 1905 y 1946, actualmente cuatro están fuertemente erosionados, el resto de los depósitos (20) son

presas de jales de flotación 'bulk', cuyos depósitos presentan una clasificación textural: las áreas proximales a la cortina de retención son de textura arenosa, tienen baja capacidad de retención de humedad y están bien aireadas, mientras que las zonas distanciales a la cortina tienen textura arcillosa, baja permeabilidad y baja capacidad de aireación, lo que permite la acumulación de agua en tiempos de lluvias y favorece condiciones reductoras (Ramos-Arroyo y Siebe-grabach 2006).

La Figura 1 muestra la ubicación de las presas de jales existentes en el municipio de Guanajuato

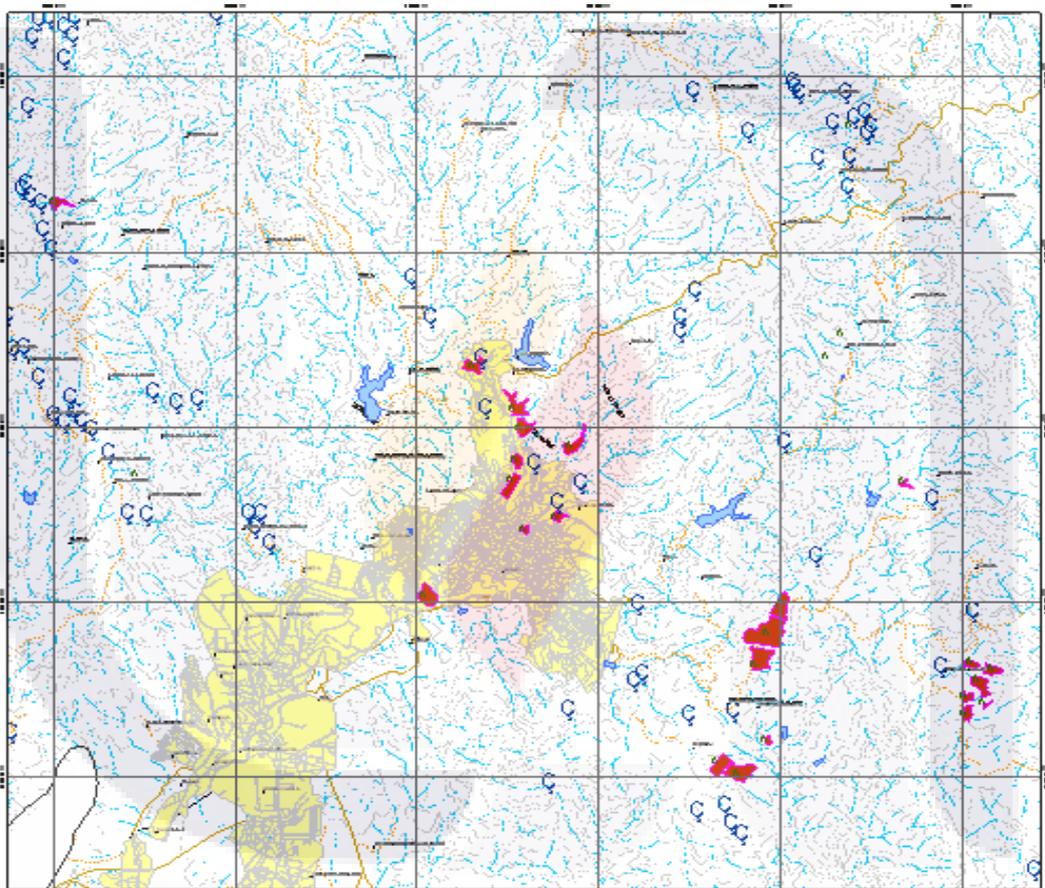


Figura 1. ■ Localización de las presas de jales en el municipio de Guanajuato.

2.4.1.1. Presas de la compañía minera las Torres (Presas en Operación y Presa Abandonada)

De esta compañía se identificaron seis presas de jales (Figura 2,3 4 y 5) de las cuales solo una se encuentra en operación (Figura 4), estas se localizan dentro de la microcuenca 12Bd MEB (Cuenca arroyo El Cedro) en la parte oriente de la zona

urbana, su distribución es principalmente en dos zonas, las primeras tres y más antiguas se ubican en la parte sur de la zona de explotación cercana a las comunidades de los Cedros y Calderones, las otras se ubican en la parte alta de la cuenca sobre el dren principal entre los cerros de Chichíndaro y Raíces.



Figura 2. Presa de jales fuera de operación, actualmente tiene uso como área deportiva y de reforestación.



Figura 3. Presa de jales fuera de operación, sin ningún uso actualmente.



Figura 4. Presa de jales en operación, método de operación por flotación "bulk".



Figura 5. Presa de jales fuera de operación, actualmente es zona de reforestación.

La presa que actualmente opera, es de flotación "bulk", cubre una superficie de 22.5 has, con una cortina de 20 m de altura aproximadamente y una longitud de 580 m (Figura 6 y 7)



Figura 6. Presa de jales en operación, compañía minera las Torres.

En la figura 7 se observa una fotografía aérea de la zona que ocupa la presa de la compañía las Torres, especificando la zona abandonada y la zona en operación.



Figura 7. Fotografía aérea 2003, presas de jales de la compañía minera las Torres.

2.4.1.2. Presa de jales mina Bolaños (Presa Mezcla)

Esta presa se localiza el norponiente del municipio, dentro de la microcuenca 12Bd-FAI (Cuenca arroyo El Realejo), entre las comunidades del Melladito y el Romerillal (El Torito), cubriendo una superficie de 3.6 hectáreas, con una altura de cortina de aproximadamente 20 a 30 m y de longitud 130 m, no se observaron obras de desviación del cauce natural ni vertedor de demasías, el método de beneficio es de flotación bulk, actualmente se encuentra operando (Figuras 8 y 9).



Figura 8. Cortina de la presa de jales de la mina Bolaños. Vaso de la presa de jales, actualmente se encuentra operando.

La Figura 9 muestra una fotografía aérea de la zona que ocupa la presa de Bolaños, que actualmente se encuentra en operación y recibe residuos de diversas compañías, por tanto los residuos son heterogéneos



Figura 9. Fotografía aérea 2005, presa de jales mina Bolaños.

2.4.1.3. Presa de jales Pozuelos (Presa Pozuelos)

Se encuentran a la entrada de la ciudad por la carretera de León e Irapuato, cerca de la cortina de la presa Pozuelos y atrás de la estación de bomberos El depósito tiene un área de 1.1 has y un volumen aproximado de medio millón de toneladas. Proceden de sedimentos del río Guanajuato así como de la mina Sirena, en la parte central de la Veta Madre de una zona de brechas y *stockworks*; fueron tratados por cianuración y tienen edad de abandono de aproximadamente 75 años. Son de grano grueso (50% $>200 \mu\text{m}$) aunque en el lecho del arroyo se aprecian texturas arcillosas (Figura 10).



Figura 10. Material de la presa de jales de Pozuelos

De acuerdo a la regulaciones internacionales y nacionales (NOM-141-SEMARNAT-2003), la peligrosidad de los jales está en función de: a) su capacidad de generación de acidez y b) su contenido de constituyentes tóxicos fácilmente solubles o disponibles.

2.4.2 IMPACTO OCASIONADO POR LAS PRESAS DE JALES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO

El impacto ambiental de los yacimientos de minerales en México se deriva de los tamaños tan grandes de residuos generados (mayores a 50 millones de toneladas (Mt)), tanto en Zacatecas como en Guanajuato (Gross 1975) y Pachuca (Plumlee 1999). La intensa explotación de estos yacimientos ha alterado la superficie, cubriendo con residuos el suelo y la vegetación en áreas extensas de estos distritos.

Para el caso del municipio de Guanajuato son diversos los medios del ambiente que están siendo impactados por los metales: el agua, el suelo, el aire, la flora y la fauna de los sitios donde se realiza la actividad minera. Uno de los principales problemas que pudiera generar esta actividad y que sería de gran impacto para la población es la contaminación del acuífero, ya que este es la principal fuente de abastecimiento de agua para el municipio. En estudios que se han realizado, se han encontrado evidencias de contaminación en cuerpos de agua superficial, tal es el caso de la presa La Purísima que se encuentra el sur del municipio donde el estudio de “Transporte y destino final de fósforo en el acuífero de Puentecillas de Guanajuato” realizado por el Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato en el 2004, concluyó con la presencia de fosfatos en el agua de pozos y en la presa La Purísima que funciona como una zona de recarga del acuífero.

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que se basa en la experiencia internacional (Lawrence y Wang 1990), los jales se clasifican como peligrosos cuando son generadores potenciales de acidez o cuando contienen elementos tóxicos solubles en agua.

2.4.3. ANTECEDENTES DE ACCIDENTES EN PRESAS DE JALES.

Los datos sobre incidentes importantes de presas de jales reportados por la Comisión Nacional del Agua (CNA) como emergencias atendidas debidas a

derrames de residuos mineros en cauces federales en el municipio de Guanajuato, son los siguientes:

- Mina Las Torres, Guanajuato, Guanajuato. 1988. Ruptura de alcantarilla central de Presa Las Coronelas 1, por errores en cálculo. Derrame de más de 1,000 toneladas de jal, con un impacto sobre el arroyo Los Cedros (hasta 15 km.).
- Mina Las Torres, Guanajuato, Guanajuato. 1993. Derrame de 250 toneladas de jal por “chino” mal sellado, impacto sobre 5 km. del arroyo Los Cedros.
- Mina Bolañitos, Guanajuato, Guanajuato. 2000. Entrada de jal por alcantarilla central y desbordamiento por presa de emergencia debido a la basura acumulada en la misma por falta de mantenimiento; volumen aproximado de 200 toneladas.

2.5. CAUCE DEL RÍO SAN PEDRO, AGUASCALIENTES

El río San Pedro se ubica en el estado de Aguascalientes pertenece a la región hidrológica Lerma-Chapala-Santiago (RH 12) es una de las más importantes del país debido al área que drena, aproximadamente 77000 km². El principal colector de la región Lerma-Santiago es el Río Lerma, el cual se origina en el estado de México para posteriormente desembocar en el Lago de Chapala (INEGI 2000b). El estado de Aguascalientes se ubica fundamentalmente dentro de esta región hidrológica, ocupando un área aproximada del 7.2 % de ésta. El estado de Aguascalientes también ocupa el cuadrante nororiental de la región hidrológica del Salado (INEGI 2000b). El escurrimiento medio anual de la cuenca Lerma-Santiago en el estado de Aguascalientes proporciona a éste alrededor de 208 millones de m³, derivados de una precipitación anual de 474mm. El receptor principal de este escurrimiento es el río San Pedro o Aguascalientes.

El río San Pedro recorre el estado en dirección norte a sur, cubriendo una distancia en línea recta de aproximadamente 90 km, abarcando una superficie de 2821 km². El origen del río San Pedro se sitúa 20 km al sur de Zacatecas, a una altitud de 2,400 m; en la sierra de San Pedro, en Piedra Gorda, en el municipio de Cuauhtémoc, Zacatecas, donde recibe el nombre de río La Venta. Ingresa al estado

de Aguascalientes por el municipio de Cosío, y lo abandona por el poblado de Chilarillo (Figura 11), presenta una pendiente media moderada de 0.0037, resultado del desnivel que alcanza en su confluencia con el río Grande de Santiago a los 1,100 m, después de un recorrido aproximado de 350 km.. Los afluentes del río San Pedro por el margen poniente, de norte a sur son: los ríos Pabellón, Santiago y Morcinique, además de los arroyos El Saucillo, Rincón, El Salto, El Pedernal, Escobas, El Xoconostle, Jesús María, Milpillas, El Pastor y La Virgen; por el margen oriente, en la misma dirección: los ríos El Chicalote y San Francisco y los arroyos Chiquihuite, Las Pilas, Caldera, El Molino, Los Arellano, Ojo Zarco, San Nicolás, El Cedazo, Peñuelas y Las Venas. El río San Pedro converge con el río Lagos, en el estado de Jalisco, recibiendo el nombre de Río Verde (SEDUE 1994).

Siguiendo la trayectoria del cauce principal del río San Pedro, subyace el acuífero del Valle de Aguascalientes, principal fuente de agua potable en la entidad. Este valle y el del Chicalote donde escurre el río El Chicalote, afluente principal del río San Pedro (INEGI, 2000b.), están constituidos básicamente por suelos secos, característicos de zonas áridas y semiáridas, de color pardo en húmedo y café grisáceo claro y gris, también claro en seco. Su profundidad promedio es de 50 cm y son de textura intermedia (arena, limo y arcilla). Presentan escasa grava y sobreyacen generalmente a toba arenosa bien cementada (Duripán y en zonas cercanas a la sierra de Tepezalá), a capas de caliche (Petrocálcico). Estos suelos son poco compactos, sin cementante y de buena porosidad y permeabilidad. (INEGI, 2000b.). La arena tobácea y la toba arenosa son vítreas ácidas de grano fino, contienen considerable cantidad de fragmentos de roca ígnea; son de color café-amarillento a café rojizo, semicompactas, en ocasiones deleznable, pseudo-estratificadas y con cierta gradación (INEGI, 2000b.).

Todavía a principios del siglo XX, el río San Pedro era un lugar de esparcimiento familiar y un elemento de primera importancia del paisaje estatal.

A lo largo del recorrido del río San Pedro podían encontrarse áreas forestales y huertos; lo cual formaba un hermoso conjunto natural y de paisaje que aparte de brindar protección a la fauna nativa del lugar, purificaba el aire contaminado de la ciudad (SEDUE 1994). Sin embargo, a finales del siglo XIX comenzó la contaminación del río con residuos provenientes de empresas fundidoras, empresas de alimentos y de la empresa Ferrocarril Central Mexicana. A partir de la década de los sesentas, del siglo XX, el cauce del río se convirtió en un sitio colector de

grandes descargas de aguas residuales, basura, escombros, heces y diversos contaminantes. En la década de los ochentas, del siglo pasado, se comenzó la instalación de parques industriales en diferentes zonas del estado, especialmente al norte del municipio de Aguascalientes, con lo cual se incrementó en forma significativa la carga contaminante vertida al cauce del río SEMARNAT-CONACYT. (2004).

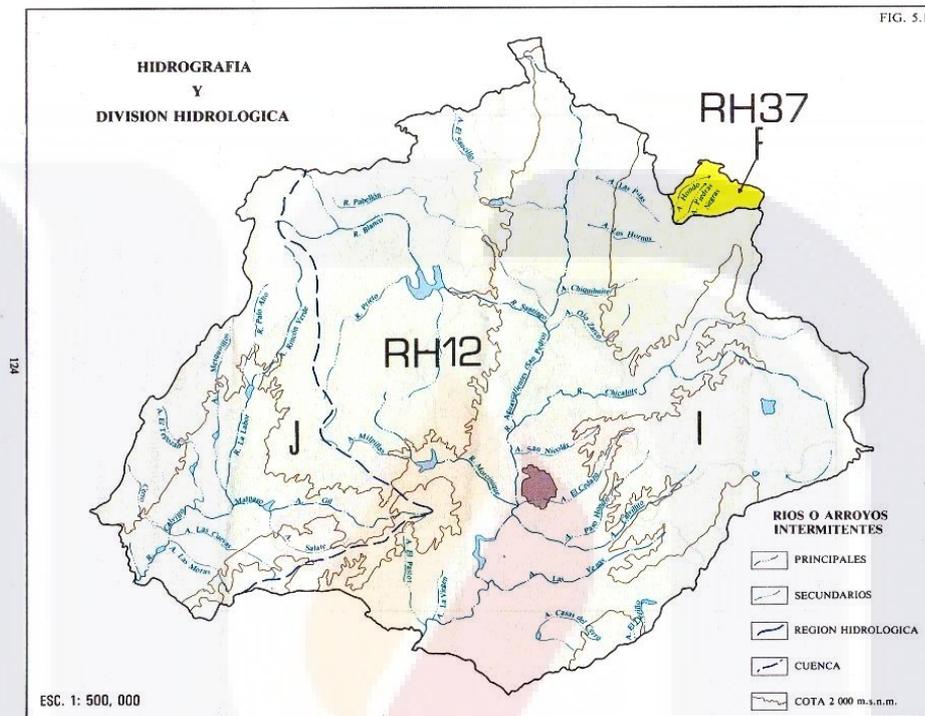


Figura 11. Trayecto del río San Pedro en Aguascalientes (Fuente INEGI, 1999).

Además de la creciente contaminación, el cauce del río San Pedro ha enfrentado la explotación incontrolada de materiales para la construcción y el asentamiento de colonias y fraccionamientos muy cerca de sus márgenes. Lo cual representa un peligro ya que el río San Pedro es una falla geológica producida por el movimiento de las placas del subsuelo. Existe una zona de restricción de alto riesgo a 10 metros a cada lado del eje de la falla, donde no se permite ningún tipo de construcción y una zona de restricción de mediano riesgo a 200 metros de cada lado a partir de la zona de alto riesgo. Por lo cual, estas áreas deberán constituirse como preservación ecológica, donde el uso del suelo predominantemente será de tipo recreativo y de esparcimiento. Sin embargo, en los últimos 30 años, muchos fraccionamientos se han ubicado sobre la ribera oriental del río, sin respetar la zona federal ni el Nivel de Aguas Máximo Extraordinario o NAME (SEDUE 1994).

III. JUSTIFICACIÓN

Los metales se encuentran de manera natural en el suelo, debido a la composición del material original y los procesos edafogénicos del mismo. Sin embargo, al incrementarse las actividades antropogénicas se ha desencadenado un aumento en las concentraciones de metales en los suelos, siendo esta, la causa más frecuente de la presencia de concentraciones tóxicas, creando un problema ambiental grave que afecta tanto los lugares en donde se han desarrollado actividades de extracción y concentración de metales (industria minera), como a sitios donde se han creado procesos industriales relacionados con el uso de estos recursos.

En el caso de los lugares donde se desarrollan actividades de extracción y concentración de metales, se establecen como principales fuentes contaminantes, por un lado, el proceso primario de tratamiento de metales y por el otro la generación de residuos mineros (jales). Estos jales son vertidos al ambiente en zonas del entorno urbano, graveras, canteras, aludes y terrenos baldíos, frecuentemente amontonados en pilas desprotegidas o en estructuras especializadas de contención denominadas presas. Los jales contienen cantidades variables de metales que al estar expuestos al intemperismo pueden ser afectados por diferentes procesos, como reacciones de óxido-reducción, de ácido base, hidrólisis, sorción-desorción, etc., lo cual modifica la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales contenidos, derivando en su liberación y subsecuente acumulación y/o infiltración. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jal aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach 2006, Navarro y Martínez 2008, Martín-Romero et al 2008, Rodríguez et al 2009).

Los sitios donde se han creado procesos industriales relacionados con el uso de metales se han convertido en uno de los problemas ambientales más graves del siglo XXI debido a la eliminación inadecuada y a menudo negligente de sus residuos hacia los ríos y arroyos, contaminando tanto el agua como los sedimentos. Dado que los ríos constituyen un sistema de circulación lineal, vectorial, jerarquizado y estructurado en ellos se desarrollan procesos de adsorción, absorción, formación de complejos, precipitación, etc., que movilizan a los metales entre la columna de agua y el fondo de los ríos, estos procesos son los responsables de que una gran parte de

estos metales presentes en los residuos industriales se acumulen en los sólidos en suspensión que posteriormente precipitan y se incorporan a los sedimentos. Tomando en cuenta la heterogeneidad de las descargas industriales, es posible que se lleven a cabo importantes cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio acuático lo cual podría desencadenar en una alteración de las condiciones que benefician la unión de los metales a los sedimentos, provocando un aumento de la disponibilidad de dichos elementos en el entorno, o bien su lixiviación a los cuerpos de agua subterráneos, ambos fenómenos son dependientes en gran medida de la fracción sedimentaria a la cual se encuentren unidos los metales.

La dinámica de los metales es compleja y depende de su naturaleza química, así como de los cambios cíclicos, direccionales y esporádicos a los que están sujetos los ecosistemas, por lo que la presencia de concentraciones elevadas de metales en jales y sedimentos no implica que representen un riesgo potencial para el ambiente y la población; ya que se requiere que estos metales se encuentren en fracciones disponibles para que puedan movilizarse, lixivarse y contaminar otros medios abióticos, o para ser absorbidos por los organismos vivos.

En consecuencia, los lugares en donde se han desarrollado actividades de extracción y concentración de metales, así como, los sitios donde se han creado procesos industriales relacionados con el uso de estos recursos, deberían ser considerados como sitios potencialmente peligrosos para la salud, por lo cual se vuelve necesario establecer por un lado una metodología especial para su estudio que incluya la evaluación de los factores relacionados con la movilidad y disponibilidad de los metales; así como el uso de una tecnología de remediación con la finalidad de disminuir significativamente la lixiviación de los metales hacia otros medios y sistemas.

En base a lo explicado anteriormente, el presente trabajo desarrolló una metodología de aplicación de biosólidos tanto en jales mineros como en muestras de sedimentos del cauce de río contaminado por actividad antropogénica, con la finalidad de determinar la influencia de la materia húmica (ac. húmicos, fúlvicos y huminas) sobre la movilización de metales pesados. Así mismo, se estableció una metodología para determinar las características fisicoquímicas del sustrato sedimentario relacionadas con la movilidad de metales y se desarrolló un esquema de especiación química que permita valorar el nivel de disponibilidad.

IV. HIPÓTESIS

I. Los metales pesados presentes en distintos tipos de jales mineros del Distrito Minero de Guanajuato y sedimentos del río San Pedro se inmovilizarán con la aplicación de biosólidos.

II. Los componentes coloidales de la materia húmica (ácidos húmicos, fúlvicos y huminas) son los principales responsables de la inmovilización de metales pesados en s tratados con biosólidos.

V. OBJETIVOS

- 1.** Caracterizar las propiedades fisicoquímicas relacionados con la movilidad de metales (pH, conductividad, humedad, potencial Redox,, concentración de materia orgánica total, concentración de fracciones orgánicas, capacidad de intercambio iónico) en sedimentos, jales y biosólidos.
- 2.** Evaluar el potencial de lixiviación de los sedimentos, jales y biosólidos, mediante la utilización de celdas de alteración.
- 3.** Ensayar la aplicación de biosólidos tanto en residuos de jales mineros como en sedimentos previamente caracterizados con contaminación por metales pesados
- 4.** Determinar la influencia de la materia húmica sobre la capacidad de inmovilizar metales pesados de los biosólidos
- 5.** Evaluar la eficiencia de inmovilización de metales pesados en biosólidos con diferentes contenidos de materia húmica en función del fraccionamiento de metales.

VI. METODOLOGÍA

6.1. MUESTREO

Con la finalidad de comprobar si la aplicación de biosólidos a jales y sedimentos contaminados con metales pesados es un tratamiento viable para lograr la remediación del sitio contaminado por dichos xenobióticos, se trabajó principalmente con dos tipos de muestras, con muestras de jales procedentes del Distrito Minero del estado de Guanajuato (1), y muestras de sedimentos del cauce del Río San Pedro en el estado de Aguascalientes (2), cuyo antecedente de contaminación con metales pesados procedentes de actividades industriales ha sido previamente probada.

6.1.1. MUESTREO DE SEDIMENTOS DE RÍO SAN PEDRO

El proceso de muestreo se llevó a cabo durante el año 2006, colectándose un total de 76 muestras de sedimentos del cauce del Río San Pedro, efectuándose dos fases de muestreo durante un año, la primera durante temporada de estiaje (Junio 2006) colectándose muestras de 38 sitios, mientras que la segunda se efectuó después de lluvias (Noviembre 2006). Como se puede observar en la Figura 12.



Figura 12. Proceso de muestreo de los sedimentos del cauce del Río San Pedro llevado a cabo durante el 2006.

presencia de al menos dos metales en concentraciones consideradas como sitio moderada o altamente contaminado de acuerdo a los Valores Guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977). De acuerdo con este criterio los sitios seleccionados se muestran en la Figura 14.

Clave	Sitio de colecta	Hierro	Cromo	Zinc	Manganeso
5	Confluencia-PIVA-Chicalote-Gómez Portugal				
6	Primera descarga La Florida				
7	Segunda descarga La Florida				
8	Rancho Agropecuario el Becerro				
15	Descarga por debajo del río San Pedro				
16	Descarga Canteras de San José				
18	Unión río San Francisco y San Pedro				
22	Descarga FREASA rastro municipal Sn Fco. de los Romo				
24	Segunda descarga municipal de Cd. Cuauhtémoc, Zac.				
26	Descarga San Jacinto I				
28	Descarga La Soledad				
27	Descarga El Chayote				
31	Puente de Bonaterra				
37	Descarga Nissan				
30	Los Negritos				

Moderadamente contaminado

Muy contaminado

Sitios seleccionados por su historial de contaminación con Hg, Pb, (Mora-Silva 2005)

Figura 14. Preselección de muestras de las estaciones de colecta a lo largo del cauce del Río San Pedro, de acuerdo con los Valores Guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977)

6.1.2 MUESTREO DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO.

La primera etapa de la campaña de muestreo consistió en realizar un recorrido previo a la zona del distrito minero del estado de Guanajuato con la finalidad de localizar y reconocer las presas de jales mineros, durante el recorrido se observaron tanto presas recientes y en estado de operación como presas muy antiguas y sin operar. Las presas fueron identificadas y georeferenciadas para su ubicación espacial

sobre el municipio. El nombre y la geoposición de cada una de las presas de jales localizada se observa en la Cuadro 2 sobresaliendo en negritas las presas muestreadas.

Cuadro 2. Localización de las presas de jales del Distrito Minero del estado de Guanajuato y ubicación de las tres presas de jales muestreadas.

Coordenadas		Localización de Jales	Etiqueta
X	Y	Observaciones	
269460	2323903	Presa de jales cerrada, minera Las Torres	Abandonada
269585	2324362	Presa de jales en operación, minera Las Torres	en Operación
258040	2331946	Presa de jales en operación, minera Bolaños	Presa Mezcla
264421	2324693	Depósito de jales mineros en abandono, Pozuelos	Presa Pozuelos
272000	2326930	Presa de jales cerrada, minera La Peregrina	
266414	2326372	Presa de jales cerrada, minera Los Reyes	
265548	2327124	Presa de jales cerrada, minera El Rosario	
265582	2328109	Presa de jales cerrada, minera El Rosario (CEDAJ 1)	
265582	2328109	Presa de jales cerrada, minera El Rosario (campos CEDAJ 1)	
264014	2325107	Presa de jales cerrada, Facultad de Química	
264843	2328532	Presa de jales cerrada, minera La Valenciana	
268953	2322304	Presa de jales cerrada, minera Las Torres (campos de futbol)	
269975	2325122	Presa de jales cerrada, minera Las Torres	

Se obtuvieron muestras de jales procedentes de tres minas: Las Torres, Bolaños y Pozuelos. De la mina Las Torres se tomaron dos muestras una de vertidos recientes derivados de la zona en operación (Presa en Operación) y la otra de residuos con 20 años de intemperismo provenientes de una zona de vertidos inactiva (Presa Abandonada). De la presa de jales Bolaños se tomó una muestra de residuos heterogéneos, representativos de jales de naturaleza diversa, dado que esta presa contiene residuos de diferentes compañías mineras (Presa Mezcla). Mientras que del depósito de Pozuelos, se colectó una muestra de residuos pertenecientes a un sitio que actualmente se encuentra fuertemente erosionado en el cual se puede apreciar un avanzado estado de alteración superficial debido a 75 años de abandono (Presa Pozuelos).

Se tomaron muestras compuestas de cada presa, considerando cinco sitios visualmente distintos y tomando como criterio de selección las diferencias de textura y color superficial (Volke y Velasco 2002). En cada sitio se llevó a cabo un muestreo simple aleatorio (USEPA 1993). El material resultante se mezcló en una cubierta de plástico y se homogeneizó por el método del cuarteo.

6.1.3. OBTENCIÓN DE BIOSÓLIDOS

El lodo empleado se tomó de la planta de tratamiento de aguas residuales de la Universidad Autónoma de Aguascalientes. La planta de tratamiento recibe descargas domésticas y tiene un sistema de lodos activados, estos residuos al salir del digester son separados del agua y se someten a un proceso de estabilización por un periodo de tres semanas, cuyo producto final es un material con un alto contenido en materia orgánica y nutrientes (biosólido estabilizado). Alternativamente, a los lodos se le adicionó una mezcla de suelo, hojarasca y pasto dejando en maduración por 3 meses para obtener un biosólido composteado.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE FACTORES RELACIONADOS CON LA MOVILIDAD DE METALES

Una vez obtenidos todos los sustratos (jales, sedimentos y biosólidos) se llevó a cabo el proceso de caracterización de los factores relacionados con la movilidad de los metales, para ello fue necesario, en función de las técnicas analíticas, dividir la muestra en pretratamientos, para obtener la muestra particulada y un extracto del sustrato, en la Figura 15 se muestra el tipo de pretratamiento que se utilizó en función del análisis realizado.

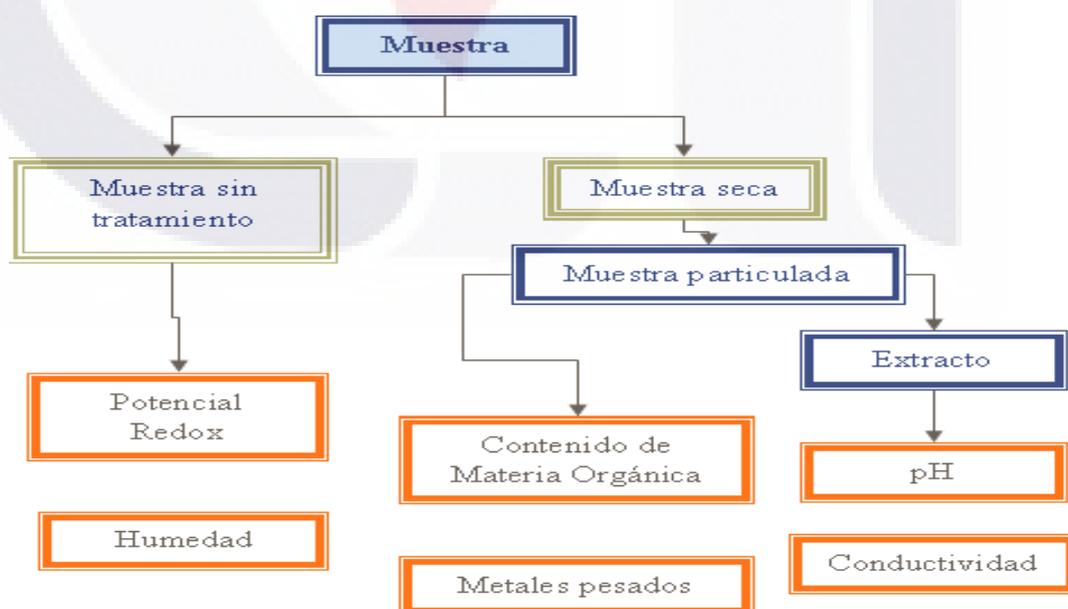


Figura 15. Pretratamiento en función de la técnica de caracterización llevado a cabo en los sedimentos del cauce del Río San Pedro, jales del Distrito minero de Guanajuato, y biosólidos.

6.2.1. OBTENCIÓN DE MUESTRA SECA Y PARTICULADA

La muestra seca y particulada se obtuvo siguiendo la metodología de Robledo-Santoyo y Maldonado-Torres (1997). Las muestras se secaron a temperaturas entre los 45-55°C, durante aproximadamente una semana, posteriormente se molieron hasta obtener el tamaño de partícula más fino posible y se pasaron por un tamiz de 0.5 mm.

6.2.2. OBTENCIÓN DEL EXTRACTO

De acuerdo a lo establecido por Robledo-Santoyo y Maldonado-Torres (1997) y Aguilar-Santelises (1988), se pesaron 8 g de muestra particulada y se colocaron en 800 ml de agua destilada para obtener una solución de relación masa:volumen de 1:100, se agita por 2 h y se deja reposar hasta decantación del sólido.

6.2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS

Las técnicas utilizadas para llevar a cabo la caracterización de los factores relacionados con la movilidad de los metales se muestran en la Figura 16.

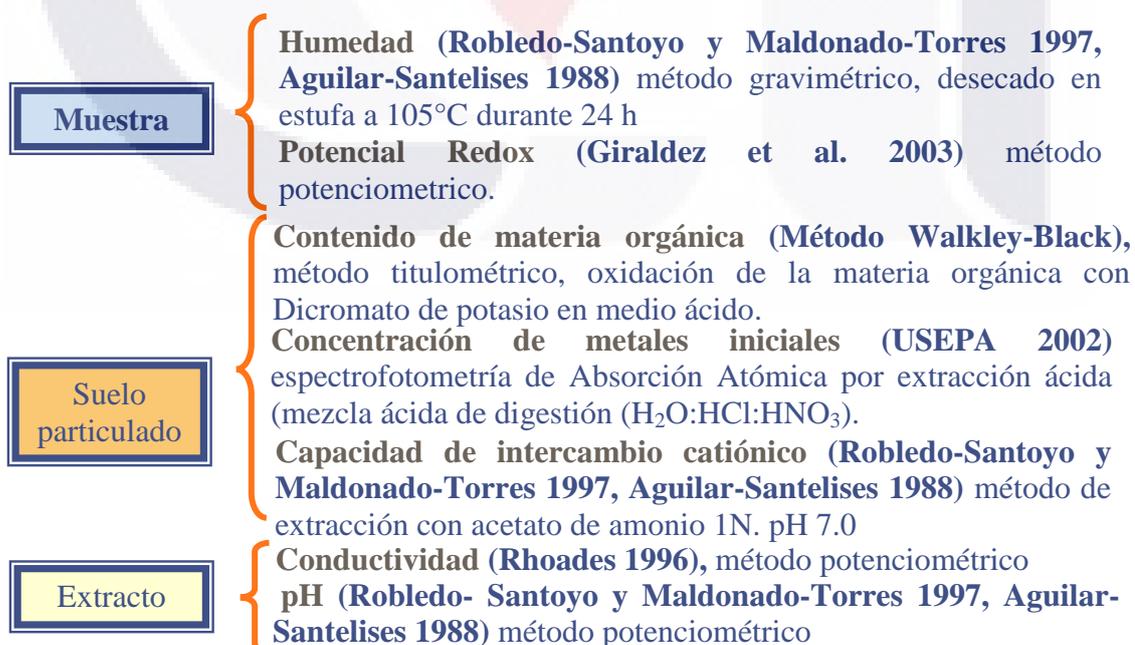


Figura 16. Técnicas llevadas a cabo para la caracterización de los factores relacionados con la movilidad de metales pesados presentes en sedimentos de cauce de río, jales mineros y biosólidos.

Las técnicas analíticas propuestas reúnen las características de sensibilidad, precisión y exactitud necesarias para el cumplimiento de los objetivos planteados. Se utilizarán los procedimientos recomendados por los métodos estandarizados. Los controles de calidad para las determinaciones de metales serán las usuales: determinaciones por triplicado (para Cd, Cr y Pb) y duplicado (para Hg y As), muestra fortificada al azar (porcentaje de recuperación entre 85 - 115%), duplicados al azar (coeficiente de variación menor al 15%) (APHA-AWWA-WPCF 1998).

6.3. PRUEBAS DE POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN

La prueba de potencial de lixiviación se llevó a cabo en dos etapas de acuerdo a una modificación hecha al protocolo de Mendez (2003), la primera consiste en colocar en agitación al sustrato disuelto en solución extractante: agua meteórica (agua destilada y desmineralizada de pH entre 5-5.5) en una proporción de 1:10 por 4 h, para la segunda etapa se trasladó la suspensión a una celda de alteración (Cruz-Gúzman et al. 2003 y Méndez 2003), y se dejó en inundación por 12 h, de acuerdo al protocolo de Sauquillo et al. (2003), obteniendo el lixiviado por filtración al vacío. Para determinar la influencia del pH sobre la liberación del metal, se llevó a cabo el mismo procedimiento, ensayando tres diferentes soluciones extractantes: agua desmineralizada a pH 4,7 y 9

Para la cuantificación de metales pesados en estos lixiviados se utilizó una digestión a reflujo abierto en parrilla, empleando ácido nítrico (HNO₃ Instra al 70%), de acuerdo con método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998). El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad apropiada (flama, vapor frío y horno de grafito), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida, de acuerdo con los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

6.4. ENSAYOS DE APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS

El efecto del uso de biosólidos para inmovilizar metales pesados se evaluó usando procedimientos basados en las pruebas cinéticas en miniceldas de alteración de acuerdo con Cruz-Guzmán et al. (2003) y Méndez B. (2003). Para ello se

utilizaron dos celdas controles y dos celdas experimentales, por cada muestra, como se observa en al Figura 17.

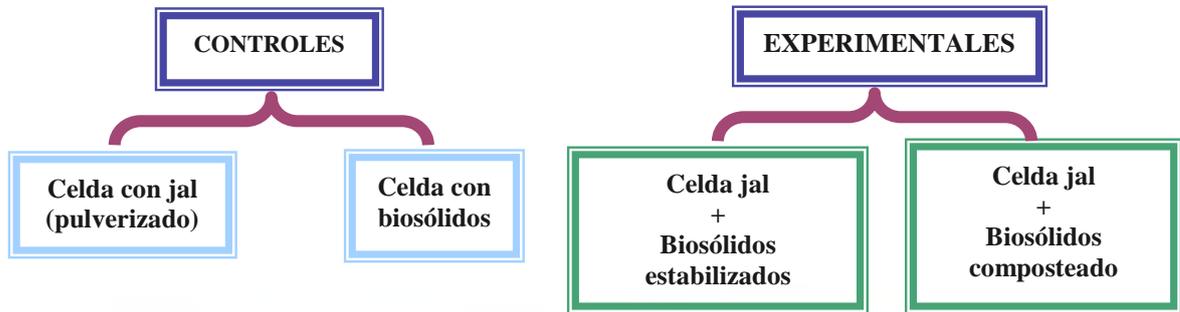


Figura 17. El esquema experimental utilizado para llevar a cabo los ensayos con biosólidos.

Se realizó una prueba preliminar usando tres controles con 30 g de cada tipo de jal en polvo y un control con 30 g del biosólido. Mientras que para las celdas experimentales además de adicionar 30 g de cada uno de los jales se le agregó la misma cantidad (30 g) de biosólido, de tal manera que la proporción final de sustrato:biosólido fuera de 1:1. La metodología de extracción se muestra en la Figura 18.

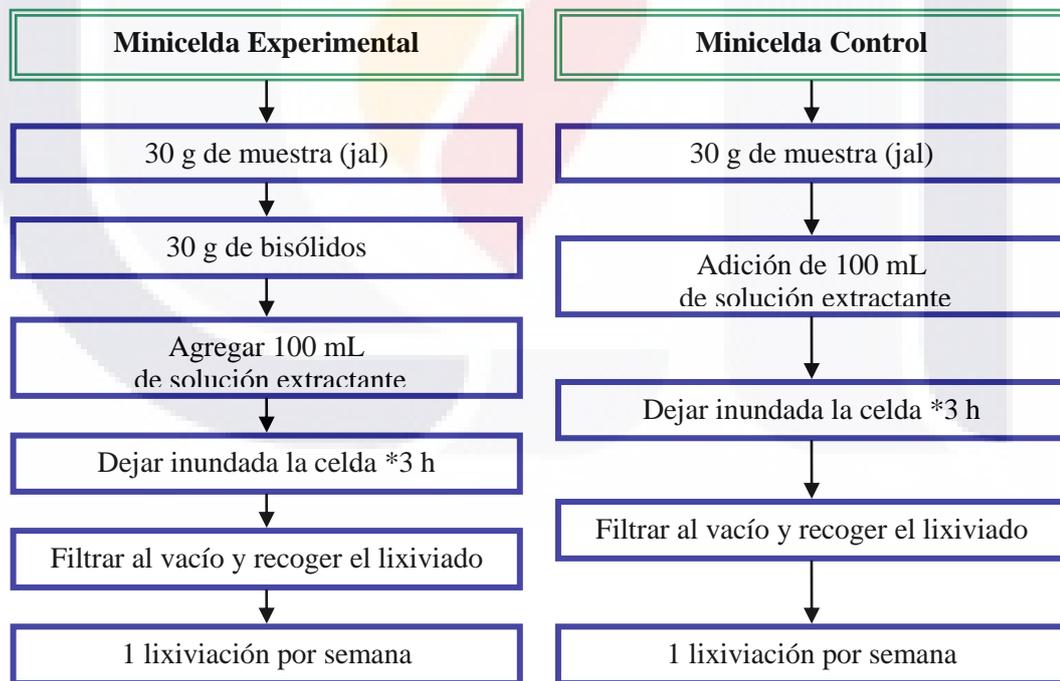


Figura 18 Metodología de aplicación de biosólidos.

