



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA**  
**PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS**  
**AMBIENTALES**

**Asociación entre la fracción bioaccesible y la bioacumulación en algunas especies vegetales que crecen en el cauce del arroyo de San Pedro.**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**Ing. Natalia Belén Ortega Morales.**

**DIRECTOR DE TESIS:**

Dr. Roberto Briones Gallardo

**COMITÉ TUTELAR:**

Dr. Juan Antonio Reyes Agüero

Dr. Israel Razo Soto

**San Luis Potosí, S.L.P**

**Agosto 17, 2012**

## **CRÉDITOS INSTITUCIONALES**

### **PROYECTO REALIZADO EN:**

El laboratorio de Remediación ambiental del Instituto de Metalurgia de la UASLP  
Del Instituto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis  
Potosí.

### **CON FINANCIAMIENTO DEL:**

Proyecto de investigación PROMEP/UASLP/10/CA19“Caracterización del impacto ambiental asociado a un depósito no controlado de residuos generadores de drenaje ácido de roca”, del Cuerpo Académico de Tecnología Ambiental de la Facultad de ingeniería dentro del marco de la Convocatoria de Apoyo al fortalecimiento de los cuerpos académicos consolidados y en vías de consolidación 2010.

Proyecto de Investigación C10\_FAI\_05-34.61.“Evaluación de la estabilidad de arsénico en residuos minero metalúrgicos por actividad sulfatorreductora” financiado por el Fondo de Apoyo a la Investigación 2010 de la UASLP.

**AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS**

Becario No. 231542

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO ATRAVÉS  
DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

## RESUMEN

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

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

## ***DEDICATORIA***

*A Dios, por permitirme estar en el momento preciso, en la inmensa materia y energía a través del tiempo.*

*A mis padres; Federico Ortega Lozano y Lourdes Morales Avitia, por darme la vida, por todo su amor, consejos y apoyo incondicional.*

*A mi hermano Aldo, por todas las vivencias de nuestra infancia y por ser mi inspiración y motivación de seguir adelante.*

*A Todas las personas que amo y habitan en mi corazón, por su cariño, su empuje a salir adelante, por ser una motivación y fuente de felicidad.*

## ***AGRADECIMIENTOS***

*A DIOS primeramente por permitirme culminar mis objetivos, por la vida que me ha brindado, y por que me acompañe en mi destino.*

*A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por formar parte de mi educación.*

*Al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, especialmente a todos los que fueron mis maestros, por su formación.*

*Al Dr. Roberto Briones Gallardo por su dirección, por compartir su conocimiento y experiencia profesional para la elaboración de este trabajo durante todo el proceso de maestría.*

*Al Dr. Israel Razo Soto por su orientación en el trabajo de tesis, su aportación a lo largo de las presentaciones.*

*Al Dr. Antonio Reyes Agüero, por sus aportaciones en la parte biológica de este trabajo de investigación, por su educación y consejos.*

*Al taxónomo José García Pérez, del Instituto de investigaciones en zonas desérticas (IIZD), por la identificación de la flora de la zona de estudio Villa de la Paz Matehuala y Agua Buena, San Luis Potosí.*

*A la compañía New Gold Inc. Minera San Xavier, S.A de C.V. Mina Cerro de San Pedro y en especial al Dr. Guillermo Velasco Martínez y a la M.I.M. Rosa Alba Gosch Acosta por la autorización para toma de muestras y apoyo en el análisis químicos de elementos traza realizados por ICP .*

*A la M.C. Guadalupe Vázquez Rodríguez y a la MC Harumi Ramos Azpeitia por todo su apoyo y recomendaciones durante el desarrollo experimental.*

*Al MC. Claudio Padilla por su amistad, a quien le agradezco sinceramente por su tiempo, enseñanzas y apoyo en la realización de este trabajo.*

*A mis compañeros y amigos del laboratorio de remediación ambiental; **Harumi, Liz, Paola, Jesús, Reyna** y **Cristóbal**, por siempre motivarme y por todo su apoyo incondicional.*

*Al **Ing. Jaime Torres** por todas las enseñanzas, por su apoyo en salidas a campo y por su motivación.*

*Al **Dr. Gregorio** Por la orientación en la parte estadística.*

*A todos mis compañeros de maestría Por todos esos lindos momentos que vivimos juntos, en especial a mis amigos **Karla, Moisés, Stevens, Olivia, Angélica** y **Sandra**.*

*A **Aldo Ortega** y **Víctor Fierros** Por todo su apoyo, retroalimentación y motivación durante la realización de este camino del conocimiento.*

*A todo el personal de la UASLP, muchas gracias...*

***Nada es veneno, todo es veneno: la diferencia está en la dosis.***

**Paracelso (1493-1541)**

## Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	11
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1 Minería e impactos al ambiente .....	13
2.2 Minería en Cerro de San Pedro .....	13
2.3 Clima, tipos de suelo y vegetación de Cerro de San Pedro .....	15
2.3.1 Clima .....	15
2.3.2 Tipo de suelo en el sitio de estudio .....	17
2.3.3 Vegetación.....	18
2.4 Marco Legal Ambiental .....	19
2.5 Problemática ambiental del sitio de estudio.....	20
2.6 Drenaje Ácido de Mina (DAM) .....	21
2.7 Elementos Potencialmente Tóxicos .....	24
2.8 Generalidades de algunos EPT.....	25
2.9 Características químicas de algunos EPT.....	25
2.9.1. Arsénico (As) .....	25
2.9.2 Diagrama Eh-pH para As .....	26
2.9.3. Cadmio (Cd).....	27
2.9.4 Diagrama Eh-pH para Cd.....	28
2.9.5. Plomo (Pb).....	29
2.9.6 Diagrama Eh-pH para Pb .....	30
2.10 Criterios para determinar los niveles de remediación .....	31
2.11 EPT en la matriz del suelo y su dispersión.....	32
2.12 Asociación geoquímica de los EPT.....	33
2.13 Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT.....	34
2.14 Efectos de EPT sobre algunas funciones biológicas .....	35
2.15 Mecanismos para la bioacumulación de EPT en plantas.....	36
2.16 Fitorremediación.....	37
2.17 <i>Asphodelus fistulosus</i> .....	38
2.18 <i>Nama</i> sp.....	39

3. JUSTIFICACION .....	41
4. HIPÓTESIS .....	43
5. OBJETIVOS .....	43
5.1 Objetivo General .....	43
5.2 Objetivos específicos.....	43
6. METODOLOGÍA .....	45
6.1 Localización geográfica .....	45
6.2 Desarrollo del experimento .....	45
6.2.1 Muestreo prospectivo .....	45
6.2.2 Tipo de muestra y análisis químicos .....	46
6.3 Recolección de las muestras.....	47
6.4 Preparación de muestras.....	50
6.4.1 Muestras de suelo rizosférico y sedimentos .....	51
6.4.2 Muestras de las especies vegetales .....	51
6.5. Digestión ácida total.....	52
6.6 Factor de bioacumulación (FBC) .....	53
6.7 Control de calidad .....	53
6.8 Determinación de la movilidad relativa de Pb, Cd y As .....	54
6.8.1. Las fracciones bioaccesibles .....	54
6.8.2. Las fracciones que pueden mobilizarse por el contacto con agua meteórica .....	54
6.8.3. Las fracciones intercambiables catiónicamente .....	55
6.8.4. Las fracciones de As intercambiables aniónicamente .....	55
6.8.5. La movilidad de EPT en presencia de una solución sintética con ácidos orgánicos de bajo peso molecular en suelo rizosférico .....	56
6.9 Análisis Fisicoquímicos y granulométricos .....	57
6.9.1 Determinación de pH .....	57
6.9.2 Determinación de textura .....	57
6.9.3 Determinación Conductividad eléctrica (CE) .....	57
6.9.4 Densidad de la muestra .....	57
6.9.5 Determinación volumétrica de carbonatos en sólidos .....	58
6.10 Análisis estadístico.....	59
6.10.1 Desviación estándar.....	59



6.10.2 Porcentaje del error .....	60
6.10.3. Análisis univariado.....	60
6.10.4. Análisis de varianza y correlaciones .....	60
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
7. 1 Presencia de drenaje ácido de mina en Cerro de San Pedro.....	61
7.2 Resultados de muestras de suelos y sedimentos relacionadas con <i>Asphodelus fistulosus</i> . 65	
7.2.1 Evaluación fisicoquímica de las muestras de sedimento y suelo rizosférico de <i>Asphodelus fistulosus</i> .....	65
7.2.2 Observaciones generales del segundo muestreo ( <i>A. fistulosus</i> ) .....	67
7.2.3 Concentraciones totales de As en sedimentos y suelo rizosférico de <i>A. fistulosus</i> ....	70
7.2.4 Bioaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	73
7.2.5 Extracción secuencial aniónica (ESA) para As .....	75
7.2.6 Fitoaccesibilidad de As en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	77
7.2.7 Bioacumulación de As en <i>A. fistulosus</i> .....	80
7.2.8 Correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra bioacumulación en <i>A. fistulosus</i> .....	81
7.3 Resultados de Cd en muestreo 2 de <i>A. fistulosus</i> .....	83
7.3.1 Concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelo rizosférico ( <i>A. fistulosus</i> ) .....	83
7.3.2 Bioaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	84
7.3.3 Extracción secuencial Catiónica – Cd. ....	87
7.3.4 Fitoaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos ( <i>A. fistulosus</i> ).....	89
7.3.5 Bioacumulación de Cd en <i>A. fistulosus</i> .....	90
7.3.6 El Cd y su correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y bioacumulación en <i>A. fistulosus</i> .....	92
7.4 Resultados de Pb en muestreo 2 ( <i>A. fistulosus</i> ).....	93
7.4.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico en <i>A. fistulosus</i> ....	93
7.4.2 Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	94
7.4.3 Extracción secuencial catiónica del Pb .....	96
7.4.4 Fitoaccesibilidad de Pb en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	97
7.4.5 Bioacumulación de Pb en <i>A. fistulosus</i> .....	98
7.4.6 Correlación entre el plomo Fitoaccesible en el suelo rizosférico contra Bioacumulación de plomo en <i>A. fistulosus</i> .....	99
7.5 Resultados de <i>Nama</i> sp .....	101

7.5.1 Evaluación fisicoquímica de las muestras de sedimento y suelo rizosférico de <i>Nama</i> sp .....	101
7.5.2 Descripción del muestreo de <i>Namma</i> sp .....	103
7.6 Resultados de As en el primer muestreo relacionado con especies <i>Nama</i> sp .....	107
7.6.1 Concentraciones totales de As en sedimentos (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>Nama</i> sp .....	107
7.6.2 Bioaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	108
7.6.3 Extracción secuencial Aniónica del As .....	111
7.6.4 Fitoaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	112
7.6.5 Bioacumulación de As en <i>Nama</i> sp .....	113
7.6.6 Correlación entre la Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en <i>Nama</i> sp .....	116
7.7 Resultados de Cd en muestreo 1 ( <i>Nama</i> sp) .....	117
7.7.1 Concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelo rizosférico para <i>Nama</i> sp. ...	117
7.7.2 Bioaccesibilidad de Cd en Sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp. ....	118
7.7.3 Extracción secuencial catiónica del Cd .....	120
7.7.4 Fitoaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	121
7.7.5 Bioacumulación de Cd en <i>Nama</i> sp .....	122
7.7.6 Correlación entre Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en <i>Nama</i> sp .....	123
7.7 Resultados de Pb en muestreo 1 ( <i>Nama</i> sp) .....	125
7.7.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico ( <i>Nama</i> sp) .....	125
7.7.2 Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	126
7.7.3 Extracción secuencial catiónica del Pb .....	129
7.7.4 Fitoaccesibilidad de Pb en suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	130
7.7.5 Bioacumulación de Pb en <i>Nama</i> sp .....	131
7.7.6 Correlación del Pb entre Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en <i>Nama</i> sp .....	132
7.8. Factor de bioacumulación .....	133
7.9 Diagrama Cluster .....	137
8. CONCLUSIONES .....	139
9. BIBLIOGRAFÍA .....	143

<b>ANEXOS</b> .....	151
Anexo 1. Digestión en microondas .....	153
Anexo 2. Procedimiento SBRC para determinar la bioaccesibilidad.....	159
Anexo 3. Prueba de fitoaccesibilidad.....	161
Anexo 4 Análisis de las características fisicoquímicas de sedimentos y suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> recolectados sobre el Cauce del arroyo de San Pedro.....	162
Anexo 5 Análisis de las características fisicoquímicas de los sedimentos y suelos rizosféricos de <i>Nama</i> recolectados sobre el Cauce del arroyo de San Pedro.....	163
Anexo 6. Concentraciones totales de As (mg/kg) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>A. fistulosus</i> .....	164
Anexo 7. Concentraciones totales de As (mg/kg) en las especies vegetales <i>A. fistulosus</i> . ...	165
Anexo 8. Concentraciones totales de Cd (mg/kg) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>A. fistulosus</i> .....	166
Anexo 9. Concentraciones totales de Cd en especies vegetales de <i>A. fistulosus</i> .....	167
Anexo 10. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>A. fistulosus</i> . ....	168
Anexo 11. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) en especies vegetales de <i>A. fistulosus</i> . ...	169
Anexo 12. Concentraciones totales de As en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>Nama</i> sp. .	170
Anexo 13. Concentraciones totales de As en especies vegetales de <i>Nama</i> sp. ....	171
Anexo 14. Concentraciones totales de Cd (mg/kg) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>Nama</i> sp. ....	172
Anexo 15. Concentraciones totales de Cd en especies vegetales de <i>Nama</i> sp. ....	173
Anexo 16. Concentraciones totales de Pb en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>Nama</i> sp. ...	174
Anexo 17. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de <i>Nama</i> sp.....	175
Anexo 18. Extracción Secuencial Aniónica de As para suelos de <i>A. fistulosus</i> .....	176
Anexo 19. Extracción Secuencial Catiónica de Cd para suelos de <i>A. fistulosus</i> . ....	177
Anexo 20. Extracción Secuencial Catiónica de Pb para suelos de <i>A. fistulosus</i> . ....	178
Anexo 21. Extracción Secuencial Aniónica de As para suelos de <i>Nama</i> sp. ....	179
Anexo 22. Extracción Secuencial Catiónica de Cd para suelos de <i>Nama</i> .....	180
Anexo 23. Extracción Secuencial Catiónica de Pb para suelos de <i>Nama</i> .....	180
Anexo 24. Acumulación de As, Cd y Pb en algunas especies vegetales nativas que crecen sobre residuos mineros.....	181
Anexo 25. Control de calidad .....	182

## Tabla de Figuras

Figura 1 Ubicación de la Unidad Minera Cerro de San Pedro .....	14
Figura 2 Plano aéreo de Cerro de San Pedro .....	15
Figura 3 Tipos de clima conforme al INEGI presentes en el área de estudio .....	17
Figura 4 Tipo de suelo en el municipio de Cerro de San Pedro .....	18
Figura 5 Vegetación característica del sitio de estudio .....	19
Figura 6 Mecanismos de oxidación de la piritita en presencia de oxígeno.....	23
Figura 7 Residuos mineros en el cauce del arroyo de San Pedro .....	24
Figura 8 Diagrama de Pourbaix compuesto; As-Fe-S del arsénico.....	27
Figura 9 Diagrama Pourbaix de Cadmio.. .....	29
Figura 10 Diagrama Pourbaix de Plomo. ....	31
Figura 11 Residuos mineros dispuestos a los lados del arroyo intermitente de Cerro de San Pedro.....	46
Figura 12 Gradientes de muestreo.....	47
Figura 13 Imagen satelital del muestreo 1 <i>Nama</i> sp en el arroyo de Cerro de San Pedro. ....	48
Figura 14 Imagen satelital del muestreo 3 <i>A. fistulosus</i> en el arroyo de Cerro de San Pedro .....	52
Figura 15 Flujo de preparación de muestras en el laboratorio .....	52
Figura 16 carbonatos en suelos.....	59
Figura 17 Evidencia de la presencia de drenaje ácido de mina en el cauce del arroyo de San Pedro durante época de lluvia.....	62
Figura 18 Mapa de relieve de Cerro de San Pedro .....	63
Figura 19 Mapa de altitud de Cerro de San Pedro .....	64
Figura 20 Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en sedimentos de <i>A. fistulosus</i> ;.....	66
Figura 21 Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> .....	66
Figura 22 Condiciones físicas del lugar de muestreo de <i>A. fistulosus</i> .....	70
Figura 23 Concentración total de arsénico en sedimentos .....	71
Figura 24 Concentración total de arsénico en suelos rizosféricos.....	72
Figura 25 Variación de la altitud con respecto al muestreo longitudinal de sedimentos sobre el Cauce del arroyo San Pedro (segundo muestreo).....	73
Figura 26 Concentración total y Bioaccesible de As en sedimentos (S) y suelos rizosférico (SR) de <i>A. fistulosus</i> ; .....	74
Figura 27 Porcentaje de ESA para As en <i>A. fistulosus</i> .....	76

Figura 28 Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la [As] <sub>T</sub> en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i> ;	78
Figura 29 Bioacumulación de As en <i>A. fistulosus</i>	80
Figura 30 Concentración de arsénico; Bioacumulado y Fitoaccesible en suelo rizosférico de <i>A. fistulosus</i>	81
Figura 31 Concentración total de cadmio en sedimentos	83
Figura 32 Concentración total de Cd en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i>	84
Figura 33 Concentraciones totales y bioaccesibles de Cd en sedimentos y suelos rizosférico de <i>A. fistulosus</i>	85
Figura 34 Porcentaje de ESC para Cd en <i>A. fistulosus</i>	87
Figura 35 Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Cd respecto a la [Cd] <sub>T</sub> del suelo rizosférico de <i>A. fistulosus</i> ;	89
Figura 36 Bioacumulación de Cd en las diferentes partes de <i>A. fistulosus</i>	90
Figura 37 Tendencia de la fitoaccesibilidad en SR y bioacumulación en las especies <i>A. fistulosus</i>	92
Figura 38 Concentración total de plomo en sedimentos del cauce del arroyo de San Pedro	93
Figura 39 Concentración total de plomo en suelos rizosféricos de <i>A. fistulosus</i>	94
Figura 40 Concentración total y bioaccesibilidad de Pb en sedimentos (S) y suelos rizosférico (SR) de <i>A. fistulosus</i> . Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de bioaccesibilidad con respecto a la concentración total.	95
Figura 41 Porcentaje de ESC para Pb en <i>A. fistulosus</i> ;	96
Figura 42 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de <i>A. fistulosus</i> en comparación con % de fitoaccesibilidad en el SR;	97
Figura 43 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de <i>A. fistulosus</i>	99
Figura 44 Tendencia entre la Fitoaccesibilidad de plomo en suelo rizosférico (SR) contra Bioacumulación de <i>A. fistulosus</i>	100
Figura 45 Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en sedimentos de <i>Nama sp</i>	101
Figura 46 Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en suelos rizosféricos de <i>Nama sp</i>	102
Figura 47 Presencia de <i>Nama</i> creciendo sobre el arroyo	106
Figura 48 Concentración total de arsénico en sedimentos	107
Figura 49 Concentración total de As en suelos rizosféricos de <i>Nama sp</i>	108
Figura 50 Concentraciones totales y Bioaccesible de As en sedimentos y suelos rizosférico de <i>Nama sp</i>	109
Figura 51 Porcentaje de ESA para As en <i>Nama sp</i>	111
Figura 52 Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la concentración total de As en suelos rizosféricos (SR) de <i>Nama sp</i>	112

Figura 53 Suelo rizosférico de <i>Nama</i> sp.....	113
Figura 54 Bioacumulación de As en <i>Nama</i> sp .....	113
Figura 55 Ejemplares de especie vegetal de <i>Nama</i> sp .....	115
Figura 56 Arsénico en Suelo Rizosféricos (SR) de <i>Nama</i> sp.....	116
Figura 57 Concentración total de cadmio en sedimentos .....	117
Figura 58 Concentración total de cadmio en suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	118
Figura 59 Concentraciones totales y % Bioaccesible de Cd en sedimentos y suelos rizosférico de <i>Nama</i> sp .....	119
Figura 60 Porcentaje de ESC de Cd en <i>Nama</i> sp .....	120
Figura 61 Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Cd respecto a la concentración total en suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp.....	121
Figura 62 Bioacumulación de Cd en las diferentes partes de <i>Nama</i> sp.....	123
Figura 63 Concentración total de Cadmio asociado a la fitoaccesibilidad y la acumulación en la biomasa de <i>Nama</i> sp .....	124
Figura 64 Concentración total de Pb en sedimentos asociados a <i>Nama</i> sp en el Cauce del Arroyo San Pedro. ....	125
Figura 65 Concentración total de Pb en suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp.....	126
Figura 66 Concentraciones totales y Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosférico de <i>Nama</i> sp .....	127
Figura 67 Porcentaje de ESC para Pb en <i>Nama</i> sp.....	129
Figura 68 Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Pb con respecto a la Concentración total en Suelos rizosféricos de <i>Nama</i> sp .....	130
Figura 69 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de <i>Nama</i> sp;.....	131
Figura 70 Tendencia del Pb entre la Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en la biomasa de <i>Nama</i> sp .....	132
Figura 71 FBF para As en ambas especies.....	135
Figura 72 FBF para Cd en ambas especies.....	136
Figura 73 FBF para Pb en ambas especies .....	136
Figura 74 Distancia de vinculación de los EPT (As, Cd y Pb) entre las variables en las raíces en ambas especies vegetales; <i>A. fistulosus</i> y <i>Nama</i> sp .....	137
Figura 75 Distancia de vinculación de los EPT (As, Cd y Pb) entre las variables de bioacumulación en las raíces en ambas especies vegetales; <i>A. fistulosus</i> y <i>Nama</i> sp .	137

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Límites máximos permisibles por tipo de uso de suelo.....	32
Tabla 2 Segundo muestreo de <i>Nama</i> sp.....	49
Tabla 3 Identificación de las muestras por medio de sus siglas referente al punto de muestreo y la matriz (Planta, SR y S).....	50
Tabla 4 Protocolo de Extracción Secuencial Selectiva modificada para cationes .....	55
Tabla 5 ESA modificado para la determinación de la fracción intercambiable aniónicamente de As.....	56
Tabla 6 Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular .....	57
Tabla 7 Correlaciones entre el % de carbonatos y pH de las muestras de sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).....	67
Tabla 8 Descripción del Muestreo 2, relativo a Sedimento, Suelo Rizosférico y la especie <i>A. fistulosus</i> .....	69
Tabla 9 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en Sedimentos (S) y Suelos Rizosféricos (SR) contra pH y porcentaje de carbonatos. ....	75
Tabla 10 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Cd en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).....	86
Tabla 11 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Pb en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).....	96
Tabla 12 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR).....	102
Tabla 13 Características observadas en los puntos de muestreo 1 de <i>Nama</i> sp en el sitio de estudio.....	104
Tabla 14 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR) con respecto al pH y % de carbonatos .....	110
Tabla 15 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR).....	119
Tabla 16 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR) .....	128
Tabla 17 Factor de bioacumulación de <i>A. fistulosus</i> y <i>Nama</i> sp. ....	134

## LISTA DE ABREVIACIONES

DAM → Drenaje ácido de mina

EPT → Elemento Potencialmente

LMP<sub>1</sub> → Limite Máximo permisible de un contaminante en el suelo para uso Agrícola/residencial

LMP<sub>2</sub> → Limite Máximo permisible de un contaminante en el suelo para uso Industrial

S → Sedimento

SR → Suelo Rizosférico

A → *Asphodelus fistulosus*

N → *Nama* sp

ESA → Extracción Selectiva Aniónica

ESC → Extracción Selectiva Catiónica

CAR → Carbonatos

FBC → Factor de bioacumulación

FBF → Factor de bioacumulación fitoaccesible



## 1. INTRODUCCIÓN

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



## **2. ANTECEDENTES**

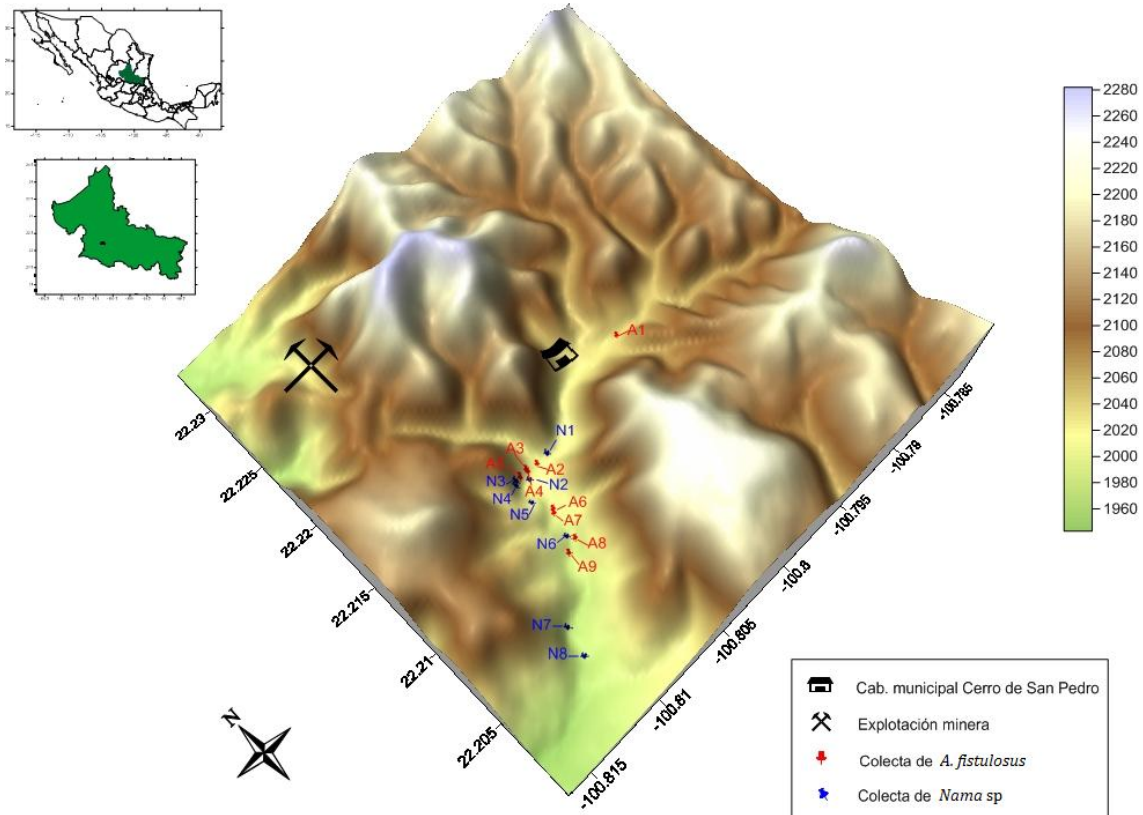
### **2.1 Minería e impactos al ambiente**

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

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

### **2.2 Minería en Cerro de San Pedro**

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



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

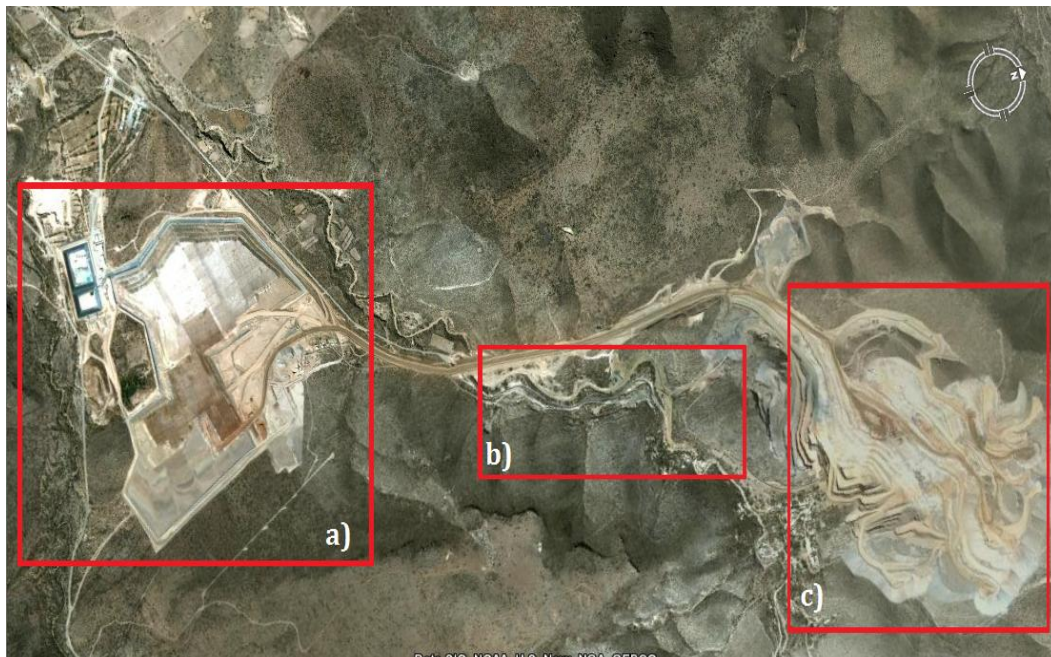
**Elaborado con Surfer v. 8, 2011**

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

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

Los residuos encontrados en el sitio corresponden a material estéril constituido principalmente por sulfuros metálicos que fue depositado directamente en el cauce del arroyo San Pedro. Una característica notable de estos residuos es la formación de escurrimientos tipo drenaje ácido de mina (DAM) como consecuencia de la oxidación de los sulfuros que contienen, afectando directamente al cauce del arroyo San Pedro.

El sitio donde se lleva a cabo el proyecto del tajo se encuentra a una altitud promedio de 2,200 msnm (Figura 2). Las áreas destinadas a patios de lixiviación y plantas de recuperación están situadas por debajo de los 2,000 msnm, en los límites del Valle de San Luis Potosí. (Razo, 2007).



**Figura 2 Plano aéreo de Cerro de San Pedro (Google Earth, 2011). a) Patios de lixiviación b) Sitio de muestreo c) zona del Tajo**

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

### **2.3.1 Clima**

El clima en el área de estudio es BS seco, con una temperatura media anual entre 16°C y 18°C y una precipitación media anual de 410 a 500 mm, con lluvias principalmente en verano y muy escasas en el resto del año. La orografía es montañosa con pendientes

moderadas y drenada por una serie de arroyos intermitentes, algunos de ellos atraviesan el poblado siendo el principal el arroyo de San Pedro (SMN, 2007).

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

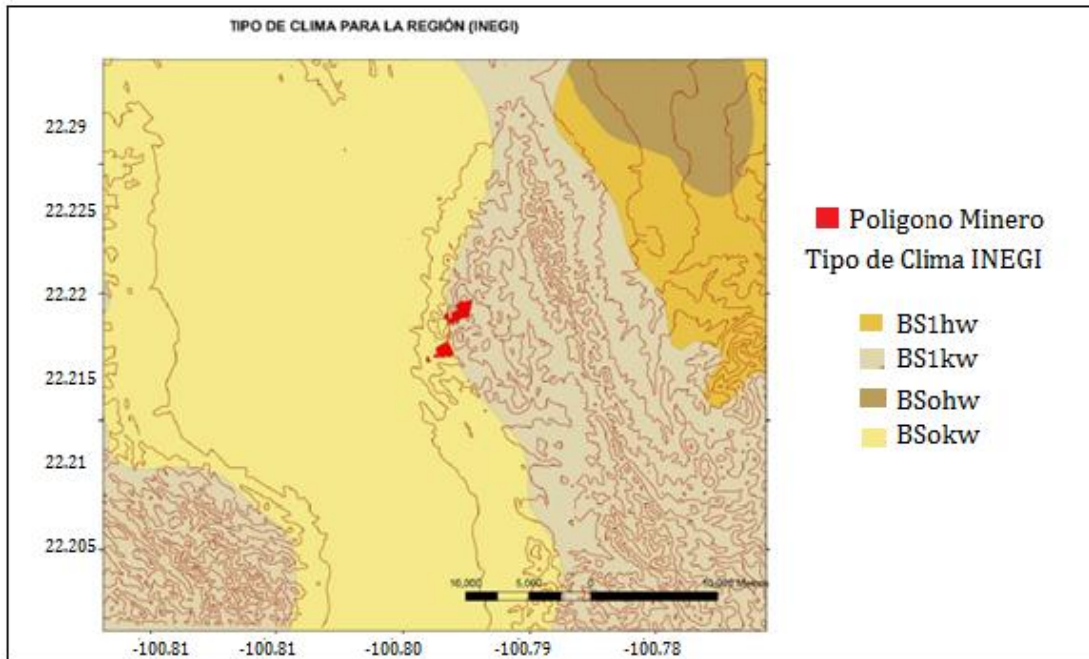
BS1hw, que corresponde a un clima semiárido, semicálido, con una temperatura media anual mayor de 18°C, con una temperatura en el mes más frío menor a 18°C, y en el mes más caliente mayor a 22°C, presenta lluvias en verano y un porcentaje de lluvia invernal del 5 al 10.2 % del total anual.

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

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

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

Determinándose que en el sitio específicamente se presenta un clima BSokw(e)gw''; B(seco), So (árido), k (templado), w (con lluvias en verano), (e) extremo con oscilación anual de las temperaturas medias mensuales entre 7 y 14°C, (g)marcha de la temperatura tipo Ganges, (w'') con escasas lluvias en invierno (García, E. 1981).



**Figura 3 Tipos de clima en Municipio del Cerro de San Pedro (Modificado de Monroy, 2010).**

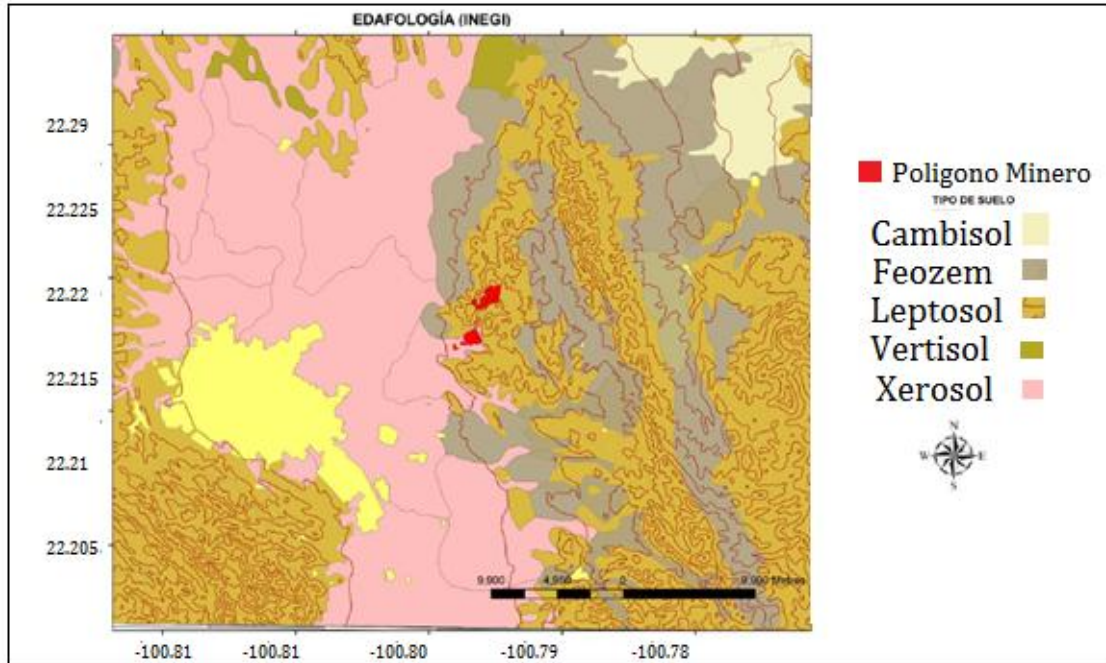
### **2.3.2 Tipo de suelo en el sitio de estudio**

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

A continuación se describen los suelos presentes en el área de estudio.

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





**Figura 4 Tipo de Suelo en el Municipio de Cerro de San Pedro (Modificado de Monroy, 2010).**

### 2.3.3 Vegetación

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





**Figura 5 Vegetación característica del sitio de estudio.**

## **2.4 Marco Legal Ambiental**

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

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

Algunas normas oficiales mexicanas surgieron para prevenir y controlar los sitios contaminados tales como la NOM-141-SEMARNAT-2003 publicada en el Diario Oficial de la Federación en el 2004 que establece la implementación de distintos procedimientos relacionados con la operación de las presas de jales y la caracterización de los mismos y la

NOM-147-SEMARNAT-2004 publicada en el 2007 que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por elementos potencialmente tóxicos (EPT). Adicionalmente, durante el 2003 se diseñó el Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO) para dar seguimiento y atención a sitios contaminados para su remediación. En el 2004, se planeó y ejecutó este sistema, siendo el gobierno estatal de San Luis Potosí y el gobierno del Distrito Federal los primeros en implementar el sistema como proyecto piloto (SEMARNAT, 2004). García (2009) señala que la SEMARNAT preparó un informe en el 2009, en el cual se reportan 46 sitios contaminados en San Luis Potosí documentados en el SISCO, entre las que se encuentran algunas relacionadas con la actividad minera.