Los ensayos de aplicación de biosólidos se llevaron a cabo durante 5 semanas, con un proceso de lixiviación que consistió en 1 extracción por semana,

usando como solución extractante agua meteórica (agua destilada y desmineralizada con un pH de 5.0 ± 0.5) simulando condiciones naturales. Cada ensayo se realizó por triplicado.

El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad de Flama, dependiendo del metal y la sensibilidad requerida se utilizaron los métodos 3030-E para la digestión del lixiviado y el método 3113-B para la cuantificación en el equipo, de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Posteriormente se probó una segunda metodología de aplicación de biosólidos, utilizando el mismo proceso de aplicación basado en las pruebas cinéticas en miniceldas de alteración de acuerdo con Cruz-Guzmán et al. (2003) y Méndez (2003), pero modificando la cantidad de sustrato usado y la concentración de biosólido aplicado, así como la cantidad de solución extractante. De tal manera que los ensayos de aplicación quedaron de la siguiente manera:

Se preparó una celda control a la cual se le adicionaron 200 g de jal ó sedimento pulverizado, así mismo se prepararon dos celdas experimentales, en donde además de adicionar 200 g de jal se le agregaron 200 g de biosólido estabilizado a una, mientras que a la otra se le añadieron 200 g de biosólido composteado, de tal manera que la proporción final de sustrato:biosólido fuera de 1:1. La metodología de extracción se muestra en la Figura 19.

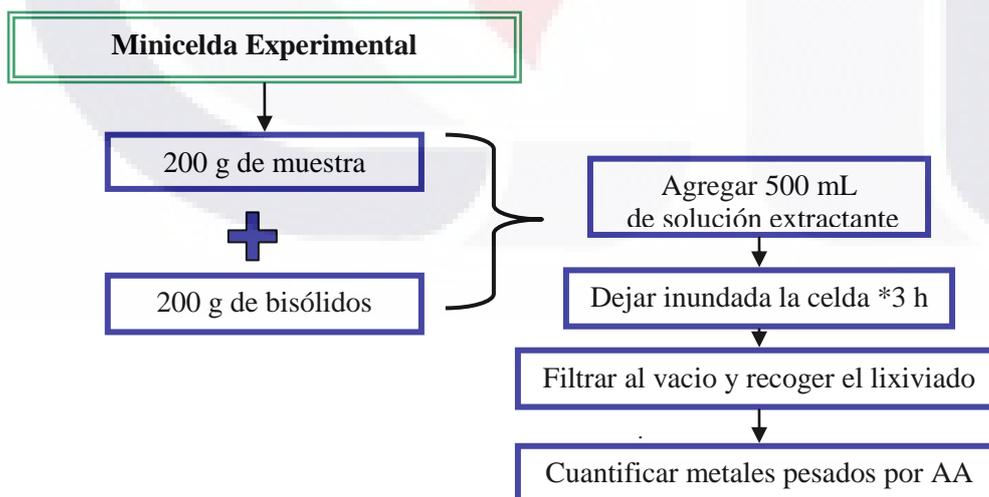


Figura 19. Metodología de extracción llevada a cabo en los ensayos de aplicación de biosólidos.

Cada uno de los ensayos de aplicación de biosólidos duraron 5 semanas, dejando la primera semana para la estabilización del material, posteriormente se llevó a cabo el proceso de lixiviación que consistió en una extracción por semana, la prueba se realizó por triplicado, usando como solución extractante agua meteórica (agua destilada libre de metales con un pH de 5.0 ± 0.5). El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica en la modalidad de Flama, dependiendo del metal y la sensibilidad requerida, se utilizó el método 3030-E y 3113-B de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998), el primero para la digestión del lixiviado y el segundo para la cuantificación en el equipo.

Con la finalidad de estudiar la influencia del pH sobre la estabilidad de los metales inmovilizados se llevaron a cabo las pruebas de aplicación de biosólidos antes mencionadas, pero utilizando soluciones extractantes con condiciones ácidas (pH 4), neutras (pH 7) y alcalinas (pH 9).

6.5. ESPECIACIÓN QUÍMICA

6.5.1. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE ACUERDO A TESSIER ET AL. (1979):

La extracción de metales se realizó de acuerdo con el método de extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979), obteniendo 5 fracciones: intercambiable, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), ligada a materia orgánica y sulfuros, y residual.

El procedimiento de extracción se resume a continuación:

Fracción intercambiable: a 1 g de sedimento seco se le adicionaron 8 mL de una solución de cloruro de magnesio (MgCl_2 1M pH 7), agitando a 75 rpm durante 1 h a temperatura ambiente.

Fracción de carbonatos: al residuo de la fracción anterior se le agregaron 8 mL de acetato de sodio (CH_3COONa 1M pH 5), agitando a 75 rpm durante 3 h a temperatura ambiente.

Fracción de óxidos de Fe y Mn: al residuo de la fracción anterior se le añadieron 20 mL de hidroxilamina acidificada ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04M), agitando a 75 rpm por 4 h.

Fracción de materia orgánica y sulfuros: al residuo de la fracción anterior se le adicionaron 3 mL de HNO₃ 0.02 M más 5 mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ al 30% pH 2), la mezcla se colocó a baño maría a 85°C por 2 h una vez transcurrido el tiempo se adicionaron otros 3 mL de (H₂O₂ al 30% pH 2) y se calentó a baño maría por otras 3h, se dejó enfriar y se adicionaron 50 mL de acetato de amonio 3.2 M (CH₃COONH₄), se aforó a 20 mL y posteriormente se agitó a 75 rpm durante 30 min a temperatura ambiente.

Una vez concluido el tiempo de extracción en cada una de las fracciones, se procedió a centrifugar a 5000 rpm por 1h, se separó el sobrenadante y se le cuantificó el contenido de cada metal por Absorción Atómica.

Para la cuantificación de metales pesados de cada una de las fracciones se utilizó una digestión con ácido nítrico (HNO₃ Instra al 70%) a reflujo abierto en parrilla de acuerdo al método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998). El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad que corresponda (Flama y/o generador de hidruros), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida de acuerdo a los métodos estandarizados 3113B (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Para la determinación de la fracción residual se empleó una digestión con ácido nítrico (HNO₃ Instra al 70%) a reflujo abierto en parrilla de acuerdo al método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998). El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad que corresponda (Flama y/o generador de hidruros), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida de acuerdo a los métodos estandarizados 3113B (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Debido a los bajos porcentajes de recuperación de metal fue necesario realizar una serie de modificaciones tanto al método de extracción secuencial como a la metodología de digestión para la cuantificación de metales, dichas modificaciones se detallan a continuación.

6.5.2. MODIFICACIÓN DE LA TÉCNICA DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL BASADA EN TESSIER (Tessier et al. 1979, Perez-Cid et al. 1999, Pueyo et al. 2001, Filgueiras et al. 2002, Lopez-Julian y Mandado- Collado 2002, Sauquillo et al. 2003, Hlavay et al. 2004, Fuentes et al. 2004, Brunori et al. 2005, Pérez-González 2005, González-Flores et al 2009).

La extracción de metales se realizó de acuerdo con el método modificado de extracción secuencial de Tessier et al. (1979), obteniendo 5 fracciones: intercambiable, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de hierro (Fe) y manganeso (Mn), ligada a materia orgánica y sulfuros, y residual.

El procedimiento de extracción se resume a continuación:

Fracción intercambiable: a 2 g de sedimento seco se le adicionaron 16 mL de una solución de cloruro de magnesio (MgCl_2 1M pH 7), agitando a 75 rpm durante 1 h a temperatura ambiente.

Fracción de carbonatos: al residuo de la fracción anterior se le agregaron 16 mL de acetato de sodio (CH_3COONa 1M pH 5), agitando a 75 rpm durante 5 h a temperatura ambiente.

Fracción de óxidos de Fe y Mn: al residuo de la fracción anterior se le añadieron 40 mL de hidroxilamina acidificada ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04M), se colocó a baño maría a 90°C por 4 h.

Fracción de materia orgánica y sulfuros: al residuo de la fracción anterior se le adicionaron 6 mL de HNO_3 0.02 M más 10 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 30% pH 2), la mezcla se colocó a baño maría a 80°C por 2 h una vez transcurrido el tiempo se adicionaron otros 6 mL de (H_2O_2 al 30% pH 2) y se calentó a baño maría por otras 3h, se deja enfriar y se adicionan 10 mL de acetato de amonio 3.2 M ($\text{CH}_3\text{COOHNH}_4$), para posteriormente poner a agitar a 75 rpm durante 30 min a temperatura ambiente.

Una vez concluido el tiempo de extracción en cada una de las fracciones, se procedió a centrifugar a 5000 rpm por 30 min, filtrar y cuantificar el contenido de cada metal por Absorción Atómica.

Para la cuantificación de metales pesados de cada una de fracciones fue necesario realizar digestiones probando con tres diferentes soluciones ácidas de digestión: HNO_3 , HNO_3+HCl , $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$. Sin embargo, los porcentajes de recuperación aunque mejoraron aún no eran satisfactorios al comparar con los resultados obtenidos por diversos autores usando la misma técnica de extracción pero diferente procedimiento de digestión. Esto hizo necesario modificar la digestión de los sobrenadantes, tomando como base la metodología usada por Perez-Cid et al. (1999), Pueyo et al. (2001), Filgueiras et al. (2002), Lopez-Julian y Mandado-Collado (2002), Sauquillo et al. (2003), Hlavay et al. (2004), Fuentes et al. (2004), Brunori et al. (2005), Pérez-González (2005), González-Flores et al. (2009).

Finalmente para la cuantificación de metales pesados de cada una de las fracciones se utilizó el sistema de digestión por microondas en dos etapas para lo cual se utilizaron 10 ml del sobrenadante de cada uno de los lavados y se le adicionaron 1 mL de ácido fluorhídrico (HF), 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) y 2 mL de ácido clorhídrico (HCl) y se digirió por 30 min al 100% de poder. En la segunda etapa se agregaron 30 mL de ácido bórico (H₃BO₃) al 4 % v/v y se digirió por 10 min al 100% de poder. La solución se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL, se aforó con agua bidestilada desmineralizada, el metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad que corresponda (Flama y/o generador de hidruros), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida de acuerdo a los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Para la determinación de la fracción residual se empleó el sistema de digestión por microondas en dos etapas para lo cual se utilizó el residuo de la fracción de materia orgánica y sulfuros, en la primera etapa se adicionaron 1 mL de ácido fluorhídrico (HF), 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) y 2 mL de ácido clorhídrico (HCl) y se digirió por 30 min al 100% de poder. En la segunda etapa se agregaron 30 mL de ácido bórico (H₃BO₃) al 4 % v/v y se digirió por 10 min al 100% de poder. La solución se transfirió a un matraz volumétrico de 50 mL, se aforó con agua bidestilada desmineralizada, el metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad que corresponda (Flama y/o generador de hidruros), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida de acuerdo a los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

6.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

El análisis estadístico de los datos obtenidos durante la fase experimental del proyecto, se llevó a cabo con el empleo del programa estadístico STATISTICA 7. El manejo de datos fue mediante el uso de Box Plot, para la determinación de la media, los percentiles 25 y 75%, así como los valores extremos obtenidos en cada una de las determinaciones, además de la representación visual de los resultados mediante gráficas de columnas y de proporción porcentual en las pruebas de especiación química con la ayuda del software Excel 2007.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL RÍO SAN PEDRO

7.1.1. CARACTERIZACIÓN

La subcuenca del río San Pedro perteneciente a la región hidrológica Lerma-Chapala- Santiago (RH 12), muestra un comportamiento hidrológico irregular ya que es un río intermitente, así mismo, en todo el trayecto las características naturales del cauce fueron diversas. Por lo cual la selección de los sitios de colecta a lo largo del cauce del río San Pedro se realizó atendiendo factores topográficos, geológicos, hidrológicos y climatológicos. Se seleccionaron 38 sitios ubicados a lo largo del cauce del río desde su origen al norte de Aguascalientes colindando con Zacatecas y hasta el sur en su salida hacia Jalisco. Se llevaron a cabo dos periodos de muestreo uno en temporada de estiaje y otro en temporada de lluvias. Del total de los sitios de muestreo, aproximadamente el 50% fueron sitios próximos a descargas de origen municipal, 25% cercanos a descargas de origen industrial, y el otro 25% colindantes a descargas de origen agrícola y pecuario.

Los sitios de muestreo fueron denominados en base a su posición geográfica y cercanía con un centro industrial o urbano, fueron ubicados con mayor precisión mediante el uso de un sistema de posicionamiento global (GPS), marca GARMIN, modelo GPS map 60C. El Cuadro 3, indica los lugares de muestreo, la ubicación geográfica de los sitios seleccionados y las características de las descargas.

Cuadro 3. Nombre, ubicación geográfica y descripción de los sitios de colecta del cauce del río San Pedro.

Muestra	Sitio	Coordenadas (UTM)		Características de las descargas
		X	Y	
1	Gómez Portugal-Cremería	780071	2434217	Descarga color blanco procedente de una cremería.
2	Laguna de estabilización Gómez Portugal	780353	2434217	Efluente de la laguna de estabilización.
3	Parque Industrial San Fco. de los Romo.			Descarga químico-orgánico.
4	Jaltomate	794072	2437089	Descarga municipal vertida sobre el cauce.
5	PIVA-Chicalote-Gómez Portugal	779581	2433102	Descarga orgánica-industrial color verde claro.

Cuadro 3. Continuación.....

Muestra	Sitio	Coordenadas (UTM)		Características de las descargas
		X	Y	
6	La Florida I	778368	2432998	Descarga orgánica municipal.
7	La Florida II	778200	2432990	Descarga color café, sin estructura municipal, con encharcamiento por desviación.
8	Rancho Agropecuario El Becerro	791526	2435848	Descarga de heces fecales de cerdo.
9	Descarga Cañada Honda a lado del parque	789151	2435990	Descarga orgánica municipal.
10	Descarga municipal de Cañada Honda	789057	2435949	Descarga orgánica municipal.
11	Unión río El Chicalote-San Pedro	774541	2484408	Cauce del río.
12	Compuerta de San Miguelito-Presa de Jesús María	775259	2430188	Descarga directa de la alcantarilla colectora de Tepetate, San Miguelito y Agua Clara.
13	Puente Jesús María	775258	2430317	Descarga municipal conducida al río por tres zanjas diferentes, se presume que viene de Maravillas, Jesús María.
14	Canal interceptor-Cinépolis	777118	2424603	Descarga municipal proveniente del centro de la ciudad.
15	Colonia Curtidores	776681	2422769	Descarga orgánica municipal.
16	Canteras de San José	776141	2419572	Descarga municipal.
17	Río San Francisco	777094	2419507	Muestra directa del Río.
18	Unión Río San Francisco Río San Pedro	776097	2418651	Afluente del arroyo Los Arenales que se mezcla con el caudal llegando así al río San Pedro.
19	Rastro Municipal Jesús María.	776125	2432394	Arroyo las Escobas o La Herradura que trae descargas del parque industrial el Chichimeco
20	Ramírez y los Vázquez	775620	2431948	Afluente de agua residual que trae agua de dos descargas diferentes, además de una gran cantidad de basura en todo el afluente.
21	San Francisco de los Horcones	776466	2434329	Descarga de red de alcantarillado con color negro, que pueden ser restos industriales provenientes de Ideal Standard.
22	FREASA	778491	2439012	Descarga de sangre, con olor a putrefacción, proveniente del rastro municipal
23	Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.	773289	2484236	Descarga orgánica municipal.
24	Ciudad Cuauhtémoc II, Zac.	773143	2484471	Descarga orgánica municipal.
25	San Jacinto I	784411	2473132	Descarga que cae a una estructura y luego al río, color café, mal olor
26	Descarga El Chayote	783645	2467035	Descarga orgánica municipal.
27	La Soledad	777541	2482861	Descarga a fosa de recepción con cárcamo de bombeo.

Cuadro 3. Continuación.....

Muestra	Sitio	Coordenadas (UTM)		Características de las descargas
		X	Y	
28	Las Ánimas	781176	2445107	Efluente que presenta colorantes y mal olor
29	Los Arquitos	776074	2426840	Descarga orgánica municipal.
30	Los Negritos	775238	2429742	Efluente que presenta colorantes y mal olor
31	Puente de Bonaterra			Descarga industrial hacia un colector, existen fugas al arroyo.
32	Fatima I	775277	2417410	Descarga de heces fecales de ganado diverso.
33	Cascada Sabinal	771900	2408162	Muestra directa de la cascada
34	Sabinal	771678	2408035	Muestra directa del parque
35	Presa Niágara	772272	2410801	Muestra directa de la Presa Niágara
36	Niágara después del puente	771516	2410628	Salida de la presa junto al puente
37	Nissan			Parte posterior de la planta recibe descargas municipales e industriales
38	PTAR Cd de Ags.	775175	2416791	Descarga de la PTAR de la Ciudad

Los resultados de cada parámetro determinado se compararon con un análisis estadístico descriptivo, para facilitar la integración e interpretación de los datos obtenidos. El resultado del análisis se representó mediante una gráfica de cajas y bigotes (*Box-Plot*), con la finalidad visualizar la distribución de las variables, particularmente para ilustrar los cambios en posición y variación entre las dos campañas de muestreo. Las cajas representan la mitad de las observaciones (primer y tercer cuartil) y cuyos valores están en torno a la mediana, las líneas superiores e inferiores de las cajas señalan los valores máximos y mínimos obtenidos en cada parámetro lo que permitió representar de forma general las diferentes características de los sedimentos a lo largo del cauce en ambas temporadas de muestreo (STATISTICA 7).

7.1.1.1. pH

Los valores de pH obtenidos en las muestras de sedimentos (Figura 20 B), muestran que en ambas temporadas de colecta las condiciones prevalecientes fueron neutras, los valores de pH en el 75% de los sitios oscilaron entre 6 y 8 unidades. Los valores de las medianas fueron de 7.18 ± 0.5 unidades de pH para la temporada de estiaje y 7.24 ± 0.4 unidades de pH para la temporada de lluvias, por lo cual no se

observaron diferencias significativas entre los valores de las medianas de las dos épocas evaluadas, lo cual es congruente ya que se establece un equilibrio dinámico entre los hidronios en solución y los hidronios adsorbidos en la fase sólida del sedimento, de tal manera que el suelo muestra una fuerte resistencia a cualquier modificación de su pH. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por Lopez-Baltazar (2007), Ramírez et al. (2007) y Mora-Silva (2007), ya que en estos estudios las condiciones prevalcientes en los sedimentos del cauce del río San Pedro fueron neutras y tampoco se encontró diferencias significativas para cada estación de colecta (Estiaje y Lluvia).

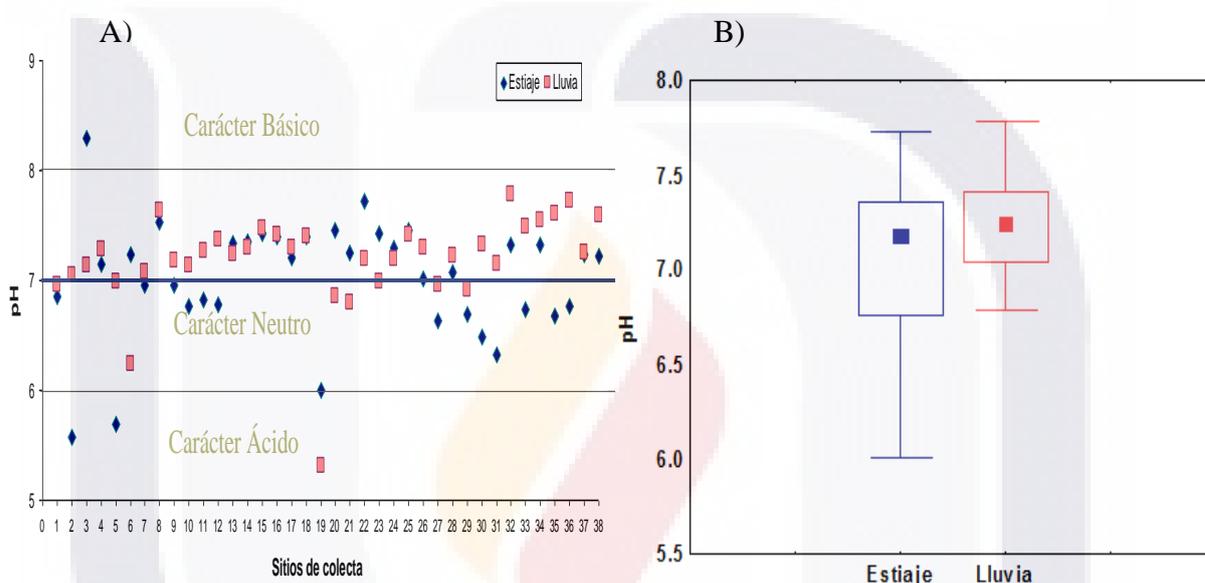


Figura 20. pH. A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp); observados durante los dos periodos de muestreo (software STATISTICA 7).

El pH es un factor que interviene en la movilidad y especiación química de metales, de esta manera en medios muy ácidos, el H^+ presente a concentraciones elevadas desplaza a los cationes metálicos adsorbidos, de manera que se produce su lixiviación, y por tanto, pueden incorporarse a la columna de agua. La ventaja de un pH superior a 6.0 es conservar una baja actividad de los iones de los metales en solución. Además, con un pH elevado se disminuye la presencia de problemas de toxicidad por un incremento en la disponibilidad de los metales, ya que dichos iones son totalmente adsorbidos, fijados y precipitados. Así mismo, los pH neutros son los mejores para las propiedades físicas de los sedimentos ya que a pH muy ácidos hay una intensa alteración de minerales y la estructura se vuelve inestable, además de provocarse un aumento en la solubilidad de los metales lo cual aumenta la

probabilidad de lixiviación hacia subsuelo y mantos freáticos. Mientras que en pH alcalino, la arcilla se dispersa, se destruye la estructura y existen malas condiciones desde el punto de vista físico.

De acuerdo con lo anterior, sólo tres sitios tienen una posible disponibilidad de metales debido a que presentaron valores de pH menores a 6.0 aumentando su solubilidad y posible movilización (“Efluente de la laguna de estabilización Gómez Portugal”, “Confluencia PIVA-Chicalote Gómez Portugal”, “Rastro Municipal Jesús María”). Por otro lado únicamente el sitio “Parque Industrial San Fco. de los Romo” durante la temporada de estiaje presentó un pH mayor de 8 unidades lo cual puede provocar un fenómeno de dispersión de arcillas y por tanto la destrucción de su estructura, produciéndose una liberación alternativa de metales que sin embargo no están disueltos por tanto son difíciles de movilizar.

7.1.1.2. Conductividad

El contenido salino del suelo suele medirse de forma indirecta, dado que la presencia de iones en el agua la hace conductora de la electricidad, se utiliza la conductividad del extracto de saturación para estimar el contenido en sales solubles. Se entiende por extracto de saturación la solución extraída del suelo después de saturarlo con agua, buscando ponerlo en un punto cercano a su capacidad de campo, dada que esta es la situación más perdurable con una concentración mínima de sales.

La Figura 21 muestra los valores de salinidad medida como conductividad obtenidos en las muestras de sedimentos en ambas campañas de muestreo, estiaje y lluvias, los valores de conductividad en el 75% de los sitios oscilaron entre 40 y 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 21 B) por lo cual son catalogados como altamente salinos. Los valores de las medianas fueron de $129.75 \pm 53.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ para la temporada de estiaje y $119.3 \pm 52.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ para la temporada de lluvias por lo cual no se encontraron diferencias significativas entre los valores de las medianas de las dos épocas evaluadas, lo cual indica la estabilidad de la concentración de sales contenidas en los sedimentos.

La presencia de sales ejerce una doble influencia en los sedimentos, por un lado la posible toxicidad de algunos iones presentes y de otro lado valores de conductividad elevados favorecen la complejación de los metales, dado que implican un elevado contenido salino y por tanto de aniones complejantes. Así que, de acuerdo a la Fig. 21-A, los sitios “Gómez Portugal-Cremería”, “Descarga Cañada

Honda a lado del parque”, “Descarga municipal de Cañada Honda”, “Rastro Municipal Jesús María”, “Ciudad Cuauhtémoc I Zac.”, y “Puente de Bonaterra” presentaron las menores concentraciones de sales durante las dos temporadas de muestreo, lo cual aumenta la posibilidad de liberación de metales.

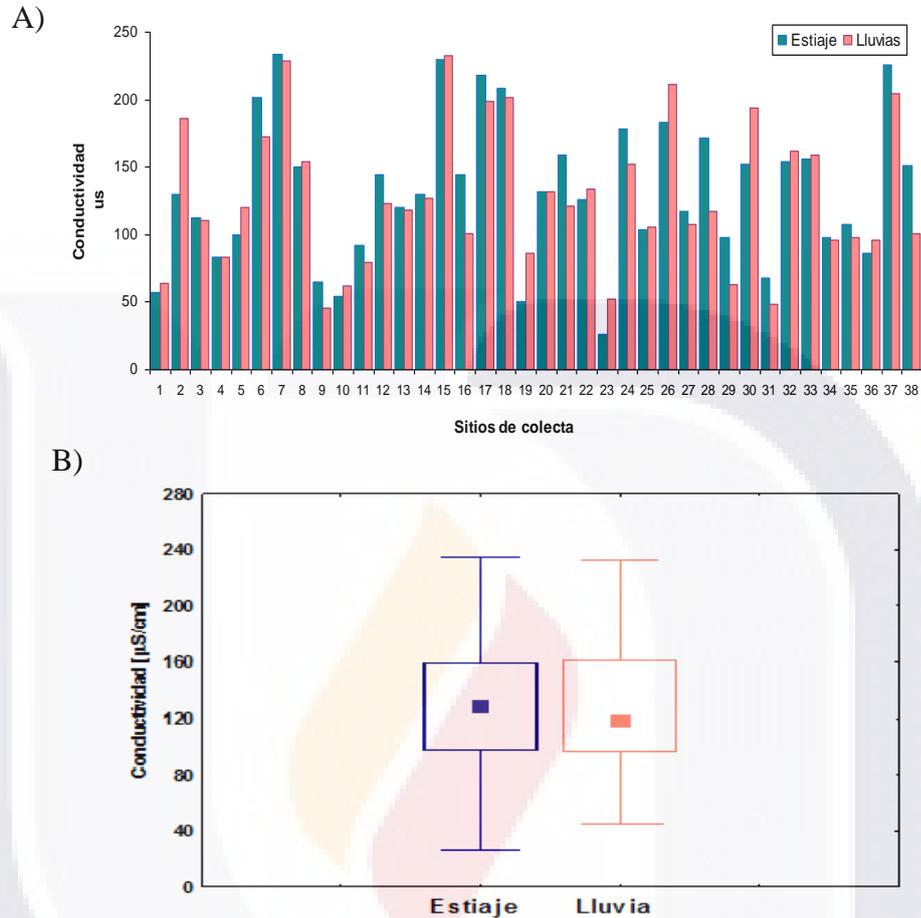


Figura 21.- Valores de conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$). A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje y después de lluvias. En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7).

7.1.1.3. Contenido de materia orgánica

Los resultados observados de las concentraciones de materia orgánica (Figura 22-A) obtenidas en las muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro mostraron porcentajes máximos superiores al 10% en el sitio denominado “La Florida I” (12.59%) en la estación de sequía, y en el sitio “Efluente de la laguna de estabilización Gómez Portugal” (11.30%) en la estación de lluvias. Los sitios “Unión

Río San Francisco Río San Pedro” y “Puente de Bonaterra” fueron los que presentaron el menor contenido de materia orgánica en ambas estaciones de colecta.

Las medianas de ambas estaciones de colecta se ubican en aproximadamente $4.5 \pm 3\%$, lo anterior indica que no se encontraron diferencias significativas entre las épocas evaluadas. El 75% de las estaciones evaluadas en ambos ríos fueron iguales o mayores a 4% (Figura 22-B), lo que de acuerdo con Fernández Linares et al. (2006) clasifica a los sedimentos con un alto contenido de materia orgánica, lo cual establece una relación directa con su capacidad de quelación y adsorción de metales, por lo tanto cabe esperar que estos sedimentos favorezcan la inmovilización de metales al medio disminuyendo su riesgo potencial.

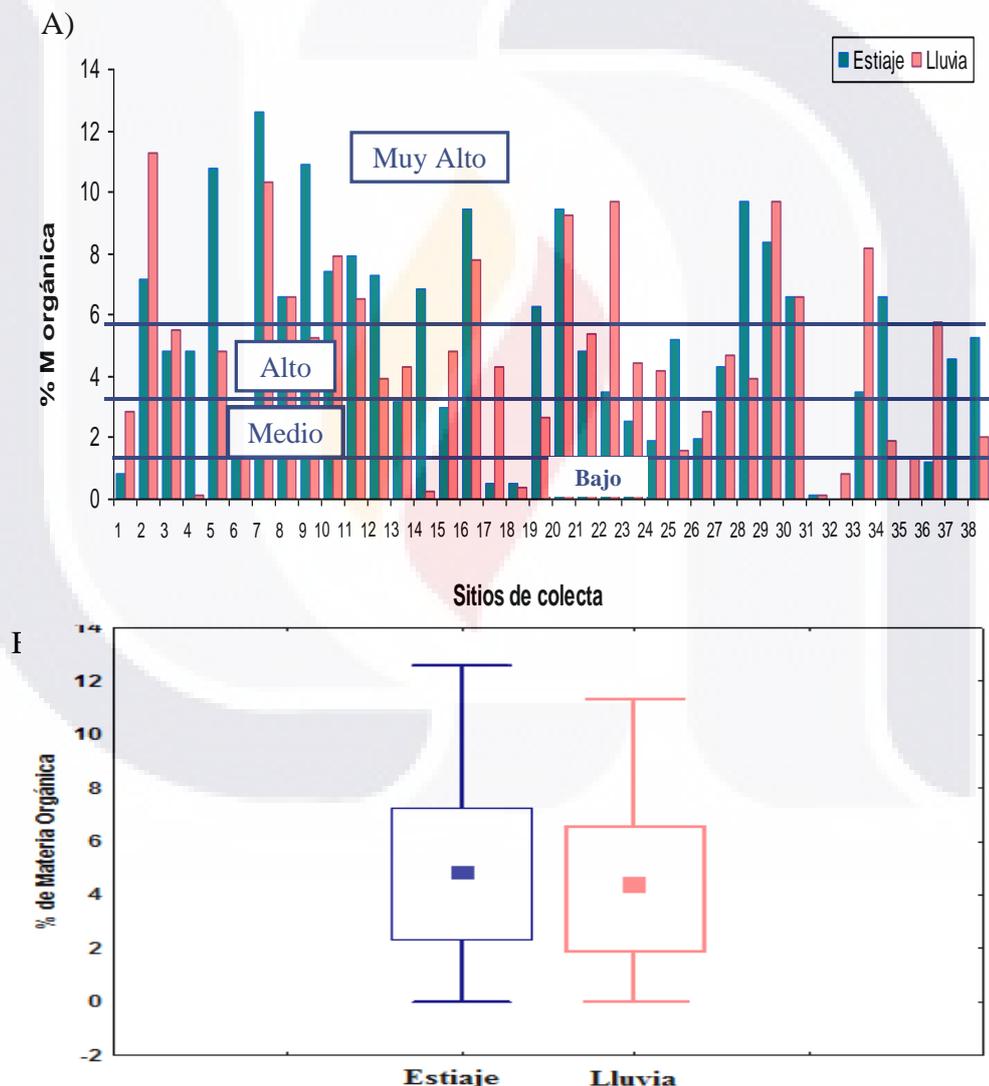


Figura 22.- Porcentajes de Materia Orgánica (%). A) Determinados en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje y después de lluvias. En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje, Lluvia), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje, Lluvia) y los valores máximos (Estiaje, Lluvia) y mínimos (Estiaje, Lluvia); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7).

Es importante considerar que el procedimiento de Walkley-Black sólo oxida el 77% del carbono orgánico y que la materia orgánica contiene 58% de carbono (Arteta y Aguilar 1986), por lo que se hace importante utilizar factores de corrección (0.39 para Carbono orgánico y 1.724 para materia orgánica) ya que el carbono orgánico forma parte de tres tipos de material: las formas muy condensadas de composiciones próximas al carbono elemental (carbón vegetal, grafito, carbón de hulla), grandes cantidades de materia húmica (ácidos húmicos, fúlvicos y huminas), y residuos orgánicos poco alterados de vegetales, animales y microorganismos vivos y muertos.

7.1.1.4. Potencial Redox

En la Figura 23–A se puede observar que el 90% de los puntos de colecta obtenidos presentan valores de potencial de redox negativos y muy cercanos a -400 mV, lo cual indica su carácter anaerobio, y lo clasifica como un suelo reductor, en el cual se va perdiendo progresivamente el oxígeno, aunado a una posible reducción de CO₂ dando lugar a la formación de gas metano y dependiendo de la composición en materia orgánica del suelo la degradación por microorganismos anaeróbicos del suelo da lugar a compuestos orgánicos anómalos que pueden ser tóxicos, aunque normalmente no va asociado a cambios fuertes del pH.

La Figura 23-B se muestra que los valores de las medianas fueron de -303.75 ± 114.9 mV para la temporada de estiaje y 205 ± 187 mV para la temporada de lluvias por lo cual no se encontraron diferencias significativas entre los valores de las medianas de las dos épocas evaluadas, lo cual indica que el potencial redox no cambia con la estación ya que en los sedimentos existe un equilibrio entre los agentes oxidantes y reductores. La materia orgánica se encuentra reducida y tiende a oxidarse, es reductora, ya que al oxidarse tiene que reducir a otro de los materiales de los sedimentos. Por el contrario el oxígeno es oxidante, además de que hay muchos elementos químicos que funcionan con valencias variables, pudiendo oxidarse o reducirse según el ambiente que predomine.

El potencial redox de un suelo y/o sedimento suele estar entre +400 - +700 mV, pero en suelo inundado y en sedimentos pasa a ser negativo y los compuestos de estos sustratos que están oxidados se pueden reducir y así cambiar sus propiedades.

Los suelos y sedimentos aeróbicos presentan un potencial redox, que oscila entre

+400 a +700mV, mientras que en condiciones anaeróbicas presenta valores cercanos a -400mV. Los valores de pH y potencial redox delimitan los campos de estabilidad de los materiales de los sedimentos.

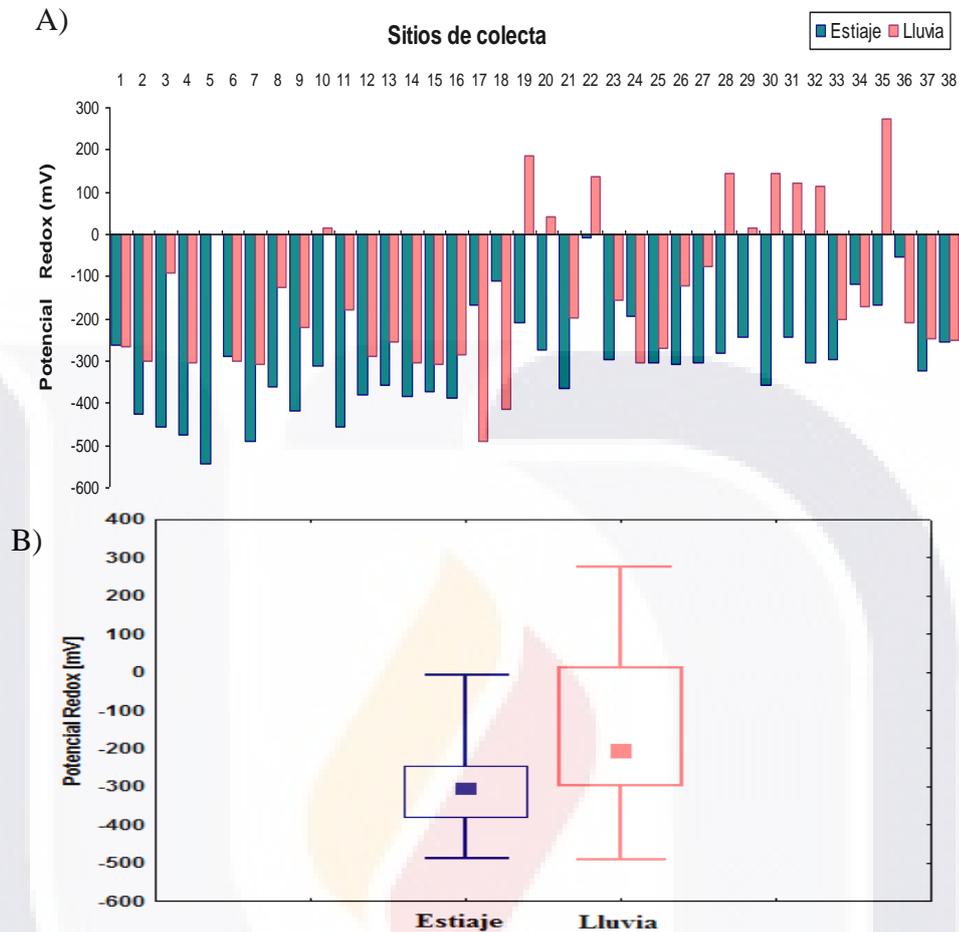


Figura 23.- Potencial redox [mV]. A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje \blacklozenge y después de lluvias \blacksquare . En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje \blacksquare , Lluvia \blacksquare), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje \square , Lluvia \square) y los valores máximos (Estiaje \top , Lluvia \top) y mínimos (Estiaje \perp , Lluvia \perp); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7).

7.1.1.5. Contenido de humedad

Los contenidos de humedad obtenidos en las muestras de sedimentos (Figura 24-B), muestran que más del 75 % de las muestras colectadas presentan un contenido de humedad por arriba del 30%, clasificándose como sedimentos con alto contenido de humedad. Los valores de las medianas fueron de $34.8 \pm 15\%$ para la temporada de estiaje y $37.2 \pm 17\%$ para la temporada de lluvias, por lo cual no se observaron diferencias significativas entre los valores de las medianas de las dos épocas evaluadas. En la figura 24-A se muestran los contenidos de humedad en todos los sitios de colecta confirmándose que este es un parámetro muy variable dado que el

río San Pedro se ha convertido en un río intermitente debido a la escasa precipitación pluvial y al sistemático incremento de las aguas residuales vertidas en el cauce.

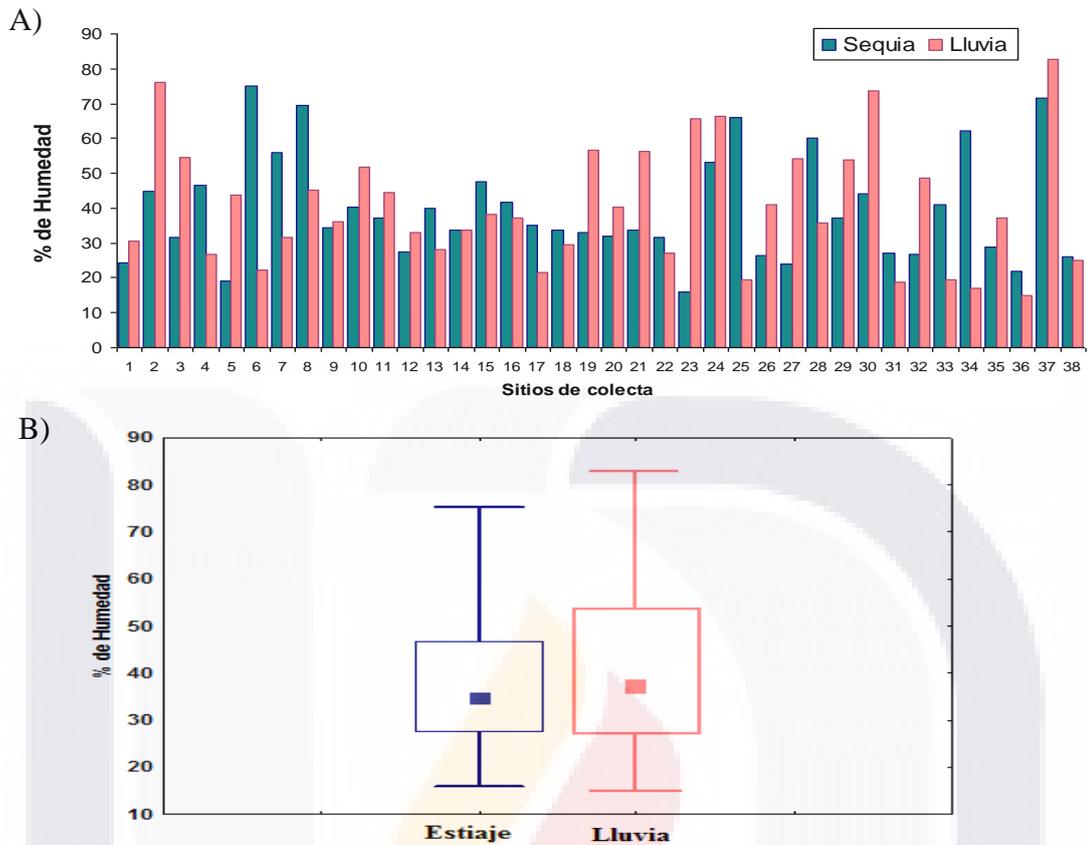


Figura 24.- Contenido de humedad (%). (A) Determinado en los 38 puntos de muestreo distribuidos en el cauce del río San Pedro obtenidos durante las estaciones de colecta de estiaje  y después de lluvias . En la gráfica B se muestra la mediana (Estiaje , Lluvia ), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje , Lluvia ) y los valores máximos (Estiaje , Lluvia ) y mínimos (Estiaje , Lluvia ); observados durante los dos períodos de muestreo (software STATISTICA 7).

Una característica importante de la humedad en los sedimentos es su variabilidad, tanto en el espacio como en el tiempo, sus fluctuaciones a corto plazo se producen en respuesta a aportes (precipitaciones, riegos y/o descargas domésticas e industriales), gradientes evaporativos y flujos subsuperficiales; mientras que a largo plazo se producen variaciones de carácter estacional. Su variabilidad espacial responde principalmente a la distribución espacial de la precipitación. Pero además de esto, las características físicas del suelo del cauce determinan su capacidad de retención de agua y su cobertura vegetal influye de forma crucial en la evapotranspiración. Además, el relieve influye en la capacidad de infiltración y en el flujo gravitacional subsuperficial, procesos importantes en el balance de agua del suelo.

7.1.1.6. Preselección de sitios para pruebas de potencial de lixiviación

Se realizó una preselección de muestras para llevar a cabo las pruebas de potencial de lixiviación, utilizando como criterio de inclusión la presencia de al menos dos metales en concentraciones consideradas como sitio moderada o altamente contaminado de acuerdo a los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), que se muestran en el Cuadro 4.

Cuadro 4.- Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (µg/g).

	Moderadamente contaminado (1)	Muy contaminado (2)	Efecto medio (3)	Efecto severo (4)
Cromo	25-75	>75	26	110
Cobre	25-50	>50	16	110
Hierro	17000-25000	>25000	-	-
Plomo	40-60	>60	31	250
Manganeso	300-500	>500	460	1100
Mercurio	-	1	0.2	2
Níquel	20-50	>50	16	75
Zinc	90-200	>200	550	4800

Fuente: (1) y (2): Guidelines for Pollution Classification of Great Lakes Harbor Sediments (ug/g). Adaptados de USEPA (1977). (3) y (4): Sediments Quality of Ontario Ministry of the Environment and Energy for nutrients and metals. Adaptado de OMEE (1992).

De acuerdo con este criterio los sitios seleccionados se muestran en la Figura 25.

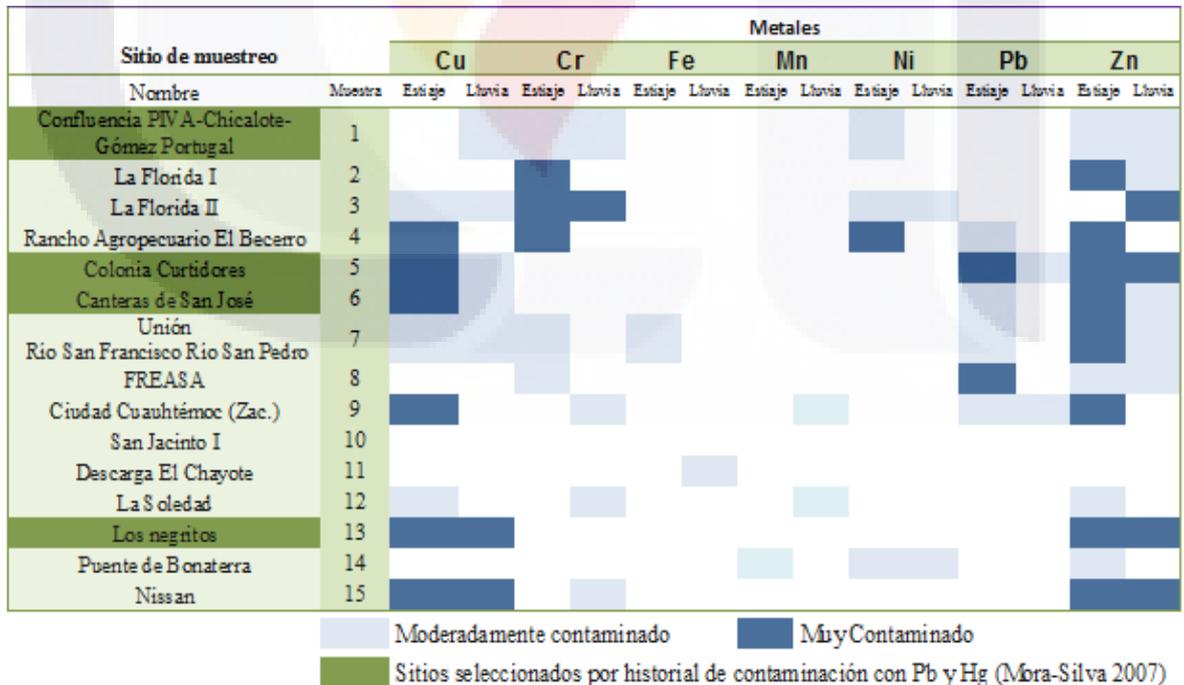


Figura 25.- Preselección de muestras de las estaciones de colecta a lo largo del cauce del Río San Pedro, de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977)

En la Figura 26 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de los factores relacionados con la movilidad de metales pesado de los 15 sitios seleccionados para llevar a cabo los ensayos de aplicación de biosólidos.

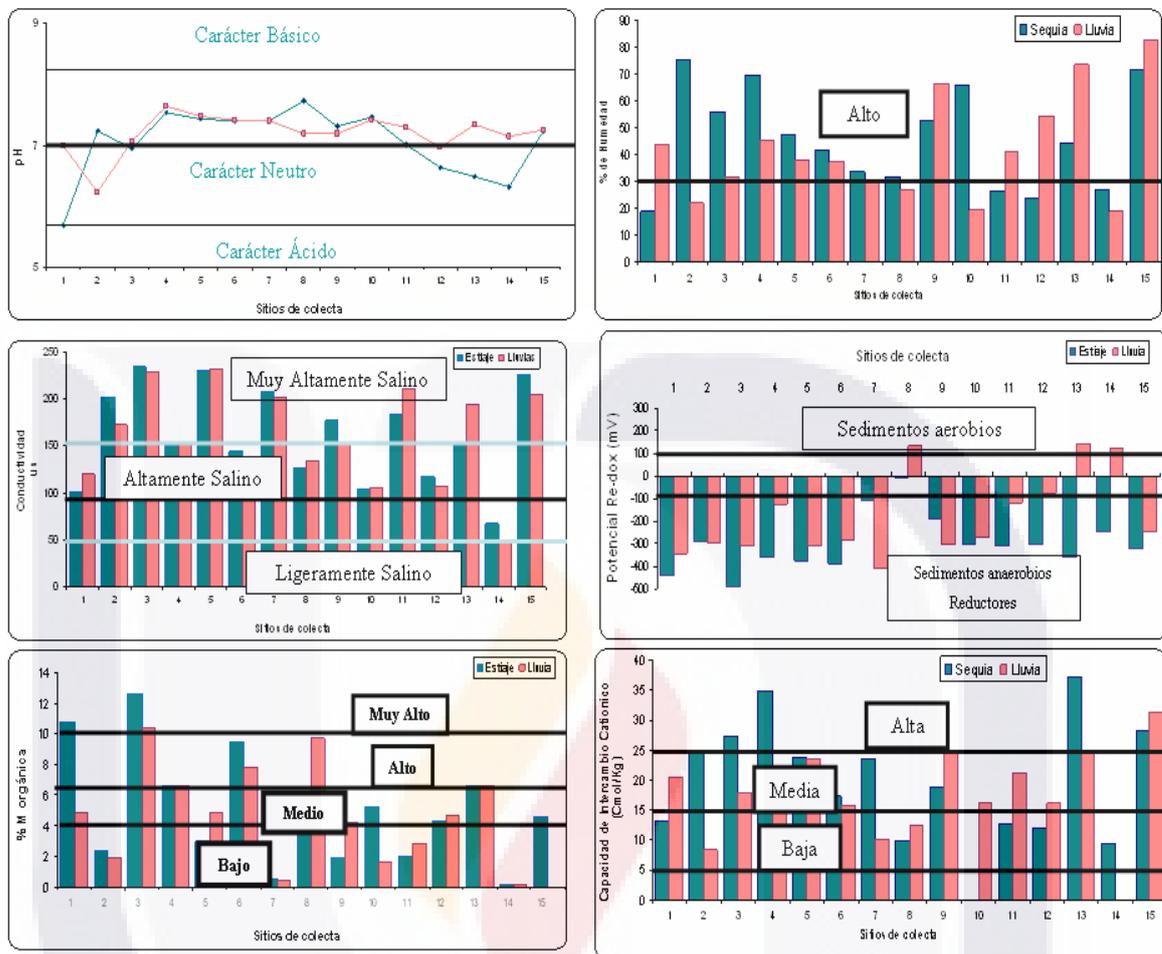


Figura 26.- Resumen de la caracterización fisicoquímica de los factores relacionados con la movilidad de metales en suelo de los 15 sitios seleccionados de acuerdo a la clasificación de la USEPA (1977).

Es importante mencionar que a los 15 sitios seleccionados se le midió adicionalmente capacidad de intercambio catiónico, ya que es una propiedad química a partir de la cual es posible inferir acerca del tipo de arcilla presente, de la magnitud de la reserva nutricional y del grado de intemperismo de los suelos. Es una medida de las cargas negativas en los suelos, principalmente en los coloides de arcillas y materia orgánica y ya que son los constituyentes del suelo cargados negativamente, estas partículas retienen y liberan nutrientes cargados positivamente por lo cual es un indicativo de la capacidad de los suelos para retener cationes electrostáticamente. Esta capacidad aumenta notablemente con la presencia de materia orgánica.

En la Figura 26 se puede observar que únicamente un sitio de muestreo en ambas estaciones de colecta se considera como sitio con alta capacidad de intercambio catiónico (25-40), mientras que el resto de los sitios se clasifican como sitios con baja y media CIC (5-25). De acuerdo a la inferencia sobre los minerales arcillosos presentes en cada una de las muestras se considero la medición hecha por Grim (1953) y se obtuvo que las principales arcillas presentes en los sitios colectados son Esmectitas, Cloritas y Micas hidratadas. Con respecto al grado de intemperismo se considera que en el 90% de los sitios colectados están presentes minerales primarios intemperizables y hay una baja acumulación de minerales secundarios del grupo caolinítico y óxidos libres. Por lo que respecta a la reserva nutrimental se considera que únicamente un sitio presenta abundancia nutrimental, mientras que el resto se clasifica dentro del contenido medio de contenido de nutrientes.

Con respecto a el potencial redox se observa el 90% de los puntos de colecta obtenidos presentan valores de potencial de redox negativos y muy cercanos a -400 mV, lo cual indica su carácter anaerobio, y lo clasifica como un suelo reductor, en el cual se va perdiendo progresivamente el oxígeno, aunado a una posible reducción de CO₂ dando lugar a la formación de gas metano y dependiendo de la composición en materia orgánica del suelo la degradación por microorganismos anaeróbicos del suelo da lugar a compuestos orgánicos anómalos que pueden ser tóxicos, aunque normalmente no va asociado a cambios fuertes del pH.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 26 los sedimentos colectados en todas las estaciones presentan un carácter neutro y son catalogados como altamente salinos. Con referencia al contenido de materia orgánica se puede observar que más del 50% de las muestras colectadas en los sitios de muestreo presentan concentraciones superiores a un contenido medio de materia orgánica.

7.1.2 CONTENIDO DE METALES

El análisis de los metales pesados en sedimentos ha sido importante para la investigación de la toxicidad en el medio ambiente en virtud de que éstos presentan mayor capacidad de almacenamiento que las fases adyacentes de aire y agua (Prieto et al. 2006).

Metales como cobre, zinc y manganeso son micronutrientes esenciales para el crecimiento de los organismos acuáticos, en cuanto que otros metales como arsénico, cadmio, mercurio y plomo no son requeridos para su metabolismo y son tóxicos hasta en pequeñas concentraciones. De tal modo, los cursos de agua y en especial sus sedimentos no sólo actúan como vehículos de transporte de metales sino que constituyen una gran fuente de acumulación de metales pesados en el ambiente acuático (Álvarez y Trento 2004).

El aluminio es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza, el cual juega un papel importante en los procesos geoquímicos y ambientales. Por lo tanto, su presencia en ecosistemas acuáticos se debe tanto a actividades antropogénicas como de fuentes naturales, se encuentra en sedimentos y suelos en fase disuelta o particulada, su interacción con la materia orgánica determina en gran medida su toxicidad. Las concentraciones de Al obtenidas para cada uno de los 15 sitios de colecta se observan en la Figura 27.

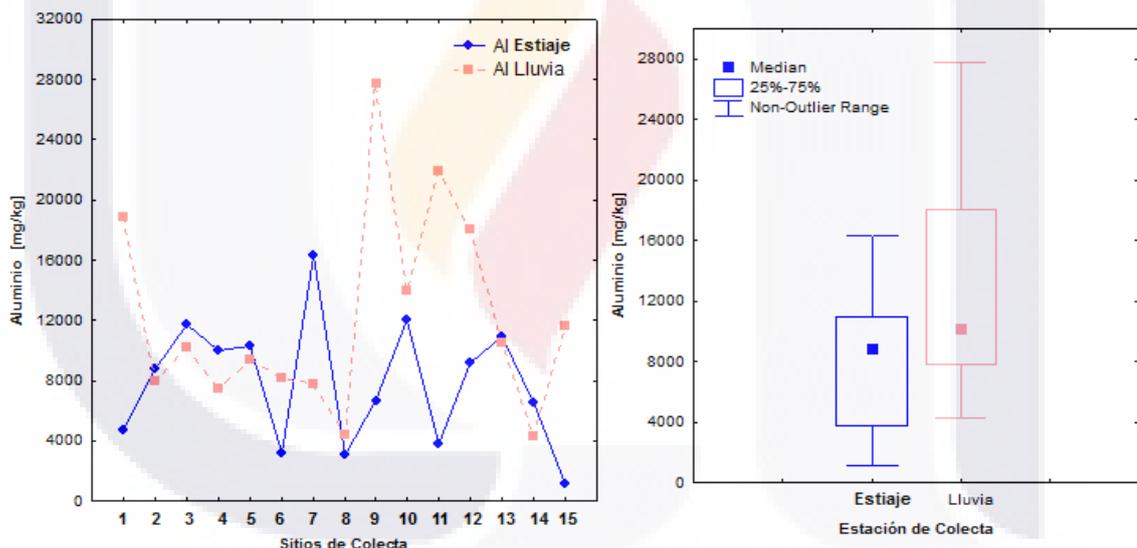


Figura 27. Concentraciones de Al. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta. En la gráfica B) se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥); observados durante las dos estaciones de colecta (software STATISTICA 7).

En la Figura 27 se observa que se encontraron concentraciones altas de aluminio en sedimentos del cauce del río San Pedro (>4000 mg/Kg en ambas estaciones de colecta), sin embargo estas no sobrepasaron el límite (>71,000 mg/Kg) para considerar los sitios evaluados como contaminados por Al de acuerdo con

Lindsay (1979). Los sitios que presentaron las concentraciones máximas en ambas estaciones de colecta fueron “La Florida II”, “Los Negritos”, mientras que el sitio denominado “Unión Río San Francisco Río San Pedro” presentó la máxima concentración del metal en la estación de estiaje y el sitio “Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.” presentó la mayor concentración en época de lluvia.

El 50% de los sitios evaluados en el río San Pedro presentaron un posible efecto de acumulación de aluminio, ya que en la época de estiaje las concentraciones de este metal en siete de los sitios de colecta se ubicaron por debajo de los 12,000 mg/Kg, incrementándose a 13,000 mg/Kg después de lluvias. Sin embargo los valores de las medianas no mostraron diferencias significativas en ambas estaciones de colecta (7886.18 ± 4200 en estiaje y 12150 ± 6731 mg/kg en lluvias). De acuerdo a Mora Silva (2007) en un estudio previo realizado a este mismo cauce en el 2005, se encontró que las medianas en el río San Pedro fueron aproximadamente de 5,000 mg/Kg en estiaje, disminuyendo a 4,000 mg/Kg en lluvias, lo cual indica que el contenido de aluminio en el cauce del río San Pedro se modificó significativamente del año 2005 al 2006.

En la Figura 28 se muestran las concentraciones de Cu obtenidas para cada uno de los 15 sitios de colecta, así mismo, se marca los sitios que debido a la concentración obtenida se consideran sitios moderadamente contaminados, altamente contaminados, con efecto medio y severo, de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977). **A)**

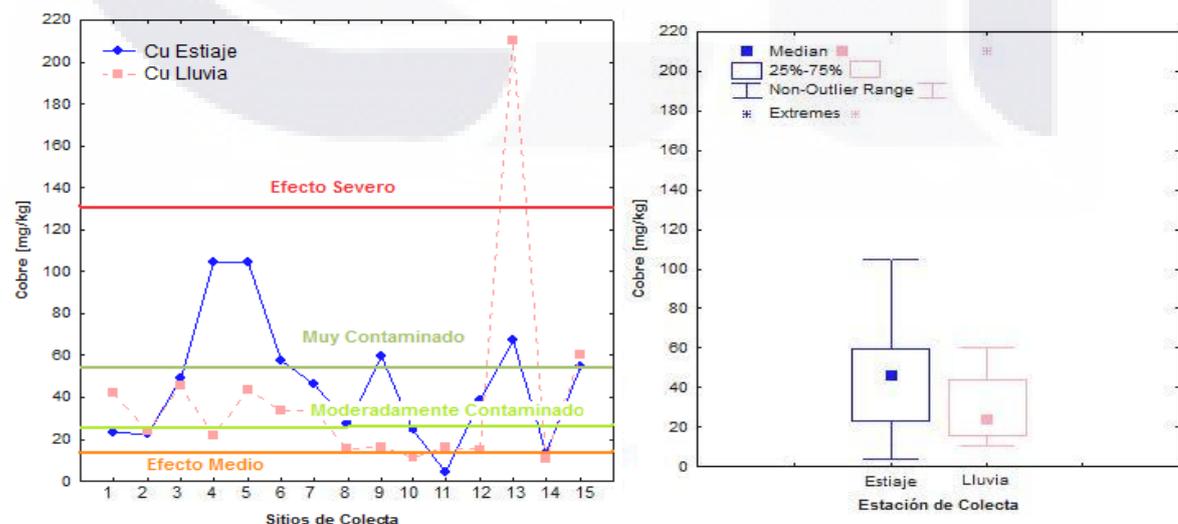


Figura 28. Concentraciones de Cu. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

El cobre es uno de los elementos esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, pero en concentraciones altas pueden causar efectos adversos. En México no se han reportado datos sobre la concentración considerada como riesgo ecológico y para la salud humana de este metal en suelos y sedimentos contaminados. Sin embargo, tomando las referencias más estrictas de otros países como Canadá (63 mg/Kg para Riesgo a la Salud Humana CEQG, 2002) y USA (50 mg/Kg para Riesgo Ecológico USEPA, 2002) podemos decir que nueve de las concentraciones observadas en el cauce del río San Pedro en la estación de estiaje, fueron menores a las concentraciones de Riesgo a la Salud Humana y Riesgo Ecológico antes mencionadas (Figura 28-A); y en consecuencia seis de los sitios en esta misma temporada presentaron este tipo de riesgos. Sin embargo, en la estación de lluvias, más del 75% de los sitios presentaron concentraciones por debajo de dichos límites.

De acuerdo a la USEPA (1977) al menos el 75% de todas las estaciones evaluadas se encuentran entre “moderadamente y muy contaminados” con Cu (25-50 mg/Kg). Más del 75% de los sitios en ambas estaciones de colecta se encontraron arriba del límite de OMEE (1992), para ser considerados con “efecto tóxico medio” (>16 mg/Kg). Únicamente un sitio en la estación de lluvias presenta “efecto tóxico severo” (>110 mg/Kg). Se encontró una concentración mayor de 200 mg/Kg de Cu en el sitio denominado “Los Negritos” (época de lluvias), mientras que la concentración más baja fue en el sitio “El Chayote” en la estación de Estiaje.

Los valores de las medianas de las concentraciones de cobre observadas en el río San Pedro, fueron de 46.23 ± 29.79 mg/kg para la estación de estiaje y de 23.6 ± 49.3 mg/kg en estación de lluvia, por lo cual no mostraron diferencias significativa en ambas temporadas. Un estudio previo realizado a este mismo cauce en el 2004 y llevado a cabo por Ramírez et al. (2007), encontró que el valor de las medianas fue 20 mg/kg para la estación de estiaje y de 24 mg/kg para la estación de lluvias, por lo cual se observa un incremento significativo de casi el doble en el valor de las medianas en la estación de estiaje, en relación con lo encontrado en el presente estudio llevado a cabo en el 2006. Mientras que en la estación de lluvia no hubo diferencia significativa entre los valores de las medianas, esto concuerda con lo encontrado por Mora-Silva en un estudio llevado a cabo en el mismo cauce en el 2005 (20 mg/kg), lo cual indica la estabilidad en la presencia de Cu en la estación de lluvia.

El cromo también es un elemento que ha sido clasificado como un micronutriente esencial; sin embargo, a concentraciones elevadas y dependiendo de su forma química actúa como agente cancerígeno (Arauzo et al. 2003). Debido a que es ampliamente utilizado en la industria (curtientes, pigmentos, electrogalvanizados, etc.) se acumula en suelos y sedimentos a partir de descargas de aguas residuales sin tratamiento.

Las concentraciones máximas observadas en época de estiaje (Figura 29-A) que clasifican a los sitios como “muy contaminados” (>75 mg/kg) y con un “efecto tóxico severo” (>110 mg/Kg) de OMEE (1992) correspondieron a los sitios “La Florida I” (341.90 mg/kg), “La Florida II” (194.98 mg/kg) y “Rancho Agropecuario El Becerro” (201 mg/kg), mientras que en la estación de lluvia únicamente el sitio “La Florida II” (90.83 mg/Kg) presentó una concentración que permite clasificarlo de ese modo. Tanto en la estación de lluvias como en la de estiaje más del 75% de los sitios presentaron concentraciones muy cercanas de los niveles necesarios para considerarse “moderadamente contaminado” (25-50mg/kg) y con un “efecto tóxico medio” (26 mg/kg).

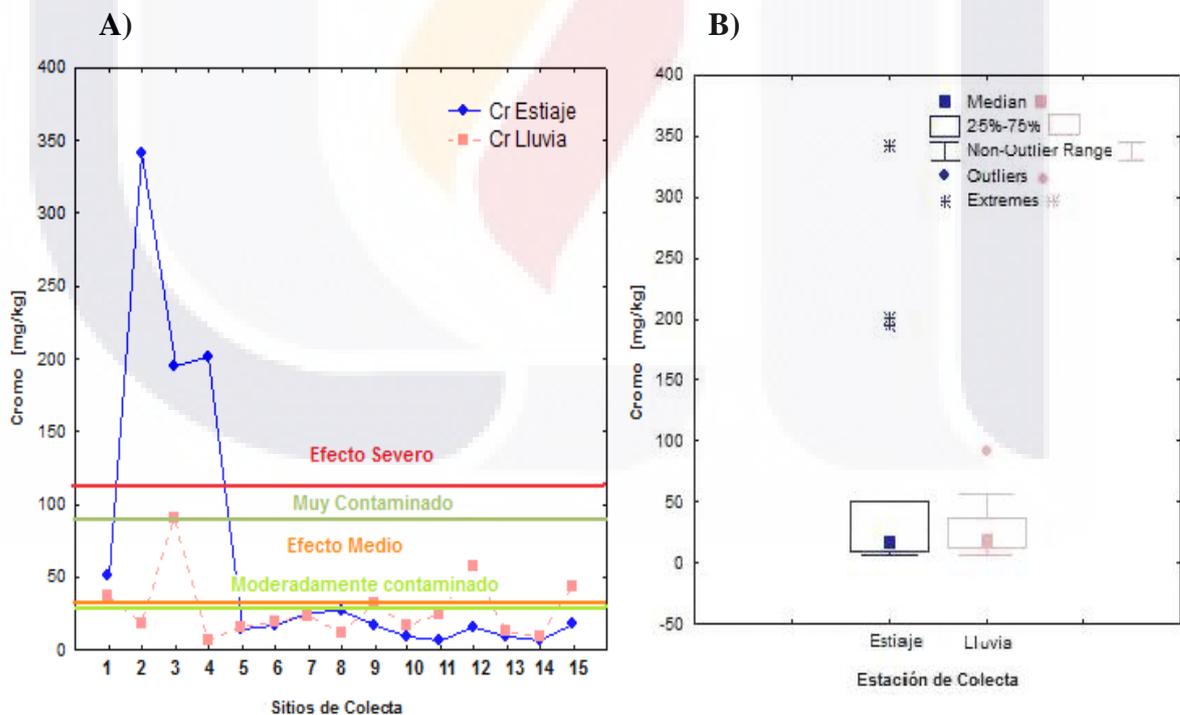


Figura 29. Concentraciones de Cr. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ▴, Lluvia ▴) y mínimos (Estiaje ▾, Lluvia ▾) (software STATISTICA 7).

No obstante se presentaron sitios con concentraciones extremas (Figura 29-B), no se observaron diferencias significativas entre el valor de las medianas en ambas estaciones de colecta, ubicándose alrededor de 18 mg/Kg, quedando por debajo del límite establecido por USEPA para considerar los sitios como “moderadamente contaminados” por cromo (25-75 mg/Kg). Dichas medianas coinciden con las reportadas por Ramírez et al. (2007) y Mora-Silva (2007) en estudios realizados durante 2004 y 2005 respectivamente. Lo cual indica que pese a su acumulación en sedimentos, el cromo de manera general se encuentra en forma no biodisponible para animales o plantas, además su movilidad es muy limitada y dependiente del contenido de arcilla, presencia de óxidos de hierro y materia orgánica (Moreno 2003).

El hierro es otro de los elementos que se encuentra abundantemente en la naturaleza, al igual que el aluminio, su presencia en sedimentos es importante ya que se ha sugerido que los oxohidróxidos de hierro juegan un papel relevante en la adsorción de otros iones metálicos como el cadmio y plomo (Barceló et al. 2000). No se tienen reportes de concentraciones de este metal para *Riesgo Ecológico* y sólo en EUA se reporta una concentración para *Riesgo a la Salud Humana* de 23,000 mg/Kg. La Figura 30 muestra las concentraciones de Hierro encontradas en los 15 sitios de colecta

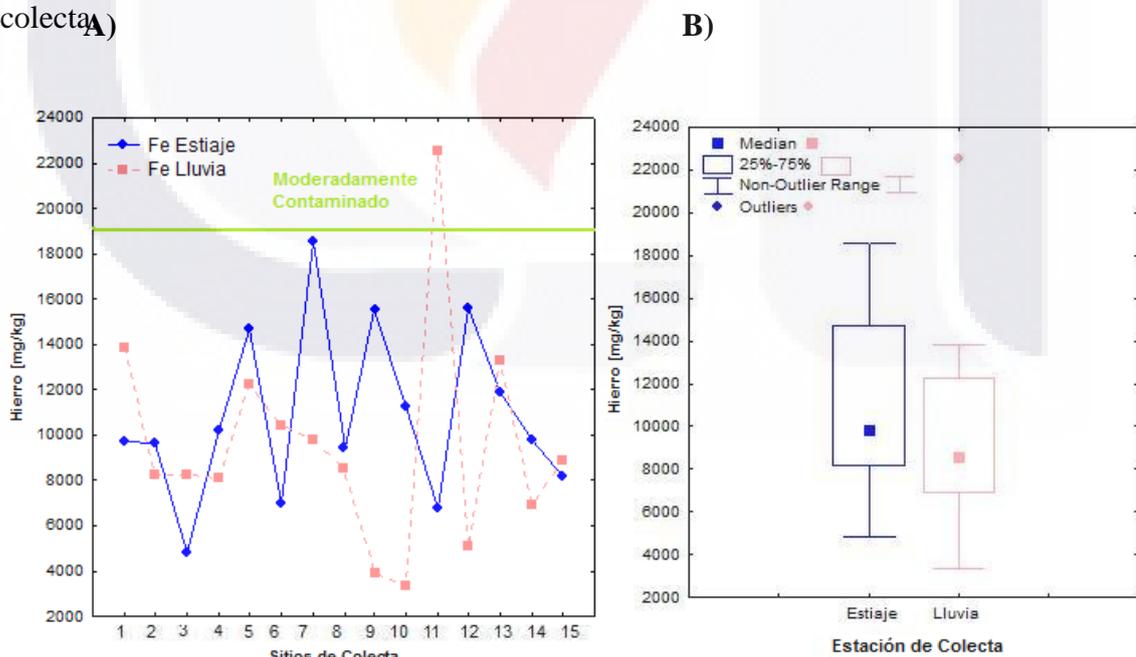


Figura 30. Concentraciones de Fe. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

De acuerdo con la Figura 30-A todos los sitios muestreados presenta valores por debajo de 23,000 mg/Kg, por lo cual, ninguno de los sitios ubicados en el cauce del río San Pedro se consideró con riesgo para la salud humana en ninguna de las estaciones de colecta. Así mismo, el 94% de los sitios evaluados en ambos cauces estuvieron por debajo del intervalo “moderadamente contaminado” según la USEPA (1977), debido a que las concentraciones determinadas de hierro se encontraron por debajo del límite inferior establecido (17,000-25,000 mg/Kg). Por otro lado, la concentración por arriba de dicho límite se presentó únicamente en la temporada de lluvias en el sitio “El Chayote”.

No se observaron diferencias significativas entre los valores de las medianas en ambas estaciones de colecta, ubicándose aproximadamente en 9,000 mg/Kg (9780 mg/kg para estiaje y 8737 mg/kg para lluvia) (Figura 30-B). Este valor no muestra diferencia significativa al reportado por Ramírez et al. (2007) para las condiciones encontradas en 2004 y Mora-Silva (2007) para 2005. Por lo cual las altas concentraciones de hierro presentes en este cauce muestran una gran estabilidad lo que sugiere que la fuente principal es de tipo geogénico.

Al igual que el hierro, también se ha sugerido que el manganeso juega un papel importante en la adsorción de ciertos iones metálicos (Barceló et al. 2000). La presencia de este metal va ligada al contenido de hierro en sedimentos y proviene principalmente de fuentes antropogénicas (Méndez et al. 2000). Las concentraciones de Mn para considerar los sitios “moderadamente contaminado” y “muy contaminado” son 300-500 mg/Kg y >500 mg/Kg respectivamente (USEPA, 1977). Así mismo, los valores para observar “efecto tóxico medio” y “efecto tóxico severo” son de 460 y 1,100 mg/Kg respectivamente según la OMEE (1992).

De acuerdo con lo anterior, el 87% de los sitios evaluados en ambas estaciones del cauce del río San Pedro no presentaron “contaminación moderada” ni “efecto tóxico medio” por manganeso (Figura 31-A). Sin embargo, únicamente un sitio en estación de lluvia se encontró “muy contaminado”, presentando una concentración de 838.32 mg/Kg (“Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.”). Los sitios “La Soledad” en lluvia (470.2 mg/kg) y “Puente de Bonaterra” (390 mg/kg) en estiaje, se clasificaron como moderadamente contaminados. Así mismo los sitios de “Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.” y “La Soledad” presentaron una concentración superior a los 460 mg/Kg, lo cual las ubica por arriba del límite para considerarla con “efecto

tóxico medio” según OMEE (1992) mientras que ningún sitio se clasificó con “efecto tóxico severo” en ninguna estación de colecta.

Los valores de las medianas de los sedimentos del cauce del río San Pedro (Figura 31-B) no presentaron diferencias significativas entre las temporadas de colecta estudiadas (aproximadamente 132 mg/Kg en estiaje y 173 mg/kg en lluvia), estos resultados concuerdan con lo encontrado por Mora-Silva en el estudio realizado en 2005, sin embargo, no concuerdan con lo observado por Ramírez et al. (2007) en un estudio de este cauce en el año 2004, donde la mediana en época de lluvia (≈ 290 mg/Kg) fue más del doble del valor observado en la época de sequía (≈ 105 mg/Kg). Lo cual indica que el manganeso no muestra estabilidad temporal en los sedimentos del río San Pedro.

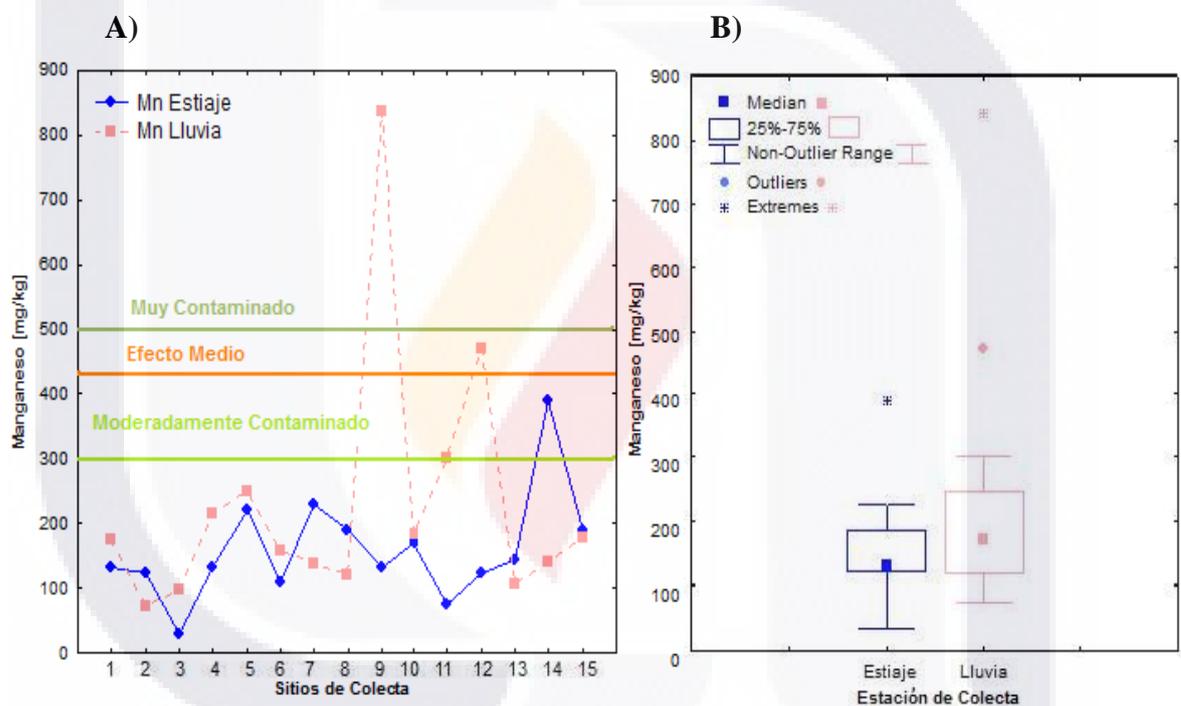


Figura 31. Concentraciones de Mn. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

El níquel es un elemento bastante abundante que se encuentra presente en pequeñas cantidades en los organismos. Puede terminar en el agua cuando es parte de las aguas residuales y la mayor parte de los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorberán por los sedimentos o partículas del suelo. En ríos, el Ni es principalmente transportado como un precipitado asociado con partículas de materia orgánica; por lo cual puede ser absorbido por partículas de arcilla de los sedimentos y ser ingerido por la biota.

En la Figura 32 se pueden observar las concentraciones de Níquel obtenidas en los 15 sitios de colecta clasificados de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), así como los valores de las medianas (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥); observados durante las dos estaciones de colecta (software STATISTICA 7).

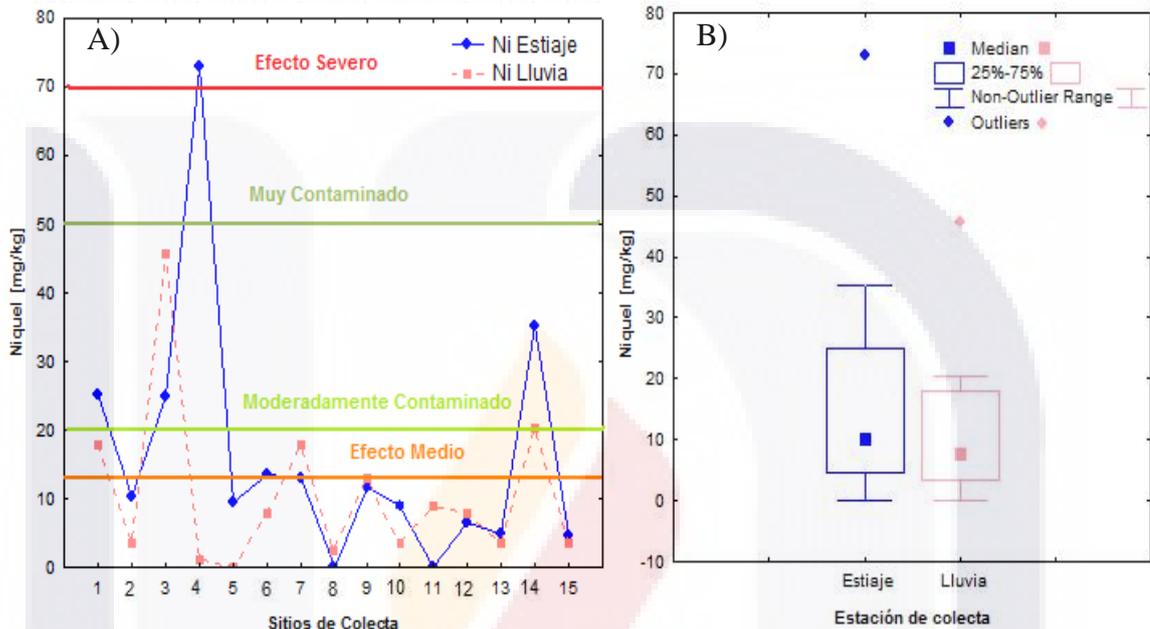


Figura 32. Concentraciones de Ni. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

Las concentraciones de Ni para considerar los sitios “moderadamente contaminado” y “muy contaminado” son 20-50 mg/Kg y >50 mg/Kg respectivamente (USEPA, 1977). Así mismo, los valores para observar “efecto tóxico medio” y “efecto tóxico severo” son de 16 y 75 mg/Kg respectivamente según la OMEE (1992). De acuerdo a lo anterior, las concentraciones máximas de Ni observadas en época de estiaje (Figura 32-A) que clasifican a los sitios como “muy contaminados” (>50 mg/kg) y con un “efecto tóxico severo” (>70 mg/Kg) de OMEE (1992) correspondieron al sitio “Rancho Agropecuario El Becerro” (73.01 mg/kg), mientras que en la estación de lluvia el sitio “La Florida II” (45.73 mg/Kg) y “Puente de Bonaterra” presentaron la mayor concentración de Ni, sin embargo estas concentraciones fueron significativamente menores que las alcanzadas en la estación de estiaje por lo que estos sitios se clasificaron como “moderadamente contaminado”

y con un “efecto tóxico medio”. De esta manera, tanto en la estación de lluvias como en la de estiaje más del 75% de los sitios presentaron concentraciones por debajo de los niveles necesarios para considerarse “moderadamente contaminado” (20-50mg/kg) y con un “efecto tóxico medio” (16 mg/kg).

No obstante se presentaron sitios con concentraciones extremas (Figura 32-B), los valores de las medianas de las concentraciones de Ni de los sedimentos del cauce del río San Pedro no presentaron diferencias significativas entre las temporadas de colecta estudiadas (aproximadamente 10.16 mg/Kg en estiaje y 7.7 mg/kg en lluvia).