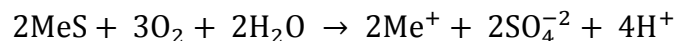
## **2.5 Problemática ambiental del sitio de estudio**

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

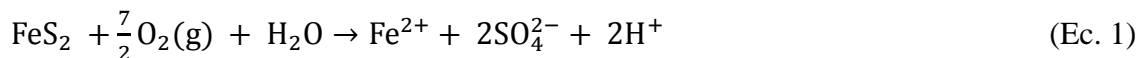
Un trabajo previo realizó una caracterización a los residuos generados por las actividades mineras de Cerro de San Pedro, considerando la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Se confirmó que algunos residuos son peligrosos al ambiente por su elevado potencial para generar DAM y por las elevadas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

## 2.6 Drenaje Ácido de Mina (DAM)

Los jales o residuos mineros que contienen sulfuros polimetálicos (MeS) pueden ser oxidados cuando son expuestos al aire y al agua. Los productos de la oxidación de los sulfuros metálicos inducen la generación de DAM que puede contener metales y metaloides disueltos, de acuerdo con el siguiente esquema general:



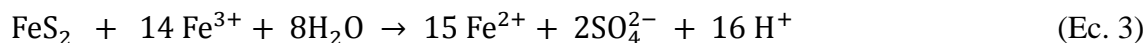
En el ambiente natural en ausencia de oxígeno, los sulfuros permanecen en el subsuelo y sólo una pequeña parte de estos depósitos emerge a la superficie. El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), entran en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso es:



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



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

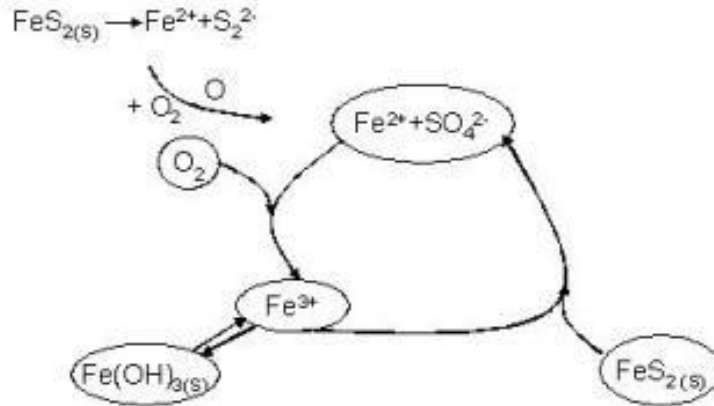


Estas reacciones generan acidez y liberan algunos EPT como son el As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc, produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno

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

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

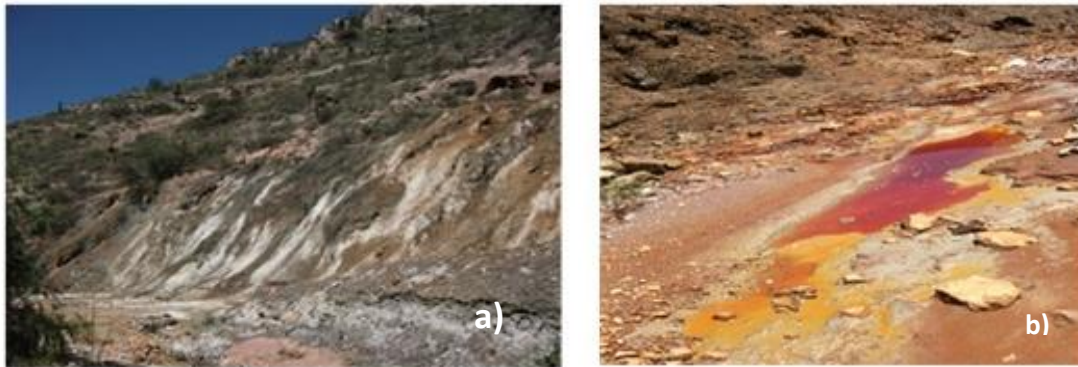
El potencial de un residuo minero para generar acidez y producir contaminantes depende de varios factores. Estos factores que regulan la formación de drenajes ácidos se pueden identificar como primarios, secundarios y terciarios. Los factores primarios incluyen la producción de acidez, como las reacciones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



**Figura 6 Mecanismos de oxidación de la piritita en presencia de oxígeno (Jenkins y col., 1999).**

Las reacciones de oxidación de sulfuros se puede deber a distintos agentes oxidantes tales como:  $\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  Como se observa en la Figura 6 o catalizada por diferentes microorganismos. Se ha demostrado que varios microorganismos como *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans* y *Ferrobacillus ferrooxidans*, son capaces de catalizar la oxidación del ion ferroso (Jenkins y col., 1999).

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



**Figura 7. Residuos Mineros en el Cauce del Arroyo de San Pedro. (a) Oxidación de sulfuros. (b) Evidencias de Drenaje Ácido de Mina.**

### **2.7 Elementos Potencialmente Tóxicos**

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

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

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

## **2.8 Generalidades de algunos EPT**

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

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

## **2.9 Características químicas de algunos EPT**

El presente apartado se refiere únicamente a los EPT que fueron analizados en el presente estudio: Arsénico, Cadmio y Plomo.

### **2.9.1. Arsénico (As)**

Se ubica en el grupo V-A de la tabla periódica de los elementos; es un metaloide, presente en la corteza terrestre en un 0.0005 % (Evans, 1989). El As, generalmente se encuentra presente en minerales como la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y como trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) y puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen Cu, Pb, Zn, Ag y Au.

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

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

El As tiene una química bastante compleja y puede encontrarse con tres estados de oxidación: -III, +III y +V. En ambientes aerobios, el As (V) es la forma dominante, usualmente como arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) en varios estados de protonación:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . El arseniato también puede coprecipitar o adsorberse en oxihidróxidos de hierro bajo condiciones moderadamente reductoras o ácidas. Los coprecipitados son inmóviles en estas condiciones, pero la movilidad del As aumenta con el pH. En condiciones reductoras, el As (III) es la forma dominante, en forma de arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y sus formas protonadas ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ).

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

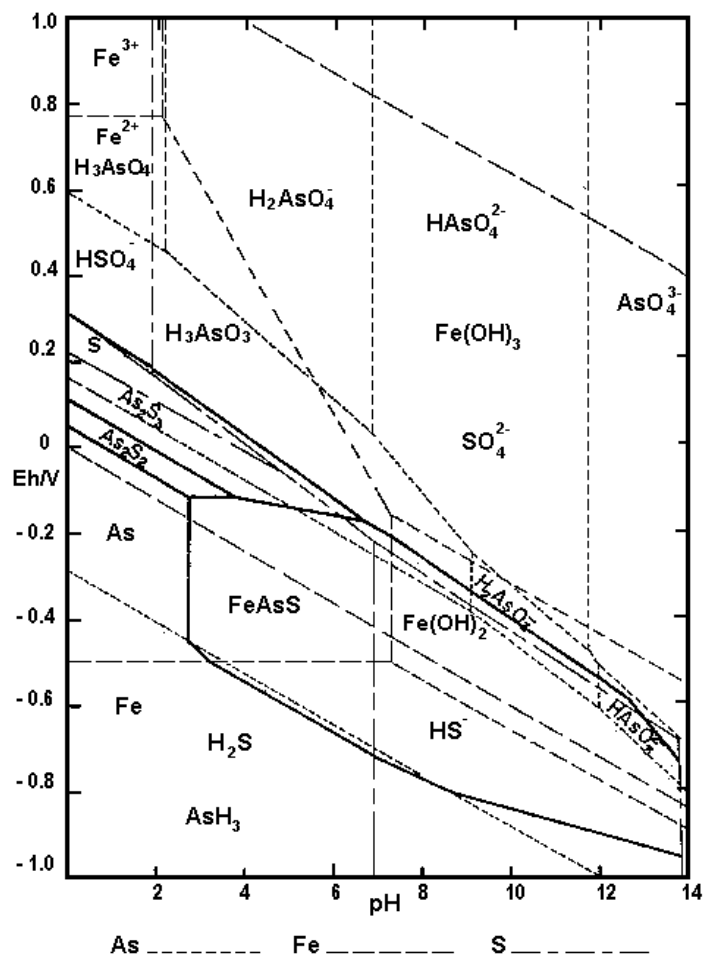
### **2.9.2 Diagrama Eh-pH para As**

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

Es importante conocer la especie química para evaluar el riesgo y conocer si esta en una



forma estable o en una fase soluble que pueda interactuar con el medio.



**Figura 8 Diagrama de Pourbaix compuesto; As-Fe-S del arsénico (Vreudge, 1983)**

### 2.9.3. Cadmio (Cd)

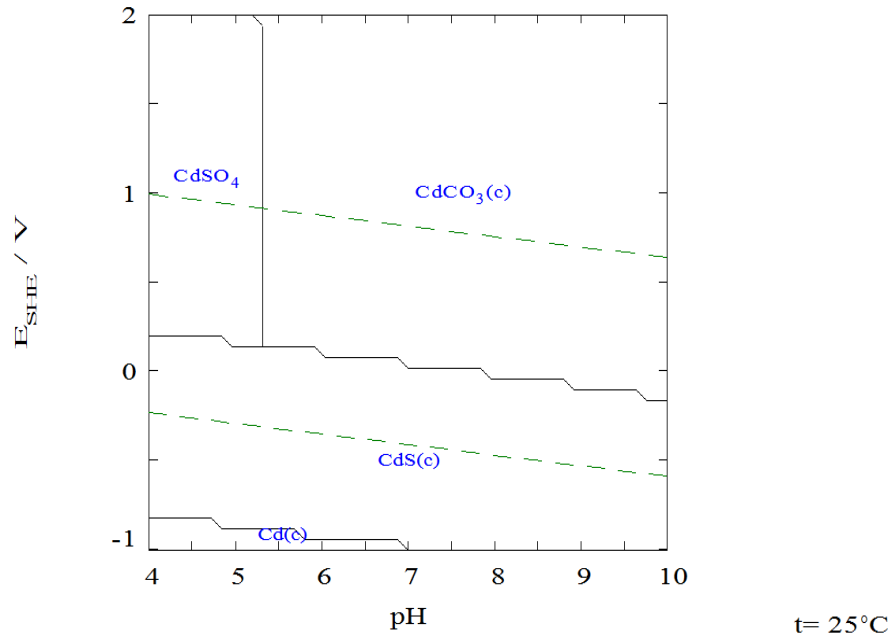
Dentro de la tabla periódica de los elementos, el cadmio pertenece al grupo de metales de transición (grupo B) y se encuentra de forma natural como CdS o CdCO<sub>3</sub>, normalmente, se encuentra como impureza en minerales de Zn (~3kg Cd/t Zn), Cu y Pb, al igual que en el carbón y en el petróleo crudo.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

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

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

#### **2.9.4 Diagrama Eh-pH para Cd**

En la Figura 9 se muestran las especies dominantes del cadmio bajo condiciones de pH y Eh, se puede observar que en condiciones predominantemente oxidantes y con un rango de pH de 4 a 10 ocurren cuatro especies de cadmio: una soluble  $\text{CdSO}_4$ , y como fases más estables encontramos  $\text{CdS}_{(c)}$ , y  $\text{CdCO}_{3(c)}$  por lo que se muestra una atenuación natural y el cadmio está en una fase estable, excepto cuando el pH es más bajo es cuando es más soluble.



**Figura 9 Diagrama Pourbaix de Cadmio concentraciones totales;  $[\text{HS}^-]=10.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]=10.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{Cd}^{2+}]=0.58 \text{ mM}$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]=10.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=4.25 \text{ M}$ ,  $I=2.52 \text{ M}$ . Generado con Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa), (Medusa®, 2011).**

### 2.9.5. Plomo (Pb)

Se ubica en el grupo IV-A de la tabla periódica de los elementos. Este elemento es generalmente obtenido de la galena ( $\text{PbS}$ ), la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ). El Pb es tóxico para el sistema nervioso y se asocia con la depresión de muchas funciones endócrinas, aunque no hay evidencia de efectos teratogénicos o carcinogénicos.

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

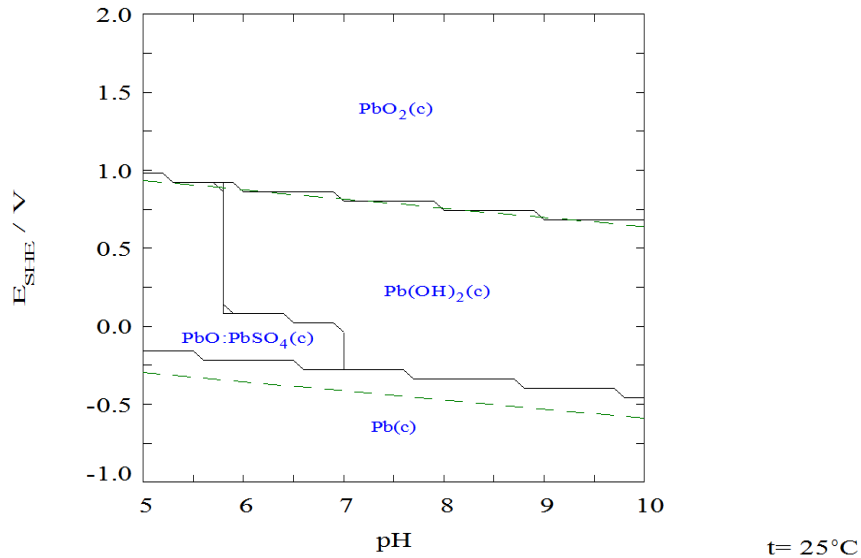
Como fuentes principales de contaminación por Pb se encuentra la fundición, el procesamiento y producción secundaria de metales, la manufactura de baterías de plomo y la de pigmentos químicos; hace algunos años la contaminación atmosférica por el uso de gasolinas con plomo fue de importancia. La mayor parte del Pb liberado en el ambiente es retenido por el suelo; los principales procesos que dictan su destino en éste incluyen la

adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con materia orgánica. El tetra-metilo de plomo (compuesto relativamente volátil) puede formarse en sedimentos como resultado de su alquilación microbiana. Como contaminante ambiental, normalmente se encuentra en forma elemental, como óxidos e hidróxidos y como complejos oxianiónicos metálicos. El Pb tiene dos estados de oxidación: +2 y +4, de los cuales el Pb (II) es la forma más común y reactiva.

Cuando forma complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos) o inorgánicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), se forman compuestos poco solubles; el carbonato de plomo, formado a pH menor a 6, y el PbS son las formas sólidas más estables (Evanko y Dzombak 1997).

#### **2.9.6 Diagrama Eh-pH para Pb**

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



**Figura 10 Diagrama Pourbaix de Plomo concentraciones totales;  $[\text{HS}^-]=10.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]=10.00 \text{ mM}$ ,  $[\text{Pb}_3^{2+}]=40.50 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=4.25 \text{ M}$ ,  $I=2.52 \text{ M}$ . Generado con Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (Medusa), (Medusa ©, 2011).**

## 2.10 Criterios para determinar los niveles de remediación

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

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

<b>Contaminante</b>	<b>LMP<sub>1</sub> Uso agrícola/residencial (mg/kg)</b>	<b>LMP<sub>2</sub> Uso industrial (mg/kg)</b>
Arsénico	22	260
Berilio	150	1900
Cadmio	37	450
Cromo Hexavalente	280	510
Mercurio	23	310
Níquel	1600	20000
Plomo	400	800
Selenio	390	5100
Talio	5.2	67
Vanadio	550	7200

### **2.11 EPT en la matriz del suelo y su dispersión**

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

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

La dispersión de los EPT en el ambiente está influenciada por diferentes procesos geológicos que guardan una relación con el relieve, algunos parámetros que podrían considerarse para la dispersión de partículas y material no consolidado son el tipo de

material o rocas que existen en la superficie del suelo, la cubierta vegetal que propicia materia orgánica y retiene dichas partículas, el talud o tipo de pendiente, la frecuencia de la lluvia, la intensidad y dirección del viento, entre otros. La pendiente cóncava como la que tiene Cerro de San Pedro por la cual fluye el arroyo intermitente en cuestión, genera que las partículas del suelo sean arrastradas en respuesta a la atracción de la gravedad depositándose en ciertas depresiones del suelo las cuales son puntos de acumulación de EPT. El arrastre se intensifica en el proceso de erosión hídrica, las gotas de lluvia golpean el suelo con suficiente energía como para separar las partículas primarias y sus agregados los cuales se conocen como sedimentos (Meyer y Harmon, 1984). De acuerdo con Westover y col. (1997), el sedimento es material superficial particulado y erosionado, mientras que el suelo rizosférico lo definen como el sustrato o volumen del suelo adyacente a la raíz de la planta, y representa una región de intensa actividad microbiana.

## **2.12 Asociación geoquímica de los EPT en diferentes fracciones del suelo**

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

Los EPT que están asociados a fracciones de intercambio como las arcillas fijan los metales de forma tanto reversible como irreversible. En general, la capacidad de las arcillas para retener metales pesados esta directamente relacionada con su capacidad de intercambio catiónico. Algunos metales pesados son absorbidos por los carbonatos produciéndose la precipitación de hidróxidos o carbonatos. El Pb, cuando existen importantes cantidades de fosfatos en los suelos, puede precipitar como fosfato de Pb. Este al ser insoluble queda inmovilizado. De hecho, existen metodologías de estabilización de suelos con contenido de plomo, que se fundamentan en el agregado de sustancias fosfatadas (como la harina de

hueso) para inmovilizar y contener el plomo. El Cd también precipita y queda inmovilizado, tanto en forma de carbonato como fosfato (Lenoir y col., 2004).

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

Las fracciones asociadas a la materia orgánica forma complejos muy estables, principalmente asociados con grupos carboxilos fuertemente ácidos (Lenoir y col., 2004). Actualmente existen protocolos de extracción selectiva para conocer el fraccionamiento de los EPT en el suelo.

### **2.13 Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPT**

La evaluación de riesgo toxicológico conlleva en su etapa de exposición el establecimiento de la duración, frecuencia y magnitud de la exposición de un contaminante químico (WHO, 2008). El término de biodisponibilidad se refiere a la solubilidad de un contaminante para encontrarse disponible y posteriormente ser absorbido por un organismo vivo, la parte de ese contaminante soluble que tiene la facultad de ser absorbido se le conoce como fracción biodisponible. En dependencia de la forma química en la cual se encuentre el contaminante, este podrá ser desde totalmente biodisponible hasta virtualmente no disponible (Zenk, 1996). De manera más simplificada se conoce como biodisponibilidad a la fracción de una dosis que alcanza el compartimiento central (sangre) desde el tracto gastrointestinal (Wragg y Cave, 2002). Para conocer la biodisponibilidad es importante evaluar la bioaccesibilidad por medio de una prueba in vitro (Juhász y col., 2007). A nivel de laboratorio, estos métodos in vitro emulan las condiciones fisiológicas, similares a la digestión gastrointestinal (Torres, 2011)

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



Los principales factores del suelo que influyen en la biodisponibilidad del EPT son pH, potencial rédox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución (Rieuwerts y col., 1998; Reichman, 2002; Silveira y col., 2003; Basta, 2004). Siendo el pH uno de los factores más importantes en la movilidad de los EPT y por ende en la biodisponibilidad de ellos, entre más ácido sea el medio mayor será la solubilidad de éstos. En el caso de vegetación, el termino más conveniente es fitodisponibilidad, el cual se refiere a la movilidad de los EPT presentes en las diversas fracciones mineralógicas cuando tienen la facultad de ser absorbidos por las plantas sobre todo influenciado por el contacto con ácidos orgánicos presentes en la rizósfera, sin embargo, se puede conocer la fitodisponibilidad determinando la fitoaccesibilidad de los EPT mediante una solución de ácidos orgánicos, conocida como solución extractante, ésta solución no ha sido estandarizada debido a que su composición depende de un gran número de factores ambientales y biológicos, como son la especie vegetal, el tipo de estrés al que está sujeta, y la biodiversidad microbiana de la rizósfera, en el presente trabajo se tomará como referencia la solución propuesta por Vázquez (2007), como una solución extractante para obtener una estimación preliminar de la fracción fitoaccesible.

#### **2.14 Efectos de EPT sobre algunas funciones biológicas**

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

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

Por otro lado, elementos como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U no tienen funciones biológicas significativa como elementos traza y se consideran tóxicos (Barea, 2002).

Mientras que algunos elementos no implican peligro para los sistemas biológicos; en cambio, algunos metales y metaloides, como el Se y el As, respectivamente, son potencialmente tóxicos, en dependencia de su concentración. Es importante mencionar que si este tipo de elementos se encuentran biodisponibles pueden ocasionar problemas de intoxicación. En este sentido, la forma química de un elemento, tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el suelo; ésta, a su vez, depende de la fuente de contaminación y de la química del suelo del sitio contaminado (Nies, 1999).

### **2.15 Mecanismos para la bioacumulación de EPT en plantas**

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

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

ácidos orgánicos, azúcares, aminoácidos y péptidos a través de las plantas a nivel rizosférico (Baker, 1981).

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

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

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

## **2.16 Fitorremediación**

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

La rizodegradación se lleva a cabo en el suelo rizosférico que rodea a las raíces. Las sustancias excretadas son ácidos orgánicos de bajo peso molecular que ayudan a la estabilización o extracción de los elementos potencialmente tóxicos hacia el interior de las especies vegetales. Durante la fitoextracción, los contaminantes son captados por las raíces (fitoacumulación), y posteriormente éstos son traslocados y/o acumulados hacia los tallos y hojas (fitoextracción). En la fitoestabilización, las plantas limitan la movilidad y

biodisponibilidad de los contaminantes en el suelo, debido a la producción en las raíces de compuestos químicos que pueden adsorber y/o formar complejos con los contaminantes, inmovilizándolos así en la interfase raíces suelo (Sellers, 1999).

### **2.17 *Asphodelus fistulosus***

*Asphodelus fistulosus* es una especie amacollada que a primera vista puede parecer una gramínea. Es de origen mediterráneo, desde la época colonial se ha extendido en muchas partes de la república mexicana, sobre todo en el centro, principalmente a lo largo de las carreteras y en regiones semisecas. También se observa en vegetación de matorral xerófilo, y por lo tanto es considerada como invasiva. Su distribución en Norte América es en Estados Unidos y México. En México está registrada en Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Estado de México, Nuevo León, Querétaro, San Luis Potosí, Tamaulipas, Tlaxcala y Veracruz. Su tamaño puede alcanzar los 65 cm de altura. Su tallo es subcilíndrico (de 8 a 25 cm de largo). Las hojas de *Asphodelus fistulosus* son lineares y pueden alcanzar hasta 91 cm de longitud y de 2 a 3 mm de diámetro, son semejantes a una gramínea, pero huecas de ahí surge el nombre de *fistulosus* (hueca en medio con los extremos cerrados, como popote), acuminadas, con rayas angostas longitudinales y algo ásperas al tacto, verde-azulosas o ligeramente azul-grisáceas, vainas de 2 a 4,5 cm de largo, membranoso escariosas. Tiene flores de seis segmentos, color blanco o rosado y una raya oscura, de menos de 1 cm en diámetro, en espiga, el fruto es una cápsula globosa sobre un pedicelo de aproximadamente 0,5 cm (Calderón y Rzedowski, 2005).

Se ha encontrado presencia de *Asphodelus fistulosus* en sitios impactados por EPT derivado de las actividades mineras, y se ha reportado que es capaz de acumular metales pesados en su biomasa, hasta 12 mg Cd/kg y hasta 115 mg Pb/kg en *A. fistulosus* que crecen sobre residuos mineros en Zacatecas (González, 2006), 112 mg Cd/kg y hasta 856 mg Pb/kg en *A. fistulosus* que crecen en jales de Zimapán (Hernández, 2009). (Anexo 24).

## 2.18 *Nama* sp

Las especies *Nama* son plantas herbáceas anuales, cuentan con un género de 40 o más especies, distribuidas principalmente del suroeste de los Estados Unidos a México; algunas se encuentran en Centroamérica, las Antillas y el oeste de Sudamérica.

Estas plantas se distinguen por ser perennes o subfruticasas, erectas o postradas, densa o esparcidamente piloso-hispidas, hirsutas o seríceas, a menudo glandulares; tallos generalmente ramificados, variablemente pubescentes, a veces alados; hojas alternas o rara vez opuestas, sésiles o pecioladas, láminas por lo general enteras, ocasionalmente dentadas, onduladas; inflorescencias en forma de cimas reducidas, laterales o terminales, a veces las flores solitarias o en pares, en las axilas de las hojas superiores; cáliz 5-lobado, dividido casi desde la base, los lóbulos subiguales, generalmente acrescentes en el fruto, lineares, linear-lanceolados a linear-espatulados; corola 5-lobada, campanulada o infundibuliforme, rara vez tubular o hipocraterimorfa, blanquecina a purpúrea, usualmente excediendo al cáliz, algunas veces pubescente por fuera; estambres por lo general inclusos, filamentos insertos a diferentes alturas en el tubo de la corola, algunas veces desiguales en longitud, la porción adnada al tubo de la corola con o sin márgenes libres, generalmente glabros, anteras ditécas, ovoideas a subglobosas, de dehiscencia longitudinal; ovario súpero o semi-ínfero, ovoide a largamente ovado, por lo general más o menos pubescente, unilocular, en ocasiones aparentando ser bilocular debido al crecimiento hacia el centro de las placentas parietales, estilos 2, filiformes, por lo común libres, pero algunas veces parcial o casi totalmente unidos, estigmas pequeños, capitados; cápsula generalmente ovoide a largamente elipsoide, a veces globosa o subcilíndrica, membranosa o cartilaginosa, con dehiscencia loculicida o rara vez septicida, glabra o variablemente pilosa; semillas pocas a numerosas, por lo general 6 a 100, de color café a amarillentas, la cubierta diversamente foveolada, reticulada, punteado-alveolada o algunas veces lisa. (Brand y col., 2001). La muestra de *Nama* sp que se recolectó en Cerro de San Pedro no pudo ser identificada al nivel de especie.



### 3. JUSTIFICACION

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

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





#### **4. HIPÓTESIS**

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

#### **5. OBJETIVOS**

##### **5.1 Objetivo General**

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

##### **5.2 Objetivos específicos**

1. Determinar las concentraciones totales de As, Cd y Pb en sedimentos y suelos rizosféricos.
2. Calcular la correlación entre concentraciones móviles de As, Pb y Cd en suelos rizosféricos y la bioacumulación en *A. fistulosus* y *Nama* sp.
3. Determinar la bioacumulación de As, Pb y Cd en los órganos de *A. fistulosus* y *Nama* sp y determinar su factor de bioacumulación.



## **6. METODOLOGÍA**

El presente trabajo se realizó durante el periodo enero 2010 a agosto del 2011, en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí en el Laboratorio de Remediación ambiental del Instituto de Metalurgia, y forma parte del Proyecto de investigación PROMEP/UASLP/10/CA19 “Caracterización del impacto ambiental asociado a un depósito no controlado de residuos generadores de drenaje ácido de roca”, del Cuerpo Académico de Tecnología Ambiental de la Facultad de ingeniería dentro del marco de la Convocatoria de Apoyo al fortalecimiento de los cuerpos académicos consolidados y en vías de consolidación 2011.

### **6.1 Localización geográfica**

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

### **6.2 Desarrollo del experimento**

#### **6.2.1 Muestreo prospectivo**

Se realizaron dos visitas preliminares para conocer el sitio de estudio. La primer visita se realizó el 19 de febrero 2010, en donde se recorrió el Cerro de San Pedro para observar las coloraciones del suelo e identificar los procesos de alteración de los residuos por procesos de intemperización como se puede observar en la Figura 11, caracterizados por color ocre teóricamente asociados a precipitaciones de oxihidróxidos de hierro, amarillo a azufre elemental y coloraciones blancas a sulfatos. Se realizó la descripción de lo observado en campo con respecto al drenaje ácido de mina como resultado de lluvias en días previos.



**Figura 11 Residuos mineros dispuestos a los lados del arroyo intermitente de Cerro de San Pedro. a) Evidencias de residuos generadores de Drenaje ácido de roca. b) Erosión de residuos y alteración de las fase mineralógicas con evidencias de oxidación de sulfuros a sulfatos por los tipos de coloración**

La segunda visita se realizó el 2 de marzo del 2010, con el objetivo de identificar las especies vegetales nativas en el sitio de estudio así como sus características, se identificaron más de 45 especies vegetales en el sitio, de las cuales se eligieron *A. fistulosus* y *Nama* sp por ser las dominantes fisonómicas en el sitio y por tener características de acumulación de EPT debido a que se han encontrado en otros sitios contaminados con condiciones similares a Cerro de San Pedro.

### **6.2.2 Tipo de muestra y análisis químicos**

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

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

adelante. Las muestras de suelos se les realizaron análisis fisicoquímicos descritos más adelante.

### 6.3 Recolección de las muestras

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

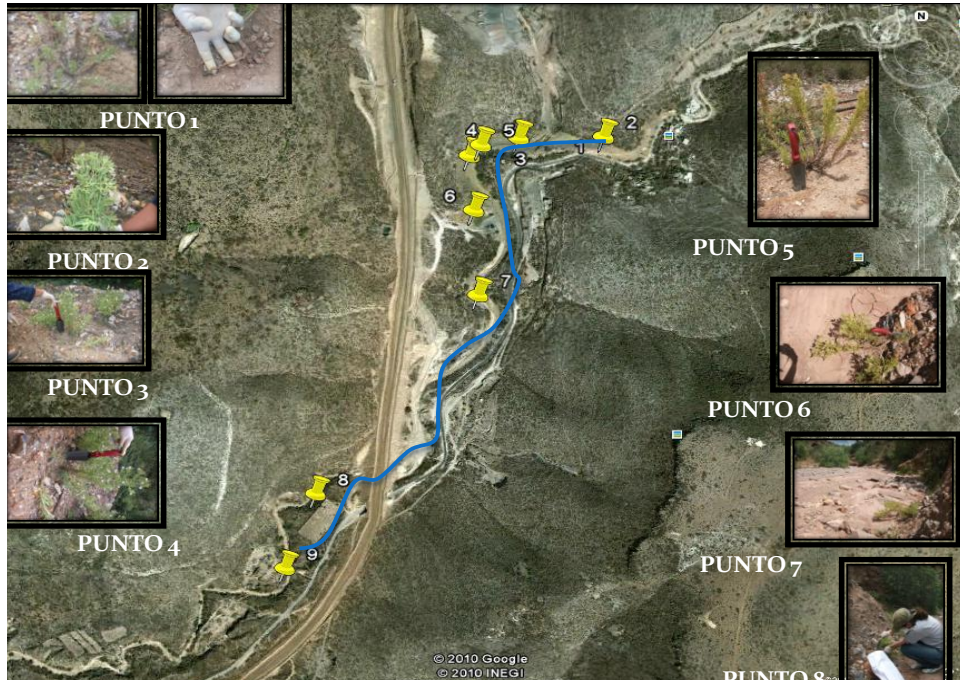
Por cada punto de muestreo se obtuvo muestras de la especies vegetales, del suelo rizosférico y del sedimento, cada muestra con su respectivo duplicado, la cuales fueron procesadas.

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



**Figura 12 Gradientes de muestreo. a) Longitudinal b) Transversal**

El primer muestreo se realizó en septiembre del 2010 y se establecieron 8 puntos de muestreo los cuales fueron georeferenciados (Tabla 2) como se observa en la Figura 13. Se colectaron tres tipos de muestra, sedimentos, suelos rizosférico y especies *Nama* sp.



**Figura 13 Imagen satelital del muestreo 1 *Nama* sp en el arroyo de Cerro de San Pedro.**

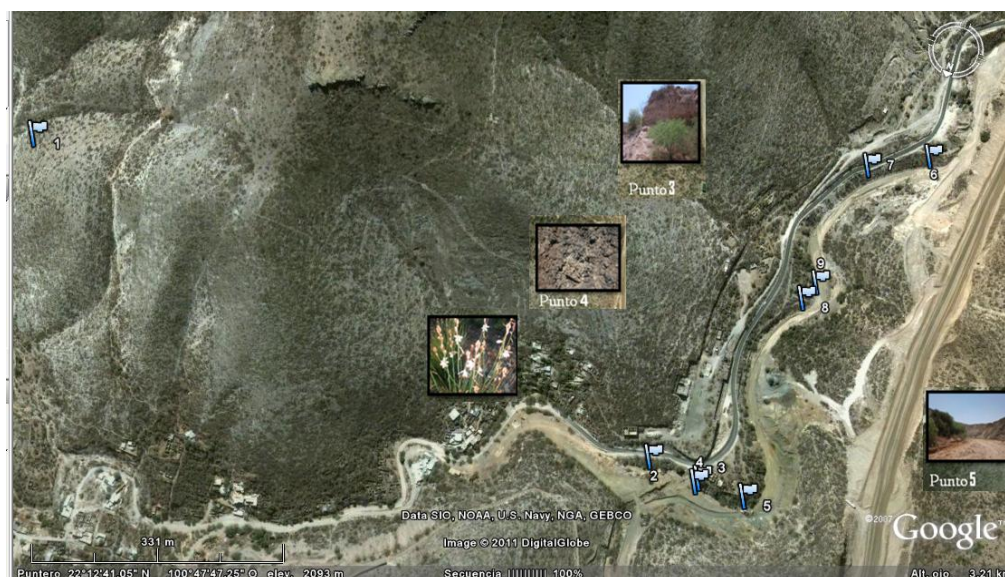
En la Tabla 2 se indica la posición geográfica y la identificación de las muestras por medio de sus siglas referente al punto de muestreo y la matriz; planta (P), que a su vez se divide en tallo (T), raíz (R) y hoja (H), suelo rizosférico (SR), sedimento (S), con respecto a la especie *Nama* sp, cabe mencionar que el muestreo se realizó de manera descendente respecto a los residuos.



**Tabla 2 Segundo muestreo de *Nama* sp**

IDENTIFICACIÓN DE MUESTRA			Localización		
Planta tallo (T), raíz (RZ), hoja (H)	Suelo rizosférico (SR)	Sedimento (S)	N	O	msnm
N1	NSR1.2	N1S	22° 12' 48.4''	100° 48' 17.3''	2018
N1.2	NSR1.2				
N2	NSR2	NS2	22° 12' 48.4''	100° 48' 23.3''	2016
N3	NSR3	NS3	22° 12' 47.0''	100° 48' 26.8''	2008
N4	NSR4	NS4	22° 12' 47.8''	100° 48' 26.0''	2001
N5	NSR5	NS5	22° 12' 42.9''	100° 48' 26.5''	2005
N6	NSR6	NS6	22° 12' 36.4''	100° 48' 26.2''	1976
N7	NSR7	NS7	22° 12' 20.9''	100° 48' 38.0''	1961
N8	NSR8	NS8	22° 12' 15.0''	100° 48' 40.3''	1962

El segundo muestreo se realizó en octubre del 2010 y se llevaron determinaron nueve puntos de muestreo, los cuales fueron georeferenciados (Figura 14). Cabe mencionar que en el muestreo de *Asphodelus fistulosus* (Muestreo 2) se comenzó a recolectar las muestras anteriormente a las muestras del muestreo de *Nama* sp (Primer muestreo).