Uno de los metales más peligrosos para la vida acuática es el plomo, ya que es muy tóxico aún en concentraciones relativamente bajas; no es biodegradable y se acumula a lo largo de las redes tróficas. Sin embargo, es ampliamente utilizado en diferentes procesos tecnológicos y llega al río como resultado de las aguas residuales deficientemente tratadas y al escurrimiento de la ciudad. En la Figura 33 se muestran las concentraciones de plomo obtenidas en los 15 sitios de colecta clasificados de acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), también se observan los valores de las medianas (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥); observados durante las dos estaciones de colecta (software STATISTICA 7).

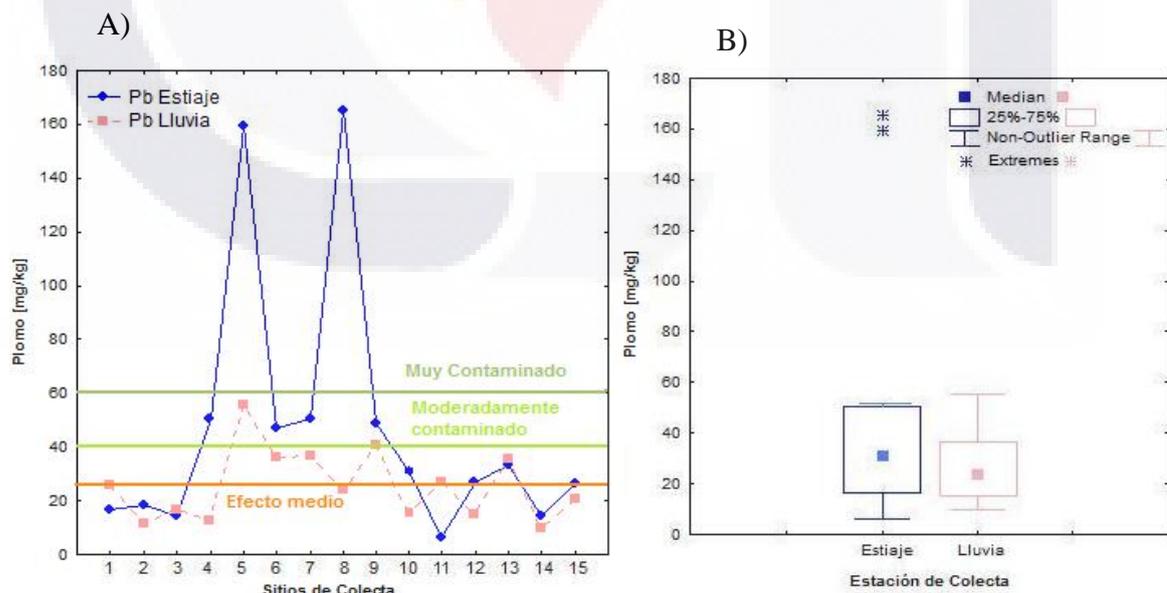


Figura 33. Concentraciones de Pb. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊤, Lluvia ⊤) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

En la Figura 33-A se puede observar que únicamente los sitios “Colonia Curtidores” (159.1 mg/kg) y “FREASA” (165.3 mg/kg) en la estación de estiaje fueron considerados con *Riesgo Ecológico* debido a que sobrepasaron el nivel de referencia (100 mg/Kg) establecido por PROFEPA (2000), también se consideran sitios “muy contaminados” según USEPA 1977 (60 mg/Kg), sin embargo de acuerdo a la OMEE (1992) sólo presentan un “efecto tóxico medio” (31-250 mg/Kg). Los sitios “Rancho Agropecuario El Becerro”, “Canteras de San José”, “Unión Río San Francisco Río San Pedro” y “Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.” en la estación de estiaje y “Colonia Curtidores” y “Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.” en lluvias se clasificaron como sitios “moderadamente contaminados”. Mientras que el 40% de los sitios presentaron un “efecto tóxico medio”.

De acuerdo a la Figura 33-B, a pesar de la presencia de concentraciones extremas de plomo en la estación de estiaje, no se observó diferencia significativa entre el valor de las medianas de estiaje y lluvia en el cauce del río San Pedro (31.17 mg/Kg para estiaje y 23.7 mg/kg para lluvias), lo cual concuerda con lo encontrado por Mora Silva en el 2005, y se contrasta con lo observado por Ramírez et al. (2007) en el estudio del 2004, donde la mediana de las concentraciones de Pb en muestras de sedimentos del cauce del río San Pedro en la época de sequía (18 mg/Kg) incrementó 10 unidades (28 mg/Kg) en la temporada de lluvias.

Otro de los elementos más abundantes y distribuido en la naturaleza es el zinc, el cual es un componente importante para la nutrición y necesario para varias enzimas; sin embargo, a altas concentraciones es tóxico para la vida silvestre, en especial para peces e invertebrados. En el presente estudio, las concentraciones máximas de zinc encontradas (Figura 34-A) en el cauce del río San Pedro en la estación de estiaje fueron los sitios “La Florida I” (1094.67 mg/kg), “Rancho Agropecuario El Becerro”, (764.69 mg/kg) y “Colonia Curtidores” (581.83 mg/Kg), mientras que en la estación de lluvias los sitios con mayor presencia de Zinc fueron “La Florida II “ (371.7 mg/kg), “Colonia Curtidores” (548.73 mg/Kg), “Los Negritos” (581.83 mg/Kg)” y “Nissan” (391.46 mg/kg).

El 75 % de las estaciones evaluadas en el cauce del río San Pedro en ambas épocas se ubicaron por debajo de 300 mg/Kg de Zinc, nivel genérico de referencia de *Riesgo Ecológico* estipulado por la PROFEPA; no obstante, el 75 % de los sitios estudiados presentaron al menos niveles moderadamente contaminados y efecto tóxico medio de acuerdo con OMEE (1992) y USEPA (1977). No se observaron

diferencias significativas entre los valores de las medianas del río San Pedro (≈ 150 mg/Kg), estos resultados concuerdan con lo encontrado por Mora-Silva en el estudio del 2005, sin embargo, dichos valores fueron dos veces más altos a las medianas calculadas de los datos reportados por Ramírez et al. (2007) en el estudio del 2004, donde observó que el 50% de sus datos se ubicaron alrededor de 50 mg/Kg en sequía, incrementando 0.5 veces su valor en lluvia.

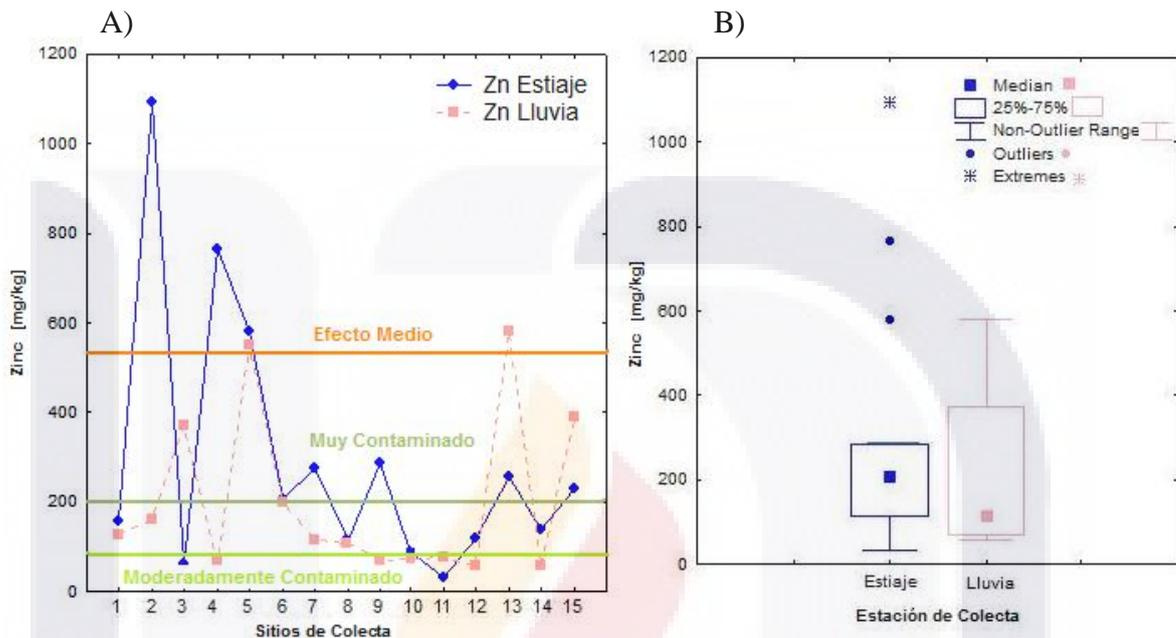


Figura 34. Concentraciones de Zn. A) Obtenidas en los 15 sitios de colecta seleccionados. B) Se muestra la mediana (Estiaje ■, Lluvia ■), los cuartiles 25% y 75%, (Estiaje □, Lluvia □) y los valores máximos (Estiaje ⊣, Lluvia ⊣) y mínimos (Estiaje ⊥, Lluvia ⊥) (software STATISTICA 7).

7.1.3. POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN

Los resultados de las pruebas de lixiviación utilizando miniceldas de alteración realizadas a sedimentos del cauce del río San Pedro simulando condiciones naturales (agua meteórica pH 5) se muestran en la Figura 35, observándose que no existe un fenómeno importante de lixiviación de metales ya que en más del 75% de los sedimentos los porcentajes de lixiviación fueron inferiores al 1%, en el caso del Cu, Cr, Ni y Pb los valores de las medianas fueron aproximadamente 0.02%, mientras que para el Fe y Zn fueron en promedio 0.15%, el Al y Mn fueron los metales que más lixiviaron de los sedimentos en los 15 sitios muestreados, ya que presentaron una mediana de 0.28% y 0.43% respectivamente. El Ni en la estación de lluvias fue el metal que alcanzó los mayores puntos de porcentaje de lixiviación, 3.10% en el sitio “Confluencia PIVA- Chicalote-Gómez Portugal y 2.20% en

“Florida I”. El Al presentó el tercer mayor porcentaje de lixiviación en época de lluvia 1.67% en el sitio “Ciudad Cuauhtémoc I”. En la estación de estiaje el Mn fue el metal que presentó el punto con mayor porcentaje de lixiviación “La Florida II” (2.63%). Para el caso del Fe los sitios “Rancho Agropecuario El Becerro” y “San Jacinto I” alcanzaron porcentajes de lixiviación cercanos al 2%. En promedio el Ni fue el metal que obtuvo los menores porcentajes de lixiviación en ambas estaciones de colecta, pero presentó tres sitios (“Colonia Curtidores”, “La Soledad” y “Nissan”) con porcentajes extremos (0.8%, 1.81% y 1.45% respectivamente).

De acuerdo a lo observado en la Figura 35, a pesar de la presencia de porcentajes de lixiviación extremos de hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc en época de estiaje y hierro y níquel en lluvias, no se observó diferencia significativa entre los valores de las medianas en las dos estaciones de colecta, lo cual indica que los metales se encuentran en formas estables dentro de la matriz sedimentaria, aun cuando las condiciones de humedad se modifican drásticamente estos metales permanecen inmovilizados

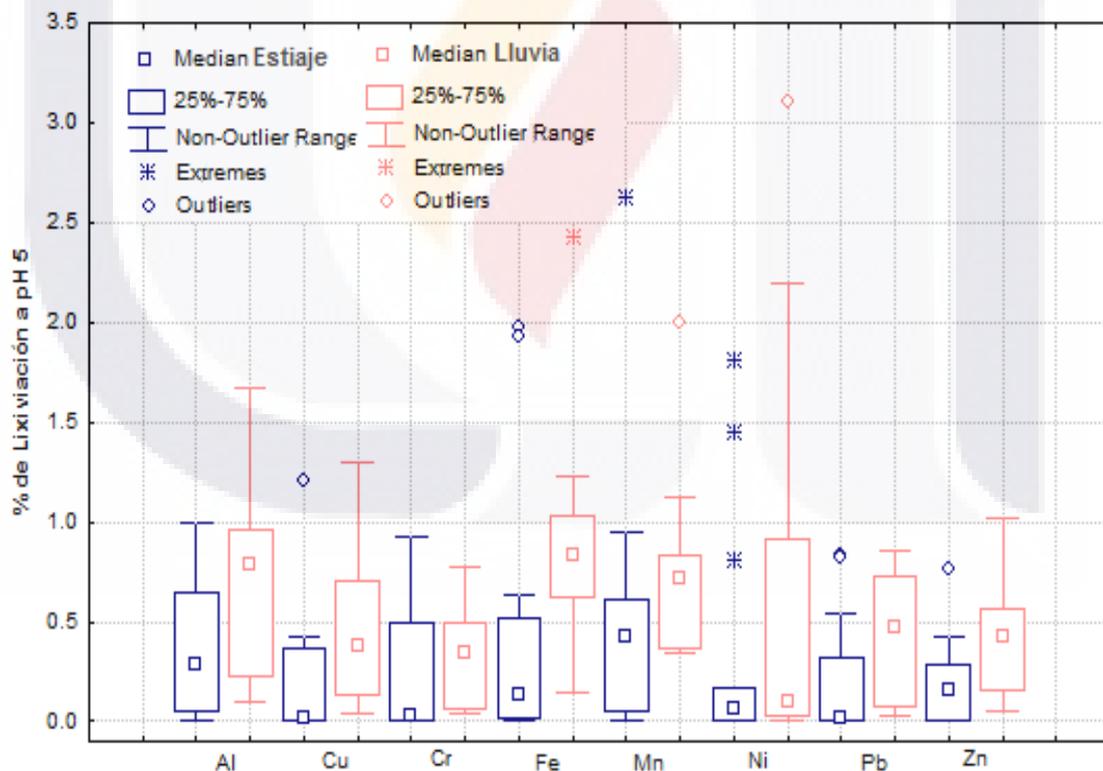


Figura 35. Porcentajes de lixiviación de metales Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn (%), en las pruebas de lixiviación realizadas a los sedimentos de los 15 sitios muestreados del cauce del río San Pedro durante las dos estaciones de colecta (Estiaje y Lluvia), simulando condiciones naturales (agua meteórica pH 5).

Los resultados de las pruebas de lixiviación en miniceldas de alteración utilizando agua meteórica con condiciones de acidez (pH 4), neutralidad (pH 7) y alcalinidad (pH 9) indican que a pesar del importante contenido de metales en los sedimentos del cauce del río San Pedro y las condiciones de pH prevalentes, los porcentajes de lixiviación fueron poco significativos menores en promedio al 1% (Figura 36-A,B,C). Los valores puntuales de las pruebas de lixiviación se muestran en el Anexo I de este trabajo.

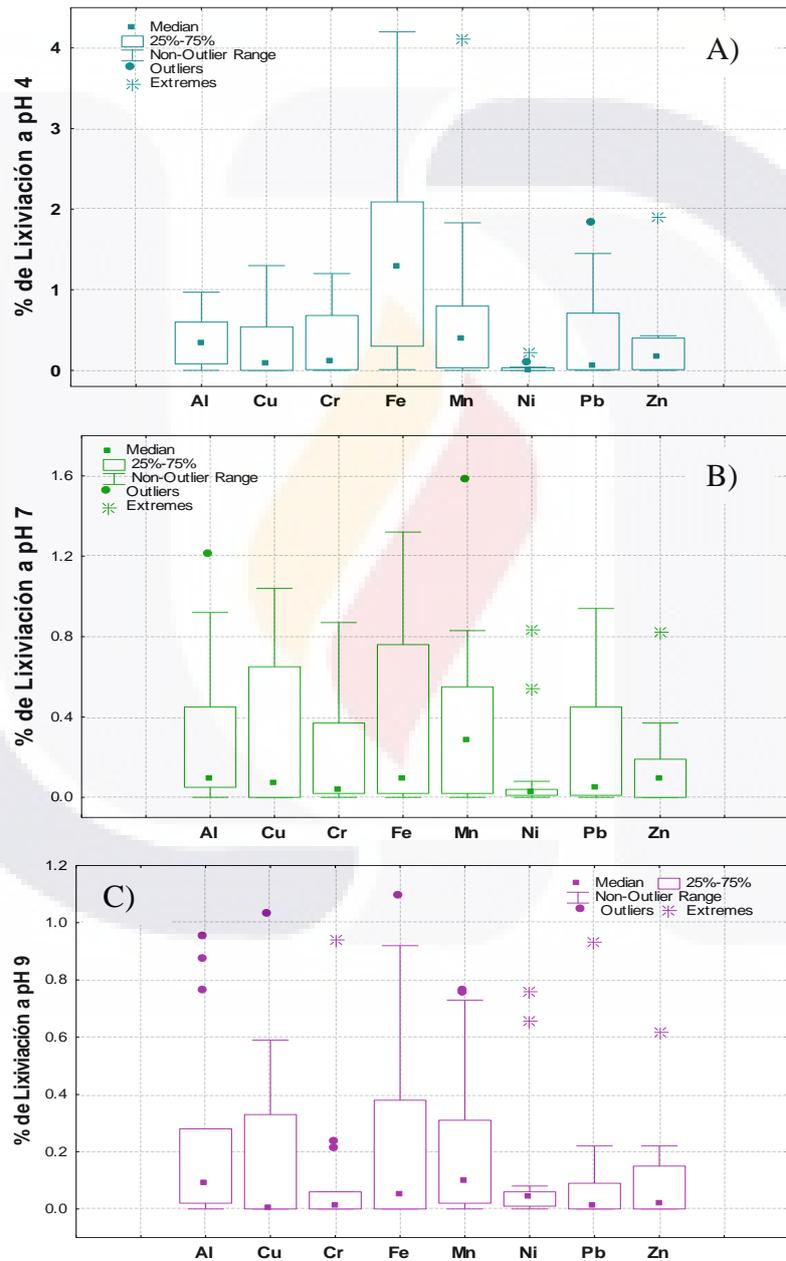


Figura 36. Porcentajes de lixiviación (%) de los metales Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, obtenidos en las pruebas de lixiviación realizadas a los sedimentos de los 15 sitios muestreados del cauce del río San Pedro, simulando condiciones de acidez (agua meteórica pH 4), neutralidad (agua meteórica pH 7) y alcalinidad (agua meteórica pH 9).

Los valores de las medianas en las pruebas de potencial de lixiviación en condiciones de acidez (Figura 36-A) fueron de 0.36% en promedio para Al y Mn, para Cu, Ni y Pb fueron en promedio de 0.05%, y para Cr y Zn fueron de $\approx 14\%$, el Fe fue el metal que lixivio en mayor cantidad alcanzando una mediana de 1.27%, lo cual indica que los metales presentes en los 15 sedimentos del cauce del río San Pedro se encuentran en formas muy estables que no se ven afectadas por cambios drásticos de pH. En el caso de las pruebas llevadas a cabo en condiciones de neutralidad y alcalinidad (Figura 36-B y C) el fenómeno se repite, tampoco se encontró una lixiviación significativa (promedio menor al 1%), siendo Fe el metal que más lixivio y Ni el de menor lixiviación.

Lo anterior confirma la inmovilización de los metales en los sedimentos, aun bajo cambios drásticos de pH en el medio, ya que incluso a pH ácido los metales no fueron lixiviados; lo cual es un indicativo de la estabilidad de los metales bajo las condiciones imperantes de los sedimentos que los contienen explicadas con las condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilización de los metales. Estas condiciones incluyen un carácter neutro que disminuyen la solubilidad de metales (Suave et al. 2000, Krishnamurti y Naidu 2003), aunado a bajo potencial redox que indica condiciones anaerobias con carácter reductor lo que de acuerdo a Plant y Raiswell (1983) favorece la inmovilización de metales. La capacidad de intercambio catiónico promedio de los sedimentos es media lo cual indica que por sí sola no es un factor determinante en la movilización de metales, pero en concordancia con el pH neutro la tendencia es favorecer la inmovilización de metales. Las características anteriores se complementan con el alto contenido de materia orgánica, la cual al estar formada por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos que contienen un gran número de grupos funcionales reactivos desencadena una serie de procesos complejos en los cuales se establecen fuerzas de asociación entre componentes (metales y materia orgánica) que pueden ir desde los enlaces (covalentes, iónicos, por fuerzas de Van der Waals, por puentes de hidrógeno), intercambio de ligandos, energía de orientación dipolo-dipolo, hasta efectos hidrofóbicos, lo cual incrementa de forma muy considerable la estabilidad de los metales en los sedimentos (Chambers et al. 2002, Sanchez-Básconez 2003).

7.1.4. FRACCIONAMIENTO QUÍMICO

7.1.4.1. Ensayos de extracción secuencial

El Cuadro 5 muestra los resultados de los porcentajes de recuperación de metales obtenidos durante la extracción secuencial de Tessier, con cuantificación de metales utilizando diferentes técnicas de digestión; en todos los casos el metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad de flama de acuerdo a la sección 3113-B de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Cuadro 5. Porcentajes de recuperación de metales (Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Al, Ni, Cr) obtenidos utilizando la extracción secuencial original de Tessier y una modificación basada en Espinosa, además de cuatro diferentes técnicas de digestión en sedimentos del río San Pedro.

		Metal							
		Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Al	Ni	Cr
		% de Recuperación							
Sed 1	Tessier HNO ₃	1.0	4.5	4.8	1.1	5.2	0.9	4.1	1.7
	Tessier m HNO ₃	3.0	4.9	6.5	15.7	16.9	11.8	20.0	14.6
	Tessier m HNO ₃ +HCl	20.4	32.7	24.5	47.1	37.2	42.4	41.3	26.2
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	10.2	17.3	15.8	32.5	17.7	34.9	24.3	16.9
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	85.2	83.0	78.9	83.8	90.0	84.4	83.4	91.3
Sed 2	Tessier HNO ₃	2.2	3.6	2.3	1.5	12.2	1.6	9.6	2.2
	Tessier m HNO ₃	4.3	7.4	5.6	15.0	12.2	10.5	27.6	21.2
	Tessier m HNO ₃ +HCl	26.9	36.0	28.7	48.2	29.6	39.5	42.8	22.2
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	12.7	23.5	16.4	32.6	24.3	31.6	20.7	16.3
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	92.2	89.1	87.6	85.4	90.2	93.9	79.9	80.2
Sed 3	Tessier HNO ₃	1.0	23.1	21.0	6.7	8.7	1.3	18.3	18.8
	Tessier m HNO ₃	8.2	8.6	10.5	24.4	15.8	12.7	30.3	18.8
	Tessier m HNO ₃ +HCl	23.7	33.2	24.3	49.0	25.0	46.4	42.8	20.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	10.2	23.1	13.9	32.7	17.9	35.0	27.4	15.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	78.8	90.3	91.6	90.2	89.7	88.7	87.0	90.2
Sed 4	Tessier HNO ₃	2.5	5.1	19.2	1.1	13.9	1.6	11.7	4.0
	Tessier m HNO ₃	2.5	6.0	12.7	13.4	13.7	14.3	25.5	10.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl	25.4	34.2	31.2	35.7	26.2	45.2	35.3	23.2
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	13.0	18.0	15.3	36.2	15.2	37.9	23.3	16.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	80.4	92.6	87.6	91.2	89.6	79.0	84.3	90.3
Sed 5	Tessier HNO ₃	3.7	3.8	16.3	1.2	13.2	1.3	10.4	0.4
	Tessier m HNO ₃	3.6	5.7	11.3	15.5	14.6	16.2	21.2	11.9
	Tessier m HNO ₃ +HCl	28.8	34.9	34.7	44.6	35.5	49.4	27.0	21.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	14.2	24.9	16.2	26.6	16.1	37.8	21.0	12.9
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	81.4	91.9	89.2	90.3	88.6	86.9	88.5	89.4

Cuadro 5. Porcentajes.....Continuación

Sed 6	Tessier HNO ₃	1.5	4.6	6.1	1.6	14.0	2.0	11.5	0.8
	Tessier m HNO ₃	3.4	8.3	6.1	20.9	14.0	17.6	26.0	10.7
	Tessier m HNO ₃ +HCl	22.5	36.7	38.8	43.1	24.7	45.6	44.1	21.1
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	13.9	22.8	11.6	27.4	18.3	37.7	23.8	15.3
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	81.4	94.1	88.3	89.9	83.1	85.8	87.9	87.9
Sed 7	Tessier HNO ₃	1.1	3.7	5.4	0.8	13.9	1.0	11.3	6.7
	Tessier m HNO ₃	3.6	8.8	6.1	19.7	14.0	11.4	22.2	10.5
	Tessier m HNO ₃ +HCl	24.8	36.6	23.6	46.0	31.5	48.9	43.6	27.4
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	11.2	26.3	11.0	31.2	18.0	32.1	23.8	12.3
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF	81.0	91.0	90.6	90.2	87.6	90.0	82.4	94.1

Como se puede observar en el Cuadro 5 los porcentajes de metales que se cuantificaron en las diferentes fracciones utilizando la técnica de extracción de Tessier acompañada de una digestión con ácido nítrico a reflujo abierto en parrilla de acuerdo al método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998) son muy bajos, en la mayoría de los casos inferiores al 10%, lo cual al compararlo con la literatura (Sauquillo et al 2003, Hlavay et al. 2004, Fuentes et al 2004, Brunori et al 2005, Pérez-González 2005, Sinche 2007, González-Flores et al 2009) está muy por debajo de los niveles esperados, ya que Hlavay et al. (2004) reportan porcentajes de extracción superiores al 70% para todos los metales, Brunori et al. (2005) obtuvieron concentraciones equivalentes a porcentajes mayores a 60-80% dependiendo del metal, González-Flores et al (2009) encontraron porcentajes de 70-85%. Dichos autores utilizaron diferentes técnicas de digestión de metales, aunado a modificaciones hechas a la técnica de Tessier et al. (1979). Por lo cual se modificó la técnica de digestión de los extractos, hasta llegar a la estandarización ideal de la técnica utilizando la extracción secuencial de Tessier et al. (1979) y realizando la digestión en horno de microondas usando como mezcla de digestión la combinación de HNO₃+HCl+HF, el uso de esta última metodología permitió alcanzar porcentajes de recuperación superiores al 80%, logrando alcanzar los resultados reportados por diversos autores.

7.1.4.2. Extracción secuencial

El comportamiento de los metales depende en fuerte medida de sus propiedades químicas y puede ser similar en diferentes matrices (Van der Sloot et al.

1996), sin embargo las pruebas de potencial de lixiviación y el fraccionamiento químico pueden ayudar a determinar que metales representan un mayor riesgo de movilidad en el sistema acuático del río San Pedro.

Las pruebas de potencial de lixiviación indican que ningún sedimento liberó más del 4% del contenido total de metales aún con cuando las condiciones de pH del medio se modificaron. Los resultados indican fuerte unión de estos metales a los sedimentos, y poca influencia del pH sobre la su movilidad. Una manera de explicar los resultados consistió en determinar el fraccionamiento de metales por medio de extracciones sucesivas, lo cual aportó, en primera instancia, información pragmática sobre la estabilidad de las especies metálicas presentes en una matriz sedimentaria hacia la movilización.

7.1.4.2.1. ALUMINIO, HIERRO Y MANGANESO

El aluminio, hierro y manganeso fueron los metales que se encontraron en mayores concentraciones en los 15 sedimentos del cauce del río San Pedro, sin embargo, los porcentajes de lixiviación alcanzados por los tres metales en condiciones naturales (agua meteórica) fueron inferiores al 3% tanto en la estación de estiaje como de lluvia (Figura 35), este comportamiento de baja movilidad se presentó aun cuando las condiciones de pH imperantes del medio se modificaron hacia la acidez, neutralidad y alcalinidad, alcanzando valores máximos de 4% para el caso del Fe en condiciones de acidez (pH 4) en época de lluvias, mientras que para el resto no alcanzó el 2% de lixiviación como se puede observar en la Figura 36.

Los bajos porcentajes de lixiviación para estos tres metales se pueden explicar por una parte con las condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilización de los metales (pH neutros, bajo potencial redox, capacidad de intercambio cationico media, alto contenido de materia orgánica). Sin embargo, dicha explicación se complementa ampliamente con los resultados del fraccionamiento químico descritos por la Figura 37. Poco más del 40% del aluminio, hierro y manganeso presente en el 70% de los sedimentos, se encontró en la fracción residual o litogénica, lo cual significa que las proporciones más importantes de estos metales, forman parte de las estructuras cristalinas minerales del cauce resultando en una pobre o nula liberación en el medio acuático a un mediano ó largo plazo, aún ante cambios fisicoquímicos bruscos en el medio ambiente.

En la misma Figura 37 se puede observar que en la distribución porcentual de los tres metales en el fraccionamiento por Tessier no hay diferencia significativa entre las dos estaciones de colecta, lo cual confirma la estabilidad de los metales unidos a cada fracción operativa aun cuando las condiciones climáticas del medio se modificaron significativamente (Perez-Cid et al. 1999, Filgueiras et al. 2002, Garcia-Rico et al. 2004, Pérez-González 2005, Romero et al. 2008, Gonzalez-Flores et al. 2009).

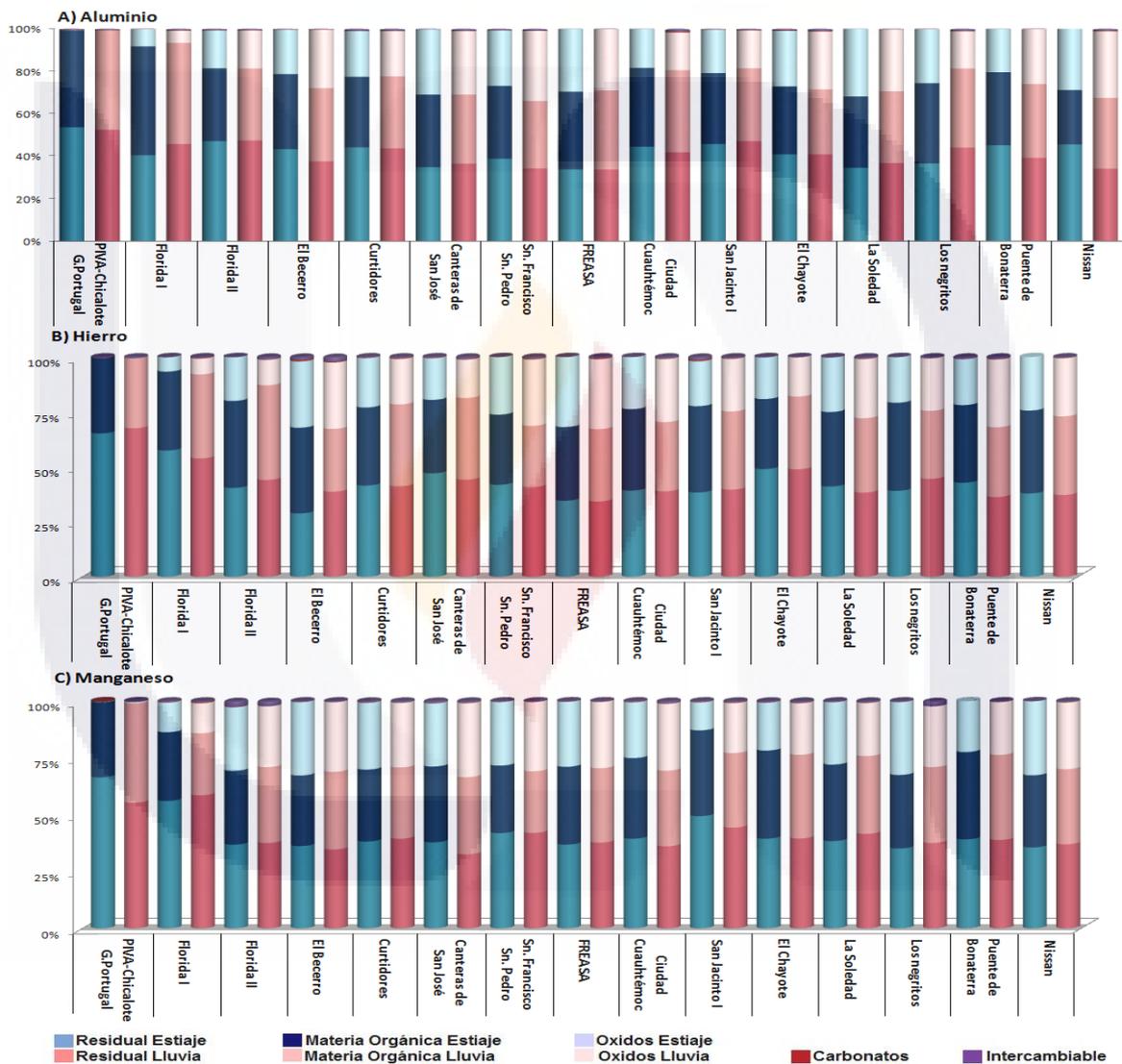


Figura 37. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Aluminio, Hierro y Manganeso en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje y Lluvias

Así mismo (Figura 37), en todos los sedimentos el 30% de aluminio, hierro y manganeso restantes se encontró unido a la materia orgánica la cual corresponde a las especies metálicas ocluidas en residuos orgánicos que solo se pueden liberar al

medio cuando se dan fuertes procesos de oxidación. En el 93% de los sedimentos el resto de estos tres metales se encontró unido a la fracción de óxidos en proporciones cercanas al 30%, las que representan especies metálicas poco movilizables; ya que los metales se encuentran adsorbidos u ocluidos dentro de sesquióxidos, fijados en el retículo cristalino arcilloso y óxidos de hierro. Finalmente menos del 2% del aluminio, hierro y manganeso presente en los 15 sedimentos se encuentra unido a la fracción intercambiable o a carbonatos, las cuales representan especies metálicas débilmente unidas a los componentes de la matriz del sedimento y con un bajo grado de estabilidad, susceptibles de ser lixiviados con relativa facilidad ante cambios ligeros de pH ya que la disminución del pH conduce a la disolución de carbonatos e hidróxidos, liberando a los metales por un incremento en su desorción debido a la competencia con los iones hidróxidos.

7.1.4.2.2. COBRE Y ZINC

El cobre y el zinc fueron los metales que se encontraron en más del 50% de los sitios de colecta en concentraciones que de acuerdo a los Valores Guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), se consideran sitios “muy contaminados” (>50 mg/kg para cobre y >200 mg/kg para zinc), sin embargo, fueron los metales que presentaron los porcentajes de lixiviación menores, estos resultados concuerdan con lo encontrado en el fraccionamiento (Figura 38).

Más del 70% de ambos metales se encontró en la fracciones residual y unido a materia orgánica, formando parte de las estructuras cristalinas minerales del cauce del río, lo cual implica una pobre o nula liberación en el medio acuático aun ante cambios fisicoquímicos bruscos en el medio ambiente. El resto del cobre y zinc se encontró predominantemente unido a los óxidos, lo que también representa especies metálicas poco movilizables que se encuentran adsorbidas dentro de sesquióxidos, fijados en el retículo cristalino arcilloso. Únicamente un porcentaje menor al 2% se encontró unido a carbonatos y en la fracción intercambiable, lo cual corresponde con el porcentaje de lixiviación encontrado en los sedimentos del cauce del río. De esta manera, a pesar de las concentraciones por encima de los valores guía ambos metales no representan un alto riesgo ambiental ya que se encuentran unidos a estructuras muy estables de la matriz sedimentaria y no presentan porcentajes significativos de

movilidad (Perez-Cid et al 1999, Filgueiras et al 2002, Garcia-Rico et al 2004, Pérez-González 2005, Romero et al 2008, Gonzalez-Flores et al 2009).

En la Figura 38 también podemos observar que no hay diferencia significativa en la distribución porcentual del comportamiento de metales en ambas estaciones de colecta, lo cual confirma la estabilidad de los metales aun cuando las condiciones climáticas imperantes se modifican.

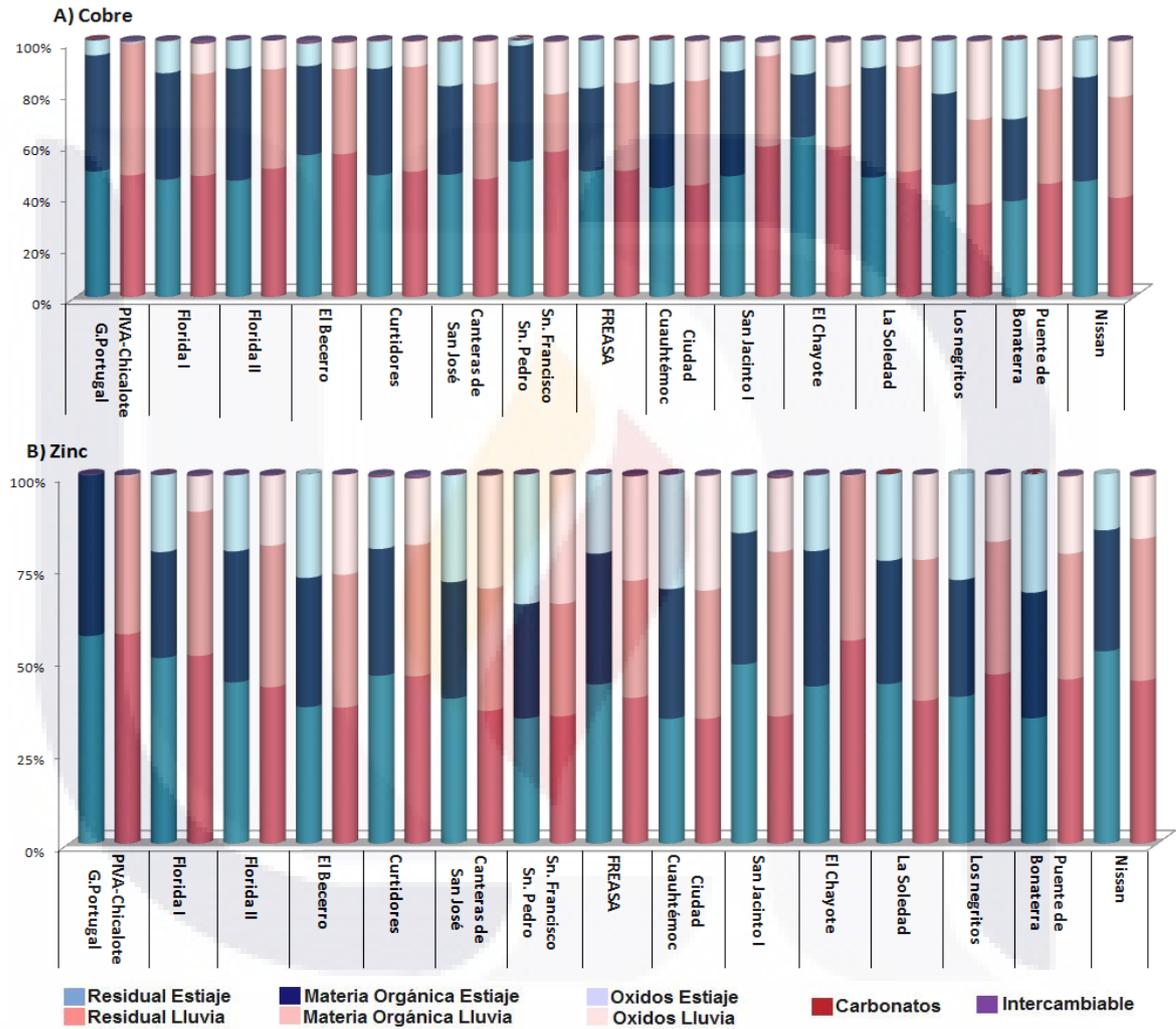


Figura 38. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Cobre y Zinc en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje y Lluvias

7.1.4.2.3. CROMO Y PLOMO

El cromo y plomo representan los metales de mayor toxicidad y por tanto los de mayor riesgo ambiental. En el caso del cromo se encontraron tres sitios en donde la concentración encontrada fue mayor a 75 mg/kg lo cual clasifica a estos sitios

como “muy contaminados”, mientras que seis sitios alcanzaron la clasificación de “moderadamente contaminados” (25-75 mg/kg), el plomo por su parte solo se encontró en dos sitios en concentraciones que los clasifican como “muy contaminados” (> 60mg/kg), pero en cuatro sitios la concentración alcanzó el nivel de clasificación de “moderadamente contaminados” (40-60 mg/kg), por lo cual, en cuanto contenido total de metales, el 60% de los sitios presentan un alto riesgo ambiental por la presencia de metales altamente tóxicos, sin embargo el riesgo ambiental también va unido a la movilidad de dichos metales, es este caso el porcentaje de lixiviación del cromo y plomo en los 15 sitios colectados no alcanzó el 1.2% lo cual es un primer indicativo de la estabilidad de los metales. Esto se corrobora con los resultados del fraccionamiento (Figura 39).

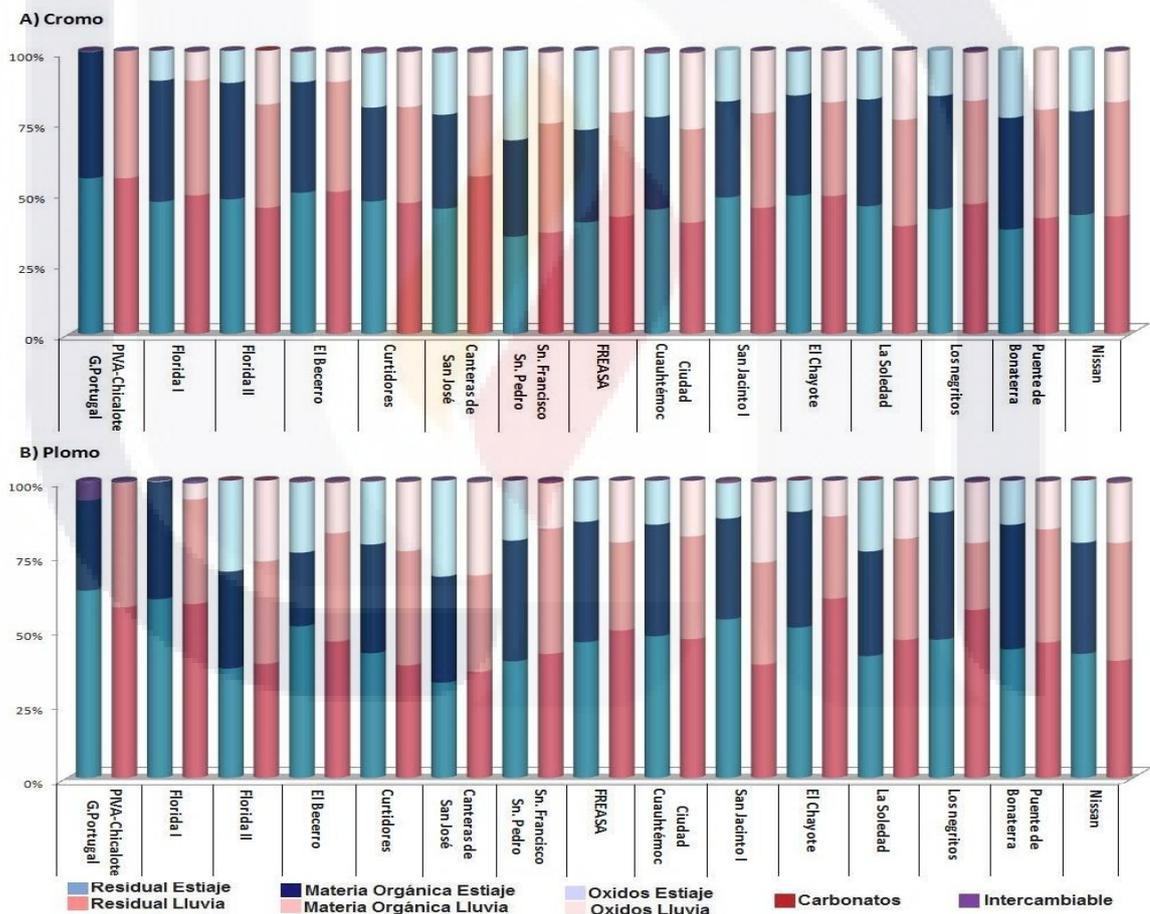


Figura 39. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Cromo y Plomo en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje y Lluvias

Aproximadamente el 50% del cromo y plomo se encontró en la fracción residual que es de escaso impacto ambiental; dado que su liberación se produce a largo plazo debido a que se encuentran en fases minerales menos alterables: silicatos,

restos de materia orgánica, óxidos y sulfuros con alto grado de cristalinidad. El 30% del metal restante se encontró unido a la materia orgánica que también presentan una mayor estabilidad, ya que los metales sólo pueden ser movilizados por reacciones de intercambio iónico, o bien por descomposición y transformación a largo plazo de la materia orgánica (Perez-Cid et al. 1999, Filgueiras et al. 2002, Garcia-Rico et al. 2004, Pérez-González 2005, Romero et al. 2008, Gonzalez-Flores et al. 2009).

7.1.4.2.4. NÍQUEL

El níquel fue el metal que tuvo una menor presencia en los sedimentos del cauce del río San Pedro (Figura 32), incluso en los sitios “Curtidores” en la estación de lluvia, “FREASA” y “ El Chayote” en estiaje no se encontró la presencia de este metal. También fue uno de los que presentó los menores porcentajes de lixiviación. La distribución porcentual del fraccionamiento de metales mostrada en la Figura 40 permite explicar dicho fenómeno.

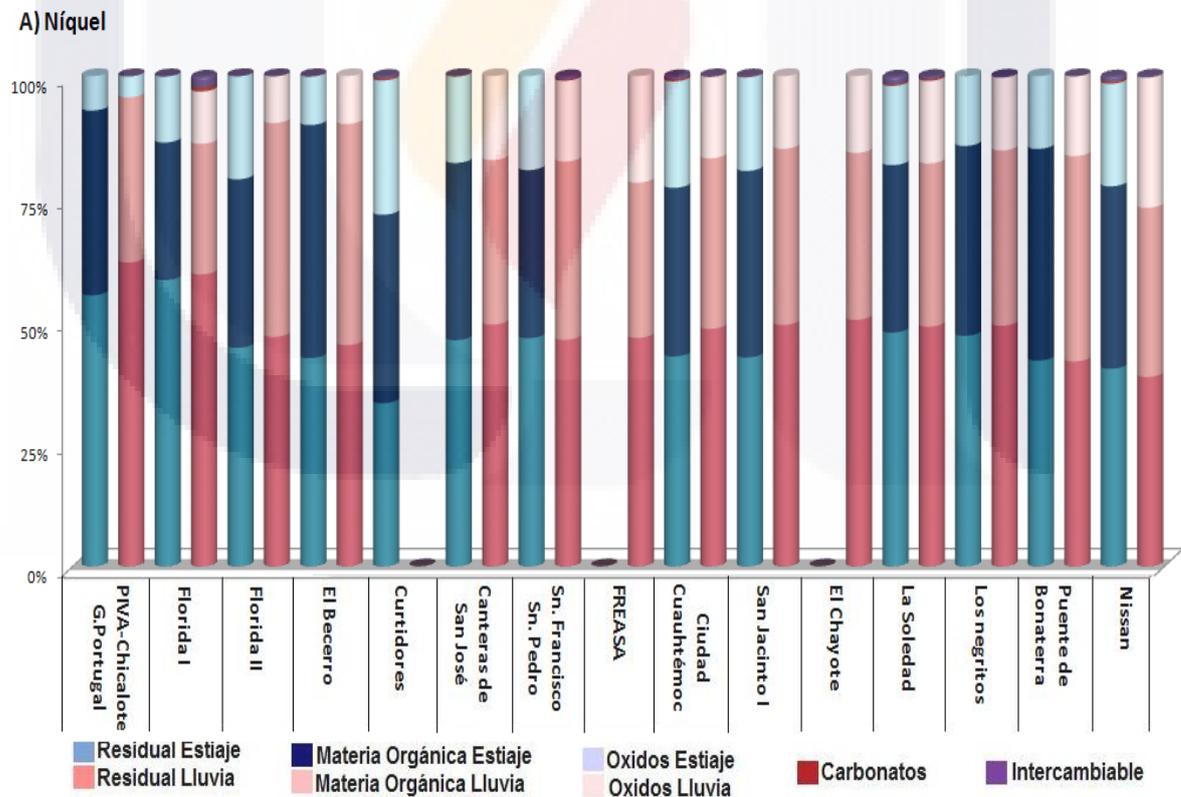


Figura 40. Distribución porcentual del Fraccionamiento de Níquel en sedimentos del cauce del río San Pedro, durante estación de Estiaje y Lluvias

En los 15 sitios de colecta aproximadamente el 50% del níquel se encontró en la fracción residual, mientras que cerca del 30% estaba unido a la materia orgánica, menos del 20% de níquel se encontró unido a óxidos y únicamente menos del 1% se encontró en la fracción intercambiable y unido a carbonatos. Los metales de mayor inestabilidad están adsorbidos en la fracción intercambiable y asociados a carbonatos, debido a que se pueden liberar al producirse ligeros cambios en el pH en condiciones naturales. Por su parte, la fracción del metal asociada a óxidos de hierro y manganeso se puede liberar por cambios en el potencial redox. A diferencia de las fracciones anteriores, los metales unidos a materia orgánica y sulfuros secundarios presentan una mayor estabilidad, ya que sólo pueden ser movilizados por reacciones de intercambio iónico, o bien por descomposición y transformación de la materia orgánica. Por su parte, los metales unidos a la fracción residual son de escaso impacto ambiental; su liberación se produce a largo plazo debido a que se encuentran en fases minerales menos alterables: silicatos, restos de materia orgánica, óxidos y sulfuros con alto grado de cristalinidad (Perez-Cid et al. 1999, Filgueiras et al. 2002, Garcia-Rico et al. 2004, Pérez-González 2005, Romero et al 2008, Gonzalez-Flores et al. 2009).

7.2. JALES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO

7.2.1. CARACTERIZACIÓN

La primera etapa de la campaña de muestreo consistió en realizar un recorrido a la zona del distrito minero del estado de Guanajuato con la finalidad de localizar y reconocer las presas de jales mineros, durante el recorrido se observaron tanto presas recientes y en estado de operación como presas muy antiguas y sin operar. Las presas fueron identificadas y georeferenciadas para su ubicación espacial sobre el municipio. Posteriormente, para fijar la fecha de muestreo fue necesario solicitar la autorización de las compañías operadoras de estas presas, y de acuerdo a la respuesta de dicha solicitud se decidieron los sitios de muestreo y las presas a someterse a estudio.

Dado que el objetivo del presente trabajo fue estudiar la movilidad potencial de los metales presentes en jales de distinta naturaleza del distrito minero de

Guanajuato. Se obtuvieron muestras de jales procedentes de tres minas: Las Torres, Bolaños y Pozuelos. De la mina Las Torres se tomaron dos muestras una de vertidos recientes derivados de la zona en operación (Presa en Operación) y la otra de residuos con 20 años de intemperismo provenientes de una zona de vertidos inactiva (Presa Abandonada). De la presa de jales Bolaños se tomó una muestra de residuos heterogéneos, representativos de jales de naturaleza diversa, dado que esta presa contiene residuos de diferentes compañías mineras (Presa Mezcla). Mientras que del depósito de Pozuelos, se colectó una muestra de residuos pertenecientes a un sitio que actualmente se encuentra fuertemente erosionado en el cual se puede apreciar un avanzado estado de alteración superficial debido a 75 años de abandono (Presa Pozuelos).

Los jales de las presas Mezcla, en Operación y Abandonada presentaron un carácter alcalino (pH superior a 8.5); valores de conductividad entre los 112.9 a 218.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$; condiciones aerobias con tendencias oxidantes (potencial redox superior a 10 mV); un contenido de humedad inferior al 30%; una capacidad de intercambio catiónico menor a 1 Cmol/kg y ausencia de materia orgánica (Figura 41). En términos generales, estas condiciones fisicoquímicas no favorecen la movilidad de los metales. El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, provocando un aumento de la solubilidad y por tanto de la movilidad de los metales de forma inversamente proporcional al pH del jal; de tal manera que a pH neutros y básicos se encuentran minerales poco solubles. Aunado a las condiciones básicas de los jales, el potencial redox, el segundo parámetro más influyente en la movilidad de metales, mostró condiciones aerobias con tendencias oxidantes, lo cual favorece los fenómenos de adsorción de metales a los óxidos, nitratos o sulfatos presentes en la matriz del sustrato. Adicionalmente, valores de conductividad elevados favorecen la acomplejación de los metales, dado que implican un elevado contenido salino y por tanto de aniones acomplejantes. En contraste, la baja capacidad de intercambio catiónico presentada por los jales favorece la posibilidad de movilización de los metales; sin embargo, la baja solubilidad de los metales a pH alcalino limita severamente su movilidad (García y Dorronsoro 2002, Pérez-González 2005).

Por su parte los jales de la Presa Pozuelos (Figura 41) presenta propiedades muy distintas al resto de los jales, ya que se cataloga como un jal fuertemente ácido, con un alto contenido de sales, presenta el menor contenido de humedad, presentó

un potencial Redox 96.5 mV y una capacidad de intercambio cationico de 5.3 Cmol/kg. Estas condiciones indican la posible movilización de metales. El pH modifica el grado de solubilidad de los minerales, además hay una intensa alteración de minerales y la estructura se vuelve inestable de tal manera que las condiciones ácidas favorecen la solubilidad del metal y por tanto su posible movilidad. Aunado a esto, un aumento en la salinidad puede incrementar la movilización de metales por dos mecanismos; en primer lugar, los cationes asociados con las sales (sodio y potasio) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción y en segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como cadmio, zinc y mercurio (Doménech 1997, Hooda y Alloway 1998, Suave et al. 2000, Giraldez 2006).

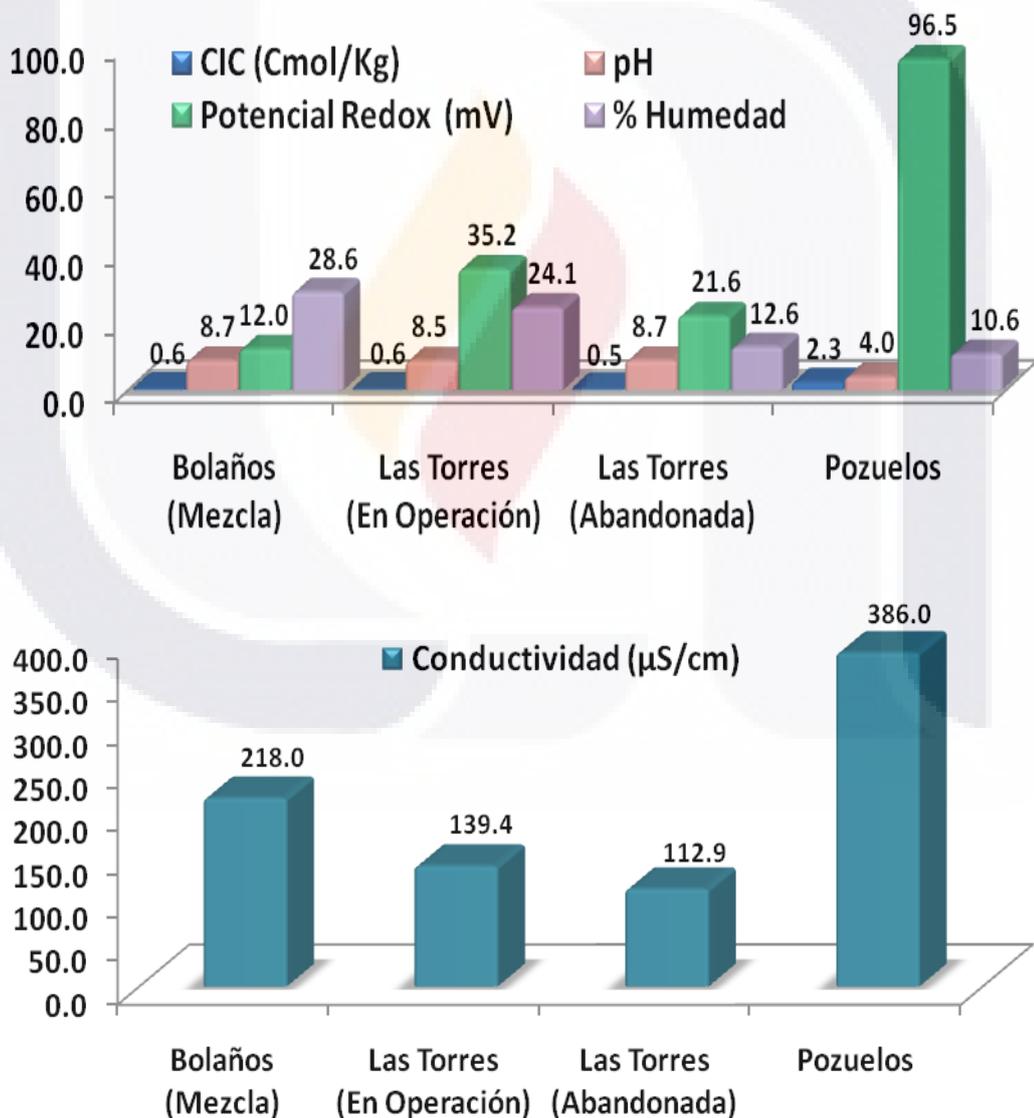


Figura 41.- Resultados de la caracterización fisicoquímica de los jales del distrito minero del estado de Guanajuato.

7.2.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Con la final de conocer la mineralogía de las arcillas de los jales, se llevo a cabo un estudio de Difracción de Rayos X, ya que la heterogénea unión de las diferentes capas de arcilla da lugar a diferentes minerales con sus particulares propiedades y comportamientos en cuanto a la capacidad de adsorción de metales pesados y de intercambio de cationes, vuelve importante la realización de dicho análisis.

El Figura 42 se muestran los resultados obtenidos del estudio de Difracción de Rayos X de los jales provenientes de la mina Las Torres, tanto de los residuos recientes (Presa en Operación), como de la zona de vertido inactiva desde hace 20 años (Presa Abandonada). Así como de los jales provenientes de la mina Bolaños presa de residuos heterogéneos, representativos de jales de naturaleza diversa que contiene residuos de diferentes compañías mineras (Presa Mezcla). El cuarzo es el principal componente geológico de los jales procedentes tanto de Las Torres como de Bolaños (Presa Mezcla), por su parte la Calcita es la segunda arcilla presente en las muestras de Las Torres, mientras que en Bolaños la encontramos como cuarto componente en importancia.

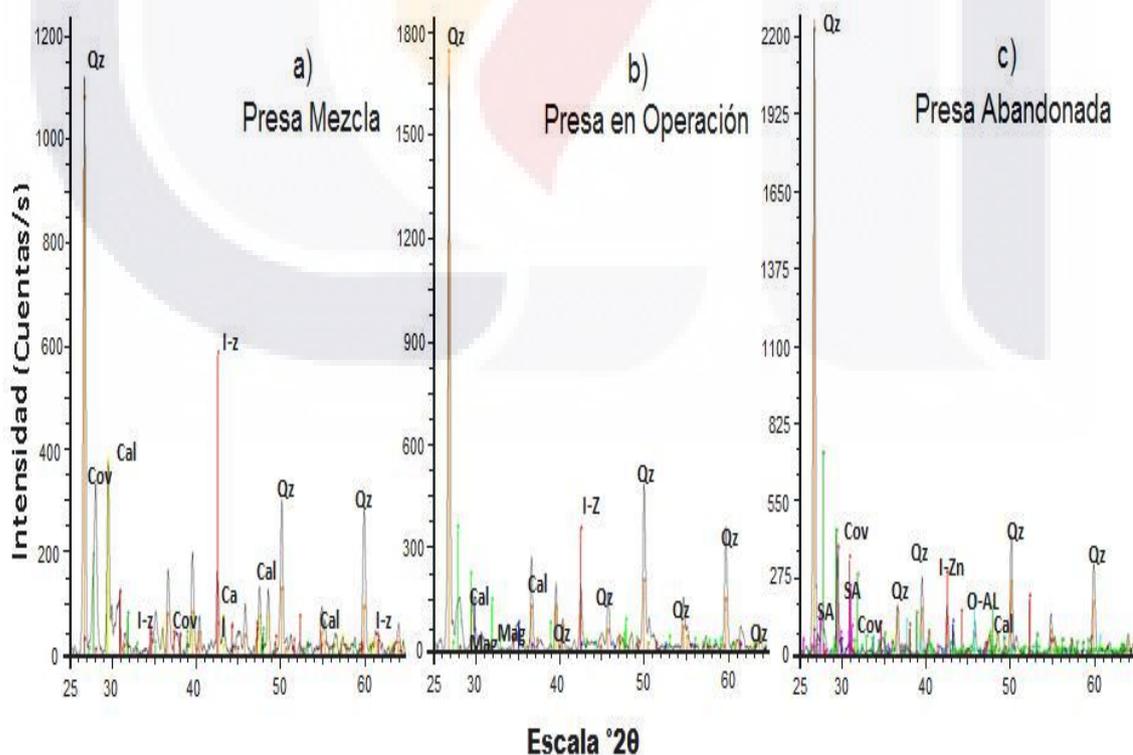


Figura 42.- Estudio de Difracción de Rayos X a los jales de las minas Las Torres tanto de la zona o sección En Operación como en la sección Abandonada, y Bolaños (Mezcla).

La composición de arcillas de ambas minas es muy similar ya que presentan cuatro componentes comunes: cuarzo, novelita, calcita, y minerales Fierro-zinc, difiriendo únicamente en su nivel de concentración (Figura 42).

El término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 mm. De acuerdo con esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldspatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 mm.

El resultado del análisis mineralógico, el cual depende de la naturaleza metalogénica del yacimiento, mostró que los tres jales estudiados están constituidos principalmente por silicatos, fundamentalmente cuarzo (SiO_2) y carbonatos, mayoritariamente calcita (CaCO_3). Se encontró también magnetita y en muy baja proporción covelita (Cu_2S). La importante presencia de calcita, así como la baja concentración de minerales de sulfuros, implican una muy baja probabilidad de generación de acidez, debido a la capacidad de neutralización de la calcita; lo cual coincide con el pH alcalino mostrado por los tres jales (Nicholson et al. 1998, Mendoza-Amézquita et al. 2006).

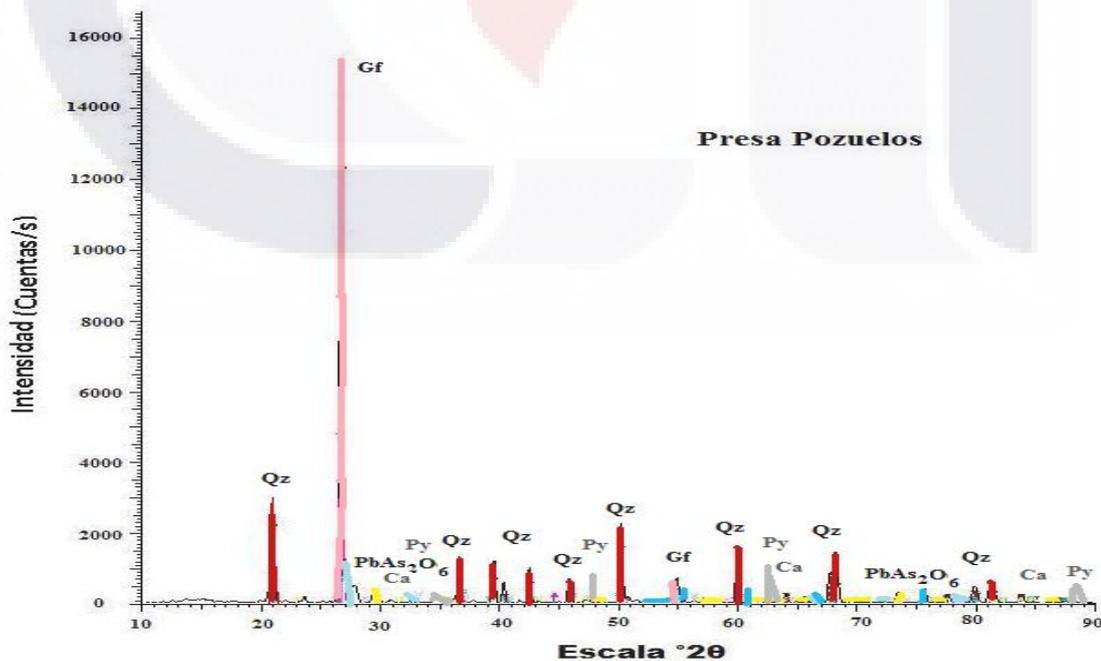


Figura 43. Espectro de Difracción de Rayos X de jales correspondientes a la mina Pozuelos. Se observan minerales de Cuarzo-Qz, Grafito-Gf, Arseniato de Plomo (PbAs_2O_6) y Calcita-Ca.

Las pruebas de DRX realizadas a muestras (Figura 43) provenientes de la Presa Pozuelos, mostraron que los residuos están constituidos mayoritariamente por Cuarzo-Qz, Grafito-Gf, Arseniato de Plomo ($PbAs_2O_6$) y calcita, así mismo se logró identificar la presencia de pirita-Py (FeS_2), mineral tipo sulfuro que en contacto con oxígeno y agua es capaz de generar drenaje ácido de mina (DAM), lo cual era de suponerse debido posiblemente a los procesos de oxidación llevados a cabo después de 65 años de abandono del depósito de jales.

7.2.3. CONTENIDO DE METALES

La concentración total de metales presentes en jales mineros es de gran importancia porque permite estimar el grado de contaminación existente y a su vez establecer criterios de peligrosidad tomando en cuenta la normatividad.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada una de las presas de jales evaluadas (Figura 44). En primer lugar se presentan los elementos encontrados en mayor proporción y después se realiza un análisis para identificar los metales que representan un riesgo a la salud humana, tomando como base criterios establecidos por algunos países, incluyendo México.

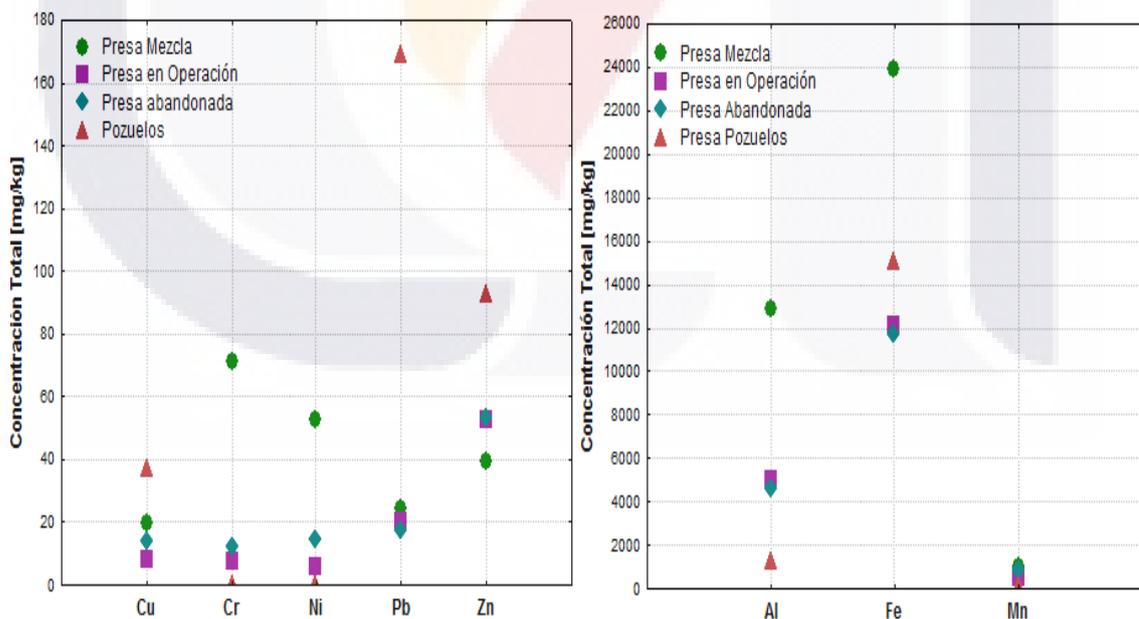


Figura 44. Concentración Total de metales pesados (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Mn) obtenidos en cuatro muestras de jales del Distrito Minero de Guanajuato.

La Figura 44 muestra el contenido de metales de los residuos mineros estudiados. Los cuatro jales presentaron concentraciones significativas de Al, Mn,

Fe, Cu, Zn, Ni, Pb y Cr. Los metales presentes en mayor concentración en los cuatro residuos fueron Fe, Al y Mn. Los jales de la Presa Mezcla presentaron las mayores concentraciones totales de Al (12919.8 mg/kg), Cr (71.3 mg/kg), Fe (23911.3 mg/kg), Mn (1042.8 mg/kg) y Ni (52.7 mg/kg). La presa de Pozuelos presentó la mayor concentración de Cu (37.1 mg/kg), Pb (169.1 mg/kg) y Zn (92.4 mg/kg) y la más baja de Mn (103.12 mg/kg). En ninguno de los jales se encontró Cd, As y Hg.

De acuerdo al PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos minero únicamente el plomo en la Presa Pozuelos está por encima del Límites máximos permisibles (LMP) para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT y base seca que es de 100 mg/kg.

7.2.4. POTENCIAL DE LIXIVIACIÓN

A pesar del importante contenido de metales en los residuos recientes (Las Torres en Operación) como en los residuos que han sufrido el efecto de dos décadas de intemperismo (Las Torres Abandonada), así como en los residuos de la Presa Mezcla (Bolaños), los porcentajes de lixiviación en los tres jales fueron inferiores al 1% (Cuadro 6), aun cuando se ensayaron soluciones extractantes con diferentes pH (4, 5, 7 y 9). Estos resultados son congruentes con las condiciones poco favorables para la movilidad de los metales de los ensayos de caracterización fisicoquímica y con las condiciones mineralógicas imperantes, en particular la importante presencia de calcita, lo cual implica la ausencia de condiciones geoquímicas para la liberación de los metales.

Los cambios de pH en la solución extractante no tuvieron una influencia significativa sobre la movilidad de los metales. Incluso a pH ácido los metales no fueron lixiviados de los jales; lo cual es un indicativo de la estabilidad de los metales bajo las condiciones imperantes de los jales que los contienen. La importante presencia de calcita, y en consecuencia el elevado potencial de neutralización de los residuos estudiados, explica la reducida lixiviación de metales incluso con soluciones extractantes ácidas (pH 4).

Cuadro 6. Porcentajes de lixiviación (%) de los metales pesados Cr, Mn, Zn, Pb, Al, Cu y Fe (mg/kg) obtenidos en las pruebas de lixiviación utilizando miniceldas de alteración, probando soluciones extractantes con diferentes valores de pH (4, 5,7 y 9), las presas Mezcla, en Operación, y Abandonada.

Presas	Porcentaje de Lixiviación [%]								
	pH	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mezcla (Bolaños)	4	0.17	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.14	0.02
	5	0.02	0.00	0.00	0.00	0.11	0.02	0.24	0.24
	7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	9	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00
En Operación (Las Torres)	4	0.12	0.07	0.02	0.05	0.40	0.10	0.81	0.25
	5	0.01	0.39	0.00	0.00	0.11	0.06	0.04	0.08
	7	0.06	0.03	0.00	0.02	0.05	0.07	0.01	0.04
	9	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Abandonada (Las Torres)	4	0.03	0.02	0.00	0.06	0.08	0.50	0.02	0.01
	5	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.03	0.10
	7	0.04	0.00	0.00	0.03	0.06	0.30	0.05	0.00
	9	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

En la Figura 45 se puede observar que de acuerdo a las concentraciones de metales obtenidas en las pruebas de potencial de lixiviación de los residuos de la Presa de Pozuelos sí está presente un fenómeno de movilización de metales, ya que al llevar a cabo las pruebas de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes con carácter ácido (pH 4), neutro (pH 7) y básico (pH 9), además del agua meteórica (pH 5) simulando agua de lluvia, se obtuvo la presencia de Fe en concentraciones superiores a 3000 mg/kg, así mismo se encontró Al en concentraciones superiores 200 mg/kg, por su parte el Mn y Zn estaban presentes en concentraciones mayores a 40 mg/L, también se encontró la presencia de Pb y Cu aunque en concentraciones menores a 50 mg/L.

El Zn fue el metal que lixivio en mayor cantidad en todas las condiciones de pH ensayadas, alcanzó porcentajes de lixiviación mayores al 90% en condiciones acidas, neutras y naturales, mientras que en condiciones alcalinas se lixivio aproximadamente el 50%, por lo cual se considera el metal menos estable en los jales de Pozuelos, mientras que el Pb fue el metal más estable ya que presentó los menores porcentajes de lixiviación en todas las condiciones de pH. Así mismo, se puede observar que utilizando soluciones ácidas se aumenta la movilidad de todos los metales analizados, mientras que en el uso de soluciones de carácter alcalino la

movilidad disminuye, lo cual indica la importancia del pH sobre la movilidad de los metales presentes en jales de carácter ácido, como lo es el jal de Pozuelos.

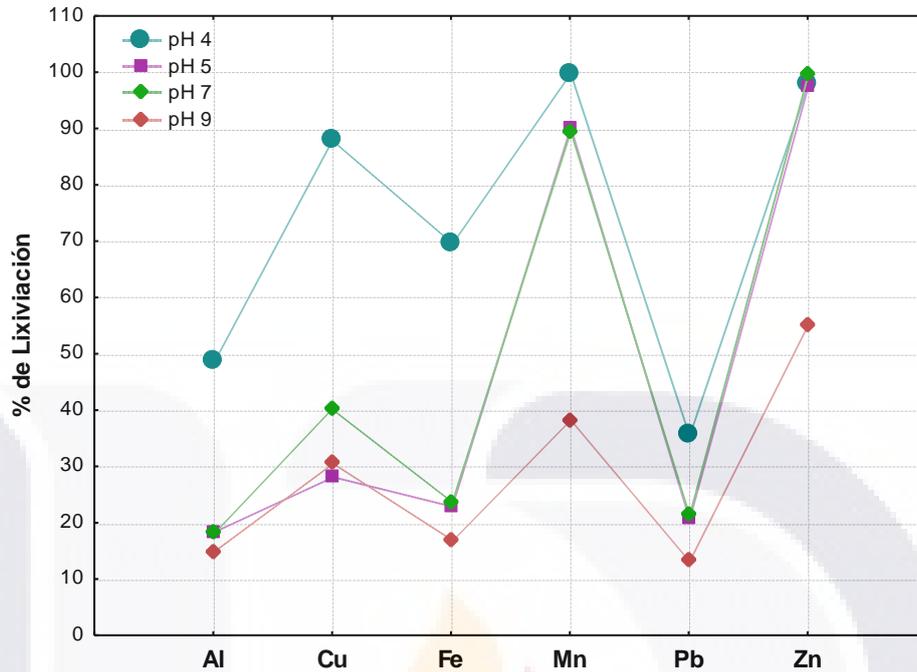


Figura 45. Porcentaje de lixiviación de Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, (%)obtenidas en las pruebas de lixiviación utilizando cuatro diferentes soluciones extractantes de pH 4, 5, 7 y 9 respectivamente, llevadas a cabo con muestras de la Presa Pozuelos.

De acuerdo con la NOM-141 (SEMARNAT-2003), el criterio de generación de drenaje ácido se establece por la relación entre el potencial de acidez (PA) y el de neutralización (PN); de tal manera que una relación PN/PA mayor a 1.2 implica que los jales no son generadores de drenaje ácido.

Cuadro 7. Resultados de la prueba Balance Ácido-Base en los jales de las Presa Mezcla (Bolaños), Presa Torres en Operación y Torres Abandonada.

	PN kgCaCO ₃ /Ton	PA kgCaCO ₃ /Ton	Relación PN/PA
Presa Mezcla (Bolaños)	98.74	0.016	6171
Presa Torres en Operación	94.23	2.4	39.26
Presa Torres Abandonada	98.19	1.53	64.0
Presa Pozuelos	93.91	13.98	6.71

Los resultados presentados en el Cuadro 7 muestran que en los cuatro jales estudiados la relación PN/PA es muy superior a 1.2; lo cual implica que actualmente no son generadores de drenaje ácido. Sin embargo, en el futuro, en los jales de la presa en Operación, Abandonada y Mezcla, una vez consumida la calcita, puede

generase drenaje ácido. Estos resultados coinciden con estudios previos sobre el bajo potencial de generación de drenaje ácido de los residuos del distrito minero de Guanajuato (Carrillo-Chávez et al. 2003, Mendoza-Amézquita et al. 2006).

7.2.5. EXTRACCIÓN SECUENCIAL

7.2.5.1. Ensayos de extracción secuencial

El Cuadro 8 muestra los resultados de los porcentajes de extracción de metales obtenidos al realizar la extracción secuencial de Tessier, pero para la cuantificación de metales pesados de cada una de las fracciones se utilizaron diferentes técnicas de digestión; en todos los casos el metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad de flama de acuerdo a la sección 3113-B de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Los porcentajes de metales que se cuantificaron en las diferentes fracciones utilizando la técnica de extracción de Tessier acompañada de una digestión con ácido nítrico (HNO_3 Instra al 70%) a reflujo abierto en parrilla de acuerdo al método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998) son muy bajos, en la mayoría de los casos inferiores al 10%, lo cual al compararlo con la literatura (Sauquillo et al. 2003, Hlavay et al. 2004, Fuentes et al. 2004, Brunori et al. 2005, Pérez-González 2005, Sinche 2007, González-Flores et al. 2009) está muy por debajo de los niveles esperados, ya que Hlavay et al. (2004) reportan porcentajes de extracción superiores al 70% para todos los metales, Brunori et al. (2005) obtuvieron concentraciones equivalentes a porcentajes mayores a 60-80% dependiendo del metal, González-Flores et al. (2009) encontraron porcentajes de 70-85%. Dichos autores utilizaron diferentes técnicas de digestión de metales, aunado a modificaciones hechas a la técnica de Tessier et al. (1979). Por lo cual fue necesario modificar tanto la técnica de extracción secuencial como la metodología de digestión de los extractos, hasta llegar a la estandarización ideal de la técnica de extracción secuencial de Tessier et al. (1979) y realizando la digestión en horno de microondas usando como mezcla de digestión la combinación de $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{HF}$, lo que permitió alcanzar porcentajes de recuperación superiores al 80%, logrando alcanzar los resultados reportados por diversos autores.

Cuadro 8. Porcentajes de recuperación de metales (Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Al, Ni, Cr) obtenidos utilizando la extracción secuencial original de Tessier y una modificación basada en Espinosa, además de cuatro deferentes técnicas de digestión en jales del Distrito Minero de Guanajuato.

		Metal								
		Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Al	Ni	Cr	
		% de recuperación								
Operación	Las	Tessier HNO ₃	0.0	13.2	0.0	6.6	20.7	1.9	11.2	0.0
	Torres	Tessier m HNO ₃	6.7	15.2	13.7	20.2	20.8	20.1	26.4	6.9
		Tessier m HNO ₃ +HCl	29.9	33.4	38.6	44.0	30.5	40.1	50.4	25.7
		Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	10.4	24.7	10.8	29.4	30.6	19.4	26.0	10.5
		Tessier m HNO ₃ +HCl+HF MO	82.1	96.2	97.5	91.8	91.1	92.4	90.6	90.6
Bolaños	Tessier HNO ₃	4.0	15.3	0.1	4.2	21.4	1.6	17.1	1.4	
Mezcla	Tessier m HNO ₃	9.5	15.6	11.4	15.5	24.5	18.3	22.6	5.7	
	Tessier m HNO ₃ +HCl	29.3	33.3	26.5	50.1	25.4	46.5	39.0	28.8	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	10.9	22.1	11.6	28.7	21.3	22.2	21.5	15.8	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF MO	77.0	95.1	93.0	86.3	85.1	93.0	88.6	87.1	
Las Torres Abandonada	Tessier HNO ₃	0.9	9.9	0.1	1.1	22.9	2.0	13.0	0.4	
	Tessier m HNO ₃	9.1	12.3	9.8	13.6	24.5	18.9	26.7	6.7	
	Tessier m HNO ₃ +HCl	32.7	37.5	43.6	42.0	23.1	43.1	40.7	29.7	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	11.5	26.0	11.0	30.6	28.8	20.6	26.9	10.3	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF MO	92.9	96.2	97.7	94.2	91.2	94.4	90.5	95.0	
Pozuelos	Tessier HNO ₃	5.4	23.0	6.1	16.5	23.0	28.1	0.0	0.0	
	Tessier m HNO ₃	9.8	22.8	11.3	16.5	24.0	27.1	0.0	0.0	
	Tessier m HNO ₃ +HCl	28.0	36.4	36.1	47.5	24.4	51.6	0.0	0.0	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+H ₂ SO ₄	10.7	23.0	11.3	33.9	24.4	20.3	0.0	0.0	
	Tessier m HNO ₃ +HCl+HF MO	97.3	86.2	90.5	96.0	94.2	80.9	0.0	0.0	

7.2.5.2. Extracción secuencial jales de las presas Bolaños y Las Torres

La distribución porcentual de metales en los jales provenientes de la Presa Mezcla (Bolaños), muestra que el Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Pb tienen un alto grado de estabilidad, dado que se encuentran unidos principalmente a óxidos (Al 84.03%, Cu 54.04%, Fe 53.03%, Mn 64.83%) y formando parte de la fracción residual (Cr 45.18%, Ni 58.65%, Pb 38.91%) (Cuadro 9). Los óxidos se presentan en los suelos como nódulos, concreciones, material cementante o formando películas sobre

partículas de diferente naturaleza, aparecen en un grado muy variable de cristalinidad, son excelentes captadores elementos metálicos, además de ser termodinámicamente estables bajo condiciones aerobias (López-Julián y Mandado-Collado 2002). Por su parte la fracción residual está constituida por fases minerales menos alterables que tienen un elevado grado de cristalinidad que no permite su solubilización, de tal manera que la liberación de los metales de esta fracción se produce a largo plazo, por tanto se trata de una fracción de escaso impacto ambiental. El Zn se encuentra unido principalmente a la fracción de carbonatos, lo cual indica su bajo grado de estabilidad. Los carbonatos son altamente solubles ya que están unidos mediante atracción electrostática a la superficie de distintas fases sólidas y por tanto pueden ser fácilmente movilizados bajo ligeros cambios en las condiciones medioambientales (López-Julián y Mandado-Collado 2002, Pérez-González 2005).