**Figura 14 Imagen satelital del tercer muestreo relacionado con *A. fistulosus* en el arroyo de Cerro de San Pedro**

**Tabla 3 Identificación de las muestras por medio de sus siglas referente al punto de muestreo y la matriz (Planta, SR y S).**

Identificación de muestra			GEOREFERENCIA		
Planta tallo (T), raíz (RZ), hoja (H) de <i>A. fistulosus</i>	Suelo rizosférico (SR)	Sedimento (S)	N	O	msnm
A1	ASR1	AS1	22° 12' 56.6"	100° 47' 49.4"	2033
A2	ASR2	AS2	22° 12' 48.3"	100° 47' 20.9"	2007
A3	ASR3	AS3	22° 12' 48.4"	100° 48' 23.4"	2007
A4	-	AS4	22° 12' 48.6"	100° 48' 23.3"	2006
A5	ASR5	AS5	22° 12' 48.4"	100° 48' 25.6"	2017
A6	ASR6	AS6	22° 12' 31"	100° 48' 29"	1982
**	**	AS7	22° 12' 32.5"	100° 48' 26.2"	1966
**	**	AS8	22° 12' 39.3"	100° 48' 25.3"	1980
**	**	AS9	22° 12' 38.4"	100° 48' 25.7"	1980

\*\* No se encontró presencia de *A. fistulosus*

#### 6.4 Preparación de muestras

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



#### **6.4.1 Muestras de suelo rizosférico y sedimentos**

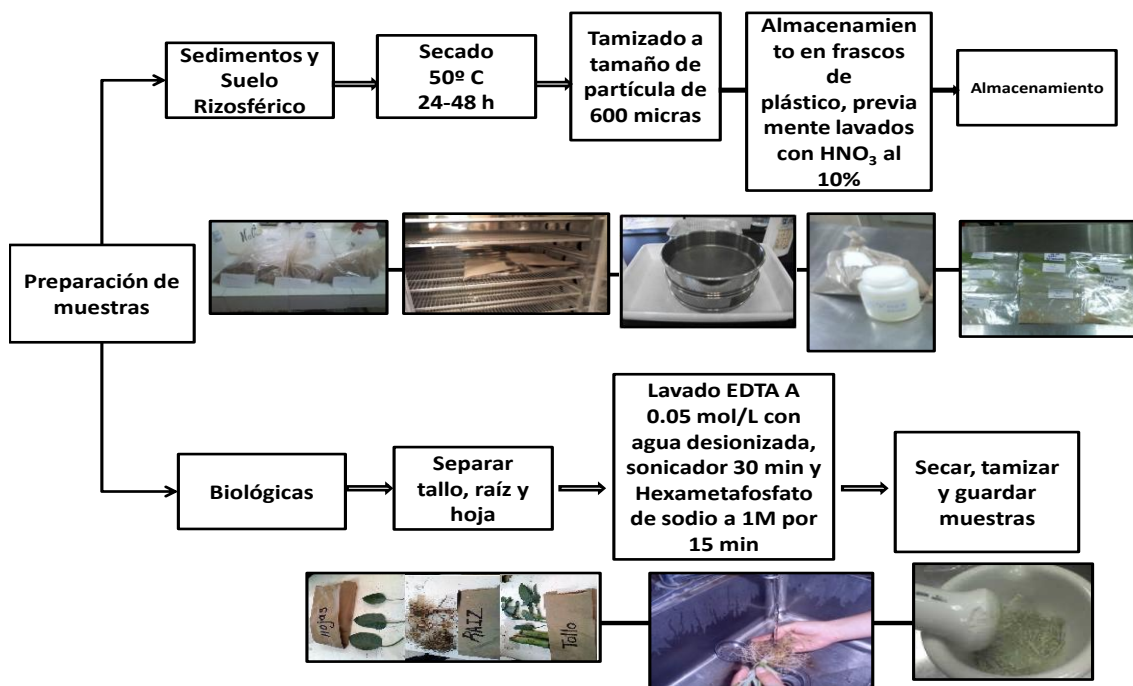
Las muestras de SR y S se secaron en un horno a 45-50° C hasta peso constante, posteriormente se tamizaron a tamaño de partícula de 600 micras. Se almacenaron en frascos de plástico previamente lavados con HNO<sub>3</sub> al 10%. Se guardaron en un lugar libre de humedad hasta su análisis (Vázquez, 2007).

#### **6.4.2 Muestras de las especies vegetales**

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

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

Una vez lavadas las secciones de las plantas se secaron en una estufa a 50°C a peso constante. Se almacenaron en frascos de plástico previamente lavados con HNO<sub>3</sub> al 10% y se guardaron en un lugar libre de humedad hasta su análisis (Figura 15).



**Figura 15 Flujo de preparación de muestras en el laboratorio**

### 6.5. Digestión ácida total

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

Las muestras de suelos (sedimentos y suelos rizosféricos) fueron digeridas con una solución de 16 mL HNO<sub>3</sub>/HCl en una relación 3:2 v/v, con una presión de 0-300 psi por 10 minutos y una rampa de temperatura hasta 150°C, con un enfriamiento de 5 minutos. Posteriormente, las muestras obtenidas fueron filtradas con papel Whatman No. 5 (poro de 2.5 µm) y analizadas por espectrometría de absorción atómica (EAA). Las determinaciones se realizaron por duplicado para cada muestra. Las muestras biológicas tuvieron el mismo tratamiento a diferencia que sólo se usó HNO<sub>3</sub> y son cinco etapas de 30 minutos cada una, cuya condición control es la presión que fue ascendiendo en cada etapa; 20, 40, 85, 150 y 200 psi respectivamente y la temperatura no ascendió a más de 120 °C.

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

### **6.6 Factor de bioacumulación (FBC)**

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

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

En donde,

CfP es la concentración del metal en el tejido de la planta (mg/kg peso seco) al final del tratamiento y CiS es la concentración del metal en el medio. Se determinaron los factores de bioacumulación de las especies de *Nama sp* y *A. fistulosus*.

### **6.7 Control de calidad**

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

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

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

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

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

### **6.8.1. Las fracciones bioaccesibles**

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

### **6.8.2. Las fracciones que pueden mobilizarse por el contacto con agua meteórica**

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

El Método ASTM D3987-85 se empleó para simular los procesos de disolución de los residuos cuando estos entran en contacto con agua meteórica. La fracción soluble de las muestras geológicas, se determinó con 1 g de muestra y 20 mL de agua desionizada cuyo pH fue ajustado a pH 5.5 introduciendo CO<sub>2</sub> por burbujeo.

### 6.8.3. Las fracciones intercambiables catiónicamente

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

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

**Tabla 4 Protocolo de extracción secuencial selectiva modificada para cationes (Vázquez, 2007)**

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

### 6.8.4. Las fracciones de As intercambiables aniómicamente

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

incluyó un paso de extracción en dos etapas de agitación de 24 h con 20 mL de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (1.5 M) del residuo obtenido después de la extracción de la fracción asociada con carbonatos. Posterior a este periodo de extracción se continuó con el procedimiento de ESC, recuperando por centrifugación y filtración los sobrenadantes de cada paso de extracción, aforando a 25 mL y acidificación con  $\text{HNO}_3$ . A esta prueba también se le realizaron ciertas modificaciones en las concentraciones del extractante y tiempo de exposición en la etapa soluble, tal como se observa en la tabla 5.

**Tabla 5 ESA modificado para la determinación de la fracción intercambiable aniónicamente de As (Vázquez, 2007).**

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

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

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

**Tabla 6 Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA) para evaluar elementos potencialmente tóxicos**

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

## **6.9 Análisis Físicoquímicos y granulométricos**

### **6.9.1 Determinación de pH**

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

### **6.9.2 Determinación de textura**

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

### **6.9.3 Determinación Conductividad eléctrica (CE)**

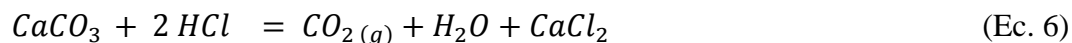
Esta técnica mide la capacidad de la solución de una matriz para conducir una corriente eléctrica y el resultado expresa indirectamente la concentración total de sales solubles. La CE se cuantifica por conductimetría en una mezcla de sólidos; el suelo con agua desionizada (relación 1:5), mezclada durante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

### **6.9.4 Densidad de la muestra**

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

### 6.9.5 Determinación volumétrica de carbonatos en sólidos

Los resultados obtenidos en difracción de rayos X indicaron la presencia mayoritaria de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); debido a lo anterior se estableció la determinación de carbonatos considerando la Ec. 6, que ocurre con el grupo de la calcita.



La presencia de carbonatos fue evaluada montando una bureta de 50 mL constituido de un embudo de separación, matraz kitasato de 250 mL con tapón de caucho, soporte universal, bureta de 50 mL y un tubo de ensaye de plástico de 10 mL como se muestra en la Figura 16. Una vez montado el sistema, se añadió aproximadamente 500 mL de agua desionizada en el embudo de separación, se cerró se dejó estabilizar el sistema a temperatura y presión constante. Posteriormente se hizo reaccionar un blanco de  $\text{CaCO}_3$  de 0.1 g y 5 mL de ácido clorhídrico al 50 % dentro del matraz, al mismo tiempo que se abre el embudo de separación para permitir el desplazamiento de agua en función del desprendimiento de dióxido de carbono como se representa en la Ec. 8.

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





**Figura 16 Sistema empleado para determinación volumétrica de carbonatos en suelos.**

## **6.10 Análisis estadístico**

### **6.10.1 Desviación estándar**

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

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

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

### 6.10.2 Porcentaje del error

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

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

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

### 6.10.3. Análisis univariado

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

### 6.10.4. Análisis de varianza y correlaciones

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

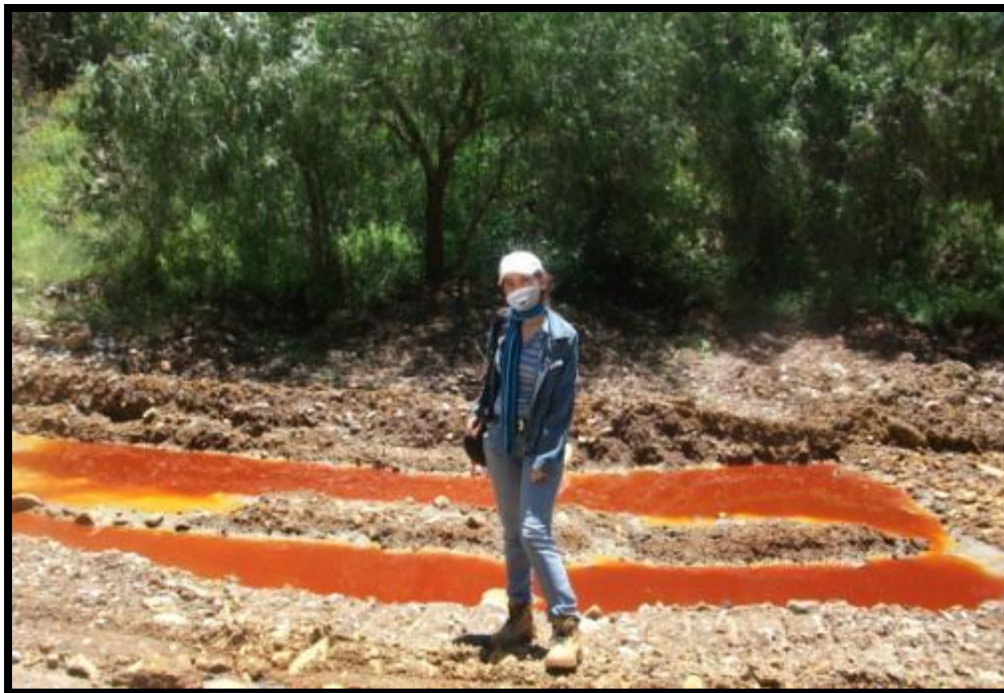
## **7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

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

Durante estas visitas de campo, al sitio de estudio, se identificaron más de 48 especies vegetales, de las dominantes fisonómica en el arroyo intermitente de Cerro de San Pedro se encontraron *Brickellia veronicifolia*, *Reseda luteola*, *Nama* sp, *Asphodelus fistulosus* entre otras especies. Se eligieron *Nama* sp y *A. fistulosus* por que fueron las especies que predominaban durante todo el año, ambas especies crecen y se dispersan sobre los residuos, y se encuentran a través de todo el arroyo que incluye los depósitos no confinados de residuos y se ubica cerca del lecho de la carretera siendo esta zona la de mayor contenido de materia orgánica. La extensión longitudinal considerada en esta evaluación fue de 2.9 km.

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

En la época de lluvia se realizó una visita a campo y se observó presencia de drenaje ácido de mina en el arroyo el cual se encuentra frente a los depósitos de residuos (Figura 17).



**Figura 17 Evidencia de la presencia de drenaje ácido de mina en el cauce del arroyo de San Pedro durante época de lluvia.**

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

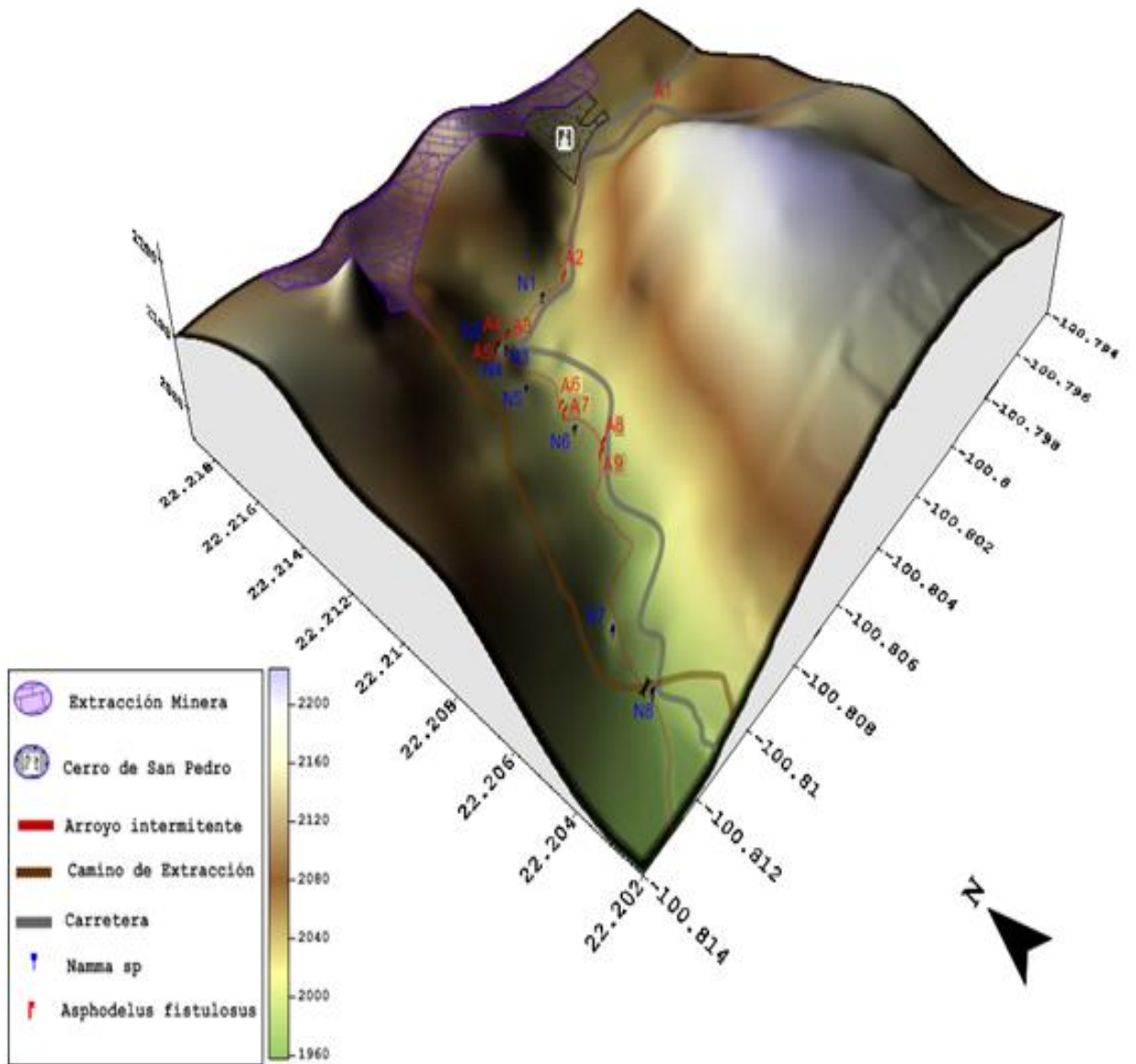
El relieve del sitio tiene depresiones que permiten la erosión del suelo, estas promueven un mecanismo de transporte físico de partículas de las regiones de alta energía al sedimentarse en las zonas de baja energía sobre el cauce del arroyo. También influye en gran medida el talud que existe, el cual es de  $70 \pm 5$  m considerando el transecto del muestreo longitudinal de 2.9 km (Figura 18).



**Figura 18 Mapa de relieve de Cerro de San Pedro**

En la Figura 19 se muestra un mapa del sitio de estudio generado en surfer® donde se aprecia las variaciones de altitud del sitio. En este mapa se muestra como punto A2 el inicio de la dispersión asociada a los residuos no confinados del lugar. En este punto, se recolectó la segunda muestra de *A. fistulosus*. Los puntos identificados entre N1 a N8 corresponden al muestreo de *Nama* sp. Específicamente entre los puntos N4 a N6 se observó presencia de DAM.





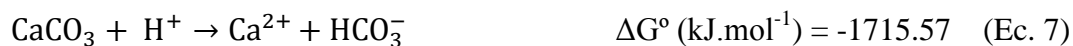
**Figura 19** Mapa de altitud de Cerro de San Pedro mostrando los puntos de muestreo (Elaborado con Surfer v. 8, 2011)

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

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

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

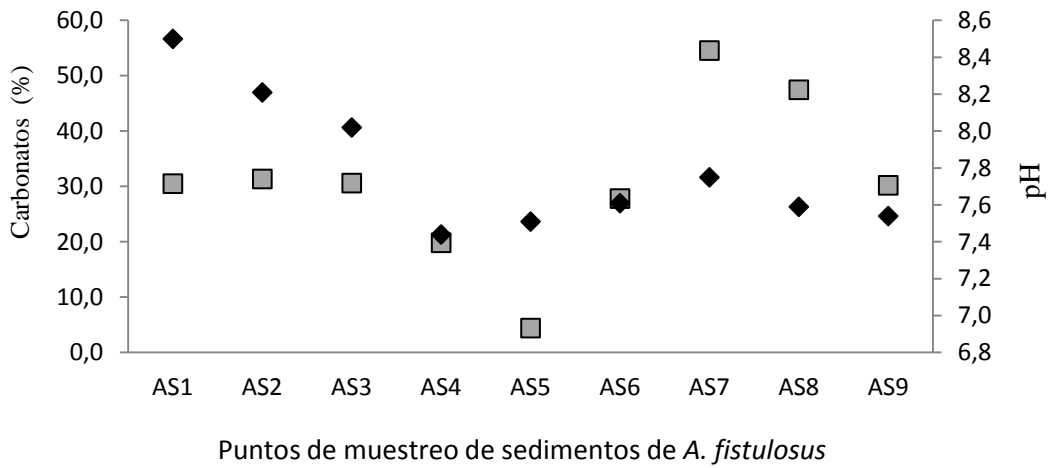
Generalmente, la presencia de carbonatos y de otras especies minerales asociadas a hidróxidos, aluminosilicatos u óxidos metálicos permite neutralizar la acidez en suelos impactados por DAM (Blowes y col., 2003). Una de las principales fases mineralógicas que se presentan en suelos carbonatados es la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



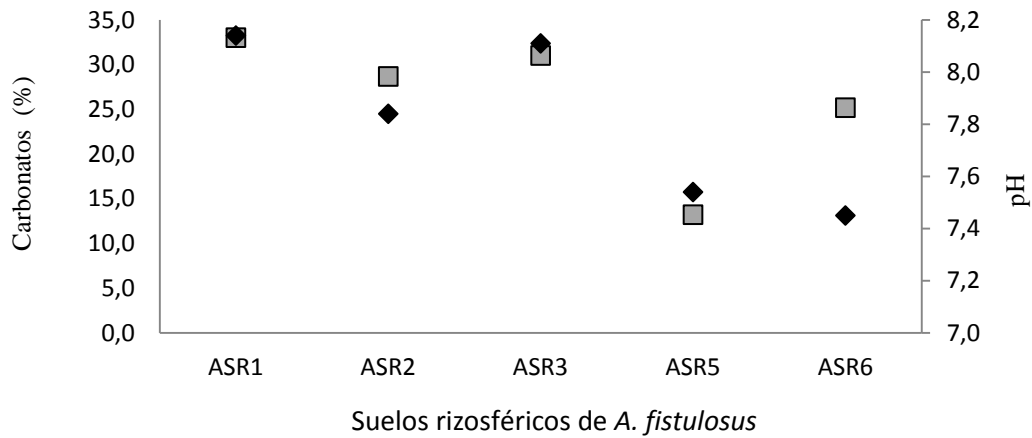
La presencia de calcita en cantidades relativamente elevadas conlleva a condiciones de alcalinidad (pH 9), favoreciendo la presencia de grupos hidroxilos en solución, formando hidroxicomplejos metálicos (solubles o precipitados de los mismos).

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

En ambos casos, es posible observar un decaimiento en el porcentaje de carbonatos aproximadamente a la misma distancia longitudinal del origen, que va acompañado con una disminución en el pH. El pH es aproximadamente de una unidad (con referencia entre el valor mínimo y el máximo localizado aguas arriba) y de 0.4 (con referencia al valor mínimo y el máximo localizado aguas abajo). En el caso de la variación del porcentaje de carbonatos este se encuentra entre 25 (con respecto a aguas arriba) y 55 (con respecto a aguas abajo). Lo anterior puede considerarse como una respuesta a la variabilidad de las fases mineralógicas de las muestras asociado a los procesos de alteración.



**Figura 20** Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en sedimentos de *Asphodelus fistulosus*;  $\square$  % Carbonatos,  $\blacklozenge$  pH.



**Figura 21** Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en suelos rizosféricos de *Asphodelus fistulosus*;  $\square$  % Carbonatos  $\blacklozenge$  pH.



Las Tablas de resultados sobre el % de carbonatos (% CO<sub>3</sub>) y pH en los sedimentos y suelos rizosféricos están ubicadas en la sección 11, Anexos 4 respectivamente. La Tabla 7 presenta los valores de la correlación entre el porcentaje de carbonatos y el pH en sedimentos y suelos rizosféricos (p= 0,05 para n=18).

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

<b>Correlación</b>	<b>% Car (S)</b>	<b>% Car (SR)</b>
<b>pH (S)</b>	0.78	
<b>pH (SR)</b>		0.76

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

Asimismo, se determinó la densidad aparente y porcentaje de materia orgánica para los dos tipos de muestras (S y SR), encontrándose que la densidad es similar para ambos tipos de muestra  $2.6 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ , el contenido de materia orgánica el cual fue de  $1.54 \pm 0.2$  y  $2.0 \pm 0.4$  %, para sedimentos y suelos rizosféricos.

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

El muestreo se realizó de manera dirigida con la finalidad de obtener muestras con características diferentes respecto al sitio, cabe mencionar que el terreno es irregular, en éste se observaron depresiones y coluviones principalmente en el lecho del arroyo. En el lecho del arroyo se colectaron muchos de los sedimentos mientras que las especies vegetales, así como sus suelos rizosféricos fueron colectadas generalmente en la zona con bajo impacto de arrastre hídrico de partículas, el cual se encuentra a un lado del arroyo. El punto 1 de muestreo se caracteriza por estar alejado de la fuente de contaminación. Los puntos de muestreo del 2 al 9 son muy diferentes en cuanto a los procesos de alteración de los residuos observados. En el punto de muestreo 2 y 3 se observó que la fuente de contaminación no influye directamente. En el punto de muestreo 4 se observó diferentes tonalidades en la deposición de los residuos, tales como rojizas, ocre, verdes y azules, las

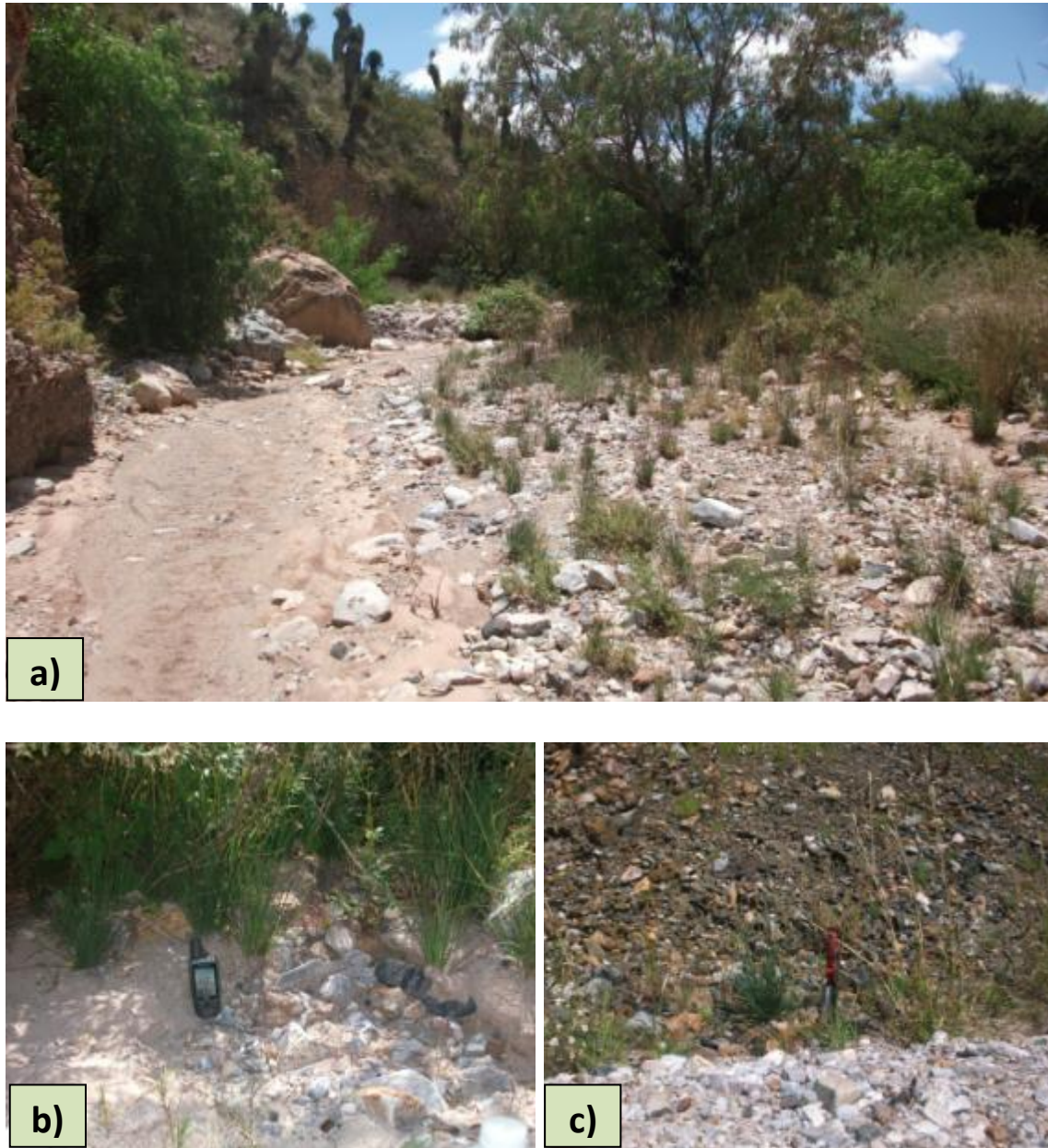
cuales reflejan la oxidación de los residuos. En el punto de muestreo 6 se colectó material removido, erosionado y seco, en esta zona hay presencia de *Nama* sp. El punto 7 y 9 es un punto de acumulación, que se encuentra en el lecho del arroyo aguas abajo, el arrastre de partículas por vía hídrica se acumula en este punto que es una depresión, en el cual se forma un pequeño charco en época de lluvia. Los residuos del punto 9 se caracterizaron por ser partículas no compactas que se dispersan con facilidad.

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

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

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

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



**Figura 22** Condiciones físicas del lugar de muestreo de *A. fistulosus* (a) sobre el cauce del arroyo de cerro de San Pedro aguas abajo de la deposición de residuos (b y c) sobre la orilla del cauce del arroyo, muestras AS6 y AS4 respectivamente.

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

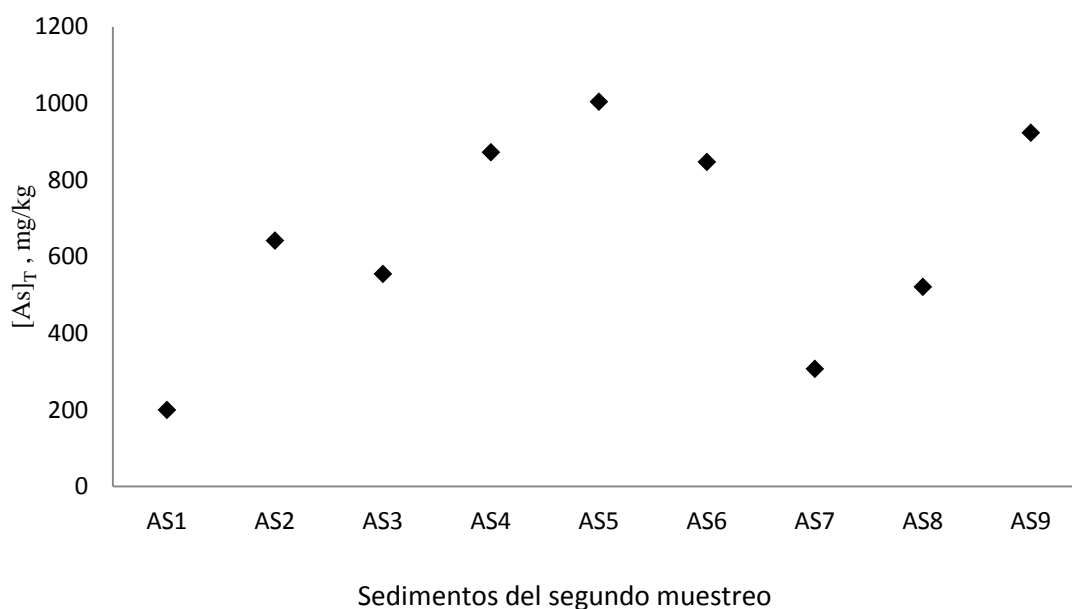
De acuerdo con los criterios establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, el arsénico, rebasa los límites máximos permisibles para suelos de uso agrícola/residencial (LMP1) (22 mg/kg) al igual que para los suelos de uso industrial

(LMP2) (260 mg/kg). Excepto por los puntos AS1 y ASR1, estos puntos de muestreo fueron recolectados lejos de la fuente de contaminación, cerca del pueblo de Cerro de San Pedro.

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

La concentración total de arsénico  $[As]_T$  en el sedimento y el suelo rizosférico tiene una correlación de 0.96 con un intervalo de confianza de  $p < 0.05$  para una  $n=10$  (cf. Anexo 6).

En la Figura 23 y 24 se observa el comportamiento de las concentraciones totales de arsénico,  $[As]_T$ , en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus*, respectivamente, para cada punto de muestreo.

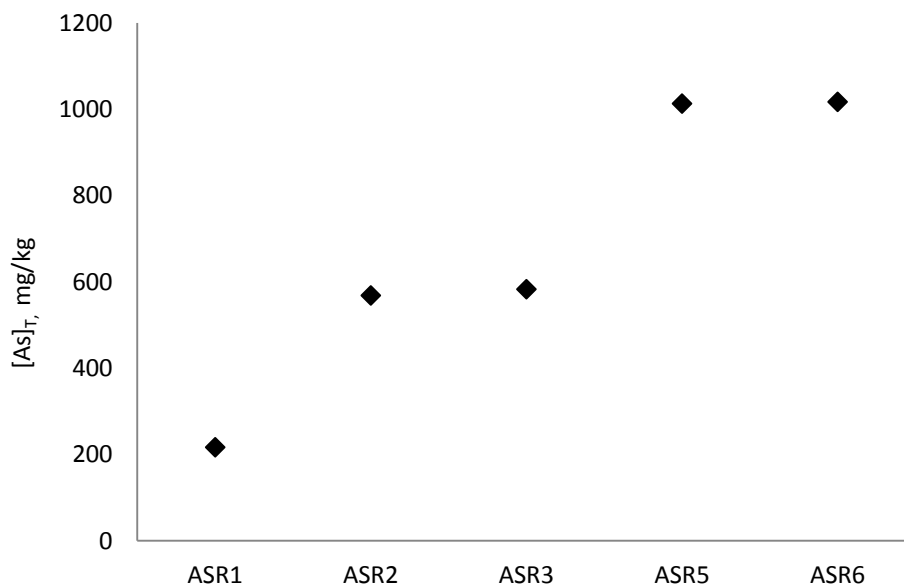


**Figura 23 Concentración total de arsénico en sedimentos**

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

considerable en la  $[As]_T$  en del punto AS8 al AS9, este sedimento proviene de un punto de acumulación, el cual recibe mayor influencia de arrastre hídrica de partículas, y donde se observó inundación en época de lluvias.

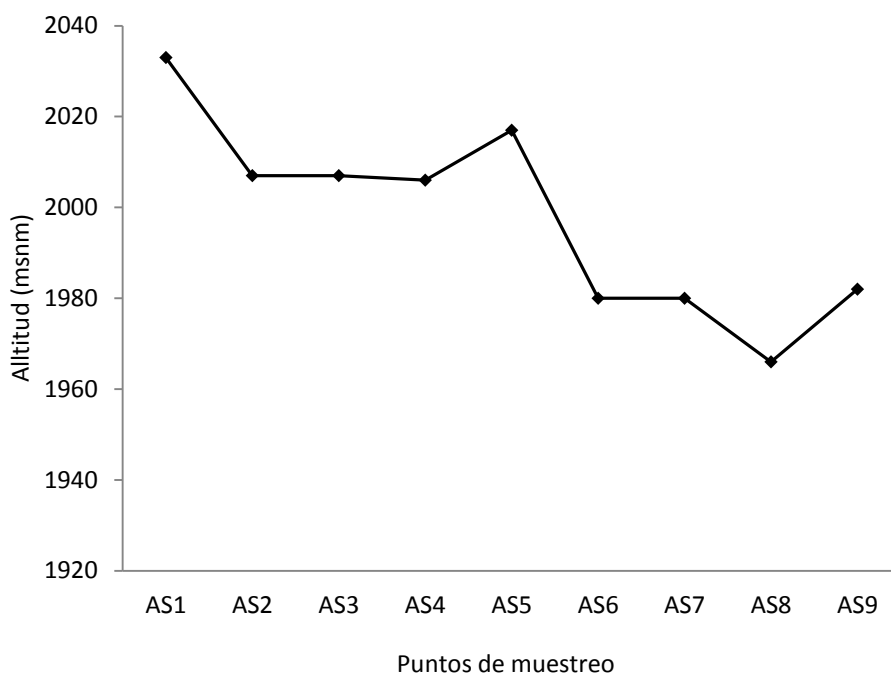
Los resultados de los suelos rizosféricos son similares a los encontrados en los sedimentos, lo cual se debe a que fueron tomados en el mismo punto, sin embargo la  $[As]_T$  es ligeramente mayor en los suelos rizosféricos que en los sedimentos, esto ocurre por que los sedimentos son aquellas partículas que se van depositando y están mas expuestas a ser arrastradas y no fijarse y/o acumularse, mientras que en los rizosféricos actúan fijadores como lo son la materia orgánica y sus compuestos orgánicos, e inclusive las raíces de las plantas.



Sedimentos del segundo muestreo

#### Figura 24 Concentración total de arsénico en suelos rizosféricos

Este comportamiento muestra que conforme se desciende aguas abajo la  $[As]_T$  aumenta, influenciado por ser estos puntos los más expuestos a las rutas de dispersión de partículas por vía eólica e hídrica, donde también interviene la pendiente, tal como se observa en la Figura 24.