Dado que las muestras denominadas Presa Torres en Operación y Torres Abandonada (Cuadro 9), pertenecen a la misma presa de jales, aunque a secciones diferentes, están compuestas por el mismo tipo de residuo minero. Sin embargo, la distribución de los metales encontrada en las dos zonas fue diferente. Cuando los jales son recientes (la zona en operación), el Cu, Mn y Pb, están unidos principalmente a carbonatos (Cu 35.54%, Mn 47.03%, Pb 40.51%). En contraste, en los jales de la zona abandonada desde hace 20 años se encuentran principalmente en la fracción residual (Cu 35.94% y Pb 49.75%) y unidos a óxidos (Mn 69.16%), lo cual implica que en la zona abandonada estos metales presentan una mayor estabilidad. Por su parte, el Cr, Fe y Ni, que en los jales recientes se encontraban unidos principalmente a óxidos (Cr 44.57%, Fe 66.38 %, Ni 34.15%), en la zona abandonada se encuentran mayoritariamente en la fracción residual (Cr 61.37%, Fe 54.745, Ni 57.41%) formando parte de los minerales con alto grado de cristalización que disminuye la solubilidad y por tanto la disponibilidad. Lo cual es un indicativo de la mayor estabilidad de estos metales en los residuos de la zona abandonada desde hace 20 años. El Zn tiene un comportamiento contrario ya que en los jales de la zona en operación se encuentra unidos en mayor porcentaje a óxidos (34.15%), mientras que en los jales de la sección abandonada se encontró unido mayoritariamente a carbonatos (41.39%); de esta manera el Zn presenta una mayor estabilidad en la zona en operación. En el caso del Al en la zona en operación se encontró predominantemente unido a la fracción de óxidos (71.96%), mientras que en la zona abandonada se encuentra distribuido entre las fracciones de óxidos (47.26%),

residual (21.06%), y carbonatos (19.84%). Lo cual indica que aunque la mayor proporción de Al se encuentra en formas estables, un porcentaje puede liberarse por ligeros cambios de pH en condiciones naturales (López-Julián y Mandado-Collado 2002, Pérez-González 2005).

Cuadro 9. Distribución porcentual de metales en las fracciones: intercambiables, carbonatos, óxidos, sulfuros secundarios (materia orgánica) y residual, de los jales de la Presa Mezcla, Presa en Operación y Presa Abandonada del Distrito Minero de Guanajuato.

Distribución Porcentual [%]								
Fracción	Presa Mezcla (Bolaños)							
	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intercambiable	2.8	3.4	2.9	0.6	3.5	6.8	8.3	25.2
Carbonatos	0.9	0.4	6.3	4.1	2.2	20.4	3.1	38.3
Óxidos	84.0	38.1	54.1	53.0	64.8	2.8	34.8	0.0
Sulfuros	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	4.8
Residual	5.4	45.2	13.8	28.5	27.6	58.6	38.9	24.7
Fracción	Presa Torres en Operación							
	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intercambiable	10.0	10.5	9.2	0.0	19.2	11.8	5.1	11.8
Carbonatos	4.0	0.0	35.5	8.4	47.0	19.7	40.5	19.7
Óxidos	72.0	44.6	11.0	66.4	22.1	34.2	13.1	34.2
Sulfuros	0.0	0.0	6.4	0.0	5.6	4.6	0.0	4.6
Residual	5.1	35.4	19.9	22.6	15.8	21.5	33.7	21.5
Fracción	Presa Torres Abandonada							
	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Intercambiable	2.3	8.5	11.2	0.1	1.2	6.8	5.5	6.4
Carbonatos	19.8	7.3	16.7	17.5	8.9	27.1	38.9	41.4
Óxidos	47.3	17.9	29.0	25.3	69.2	1.7	0.2	4.0
Sulfuros	0.8	0.0	0.0	0.0	0.6	3.3	0.1	29.7
Residual	21.1	61.4	35.9	54.7	10.6	57.4	49.8	12.6

En términos generales, el fraccionamiento de metales en los tres jales estudiados coincide con la reducida movilidad de metales observada en las pruebas de lixiviación. Los porcentajes de metales en la fracción intercambiable fueron normalmente inferiores al 10%. Las excepciones más notables fueron el Zn en la Presa Bolaños (25.2 %) y el Mn en Las Torres (19.2 %). En el 67 % de los ensayos de fraccionamiento, los metales se encontraron mayoritariamente distribuidos (70 % o más) en las tres fracciones más estables (ligada a óxidos de Fe y Mn, ligada a

sulfuros secundarios, y residual). No obstante, algunos metales presentaron porcentajes muy significativos, entre 25 % y 67 %, en las dos fracciones menos estables (intercambiable y ligada a carbonatos). Este fue el caso del Ni y Zn en la Presa Mezcla; el Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en Las Torres que es una presa en operación; y el Cu, Ni, Pb y Zn en la Presa Abandonada. De acuerdo con los resultados de los ensayos de fraccionamiento, los metales más susceptibles de movilizarse en los tres jales del distrito minero de Guanajuato estudiados son Zn y Ni, seguidos por Pb, Cu y Mn. Por el contrario, los metales menos susceptibles de movilizarse en estos residuos, dada su distribución mayoritaria en las fracciones más estables, fueron el Fe, Cr y Al. En este mismo contexto, los jales más estables fueron los correspondientes a la Presa Bolaños, y los menos estables los residuos de Las Torres en Operación.

No se observó correlación alguna entre el potencial de lixiviación y el fraccionamiento de los metales. Incluso los metales que presentaron un elevado porcentaje en la fracción intercambiable, como el Zn (25.2 %) en la Presa Mezcla (Bolaños) y el Mn (19.2 %) en Las Torres en Operación, no lixiviaron significativamente en ninguno de los valores de pH ensayados (4, 5, 7 y 9). El elevado potencial de neutralización de los residuos mineros estudiados permite explicar esta falta de correlación. Aun con el empleo de soluciones extractantes ácidas (pH 4), el alto potencial de neutralización de los jales garantiza condiciones alcalinas e impide la solubilización de los metales, incluso aquellos presentes en la fracción intercambiable. Las condiciones oxidantes que favorecen la adsorción de los metales y la significativa concentración de aniones complejantes, derivado de la importante presencia de sales que implica una conductividad elevada, contribuyen a la reducida movilidad de los metales.

A partir de los ensayos de fraccionamiento de metales, pudo observarse que la consecuencia de 20 años de intemperismo resultó en una mayor estabilidad de los residuos mineros. Con excepción del Zn, el fraccionamiento del resto de los metales mostró una distribución en formas más estables en la Presa Abandonada, con respecto a la sección en operación (Las Torres Operación). El Al, Cr, Cu, Fe, Ni y Pb mostraron un significativo incremento en la fracción residual de la sección abandonada. Por su parte, el Mn presentó un desplazamiento de las fracciones intercambiable y ligada a carbonatos, hacia la fracción ligada a óxidos de Fe y Mn.

En contraste, el Al, Cr y Fe presentaron un incremento parcial regresivo de la fracción ligada a carbonatos.

Hay dos posibilidades para explicar la mayor distribución de los metales en las fracciones más estables de los residuos con 20 años de intemperismo, con respecto a los jales recientes. La primera implica que las fracciones menos estables fueron previamente lixiviadas, quedando como remanente las fracciones más estables. Sin embargo, un proceso significativo de lixiviación de los metales tendería a disminuir su concentración total en los jales. Puede observarse que esta situación no ocurrió; los residuos de Las Torres Abandonada presentaron concentraciones de metales muy similares, e incluso superiores, a los jales de Las Torres en Operación. En consecuencia, no se encontró evidencia de lixiviación significativa de metales en los residuos de la sección abandonada de la presa Las Torres. El casi nulo potencial de lixiviación, las condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilización de los metales, la importante presencia de calcita y el alto potencial de neutralización observados en ambos residuos (recientes y con 20 años de intemperismo) tampoco apoyan la posibilidad de lixiviación significativa de metales en los residuos abandonados hace dos décadas. La segunda posibilidad implica la ocurrencia de procesos físicos y químicos que derivaron en la transformación de las especies metálicas hacia formas más estables.

El fraccionamiento de metales por medio de extracciones sucesivas aporta, en primera instancia, información pragmática sobre la estabilidad de las especies metálicas presentes en una matriz hacia la movilización, y es fundamentalmente con este propósito práctico que se aplicó en el presente trabajo. El fraccionamiento no aporta información precisa sobre la naturaleza geoquímica de las distintas especies metálicas; en todo caso, sugiere el tipo de interacciones que los metales establecen con los componentes de la matriz. El fraccionamiento de metales empleando extracciones sucesivas ha sido empleado en jales mineros por diversos autores (Cleverger 1990, Méndez y Armienta 2003, Sung-Ahn et al. 2005, García-Meza et al. 2006, Figueroa et al. 2010). Para estos autores, la fracción intercambiable está conformada por las especies metálicas débilmente unidas a los componentes de la matriz de jal, susceptibles de ser lixiviados con relativa facilidad ante cambios ligeros de pH. La fracción ligada a carbonatos constituye también especies metálicas con un bajo grado de estabilidad; la disminución del pH conduce a la disolución de

carbonatos e hidróxidos, liberando a los metales por un incremento en su desorción debido a la competencia con los iones hidróxidos.

La fracción ligada a óxidos de Fe y Mn representa especies metálicas menos movilizables; los metales se encuentran adsorbidos u ocluidos dentro de sesquióxidos, fijados en el retículo cristalino arcilloso, óxidos de hierro o aluminosilicatos presentes en áreas mineras. La fracción ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios corresponde a las especies metálicas ocluidas en residuos orgánicos o asociados a sulfuros. En los residuos estudiados del distrito minero de Guanajuato no se encontró materia orgánica y una presencia marginal de sulfuros; en consecuencia, el poco metal extraído en esta fracción puede tener su origen en la presencia de pocos sulfuros metálicos (Anju y Banerjee 2010). Otra posibilidad es que los metales de esta fracción también estén asociados a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. Esto se puede explicar dado que los óxidos se presentan en los jales como nódulos en un grado muy variable de cristalinidad y son excelentes captadores de elementos metálicos, además de ser termodinámicamente estables bajo condiciones aerobias oxidantes (López-Julián y Mandado-Collado 2002, Pérez-González 2005, Alankangas y Öhlander 2006 y García–Meza et al. 2006). Por último, fracción residual está constituida por fases minerales poco alterables, con un elevado grado de cristalinidad; la liberación de los metales de esta fracción se produce a largo plazo, implicando un escaso impacto ambiental.

De acuerdo con la evidencia obtenida, los residuos provenientes de las presas Las Torres tanto de la sección en Operación y la Abandonada, así como de Bolaños pertenecientes al distrito minero de Guanajuato presentan un alto grado de estabilidad, derivado de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de metales, la distribución mayoritaria de las especies metálicas en fracciones con poca movilidad, y muy especialmente por la importante presencia de calcita y un elevado potencial de neutralización. La evidencia también sugiere que dos décadas de intemperismo derivó en la transformación de las especies metálicas en formas aun más estables.

7.2.5.3. Extracción secuencial jales de Pozuelos

De acuerdo a la distribución porcentual de metales en los jales provenientes de la Presa Pozuelos (Figura 46), estos presentan un alto grado de inestabilidad. En

términos generales, el fraccionamiento de metales en los jales de Pozuelos coincide con la movilidad de metales observada en las pruebas de lixiviación. Los metales se encontraron mayoritariamente distribuidos (aprox. el 50%) en las dos fracciones más inestables (intercambiable y ligada a carbonatos).

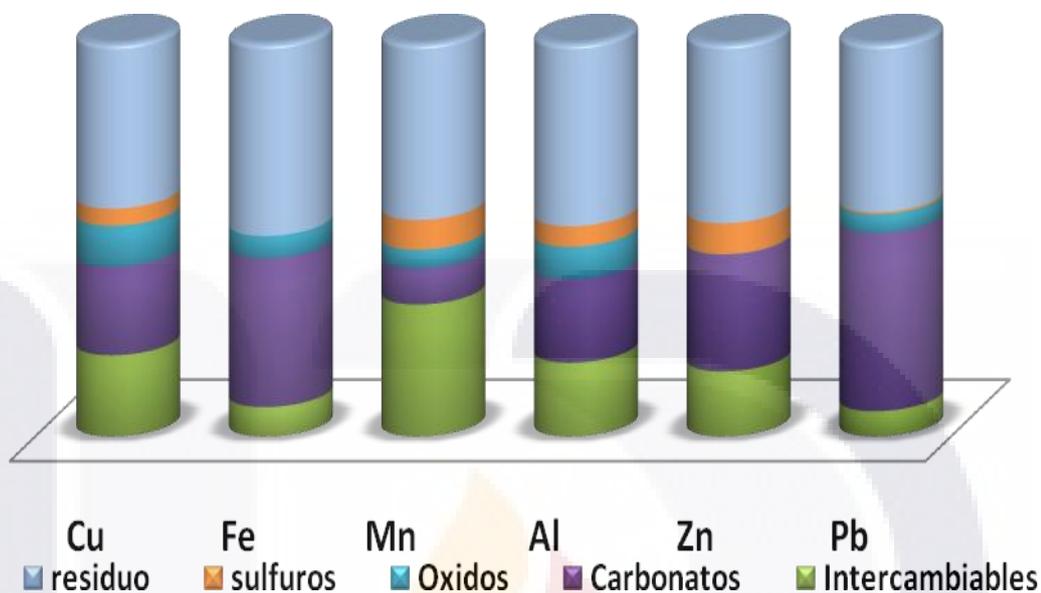


Figura 46. Distribución porcentual de metales en jales mineros de la Presa Pozuelos.

Dado que el fraccionamiento de metales por medio de extracciones sucesivas aporta información pragmática sobre la estabilidad de las especies metálicas presentes en una matriz y sugiere el tipo de interacciones que los metales establecen con los componentes de la dicha matriz.

De esta manera la fracción intercambiable está conformada por las especies metálicas débilmente unidas a los componentes de la matriz de jal, susceptibles de ser lixiviados con relativa facilidad ante cambios ligeros de pH. La fracción ligada a carbonatos constituye también especies metálicas con un bajo grado de estabilidad; la disminución del pH conduce a la disolución de carbonatos e hidróxidos, liberando a los metales por un incremento en su desorción debido a la competencia con los iones hidróxidos. Esto se corresponde con el pH ácido (pH 4), encontrado en los jales de Pozuelos, ya que se incrementa el grado de solubilidad de los minerales, lo que provoca una intensa alteración de minerales y la estructura se vuelve inestable de tal manera que las condiciones ácidas favorecen la solubilidad del metal y por tanto su movilidad. Aunado a esto, un aumento en la salinidad puede incrementar la movilización de metales por dos mecanismos; en primer lugar, los cationes asociados

con las sales (sodio y potasio) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de adsorción y en segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como cadmio, zinc y mercurio (Doménech 1997, Hooda y Alloway 1998, Suave et al. 2000, Giraldez 2006).

7.3. BIOSÓLIDOS

7.3.1. CARACTERIZACIÓN

El Cuadro 10 muestra los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los dos tipos de lodos obtenidos de la planta de tratamiento de la UAA.

Cuadro 10. Valores de pH, Conductividad, Materia Orgánica, Potencial Redox, Humedad y Capacidad de Intercambio Catiónico, obtenidos en lodos activados y composteados procedentes de la planta de tratamiento de la UAA.

	pH	Conductividad μS	% M Orgánica	Potencial Redox (mV)	% Humedad	CIC (Cmol/Kg)
Lodos estabilizados	6.94	123	10.32	nd	17.5	23.5
Lodos composteados	7.48	365	56.43	nd	21.0	17.9

Los biosólidos estabilizados y composteados se consideran neutros dado que los valores de pH obtenidos son de 6.94 y 7.48, tienen un contenido de sales normal, un alto contenido de materia orgánica 10.32% y 56.43% respectivamente, presentan contenidos de humedad menores al 30%. Estas condiciones son un indicativo de baja probabilidad de movilización de metales; en general, los suelos con valores de pH básicos y concentraciones medias de sales muestran una fuerte adsorción para los metales. Las altas concentraciones de materia orgánica también favorecen la inmovilización del metal (García y Dorronsoro 2002).

7.3.2. CONTENIDO DE METALES

Los valores obtenidos de metales pesados (Cr, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Pb) en dos tipos de biosólidos procedentes de la planta de tratamiento de la UAA, se muestran en la Figura 47.

En los biosólidos estabilizados y composteados, se encontró la presencia de metales principalmente Fe (1389.94 y 1358.14 mg/kg), Al (2074.60 y 2284.87 mg/kg) y Mn (151.11 y 124.89 mg/kg) en concentraciones significativas, así mismo se encontró la presencia de Cu (30.65 y 29.69), Zn (41.77 y 36.73 mg/kg), Cr (19.23 y 16.59 mg/kg) y Pb (28.08 y 29.84 mg/kg), en concentraciones menores a los 40 mg/Kg, sin embargo todas se encuentra muy por debajo de lo establecido por la NOM- 004-SEMARNAT-2002, tomando en cuenta esta referencia tanto los biosólidos estabilizados como los composteados entran en la clasificación de excelente para su uso.

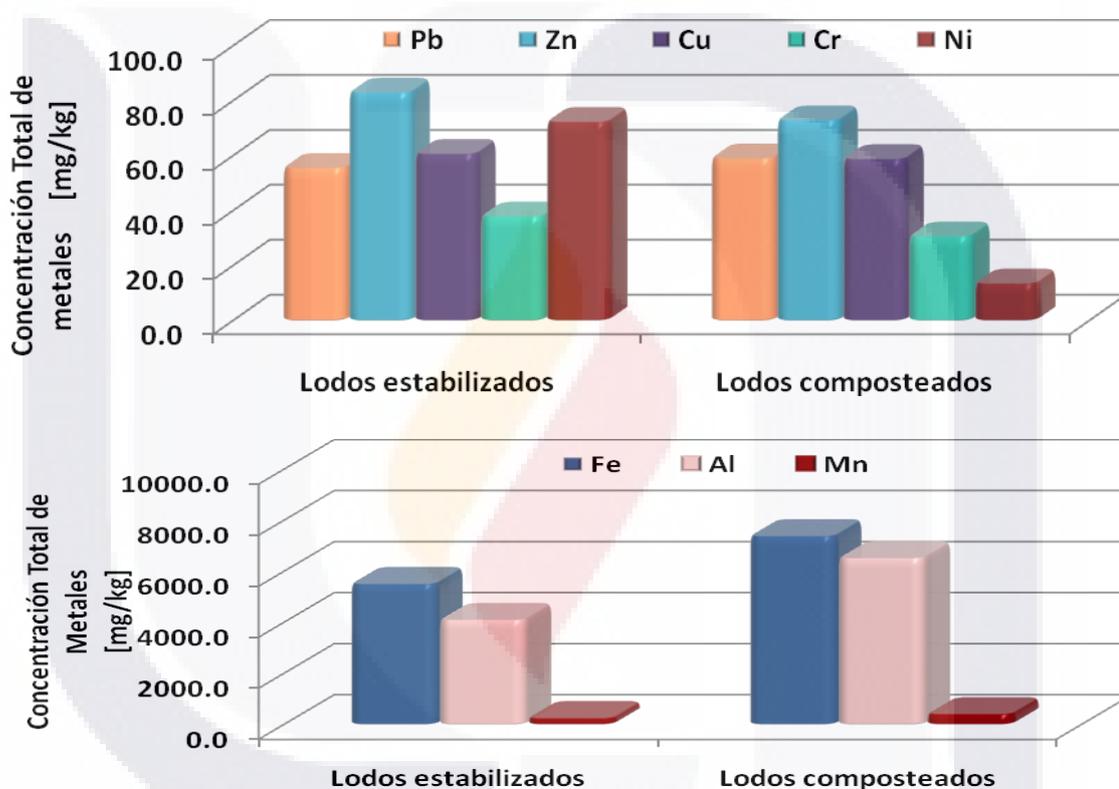


Figura 47. Valores de metales pesados (Cr, Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Pb) obtenidos en lodos activados y composteados procedentes de la planta de tratamiento de la UAA.

7.4. APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS

7.4.1. APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS TANTO ESTABILIZADOS COMO COMPOSTEADOS

Una vez comprobado que únicamente el jal procedente de Pozuelos presentó fenómenos de lixiviación de metales se ensayó la aplicación de biosólidos sobre este sustrato.

En la Figura 48 se puede observar el efecto general de la aplicación de dos tipos de biosólidos con diferente grado de tratamiento sobre la movilidad de metales presentes en jales mineros provenientes de la mina Pozuelos que se caracteriza alto nivel de erosión, tener un carácter ácido, con una alto contenido de sales, ausencia de materia orgánica y bajo porcentaje de humedad, encontrándose que la aplicación de biosólidos estabilizados disminuye significativamente la concentración de metales pesados presentes en el lixiviado obtenido utilizando celdas de alteración, en al menos cinco de los metales analizados, mientras que el uso de biosólidos composteados demostró ser mucho más eficiente para inmovilizar metales presentes en jales mineros.

El porcentaje de lixiviación del jal para el manganeso fue superior al 80%, al aplicar los biosólidos estabilizados el porcentaje disminuyo a menos del 60%, mientras que con la aplicación de biosólidos composteados el porcentaje fue menor del 20%, en el caso del zinc el jal lixivió más del 90% del metal, pero al aplicar los biosólidos el porcentaje disminuyo a cerca del 60% (biosólido composteado), el plomo lixivió del jal en un 20% con la aplicación de biosólidos disminuyo hasta menos del 5%, en el caso de hierro la lixiviación del jal sin tratamiento fue superior al 20% y con la aplicación de los biosólidos disminuyo a menos del 10%, por su parte la lixiviación del aluminio también sufrió el mismo comportamiento.

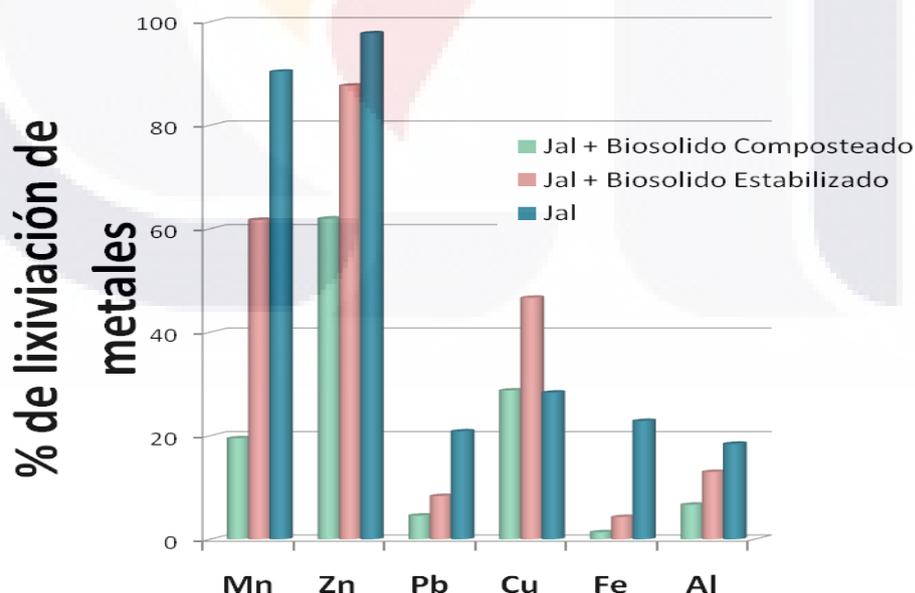


Figura 48. Porcentaje de lixiviación de metales Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Al, (mg/L) obtenidas en los ensayos de aplicación de biosólidos en celdas de alteración utilizando como sustrato la muestra de jal de la mina Pozuelos, una celda se utilizo como control dejando únicamente jal ■, las dos celdas experimentales se les adicionaron biosólidos con diferente grado de tratamiento (Biosólido Estabilizado ■, y Biosólido Composteado ■)

La Figura 49 muestra las eficiencias de inmovilización de metales obtenidas al aplicar dos tipos de biosólidos, estabilizados y composteados, al jal proveniente de la Presa Pozuelos, el cual fue el único que presentó lixiviación de metales pesados. Se puede observar que estas eficiencias son diferentes para cada metal. La aplicación de biosólidos composteados presentó eficiencias de inmovilización significativamente mayores para todos los metales excepto el Cu. La aplicación de biosólidos resultó ser más eficiente para inmovilizar Fe y Pb (mayor al 90%), mientras que para el Zn mostró la menor eficiencia (menor del 40%).

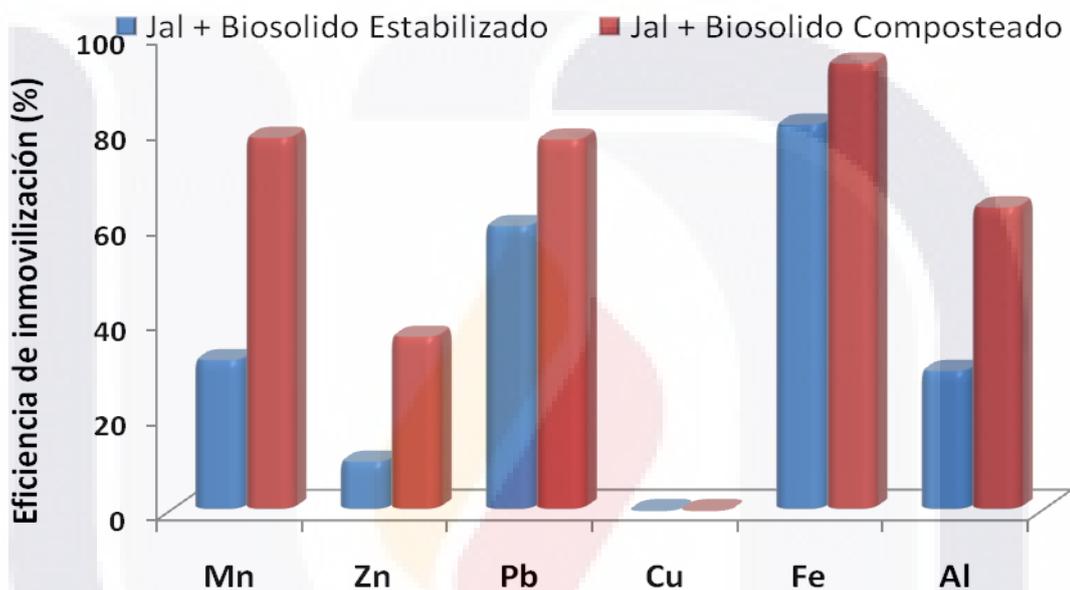


Figura 49. Eficiencia de inmovilización de metales pesados al aplicar biosólidos estabilizados y biosólidos composteados a la muestra de jal procedente de la Pozuelos, la cual fue la única que presentó lixiviación de metales, se utilizó como solución extractante agua meteórica (agua destilada con pH de 5) simulando condiciones naturales, los ensayos de aplicación se llevaron a cabo en miniceldas de alteración.

En la Figura 50 encontramos que para los metales Zn, Fe, y Al, la mayor liberación de metal se da durante los primeros 7 días tanto para la celda control que contiene únicamente jal como para las celdas experimentales en donde se adicionaron biosólidos, mientras que en Al y Mn la liberación mayoritaria se da por igual durante la primera y segunda semana. Por otro lado, se observa que la adición de biosólidos disminuye significativamente la liberación de metales durante los 28 días de duración del ensayo, excepto para el Cu y Zn, este efecto es significativamente mayor al adicionar biosólidos composteados. En el caso del Cu el uso de biosólidos no modifica la movilidad del metal. Por su parte el Zn muestra diferencia significativa únicamente durante la primera semana en el caso de

aplicación de biosólido Estabilizado, mientras que el Composteo disminuye significativamente la liberación del metal durante todos los días de duración del ensayo. El Fe es el metal en el cual se muestra con mayor claridad el fenómeno de inmovilización provocada por la adición de biosólidos tanto estabilizados como composteados.

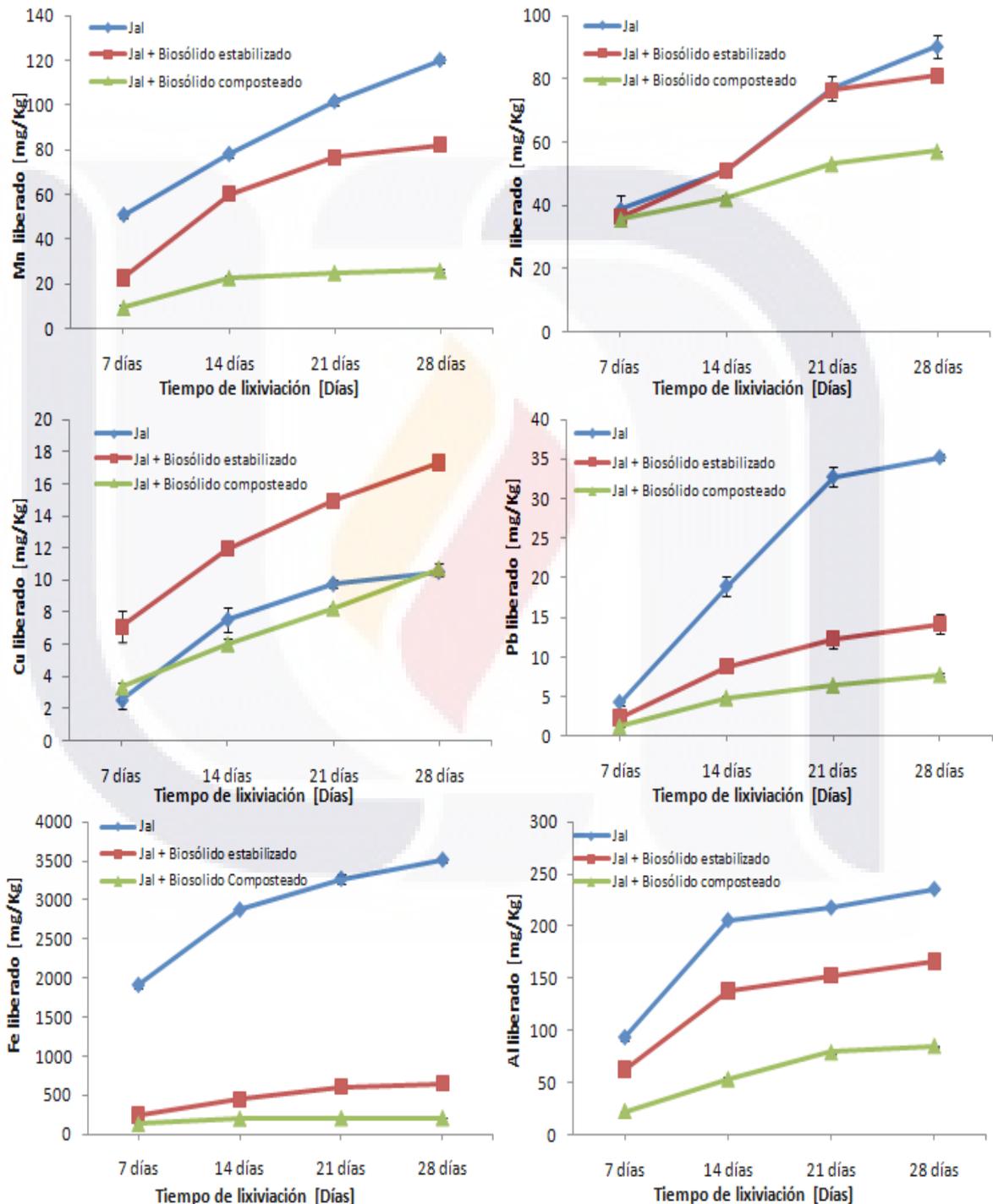


Figura 50. Cinéticas de movilidad del Mn, Zn, Cu, Pb, Fe, Al, llevadas a cabo durante 28 días utilizando miniceldas de alteración usando como solución extractante agua desionizada con pH 5.

7.4.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE JALES DE LA PRESA POZUELOS EN LA CUAL SE APLICARON LOS BIOSÓLIDOS TANTO ESTABILIZADOS COMO COMPOSTEADOS.

En la Figura 51 se puede observar la distribución porcentual del fraccionamiento de metales obtenido en los ensayos de aplicación de biosólidos estabilizados, a la segunda y cuarta semana.

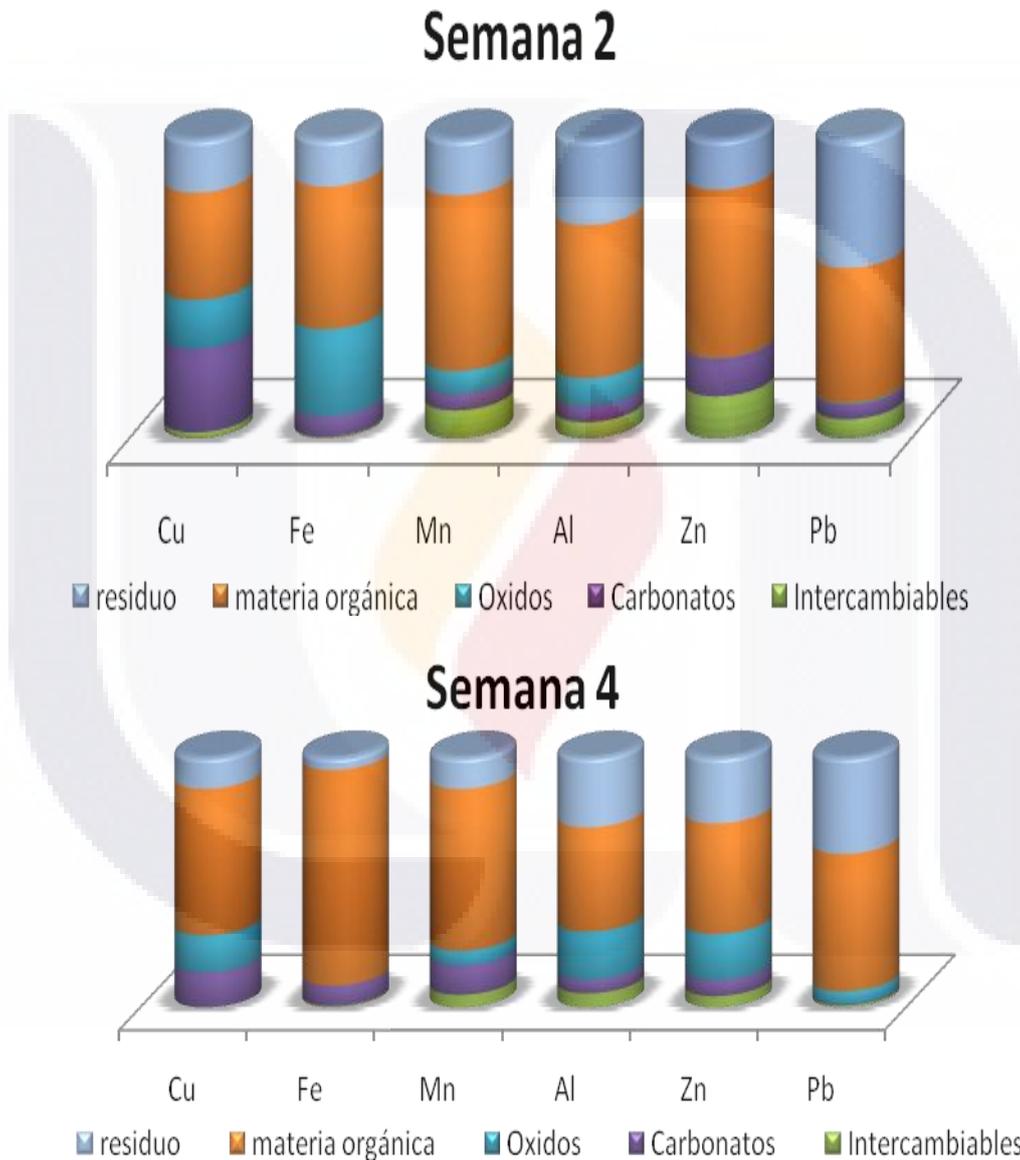


Figura 51. Distribución porcentual del comportamiento de metales al aplicar biosólidos Estabilizados, a la mitad del tiempo de tratamiento 14 días y al final del tiempo de tratamiento 28 días.

La aplicación de biosólidos estabilizados tiene una afectación directa sobre la distribución de metales de los jales de pozuelos, se observa que los metales que se

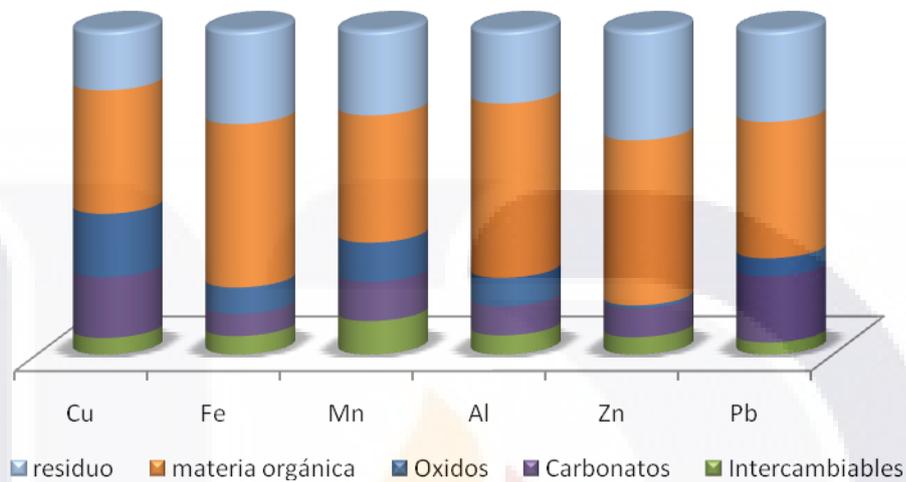
encontraban unidos a la fracción intercambiable o a los carbonatos tienden a migrar hacia la fracción constituida por la materia orgánica perteneciente a los biosólidos o a constituirse en la fracción residual, aumentando así su grado de estabilidad, dicho fenómeno ayuda a explicar el efecto causado por la aplicación de biosólidos al disminuir significativamente la lixiviación de metales. Al entrar en contacto los metales inestables, (fracción intercambiable y carbonatos) que son especies cargadas iónicamente, con la materia orgánica, formada por polímeros insolubles de compuestos alifáticos y aromáticos que contienen un gran número de grupos funcionales reactivos, se dan una serie de procesos complejos en los cuales se establecen fuerzas de asociación entre ambos componentes que pueden ir desde los enlaces (covalentes, iónicos, por fuerzas de Van der Waals, por puentes de hidrógeno), intercambio de ligandos, energía de orientación dipolo-dipolo, hasta efectos hidrofóbicos, que pueden incrementar de forma muy considerable la estabilidad de los metales en los jales.

En la Figura 52 se observa el efecto de la aplicación de biosólidos composteados sobre la distribución porcentual de la especiación de metales presentes en los jales de la presa de Pozuelos. La aplicación de biosólidos composteados aumenta significativamente la estabilidad de los metales en los jales de la presa Pozuelos este fenómeno se puede observar claramente por una disminución de la lixiviación de dichos metales como se puede ver en la Figura 47, aunado a esto, los ensayos de extracción secuencial (Figura 45) indican que los metales que se encontraban de manera original unidos a la fracción intercambiable y a carbonatos, migran hacia la fracción constituida por la materia orgánica la cual fue aportada por los biosólidos, estos metales aumentan su estabilidad al establecer diversos mecanismos de unión entre ellos y la materia orgánica.

La aplicación de biosólidos composteados resulto ser significativamente más eficiente para inmovilizar los metales de los jales de Pozuelos que la aplicación de biosólidos estabilizados, este fenómeno se puede explicar dado que los biosólidos composteados contienen una mayor porcentaje de materia orgánica (56.43%), así como una diferenciación en la naturaleza química y en los componentes moleculares del material húmico, como consecuencia del tratamiento de compostaje, lo que provee un mayor carácter aromático (policondensación aromática alta), una mayor homogeneidad y un grado mayor de humificación que los materiales húmicos de los biosólidos estabilizados, por lo cual se explica la relación directa con la capacidad de

quelación y la adsorción de los metales presentes en los jales de residuos que tienen un carácter fuertemente ácido, un alto contenido salino, un porcentaje bajo de humedad de tipo aerobio con tendencias oxidantes, y una baja capacidad de intercambio catiónico.

Semana 4



Semana 2

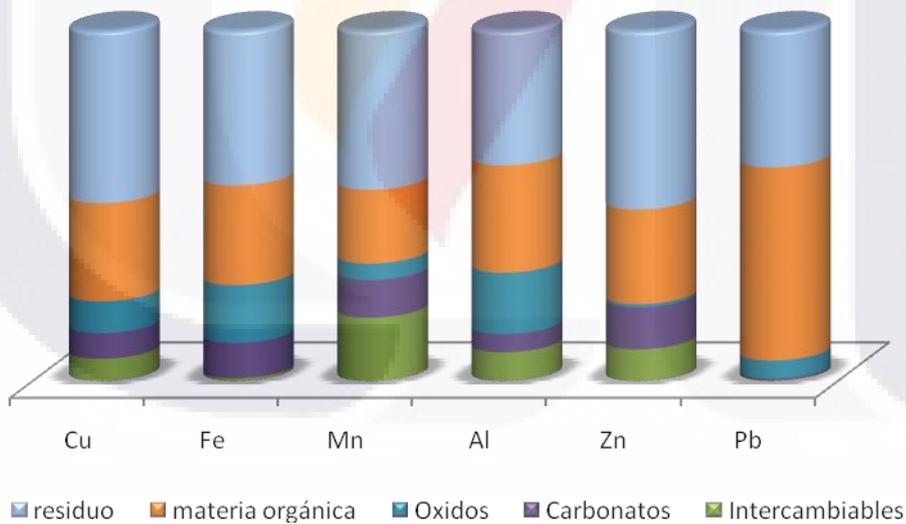


Figura 52. Distribución porcentual del comportamiento de metales al aplicar biosólidos Composteados, a la mitad del tiempo de tratamiento 14 días y al final del tiempo de tratamiento 28 días.

VIII. CONCLUSIONES

Las muestras pertenecientes al cauce del río San Pedro contienen cantidades importantes de metales pesados, algunas de las cuales están por encima de los valores límites de referencia y recomendados por instancias internacionales (Guidelines for Pollution Classification of Great Lakes Harbor Soils and Sediments (ug/g). Adaptado de USEPA (1977). An Soils and Sediments Quality of Ontario Ministry of the Environment and Energy for nutrients and metals. Adaptado de OMEE (1992). US-EPA 2002).

Los sedimentos del cauce del río San Pedro presentan un carácter neutro, y son catalogados como altamente salinos, más del 50% de las muestras colectadas en los sitios de muestreo presentan concentraciones superiores a un contenido medio de materia orgánica, únicamente un sitio de muestreo en ambas estaciones de colecta se considera como sitio con alta capacidad de intercambio cationico, mientras que el resto de los sitios se clasifican como sitios con baja y media CIC , tienen un carácter anaerobio, y lo clasifica como un suelo reductor, en el cual se va perdiendo progresivamente el oxígeno, aunado a una posible reducción de CO₂ dando lugar a la formación de gas metano y dependiendo de la composición en materia orgánica del suelo la degradación por microorganismos anaeróbicos del suelo da lugar a compuestos orgánicos anómalos que pueden ser tóxicos, aunque normalmente no va asociado a cambios fuertes del pH. De acuerdo a la inferencia sobre los minerales arcillosos presentes en cada una de las muestras se considero la medición hecha por Grim (1953) y se obtuvo que las principales arcillas presentes en los sitios colectados son Esmectitas, Cloritas y Micas hidratadas. Con respecto al grado de intemperismo se considera que en el 90% de los sitios colectados están presentes minerales primarios intemperizables y hay una baja acumulación de minerales secundarios del grupo caolinítico y óxidos libres. Por lo que respecta a la reserva nutrimental se considera que únicamente un sitio presenta abundancia nutrimental, mientras que el resto se clasifica dentro del contenido medio de contenido de nutrientes.

Los sedimentos presentan cantidades importantes de metales pesados, de tal manera que de los 38 sitios colectados inicialmente 15 presentaron valores de metales que los catalogan como sitios moderada y altamente contaminados, de

acuerdo con los Valores guía para la clasificación de la contaminación de sedimentos (mg/Kg) adaptados de USEPA (1977), considerando lo anterior, se tomaron estos sitio para llevar a cabo las pruebas de potencial de lixiviación y los ensayos de aplicación de biosólidos.

Los resultados obtenidos de las pruebas de lixiviación utilizando miniceldas de alteración realizadas a cuatro muestras de sedimentos del río San Pedro demostraron que no existe un fenómeno de lixiviación debido al alto grado de estabilización que tienen los metales, provocado principalmente al contenido de materia orgánica, así como por las condiciones neutras que disminuyen la solubilidad de los metales. Así mismo, se observa que la modificación del pH en las soluciones extractantes (pH 4,5,7 y 9) no tiene repercusión sobre la lixiviación de los metales.

Las muestras de jales provenientes del Distrito Minero de Guanajuato, pertenecientes a la compañía minera Las Torres, tanto la sección que se encuentra en uso actualmente (En Operación) y como la que esta fuera de operación (Abandonada) y la perteneciente a Bolaños (Mezcla) contienen cantidades importantes de metales pesados, algunas de las cuales están por encima de los valores límites de referencia y recomendados por instancias tanto nacionales (SEMARNAT: NOM-141, NOM-147, NOM 152) como internacionales (US-EPA 2002). Los tres residuos estudiados presentaron concentraciones significativas de Fe, Mn y Al, y en menor medida de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, el potencial de lixiviación en todos los casos no fue relevante, incluso cuando se emplearon soluciones extractantes a pH de 4. La elevada estabilidad de estos jales fue consistente con la presencia de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de los metales, principalmente un pH alcalino, condiciones oxidantes y un alto contenido de sales. La importante presencia de calcita y el bajo contenido de sulfuros fue un factor primordial para explicar la elevada estabilidad de los residuos. El fraccionamiento de las especies metálicas fue también, en términos generales, congruente con la casi inexistente movilidad de los metales, revelando su distribución mayoritaria en fracciones con poca movilidad. Sin embargo, el factor fundamental que explica la baja movilidad de los metales en los tres residuos estudiados fue el alto potencial de neutralización. La evidencia sugiere que el efecto de dos décadas de intemperismo en estos residuos derivó en la transformación de las especies metálicas presentes hacia formas más estables.

El sitio denominado Pozuelos perteneciente al Distrito Minero de Guanajuato es un depósito de jales en abandono desde hace aproximadamente 75 años, se encuentra fuertemente erosionado y se puede apreciar un avanzado estado de alteración superficial, producida por la oxidación de los minerales presentes, los jales provenientes de este sitio se caracterizaron por tener un carácter ácido, con un muy alto contenido de sales, ausencia de materia orgánica y bajo porcentaje de humedad. Se encontraron como principales minerales el Cuarzo-Qz, Pirita-Py, Arseniato de Plomo-AP (PbAs_2O_6) y Calcita. El Fe, Al y Pb son los metales presentes en mayor cantidad. También se encontró la presencia de Mn, Zn, Cu.

Los metales presentes en los jales de Pozuelos representan un riesgo al ambiente dado que sí se presenta un fenómeno de lixiviación, lo cual se corresponde con las condiciones de los factores fisicoquímicos que favorecen la movilidad de metales. Así mismo, al aumentar las condiciones de acidez se incrementa la movilidad, lo cual indica la importancia del pH sobre la movilidad de los metales presentes en jales de carácter ácido.

Los biosólidos son capaces de estabilizar metales en cantidades considerables y con eficiencias, dependiendo del metal, superiores al 60%. Lo cual indica que la aplicación de biosólidos disminuye significativamente la lixiviación de metales, principalmente cuando se utilizan biosólidos con mayor grado de tratamiento. La aplicación de biosólidos tiene una afectación directa sobre la distribución de metales de los jales de pozuelos, se observa que los metales que se encontraban unidos a la fracción intercambiable o a los carbonatos tienden a migrar hacia la fracción constituida por la materia orgánica perteneciente a los biosólidos o a constituirse en la fracción residual, aumentando así su grado de estabilidad, dicho fenómeno ayuda a explicar el efecto causado por la aplicación de biosólidos al disminuir significativamente la lixiviación de metales. La aplicación de biosólidos composteados resultó ser significativamente más eficiente para inmovilizar los metales de los jales de Pozuelos que la aplicación de biosólidos estabilizados, este fenómeno se puede explicar dado que los biosólidos composteados contienen una mayor porcentaje de materia orgánica, así como una diferenciación en la naturaleza química y en los componentes moleculares del material húmico, como consecuencia del tratamiento de compostaje, lo que provee un mayor carácter aromático (policondensación aromática alta), una mayor homogeneidad y un grado mayor de humificación que los materiales húmicos de los biosólidos estabilizados, por lo cual

se explica la relación directa con la capacidad de quelación y la adsorción de los metales presentes en los jales de residuos que tienen un carácter fuertemente ácido, un alto contenido salino, un porcentaje bajo de humedad de tipo aerobio con tendencias oxidantes, y una baja capacidad de intercambio catiónico.



IX. GLOSARIO

1. **Ácidos fúlvicos.** Son parte del complejo de compuestos orgánicos del suelo, de naturaleza muy particular y distinta a la de cualquier sustancia vegetal. En términos generales, es posible considerar estos ácidos como los representantes “menos maduros” del grupo de los ácidos húmicos. Respecto a los ácidos húmicos, los ácidos fúlvicos poseen un porcentaje de carbono significativamente más bajo y el de hidrógeno es superior al de los ácidos húmicos.
2. **Ácidos húmicos.** Son parte del complejo de compuestos orgánicos del suelo, de naturaleza muy particular y distinta a la de cualquier sustancia vegetal. Poseen mayor porcentaje de carbono que los ácidos fúlvicos y menor porcentaje de hidrógeno que los ácidos fúlvicos.
3. **Acomplejación.** Proceso en el cual una entidad molecular se encuentra formada por una asociación que involucra a dos o más componentes unidos por un enlace químico muy débil.
4. **Afluente.** Corresponde a un curso de agua, también llamado **tributario**, que no desemboca en el mar sino en otro río más importante con el cual se une en un lugar llamado confluencia.
5. **Agua subterránea.** El agua subterránea es la que se encuentra bajo la superficie terrestre y ocupa los poros y las fisuras de las rocas más sólidas. En general, mantiene una temperatura muy similar al promedio anual en la zona, por ello, en las regiones árticas, puede helarse. El agua subterránea más profunda puede permanecer oculta durante miles o millones de años. No obstante, la mayor parte de los yacimientos están a poca profundidad y desempeñan un papel discreto pero constante dentro del ciclo hidrológico.
6. **Aguas residuales.** Son materiales derivados de residuos domésticos o de procesos industriales, los cuales por razones de salud pública y por consideraciones de recreación económica y estética, no pueden desecharse vertiéndolas sin tratamiento en lagos o corrientes convencionales.
7. **Aguas Superficiales.** El Recurso Hídrico Superficial se corresponde principalmente con los ríos y arroyos que escurren en superficie y configuran una de las fuentes principales de vida y desarrollo. No es solamente un

productor de agua potable sino también vía de navegación, producción ictícola, generación de hidroelectricidad, centro turístico u otros tantos usos para los cuales conviene preservarlo.

8. **Biodisponibilidad.** Grado en el que la sustancia está disponible para ser incorporada y absorbida o utilizada en una actividad o sistema fisiológico animal, vegetal o humano.
9. **Biosólidos.** Residuos sólidos, semisólidos o líquidos generados durante el tratamiento de aguas servidas domiciliarias. Los biosólidos incluyen las escorias ó sólidos removidos durante el tratamiento primario, secundario o avanzado del proceso de tratamiento de aguas servidas y cualquier material derivado de los lodos, excepto las gravillas o cenizas generadas durante el proceso de incineración.
10. **Calidad del agua.** Se refiere a las características físicas, químicas y biológicas de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Estas características afectan la capacidad del agua para sustentar tanto a las comunidades humanas como la vida vegetal y animal.
11. **Capacidad de Intercambio Cationico.** Capacidad que tiene un suelo para retener y liberar iones positivos, en función de su contenido en arcillas y materia orgánica.
12. **Caracterización.** Conjunto de técnicas analíticas enfocadas en la búsqueda de las características fisicoquímicas de una muestra ambiental.
13. **Cianuración.** Proceso utilizado en minería para la recuperación de metales con alto valor comercial.
14. **Compuestos orgánicos volátiles.** Son sustancias químicas orgánicas cuya base es el carbono y se evaporan a temperatura y presión ambiental generando vapores, que pueden ser precursores del ozono en la atmósfera. Además del carbono es posible hallar en su composición hidrógeno, flúor, oxígeno, cloro, bromo, nitrógeno o azufre. Poseen propiedades volátiles, liposolubles, tóxicas e inflamables (en sus acepciones de riesgos).
15. **Componentes coloidales.** Cuerpos sólidos que se presentan en pequeños agregados que están formados por varias moléculas inferiores a dos micras
16. **Conductividad eléctrica ()**.
17. **Confluencia.** Es la reunión en uno solo de dos o más cursos de agua, glaciares, o corrientes marinas, así como el punto donde esto ocurre.

18. **Conglomerado.** Es una roca sedimentaria de tipo detrítico formada por cantos redondeados de otras rocas unidos por un cemento. Se distingue de las brechas en que éstas consisten en fragmentos angulares. Ambas se caracterizan porque sus fragmentos constitutivos son mayores que los de la arena (>2 mm).
19. **Contaminación antropogénica.** Tipo de contaminación ocasionada por las diversas actividades humanas.
20. **Desorción.** Fenómeno químico que involucra la liberación de una molécula o átomo en una superficie.
21. **Difracción de rayos X.** Método de análisis instrumental basado en el proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio.
22. **Difractogramas.** Representación gráfica que produce un difractómetro, aparato de medida que analiza la estructura de un material a partir de la radiación que emana la muestra cuando ésta interactúa con rayos X.
23. **Disolución.** Mezcla homogénea a nivel molecular o iónico de dos o más sustancias que no reaccionan entre sí, cuyos componentes se encuentran en proporción que varía entre ciertos límites.
24. **Especiación Química.** Proceso de identificación y cuantificación de las formas químicas de un mismo elemento en una muestra dada.
25. **Espectrofotometría de Absorción Atómica.** Método instrumental de la química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos.
26. **Extracción secuencial.** Metodología operativa consistente en la exposición de una muestra sólida frente a una serie de soluciones reactivas de características fisicoquímicas distintas.
27. **Flotación 'bulk'.** Técnica de concentración de minerales en húmedo, en la que se aprovechan las propiedades fisicoquímicas superficiales de las partículas para efectuar la selección.
28. **Fracción mineral.** Fracción inorgánica constituyente del suelo.
29. **Fuentes de contaminación.** Toda organización, empresa o actividad industrial afecta el Medio Ambiente a través de sus actividades, productos o servicios. Esto incluye no sólo la extracción y explotación de los recursos naturales que el ambiente nos provee, sino la eliminación al mismo de aquellos residuos o desechos que resultan de tales actividades y que, dependiendo de las

condiciones y lugares en que sean eliminados, pueden ocasionar un mayor o menor grado de daño o impacto ambiental.

30. **Infiltración.** Es la penetración del agua en el suelo.
31. **Jal minero.** Residuo minero particulado.
32. **Lixiviación.** Proceso químico en el cual disolvente líquido (agua) pasa a través de un sólido (suelo) para que se produzca la elución de uno o más de los componentes solubles del sólido.
33. **Mantos freáticos.** Depósito de aguas subterráneas que se forma donde el agua de lluvia se filtra.
34. **Materia Orgánica.** Grupos de sustancias químicas que contienen carbono, formando enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, los cuales contienen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro, halógenos y otros elementos menos frecuentes en su estado natural.
35. **Metalogenéticos.** Grupos de fenómenos físicos, químicos y geológicos que originaron la presencia de metales en suelos.
36. **Minerales de ganga.** Residuos mineros sin valor resultados de la recuperación de metal comercial.
37. **Mineralogía de las arcillas.** Estudio cualitativo y cuantitativo del contenido de minerales que forman las arcillas.
38. **pH.** potencial de hidrógeno: es una medida de la acidez o alcalinidad de una disolución. El pH indica la concentración de iones hidronio presentes en determinadas sustancias.
39. **Potencial Redox.** Únicamente se emplea cuando se quiere saber el estado de oxidación de las especies que contiene el agua. En análisis de agua no se suele emplear el potencial redox, pues para evaluar la calidad se utilizan otros parámetros indicadores. Únicamente se emplea cuando se quiere saber el estado de oxidación de las especies que contiene el agua.
40. **Potencial de lixiviación.** Capacidad de los metales para poder liberarse de una matriz sólida.
41. **Precipitación.** Reacción química que separa una sustancia sólida que resulta insoluble al saturar la solución.
42. **Presa de jales.** Infraestructuras especializadas en la contención de residuos mineros.

43. **Procesos Edafogénicos.** Conjunto de fenómenos físicos, químicos y biológicos involucrados en la formación de suelo.
44. **Recursos hídricos.** se constituyen en uno de los recursos naturales renovables más importante para la vida.
45. **Remediación.** Conjunto de procesos a través de los cuales se intenta recuperar las condiciones y características naturales a ambientes que han sido objeto de daño.
46. **Salinidad.** Cantidad de sales que contiene un suelo.
47. **Sedimentos.** Es un material sólido, acumulado sobre la superficie terrestre (litosfera) derivado de las acciones de fenómenos y procesos que actúan en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (vientos, variaciones de temperatura, precipitaciones meteorológicas, circulación de aguas superficiales o subterráneas, desplazamiento de masas de agua en ambiente marino o lacustre, acciones de agentes químicos, acciones de organismos vivos).
48. **Sistemas dulceacuícolas.** También conocidos como ambientes de aguas interiores. Incluyen sistemas riparios (ríos y arroyos), sistemas lacustres (lagos, presas y pozas) y humedales (marismas de agua dulce, pantanos, turberas, praderas húmedas, ciénegas, playas, tulares, popales y oasis).
49. **Sorción.** Proceso de atracción de las moléculas o iones de una sustancia en la superficie de otra.
50. **Textura.** Disposición y distribución que tienen entre si los componentes del suelo.

X. BIBLIOGRAFÍA

1. Abbot D.E, Essington M.E., Mullen M.D., y Ammons J.T. (2001), Fly Ash and Lime-Stabilized Biosolid Mixtures in Mine Spoil Reclamation, *J Environ Qual.*, 30:608-616.
2. Aguilar Santelises A., (1988), Métodos de Análisis de Suelos, Sociedad Mexicana de al Ciencia del Suelo A.C., Dirección de normas para la tecnificación de manejo, conservación y uso del suelo y del agua. Dirección general de Normatividad Agrícola, Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos, Departamento de Suelos, Universidad Chapingo.
3. Alloway B.J, (1990), Heavy metals en soils, First Ed. Blackie, London.
4. Almendros G., Gonzalez-Vila J., y Martin F., (1990), Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest, An experimental approach to the effects of the fire on humic substances, *Soil Sci.*, 149. 158-167.
5. Alvarez-Ayuso E., y Garcia S., (2003), Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc, *The Science of Total Environment*, 305:1-12.
6. Álvarez A.M.T., y Trento A.E., (2004), Transporte de metales pesados en cursos fluviales: Mecánica Computacional, Vol. 23. G. Buscaglia, E. Dari, O. Zamonsky (Eds). Bariloche, Argentina. 1-15 pp.
7. Al-Wabel M., Heil D., Westfall D., y Barbarick A., (2002), Solution chemistry influence on metal mobility in biosolids-amended soils, *J Environ Qual.*, 31: 1157-1165.
8. Anandraj A., Marshall D.J., Gregory M.A., y McClurg T.P., (2002), Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel perna (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C, Toxicology & Pharmacology*, 132(3):355-363.
9. APHA-AWWA-WPCF, (1998), Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, American Public Health Association, Washington, DC.
10. Babich, H., y Stotzky, G., (1983), Physicochemical factors of natural reservoirs affect the transformation and exchange of heavy metals toxic to microbes, *Environ Biogeochem Ecol Bull*, 35, 316-323.

11. Baruah N.K., Kotoky P., Bhattacharyya K.G., y Borah G.C., (1996), Metal speciation in Jhanji River sediments, *The Science of the total Environment*, 193, 1-12.
12. Barceló Q., Ávila P.P., López R.C., Zarazúa O.G., Torres R., Frías P.H., (2000), Biodisponibilidad de Cr y Hg en agua y niveles de concentración en el sedimento en la presa de José Antonio Alzate en el Estado de México, I Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, La Paz Baja California Sur.
13. Basta N.T., Gradwohl R., Snethen K.L., y Schoder J.L., (2001), Chemical immobilization of lead, zinc and cadmium in smelter-contaminated soils using biosólidos and rock phosphate, *J Environ Qual*, 30: 1222-1230.
14. Basta N.T., y McGowen., S.L., (2004), Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metals transport in a smelter-contaminated soil, *Environ Pollut*, 127: 73-82.
15. Basta N.T., Ryan J.A., y Chaney R.L., (2005), Trace element chemistry in residual treated soil, *J Environ Qual*, 34: 49-63.
16. Batts D. y Cabbage J., (1995), Summary of Guidelines for Contaminated Freshwater Sediments, Washington State Department of Ecology, 16 pp.
17. Bilos C., Colombo J.C., y Rodríguez M.J., (1998), Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams of the Rio de la Plata Estuary, Argentina, *Environmental Pollution*, 99, 1-11.
18. Boisson J., Mench M., Vangronsveld J., Ruttens A., Kopponen P., y Koe T., (1999), Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions, *Commun Soil Sci Plant Anal*, 30: 365-387.
19. Boulding R., y Ginn J., (2004), Soil, Valdose Zone and Ground-Water contamination, Lewis Publishers, Second Edition, U.S.A.
20. Braithwaite P., (1994), Contaminated land remediation: economics availability, *The Journal IWEM*, 8: 629634.
21. Brown S., Chaney R., Hallfrisch J., y Xue Q., (2003), Effect of Biosólidos processing on lead bioavailability in an urban soil, *J. Environ.Qual.*, 32:100-108.
22. Brunori C., Cremisini C., Dánibale L., Massanisso P., y Pinto V., (2005), A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- treated with SS-MSW compost and red mud: Comparison with results from sequential extraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, 1347-1354.
23. Butler T.A., Sikora L.J., Steinhilber P.M., y Douglass L.W., (2001), Compost age and sample storage effects on maturity indicators of biosolids compost, *J Environ Qual*, 30: 2141-2148.
 24. Calace N., Campisi T., Iacondini A., Leoni M., Petronio B.M., y Pietroletti M., (2005), Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludge addition: chemical and ecological evaluation, *Environ Pollut*, 136: 485-492.
 25. Calmano W., Ahlf W., y Förstner U., (1996), Sediments quality assessment: Chemical and biological approaches. In: Calmano, W., Förstner, U. (Eds) *sediments and toxic substances*, Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 1-35.
 26. Cameron R.E., (1992), *Guide to site and soil description for hazardous waste site characterization*, Vol 1 Metals, EPA, Washington DC.
 27. Campbell P.G.C., y Tessier A., (1989), Biological availability of metals in sediments analytical approaches, In: *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Vernet (Ed), CEP consultant Ltd. Edinburgh, UK, pp 516-525.
 28. Carrasco A., Ahumada I., y Escudero P., (2004), Use of sequential extraction to assess the influence of sewage sludge amendment of metal mobility in Chilean Soils, *J. Environ. Monit.*, 6.
 29. Carrizo R.R., (1996), Programa de Desarrollo Institucional Ambiental. Sub. Programa B, Componente C. Control de la Contaminación Industrial, Informe Final, Metodología para el monitoreo de agua y sedimentos en cursos superficiales y de suelos afectados por procesos contaminantes de origen industrial. Argentina.
 30. Castaldi P., Santona L., y Melis M., (2005), Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lup-in growth, *Chemosphere*, 30: 365-371.
 31. Chambers B., Royle S., Hadden S., y Masles S., (2002), The use of biosólidos and other organic substances in the creation of soil forming materials, *The Journal CIWEM*, 16: 34-39.
 32. Chen C.M., Lee G.J., y Liu M.C., (2002), The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils, *Chemosphere*, 42:235-242.

33. Chen C.M., y Liu M.C., (2006), Ecological risk assessment on a cadmium contaminated soil landfill-a preliminary evaluation based on toxicity tests on local species and site-specific information, *Sci Tot Environ*, 359: 120-129.
34. Chen W., Tan S.K., y Tay J.H., (1997), Distribution, Fractional composition and release of sediments-bound heavy metals in tropical reservoirs, *Water, Air and Soil Pollution*, 92, 273-287.
35. Clark K.F., Foster C.T., y Damon P.E., (1982), Cenozoic mineral deposits and subduction-related magmatic arcs in Mexico: *Geological Society of America Bulletin*, 93, 533-544.
36. Comisión Nacional del Agua, (2004), Capítulo 4, "Usos del Agua e infraestructura", *Estadísticas del Agua en México*, México.
37. Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosín M.C., Leone P., Négre M., and Cornejo J., (2003), Sorption-desorption of lead(II) and Mercury (II) by Model Association of Soil Colloids, *Soil Sci Soc Am J*, 67:1378-1387.
38. Del Valls T.A., Forja J.M., y Gómez P.A., (2002), Seasonality of contamination, toxicity, and quality values in sediments from littoral ecosystems in the gulf of Cadiz (SW Spain), *Chemosphere*, 46:1033-1043.
39. Díez M., García S., Dorronsoro C., y Aguilar J., (2001), Capacidad de depuración del suelo frente al Cu y Pb, Dpto. Edafología y Química Agrícola, Fac. de Ciencias, Campus Fuente Nueva, Univ. de Granada.
40. Doménech X., (1995), *Química de la Hidrosfera. Origen y Destino de los Contaminantes*. Editorial Miraguano. Madrid. pp. 174.
41. Dorronsoro C., Garcia I., y Aguilar J., (2000), *Contaminación del Suelo*, Edafología, Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España, Unidad docente e investigadora de la Facultad de Ciencias.
42. Egemen E., e Yurteri C., (1996), Regulatory leaching tests for fly ash: a case study, *Waste Manag Res*, 14: 43-50.
43. Egiarte G., Camps-Arbestain M., Ruiz-Romera E., Pinto M., (2006), Study of the chemistry of an acid soil column and the corresponding leachates after the addition of an anaerobic municipal sludge, *Chemosphere*.
44. Essington M.E., y Mattigod S.V., (1991), Trace elements solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil, *J Soil Sci Soc Am*, 55:350-356.

45. Fedotov P.S., Fitz W.J., Wennrich R., Mongenstern P., y Wenzel W.W., (2005), Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction, *Anal Chim Acta*.
46. Filgueiras A. V., Lavilla I. y Bendicho C., (2002), Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples, *J. Environ. Monit.* 4, 823-857.
47. Flores T.F., Muñoz E.S., Morqueño O.B., (1999), Absorción de cromo y plomo por alfalfa y pasto ovillo, *Agrociencia*, 33:381-388.
48. Förstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M., (1990), Sediments criteria development. In: Heling D, Rothe P, Förstner U, and Stoffers P (Eds), *Sediments and environmental Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag. pp 311-338.
49. Fuentes A., Loréns M., Saez J., Soler A., Aguilar M.I., Ortuño J., Meseguer V., (2004), Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, *Chemosphere* 54, 1039–1047.
50. Gadd G.M. y White C., (1993), Microbial treatment of metal pollution a working biotechnology. *TIBTECH*. 353-359.
51. Garcia I., y Dorronsoro C., (2006), Contaminación del Suelo, Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España, Unidad docente e investigadora de la Facultad de Ciencias.
52. Garcia I., Simón M., Dorronsoro C., Aguilar J., Martín F., Ortiz I., (2000), Contaminación del Suelo por oxidación de lodos piríticos , *Edafología*, Vol 7-3, Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España, Unidad docente e investigadora de la Facultad de Ciencias. Pág. 159-168.
53. García-Rico L., Soto-Cruz M., Jara-Marini M. y Gómez-Álvarez A., (2004), Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora. México, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 20 (4). 159-167
54. Gerriste R. G., y Van Driel M., (1984), The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils, *J. Environ. Qual.* 13, 197-204.

55. Giller K., Witter E., y Macgrat S., (1998), Toxicity of heavy metals to micorganisms and microbial processes an agricultural soil: A review, *Soil Biol Biochem*, 30: 564-572.
56. Giráldez, J.V., Ordóñez, R., Vanderlinden, K., Polo, M.J., González, P., (2003), Lixiviado de metales pesados depositados en un suelo por el vertido producido por la rotura de la balsa de lodos de la mina de Aznalcóllar, VI Jornadas de investigación en la Zona no Saturada del Suelo.
57. Goldstein N., y Steuteville R., (1996), Steady climb for sewage sludges composting, *Biocycles* 37:68-78.
58. Gonsior S.J., Sorci J.J., Zoellner M.J., Landenberg B.D., (1997), The effects of EDTA on metal solubilization in river sediment/water systems. Published in *J. Environ. Qual.* 26, 957-966.
59. González-Flores E., Tornero M.A., Ángeles-Cruz Y., Bonilla N., (2009), Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25 (1), 15-22.
60. Gray N.F., (1997), Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem: *Environmental Geology*, 30, 62–71.
61. Gross W.H., (1975), New ore discovery and source of silver–gold veins, Guanajuato, México: *Economic Geology*, 70, 1175–1189.
62. Grosser J.R., Hagelgans V., Hentschel T., Priester M., (1994), Heavy metals in stream sediments: a gold-mining area near Los Andes, South Colombia. *S. A. Ambio.* 23:146-149.
63. Gutiérrez Ruiz M., Romero F.M., González-Hernández G., (2007), Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México, *Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24:170-184.
64. Halim C.E., Scott J.A., Amal R., Short S., Beydoun D., Low G., y Castle J., (2005), Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing the hazards of Pb-contaminated soils, *J Hazard Mater B120*:101-111.
65. Hartley W., Edwards R., Lepp N., (2004), Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short and long ter leaching tests., *Environ Pollut.*, 131: 495-504.

66. Hayes M., y Swift R., (1995), The chemistry of soil organic colloids, in The Chemistry of soil constituents, Greenland, D.J, and Hayes M.H.B., Eds., John Wiley & Sons, New York, , 409- 420.
67. Haynes D. y Kuaw D., (2002), Trace metals in sediments from Torres Strait and The Gulf of Papua: Concentrations, distributions and water circulation patterns. *Marine Pollution Bulletin* 44:1296-1313.
68. Heald P., Foley N.K., Hayba D.O., (1987), Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types: *Economic Geology*, 82, 1-26.
69. Hettelingh J.P., Downing R.J., de Smet P.A.M., (1991), Mapping Critical Loads for Europe, CCE Technical Report n° 1, Netherlands.
70. Hettiarachchi G.M., Scheckel K.G., Ryan J.A., Sutton S.R., y Newville M., (2006), μ -Xanes and μ -XRF investigations of metal binding mechanisms in biosólidos, *J Environ Qual*, 35:342-351.
71. Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W. y Stingeder G.J., (2004), Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions. *Pure Appl. Chem.*76, 415-442.
72. Hoiland W.K., Rabe F.W., Biggam R.C., (1994), Recovery of macro invertebrate communities from metal pollution in the South Fork and mainstem of the Coeur d'Alene River, Idaho. *Water Environment Research*. 66:84-88.
73. Hong K.J., Tokunaga S., y Kajinchi T., (2002), Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metal from contaminated soils. *Chemosphere* 49, 379-387.
74. Hooda P.S., y Alloway B.J., (1994a), Sorption of Cd and Pb, by selected application semiarid soils effects of sludge application and ageing of sludged sals. *Water, Air & Soil Pollution* 74, 235-250.
75. Hooda P.S., y Alloway B.J., (1994b), Changes in operational fractions of the trace metals in two soils during two years of reaction time following sludge treatment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 57: 289-311.
76. Hooda P.S., y Alloway B.J., (1998), Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian Soils, *Geoderma*, 84:121-134.

77. Iannotti D.A., Grebus M.E., Toth B.L., Madden L.V., y Hoitink A.J., (1994), Oxigen respirometry to assess stability and maturity of composted municipal solid waste, *J Environ Qual*, 23: 1177-1183.
78. INEGI, (2000b), Anuario Estadístico del Estado de Aguascalientes. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. México.
79. ITGE, (1995), Contaminación y depuración de suelos, Publicaciones del ITGE. 330 pp.
80. Jing C., Meng X., Korfiatis G., (2004), Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests, *J Hazar Mat*, B114: 101-110.
81. Kabata-Pendias A., y Pendias H., (1992), Trace elements in soils and plants, CRC Press, 2nd Edition, Boca Raton, Fl.
82. Kiely G., (1999), Ingeniería Ambiental, Edit. Mac Graw-Hill, Primera edición Madrid.
83. Krauskopf K.B., y Bird B.E., (1995), Introduction to geochemistry. McGraw-Hill, N.Y, 647 pp.
84. Krishnamurti G.S.R. y Naidu R., (2003), Solid-Solution equilibria of cadmium in soils, *Geoderma*, 113:17-30.
85. Lawrence R.W. y Wang Y., (1990), "Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage" Fourth International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, Canadá.
86. Lee P., Baillit P., Touray J.C., (1997), Geochemical behavior and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Solohne, France. *Environmental Geology*. 32(2), 142-152.
87. Levin M., y Gelat M., (1997), Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos, Edit. MacGraw-Hill, Primera Ed. España.
88. Li Y., Chaney R., Siebielec G., Kerschner B.A., (2002), Response of four turfgrass cultivars to limestone and biosólidos-compost amendment of a zinc and cadmium contaminated soil at Palmerton, Pennsylvania. *J Environ Qual*, 29:1440-1447.
89. Lock K., y Janssen C.R., (2003), Effect of new soil metal immobilizing agents on metal toxicity to terrestrial invertebrates, *Environ Poll*, 121: 123-127.

90. López-Baltazar J., (2007), Estudio sobre la concentración de contaminantes en el agua del cauce del río San Pedro. Tesis de Maestría. Centro de Ciencias Básicas. Departamento de Fisiología y Farmacología. Universidad Autónoma de Aguascalientes.
91. López-Julián P. L. y Mandado-Collado J. M., (2002), Extracciones químicas secuenciales de metales pesados: Aplicación en ciencias geológicas. Estudios Geol. 58, 133-144.
92. MacBrite M.B., Richards B.R., Steenhuis T., Spiers G., (1999), Long term reaching of trace elements in a heavily sludge-amended clay loam soil, Soil Sci, 64:613-623.
93. MacGowen S. L., Basta N.T., Brown G.O., (2001), Use of Diammonium Phosphate to Reduce Heavy Metal Solubility and Transport in Smelter-Contaminated Soil, J. of Environ Qual, 30:493-500.
94. MacLean J.E., y Bledsoe B.E., (1992), Behavior of metals in soils, EPA, Ground Water issue. EPA/540/s-92/018.
95. Mamontov S., y Zajarov V., (1990), Biología General, Edit. Mir Moscu, 1Th.Edic.
96. Manceau A., Lanson B., Schlegel M., Harge J., Musso M., Eybert-Bertard L., Hazemann J., Chateigner D., and Lamble G., (2000), Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy, Am J Sci 300: 289-343.
97. Martínez-Reyes, J., Vassallo, L.F., Franco, F.J., (1995), Geología y potencial minero de la porción central-poniente del Estado de Guanajuato: Guanajuato, México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Estación Regional del Centro, Gobierno del Estado de Guanajuato, Secretaría de Desarrollo Económico, Dirección de Promoción Minera.
98. Mendez B.A., (2003), Tesis de Maestría, "Caracterización y modelamiento hidrogeoquímico de la oxidación de sulfuros durante la alteración simulada de jales mineros procedentes de una mineralización tipo Skarn Pb-Zn-Ag", Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería, Instituto de metalurgia.
99. Méndez G.T., Rodríguez R.D., Palacios M.S., (2000), Impacto del riego con aguas contaminadas, evaluado a través de la presencia de metales pesados en suelos. Terra. 18(4): 277-288.

100. Miranda-Gasca M.A., (2000), The metallic ore deposits of the Guerrero Terrance, eastern México; an overview: *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 403-413.
101. Moon D.H., y Dermatas D., (2006), An evaluation of leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions, *Engineering Geology*, 85: 67-74.
102. Mora-Silva M., (2007), "Determinación de parámetros fisicoquímicos y metales pesados en suelo y sedimentos del cauce del río san Pedro". Tesis de Maestría. Centro de Ciencias Básicas. Departamento de Fisiología y Farmacología. Universidad Autónoma de Aguascalientes.
103. Morera M.T., Echeverría J.C., Mazkiarán C., Garrido J.J., (2001), Isotherms and sequential extraction procedure for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils, *Environ Pollut* 113: 135-144.
104. Morrissey D.J., Underwood A.J., Stark J.S., Howitt L., (1994), Temporal variation in concentration of heavy metals in marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 38:271-282.
105. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (2001), Heavy metal removal from sediments by surfactants, *Journal of Hazardous Material*, 85:145-163.
106. Mzaky J.J., y Calvet R., (1990), Adsorption behavior of copper and zinc in soils, influence of pH on adsorption characteristic, *Soil Science* 150: 513-522.
107. Naidu R., Bolan N., Kookana R., Tiller K., (1994), Ionic strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils, *J. Soil Sci.*, 45: 419-429.
108. Nirel P. M. y Morel, F. M., (1990), Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.* 24, 1055-1056.
109. Nissen L.R., Lepp N.W., Edwards R., (2000), Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost, *Chemosphere*, 41: 254-269.
110. O'Connor G.A., Elliott H.A., Basta N.T., Bastian R.K., Pierzynski G. M., Sims R.C., y Smith J.E Jr., (2005), Sustainable land Application, *J Environ Qual* 34:7-17.
111. Otten A., Alphenaar A., Pijls C., (1997), *In situ Soil Remediation*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.

112. Ouki S.K., Kavannagh M., (1999), Treatment of metal-contaminated wastewater by use of natural zeolitas, *Water sci. Techonol.* 39 (10-11), 115-122.
113. Pansu M., y Gautheyrou J., (2006), *Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Springer Edit., France.
114. Parton W.J., Schimel D.S., Cole C.V., Ojima D.S., (1997), Analysis of factor controlling soil organic matter levels in Great Plains grasslands, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1173-1179.
115. Perez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C., (1999), Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *J. Anal. Chem.* 363 (7), 667-672.
116. Pérez-González G., (2005), Disponibilidad de metales Tóxicos en sitios contaminados; Aplicaciones y limitaciones de la fraccionamiento en la determinación de gradientes de polución. Tesis de Doctorado. Departament de Química. Unitat de Química Analítica. Universitat Autònoma de Barcelona, España.
117. Perez de la Mora A., Burgos P., Cabrera F., Madejón E., (2007), "In Situ" Amendments and Revegetation Reduce Trace Elemnt Leaching in Contaminated Soil, *Water Air Soil Pollut* 185:209-222.
118. Perin G., Fabris R., Manente S., Rebello W.A., Hamacher C. and Scotto., (1997), A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanavara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the metals bioavailability by means of geochemical speciation. *Water. Res.* 31(12):3017-3028.
119. Pierzynski G., Thomas J., y Vance G., (2000), *Soils and Environmental Quality*, CRC Press, Second Edition, U.S.A.
120. Plant J. A. y Raiswell R., (1983), *Principles of environmental geochemistry*. Academic Press. London.
121. Plumlee G.S., (1999), The environmental geology of mineral deposits, in Plumlee, G.S. (ed.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health: Reviews in Economic Geology*, 6A, 71-116.
122. Porta J., López-Acevedo M., Roquero C., (1999), *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa 849 pp.