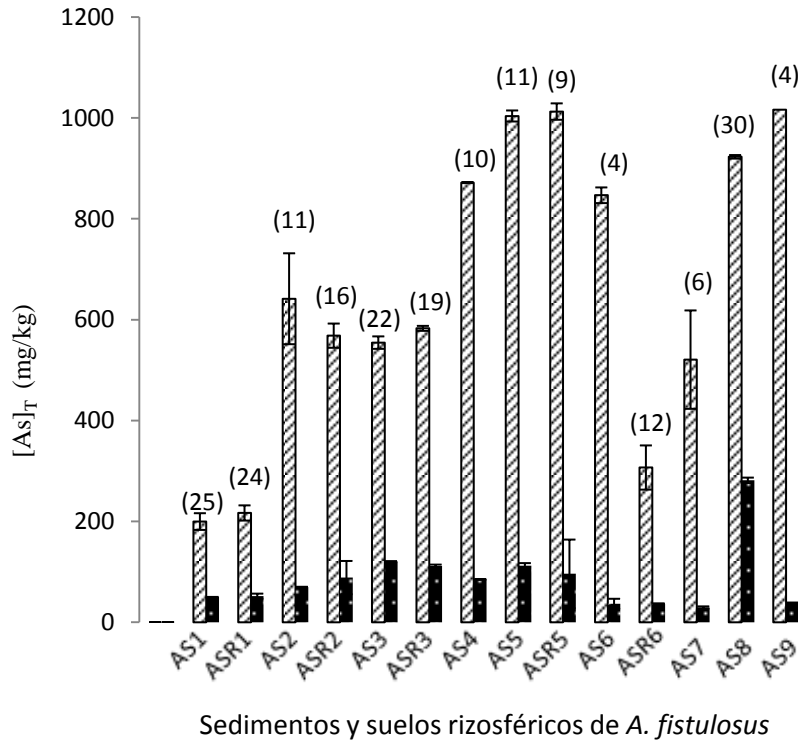
**Figura 25 Variación de la altitud con respecto al muestreo de sedimentos sobre el Cauce del arroyo San Pedro (segundo muestreo)**

Como se mencionó anteriormente la acumulación de EPT depende de diversos factores como el relieve del sitio, el talud que se observa en la Figura 25 muestra como el arrastre de las partículas se depositan principalmente en los coluviones que son los puntos AS4-AS5 los cuales resultaron tener la  $[As]_T$  más alta tanto en sedimentos como en suelos rizosféricos.

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

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

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



**Figura 26 Concentración total y bioaccesible de As en sedimentos (S) y suelos rizoférico (SR) de *A. fistulosus*; ▨ Concentración total, ■ Bioaccesibilidad. El número entre paréntesis representa el porcentaje bioaccesible con respecto a la concentración total.**

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

En la Figura 26 conforme se desciende por el gradiente, la bioaccesibilidad disminuye hasta un 4% es decir que el As está menos biodisponible en los últimos puntos de muestreo, indicando un probable proceso de atenuación natural. La bioaccesibilidad, como antes se mencionó, depende en gran medida en la forma geoquímica en el cual se encuentra el elemento contaminante. Todos los puntos de muestreo superan los límites máximos



permisibles de As de acuerdo a la NOM-147 SEMARNAT-2003 tanto en las concentraciones totales así como en las concentraciones bioaccesibles.

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

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

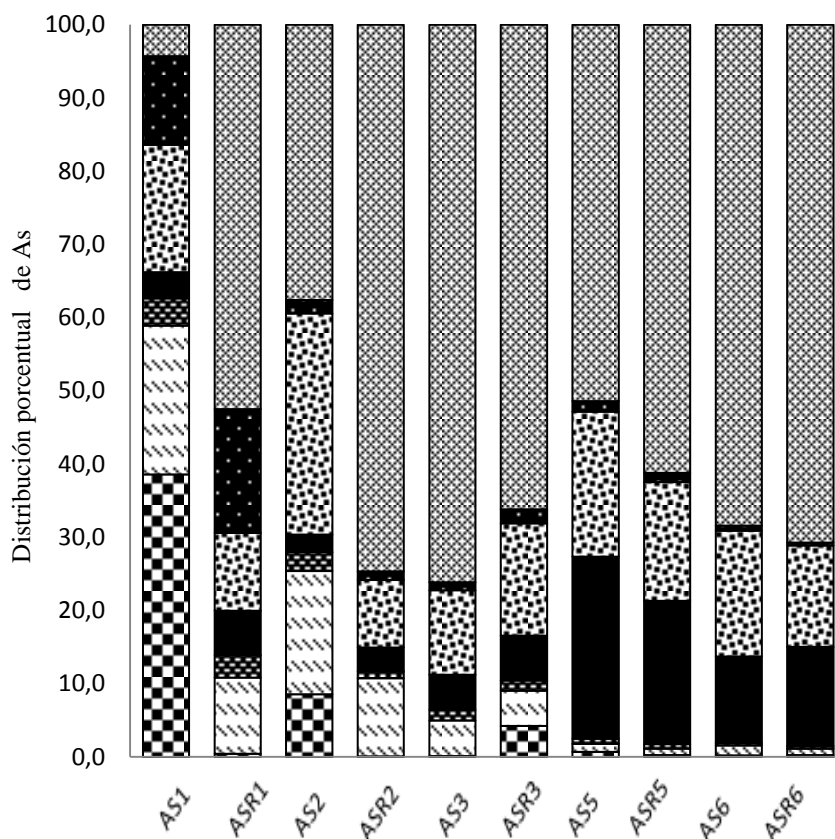
<b>Correlación</b>	<b>pH</b>	<b>% Carbonatos</b>
<b>Bioaccesibilidad (S)</b>	-0.61	-0.46
<b>Bioaccesibilidad (SR)</b>	0.25	-0.18

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

#### **7.2.5 Extracción secuencial aniónica (ESA) para As**

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

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



Sedimentos y suelos rizosférico de *A. fistulosus*

**Figura 27** Porcentaje de ESA para As en *A. fistulosus*; Fracción soluble, Intercambiable catiónico, Asociado a carbonatos, Intercambiable aniónicamente, Asociado a Oxihidróxidos de hierro y manganeso, asociada a materia orgánica y sulfuros y residual.

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

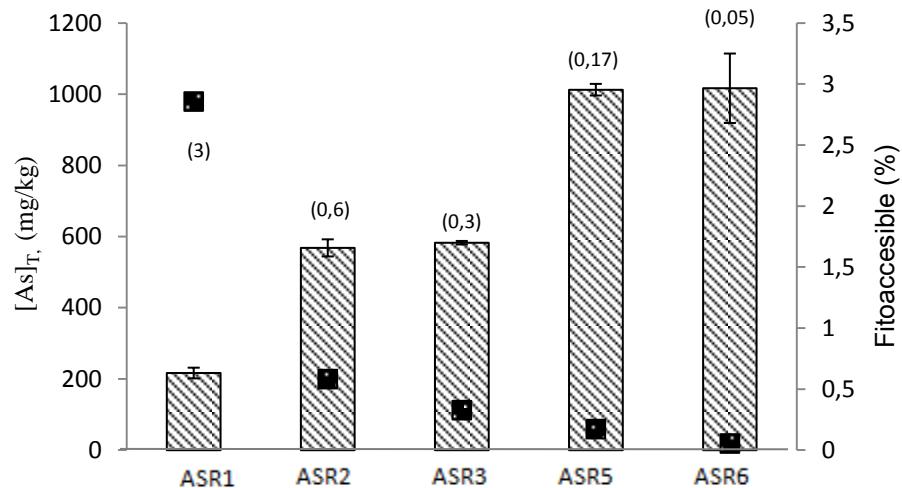
Conforme se avanza aguas abajo del gradiente longitudinal, el porcentaje de As asociado a la fracción soluble en agua meteórica disminuye, y el As soluble se encuentra predominantemente asociado a la fracción intercambiable catiónicamente, derivado a que ha tenido un tiempo de estabilización mayor. Se realizó una correlación entre la concentración de As asociado a la fracción carbonatada contra el porcentaje de carbonatos en los suelos y se encontró una correlación de 0.5. A partir del punto AS5 no se observó de

manera significativa As asociado a la fracción carbonatada como en los iniciales, este hecho puede atribuirse a que los carbonatos fueron consumidos para amortiguar el DAM en el cauce.

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

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

El análisis de fitoaccesibilidad para suelos rizosféricos simuló las condiciones de la rizósfera por medio de una solución de ácidos y se obtuvo como resultados que existe una fracción disponible asociado a la actividad biológica de la planta (Figura 28) y que podría ser traslocalizada al interior de *A. fistulosus*.



Suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

**Figura 28 Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la  $[As]_T$  en suelos rizosféricos de *A. fistulosus*; ▨ Concentración total, ■ Fitoaccesibilidad. El número entre paréntesis representa el porcentaje fitoaccesible con respecto a la concentración total.**

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

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

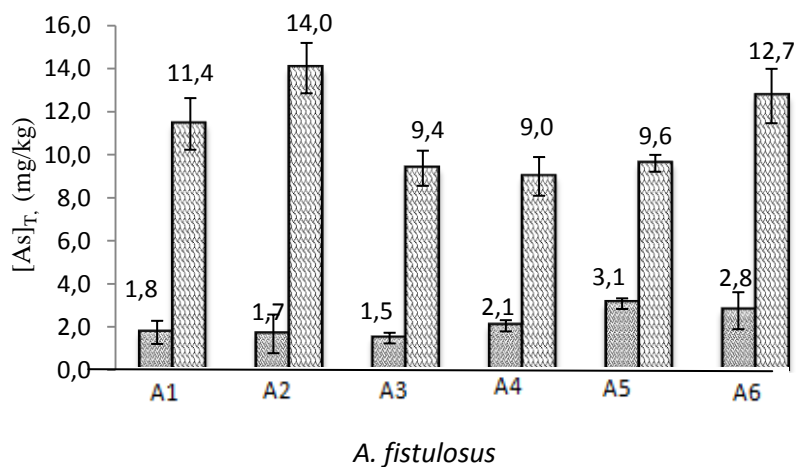
anterior podría explicar la mayor fitoaccesibilidad observada con este elemento cerca de estos puntos, imponiendo una cantidad de arsénico soluble a la cual podrían estar expuestas las especies vegetales y en consecuencia su posible bioacumulación.

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

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

### 7.2.7 Bioacumulación de As en *A. fistulosus*

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

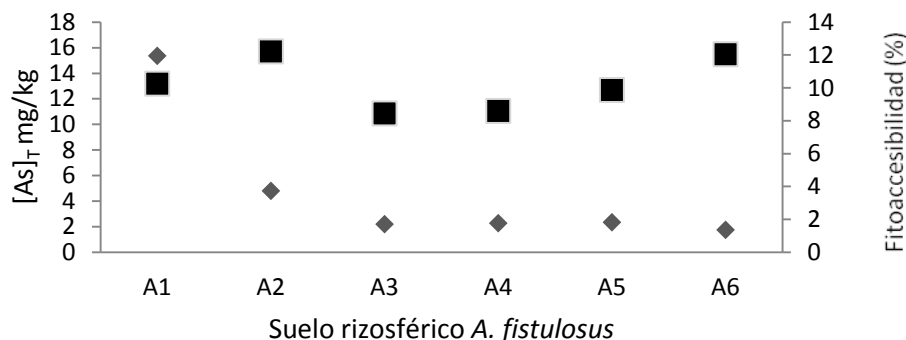


**Figura 29** Bioacumulación de As en *A. fistulosus*; ■ Hojas ▨ Raíz

Se observa en la Figura 29 mayor acumulación en las raíces que en las hojas, lo que ocurre con *A. fistulosus* es un proceso de estabilización por que fija el As en la zona rizosferica principalmente.

### 7.2.8 Correlación entre fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra bioacumulación en *A. fistulosus*

En la Figura 30 se muestra la correlación entre la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación total de As en la planta.



**Figura 30** Concentración de arsénico; ■ Bioacumulado en *A. fistulosus*,  
◆ Fitoaccesible en suelo rizosférico de *A. fistulosus*.

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

En el punto ASR1, en el cual se recolectó una planta situada lejos de la fuente de contaminación. En un principio se pensó que en ese sitio no habría presencia de As en el suelo, sin embargo, se presentó una concentración total considerable que supera por más de nueve veces los LMP. Este resultado se puede justificar debido a que en toda la zona existen evidencias de actividades mineras históricas y probablemente la dispersión de

arsénico en este punto tenga mayor relación con otros mecanismos de dispersión no asociados a los DAM de los residuos no controlados inicialmente referidos en este trabajo.

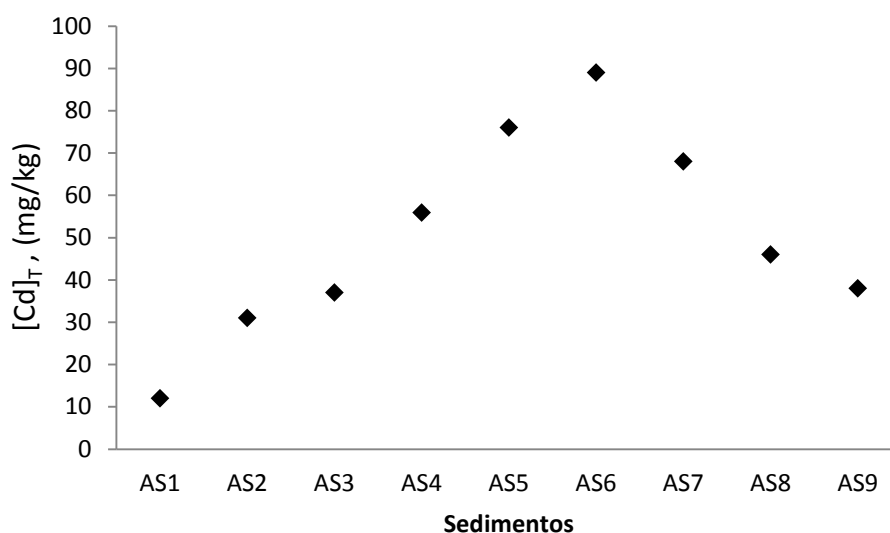


### 7.3 Resultados de Cd en muestreo 2 correspondiente con *A. fistulosus*

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

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

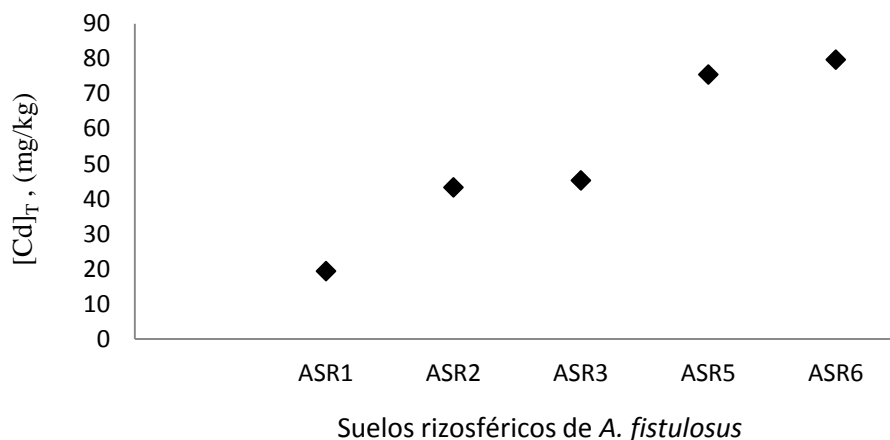
En la Figura 31 y 32 se observa la variación de las concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus* por cada punto de muestreo, siendo mayor en AS6 con una  $[Cd]_T$  de 89 mg/kg, mientras que el punto AS1 se presenta la menor concentración e igual a 12 mg/kg.



**Figura 31 Concentración total de cadmio en sedimentos**

Al inicio se observa un incremento en las concentraciones de cadmio conforme se avanza aguas abajo en el muestreo, sin embargo, después del punto AS7 la concentración de cadmio va disminuyendo, y posteriormente se vuelve a incrementar. Lo anterior podría estar asociado a que en los puntos de acumulación de material particulado coloidal de hierro (AS6 y AS7), estos probablemente no adsorben cadmio de tal forma que no se

concentra en los sedimento durante la disminución del caudal, llegando a depositarse por evaporación en zonas más alejadas que los puntos que pueden ser sumideros de hierro y arsénico.

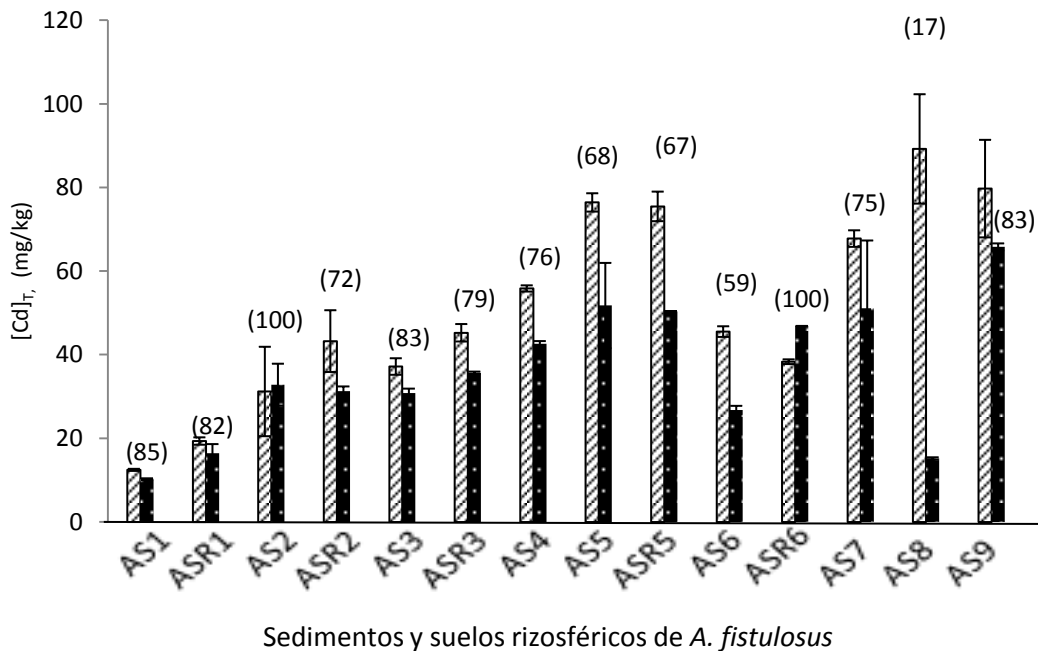


**Figura 32 Concentración total de Cd en suelos rizosféricos de *A. fistulosus***

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

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

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



**Figura 33 Concentraciones totales y bioaccesibles de Cd en sedimentos y suelos rizosférico de *A. fistulosus*; ▨ Concentración total, ■ Bioaccesibilidad. El valor entre paréntesis representa el porcentaje bioaccesible con respecto a la concentración total**

En la Figura 33 se observa que la bioaccesibilidad del Cd es muy alta llegando inclusive a alcanzar valores de 100% de bioaccesibilidad.

En el caso de estudio todos los suelos se encontraron por debajo del LMP establecido por la normativa mexicana para suelos de uso industrial (450 mg/kg). Sin embargo, la mayoría de los puntos de muestreo rebasan la normativa para uso agrícola/residencial (37 mg/kg) excepto los puntos AS1, AS2, AS6 Y ASR1.

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

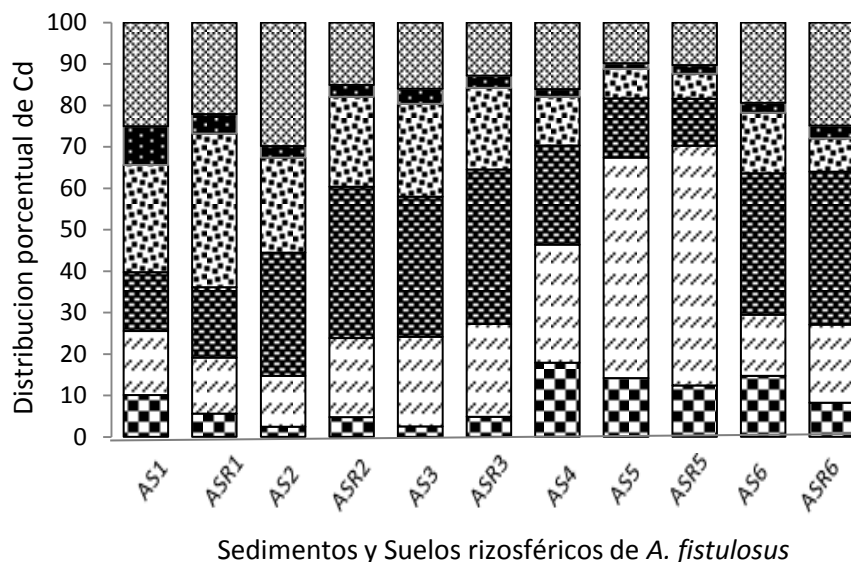
**Tabla 10 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Cd en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).**

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

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

### 7.3.3 Extracción secuencial Catiónica – Cd.

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



**Figura 34** Porcentaje de Extracción secuencial catiónica para Cd en *A. fistulosus*. Fracción soluble, Intercambiable catiónico, Asociado a carbonatos, Intercambiable aniónicamente, Asociado a oxihidróxidos de hierro y manganeso, asociada a materia orgánica y sulfuros y residual

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

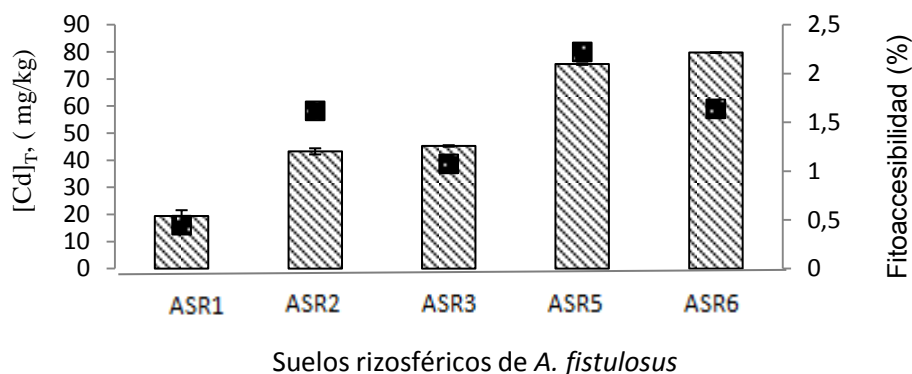
Cabe mencionar que la ESC se realiza para diferenciar el porcentaje del cadmio que está asociado a las distintas fracciones mineralógicas (soluble, intercambiable catiónicamente,

carbonatos, intercambiable aniómicamente, oxihidroxidos de Fe y Mn, materia orgánica y sulfuros y la residual). Se correlacionaron los resultados de la fracción del cadmio asociada a carbonatos que va de un 11 a 37% contra el contenido neto del porcentaje presente de carbonatos en los suelos y se obtuvo que existe una correlación de 0.5.

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

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

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



**Figura 35 Porcentaje de Fitoaccesibilidad de Cd respecto a la [Cd]<sub>T</sub> del suelo rizosférico de *A. fistulosus*; ▨ [Cd]<sub>T</sub>, ■ % Fitoaccesibilidad**

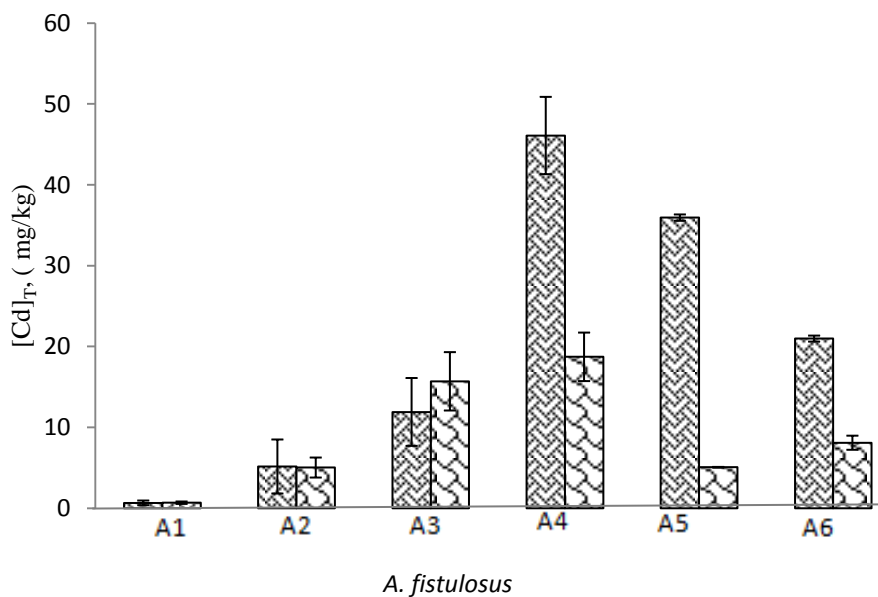
Como resultados se obtuvo que la fitoaccesibilidad alcanza hasta un 2.2% con respecto a la concentración total de cadmio presente en el suelo rizosférico, sin embargo mucho de este cadmio está en una especie estabilizada, por eso se consideró de importancia medir la fitoaccesibilidad del Cd comparándola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

La importancia particular del cadmio se debe a que no es un elemento esencial para las plantas y es rápidamente absorbido y acumulado en las mismas, de esta manera se aumenta el potencial de contaminación en la cadena alimenticia (Téllez, 2009). La exudación de

compuestos orgánicos por *A. fistulosus* podrían influir en la solubilidad del Cd y así mismo en la absorción de éste a través de la planta.

### 7.3.5 Bioacumulación de Cd en *A. fistulosus*

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



**Figura 36 Bioacumulación de Cd en las diferentes partes de *A.***

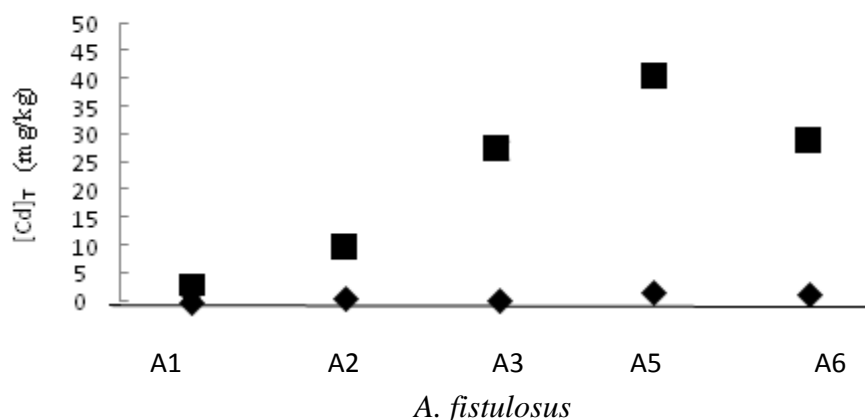
***fistulosus*; ▨ Hojas, ▩ Raíz.**



En la Figura 36 muestra que *A. fistulosus* acumuló hasta 46 mg Cd/kg en las hojas, encontrándose mayor acumulación en las hojas (parte aérea) que en las raíces, caso contrario con lo que ocurre con el As. De acuerdo con los resultados de la extracción secuencial muestran que el cadmio esta de forma muy soluble, lo anterior sugiere que la disponibilidad del cadmio influye en aumentar el potencial de traslocación hacia la parte aérea, por lo que se atribuye que hay mayor concentración en las hojas que en la raíz. Otro factor importante es la accesibilidad y movilización del metal secuestrado, la eficiencia del paso radial por el simplasto y a través de la endodermis, y por último el flujo al xilema. Una vez dentro de la célula, el Cd puede coordinarse con ligandos de azufre o grupos tiol (-SH) del glutatión, fitoquelatinas y ácidos orgánicos como el citrato (Clemens 2006; Domínguez-Solís y col. 2004). Otras posibles moléculas responsables de la quelación del Cd son pequeñas proteínas ricas en cisteína denominadas metalotioneínas, de esta forma, los complejos Cd-ligando pueden ser transportados al interior de la vacuola o a otras células (Shah y Nongkynrh, 2007). (Anexo 9).

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

En la Figura 37 muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad de los suelos rizosféricos de *A. fistulosus* contra la bioacumulación.



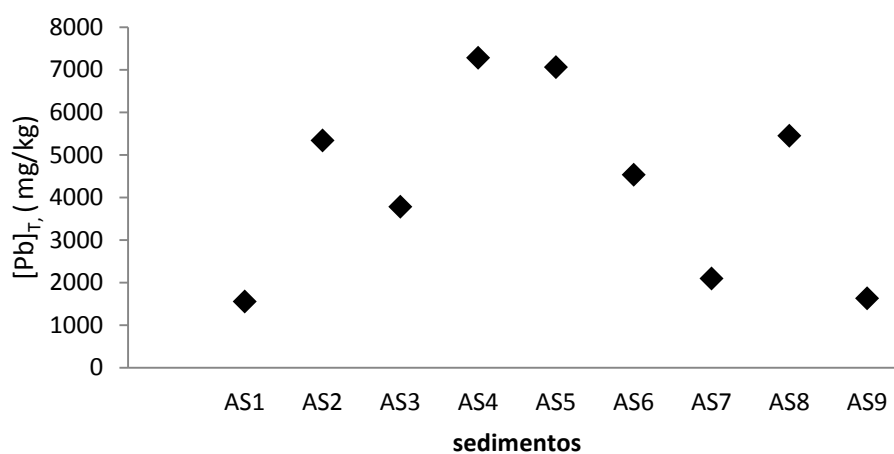
**Figura 37** Tendencia de la fitoaccesibilidad en SR y bioacumulación en las especies *A. fistulosus*; ■ Bioacumulación, ◆ Fitoaccesibilidad

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

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

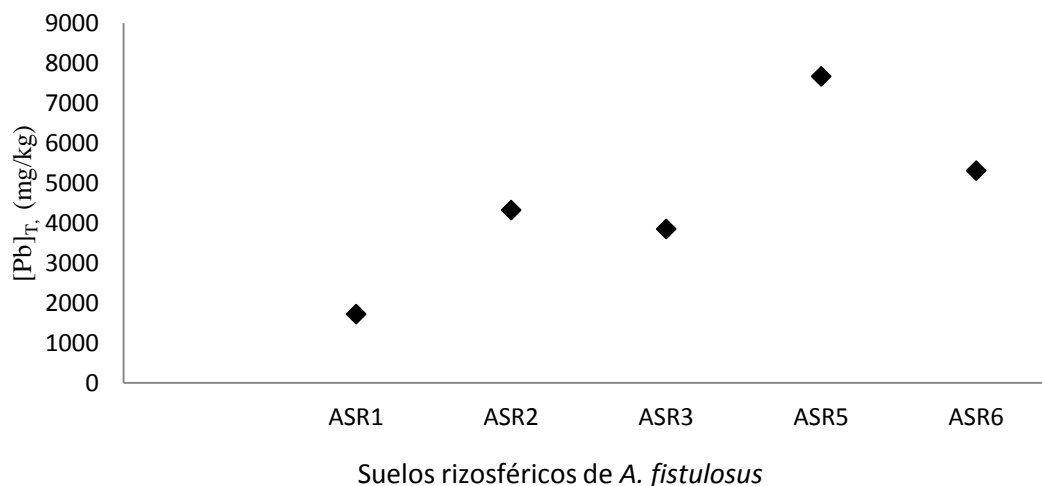
### 7.4.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico en *A. fistulosus*

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



**Figura 38 Concentración total de plomo en sedimentos del cauce del arroyo de San Pedro**

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



**Figura 39 Concentración total de plomo en suelos rizosféricos de *A. fistulosus*** ◆

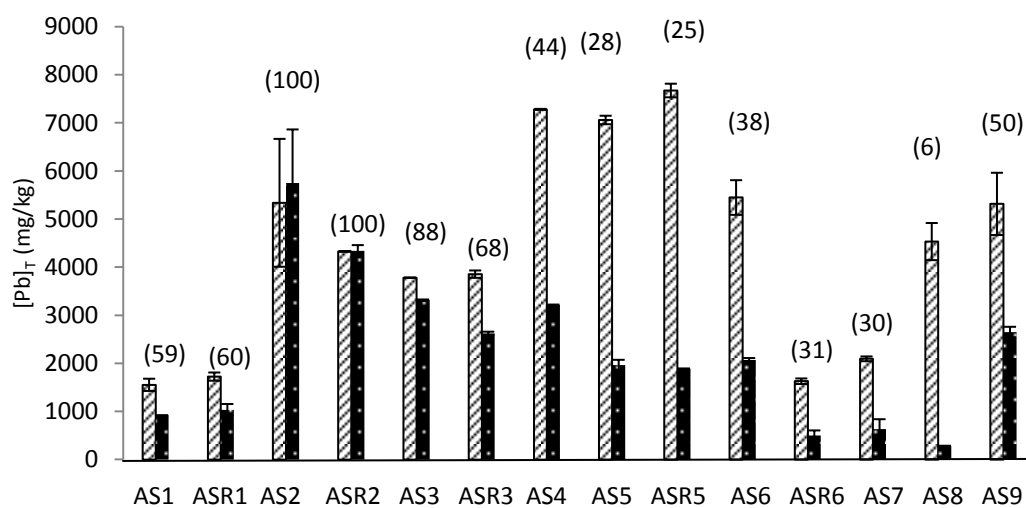
En el caso de los suelos rizosféricos se observa que es similar el incremento de EPT conforme se desciende en el muestreo, excepto por el punto ASR3.

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

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

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

En la Figura 40 se observa el porcentaje bioaccesible del Pb en los sedimentos y suelos rizosféricos con respecto a la concentración total, siendo el punto más bioaccesible el AS2 con 5754 mg/kg y el menos bioaccesible AS9 con 283 mg/kg.



Sedimentos y Suelos rizosféricos de *A. fistulosus*

**Figura 40** Concentración total y bioaccesibilidad de Pb en sedimentos (S) y suelos rizosférico (SR) de *A. fistulosus*. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de bioaccesibilidad con respecto a la concentración total.

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

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

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

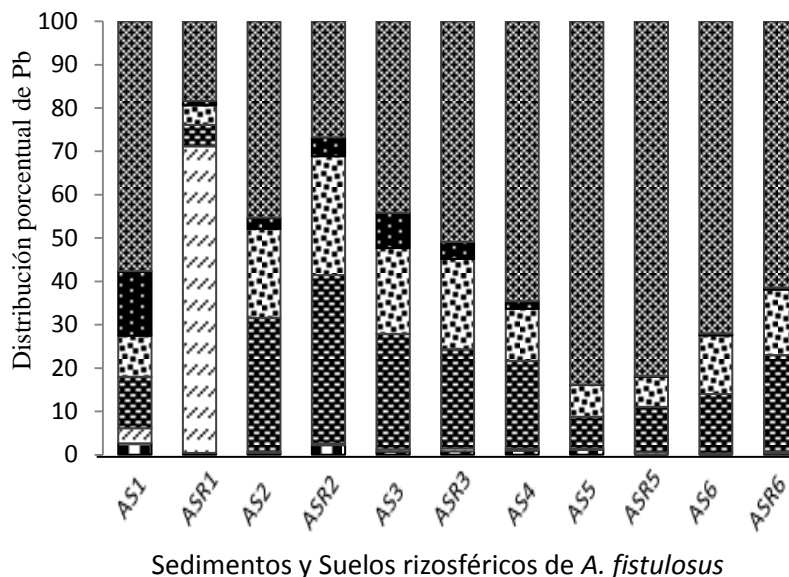
**Tabla 11 Correlaciones de la bioaccesibilidad de Pb en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR).**

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

A diferencia del arsénico y el cadmio, el Plomo presenta una correlación baja entre la bioaccesibilidad y el pH, así como con el % de carbonatos en el suelo. En este caso, se observa también que la correlación con el pH es negativa y se observa que al disminuir el pH la bioaccesibilidad aumenta.

#### 7.4.3 Extracción secuencial catiónica del Pb

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



**Figura 41 Porcentaje de ESC para Pb en *A. fistulosus*; ▤ Fracción soluble, ▨ Intercambiable catiónico, ▩ Asociado a carbonatos, ▧ Asociado a Oxihidróxidos de hierro y manganeso, ▣ asociada a materia orgánica y sulfuros y ▦ residual.**

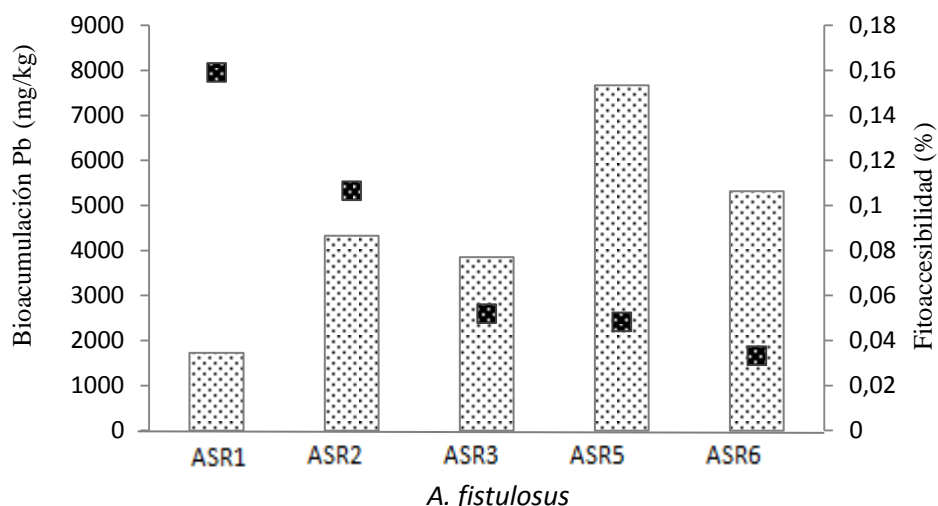
El Pb esta principalmente en forma residual que oscila de 18.4% a 83.9% aumentando

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

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

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

En la Figura 42 se observa el porcentaje fitoaccesible del  $[Pb]_T$  de los suelos rizosféricos de *A. fistulosus*.



**Figura 42 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de *A. fistulosus* en comparación con % de fitoaccesibilidad en el SR; Concentración total, % Fitoaccesibilidad.**

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

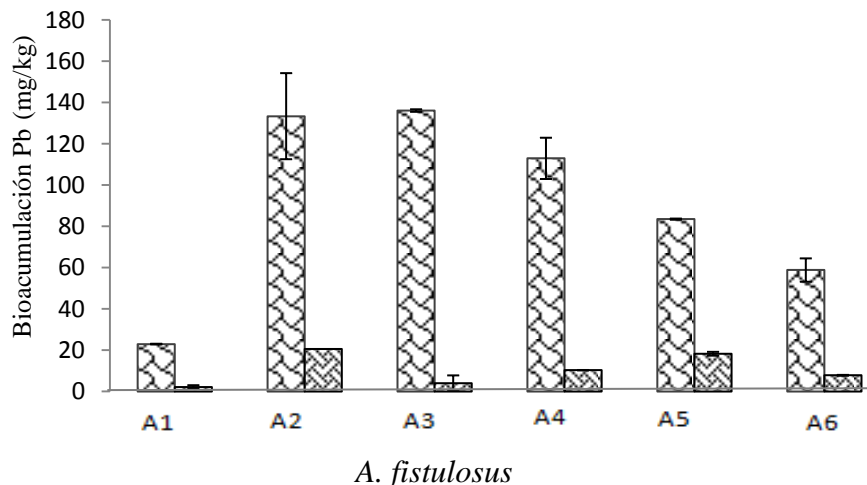
Por lo que se correlacionó la fitoaccesibilidad con algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, intercambiable catiónicamente y carbonatos) encontrándose una correlación positiva solamente con la fracción soluble de 0.76; es decir que, un 76 % de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

#### **7.4.5 Bioacumulación de Pb en *A. fistulosus***

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

En la Figura 43 se observa la bioacumulación de Pb en *A. fistulosus* en hojas y raíz.





**Figura 43 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de *A. fistulosus*;**

 **Raíz,**
 **Hojas.**

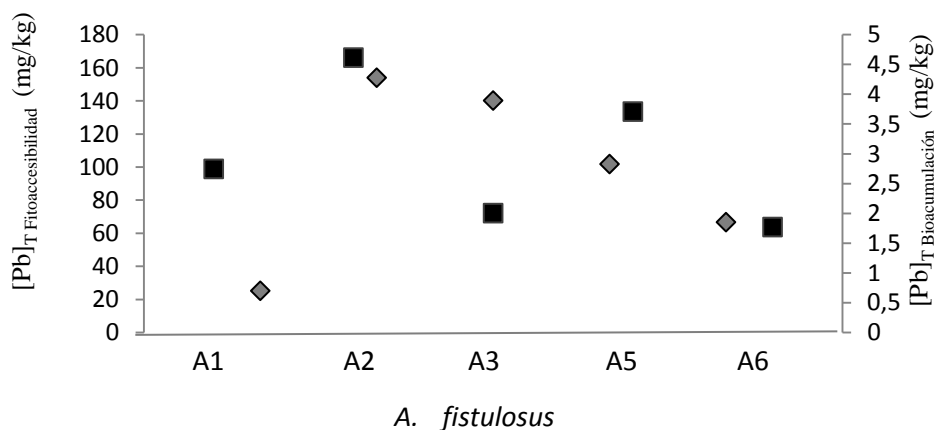
A diferencia del Cd, en este caso la bioacumulación de Pb en *A. fistulosus* es mayor en las raíces que en las hojas, similar a lo observado con arsénico (Anexo 11).

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

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

En la Figura 44 se muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación de *A. fistulosus* para Pb, en muchos sitios con escombros mineros pueden llegar a presentar concentración total de Pb muy elevada, sin embargo, la fracción fitodisponible (soluble en agua e intercambiable) es usualmente muy baja debido a la fuerte asociación del Pb con la materia orgánica, óxidos de Fe-Mn, contenido de arcilla y fosfatos. En el caso de Cerro de San Pedro, el suelo de estudio presentó un bajo contenido de materia orgánica además de un pH neutro-alcalino con intervalo de 7.4 a 8.5, y un % de carbonatos

moderadamente elevado de 13% a 33% en los suelos rizosféricos, lo que ocasiona que existan pocos sitios de intercambio para el plomo, encontrándose asociado en fracciones más estables. (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).



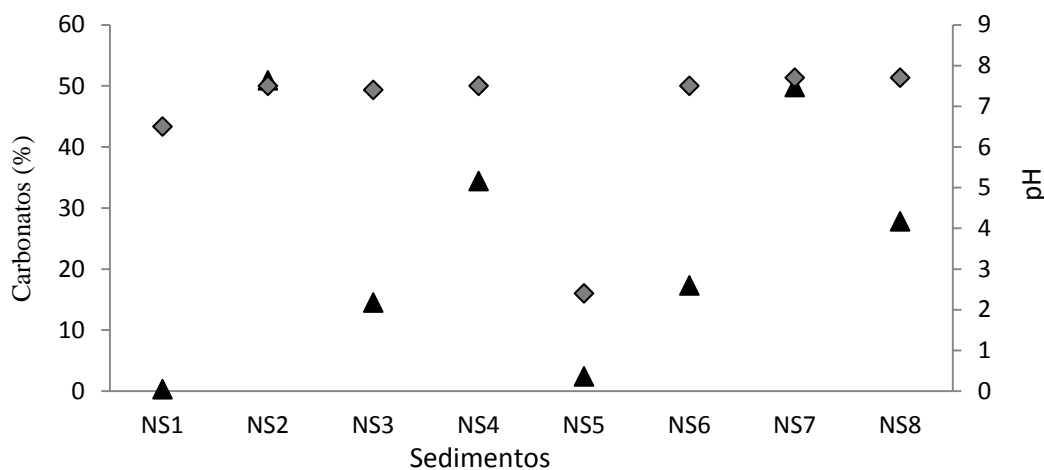
**Figura 44** Tendencia entre la Fitoaccesibilidad de plomo en suelo rizosférico (SR) contra Bioacumulación de *A. fistulosus* ■ Fitoaccesibilidad, ◆ Bioacumulación.

## 7.5 Resultados de *Nama sp*

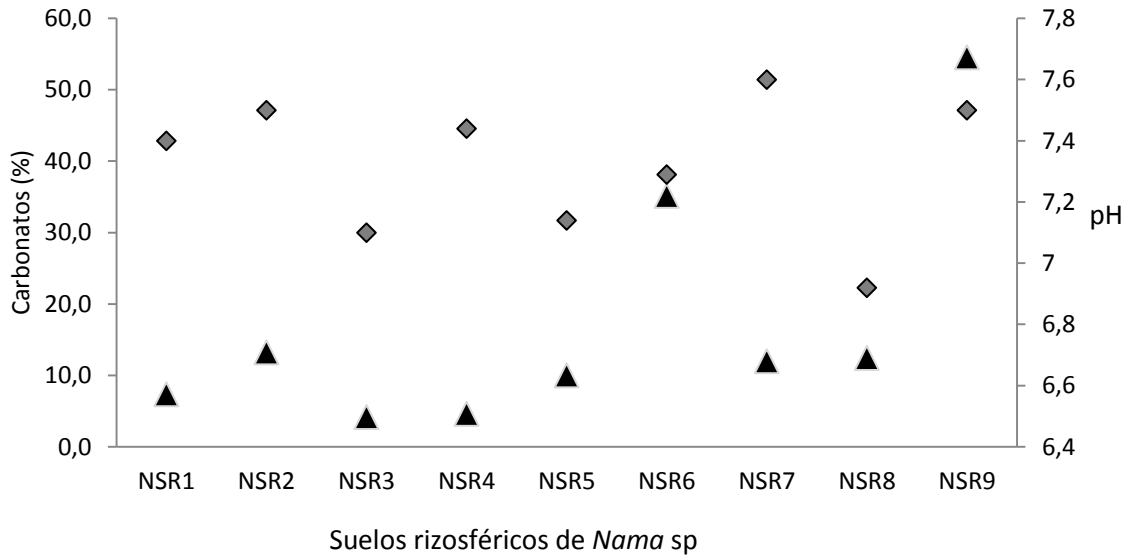
La especie *Nama* fue la más dominante en las visitas de campo, una particularidad de interés es que crece y se distribuye sobre los residuos mineros, por lo que se realizó el muestreo en el mes de septiembre del 2010, en época seca. Las muestras recolectadas fueron sedimentos (S), suelo rizosférico (SR) de *Nama sp* y ejemplares completos de *Nama sp*. Estos últimos fueron diseccionados en tallo, raíz y hojas.

### 7.5.1 Evaluación fisicoquímica de las muestras de sedimento y suelo rizosférico de *Nama sp*

La Figura 45 muestra los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a los sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp*, los resultados se encuentran ordenados en función del gradiente longitudinal con dirección aguas abajo del arroyo de San Pedro. La Tabla de resultados de los valores de carbonatos y pH de sedimentos y suelos rizosféricos está ubicada en Anexo 5



**Figura 45** Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en sedimentos de *Nama sp*; ▲ % Carbonatos, ◆ pH



**Figura 46 Valores de % carbonatos contra pH sobre el gradiente longitudinal en suelos rizosféricos de *Namma sp*; ▲ % Carbonatos, ◆ pH**

La presencia de carbonatos en suelos en cantidades relativamente elevadas conlleva a condiciones de alcalinidad (pH > 9), favoreciendo la presencia de grupos hidroxilos en solución, que inducen hidrocomplejos metálicos (solubles o precipitados). El Ca, Cd, Zn, Cu y Pb, entre otros, pueden precipitar en el suelo como especies carbonatadas o hidroxiladas.

En el NS5 el pH y % de carbonatos es muy bajo, en este punto se observó presencia de DAM en época de lluvia, por lo que los carbonatos se consumieron al estar en condiciones oxidantes.

Con respecto a la Tabla 12 se presenta los valores de la correlación entre el porcentaje de carbonatos y el pH el cual es bajo (n=17, p< 0,05).

**Tabla 12 Correlaciones de la Bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR).**

Correlaciones	CAR (S)	CAR (SR)
pH (S)	0.61	
pH (SR)		0.4

La correlación del pH con el contenido porcentual de carbonatos es mayor en los sedimentos que en los suelos rizosféricos, esta variación se debe a que en los suelos

rizosféricos su pH está influenciando por la interacción con las raíces que proporcionan ácidos orgánicos y modifica el pH de éste, en cambio en los sedimentos que son suelos superficiales existe una relación hasta de un 60% entre el pH y el contenido de carbonatos de acuerdo al análisis estadístico.

Con respecto a los análisis fisicoquímicos se determinó la densidad aparente y porcentaje de materia orgánica para las muestras (S); NS1, NS3, y para los (SR); NSR1 y NSR6. Se encontró que la densidad es mayor en los sedimentos que en los suelos rizosféricos;  $2.66 \text{ g/cm}^3$  y  $2.61 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Mientras que el porcentaje de materia orgánica es  $1.54 \pm 0.2$  y  $2.0 \pm 0.4$  % respectivamente.

### **7.5.2 Descripción del muestreo de *Namma* sp**

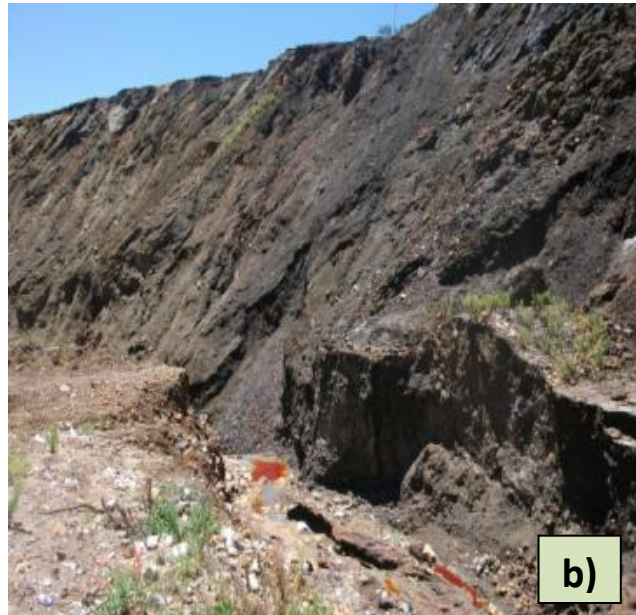
En la tabla 13 se presentan los puntos de muestreo de colecta para *Nama* sp., el tipo de muestras tomadas, su ubicación geográfica y altitud, así como las observaciones en cuanto a el área de influencia de escorrentías, cercnías con los residuos mineros y procesos fisicoquímicos que ocurren sobre estos.

**Tabla 13 Características observadas en los puntos de muestreo 1 de *Nama* sp en el sitio de estudio**

Punto de Muestreo	Muestras	N	W	msnm	Observaciones
P1	NS1	22° 12' 48.4''	100° 48' 17.3''	2018	Inicio fuente de contaminación. La escorrentía incide en este punto de acumulación, comienzo de la ladera convexa. Suelo desnudo color amarillo.
	NSR1				
	N1, N1.1				
P2	NS2	22° 12' 48.4''	100° 48' 23.3''	2016	Inicio del arroyo de Cerro de San Pedro, la especie vegetal recolectada estaba situada en la franja frente a los residuos, cerca de la carretera. El suelo está cubierto por escasa materia orgánica y se observa el sedimento arenoso.
	NSR2				
	N2				
P3	NS3	22° 12' 47.0''	100° 48' 26.8''	2008	Muestras colectadas sobre los residuos mineros, se observan procesos de oxidación en la roca, escombros sin presencia de materia orgánica, presencia de <i>Nama</i> que es la única especie que crecen sobre los residuos. El cerro tiene coloraciones rojizas y blancas.
	NSR3				
	N3				
P4	NS4	22° 12' 47.8''	100° 48' 26.0''	2001	Estas muestras fueron tomadas al lado del cauce del arroyo, <i>Nama</i> floreado, en esta zona crecen otras especies vegetales.
	NSR4				
	N4				
P5	NS5	22° 12' 42.9''	100° 48' 26.5''	2005	Subiendo el depósito

	NSR5				de residuos, se observa presencia de drenaje ácido de mina en puntos de acumulación y coluviones, se observa acumulación de óxidos de Hierro en el suelo.
	N5				
P6	NS6	22° 12' 36.4''	100° 48' 26 .2''	1976	Punto de acumulación, se depositan las partículas arrastradas y suelo que puede encharcarse en periodo de lluvias.
	NSR6				
	N6				
P7	NS7	22° 12' 20.9''	100° 48' 38.0''	1961	Punto de arrastre de partículas y de acumulación.
	NSR7				
	N7				
P8	NS8	22° 12' 15.0''	100° 48' 40 .3''	1962	Punto de arrastre de residuos.
	NSR8				
	N8				

En la Figura 47 se observa la distribución espacial de *Nama* sp sobre el cauce del arroyo, los residuos y evidencia de su exposición al DAM por la coloración ocre en las zonas de acumulación de agua y sedimentos rojizos sobre la roca y sedimentos del arroyo. Es importante remarcar que la pendiente de los residuos de sulfuros polimetálicos, identificados por la coloración oscura, es abrupta y esta condición física probablemente no sea favorable para que se presente una atenuación natural de la superficie expuesta debido a procesos de lavado intensos en épocas de lluvia y continua erosión durante todo el año.



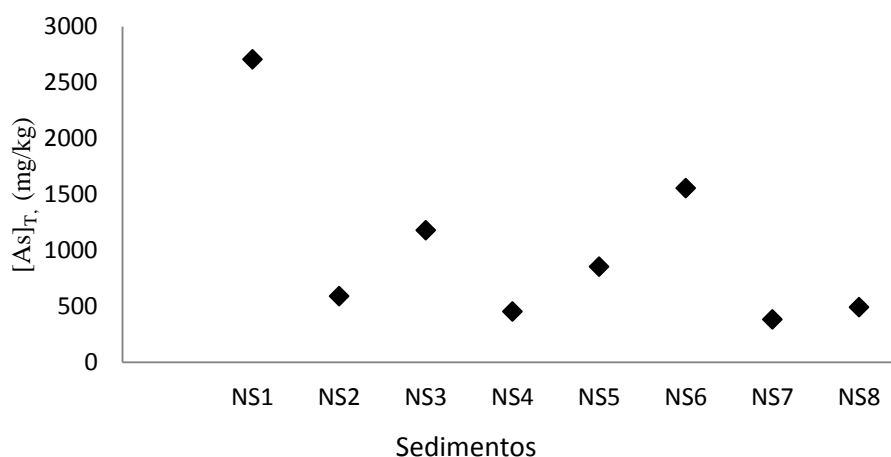
**Figura 47** Presencia de *Nama* sp en la zona de estudio. (a) creciendo sobre el arroyo del cauce frente a los residuos mineros. (b) frente a la disposición de residuos mineros con evidencia de DAM. (c) aguas abajo y ultimo punto de muestreo.



## 7.6 Resultados de As en el primer muestreo relacionado con especies *Nama* sp

### 7.6.1 Concentraciones totales de As en sedimentos (S) y suelo rizosférico (SR) de *Nama* sp

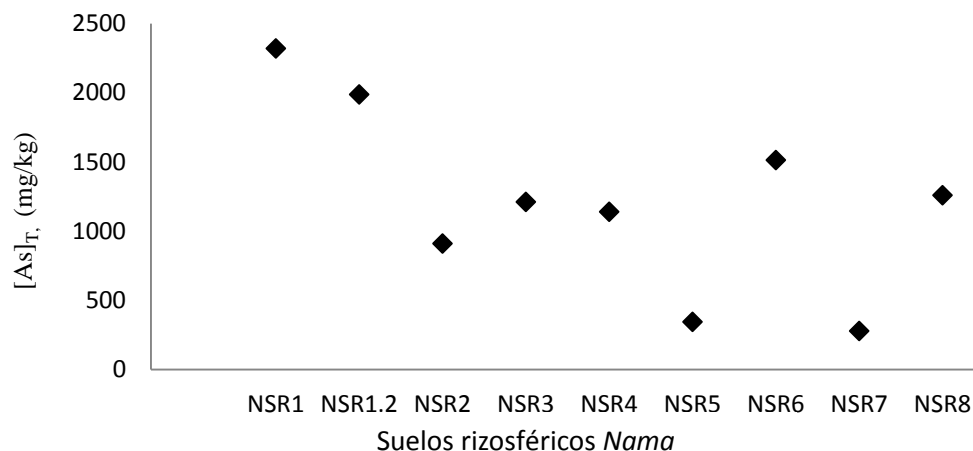
La Figura 48 y 49 muestran los promedios de las  $[As]_T$ , para sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama* sp. Todos los puntos de muestro S y SR superan los LMP de la normativa vigente en México para suelos tanto de uso agrícola/residencial  $LMP_1$ : 22 mg/kg y para suelos de uso industrial  $LMP_2$  y 260 mg/kg. Los puntos que obtuvieron mayor  $[As]_T$  fueron el NS1-NSR1 y NS6-NSR6, superando hasta 123 veces el  $LMP_1$  en el caso del primer punto de muestreo, el cual está ubicado en el origen de la fuente de dispersión. El punto con menor  $[As]_T$  es NSR7 superando 13 veces el  $LMP_1$ . Los resultados fueron obtenidos a partir de digestión ácida total.



**Figura 48 Concentración total de arsénico en sedimentos**

En las observaciones tomadas en campo, el NS1 que corresponde al punto 1 de muestreo (P1) presenta la mayor  $[As]_T$  fue recolectado en un punto donde la escorrentía insidia en ese sedimento, acumulándose partículas arrastradas por erosión hídrica. Las características son similares para el P6, siendo éste un punto de acumulación de agua en época de lluvias; mientras que el P7 y P8 tienen como principal característica una pendiente, la cual el P7 comunica al P8 por medio de arrastre y lavado de partículas en el suelo, estos puntos de muestreo se encuentran alejados de la fuente de contaminación y en ellos también se

encontraron menores concentración de As, sin embargo, éstas aun superan hasta 17 y 22 veces el LMP<sub>1</sub>.



**Figura 49 Concentración total de As en suelos rizosféricos de *Nama sp***

Del total de 17 puntos muestreados entre sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR), todos superaron el LMP de As en ambos criterios LMP<sub>1</sub> y LMP<sub>2</sub>. Se observa que los puntos NS1, NSR1, NS6 y NSR6 son los que contienen las concentraciones totales más elevadas.

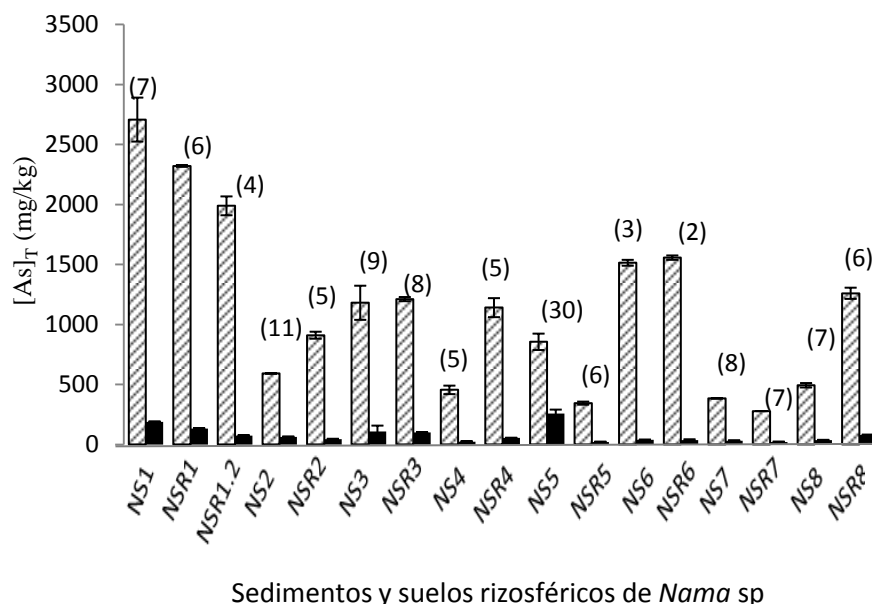
Las [As]<sub>T</sub> no muestran una tendencia de acumulación en el suelo a través del gradiente longitudinal que va descendiendo aguas abajo en la ladera convexa. La distribución del As depende en cierta parte de la composición y características fisicoquímicas del punto de muestreo y de las características geoquímicas del suelo, la concentración y distribución del arsénico ésta influenciadas también por la dispersión eólica e hídrica.

Los resultados de As del muestreo 1 en Tabla están ubicados en el Anexo 12.

### **7.6.2 Bioaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp***

En la Figura 50 se observa el porcentaje bioaccesible de As en los sedimentos y suelos rizosféricos con respecto a la [As]<sub>T</sub>, siendo NS5, NS1, NSR1, NS3 y NSR3 los puntos más bioaccesibles con 260, 189, 134, 110 y 101 mg/kg respectivamente, y los menos

bioaccesible el NS7, NSR7, NS5, NSR5, y NS4 con 21, 22 y 25 mg/kg de As respectivamente.



**Figura 50 Concentraciones totales y Bioaccesible de As en sedimentos y suelos rizosférico de *Nama* sp; ▨ Concentración total, ■ Bioaccesibilidad. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de bioaccesibilidad con respecto a la concentración total.**

En la Figura 50 se observa el que la bioaccesibilidad no tiene una línea de tendencia de acuerdo al gradiente, sin embargo el porcentaje bioaccesible del As en S y SR oscila entre el  $8\% \pm 3$ , excepto por el NS5 que alcanza hasta un 30% de bioaccesibilidad. Suponiendo que el As en este sedimento está en una fase soluble o intercambiable, como se mencionaba anteriormente el efecto que el As sea bioaccesible es multifactorial a diversas condiciones medioambientales, así como el tiempo de residencia para que este pueda formarse en especies más estables. Todos los resultados de bioaccesibilidad superan los LMP de As para uso agrícola /residencial, siendo el NS5 el más bioaccesible, considerando la concentración de As que es bioaccesible, todas estas se encontraron por debajo de los LMP establecidos por la NOM -147-SEMARNAT-2007.

La Tabla 14 muestra las correlaciones de la bioaccesibilidad contra el pH con un valor de significancia de  $P < 0.05$  y  $n=18$ , se realizaron las correlaciones diferenciando los sedimentos de los suelos rizosféricos.

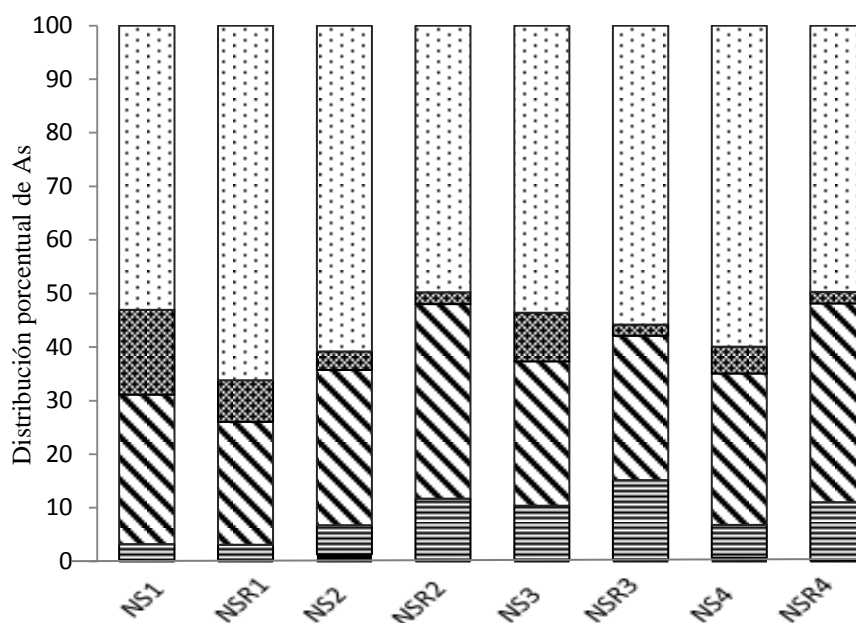
**Tabla 14 Correlaciones de la bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos rizosféricos (SR) con respecto al pH y % de carbonatos**

<b>Correlación</b>	<b>pH</b>	<b>% Carbonatos</b>
<b>Bioaccesibilidad (S)</b>	-0.82	-0.78
<b>Bioaccesibilidad (SR)</b>	-0.47	-0.41

Hay una correlación inversamente significativa de -0.82, -0.47 en S y SR respectivamente entre ambas variables, es decir en cuanto el pH sea más ácido la bioaccesibilidad aumenta.

### 7.6.3 Extracción secuencial Aniónica del As

Los resultados obtenidos de la extracción secuencial aniónica para As son los siguientes.



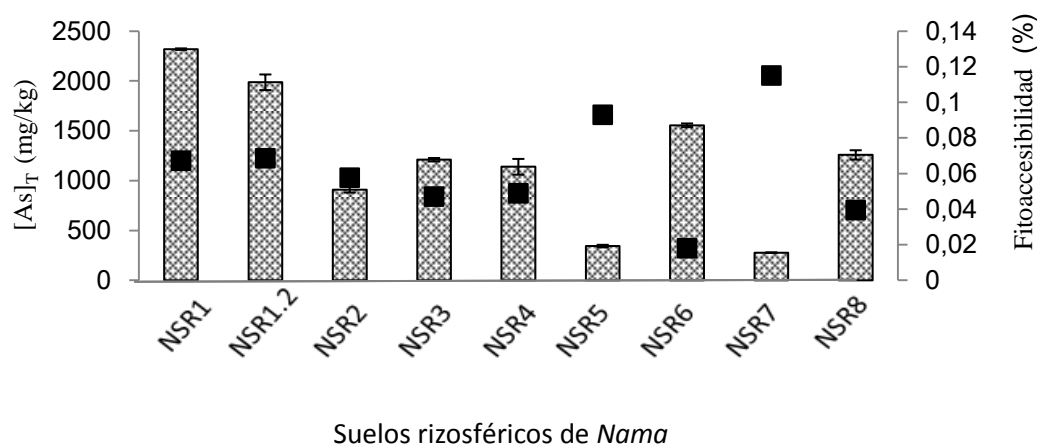
Sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp*



**Figura 51** Porcentaje de extracción secuencial anionica del As en *Nama*; Fracción soluble, Intercambiable catiónico, Asociado a carbonatos, Intercambiable aniónicamente, Asociado a Oxihidróxidos de hierro y manganeso, Asociada a materia orgánica y sulfuros y residual.

El As se encuentra enlazado en proporciones considerables a óxidos de Fe y Mn que oscila entre 28 y 37%, lo que indica que está precipitado al adsorberse por dichos óxidos. En la fuente de contaminación se observa un 16% de As asociado a materia orgánica y sulfuros, el cual puede disolverse bajo condiciones oxidantes, liberando el As enlazado a la fase de sulfuros. El As está enlazado principalmente a la fracción residual como se refleja en la Figura 51, los valores del As fluctúan entre 50 y 66% en forma residual, lo que indica que el As presente en suelos rizosféricos de *Nama sp* y los sedimentos aledaños está en una forma geoquímica muy estable. Por lo tanto el As no es muy biodisponible y es la razón por la que la bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad es baja (Anexo 21).

#### 7.6.4 Fitoaccesibilidad de As en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama* sp

En la Figura 52 se observa el porcentaje fitoaccesible del As con respecto a la  $[As]_T$  de los suelos rizosférico de *Nama* sp.



**Figura 52** Porcentaje de fitoaccesibilidad con respecto a la concentración total de As en suelos rizosféricos (SR) de *Nama* sp;  Concentración Total,  (%) Fitoaccesibilidad.

En el NSR5, el As se podría encontrar en una fase muy soluble, ya que presenta un alto porcentaje de bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad, mientras que el NSR6 contiene el As en una fase más estable, probablemente asociada a OFM.

Se correlacionó la fitoaccesibilidad contra algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, carbonatos, intercambiable catiónico e intercambiable aniómicamente) y se obtuvo una correlación de 0.6 asociado a intercambiable aniómicamente, mientras que en el resto no se encontró alguna correlación positiva; es decir que existe una relación de hasta un 60 % entre el arsénico intercambiable aniónicamente y el que podría ser fitoaccesible.

Como se observa en la Figura 52, la fitoaccesibilidad va descendiendo conforme se aleja de la fuente de contaminación, los valores promedio de la fitoaccesibilidad son 1.6, 1.4, 0.5, 0.6, 0.3, 0.3, 0.3 y 0.5 mg/kg respectivamente por punto de muestreo, representando el

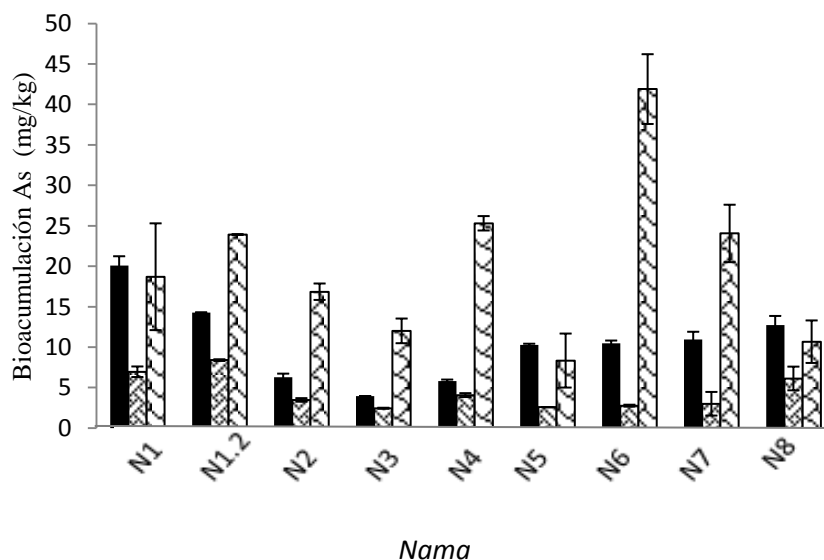
porcentaje de fitoaccesibilidad es 0.07%, 0.07%, 0.06%, 0.05%, 0.05%, 0.09%, 0.02%, 0.1% y 0.04% respectivamente con relación a las concentraciones totales de As.



**Figura 53 Suelo rizosférico de *Nama* sp.**

### 7.6.5 Bioacumulación de As en *Nama* sp

En la Figura 54, se observa la bioacumulación promedio de As *Nama* sp, la cual fue diseccionada por hojas, tallo y raíz para su posterior cuantificación de concentración de EPT, para la obtención de resultados se realizó una digestión ácida modificada para materia orgánica y se realizó la lectura por espectrofotometría de absorción atómica.



**Figura 54 Bioacumulación de As en *Nama* sp; ■ Hoja, ▨ Tallo, ▩ Raíz**

Se observa en la Figura 54 que la especie *Nama* sp acumula más As en las raíces al igual que *A. fistulosus* seguido de las hojas y al final en los tallos. El As acumulado es primero absorbido y fluye a través de la planta, probablemente siguiendo las rutas ya expuestas por Wauchope (1983), quien menciona que el elemento podría traslocar moviéndose tanto simpláticamente dentro de una célula por medio del citoplasma, así como apoplásticamente de manera extracelular, que es cuando se trasloca en diferentes órganos de la planta (Wauchope, 1983).

Algunas especies de *Nama* sp se observaron en campo con clorosis, la fitotoxicidad de los residuos de As está influenciada por su especiación como por su concentración, por lo que ciertas especies de As al ser absorbidas por las plantas provocan lesiones ocasionadas por el tiempo de exposición a elementos no esenciales (Woolson y col., 1971). El As puede ser fácilmente absorbido por las plantas debido a su similitud con el fósforo, el cual es un elemento esencial en los grupos de fosfatos del ADN (Lepp, 1981).

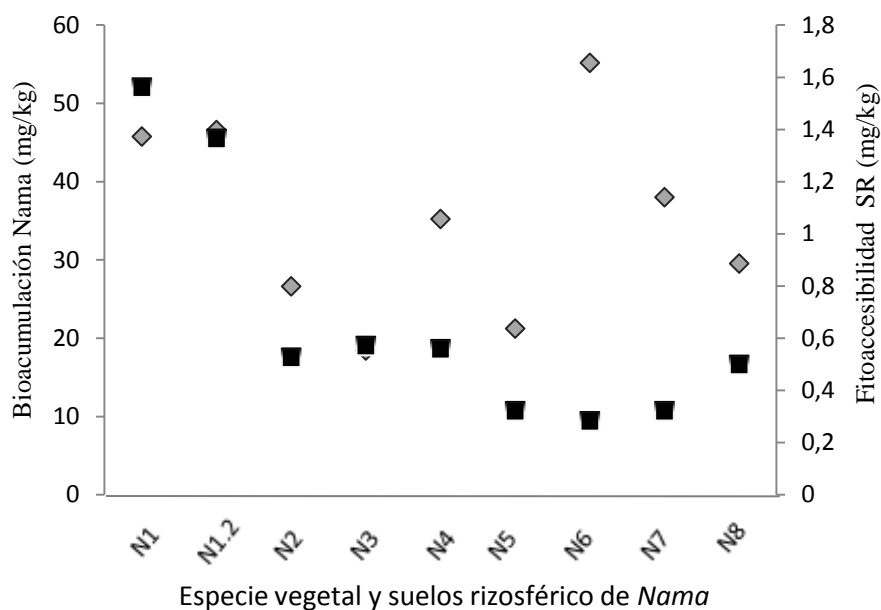




**Figura 55** Ejemplares de especie vegetal de *Nama* sp recolectadas en el sitio de estudio con diferentes grado de exposición. a) sin clorosis observable, b) con clorosis

### 7.6.6 Correlación entre la Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en *Nama* sp

En la Figura 56 muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación para As.