123. Petrovich M., Kastelan-Macan M. y Hovart A.J.M., (1999), Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles. *Water, Air & Soil Pollution*. 111(1-4): 43-56.
124. Prosi F., (1981), Heavy metals in aquatic organisms. In: *Metal Pollution in the Aquatic Environment* Cap. F, Förstner and Wittmann (Eds) Springer-Verlag, Berlin. 271-323.
125. Pueyo M., Rauret G., Luck D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauville Ph. y López-Sánchez J.F., (2001), Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimized three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 3 (2), 243–250.
126. Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M., (2006), Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash., *Chemosphere*, 62: 171-180.
127. Ramírez E.M., Avelar F.J. Zaragoza J., Rico R., (2007), Estudio sobre los agentes, cargas contaminantes y toxicidad que afectan el cauce del río San Pedro en el municipio de Aguascalientes y zonas aledañas. Centro de Ciencias Básicas. Departamento de Ingeniería Bioquímica. Universidad Autónoma de Aguascalientes. México.
128. Ramos-Arroyo J.R., Prol-Ledesma R.M., Siebe-Grabach D., (2004), Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros, *Rev. Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21:268-284.
129. Ramos-Arroyo J.R., y Siebe-Grabach D., (2006), Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, V. 23, núm. 1, 2006, p. 54-74
130. Randall-Roberts, J., (1994), Geology of El Cubo mine and area, Guanajuato, México, in Clark, K.F. (ed.), *Mexican Silver Deposits, Guidebook: Society of Economic Geologists, SEG Guidebooks Series*, 6, 213–227.
131. Reed B.E., y Cline S.R., (1994), Retention and release of lead by a very fine sandy loam, I. Isotherm modeling. *Separation Science and Tecnology* 29: 1529-1551.

132. Rhoades J.D., (1996), Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids, En D.L. Sparks et al (ed.) Methods of soil analysis. Part 3 SSSA Book Ser. 5. Madison W.I.
133. Riuewerts J.S., Thonton I., Farago M.E., y Ashmore R.M., (1998), Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the developments of a critical loads approach for metals, Chemical Speciation and Bioavailability, 10(2): 61-75.
134. Robledo- Santoyo E. y Maldonado-Torres R., (1997), Manual de procedimientos para el análisis del suelo, Universidad Autónoma Chapingo.
135. Ross S.M., (1994), Toxic metals in soils systems, John Wiley & Sons ed., 469 pp.
136. Sabri A.W., Rasheed K.A., Thaer Y.K. (1993), Heavy Metals in the Water, Suspended Solids and Sediment of the River Tigres Impoundment at Samara. Water Research. 27: 1099-1103.
137. Salomons W., y Stigliani W., (1995), Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments, Springer Edit., Germany.
138. Sanchez-Básconez M. I., (2003), Tesis Doctoral: "Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia", Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias.
139. Sande P., Mirás J.M., Vidal E., Paz A., (2005), Cu y Zn exportados desde una cuenca agroforestal. Estudios de la zona no saturada del suelo, Vol. 7:131-135 pp.
140. Sans F.R. y Ribas J. (1999). Ingeniería ambiental, contaminación y tratamientos. 1ª Edición. Alfaomega. Colombia.
141. Sauquillo A., Rigol A., Rauret G., (2003), Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, Trends in Analytical Chemistry, 22:3, 152-159.
142. Schiewer S. y Wong M.H., (2000), Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae. Review Chemosphere, 41:271-282.
143. Schulin R., Geiger G., y Furrer G., (1995), Heavy metals retention by soil organic matter under changing environmental conditions, Springer Edit., Germany.

144. Seaman J.C., Arey J.S., Bertsch P.M., (2001), Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxiapatite addition, *J Environ Qual*, 30: 460-469.
145. SEDUE, (1994), Proyecto de rehabilitación del río San Pedro. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. México.
146. Sellers K., (1999), *Fundamentals of hazardous waste site remediation*. Lewis Publishers.
147. SEMARNAT-CONACYT, (2004), Estudio sobre los agentes, cargas contaminantes y toxicidad que afectan la cuenca del río San Pedro en el Estado de Aguascalientes. Universidad Autónoma de Aguascalientes. México.
148. SEMARNAT, (2003), Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece los requisitos para la caracterización del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. 14 de Enero de 2004.
149. Seoanez C., (1999), *Ingeniería del medio ambiente, aplicada al medio natural continental*. 2ª Edición. Mundi-Prensa. España.
150. Shuman L.M., Didka S., Das K., (2002), Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil, *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 33: 737-748.
151. Silviera L. M., Alleon M.R., Guilherme L.R., (2003), Biosolids and heavy metals in soils, *Scientia Agricola*, 60(4): 793-806.
152. Smith S.R., y Durham E., (2002), Nitrogen release and fertilizer value of thermally-dried biosólidos, *The Journal CIWEM*, 16:121-126.
153. Sparks D.L., (2005), *Toxic metals in the environment: the role of surfaces*. Elements, 1: 193-197.
154. Sposito G., (1989), *The thermodynamics of soil solution*, Oxford University Press, New York.
155. Stevenson F.J., (1994), *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
156. Stehouwer R., Day R. L., y Macneal K.E., (2006), Nutrient and Trace Element Leaching Following Mine Reclamation with Biosolids, *J Environ Qual.*, 35: 1118-1126.

157. Stigliani W.M., Doelman P., Salomons W., Schulin R., Muelen –Smidt G.R., Zee van der S.E., (1991), Chemical time bombs- predicting the unpredictable, *Environment* 33: 4-9 and 26-30.
158. Suave S., Hendershot W., Allen H., (2000), Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence of pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci, Technol.*, 34: 1125-1131.
159. Temminghoff E.J., Zee van der S.E., de Haan F.A., (1997), Koper mobility in a Koper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter, *Environ Sci Technol*, 31: 1109-1115.
160. Tessier A., Campbell P.G., Bisson M., (1979), Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical chemistry*, 51: 7, 844-850.
161. Tokunaga S., y Hakuta T., (2002), Acid washing and stabilization of an artificial arsenic-contaminated soil. *Chemosphere* 46:31-38.
162. Toribio M., y Romanya J., (2006), Leaching of heavy metals (Cu, Ni, and Zn) and organic matter after sludge application to Mediterranean forest soils, *Sci Total Environ* 63: 11-21.
163. U.S. Environmental Protection Agency EPA, (1977), Guidelines for pollution Classification of Great Lakes Harbor Sediments.
164. U.S. Environmental Protection Agency EPA, (1993), A plain English guide to the EPA Part 503 biosolids rule, USEPA, Rep 832/R-93/003, USEPA, Washington DC.
165. U.S. Environmental Protection Agency EPA, (2001), Treatment technologies for site cleanup: annual status report. 10th Ed. Office of Soil Waste and Emergency Response.
166. U.S. Environmental Protection Agency EPA., (2002), Region 9 Preliminary Remediation Goals (PRG).
167. Vaca Paulín R., Lugo De LA Fuente J., Esteller M., (2006), Caracterización de la materia orgánica soluble y de los ácidos húmicos en suelo acondicionado con lodo residual fresco o comportado, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 22:1 27-37.
168. Van der Sloot H. A. Comans R. N. J. Hjelmar O., (1996), Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total Environ.* 178, 11:126.

169. Van Deuren J., Wang Z., Ledbetter J., (1997), Remediation technologies screening matrix and reference guide, 3ra ed. Technology Innovation Office, EPA.
170. Vangronsveld J., Colpaert J.V., van Tichelen K.K., (1996), Reclamation of bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physicochemical and biological evaluation of durability of soil treatment and revegetation, *Environ Pollut*, 94: 131-140.
171. Vangronsveld J., y Cunningham S.D., (1998), Introducción to the concepts. In: Vangronsveld J., y Cunningham S.D. (Eds), *Metal-contaminated Soils: In situ inactivation and phytoremediation*, Springer-Verlag and R.G. Landes, pp 1-15.
172. Van Veen J.A., (1997), The use of simulation models of the turnover of soil organic matter: an intermediate report, Vol 6. *Trans XIII Congr Int Soc Soil Sci. Hamburg*, 626-635 pp.
173. Vingard G.L., (1996), A chemical and biological assessment of water quality impacts from acid mine drainage in a first order mountain stream, and a comparison of two bioassay techniques. *Environment Technology*. 17:273-281.
174. Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P., (2002), Electrokinetic soil remediation-critical overview. *The Science of Total Environmental* 289, 97-121.
175. Voegelin A., Barmettler K., and Kretzschmar R., (2002), Heavy metals Release from Contaminated Soils: Comparison of column leaching and batch extraction results, *J Environ Qual*.
176. Volke-T., y Velasco J., (2002), *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*, INE-SEMARNAT. México.
177. Vulkan., Mingelgrin U., Ben-Asher J., Frenkel H., (2002), Copper and zinc speciation in solution of soil-sludge mixture, *J Environ Qual*, 31:193-203.
178. Williams I., (2001), *Environmental geochemistry*, Wiley, NY, 388 pp.
179. Wu L., y Ma L.Q., (2001), Effects of sample storage on biosólidos compost stability and maturity evaluation, *J Environ Qual*, 30: 222-2228.
180. Yong R., y Mulligan C., (2004), *Natural Attenuation of Contaminants in Soils*, Lewis Publishers, First Edition, U.S.A.

XI. ANEXOS

ANEXO A. Caracterización de sedimentos

A1. Caracterización fisicoquímica de los 38 sedimentos colectados durante las dos estaciones del año (Estiaje y Lluvia).

Sitio de muestreo	pH		Conductividad		% M Organica		Potencial Redox		% Humedad	
	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia
Gómez Portugal-Cremería	6.85	6.95	56.80	63.90	0.81	2.82	-260.2	-265.00	24.4	30.6
Laguna de estabilización Gómez Portugal.	5.57	7.04	129.50	186.20	7.17	11.30	-426.7	-298.20	44.8	76.0
Parque Industrial San Fco. de los Romo.	8.29	7.13	112.70	110.80	4.84	5.51	-455.4	-92.8	31.7	54.4
Jaltomate.	7.15	7.28	83.50	83.70	4.84	0.13	-473.6	-305.5	46.7	26.7
Confluencia PIVA-Chicalote Gómez Portugal.	5.69	6.99	100.20	120.00	10.76	4.84	-441.3	-345.00	19.0	43.8
La Florida I.	7.23	6.23	202.00	172.60	2.33	1.88	-289.0	-300.0	75.2	22.1
La Florida II.	6.95	7.07	234.00	228.50	12.59	10.35	-489.4	-306.7	55.8	31.5
Rancho Agropecuario El Becerro.	7.53	7.63	150.00	154.40	6.59	6.59	-362.0	-126.6	69.6	45.3
Descarga Cañada Honda a lado del parque	6.96	7.17	64.60	45.40	10.89	5.24	-417.9	-220.9	34.5	36.1
Descarga municipal de Cañada Honda	6.77	7.13	54.10	62.50	7.40	7.93	-309.7	15.0	40.2	51.9
Unión río El Chicalote-San Pedro.	6.83	7.26	92.30	79.80	7.93	6.54	-456.5	-178.3	37.2	44.3
Compuerta de San Miguelito-Presa de Jesús Ma.	6.78	7.37	144.70	122.70	7.26	3.90	-379.4	-289.9	27.5	33.1
Descarga por tubo roto conducida al río.	7.34	7.24	120.00	118.60	3.14	4.30	-358.2	-255.7	39.8	28.1
Descarga canal interceptor-Cinépolis	7.35	7.30	130.00	127.30	6.86	0.27	-382.0	-305.0	33.7	33.8
Colonia Curtidores	7.43	7.47	230.00	232.70	2.96	4.84	-373.6	-306.3	47.7	38.1
Canteras de San José	7.40	7.41	144.50	101.20	9.41	7.80	-386.7	-283.2	41.6	37.3
Río San Francisco	7.21	7.30	218.00	198.70	0.54	4.30	-166.9	-491.1	35.1	21.5
Unión Río San Francisco Río San Pedro	7.39	7.40	208.00	201.30	0.54	0.40	-109.3	-412.8	33.7	29.5

A1. Continuación. Caracterización fisicoquímica.....

Sitio de muestreo	pH		Conductividad		% M Organica		Potencial Redox		% Humedad	
	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia
Rastro Municipal Jesús María.	6.00	5.31	50.00	86.70	6.28	2.69	-210.0	187.8	32.9	56.5
Ramírez y los Vázquez.	7.46	6.85	131.60	131.50	9.41	9.28	-272.8	42.6	32.0	40.2
San Francisco de los Horcones	7.25	6.79	159.00	121.00	4.84	5.38	-362.9	-195.8	33.6	56.3
FREASA- San Francisco de los Romo.	7.72	7.19	126.40	134.00	3.50	9.68	-7.0	135.1	31.8	27.2
Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.	7.42	6.99	26.40	52.20	2.55	4.44	-296.5	-155.9	16.0	65.8
Ciudad Cuauhtémoc II, Zac.	7.30	7.19	178.00	152.40	1.88	4.17	-193.0	-305.1	53.1	66.4
San Jacinto I	7.45	7.41	103.70	105.80	5.18	1.61	-304.9	-270.6	66.1	19.6
Descarga El Chayote	7.01	7.29	183.50	211.00	1.95	2.82	-306.5	-120.2	26.5	41.2
La Soledad	6.63	6.96	117.00	107.70	4.30	4.71	-302.6	-76.2	23.8	54.3
Las Ánimas.	7.07	7.22	171.90	117.20	9.68	3.90	-279.4	144.7	60.2	35.7
Los Arquitos.	6.69	6.91	97.50	62.80	8.36	9.68	-242.3	15.6	37.1	53.7
Los Negritos.	6.49	7.33	152.40	193.90	6.59	6.59	-357.1	145.4	44.1	73.7
Puente de Bonaterra.	6.32	7.14	67.50	48.20	0.13	0.15	-244.9	122.6	26.9	18.9
Fatima I	7.33	7.78	154.40	161.60	0.00	0.81	-302.6	112.7	26.7	48.7
Cascada Sabinal	6.74	7.49	155.90	158.90	3.50	8.20	-297.5	-200.2	40.9	19.4
Sabinal	7.32	7.55	98.00	96.20	6.59	1.88	-118.0	-170.1	62.1	17.2
Presa Niágara	6.67	7.60	108.00	97.90	0.00	1.34	-167.0	274.6	28.8	37.3
Niágara después del puente	6.76	7.72	86.40	96.40	1.21	5.78	-52.0	-209.8	21.8	14.9
Nissan.	7.23	7.25	226.00	204.00	4.57	0.00	-321.0	-246.8	71.5	82.8
Corral de Barrancos	7.22	7.59	151.60	100.40	5.24	2.02	-254.0	-251.7	26.0	25.1

A2. Caracterización de metales en los 15 sedimentos seleccionados, colectados durante las dos estaciones del año (Estiaje y Lluvia).

Sitio de muestreo	Al		Cu		Cr		Fe		Mn		Ni		Pb		Zn	
	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia	Sequia	Lluvia
PIVA-Chicalote-Gómez Portugal	4674.7	18876.3	23.0	41.9	51.0	36.6	9745.1	13855.8	131.9	174.0	25.1	18.0	16.7	25.8	157.4	126.0
La Florida I	8820.4	7923.9	22.1	23.6	341.9	18.4	9657.1	8238.4	123.0	72.1	10.2	3.5	18.5	11.5	1094.7	161.0
La Florida II	11758.8	10188.6	48.8	45.7	195.0	90.8	4829.5	8213.4	29.7	98.9	25.0	45.7	14.3	16.6	60.3	371.7
Rancho Agropecuario El Becerro	9989.0	7423.7	104.6	22.0	201.0	6.3	10225.9	8066.0	132.0	215.9	73.0	1.2	50.2	12.5	764.7	64.5
Colonia Curtidores	10262.9	9361.3	104.3	43.5	13.8	15.0	14695.6	12263.9	221.9	248.9	9.4	0.0	159.1	55.5	581.8	548.7
Canteras de San José	3208.7	8160.8	57.5	33.4	16.8	19.2	6957.2	10433.7	108.0	158.9	13.6	7.7	46.8	36.3	206.9	197.9
Unión Río San Francisco Río San Pedro	16314.3	7789.9	46.2	33.5	25.2	22.8	18543.7	9771.1	228.1	138.0	13.0	17.9	50.4	36.4	276.1	113.7
FREASA	3095.1	4389.1	27.7	15.4	26.7	11.4	9450.0	8534.6	189.0	120.0	0.0	2.4	165.4	23.8	114.3	106.2
Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.	6632.1	27763.5	59.6	16.0	16.8	31.4	15510.0	3922.2	132.0	838.3	11.7	13.1	48.5	41.0	285.0	70.7
San Jacinto I	12047.1	13951.8	24.7	11.3	8.4	16.8	11280.0	3353.3	168.0	182.6	8.8	3.6	31.2	15.5	87.0	74.0
Descarga El Chayote	3758.1	21935.3	4.0	16.0	6.6	24.9	6750.0	22531.3	75.0	300.9	0.0	8.9	6.3	27.0	31.8	75.6
La Soledad	9173.1	18053.3	38.7	15.0	15.3	57.2	15600.0	5061.4	123.0	470.2	6.6	7.8	26.8	15.0	119.4	55.7
Los negritos	10943.1	10529.2	67.1	210.2	9.3	12.3	11910.0	13262.0	144.0	105.0	4.7	3.6	33.2	35.5	255.0	581.8
Puente de Bonaterra	6521.1	4302.0	13.5	10.8	6.9	8.4	9780.0	6898.2	390.0	140.9	35.2	20.4	14.1	9.6	138.0	58.5
Nissan	1094.3	11610.8	54.5	60.1	18.0	43.8	8190.0	8843.1	189.0	177.0	4.7	3.5	26.4	20.6	228.0	391.5

ANEXO B. Porcentajes de lixiviación

B1. Porcentajes de lixiviación (%) de los metales Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, obtenidos en las pruebas de lixiviación realizadas a los sedimentos de los 15 sitios muestreados del cauce del río San Pedro, usando agua meteórica con diferentes condiciones de pH (4,5,7 y 9) .

Sitios de colecta	pH	Metales							
		Al	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
PIVA-Chicalote-Gómez Portugal	4	0.34	0	0.81	0.30	0.0	0.09	1.81	0.16
	5	0.69	0	0.50	0.64	0.05	0.12	0.83	0.43
	7	1.20	0	0.54	0.42	0.0	0.04	0.76	0.10
	9	0.95	0	0.94	0.10	0.31	0.05	0.22	0.00
La Florida I	4	0.16	0.08	0.12	1.27	0.59	0.02	0.01	1.9
	5	0.1	0.37	0.06	0.13	0.48	0.01	0.08	0.17
	7	0.09	0.13	0.04	0.07	0.08	0.01	0.08	0.04
	9	0.20	0.09	0.06	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02
La Florida II	4	0.75	0.01	0.07	4.20	0.78	0	0	0.17
	5	0.65	0.01	0.07	0.09	2.63	0.04	0	0.28
	7	0.45	0	0.05	0.18	1.57	0.02	0	0.19
	9	0.09	0	0.02	0.05	0.76	0.01	0	0.03
Rancho Agropecuario El Becerro	4	0.32	1.30	0.68	2.09	1.53	0.01	1.45	0
	5	0.29	1.21	0.45	1.98	0.43	0.1	0.54	0
	7	0.31	1.04	0.37	1.32	0.45	0.03	0.66	0
	9	0.22	1.03	0.04	1.09	0.10	0.06	0.12	0
Colonia Curtidores	4	0.44	0.54	1.20	0.35	0.23	0.04	0.76	0.41
	5	1.00	0.34	0.90	0.45	0.67	0.81	0.32	0.76
	7	0.92	0.65	0.87	0.71	0.48	0.04	0.45	0.82
	9	0.76	0.59	0.21	0.38	0.73	0.01	0.09	0.62
Canteras de San José	4	0.39	0.77	0.67	0.73	0.21	0.00	0.12	0.40
	5	0.28	0.43	0.65	0.52	0.95	0.02	0.04	0.24
	7	0.10	0.82	0.30	0.76	0.83	0.03	0.05	0.09
	9	0.09	0.33	0.23	0.02	0.75	0.05	0.02	0.02

B1. Continuación Porcentajes de lixiviación (%).....

Sitios de colecta	pH	Metales							
		Al	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
FREASA	4	0.07	0.03	0	1.36	0.51	0.00	0.04	0.19
	5	0.05	0.08	0	0.01	0.27	0.00	0.02	0.16
	7	0.08	0.06	0	0.09	0.19	0.00	0.01	0.17
	9	0.06	0.02	0	0.05	0.1	0.00	0.01	0.15
Ciudad Cuauhtémoc I, Zac.	4	0.6	0	1.0	1.89	4.1	0.00	0.1	0.31
	5	0.04	0	0.93	0.01	0.49	0.12	0.03	0.11
	7	0.01	0	0.81	0.08	0.39	0.01	0.06	0.10
	9	0.02	0	0.02	0.04	0.28	0.06	0.04	0.09
San Jacinto I	4	0.81	0.97	0	2.00	0.38	0.00	0.71	0.43
	5	0.32	0.41	0	1.93	0.50	0.03	0.82	0.29
	7	0.44	0.90	0	0.80	0.55	0.01	0.94	0.37
	9	0.87	0.39	0	0.92	0.31	0.04	0.93	0.22
Descarga El Chayote	4	0.97	0	0	3.5	1.83	0.00	0	0.09
	5	0.85	0	0.02	0.16	0.61	0.00	0	0.28
	7	0.64	0	0.02	0.87	0.78	0.00	0	0.25
	9	0.28	0	0.01	0.65	0.06	0.00	0	0.16
La Soledad	4	0.00	0.00	0.17	0.14	0.01	0.01	0.01	0.01
	5	0.11	0.02	0.02	0.24	0.00	1.81	0.00	0.00
	7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00
	9	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.76	0.01	0.00
Los negritos	4	0.40	0.10	0.12	0.81	0.07	0.22	0.05	0.02
	5	0.11	0.06	0.01	0.04	0.39	0.01	0.00	0.00
	7	0.05	0.07	0.06	0.01	0.03	0.08	0.02	0.00
	9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.08	0.00	0.00

B1. Continuación Porcentajes de lixiviación (%).....

Puente de Bonaterra	4	0.08	0.50	0.03	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00
	5	0.04	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00
	7	0.06	0.30	0.04	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00
	9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Unión Río San Francisco Río San Pedro	4	0.25	0	0.01	3.9	0.8	0.00	0.01	0.1
	5	0.65	0	0.03	0.02	0.35	0.01	0.01	0.04
	7	0.04	0	0.02	0.02	0.28	0.00	0.02	0.05
	9	0.02	0	0.01	0	0.27	0.02	0	0.02
Nissan	4	0.05	0.07	0.06	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	1.45	0.00	0.00
	7	0.08	0.50	0.03	0.02	0.02	0.54	0.06	0.00
	9	0.04	0.00	0.01	0.03	0.00	0.66	0.01	0.00

ANEXO C. Extracciones secuenciales sedimentos

C1. Valores puntuales de la extracción secuencial de Aluminio en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Estiaje.

Al

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	13.45	5.56	54.90	17.83	78.34	6.93	94.43	1.00	1.73	24.80	19.93	0.74	7.66	1.73	0.00
Carbonatos	10.87	3.43	18.63	10.43	20.64	2.00	11.28	0.48	1.40	18.63	12.00	0.18	3.28	1.40	0.00
Oxidos	2.23	634.91	1888.74	1924.56	2002.92	934.89	3987.40	874.54	1147.32	2288.74	934.89	2872.92	2697.47	1274.63	298.63
M. Orgánica	1986.00	4027.91	3635.29	3245.79	3107.84	1046.71	5236.32	1087.30	2335.65	3735.29	1146.71	3028.93	4018.31	2153.19	264.73
Residual	2336.00	3186.00	4997.62	3979.26	4127.90	1065.12	5934.47	1002.87	2792.41	5120.62	1465.12	3119.26	3881.52	2825.38	472.26

C2. Valores puntuales de la extracción secuencial de Aluminio en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Lluvia.

Al

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	77.39	38.83	51.96	11.88	73.02	64.47	59.98	2.63	310.95	65.14	173.29	32.50	83.18	2.58	76.63
Carbonatos	47.19	21.00	19.36	11.14	14.04	11.43	7.01	1.76	149.92	22.10	81.16	9.03	31.59	1.72	39.48
Oxidos	13.21	415.21	1737.15	1980.59	1899.41	2311.14	2431.22	1228.08	4808.63	2240.98	5834.79	5118.11	1714.16	1041.51	3367.13
M. Orgánica	7850.67	3421.54	3274.60	2476.54	3013.41	2512.71	2336.96	1580.08	10472.38	4313.26	6556.46	5939.54	3657.86	1395.14	3578.45
Residual	8820.91	3293.17	4585.87	2703.71	3884.01	2818.74	2526.25	1438.75	11346.93	5929.65	8741.22	6470.30	4338.05	1580.12	3664.37

C3. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cobre en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Estiaje.

Cu

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0	0.05	0.02	0.94	0.16	0.09	0	0.01	0	0.09	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00
Carbonatos	0	0.02	0	0.31	0.21	0.17	0	0.01	0	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
Oxidos	1.23	2.53	4.93	8.23	10.24	9.26	0.94	4.76	10.12	2.47	0.49	3.84	13.35	4.01	7.77
M. Orgánica	9.6	8.47	19.48	32.85	39.76	18.42	20.21	8.23	23.75	8.62	0.90	15.32	23.00	4.17	21.83
Residual	10.36	9.32	20.27	52.34	45.41	25.39	23.65	12.5	25.00	9.94	2.28	16.67	28.29	4.87	24.29

C4. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cobre en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Lluvia.

Cu

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.25	0.22	0.02	0.13	0.06	0.05	0.13	0.00	0.03	0.07	0.08	0.02	0.42	0.00	0.16
Carbonatos	0	0.06	0.01	0.07	0.11	0.09	0.06	0.00	0.02	0.01	0.03	0.04	0.34	0.00	0.03
Oxidos	0.17	2.48	4.68	2.06	3.88	5.27	6.30	2.45	2.45	0.55	2.53	1.33	60.64	1.92	12.46
M. Orgánica	19.15	8.37	16.09	6.71	16.08	11.69	6.94	5.04	6.42	3.60	3.47	5.52	65.75	3.70	22.41
Residual	17.63	9.94	20.75	11.26	19.19	14.50	17.45	7.24	6.86	5.99	8.59	6.59	71.36	4.44	22.09

C5. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cromo en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Estiaje.

Cr

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.17	0.17	0.10	0.63	0.08	0.08	0.01	0.01	0.12	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Carbonatos	0	0.04	0.02	0.24	0.04	0.04	0	0	0.04	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxidos	0.04	32.16	19.92	20.01	2.43	3.43	7.53	6.93	3.58	1.45	0.97	2.41	1.43	1.54	3.72
M. Orgánica	21.14	131.00	72.39	73.27	4.20	5.20	8.12	8.11	5.20	2.74	2.22	5.30	3.57	2.56	6.35
Residual	26.00	142.73	83.61	93.59	5.93	6.93	8.17	9.75	7.00	3.89	3.06	6.33	3.93	2.39	7.28

C6. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cromo en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Lluvia.

Cr

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.08	0.05	0.00	0.02	0.05	0.08	0.10	0.00	0.20	0.01	0.01	0.02	0.05	0.00	0.12
Carbonatos	0	0.03	0.01	0.01	0.02	0.05	0.05	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03
Oxidos	0.03	1.66	16.02	0.60	2.80	2.78	5.39	2.28	7.94	3.42	4.21	12.96	1.95	1.63	7.61
M. Orgánica	15.18	6.65	30.77	2.22	4.89	5.18	8.31	3.84	9.66	5.19	7.66	19.96	4.18	3.00	17.21
Residual	18.66	8.03	37.53	2.87	6.67	10.12	7.69	4.32	11.54	6.92	11.27	20.23	5.26	3.20	17.72

C7. Valores puntuales de la extracción secuencial de Hierro en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Estiaje.

Fe

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	43.24	8.92	3.26	113.40	45.71	16.38	1.97	0.74	1.11	133.00	7.38	25.71	3.12	72.96	0.00
Carbonatos	10.72	2.84	1.09	82.98	22.54	20.08	1.05	0.18	0.43	84.34	5.03	12.54	1.58	14.17	0.00
Oxidos	0.16	564.97	892.13	2926.95	3026.95	1205.39	4672.92	2872.92	3495.18	2236.70	1205.39	3566.95	2236.70	1899.82	1936.51
M. Orgánica	2907.02	3128.39	1779.46	3791.43	4792.93	2132.21	5692.01	3028.93	5473.29	4321.69	2032.21	4892.93	4321.69	3213.08	3000.00
Residual	5553.97	4997.03	1812.34	2793.87	5592.75	3000.00	7459.47	3119.26	5784.32	4206.87	3123.05	5911.75	4206.87	3884.16	3010.54

C8. Valores puntuales de la extracción secuencial de Hierro en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Lluvia.

Fe

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	63.74	28.83	79.42	159.71	63.77	82.43	83.05	47.79	26.67	18.78	20.28	30.37	61.01	54.50	34.49
Carbonatos	13.86	28.01	15.61	34.68	38.02	31.30	20.52	31.58	7.84	9.39	13.52	11.64	13.26	17.94	12.38
Oxidos	11.08	579.16	880.48	2308.72	2365.70	1698.61	2826.77	2574.02	1070.35	792.13	3895.67	1268.38	2928.25	2081.87	2258.53
M. Orgánica	3975.24	3080.32	3271.41	2189.91	4261.69	3624.68	2605.94	2666.20	1176.65	1179.46	7241.57	1593.83	3804.87	2142.57	3058.83
Residual	8475.62	4333.37	3339.58	2962.63	4706.87	4298.70	3812.67	2769.46	1450.41	1312.34	10679.85	1800.84	5459.97	2443.33	3172.02

C9. Valores puntuales de la extracción secuencial de Manganeso en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Estiaje.

Mn

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.00	0.38	0.73	0.41	1.01	0.87	0.62	0.31	0.37	0.50	0.35	0.41	0.41	0.00	0.02
Carbonatos	0.51	0.27	0.05	0.12	0.44	0.12	0.18	0.18	0.26	0.34	0.11	0.12	0.12	0.00	0.00
Oxidos	0.10	14.03	8.12	41.87	59.48	28.43	58.55	50.97	31.71	19.80	14.97	32.87	42.87	85.14	56.78
M. Orgánica	40.59	32.56	9.45	40.32	64.12	34.17	62.32	61.10	45.84	60.69	27.57	40.32	43.32	146.29	55.37
Residual	81.61	60.37	10.69	46.95	77.29	38.72	87.74	65.66	50.93	79.32	28.00	45.95	46.95	149.02	62.00

C10. Valores puntuales de la extracción secuencial de Manganeso en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Lluvia.

		Mn														
	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15	
Intercambiable	0.07	0.29	2.10	0.63	1.44	0.99	0.30	0.24	7.88	0.88	1.69	2.49	2.23	0.34	0.71	
Carbonatos	0.50	0.30	0.02	0.28	0.30	0.35	0.18	0.14	1.43	0.51	0.72	1.03	0.02	0.17	0.27	
Oxidos	0.94	8.67	24.79	63.21	67.52	49.86	39.21	33.30	238.59	37.51	64.03	105.09	26.31	30.66	50.07	
M. Orgánica	70.69	17.91	31.04	70.60	74.71	52.04	34.96	37.44	269.77	55.96	103.87	154.23	32.94	49.46	56.49	
Residual	89.32	38.37	34.88	71.59	93.70	49.82	54.05	43.06	292.57	75.52	111.34	187.00	37.01	51.29	63.08	

C11. Valores puntuales de la extracción secuencial de Níquel en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Estiaje.

		Ni														
	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15	
Intercambiable	0	0.01	0.01	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.10	0.00	0.00	0.05	
Carbonatos	0	0	0	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	
Oxidos	1.63	1.32	4.98	6.97	2.50	2.22	2.34	0.00	2.47	1.59	0.00	0.98	0.65	5.04	0.95	
M. Orgánica	8.75	2.76	8.15	33.57	3.51	4.55	4.19	0.00	3.91	3.17	0.00	2.07	1.77	14.67	1.69	
Residual	12.84	5.74	10.57	30.00	3.04	5.81	5.69	0.00	4.87	3.55	0.00	2.89	2.15	14.26	1.83	

C12. Valores puntuales de la extracción secuencial de Níquel en sedimentos del cauce del río San Pedro durante la estación de Lluvia.

		Ni														
	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15	
Intercambiable	0.01	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	
Carbonatos	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	
Oxidos	0.63	0.34	4.02	0.11	0.00	1.23	2.83	0.48	2.05	0.49	1.32	1.23	0.49	3.18	0.90	
M. Orgánica	5.00	0.85	18.44	0.51	0.00	2.42	6.25	0.70	4.30	1.19	2.87	2.43	1.18	8.20	1.17	
Residual	9.20	1.90	19.79	0.51	0.00	3.55	7.94	1.03	5.99	1.63	4.24	3.57	1.62	8.18	1.31	

C13. Valores puntuales de la extracción secuencial de Plomo en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Estiaje.

Pb

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.98	0.02	0	0.16	0.36	0.02	0.01	0.02	0.02	0.19	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Carbonatos	0	0.01	0	0.12	0.16	0.00	0.00	0.01	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxidos	0	0.03	4.00	10.98	32.14	14.00	9.72	21.45	6.82	3.54	0.60	6.32	3.84	2.05	5.28
M. Orgánica	4.44	6.2	4.27	11.5	55.50	15.50	19.63	62.69	17.38	10.09	2.22	9.34	15.32	5.82	9.43
Residual	9.23	9.43	4.81	23.69	63.69	13.90	18.94	70.72	22.04	15.85	2.88	10.87	16.67	6.00	10.53

C14. Valores puntuales de la extracción secuencial de Plomo en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Lluvia.

Pb

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.14	0.09	0.00	0.05	0.19	0.18	0.19	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.13	0.02	0.11
Carbonatos	0.03	0.01	0.00	0.03	0.06	0.04	0.12	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.07	0.01	0.05
Oxidos	0.05	0.56	4.25	1.98	12.01	10.92	5.30	4.57	7.31	3.96	3.00	2.79	6.69	1.48	3.88
M. Orgánica	10.09	3.66	5.40	4.24	19.87	11.36	14.58	6.51	13.48	5.03	6.88	4.88	7.37	3.50	7.63
Residual	13.85	6.09	6.00	5.34	19.56	12.46	14.44	10.89	18.22	5.58	15.01	6.66	18.53	4.19	7.59

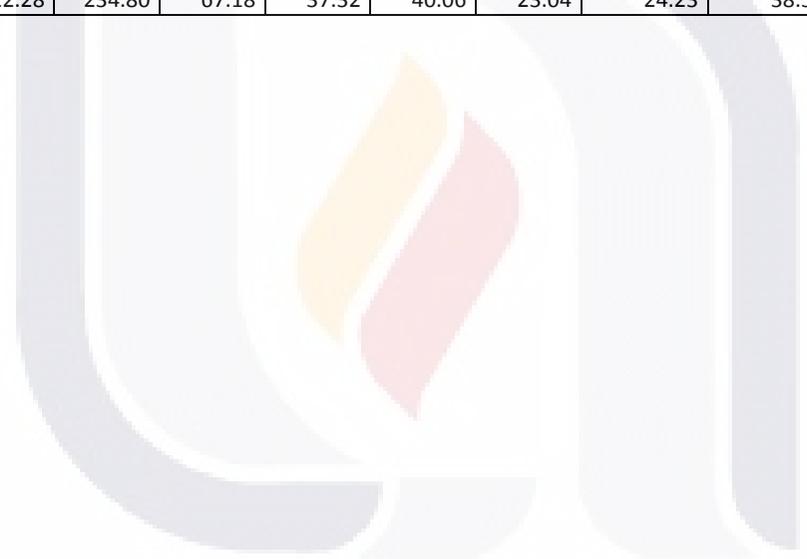
C15. Valores puntuales de la extracción secuencial de Zinc en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Estiaje.

Zn

	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.38	1.09	0.12	0.00	3.00	0.32	0.09	0.03	0.20	0.17	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Carbonatos	0.00	0.77	0.03	0.00	1.35	0.17	0.02	0.02	0.11	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxidos	0.00	199.62	12.00	200.00	103.98	58.92	88.83	23.28	85.37	12.66	6.30	27.19	67.52	43.21	33.65
M. Orgánica	63.21	274.93	20.67	249.89	184.38	64.21	78.43	38.51	96.93	28.91	11.29	38.78	74.71	45.87	72.93
Residual	81.62	481.28	25.43	263.47	243.67	79.90	85.64	46.79	93.02	39.36	13.08	50.17	93.70	45.72	115.8

C16. Valores puntuales de la extracción secuencial de Zinc en sedimentos del cauce del rio San Pedro durante la estación de Lluvia.

	Zn														
	Sed 1	Sed 2	Sed 3	Sed 4	Sed 5	Sed 6	Sed 7	Sed 8	Sed 9	Sed 10	Sed 11	Sed 12	Sed 13	Sed 14	Sed 15
Intercambiable	0.25	0.61	1.00	0.04	4.77	0.40	0.11	0.41	0.22	0.53	0.16	0.02	0.35	0.20	1.21
Carbonatos	0.10	0.14	0.30	0.01	1.04	0.32	0.05	0.16	0.07	0.23	0	0.01	0.06	0.13	0.94
Oxidos	0.21	14.01	66.83	16.39	93.23	57.09	37.87	28.68	21.20	14.00	0.06	12.07	98.85	11.96	65.49
M. Orgánica	48.33	56.89	135.37	21.78	184.37	61.90	33.08	32.23	23.71	31.39	31.36	19.96	195.49	19.46	149.03
Residual	63.98	73.96	149.39	22.28	234.80	67.18	37.32	40.06	23.04	24.23	38.57	20.21	248.97	25.41	170.72



ANEXO D. Extracciones secuenciales jales tratados

D1. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cu, Fe, Mn, Al Zn y Pb en el jal de Pozuelos sometido a tratamiento de remediación con Biosólidos Composteados, durante el inicio del tratamiento (semana 0), después de 2 semanas y al final del tratamiento (semana 4).

Extracción Secuencial [mg/kg]						
Fracción	Jal Semana 0					
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	1.58	824.60	38.53	85.43	6.58	10.24
Carbonatos	8.14	1078.64	10.54	219.21	24.89	72.19
Óxidos	3.77	5471.83	5.46	193.69	0.10	7.67
sulfuros	7.46	0.00	8.73	54.12	13.84	0.81
Residual	15.16	7076.32	51.49	479.80	38.26	68.34
Fracción	Jal + Biosólidos Composteados Semana 2					
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	0.58	67.58	8.79	55.36	6.58	10.24
Carbonatos	8.14	998.35	5.16	54.12	5.89	7.67
Óxidos	4.77	4158.32	7.18	95.47	0.10	0.81
sulfuros	10.46	6821.40	54.97	519.21	26.26	72.19
Residual	5.16	2254.57	17.49	289.78	7.84	68.34
Fracción	Jal + Biosólidos Composteados Semana 4					
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	0.01	68.96	4.53	55.86	1.40	1.23
Carbonatos	3.50	1078.64	10.54	54.12	2.00	0.81
Óxidos	3.77	0.00	5.46	193.69	5.79	7.67
sulfuros	14.84	11471.83	58.75	418.29	13.84	83.22
Residual	3.16	658.33	11.37	279.80	8.26	58.34

D2. Valores puntuales de la extracción secuencial de Cu, Fe, Mn, Al Zn y Pb en el jal de Pozuelos sometido a tratamiento de remediación con Biosólidos Estabilizados, durante el inicio del tratamiento (semana 0), después de 2 semanas y al final del tratamiento (semana 4).

Extracción Secuencial [mg/kg]						
	Jal			Semana 0		
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	1.58	824.60	38.53	85.43	6.58	10.24
Carbonatos	8.14	1078.64	10.54	219.21	24.89	72.19
Óxidos	3.77	5471.83	5.46	193.69	0.10	7.67
Sulfuros	7.46	0.00	8.73	54.12	13.84	0.81
Residual	15.16	7076.32	51.49	479.80	38.26	68.34
	Jal + Biosólidos Estabilizado			Semana 2		
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	1.57	98.66	12.54	85.43	3.64	0.25
Carbonatos	1.82	1321.58	7.47	54.12	4.84	0.81
Óxidos	2.25	2154.57	3.26	182.46	0.36	7.67
Materia Orgánica	6.96	3721.40	14.64	319.21	10.89	82.49
Residual	12.2	5768.69	31.49	400.00	20.56	58.34
	Jal + Biosólidos Estabilizado			Semana 4		
	Cu	Fe	Mn	Al	Zn	Pb
Intercambiables	0.98	796.33	4.65	64.12	0.57	5.12
Carbonatos	3.63	969.11	5.47	97.84	0.96	48.32
Óxidos	3.77	1151.93	5.46	96.09	0.10	7.67
Materia Orgánica	7.36	7124.10	17.73	587.59	5.48	48.34
Residual	3.57	4076.32	11.82	246.37	3.65	39.14