**Figura 56 Arsénico en Suelo Rizosféricos (SR) de *Nama*; ◆ Bioaccesible, ■ Fitoaccesible.**

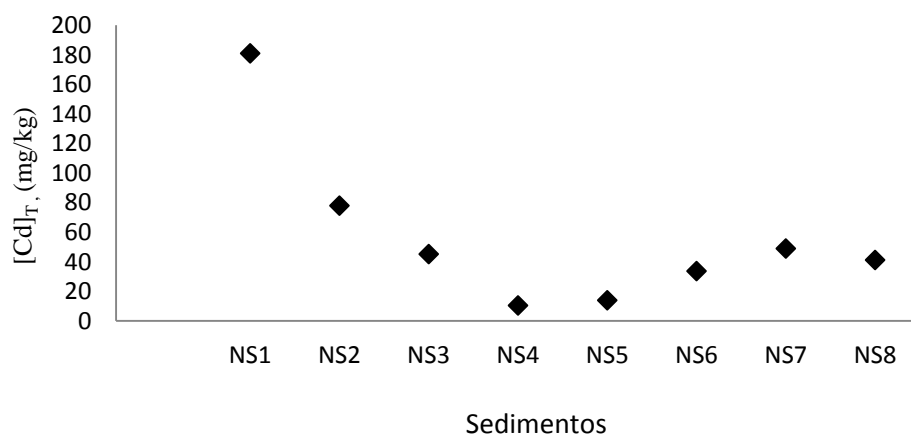
En general la Figura 56 no existe una correlación significativa entre la fracción bioacumulada y la fitoaccesible, (-0.07). Sin embargo, al observar la Figura 56 en cada uno de sus ejemplares (N1-N8) se observa un comportamiento similar entre la fracción fitoaccesible y la bioacumulada en los ejemplares del N1 al N3, las cuales crecen cercanas a la fuente de contaminación sobre los residuos. Mientras que las últimos ejemplares tienen un comportamiento inverso, mientras que la fitoaccesibilidad aumenta del ejemplar N6 al N8, la bioacumulación disminuye, en este caso, se demuestra que para que el arsénico sea absorbido no solo hay que considerar la fracción fitoaccesible, cabe mencionar que las plantas tienen comportamiento diferencial, actuando como acumuladoras o exclutoras ante la presencia del contaminante.

## 7.7 Resultados de Cd en muestreo 1 (*Nama sp*)

### 7.7.1 Concentraciones totales de Cd en sedimentos y suelo rizosférico para *Nama sp*.

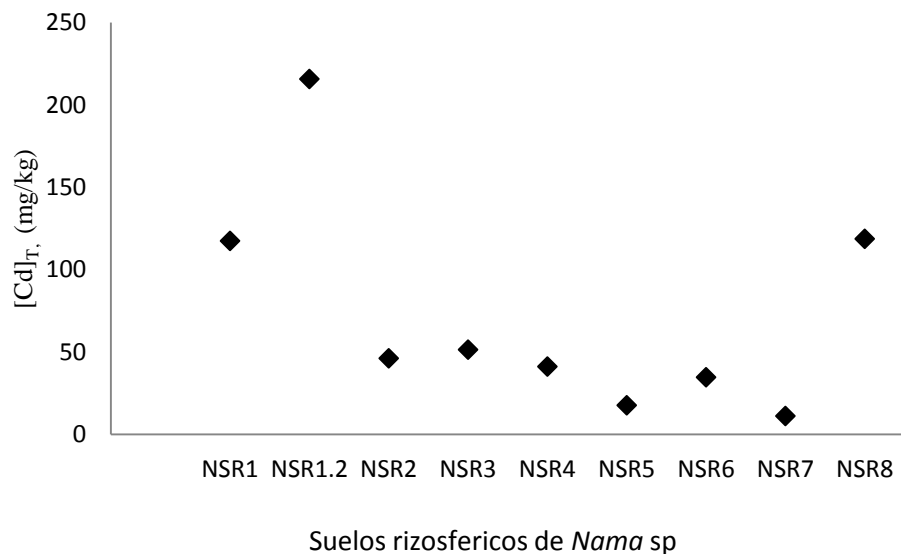
En la Figura 57 y 58 se muestran los promedios de las  $[Cd]_T$  en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama*. Las  $[Cd]_T$  obtenidas de los análisis indican que algunos puntos rebasan los LMP<sub>1</sub> para suelo de uso agrícola/residencial (37mg/kg), mientras que en el LMP<sub>2</sub> (450 mg/kg) para suelo de uso industrial todos los puntos se encuentran por debajo de límite (NOM-147-SEMARNAT/SSA1\_ 2003).

El P1 del muestreo que contiene mayor concentración de cadmio 181 mg/kg. En los puntos muestreados, se encontró que el cadmio no se encuentra en concentraciones muy elevadas, e incluso algunos de ellos se encuentran por debajo del LMP<sub>1</sub> como son; NS4, NS5, NSR5, NS6, NSR6 y NSR7.



**Figura 57 Concentración total de cadmio en sedimentos**

La Figura 57 muestra que la  $[Cd]_T$  va disminuyendo conforme se desciende longitudinalmente aguas abajo. Cabe mencionar que el origen de la fuente de contaminación se encuentra en el NS1.

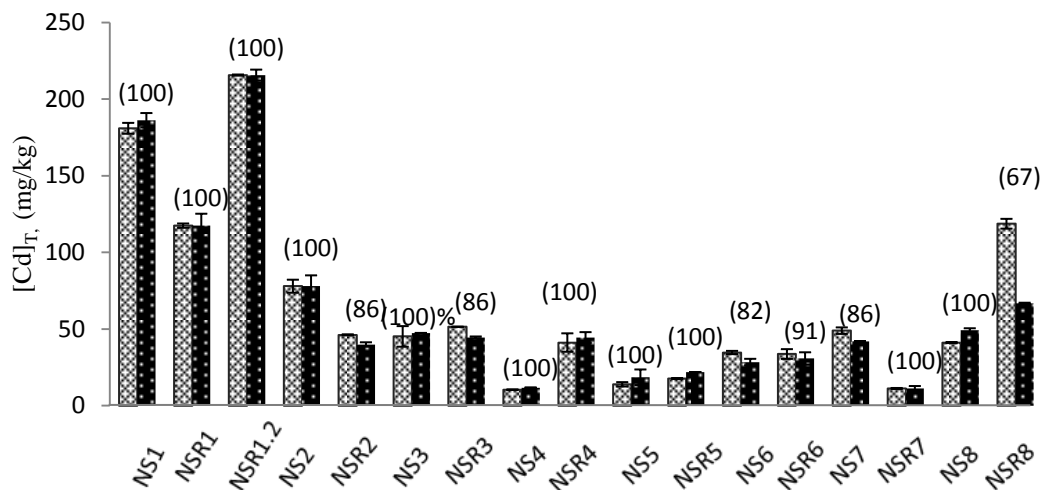


**Figura 58 Concentración total de cadmio en suelos rizosféricos de *Nama sp***

Se observa que las altas concentraciones se encuentran en el inicio de la fuente, posteriormente hay una atenuación en las concentraciones, excepto por la muestra NSR8 que contiene altas concentraciones de cadmio. Existe una correlación de 0.63 con un intervalo de confianza de  $p < 0.05$  para una  $n=9$  entre las  $[Cd]_T$  encontradas en cada uno de los puntos de sedimentos y suelos rizosféricos los cuales fueron recolectados en el mismo punto de muestreo.

### 7.7.2 Bioaccesibilidad de Cd en Sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp*.

La Figura 59 muestra el porcentaje bioaccesible de Cd en los suelos con respecto a la  $[Cd]_T$ , en algunos casos las bioaccesibilidad llega hasta 100%, el NSR1.2 fue la muestra con mayor bioaccesibilidad con 216 mg/kg el cual 100% es bioaccesible.



Sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama* sp

**Figura 59 Concentraciones totales y % Bioaccesible de Cd en sedimentos y suelos rizosférico de *Nama* sp; ▨ Concentración total, ■ Bioaccesibilidad. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de bioaccesibilidad con respecto a la concentración total.**

Hay mayor Cd bioaccesible en la fuente de la contaminación al inicio de los residuos, mientras que la concentración bioaccesible para suelo de uso agrícola o residencial rebasa la NOM-147 SEMARNAT-2003 de 1 a 7 veces.

La Tabla 15 muestra las correlaciones de la bioaccesibilidad contra el pH, carbonatos con un valor de significancia de  $P < 0.05$  y  $n=9$ , se realizaron las correlaciones diferenciando los sedimentos de los suelos rizosféricos.

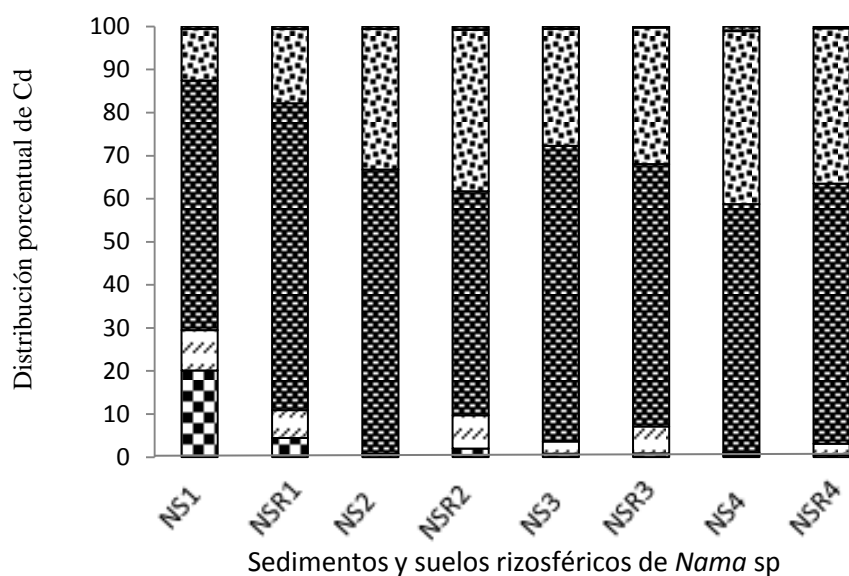
**Tabla 15 Correlaciones de la bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR).**

Correlación	pH	% Carbonatos
Bioaccesibilidad (S)	-0.3	0.05
Bioaccesibilidad (SR)	-0.2	0.13

La correlación entre la bioaccesibilidad y el pH en los (S) y (SR) es baja, cabe mencionar que la bioaccesibilidad en muchos de sus casos alcanza el 100% de la concentración total de Cd.

### 7.7.3 Extracción secuencial catiónica del Cd

Se realizó la cuantificación de las formas químicas del Cd por medio de la extracción secuencial catiónica. (Anexo 22).



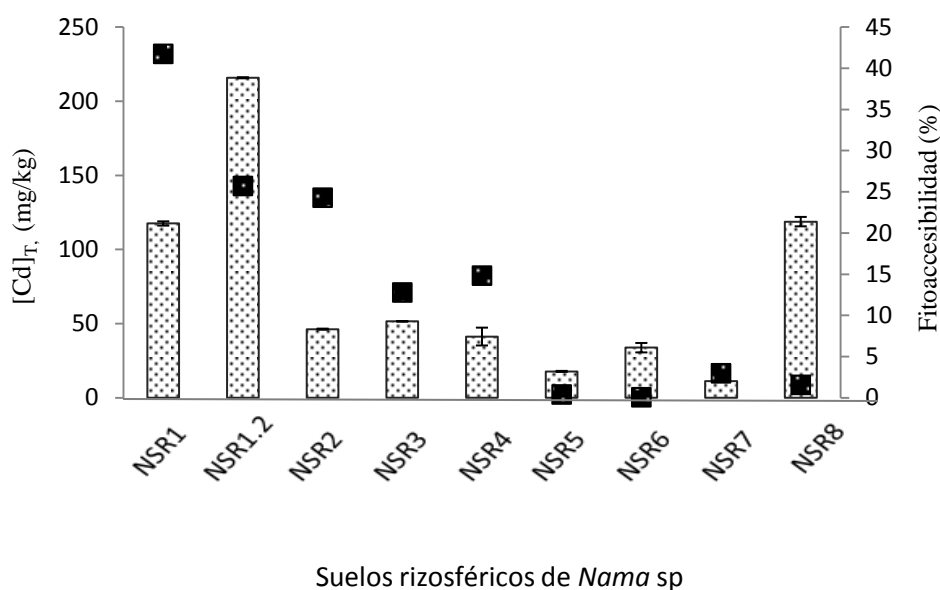
**Figura 60** Porcentaje de extracción secuencial catiónica del Cd en *Nama* sp; Fracción soluble, Intercambiable catiónico, Asociado a carbonatos, Asociado a Oxihidróxidos de hierro y manganeso, Asociada a materia orgánica y sulfuros y Residual.



En la Figura 60 se observa que la fracción móvil va disminuyendo conforme se avanza aguas abajo con respecto al arroyo de San Pedro, lo que indica una atenuación natural. En todos los puntos de muestreo el Cd se encuentra asociado a carbonatos principalmente que van de 52 hasta 71% indica una estabilidad baja, por lo que la bioaccesibilidad es muy alta ya que el Cd queda liberado hasta con una solución de ácidos débiles como los extractantes utilizados en la fracción de carbonatos, bioaccesibilidad (glicina) y fitoaccesibilidad (solución de ácidos orgánicos de bajo peso molecular). El cadmio asociado a carbonatos presenta una correlación significativa de 0.8 con respecto al porcentaje de carbonatos presente en el suelo.

En el punto 1 de muestreo también se observa que el Cd es muy soluble al agua meteórica mientras que en el suelo rizosférico se reduce la disponibilidad considerablemente, ocasionado por que las condiciones en ambos suelos son muy distintas, el sedimento está más expuesto a cambios fisicoquímicos como pH, temperatura, dispersión y erosión de partículas.

#### 7.7.4 Fitoaccesibilidad de Cd en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp*

En la Figura 61 se observa el porcentaje fitoaccesible del Cd con respecto a la  $[Cd]_T$  de los suelos rizosféricos de *Nama*. La evaluación de la fitoaccesibilidad en los puntos de muestreo del NSR1 al NSR8 tienen los promedios de 49, 55, 11, 7, 0.07, 0.02, 0.33, 1.9 mg/kg de Cd (Figura 61) respectivamente, los cuales representan 42 %, 26%, 24%, 12.7%, 14.8%, 0.4%, 0.05%, 2.96% y 1.56% en relación con los contenidos totales respectivamente. (Ver Anexo 14).



**Figura 61 Porcentaje de fitoaccesibilidad de Cd respecto a la concentración total en suelos rizosféricos de *Nama sp*;  Concentración total,  Fitoaccesibilidad (%).**

La correlación de fitoaccesibilidad contra bioacumulación es alta 0.87, con un valor de significancia de  $P < 0.05$ , esto indica que en cuanto aumenta la fitoaccesibilidad, la bioacumulación del Cd aumenta, puesto que la bioacumulación de un metal o EPT es

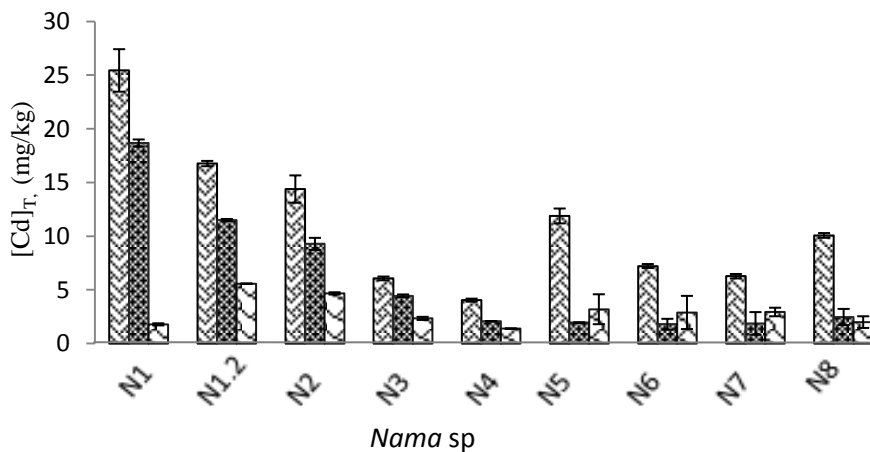
parcialmente dependiente de ser absorbido si éste es fitoaccesible. La fitoaccesibilidad no es el único factor a considerar para que una especie vegetal pueda absorber un EPT. Por lo que se correlacionó la fitoaccesibilidad con algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, carbonatos e intercambiable catiónica) y en general se obtuvo una correlación de  $0.63 \pm .09$ ; es decir que la fracción fitoaccesible en los suelos rizosféricos de *Nama* sp son principalmente aquellos que están asociados a la fracción intercambiable catiónicamente ( $r^2= 0.74$ ), posteriormente los solubles en agua meteórica ( $r^2= 0.63$ ) y carbonatos ( $r^2= 0.54$ ). Existe una relación de 63 % que aquel cadmio que es fitoaccesible pueda estar en las fracciones mineralógicas antes mencionadas.

#### **7.7.5 Bioacumulación de Cd en *Nama* sp**

En estudios previos sobre acumulación del Cd en algunas especies nativas que crecen sobre residuos mineros de Zacatecas, se reportó una acumulación de 42.9 mg Cd/kg para *Teloxys graveolens* y 30.5 mg Cd/kg para *Jatropha dioica* en su parte aérea, (González y col., 2006). Las primeras plantas que crecen sobre los residuos en el inicio del cauce del arroyo de San Pedro fueron las que más acumularon Cd en sus órganos. La bioacumulación total (hoja+ tallo + raíz) fluctúa entre 7.5 y 33.8 mg /kg de Cd en *Nama* sp, acumulando más Cd en la parte aérea que en las raíces, va de un 55 a 69 % acumulado en hojas, de 27 a 40% en tallos y de 4 a 14% en raíces (Anexo 15).

En la Figura 62 se observa los valores obtenidos de bioacumulación de Cd en *Nama* sp en hojas, tallo y raíz.





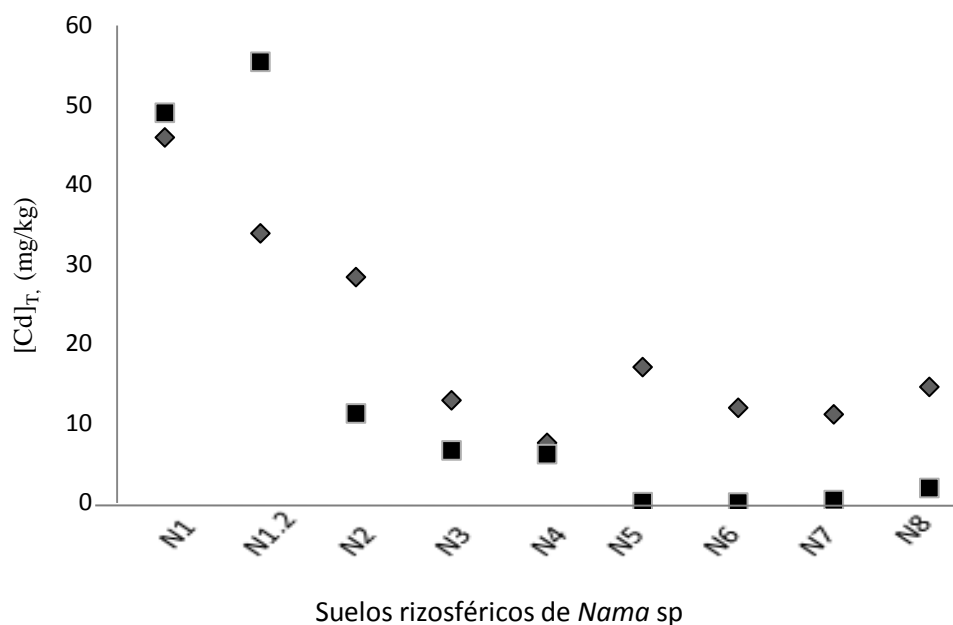
**Figura 62 Bioacumulación de Cd en las diferentes partes de *Nama sp*;**  
 ▨ Hoja, ▩ Tallo, ▤ Raíz.

Las raíces poseen carga negativa y el Cd por ser catión positiva, por lo que facilita la entrada hacia el interior celular por medio de la pared celular (Marmioli y col. 2005). En la Figura 62 muestra que existe mayor acumulación del elemento cadmio en las primeras plantas y conforme se desciende aguas bajo la acumulación disminuye, en este proceso interviene principalmente la fitoaccesibilidad que esta influida en gran medida a las fracciones mineralógicas especialmente intercambiable catiónicamente, y soluble en agua meteórica; es decir, que el cadmio que puede ser absorbido por *Nama sp* es aquel que se encuentra en estas fracciones mencionadas.

#### **7.7.6 Correlación entre Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en *Nama sp***

Los EPT no pueden ser absorbidos por las plantas si no son fitoaccesibles, aunque en el proceso de la bioacumulación intervienen más variables. La fitoaccesibilidad del Cd en suelos rizosféricos indica la fracción del Cd que está disponible para su absorción por las plantas y corresponde a las formas solubles e intercambiables en equilibrio con la solución del suelo, la concentración total del elemento no tiene relación alguna con su absorción por los cultivos.

En la Figura 63 muestra la tendencia de la fitoaccesibilidad en suelo rizosférico y la bioacumulación para Cd.



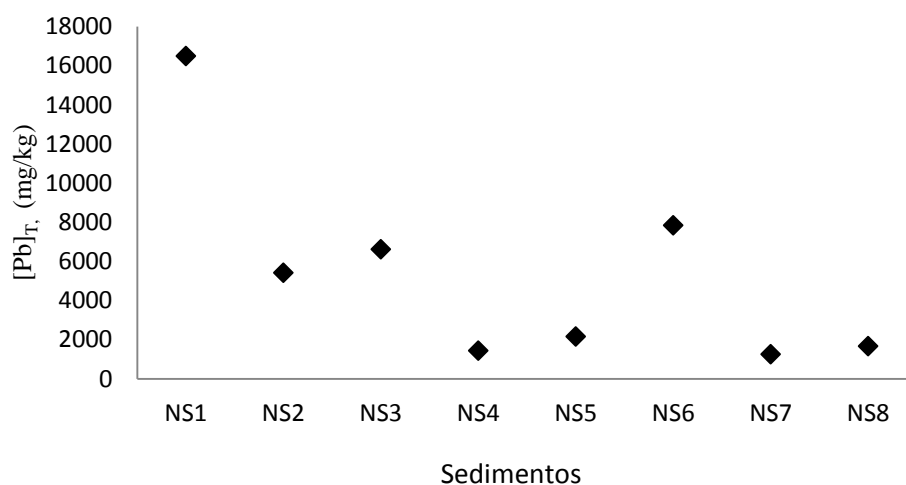
**Figura 63 Concentración total de Cadmio asociado a la fitoaccesibilidad y la acumulación en la biomasa de *Nama* sp. ■ Fitoaccesible ◆ Bioacumulado**

Se observa una similitud entre la fitoaccesibilidad y la bioacumulación obteniendo una correlación moderada de 0.4, es decir, sí la fitoaccesibilidad aumenta, existe un 40% de posibilidad que la bioacumulación aumente proporcionalmente. El Cd presenta una atenuación natural ya que se va estabilizando a fases más estables, mientras que los primeros puntos de muestreo se encuentra soluble lo que permite que las plantas ubicadas en dichos puntos asimilen más Cd en su estructura.

## 7.7 Resultados de Pb en muestreo 1 (*Nama sp*)

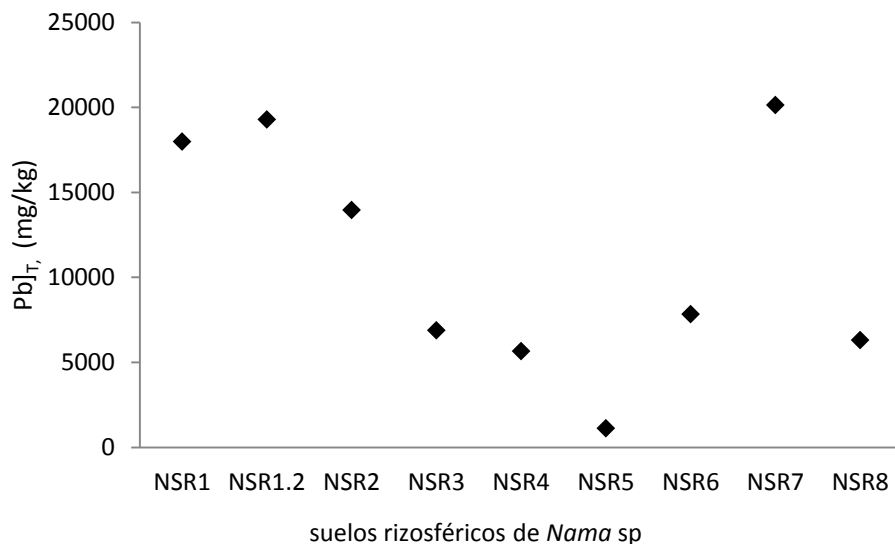
### 7.7.1 Concentraciones totales de Pb en sedimentos y suelo rizosférico (*Nama sp*)

La Figura 64 y 65 indica las concentraciones totales de plomo en cada punto de muestreo realizado para sedimentos y suelos rizosférico de *Nama sp*. Todas las muestras de suelo sobrepasan los LMP<sub>1</sub> tanto para suelo de uso agrícola/residencial (400 mg/kg), como los LMP<sub>2</sub> de uso industrial (750 mg/kg) establecidos por la Norma Oficial Mexicana, el punto de muestreo P6 y P7 (NS6, NSR7) era un punto de acumulación ya que algunos flujos de escorrentía se captaban en este surco y es el que presenta mayor concentración de plomo (Anexo 16).



**Figura 64 Concentración total de Pb en sedimentos asociados a *Nama sp* en el Cauce del Arroyo San Pedro.**

Las concentraciones encontradas en los puntos de muestreo son similares en su tendencia principalmente en el arsénico y plomo, encontrándose mayor concentración en el inicio de la fuente el NS1 y NS2 que es un punto de acumulación.

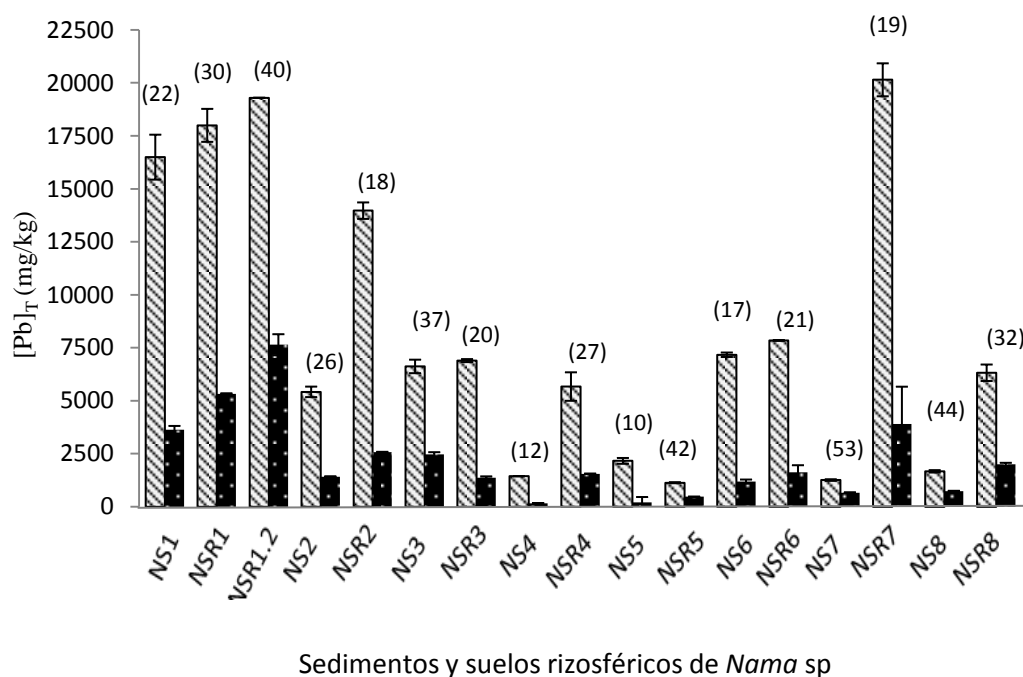


**Figura 65 Concentración total de Pb en suelos rizosféricos de *Nama sp***

El plomo se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, el plomo encontrado en sedimentos y suelos rizosféricos excede hasta por 45 veces el  $LMP_1$ , y el punto con menor concentración es el NSR5 que rebasa el  $LMP_1$  por casi 3 veces. Sin embargo aun más importante que la concentración del plomo en el suelo, es conocer su estado químico, para determinar si este es soluble o no y puede pasar a las cadenas tróficas.

### **7.7.2 Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama sp***

En la Figura 66 se observa el porcentaje bioaccesible de Pb en los sedimentos y suelos rizosféricos con respecto a la  $[Pb]_T$ , siendo los puntos NS1, NSR1, NSR1.2 y NSR7 los que son más bioaccesibles con 3633.5, 5330, 7650, 3915.5 mg/kg de Pb respectivamente, y el menos bioaccesible es el NS5 con 216 mg/kg.



**Figura 66 Concentraciones totales y Bioaccesibilidad de Pb en sedimentos y suelos rizosférico de *Nama* sp; ▨ Concentración total. ■ Bioaccesibilidad. Los valores entre paréntesis representan el porcentaje de bioaccesibilidad con respecto a la concentración total**

La bioaccesibilidad se encuentra en un intervalo de 170 a 7650 mg/kg de Pb que representa una bioaccesibilidad que va de 10% a 53%, los parámetros que influyen en la bioaccesibilidad está influenciada por el tipo de material; textura del suelo, clase de rocas, capa alterada, tipo de cobertura, la gravedad proporciona la energía para el movimiento pendiente debajo de las masas del suelo que genera depósitos de partículas, así como la especie química en la que se encuentra, además de la asociación del elemento en las distintas fracciones mineralógicas.

La Tabla 16 muestra las correlaciones de la bioaccesibilidad contra el pH con un valor de significancia de  $p < 0.05$  y  $n=18$ , se realizaron las correlaciones diferenciando los sedimentos de los suelos rizosféricos.

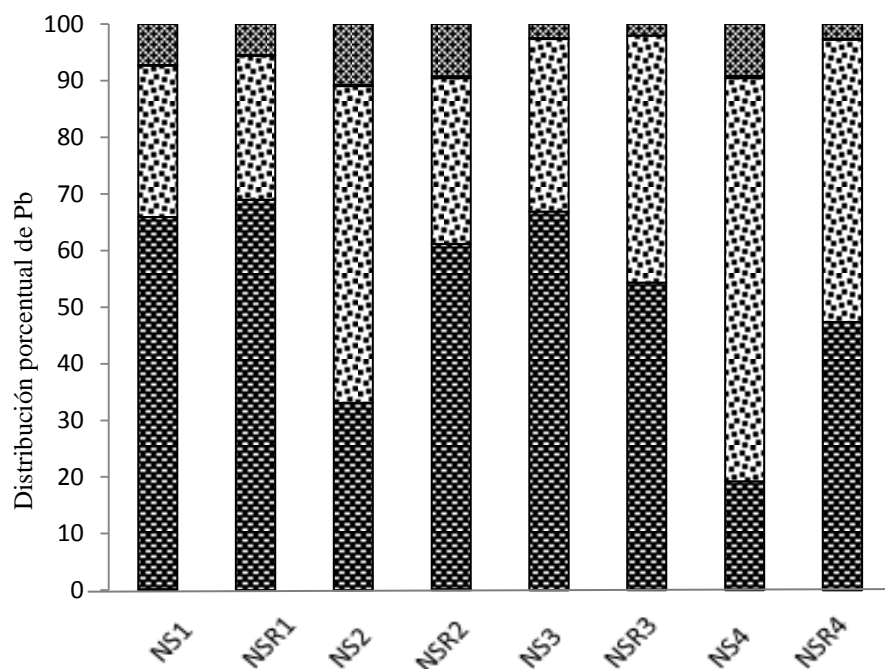
**Tabla 16 Correlaciones de la bioaccesibilidad en sedimentos (S) y suelos Rizosféricos (SR)**

<b>Correlación</b>	<b>pH</b>	<b>% Carbonatos</b>
Bioaccesibilidad (S)	-0.5	0.5
Bioaccesibilidad (SR)	-0.3	0.4

A diferencia del As y el Cd la bioaccesibilidad del Pb en relación con el pH estrechan una dependencia positiva, conforme el pH asciende (alcalinidad) la bioaccesibilidad aumenta, lo mismo ocurre con respecto el contenido (%) de carbonatos.

### 7.7.3 Extracción secuencial catiónica del Pb

En la Figura 67 se observa la distinción en la especie química del Pb en sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama* sp.



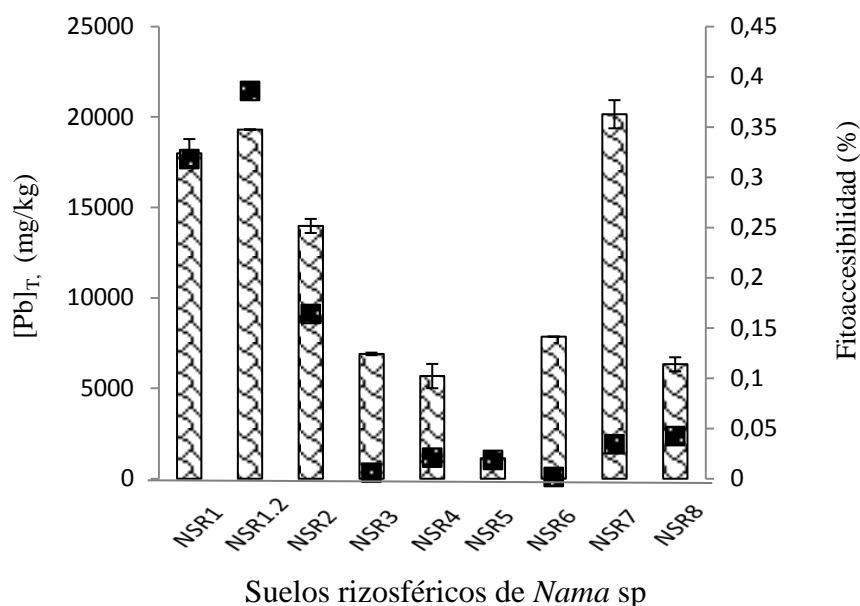
Sedimentos y suelos rizosféricos de *Nama* sp



**Figura 67** Porcentaje de extracción secuencial catiónica del Pb en *Nama* sp; Fracción soluble, Intercambiable catiónico, Asociado a carbonatos, Asociado a Oxihidróxidos de hierro y manganeso, asociada a materia orgánica y sulfuros y residual.

El Pb se encuentra asociado principalmente a la fracción de carbonatos, en consecuencia la movilidad del Pb es relativamente elevada, cabe mencionar que existe una correlación de 0.60 entre el contenido de carbonatos en el suelo y el plomo que está asociado a él, también hay una fracción considerable unida a óxidos de hierro y manganeso la cual es sensible bajo condiciones reductoras, no se observan mucha diferencia entre las fases químicas del sedimento y del suelo rizosférico. Cabe mencionar que también hay un pequeño porcentaje que está ligado a la fracción residual o bien silicatos, la cual es más estable, esta fracción representa alrededor de un 6% con respecto a las concentraciones totales. El Pb se encuentra principalmente en forma de CAR > OFM > RES. (Anexo 23).

### 7.7.4 Fitoaccesibilidad de Pb en suelos rizosféricos de *Nama* sp

En la Figura 68 se observa el porcentaje fitoaccesible del Pb con respecto a la  $[Pb]_T$  de los suelos rizosféricos de *Nama* sp.



**Figura 68** Porcentaje de fitoaccesibilidad de Pb con respecto a la Concentración total en Suelos rizosféricos de *Nama* sp;  Concentración total,  % Fitoaccesibilidad.

El porcentaje de fitoaccesibilidad es mayor en la ladera convexa del caso de estudio, el NSR3 es un suelo rizosférico privado de materia orgánica, son escombros mineros donde crecen manchones de especies *Nama* sp.

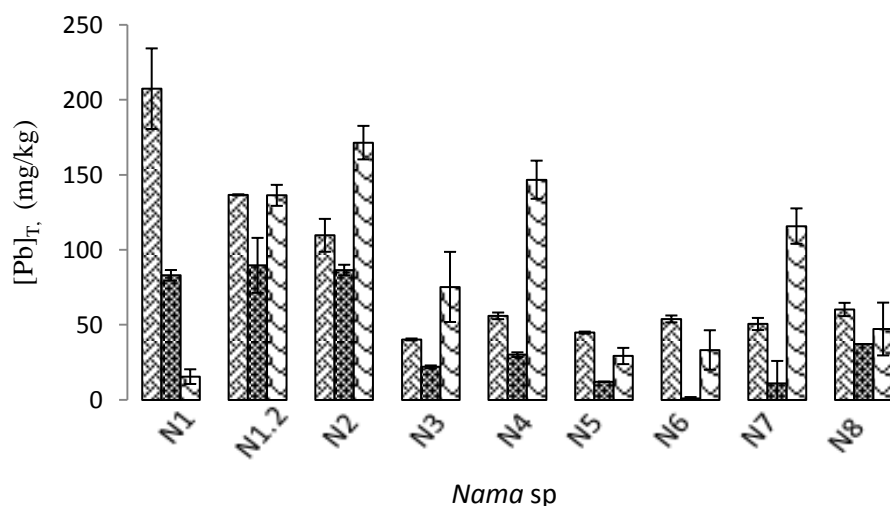
Al igual que en los demás elementos se correlacionó la fitoaccesibilidad con algunas fracciones mineralógicas definidas en la extracción secuencial (soluble en agua meteórica, carbonatos e intercambiable catiónica) y en general se obtuvo una correlación de 0.75.

El suelo rizosférico de *Nama* sp que es fitoaccesible puede estar asociado a las fracción intercambiable catiónicamente ( $r^2= 0.98$ ), solubles en agua meteórica ( $r^2= 0.86$  y carbonatos ( $r^2= 0.74$ ).



### 7.7.5 Bioacumulación de Pb en *Nama* sp

En la Figura 69 se observa la bioacumulación de Pb en *Nama* sp en hojas, tallos y raíz.



**Figura 69 Bioacumulación de Pb en las diferentes partes de *Nama* sp;**  
▨ Hoja, ▩ Tallo, □ Raíz.

El Pb tiene afinidad por bioacumularse en la raíz y en las hojas de *Nama* sp. Se ha demostrado recientemente que parte del flujo de EPT, al menos en el caso del Pb puede quedar retenido en la pared celular por la estructura de lignina y celulosa (Marmioli y col. 2005).

### 7.7.6 Correlación del Pb entre Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en *Nama* sp

En el Figura 70 se muestra la correlación de la fitoaccesibilidad del Pb en suelo rizosférico y la bioacumulación de *Nama* sp. Encontrándose una correlación positiva significativa de 0.87 entre estos.

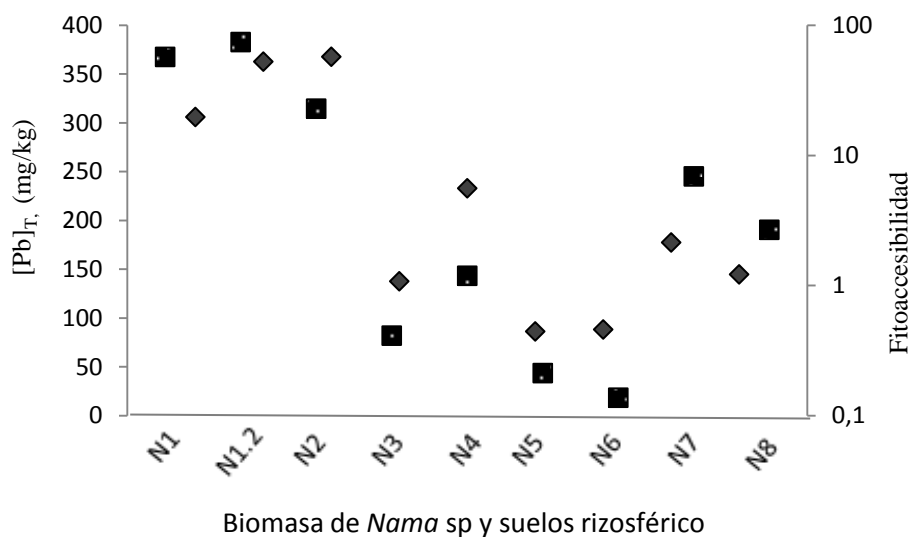


Figura 70 Tendencia del Pb entre la Fitoaccesibilidad en suelo rizosférico contra Bioacumulación en la biomasa de *Nama* sp. ♦ Bioacumulación ■ Fitoaccesibilidad.

## 7.8. Factor de bioacumulación

El factor de bioacumulación o coeficiente de fitoextracción expresa la capacidad de una planta para acumular metales del suelo. Se determinó el factor de bioacumulación como un indicador de acumulación en los especímenes vegetales.

De acuerdo con Mendez y Maier (2008), si los valores de FBC son mayores a 1, la especie puede ser considerada como fitoextractora; si son menores a 1, puede considerarse fitoestabilizadora. La bioacumulación de EPT en la plantas se debe a que los EPT deben ser fitoaccesibles, y pueden ser absorbidos.

Se calculó el factor de bioacumulación usando la siguiente formula;

$$FBC = \frac{CfP}{CiS}$$

En donde,

*CfP* es la concentración del metal en el organismo, es decir en el tejido de la planta (mg/kg peso seco del EPT).

*CiS* es la concentración total de mg/kg del EPT en el medio en este caso en el suelo rizosférico.

Para determinar el factor de bioacumulación se tomó como *CfP* la bioacumulación del As, Cd y Pb en la especie (*A. fistulosus* y *Nama* sp) y se tomó como *CiS* la concentración total de As, Cd y Pb en los suelos rizosféricos. Sin embargo en este trabajo se propone sustituir el valor del *CiS* que es la concentración total por la concentración fitoaccesible, puesto que es la fracción a la cual puede estar al alcance de la planta, a este factor se le determinó como factor de bioacumulación fitoaccesible (**FBF**). Por lo tanto el **FBF** con la fracción fitoaccesible aumenta.

La siguiente Tabla indica el factor de bioacumulación de *A. fistulosus* y *Nama* sp en relación con la concentración total (**FBC**) y la concentración fitoaccesible (**FBF**).

**Tabla 17 Factor de bioacumulación de *A. fistulosus* y *Nama* sp.**

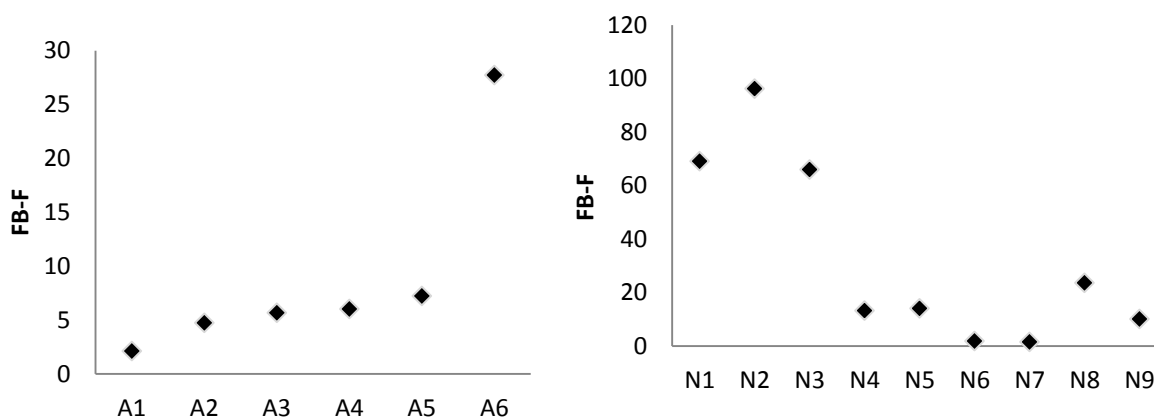
<i>Especie</i>	Factor de bioacumulación Conc. Total (FBC)			Factor de Bioacumulación-Fitoaccesibilidad (FBF)		
	As	Cd	Pb	As	Cd	Pb
<i>A.fistulosus</i>						
A 1	0.061	0.07	0.015	2.1	259.4	9.2
A 2	0.028	0.236	0.007	4.7	70.1	33.4
A 3	0.019	0.61	0.036	5.7	166.2	69.9
A4	0.013	1.16	0.017	6.0	56.7	50.3
A5	0.013	0.543	0.013	7.2	23.9	27.5
A 6	0.015	0.365	0.013	27.7	40.7	37.7
<b><i>Nama</i> sp</b>						
N1	0.02	0.391	0.017	69.13	4.37	6.62
N2	0.023	0.157	0.035	96.27	4.71	6.27
N3	0.029	0.614	0.026	66.02	6.13	5.52
N 4	0.015	0.25	0.02	13.27	2.21	54.61
N 5	0.031	0.182	0.041	14.10	2.48	20.35
N 6	0.062	0.961	0.076	1.88	12.64	8.00
N 7	0.036	0.344	0.012	1.56	31.67	8.50
N 8	0.137	0.988	0.009	23.64	44.37	4.24
N 9	0.023	0.123	0.023	10.13	5.16	6.44

A diferencia de *Nama* sp, existen estudios previos de *A. fistulosus*, que indican que es una especie potencialmente fitoestabilizadora de plomo, debido a que los valores de FBC son menores a uno (Hernández, 2009). Sin embargo, en otro estudio se encontraron FBC de 1.2 y 9.8 para *A. fistulosus* cuando creció sobre los jales procedentes de Sombrerete y Noria de los Angeles, Zacatecas, respectivamente. (González y col., 2006). Con respecto al cadmio en los jales. Los valores encontrados fueron mayores a uno, por lo que se puede considerar una especie fitoextractora de cadmio. Los resultados obtenidos de FBC (Tabla 17) en este trabajo, indican que tanto *A. fistulosus* como *Nama* sp son especies fitoestabilizadoras de acuerdo a los criterios de Mendez y Maier (2008), ya que su FBC es por debajo de uno, sin

embargo si consideramos el FBF que sólo considera la fracción fitoaccesible, tanto *A. fistulosus* como *Nama* sp pueden considerarse especies fitoextractoras para As, Cd y Pb.

Cabe mencionar que cada punto de muestreo tanto en *A. fistulosus* y *Nama* sp no coincide y es independiente puesto que el muestreo es puntual de acuerdo a donde se encontraron las especies vegetales de interés.

En la Figura 71 se muestra el FBF en cada una de las especies muestreadas de *A. fistulosus* (A) y *Nama* sp (N) para el metaloide As.

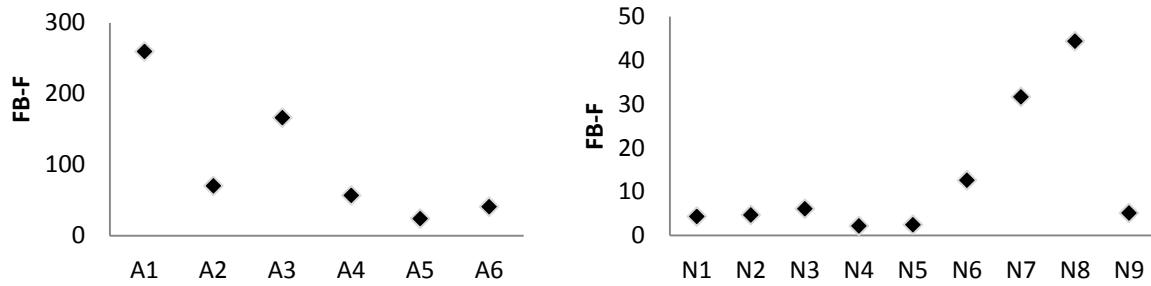


**Figura 71 FBF para As en ambas especies**

El factor de bioacumulación (FBF) para As es mayor en *Nama* sp que en *A. fistulosus*, al igual que su bioacumulación.

*A. fistulosus* crece en lugares menos impactados por DAM y sobre suelos con mayor contenido de materia orgánica que *Nama* sp. El FBF de *A. fistulosus* aumenta conforme se aleja de la fuente. Las especies de *Nama* sp con mayor FBF son plantas que no crecen sobre los residuos mineros como en *Nama* sp 7, 8 y 9.

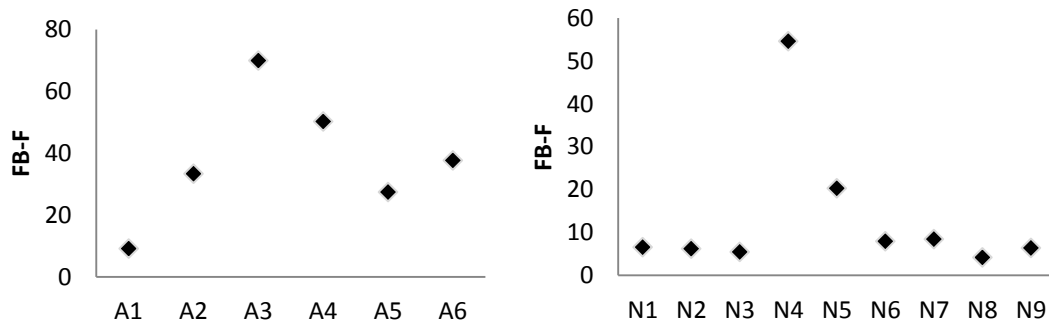
En la Figura 72 se muestra el FBF en cada una de las especies muestreadas de *A. fistulosus* y *Nama* sp para el metal Cd.



**Figura 72 FBF para Cd en ambas especies**

El FBF del Cd es mayor en *A. fistulosus* que en *Nama sp*, la planta *A. fistulosus* 3 crece en el lecho del arroyo donde hay mayor contenido de materia orgánica y se observa que se incrementa considerablemente el factor de bioacumulación para el caso de Cd que es un catión.

En la Figura 73 se muestra el FBF en cada una de las especies muestreadas de *A. fistulosus* y *Nama sp* para el metal Pb.

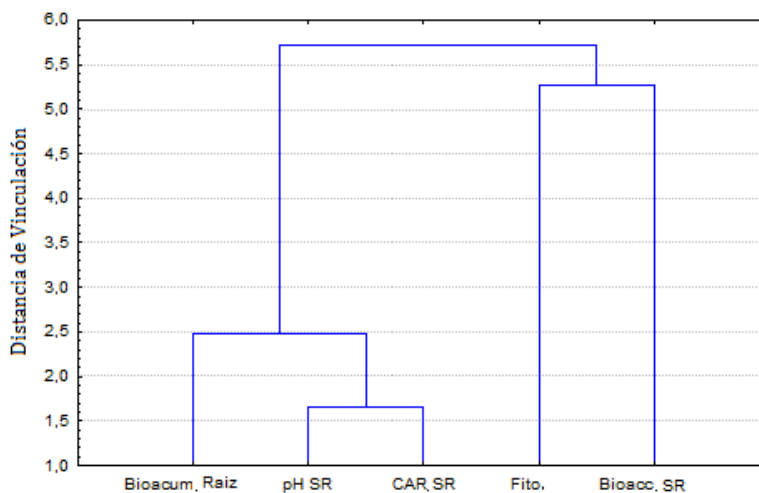


**Figura 73 FBF para Pb en ambas especies**

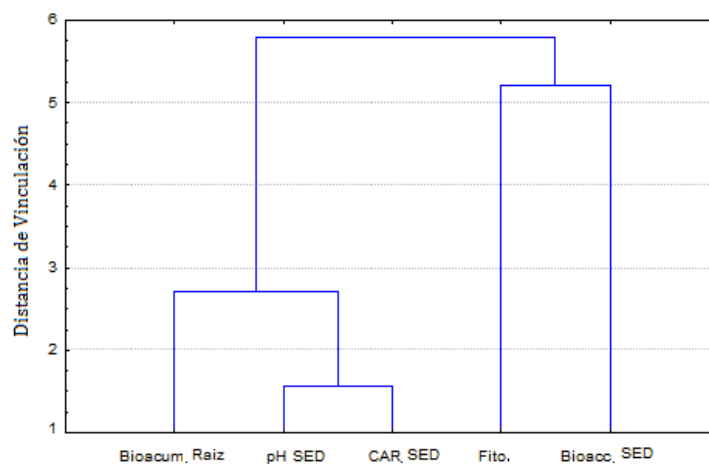
El factor de bioacumulación entre las 2 especies es similar para Pb, sin embargo *A. fistulosus* indica un mayor factor de bioacumulación, al igual que con el As y Cd, otra distinción entre ambas especies es que *Nama sp* crece sobre los residuos mineros y *A. fistulosus* crece en lugares con mayor contenido de materia orgánica y no se observó presencia sobre el depósito de los pasivos ambientales.

## 7.9 Diagrama Cluster

Se realizó un análisis multivariable de clasificación con la finalidad de observar gráficamente la vinculación inmediata, así como la similitud grupal.



**Figura 74** Distancia de vinculación de los EPT (As, Cd y Pb) entre las variables de bioacumulación en las raíces en ambas especies vegetales; *A. fistulosus* y *Nama* sp (Bioacum. Raíz), pH (pH SR), contenido de carbonatos (CAR SR), fitoaccesibilidad (Fito.) y bioaccesibilidad (Bioacc SR) en los suelos rizosféricos.



**Figura 75** Distancia de vinculación de los EPT (As, Cd y Pb) entre las variables de bioacumulación en las raíces en ambas especies vegetales; *A. fistulosus* y *Nama* sp (Bioacum. Raíz), pH (pH SED), contenido de carbonatos (CAR SED), fitoaccesibilidad (Fito.) y bioaccesibilidad (Bioacc. SED) en los sedimentos.

Se observa en la Figura 74 y 75 que hay una vinculación directa entre el pH y contenido de carbonatos, variables que intervienen en la bioacumulación de EPT en las raíces de las especies vegetales *A. fistulosus* y *Nama* sp. El pH y el contenido de carbonatos influyen en la movilidad relativa de los EPT en los suelos rizosféricos encontrándose que en suelos con mayor contenido de carbonatos la biodisponibilidad aumenta. En el diagrama se muestra que las variables con mayor vinculación son la fitoaccesibilidad y bioaccesibilidad influyen en gran medida con la bioacumulación de los EPT.



## 8. CONCLUSIONES

Los suelos del arroyo de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México contienen arsénico, cadmio y plomo en cantidades que superan los límites máximos permisibles de acuerdo a la NOM\_147\_SEMARNAT\_2003. El arsénico supera de nueve hasta más de 46 veces los LMP del suelo para uso agrícola/residencial, el cadmio hasta casi seis veces, y el plomo de tres hasta más de 18 veces. Las concentraciones de los EPT varían de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas de los puntos de muestreo. El relieve influye en la tendencia de acumulación de los EPT, siendo éstos puntos de acumulación o bien de arrastre de partículas. En época de lluvia se observó en el sitio de estudio evidencia fehaciente de DAM.

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

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

La correlación de los EPT entre el pH y la bioaccesibilidad es negativa. Al disminuir el pH, la bioaccesibilidad en los suelos aumenta. La correlación es mayor para la bioaccesibilidad en As y Cd ( $r^2=0.9$ ), que para plomo ( $r^2=0.5$ ).

Se encontró que en los suelos calcáreos, de acuerdo con el contenido de carbonatos, se encontró que existe una correlación positiva ( $r^2=0.7$ ) en sedimentos y en suelos rizosféricos ( $r^2=0.5$ ); entre el pH y contenido de carbonatos; por lo que el pH es dependiente del contenido de carbonatos presente en los suelos, ya que los carbonatos actúan como un factor de amortiguación del pH, al disminuir el pH, volviéndose ácido, se

consumen los carbonatos. En los suelos rizosféricos la correlación es menor por que intervienen otros factores como la acción de los ácidos orgánicos y la degradación de CO<sub>2</sub>.

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

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

Para evaluar el riesgo ambiental además de considerar las concentraciones totales de los EPT, es de mayor importancia considerar la movilidad de las especies químicas, lo cual influye directamente en la bioaccesibilidad y fitoaccesibilidad. Aunque los EPT en algunos puntos tienen una bioaccesibilidad baja (10%) con respecto a la concentración total, otros puntos cercanos a la fuente de contaminación alcanzan ser 100% bioaccesibles, como el cadmio que presenta una bioaccesibilidad casi en su totalidad. Cabe mencionar que aun considerando solo la concentración bioaccesible, todos los puntos superan el LMP<sub>1</sub> tanto el As, Cd y Pb y en el caso del Pb supera incluso los LMP<sub>2</sub> en la mayoría de los puntos, con respecto a la normativa mexicana. Es evidente que los EPT en especies químicas solubles influyen en la movilidad de éstos en los suelos, también se demostró que la fracción fitoaccesible está asociada a las fracciones minerales solubles en agua meteórica, intercambiable e incluso asociada a carbonatos en promedio a un 80 % de acuerdo al análisis estadístico.

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



## 9. BIBLIOGRAFÍA.

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2005. Toxicological Profile Information Sheet. Disponible en Internet en: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>. (Consultado el 13 de Diciembre de 2010).

Balbotin, M. B. 1972. Geología del distrito minero de Cerro de San Pedro, S. L. P. Trabajo recepcional. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 305 p.

Baker, A. J. M y R. R. Brooks. 1989. Terrestrial higher plants wich hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*. 126 p.

Basta N.T. 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual treated soil: Implications on metal bioavailability and sustainable land application. *In: J. Environ. Qual. SSSA. Sustainable land application Conference, Florida; University of Florida*. 62 p.

Barea J.M., Azcón R. y Azcón C. 2002. Mycorrhizosphere interactions to improve plant fitness and soil quality. p 133.

Brand A y Ochoa G., 2001. Hydrophyllaceae. *In: Flora fanerogámica del Valle de México*. 2a. ed. Instituto de Ecología, A. C. y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Pátzcuaro, Michoacán. pp 596-602.

Blowes D. W y Ptacek C. J., Jambor J.L. y Weisener C. G. 2005. The geochemistry of acid mine drainage. *In: Barbara Sherwood Lollar (eds.) Environmental geochemistry. USA*, pp 157-164.

Bowen H.J.M. 1979. Environmental chemistry of the elements. Academic Press. London, 325 p.

Calderón R. G. y J. Rzedowski. 2005. Flora fanerogámica del Valle de México. Instituto de Ecología, A. C. y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Segunda Edición. México. 1406 p.

Cieslinski G y Van-Ress C.J. 1998. Low-molecular-weight organics acids in rizosphere soils of drums wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and soils*. 203:109-117.

CG Minería: Coordinación General de Minería, 2008. Reporte de coyuntura. Dirección General de Promoción Minera. Secretaría de Economía. Año 2, Número 10.

Clemens S. 2006. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 1719 p.

Csuros M. y Csuros C. 2002. *Environmental sampling and analysis for metals*. Lewis Publisher, 408 p.

Costello C. 2003. *Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies*, US, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, San Luis Potosí, México. México, 219 p.

DOF Diario Oficial de la Federación. 1988. *Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente*. (LGEEPA). Publicada: 28 de Enero 1988.

DOF Diario Oficial de la Federación. 2007. *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos*. (LGPGIR). Última reforma publicada el 19 de Junio del 2007.

DOF Diario Oficial de la Federación. 2002. *Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000*. Establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Publicada el 31 de Diciembre del 2002.

DOF Diario Oficial de la Federación. 2005. *Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004*, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Publicada el 11 de Noviembre del 2005.

DOF Diario Oficial de la Federación. 2004. *Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003*, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las

especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Publicada el 13 de Septiembre del 2004.

DOF Diario Oficial de la Federación. 1993. Norma Oficial Mexicana, que establece el procedimiento para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligrosa por su toxicidad al ambiente. Publicada el 02 de Octubre de 1993, EPA (Environmental Protection Agency). 1992. Ground Water Issue, Behavior of Metals in soil.

Domínguez-Solís, J.R., López-Martin, M.C., Ager, F.J., Ynsa, M.D., Romero, L.C., Gotor, C. 2004. Increased cysteine availability is essential for cadmium tolerance and accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Biotechnology Journal*.

Evan L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*, 1056 p.

Evanko C.R., Dzombak D.A. 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. *Ground-Water Remediation*

García, E. 1981. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. México. 3ª Offset Larrios, S. A. México, 252 p.

García, P. 2009. 14 de cada 100 sitios contaminados del país están en San Luis: Semarnat. La Jornada San Luis. 9 de Septiembre del 2009. URL: <http://www.lajornadasanluis.com.mx/2009/09/09/pol1.php>

Google Earth Pro. 2007 (Version 4.2.0180.1134) [Software]. Mountain View, CA: Google Inc.

González- Chávez., J. Pérez-Moreno y R. Carrillo-González. 2005. El sistema planta-microorganismo-suelo en áreas contaminadas con residuos de minas. Colegio de Postgraduados de Texcoco, México, 161 p.

González, R., González, C. y M.C.A. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes: soil and sediment remediation (SSR). *Environ. Pollut.* 144p.

Gutiérrez C., Ruiz M. 2007. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la Zona Minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México.

Higueras y Oyarzun. 2008. Metales pesados y su bioacumulacion, <http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/29/practicass/practica4.pdf>, (Consultado el 13 de Diciembre de 2010).

Hernández, M. 2009. Estudio de la Acumulación de Plomo y Cadmio por *Asphodelus fistulosus* L. y *Brassica Juncea* L. para fitorremediar jales. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Distrito Federal, México. 100 p.

Jenkins D., Snoeyink V. L. 1999. Química del Agua, Ed., Limusa, S.A. de C. V., Grupo Noriega Editores. D.F, México. 372 p.

Juhasz A. L., Smith E., Weber J., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom L., Naidu R. 2007. Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. Juhasz A. L., Smith E., Weber J. *Chemosphere*. 69, 961-966 pp.

Kabata – Pendias, A. y Pendias H. 2000. Trace elements in soils and plantas. 3a ed. CRC Press. Florida. p 507.

Kabata - Pendias, A. and Mukherjee, A.B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer- Verlag. Berlin.

Keon, N. E. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in ediments. *Environmental Science and Tecnology*. 35:2778-2784.

Lasat, M. M. 2002. Phytoextraction of toxic metals: A review of biological Mechanisms. *J. Environ. Qual.* 31: 109-120.

Lepp, N.W. 1981. Effect of heavy metals pollution on plants. Vol. 1. Effects of trace metal on plant function. Applied Science Publishers, London & New Yersey. 256 p.



Marmioli M., G., Antonioli E., Maestri N., Marmioli. 2005. Evidence of the involvement of plant ligno-cellulosic structure in the sequestration of Pb: an X-ray spectroscopy-based analysis. *Environ. Pollut.* 134: 217–227.

Ambiente. 2005. *Manual de Ecología y Ambiente*, p 230.

MEDUSA. 2011. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*. IgnasiPuigdomenech. Royal Institute of Technology. Stockholm. En línea, <http://www.kemi.kth.se/medusa/>.

Mench M. K., Morel J.L. 1988. Metal binding with roots exudates of low molecular weight. *J Soil Sci.* 39: 521-527.

Mendez, M. y Maier, R. 2008. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* pp 47-59.

Meyer L. D., Harmon W.C. 1984. Susceptibility of Agricultural Soils to Interrill Erosion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1152-1157.

Monroy F. 2010. *Manifiesto de Impacto Ambiental, Modalidad regional para la operación y desarrollo de unidad minera Cerro de San Pedro*. Minera San Xavier S.A de C.V

Mori S. 1991. Biochemistry of metal micronutrients in the rhizosphere. In: Manthey, J. A., D.E., Crowley, D.G., Luster (Eds). Lewis Publishers. Florida. p. 225-249.

Nies, D. H. 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 51: 730-750.

Razo I. 2002. *Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: Caso de Villa de la Paz-Matehuala*. Tesis de Maestría. Univ. Autón. San Luis Potosí, México. pp. 4, 8-10, 31.

Razo I., R., Muñoz C., Cepeda M., Monroy. 2007. *Caracterización ambiental de residuos mineros históricos del Distrito Minero Cerro de San Pedro, (San Luis Potosí, México)*. J. C. Salinas Prieto (Ed.). *Memoria de la XXVII Convención Internacional de Minería de la*

Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México. Veracruz, Ver (México): p 352- 357.

Riechaman M.S. 2002. The responses of plants to metals toxicity. Australian minerals and Energy Environment Foundation p. 54

Rieuwerts J. S., I., Thonton M. E., Farago M.R and Ashmore H.D. 1999. Factors influencing metals bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. Chemical Speciation and Bioavailabilit.10(2):61- 75.

SEMARNAT. 2004. En línea, <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/sitioscontaminados/sisco.pdf>

SEMIP (Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal). 1992. Monografía Geológico-Minera, Caracterización Ambiental de Residuos Mineros Históricos del Distrito Minero de Cerro de San Pedro, San Luis Potosí, México, p 205-210.

Shah K. and Nongkynrih J.M. 2007. Metal hyperaccumulator and bioremediation. *Biologia Plantarum* 51:618-634.

Silviera M.L.A., Alleoni, Guiherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, p 806.

SISCO (Sistema Informático de Sitios Contaminados). 2004. En línea, [www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/.../sisco/sisco.pdf](http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/.../sisco/sisco.pdf).

SMN (Servicio Meteorológico Nacional). 2007. Información obtenida de la pagina web (<http://smn.cna.gob.mx>).

Tellez M. 2009. Estabilización por fosfato de plomo y cadmio contenidos en suelos de Villa de la Paz- Matehuala, S.L.P, México. 147 p.

Tessier A., Campbell P.G., Benson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.

Torres, S. 2011. Bioaccesibilidad de Arsénico y Mercurio en alimentos con potencial de riesgo toxicológico. Universitat de Valencia. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Valencia, España. 242 p.

Van Deuren, J.; Wang, Z. y Ledbetter, J. 1997. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide. 3ª Ed. Technology Innovation Office, EPA. <http://www.epa.gov/tio/remed.htm>.

Vázquez G. 2007. Movilización de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizosfera de *Viguiera dentata*, una especie vegetal tolerante, de suelos de Villa de la Paz, Matehuala, S.L.P, México. 94 p.

Volke T. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología, pp 19-31.

Vreudge, M. J. A. 1983. Flotation characteristics of arsenopyrite. Tesis de Doctorado. University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.

WAUCHOPE, R.D. 1983. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. pp 348-374. In: *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives* (Lederer y Fensterheim (ed.)). Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland. Van Nostrand Reinhold Company. New York, N.Y.

Weissenhorn I.; Leyval C.; Berthelin J. 1993. Cd-tolerance arbuscularmycorrhizal (AM) fungi from heavy metal polluted soils. *Plant and Soil*. 157:247-256.

Weissenhorn I. 1994. Differential tolerance to Cd and Zn of arbuscularmycorrhizal (AM) fungal spores isolated from heavy metal and unpolluted soils. *Plant and Soil*. 167 p.

Westover K., Kennedy A., Kellys S. 1997. Patterns of rizosphere microbial community structure associated with co-occurring plant species. *Journal of Ecology*. pp 863-873.

WHO, (World Health Organization). 2008. Guidelines for Drinking-Water quality. Tercera edición. Incorporating the first and second Addenda. Volume 1. Recommendations. World

Health Organization, Geneva, Switzerland.  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/fulltext.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf).

Woolson E.A. 1973. Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops. *Weed Science*. 21:524–527.

Xiangdong, L., I., Thornton. 2001. Chemical Partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16: 1693-1706.

Wragg J., Cave M. R. 2002. In-vitro methods for the measurement of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils. A critical review. R&D Technical Report. pp 5-62.

Zenk M. H. (1996). Heavy metal detoxification in higher plants- a review. *Gene* 179: 21-30.

Zhu Y. G., Smith F. A. , Xie Z. M., Smith S. E. 2007. The arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae* gives contradictory effects on phosphorus and arsenic acquisition by *Medicago sativa* Linn. *The Science of the Total Environment*. 379: 226–234.

## **ANEXOS**



## **Anexo 1. Digestión en microondas**

Digestión en microondas, de acuerdo a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

### **B.2 Procesos de extracción y digestión de muestras**

#### **B 2.1 Digestión ácida por microondas**

##### **1.0 Alcance y campo de aplicación**

**1.1** Este método aplica para la digestión de suelos (digestión ácida asistida por microondas), para Arsénico, Bario, Berilio, Cadmio, Cromo, Plata, Plomo, Mercurio, Níquel, Selenio, Talio y Vanadio. El Bario, Berilio, Cromo, Plata y Vanadio requieren de adición de HCl.

**1.2** Las digestiones obtenidas por este método son adecuadas para el análisis por Absorción Atómica (AA) por Aspiración Directa, Absorción Atómica por Horno de Grafito (HG), Absorción Atómica por Vapor Frío, Absorción Atómica por Generación de Hidruros, Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), y Espectroscopia de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS). Sin embargo, la adición de HCl puede limitar algunos métodos de detección, o incrementar las dificultades de detección con algunas técnicas.

##### **2.0 Resumen del método.**

**2.1** Una muestra representativa de 0,5 g es digerida con 10 mL de ácido nítrico; o con 9 mL de HNO<sub>3</sub> y 3 mL de ácido clorhídrico, utilizando calentamiento por microondas.

**2.2** Las muestras y el (los) ácido(s) se colocan en vasos de fluorocarbono (PFA o TFM) o de cuarzo para microondas.

**2.3** Los recipientes se tapan, se colocan en la unidad de microondas para su digestión.

Una vez fríos los recipientes, el contenido se filtra, centrifuga o deja sedimentar, se diluye a un volumen conocido de acuerdo a la concentración esperada del analito y se analiza por el método correspondiente.

##### **3.0 Interferencias.**

**3.1** Los compuestos muy reactivos o volátiles pueden originar presiones altas debidas a la generación de gases durante la digestión, lo que puede causar la apertura de los recipientes ocasionando una pérdida potencial de muestra y/o analitos. Para estos casos no emplear muestras mayores a 0,25 g.

**3.2** Se pueden disolver por este método muchos tipos de muestra. Sin embargo, algunas muestras refractarias de matrices como cuarzo, silicatos, dióxido de titanio, alúmina y otros óxidos no pueden disolverse y en algunos casos pueden secuestrar elementos, estos elementos se consideran no móviles en el ambiente y por lo tanto son excluidos como mecanismos de transporte acuoso de contaminantes.

#### **4.0 Material y equipo.**

##### **4.1 Material.**

**4.1.1** Matraz volumétrico de 50 o 100 mL, clase A.

**4.1.2** Vasos de digestión para horno de microondas, de fluorocarbono (PFA o TFM) o cuarzo.

**4.1.3** Papel filtro cualitativo o equivalente.

**4.1.4** Embudo de vidrio, polipropileno, u otro material adecuado para filtración.

##### **4.2 Equipo.**

**4.2.1** Horno de microondas con sensor de temperatura y una resolución de  $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ , ajuste automático de la potencia del campo de microondas, sensores de temperatura con una exactitud de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Capaz de reproducir un perfil de temperatura y proveer un intervalo de potencia nominal de 600 hasta 1 200 W.

**4.2.2** Balanza analítica calibrada, con una sensibilidad de 0,1 mg.

#### **5.0 Reactivos.**

**5.1** Todos los ácidos utilizados deben ser con niveles traza de metales, con el fin de minimizar las interferencias en el blanco. Se pueden usar otros grados de ácidos, siempre y cuando se evalúe y valide su desempeño para asegurar que los reactivos son de pureza suficiente para permitir su uso sin dañar la sensibilidad de la determinación. Si la pureza del reactivo es cuestionable, éste deberá ser analizado para determinar el nivel de impurezas. El blanco de reactivos debe de ser menor al límite de detección (LD) para poder ser usado.

**5.1.1** Acido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ).

**5.1.2** Acido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ).

**5.2** Materiales de referencia trazables a un organismo autorizado.

**5.3** Agua reactivo: agua destilada y desionizada, libre de interferencias. Todas las menciones a agua se refieren a este tipo.



## **6.0 Control de calidad.**

**6.1** Todos los datos de control de calidad deben mantenerse y estar disponibles para referencia o inspección por un periodo de tres años. Este método está restringido para ser usado por un analista experimentado o bajo supervisión del mismo.

**6.1.1** Incluir un blanco de método, preparado con agua y los ácidos utilizados por cada lote de muestras.

**6.1.2** Incluir un blanco adicionado con agua y los analitos de interés cada lote de muestras o cada 20 muestras.

**6.1.3** Incluir una muestra duplicada por lote de muestras o cada veinte muestras y preparar una muestra duplicada para cada tipo de matriz.

**6.1.4** Incluir una muestra adicionada por lote de muestras o cada veinte muestras y preparar una muestra adicionada para cada tipo de matriz.

**6.2** Verificar periódicamente la exactitud del sistema de medición de temperatura (consultar el instructivo del fabricante para el procedimiento específico de calibración del sensor de temperatura).

## **7.0 Calibración.**

**7.1** Calibrar el horno microondas de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

## **8.0 Procedimiento.**

**8.1** Lavado de material.

**8.1.1** Lavar todo el material utilizado con ácido diluido al 10% y enjuagar con agua reactivo. Cuando se hace un cambio entre muestras de alta concentración a muestras de baja concentración, limpiar los recipientes con ácido clorhídrico caliente (1:1) (a más de 80°C y un poco menos que la ebullición) por un mínimo de dos horas seguido por ácido nítrico caliente (1:1) (a más de 80°C y menor a la ebullición) por un mínimo de dos horas, enjuagar con agua reactivo y secar en un ambiente limpio. Aplicar este procedimiento de limpieza, antes de utilizar los recipientes de digestión, o cuando se sospecha de una contaminación cruzada. Podrán emplearse otros métodos, siempre que se asegure la limpieza de los recipientes.

**8.1.2** Para evitar la precipitación de la plata, verificar que durante el enjuague todo el HCl haya sido eliminado de los recipientes de digestión.

**8.2** Digestión de la muestra.

**8.2.1** Preparar la muestra de acuerdo a la NMX-AA-132-SCFI-2006.

**8.2.2** Pesar no más de 0,5 g de muestra bien homogeneizada con una precisión de 0,001 g, directamente en el recipiente de digestión. Para suelos contaminados con aceite pesar no más de 0,250 g de muestra.

**8.2.3** Agregar  $10 \pm 0,1$  mL de ácido nítrico o  $9 \pm 0,1$  mL de ácido nítrico y  $3 \pm 0,1$  mL de ácido clorhídrico, a los recipientes de digestión dentro de una campana de extracción. La adición de HCl puede limitar las técnicas de detección o incrementar los problemas del análisis en algunos sistemas de detección. Adicionar el HCl en forma concentrada y no en combinación premezclada de ácidos, ya que puede generar gas cloro u otros gases, resultantes de la solución ácida premezclada. Estos gases pueden reaccionar violentamente bajo calentamiento. Durante la digestión generalmente se producen óxidos de nitrógeno y vapores de cloro. Abrir los recipientes de digestión en una campana de extracción y utilizar equipo de seguridad apropiado.

**8.2.4** Cuidar que no haya una reacción violenta, especialmente con muestras que contienen volátiles o especies orgánicas fácilmente oxidables. Para una matriz de este tipo usar inicialmente no más de 0,100 g de muestra. Si ocurre una reacción violenta tras la adición del reactivo, dejar que la muestra se predigiera hasta que cese la reacción, sin cubrir el recipiente. Calentar en este paso por seguridad (por ejemplo, el espandimiento de dióxido de carbono por descomposición de carbonatos, la fácil oxidación de la materia orgánica, etc.). Una vez que la reacción inicial ha cesado, continuar con el procedimiento de digestión. Sin embargo, si no hay una reacción apreciable, usar 0,500 g de muestra.

**8.2.5** Tapar el recipiente de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Colocar los recipientes en la unidad de microondas conforme al instructivo del equipo y cuando aplique, conectar los monitores de presión y temperatura a los recipientes de acuerdo con las especificaciones del proveedor.

**8.2.6** El tiempo de digestión para cada grupo de muestras es de 10 minutos. La temperatura de cada muestra se puede elevar hasta  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$  en aproximadamente  $5,5 \pm 0,25$  minutos y mantenerse a  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 4,5 minutos. Cuando se utilice el sistema de retroalimentación, el número de muestras que pueden ser simultáneamente digeridas puede variar, de acuerdo con el perfil de calentamiento previamente especificado en esta sección (el número depende

de la potencia de la unidad, el número de recipientes y las pérdidas de calor de los recipientes).

La presión llegará a su punto máximo entre 5 y 10 minutos para muchas muestras. Si la presión excede el límite de presión de los recipientes, la presión debe reducirse en forma segura utilizando los mecanismos de alivio de los recipientes.

**8.2.7** Al final del programa de microondas, dejar enfriar los recipientes por un mínimo de 5 minutos antes de sacarlos de la unidad de microondas. Enfriar los recipientes a temperatura ambiente, verificar que los sellos de cada vaso o recipiente no estén rotos, en este caso se debe repetir la digestión de esa muestra.

**8.2.8** Ventear cada vaso o recipiente y destapar con cuidado en una campana de extracción.

**8.2.9** Si las muestras digeridas tienen partículas que pueden obstruir el nebulizador o interferir en la inyección de la muestra al equipo, centrifugar, filtrar o dejar sedimentar cada muestra.

**8.2.9.1** Centrifugación: Centrifugar a 2 000-3 000 r.p.m. por 10 minutos.

**8.2.9.2** Sedimentación: Si hay material insoluble como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> u otros óxidos refractarios, dejar que las muestras permanezcan en reposo hasta que la solución sobrenadante se vea clara, generalmente con dejar toda la noche es suficiente.

**8.2.9.3** Filtración: Enjuagar previamente el aparato de filtración con ácido nítrico diluido (aproximadamente 10% V/V). Filtrar la muestra a través de papel filtro cualitativo a un recipiente previamente lavado con ácido.

**8.2.10** Transferir o decantar la muestra a un matraz volumétrico y diluir a un volumen conocido. La muestra está lista para el análisis de metales utilizando el o los métodos adecuados.

## **9.0 Seguridad.**

**9.1** La cavidad de la unidad de microondas debe resistir la corrosión y estar bien ventilada. Todos los componentes electrónicos deben estar protegidos contra la corrosión para una operación segura.

**9.2** El método requiere esencialmente materiales resistentes y transparentes a las microondas (polímeros fluorocarbonados como el PFA o TFM), para contener los ácidos y las muestras. El volumen interno del recipiente debe de ser de por lo menos de 45 mL, y

debe resistir una presión mínima de 3 040 Kpa, adicionalmente debe tener capacidad para aliviar la presión. Es necesaria la inspección de rutina de los recipientes para su uso seguro.

**9.3** La combinación de reactivos (ácido nítrico-ácido clorhídrico) genera una presión más alta, que al utilizar sólo ácido nítrico.

**9.4** No utilizar recipientes sellados sin aliviadores de presión. La temperatura es la variable más importante de control en la reacción. Para obtener temperaturas elevadas se requiere de presión, y sólo los recipientes de fluorocarbono (PFA y TFM) o cuarzo con mecanismos aliviadores de presión. **9.5** Utilizar bata, guantes y lentes de seguridad.

## **Anexo 2. Procedimiento SBRC para determinar la bioaccesibilidad**

El siguiente procedimiento está basado en la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

Solución de extracción.

- 1.- Se prepara la solución de extracción disolviendo 60.06 gr. De glicina (base libre, Ultra Sigma) en 1.5 L de agua desionizada.
- 2.- Se coloca la mezcla en un baño de agua a 37°C hasta que la solución de extracción alcance la temperatura de 37°C.
- 3.- Se agrega HCl hasta que la solución alcance un valor de pH de 1.5±0.05 (anotar el volumen de HCl agregado).
- 4.- Se afora la solución a un volumen de 2 L (lo que asegura una solución aproximada de 0.4M de glicina).

Procedimiento de extracción.

- 1.- Se mide 100±0.5 mL de la solución de extracción (temperatura 37°C) usando una probeta graduada y se transfiere a un matraz erlenmeyer de 250 mL.
- 2.- Se agrega 100±0.5 gr. De substrato de suelo a <250µm dentro del matraz.
- 3.- Asegurar que el matraz conteniendo la solución de extracción y la muestra de suelo, se encuentre bien cerrado.
- 4.- Colocar el matraz dentro de agitador orbital, previamente con la temperatura de la cámara controlada a 37±2°C.
- 5.- Iniciar y mantener la agitación de los matraces a 150rpm durante 60 minutos.
- 6.- Una vez concluido el procedimiento de agitación, remover cuidadosamente los matraces del agitador orbital y colocarlos sobre la mesa de trabajo.
- 7.- tomar el extracto de cada matraz con ayuda de una pipeta volumétrica, asegurándose de utilizar una pipeta limpia por matraz. Vaciar el contenido de la pipeta en un dispositivo de filtración Millipore donde se colocó un filtro de acetato d celulosa de 0.45 µm (de 47 mm de diámetro).

Nota importante: el tiempo transcurrido entre el momento de detener la prueba y la conclusión del proceso de filtrado no debe ser mayor de una hora con treinta minutos. Si se excede el tiempo se deberá repetir la prueba.

8.- Colocar la solución filtrada en un tubo para centrifugado de polipropileno u otro frasco apropiado para muestras de análisis. Identificar apropiadamente las muestras para análisis.

9.- Guardar las muestras filtradas en refrigeración a 4°C previo análisis.

10.- Se mide y ajusta el pH de la mezcla sobrante en el matraz erlenmeyer. Si el pH es menor a 0.5 unidades, se registrará el valor del pH y se continuara con el procedimiento de análisis. Si el pH es superior a 0.5 unidades se deberá repetir la prueba deteniendo el agitador a los 5, 10, 15, 30 y 60 minutos para ajustar el pH por debajo del valor de 1.5, adicionando algunas gotas de HCl concentrado.

11.- realizar este procedimiento por duplicado para cada muestra de suelo.

12.- Realizar este procedimiento por duplicado para una muestra de material de Referencia del Instituto Nacional de Standares y Tecnología (NIST) SRM NIST 2711, como muestra de control de laboratorio.

Nota importante: para asegurar una producción de datos de alta calidad la concentración de plomo (Pb) debe ser de  $9.22 \pm 1.5$  mg/L y para arsénico (As) de  $0.59 \pm 0.09$  mg/L.

### Anexo 3. Prueba de fitoaccesibilidad

La prueba de fitoaccesibilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) se realiza mediante el contacto con una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular. Se realizó mediante el empleo de una solución sintética (mostrada en la tabla) que simula la composición de ácidos carboxílicos caracterizados de los exudados de raíces de trigo obtenidos en cultivos hidropónicos a pH de 4.5 (Cieslinski y Van-Ress, 1998).

**Tabla 18.** Batería de ácidos orgánicos de bajo peso molecular empleados para la prueba de fitoaccesibilidad.

<b>Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA)</b>							
<b>Ac. Orgánico</b>	Succínico	Oxálico	Fumárico	Málico	Tartárico	Cítrico	Acético
<b>Conc (mM)</b>	1.940	0.043	0.012	0.0398	0.0263	0.006	2.898

La muestra de suelo tamizado se coloca en tubos de centrifuga añadiendo 20 ml de solución de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y agitando durante 5 horas en un equipo rotatorio. Al finalizar este lapso de tiempo, el sobrenadante fue centrifugado a 3000 rpm y filtrado a 2.5  $\mu$ m. Posteriormente se procede a analizar la solución filtrada por ICP o espectrofotómetro de absorción atómica.

**Anexo 4 Análisis de las características fisicoquímicas de sedimentos y suelos rizosféricos de *A. fistulosus* recolectados sobre el Cauce del arroyo de San Pedro.**

Muestra (Id)	pH	% Carbonatos	CE (mScm <sup>-1</sup> )
		X	X
<b>AS1</b>	30,5	8,5	89
<b>ASR1</b>	33,0	8,14	49
<b>AS2</b>	31,4	8,21	126,3
<b>ASR2</b>	28,7	7,84	108,5
<b>AS3</b>	30,6	8,02	108
<b>ASR3</b>	31,0	8,11	110,7
<b>AS4</b>	19,8	7,44	115,1
<b>AS5</b>	4,4	7,51	130,4
<b>ASR5</b>	13,2	7,54	107,5
<b>AS6</b>	30,2	7,54	116,5
<b>ASR6</b>	25,2	7,45	122,2
<b>AS7</b>	27,8	7,61	125,2
<b>AS8</b>	54,6	7,75	142,5
<b>AS9</b>	47,5	7,59	139,1



**Anexo 5 Análisis de las características fisicoquímicas de los sedimentos y suelos rizosféricos de *Namasp* recolectados sobre el Cauce del arroyo de San Pedro.**

Muestra (Id)	pH	% Carbonatos	CE (mScm <sup>-1</sup> )
		X	X
NS1	0.1	7.4	-21.4
NSR1	13.2	7.5	-32.5
NS2	50.9	7.51	36.7
NSR2	4.2	7.1	-0.9
NS3	14.5	7.4	-23.9
NSR3	4.6	7.44	-25.4
NS4	34.4	7.5	-31.4
NSR4	10.0	7.14	120
NS5	2.4	2.465	543.1
NSR5	35.2	7.29	233.2
NS6	12.0	7.6	188.4
NSR6	17.3	7.46	172.2
NS7	49.8	7.71	145.5
NSR7	12.5	6.92	139.1
NS8	39.8	7.69	168.6
NSR8	21.8	7.5	143.8

**Anexo 6. Concentraciones totales de As (mg/kg) Media  $\pm$  (n=2) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *A. fistulosus***

Sedimento y Suelo Rizosférico Asphodelus	Concentración total de Arsénico				Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg As	$\pm$ std Concentración Total	LMP1	LMP2	mg/kg As	$\pm$ std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respecto Conc. Total	mg/kg As	$\pm$ std Fitoaccesibilidad
AS1	199.8	17	9.1	*pdn	49.2	1.2	24.6		
AS1R	216.9	15	9.9	*pdn	51.9	5.0	23.9	6.2	1.8
AS2	641.8	90	29.2	2.5	70.0	0.4	10.9		
AS2R	568.5	24	25.8	2.2	88.7	33.0	15.6	3.3	0.1
AS3	554.8	12	25.2	2.1	120.4	1.0	21.7		
ASR3	583	5	26.5	2.2	111.9	2.6	19.2	1.9	2.5
AS4	872.3	1	39.7	3.4	85.0	0.4	9.7		
AS5	1004.3	11	45.7	3.9	112.2	5.2	11.2		
AS5R	1013	16	46.1	3.9	96.1	68.0	9.5	1.8	1.5
AS6	923.3	103	42.0	3.6	281.5	9.4	30.5		
AS6R	1017	98	46.2	3.9	41.0	2.3	4.0	0.6	0.0
AS7	521	16	23.7	2.0	29.3	10.0	5.6		
AS8	847	44	38.5	3.3	36.6	1.2	4.3		
AS9	307	4	14.0	1.2	36.4	5.5	11.9		

\*pdn: Por debajo de la norma. LMP1. Número de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de uso agrícola/residencial (22mg/kg). LMP2. Número de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de uso Industrial (260 mg/kg)

**Anexo 7. Concentraciones totales de As (mg/kg) Media  $\pm$  (n=2) en las especies vegetales *A. fistulosus*.**

<b>Muestras (Id).</b>	<b>Arsénico</b>				
	<b>Hoja mg/kg</b>	<b><math>\pm</math>std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b><math>\pm</math>std</b>	<b>Bioacumulación mg/kg</b>
A1	1.8	0.5	11.4	1.2	13.2
A2	1.7	0.9	14.0	1.2	15.7
A3	1.5	0.2	9.4	0.8	10.9
A4	2.1	0.3	9.0	0.9	11.1
A5	3.1	0.2	9.6	0.4	12.7
A6	2.8	0.9	12.7	1.3	15.5

**Anexo 8. Concentraciones totales de Cd (mg/kg) Media  $\pm$  (n=2) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *A. fistulosus***

Sedimento y Suelo Rizosférico <i>Asphodelus</i>	Concentración total de Cadmio			Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg As	$\pm$ std Concentración Total	LMP1	mg/kg As	$\pm$ std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respec Conc. Total	mg/kg As	$\pm$ std Fitoaccesibilidad
AS1	12		*pdn	10	0.2	82	0.09	0.04
AS1R	19	1	*pdn	16	2.2	85		
AS2	31	13	*pdn	33	5.0	100	0.70	0.04
AS2R	43	7	1.2	31	1.1	72		
AS3	37	2	1.0	31	1.1	83	0.49	0.66
ASR3	45.3	2	1.2	36	0.3	79		
AS4	55.9	1	1.5	43	0.6	76	1.68	1.12
AS5	76	2	2.1	52	10.2	68		
AS5R	76	4	2.1	25	0.0	33	1.31	0.73
AS6	89	13	0.3	15	0.3	17		
AS6R	80	12	2.2	66	0.8	83		
AS7	68	2	1.8	51	16.2	75		
AS8	46	1	1.2	27	1.0	59		
AS9	38	1	1.0	54	0.0	100		

\*pdn: Por debajo de la norma. LMP1.No. de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de uso agrícola/residencial (37mg/kg) LMP2. No. de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de suelo uso Industrial (450 mg/kg)

**Anexo 9. Concentraciones totales de Cadmio en especies vegetales de *A. fistulosus* (n=2)**

<b>Muestras (Id).</b>	<b>Cadmio</b>				<b>Bioacumulación mg/kg</b>
	<b>Hoja mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b>±std</b>	
A1	0.7	0.3	0.7	0.2	0.8
A2	5.2	3.3	5.0	1.2	6.3
A3	11.9	4.2	15.7	3.6	19.3
A4	46.1	4.8	18.7	3.0	21.7
A5	36.0	0.4	5.1	0.0	5.1
A6	21.0	0.4	8.1	0.9	9.0

**Anexo 10. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) Media  $\pm$  (n=2) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *A. fistulosus*.**

Sedimento y Suelo Rizosférico Asphodelus	Concentración total de Plomo				Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg Pb	$\pm$ std Concentración Total	LMP1	LMP2	mg/kg As	$\pm$ std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respecto Conc. Total	mg/kg As	$\pm$ std Fitoaccesibilidad
AS1	1555	127	3.9	2.1	916	2.8	58.9	2.7	2.3
ASR1	1726	86	4.3	2.3	1035.5	120.9	60.0		
AS2	5340	1329	13.4	7.1	5754	1111.5	100	4.6	0.2
ASR2	4330	2465	10.8	5.8	4340	120.2	23.0		
AS3	3782	4	9.5	5.0	3315.5	14.8	87.7	2.0	2.7
ASR3	3856.5	77	9.6	5.1	2625	35.3	68.1		
AS4	7282.5	11	18.2	9.7	3210	14.1	44.1	3.7	0.3
AS5	7062.5	88	17.7	9.4	1968.5	106.7	27.9		
ASR5	7675	141	19.2	10.2	1890	0	12.3		
AS6	4534	386	11.3	6.0	283	5.6	6.2	1.8	1.9
ASR6	5317.5	647	13.3	7.1	2652.5	109	49.9		
AS7	2095.75	50	5.2	2.8	634	206	30.3		
AS8	5450	361	13.6	7.3	2071	41	38.0		
AS9	1630.3	58	4.1	2.2	501.5	105	30.8		

LMP1. No. de veces mayor a LMP del suelo de uso agrícola/residencial (400 mg/kg), LMP2. No. de veces mayor a LMP del suelo de uso agrícola/residencial(750 mg/kg).

**Anexo 11. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) en especies vegetales de *A. fistulosus*.**

<b>Plomo</b>					
<b>Muestras (Id).</b>	<b>Hoja mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Bioacumulación mg/kg</b>
A1	2.2	0.8	23.0	0.2	23.2
A2	20.6	0.0	133.5	20.9	154.3
A3	4.1	3.8	136.2	0.6	136.8
A4	10.3	0.1	113.0	10.0	123.0
A5	18.3	0.9	83.6	0.3	83.8
A6	7.9	0.2	58.9	5.7	64.5

**Anexo 12. Concentraciones totales de As en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *Nama* sp. (n=2)**

	Concentración total de Arsénico				Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg As	±std Concentración Total	LMP1	LMP2	mg/kg As	±std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respecto Conc. Total	mg/kg As	±std Fitoaccesibilidad
NS1	22	22	22	22	22	22	22		
NSR1	30	30	30	30	30	30	30	1.56	0.36
NSR1.2	74	74	74	74	74	74	74	1.36	1.04
NS2	26	26	26	26	26	26	26		0.03
NSR2	18	18	18	18	18	18	18	0.53	
NS3	37	37	37	37	37	37	37		0.05
NSR3	20	20	20	20	20	20	20	0.57	
NS4	12	12	12	12	12	12	12		0.05
NSR4	27	27	27	27	27	27	27	0.56	
NS5	10	10	10	10	10	10	10		0.03
NSR5	42	42	42	42	42	42	42	0.32	
NS6	17	17	17	17	17	17	17		0.08
NSR6	21	21	21	21	21	21	21	0.28	
NS7	53	53	53	53	53	53	53		0.13
NSR7	19	19	19	19	19	19	19	0.32	
NS8	44	44	44	44	44	44	44		0.22
NSR8	32	32	32	32	32	32	32	0.50	

LMP1. No. de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de uso agrícola/residencial (22mg/kg), LMP2. No. de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de suelo uso Industrial (260 mg/kg)



**Anexo 13. Concentraciones totales de As en especies vegetales de *Nama* sp.**

<b>Arsénico</b>							
<b>Muestras (Id).</b>	<b>Hoja mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Tallo mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Bioacumulación Total mg/kg</b>
N1	20.1	1.2	7.0	0.7	18.7	6.6	45.8
N1.2	14.3	0.1	8.4	0.1	23.9	0.0	46.6
N2	6.3	0.5	3.5	0.2	16.9	1.0	26.6
N3	4.0	0.0	2.5	0.1	12.0	1.5	18.4
N4	5.8	0.2	4.1	0.2	25.3	0.9	35.2
N5	10.3	0.1	2.6	0.0	8.4	3.3	21.2
N6	10.5	0.3	2.8	0.1	41.9	4.3	55.2
N7	10.9	1.0	3.0	1.5	24.1	3.5	38.0
N8	12.7	1.1	6.1	1.5	10.7	2.6	29.5

**Anexo 14. Concentraciones totales de Cd (mg/kg) Media  $\pm$  en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *Nama* sp. (n=2)**

Sedimento y Suelo Rizosférico <i>Nama</i> sp	Concentración total de Cadmio			Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg Cd	$\pm$ std Concentración Total	LMP1	mg/kg Cd	$\pm$ std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respec Conc. Total	mg/kg As	$\pm$ std Fitoaccesibilidad
NS1	181	3.5	4.9	186.3	4.7	100		11.2
NSR1	117.5	1.4	3.2	117.5	7.8	100.0	49.0	
NSR1.2	215.7	0.3	5.8	215.75	3.5	100.0	55.4	2.9
NS2	78	4.2	2.1	78	7.1	100.0		
NSR2	46.2	0.3	1.3	40	1.4	86.5	11.2	1.7
NS3	45.2	6.7	1.2	47.4	0.1	104.8		
NSR3	51.5	0.8	1.4	44.5	0.7	86.4	6.6	8.2
NS4	10.5	0.4	pdn	11.8	0.0	112.4		
NSR4	41.2	6	1.1	44.5	3.5	107.9	6.1	8.3
NS5	14	1.4	pdn	18.6	5.1	132.9		
NSR5	17.75	0.3	pdn	22	0.0	123.9	0.1	0.0
NS6	33.7	3.2	pdn	28.5	2.1	82.0		
NSR6	34.7	1	pdn	30.85	4.0	91.4	0.0	0.0
NS7	49	2.1	1.3	41.95	0.2	85.6		
NSR7	11.2	0.3	pdn	11.25	1.6	100.0	0.3	0.4
NS8	41.2	0.3	1.1	49.35	1.2	119.6		
NSR8	118.7	3.2	3.2	66.8	0.4	56.3	1.9	2.3

\*pdn: Por debajo de la norma. LMP1. No. de veces mayor a límite máximo permisible del suelo de uso agrícola/residencial (37mg/kg)

**Anexo 15. Concentraciones totales de Cd en especies vegetales de *Nama* sp.**

<b>Cadmio</b>							
<b>Muestras (Id).</b>	<b>Hoja mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Tallo mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b>±std</b>	<b>Bioacumulación mg/kg</b>
N1	25.5	2.0	18.7	0.3	1.8	0.1	45.9
N1.2	16.8	0.2	11.5	0.1	5.6	0.0	33.9
N2	14.4	1.3	9.3	0.6	4.7	0.1	28.4
N3	6.1	0.2	4.5	0.1	2.4	0.1	12.9
N4	4.1	0.1	2.1	0.0	1.4	0.0	7.5
N5	11.9	0.7	2.0	0.0	3.2	1.4	17.1
N6	7.2	0.2	1.8	0.5	2.9	1.5	11.9
N7	6.3	0.2	1.9	1.1	2.9	0.4	11.1
N8	10.1	0.2	2.5	0.8	2.0	0.5	14.6

**Anexo 16. Concentraciones totales de Pb en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *Nama sp* (n=2).**

Sedimento y Suelo Rizosférico <i>Nama sp</i>	Concentración total de Plomo				Bioaccesibilidad			Fitoaccesibilidad	
	mg/kg Pb	±std Concentración Total	LMP1	LMP2	mg/kg As	±std Bioaccesibilidad	% Bioaccesible respe Conc. Total	mg/kg As	±std Fitoaccesibilidad
NS1	16500	1060.7	41.3	22	3633.5	183.1	22		
NSR1	18000	777.8	45	24	5330	28.3	30	57.3	17.1
NSR1.2	19300	0.5	26	13.9	7650	495.0	40	74.5	28.6
NS2	5425	247.5	13.6	7.2	1425	7.1	26		
NSR2	13975	388.9	34.9	18.6	2575	21.2	18	22.9	21.6
NS3	6625	318.2	16.6	8.8	2468	110.3	37		
NSR3	6900	70.7	17.3	9.2	1380	56.6	20	0.4	0.1
NS4	1445	0.0	3.6	1.9	170	0.0	12		
NSR4	5675	671.8	14.2	7.6	1560	0.0	27	1.2	0.4
NS5	2167.5	137.9	5.4	2.9	216	246.1	10		
NSR5	1137.5	24.7	2.8	1.5	475	7.1	42	0.2	0.1
NS6	7175	106.1	17.9	9.6	1195	91.9	17		
NSR6	7850	0.0	19.6	10.5	1627	335.2	21	0.1	0.1
NS7	1262.5	38.9	3.2	1.7	669.5	14.8	53		
NSR7	20150	777.8	50.4	26.9	3915.5	1752.9	19	6.9	2.4
NS8	1675	56.6	4.2	2.2	740	15.6	44		
NSR8	6325	388.9	15.8	8.4	2001	75.0	32	2.7	3.2

LMP1. No. de veces mayor a LMP del suelo de uso agrícola/residencial (400 mg/kg), LMP2. No. de veces mayor a LMP del suelo de uso agrícola/residencial (750 mg/kg)

**Anexo 17. Concentraciones totales de Pb (mg/kg) Media  $\pm$  (n=2) en sedimento (S) y suelo rizosférico (SR) de *Nama* sp.**

<b>Plomo</b>							
<b>Muestras (Id).</b>	<b>Hoja mg/kg</b>	<b><math>\pm</math>std</b>	<b>Tallo mg/kg</b>	<b><math>\pm</math>std</b>	<b>Raíz mg/kg</b>	<b><math>\pm</math>std</b>	<b>Bioacumulación mg/kg</b>
N1	207.5	26.9	83.1	3.5	15.6	4.9	306.2
N1.2	136.8	0.4	89.8	18.3	136.4	7.0	362.9
N2	109.8	11.0	86.6	3.5	171.6	11.2	367.9
N3	40.4	0.6	22.1	0.9	75.4	23.4	137.8
N4	56.1	2.2	30.2	1.6	146.8	12.7	233.1
N5	44.9	0.7	12.1	0.0	29.3	5.4	86.4
N6	54.0	2.3	1.0	0.9	33.3	13.2	88.4
N7	50.6	4.0	11.0	15.0	115.9	11.8	177.6
N8	60.3	4.4	37.2	0.1	47.3	17.6	144.8

**Anexo 18. Extracción Secuencial Aniónica de As para suelos de *A. fistulosus*.**

<b>IDENTIF</b>	<b>ESA- para Arsénico (mg/kg)</b>						<b>RES</b>	<b>TOTAL</b>
	<b>SOL</b>	<b>INTC</b>	<b>CAR</b>	<b>INTA</b>	<b>OFM</b>	<b>MO</b>		
AS1	38.6	20.3	3.7	3.6	17.4	12.1	4.3	100.0
ASR1	0.4	10.4	3.1	6.0	10.7	16.9	52.5	100.0
AS2	8.6	16.8	2.6	2.4	30.2	1.9	37.6	100.0
ASR2	0.1	10.7	0.9	3.3	9.2	1.2	74.7	100.0
AS3	0.1	4.9	1.5	4.8	11.5	1.1	76.1	100.0
ASR3	4.3	4.8	1.4	6.1	15.3	1.9	66.2	100.0
AS5	0.7	1.1	0.7	24.8	19.8	1.4	51.4	100.0
ASR5	0.2	0.9	0.6	19.6	16.2	1.3	61.2	100.0
AS6	0.2	1.4	0.3	11.8	17.1	0.7	68.4	100.0
ASR6	0.3	0.9	0.3	13.6	13.8	0.4	70.7	100.0

**Anexo 19. Extracción Secuencial Catiónica de Cd para suelos de *A. fistulosus*.**

<b>IDENTIF</b>	<b>SOL</b>	<b>ESC- para Cadmio (mg/kg)</b>					<b>TOTAL</b>
		<b>INTC</b>	<b>CAR</b>	<b>OFM</b>	<b>MO</b>	<b>RES</b>	
AS1	10.1	15.4	14.2	25.9	9.3	25.1	100.0
ASR1	5.6	13.5	17.0	37.1	4.7	22.2	100.0
AS2	2.5	12.3	29.7	22.9	2.8	29.8	100.0
ASR2	4.7	19.1	36.6	21.7	2.9	15.1	100.0
AS3	2.6	21.6	33.9	22.4	3.6	16.1	100.0
ASR3	4.9	22.4	37.2	19.7	3.0	12.8	100.0
AS4	17.8	28.5	24.0	11.8	1.8	16.1	100.0
AS5	14.2	53.2	14.3	7.1	1.4	9.9	100.0
ASR5	12.4	57.8	11.3	6.0	2.1	10.3	100.0
AS6	14.7	14.7	34.2	14.5	2.4	19.4	100.0
ASR6	8.2	18.9	36.9	8.0	3.1	24.9	100.0

**Anexo 20. Extracción Secuencial Catiónica de Pb para suelos de *A. fistulosus*.**

<b>IDENTIF</b>	<b>ESC- para Plomo (mg/kg)</b>						<b>TOTAL</b>
	<b>SOL</b>	<b>INTC</b>	<b>CAR</b>	<b>OFM</b>	<b>MO</b>	<b>RES</b>	
AS1	2.6	3.5	11.9	9.4	14.9	57.6	100.0
ASR1	0.4	70.7	5.0	4.5	1.0	18.4	100.0
AS2	0.4	0.3	30.9	20.6	2.6	45.3	100.0
ASR2	2.2	0.4	38.9	27.4	4.4	26.8	100.0
AS3	0.7	0.5	26.7	19.8	8.1	44.2	100.0
ASR3	0.8	0.7	22.9	20.8	3.9	50.9	100.0
AS4	0.9	0.4	20.3	11.9	1.8	64.6	100.0
AS5	1.0	0.3	7.4	7.3	0.1	83.9	100.0
ASR5	0.1	0.4	10.5	7.0	0.1	81.8	100.0
AS6	0.1	0.1	13.7	13.6	0.4	72.0	100.0
ASR6	0.3	0.4	22.3	15.1	0.4	61.5	100.0



**Anexo 21. Extracción Secuencial Aniónica de As para suelos de *Nama* sp.**

<b>IDENTIF</b>	<b>SOL</b>	<b>INTC</b>	<b>ESA- para Arsénico (mg/kg)</b>				<b>MO</b>	<b>RES</b>	<b>TOTAL</b>
			<b>CAR</b>	<b>INTA</b>	<b>OFM</b>				
NS1	0.04	0.00	0.17	3.00	27.87	15.87	53.05	100	
NSR1	0.01	0.01	0.25	2.81	22.98	7.77	66.18	100	
NS2	0.03	0.08	1.18	5.43	28.99	3.45	60.84	100	
NSR2	0.02	0.01	0.24	11.43	36.30	2.25	49.75	100	
NS3	0.01	0.01	0.25	10.10	26.95	9.11	53.57	100	
NSR3	0.01	0.01	0.32	14.82	26.97	2.09	55.78	100	
NS4	0.02	0.06	0.59	6.15	28.24	5.05	59.90	100	
NSR4	0.01	0.01	0.18	10.88	37.08	2.11	49.74	100	

**Anexo 22. Extracción Secuencial Catiónica de Cd para suelos de *Nama* sp.**

<b>IDENTIF</b>	<b>SOL</b>	<b>ESC- para Cadmio (mg/kg)</b>					<b>TOTAL</b>
		<b>INTC</b>	<b>CAR</b>	<b>OFM</b>	<b>MO</b>	<b>RES</b>	
NS1	20.10	9.37	57.98	11.91	0.03	0.60	100
NSR1	4.41	6.46	71.29	17.20	0.03	0.61	100
NS2	0.15	0.60	66.01	32.63	0.02	0.58	100
NSR2	2.01	7.66	52.04	37.48	0.11	0.70	100
NS3	0.78	2.81	68.70	27.12	0.07	0.50	100
NSR3	0.86	6.25	60.95	31.64	0.04	0.26	100
NS4	0.28	0.84	57.65	40.11	0.12	1.00	100
NSR4	0.46	2.65	60.36	36.10	0.00	0.43	100

**Anexo 23. Extracción Secuencial Catiónica de Pb para suelos de *Nama* sp.**

<b>IDENTIF</b>	<b>SOL</b>	<b>ESC- para Plomo (mg/kg)</b>					<b>TOTAL</b>
		<b>INTC</b>	<b>CAR</b>	<b>OFM</b>	<b>MO</b>	<b>RES</b>	
NS1	0.05	0.11	65.77	26.74	0.09	7.24	100
NSR1	0.02	0.07	68.90	25.42	0.14	5.45	100
NS2	0.02	0.05	33.00	55.96	0.23	10.73	100
NSR2	0.02	0.16	61.02	29.29	0.29	9.22	100
NS3	0.02	0.03	66.84	30.51	0.12	2.49	100
NSR3	0.03	0.07	54.22	43.69	0.00	1.99	100
NS4	0.07	0.06	19.12	71.22	0.43	9.12	100
NSR4	0.02	0.04	47.32	49.85	0.18	2.59	100

**Anexo 24. Acumulación de As, Cd y Pb en algunas especies vegetales nativas que crecen sobre residuos mineros.**

Especie vegetal	Lugar	Variables	Acumulación (mg/kg)			Autor
			As	Cd	Pb	
<i>Brassica juncea</i>	Jales de Zimpan	Raíz	n.a	47	380-723	Hernández, 2009
		Parte aerea	n.a	153	600-1698	
		FBC	n.a	1.6-2.6	.62	
<i>A. fistulosus</i>	Sombrerete, Zacatecas	Bioacumulación	n.a	8	5	Gonzalez, 2006
		FBC	n.a	1.2	2.0	
<i>A. fistulosus</i>	Noria Los Angeles, Zacatecas	Bioacumulación	n.a	12	115	Gonzalez, 2006
		FBC	n.a	9.8	.9	
<i>A. fistulosus</i>	Jales de Zimpan	Raíz	n.a	9	1432	Hernández, 2009
		Parte aerea	n.a	112	850	
		FBC	n.a	.8-2.46	.16-.56	
<i>A. fistulosus</i>	Cerro de San Pedro, San Luis Potosí	Raíz	9.0-14.0	0.7-18.7	23-136	Presente trabajo
		Hoja	1.5-2.8	0.7-41	2.2-20.6	
		Bioacumulación Total	11.0-16.0	1.4-41.1	25.0-154.0	
		FBC	0.061	1.16	0.036	
<i>Nama sp</i>	Cerro de San Pedro, San Luis Potosí	Raíz	8.4-2.5	1.4-5.6	15.6-136.4	Presente trabajo
		Tallo	2.6-8.4	1.8-18.7	1-89.8	
		Hola	4.0-20	4.0-255	40.4-207	
		Bioacumulación Total	21.2-46.6	7.5-46	86.4-367.9	
		FBC	0.14	0.1-1	0.012-0.076	

FBC Factor de bioacumulación, n.a No analizado

## Anexo 25. Control de calidad.

Como control de calidad se utilizó el material estándar de referencia NIST 2711, el cual considera concentraciones moderadamente elevadas de elementos traza. El estándar fue tratado bajo el mismo procedimiento y condiciones de las muestras evaluadas en los protocolos de digestión total, bioaccesibilidad y extracción secuencial. En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de recuperación del estándar de referencia NIST 2711, que deben ser obtenidos durante los protocolos antes mencionados.

Porcentajes de recuperación del NIST 2711 (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología).

NIST	As	Cd	Pb
% Recuperación	86	88	78